

# THESE

*Pour l'obtention du Grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

*Présenté par :*

**Guillaume Laplanche**

---

## **Synthèse et caractérisation de la phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et de composites Al/Al-Cu-Fe**

---

*Directeurs de Thèse :*

**Anne Joulain**

**Joël Bonneville**

Soutenue le 3 octobre 2011 devant la Commission d'Examen

### **Jury**

<b>L. Kubin</b>	Directeur de Recherche émérite au CNRS, LEM, ONERA Châtillon	Président
<b>Y. Bréchet</b>	Professeur, INP, Grenoble	Rapporteur
<b>A. Mortensen</b>	Professeur, EPFL	Rapporteur
<b>A. Joulain</b>	Maître de Conférences, Institut Pprime, Poitiers	Examineur
<b>V. Gauthier-Brunet</b>	Maître de Conférences, Institut Pprime, Poitiers	Examineur
<b>C. Coupeau</b>	Professeur, Institut Pprime, Poitiers	Examineur



# Remerciements

---

Ce manuscrit conclut trois années de thèse effectuées sous la direction d'Anne Joulain et Joël Bonneville au sein du groupe « Physique des Défauts et de la Plasticité » (PDP) du Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut Pprime.

Je tiens à remercier Monsieur Ladislav Kubin, Directeur de recherche émérite au CNRS au Laboratoire d'Etude des Microstructures à Châtillon d'avoir présidé le jury. J'exprime ma gratitude à Monsieur Yves Bréchet, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble et Monsieur Andreas Mortensen, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury et d'en être les rapporteurs. Je remercie Madame Véronique Gauthier-Brunet, Maître de conférences à l'Université de Poitiers et Monsieur Christophe Coupeau, Professeur à l'Université de Poitiers d'avoir accepté d'être examinateurs, et d'avoir tous deux apporté un regard critique et avisé sur le mémoire.

J'adresse bien sûr mes sincères remerciements à mes deux principaux directeurs de thèse, Anne Joulain et Joël Bonneville, qui ont encadré au quotidien et de façon particulièrement dynamique ces travaux de recherche passionnants jusqu'à l'achèvement du manuscrit. Je les remercie tous deux pour m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années de thèse, de leur complète disponibilité mais aussi pour leurs idées toujours judicieuses. Ils ont réussi à me faire bénéficier de leur grande expérience en plasticité et à me transmettre leur enthousiasme. Je leur dois notamment cette faculté indispensable à tout chercheur qui consiste à porter un regard critique sur son travail, des discussions enrichissantes, sans oublier de nombreuses Conférences en France et à l'étranger.

Bien évidemment, ce travail de thèse n'aurait pu voir le jour sans au préalable élaborer les matériaux. Je tiens donc à remercier vivement Véronique Gauthier-Brunet et Sylvain Dubois pour leur aide et leurs conseils éclairés sur la métallurgie des poudres. Je tiens également à remercier Pascal Gadaud et Xavier Milhet pour les nombreuses caractérisations, respectivement par frottement intérieur et par spectroscopie de

dispersion en énergie, ainsi que pour être toujours parvenus à me consacrer le temps nécessaire pour des discussions scientifiques. Merci à Ludovic Thilly de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un grand instrument, pour sa grande motivation, sa disponibilité et son esprit scientifique. Merci aussi aux membres de l'équipe d'Helena Van Swygenhoven pour leur accueil et pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mes deux séjours à l'Institut Paul Scherrer en Suisse : un grand merci à Steven Van Petegem.

J'exprime ma reconnaissance envers Marie-France Beaufort pour ses conseils, Pierre-Olivier Renault pour les discussions précieuses concernant la diffraction des rayons X, Fabien Paumier et Thierry Cabioch pour m'avoir respectivement formé à la modélisation de pics de diffraction et à la méthode d'analyse Rietveld.

Je tiens à remercier Marie-Françoise Denanot de m'avoir formé aux techniques de microscopie électronique à balayage et Frédéric Pailloux pour de nombreuses discussions fructueuses. Je tiens tout particulièrement à remercier Dominique Eyidi pour m'avoir formé à la diffraction des rayons X, pour sa collaboration aux expériences de microscopie électronique à transmission, et pour sa disponibilité constante même très tard le soir.

Je remercie Fabrice Berneau pour la mise à jour du programme de pilotage du montage de compression et pour les notions de programmation qu'il m'a transmises, Anne-Marie Archambault et Jean Jacques Faix pour les découpes d'échantillons, Claudia Hamache et Joseph Zammit pour les dépannages, Marc Marteau pour m'avoir appris à utiliser les fours et André Baudet pour la compression isostatique à chaud.

Merci aussi à l'ensemble de l'atelier, Bruno Lamongie, Yannick Diot et Patrick Tanguy, ainsi qu'aux secrétaires Pascale David, Marie-Hélène Bizard, Denise Bigeot, Françoise Guilbard ainsi que Marie-Noëlle Branlé (informaticienne) qui m'ont toujours accueilli avec le sourire et aidé pour mes demandes administratives ou mes problèmes informatiques.

Je salue également mes compagnons de route au sein du bureau de l'AESM : Amélie Fillion, Matthieu Bugnet, Alex Montagne, et Julien Guénolé avec lesquels nous avons organisé de bien belles « Aprens au Phymat ». Merci également aux anciens doctorants et membres de l'association pour m'y avoir accueilli. Merci à Alexia Drevin Bazin, Jean Baptiste Dubois, Vivek Antad, Guo Ping Bei, Wenbo Yu, Juan Josep Roa Rovira, William Jolly, Elliot Vandenhecke pour m'avoir soutenu au cours des derniers mois de ma thèse et m'avoir changé les idées. Je remercie aussi, Eloi Dion et les Antoinettes (Guitton et Ruffini) pour leur humour parfois un peu grinçant mais particulièrement destressant! Merci tout particulièrement à Antoine Guitton pour les expériences qu'il a menées pour moi en Suisse et pour les discussions à distance. Bien

évidemment je remercie l'ensemble des doctorants et permanents du laboratoire parmi lesquels certains sont devenus de véritables amis.

Merci enfin à mon collègue (et surtout copain) de bureau qui a tenu une grande place durant ma thèse, en particulier pour le soutien qu'il m'a apporté en tant qu'ami et pour son immense générosité. Donc merci à Matthieu Bugnet.

Pour finir, je ne serais jamais allé jusque là sans le soutien permanent de mes parents. Ils m'ont toujours encouragé dans chacun de mes choix et ont toujours été présents. Je les remercie énormément tous les deux ainsi que l'ensemble de ma famille, en particulier ma sœur et le nouveau venu dans la famille, l'adorable Adrien, dont la venue au monde et les premiers pas m'ont emplis de bonheur et permis de surmonter les moments difficiles.



---

# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>I Bibliographie .....</b>	<b>5</b>
I.1 Composites à matrice métallique renforcée par des quasicristaux .....	5
I.1.1 Procédés d'élaboration, autres que la métallurgie des poudres.....	5
I.1.2 Métallurgie des poudres (MP).....	7
I.1.3 Contexte.....	18
I.2 Phase $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe .....	23
I.2.1 Synthèse .....	24
I.2.2 Propriétés mécaniques.....	25
<b>II Techniques expérimentales .....</b>	<b>29</b>
II.1 Elaboration.....	29
II.1.1 Préparation de poudres .....	29
II.1.2 Compression isostatique à chaud (HIP – Hot isostatic pressing) .....	30
II.1.3 Frittage flash (SPS – spark plasma sintering).....	30
II.1.4 Préparation des échantillons .....	32
II.2 Caractérisations structurales.....	33
II.2.1 Mesures de masse volumique et de taux de porosité.....	33
II.2.1.1 Notations .....	33
II.2.1.2 Mesure de taux de porosité .....	34
II.2.1.3 Masses volumiques calculées .....	36
II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	37
II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET) .....	38
II.2.3.1 Faisceau parallèle.....	38
II.2.3.2 Diffraction en faisceau convergent à grand angle (LACBED) .....	38
II.2.3.3 Caractérisation des dislocations .....	39
II.2.3.4 Analyses chimiques par EDX .....	40
II.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX) .....	40

II.2.4.1	Détermination de paramètres de maille.....	42
II.2.4.2	Calculs d'incertitudes.....	44
II.2.5	Diffraction des neutrons.....	47
<b>II.3</b>	<b>Propriétés mécaniques.....</b>	<b>50</b>
II.3.1	Microindentation à chaud.....	50
II.3.2	Frottement intérieur.....	50
II.3.2.1	Hautes fréquences (5 kHz – 20 kHz).....	51
II.3.2.2	Basses fréquences ( $10^{-2}$ Hz – 10 Hz).....	52
II.3.3	Essais de compression à vitesse imposée.....	54
II.3.4	Détermination de paramètres thermodynamiques.....	56
II.3.4.1	Paramètres thermodynamiques.....	56
II.3.4.2	Mesure du volume d'activation expérimental $V_{exp}$ .....	60
II.3.4.3	Energies d'activation.....	65
<b>III</b>	<b>Elaboration de la phase <math>\omega</math> - <math>Al_7Cu_2Fe</math> et de composites <math>Al/\omega</math>.....</b>	<b>69</b>
III.1	Préparation de poudres quasicristallines Al-Cu-Fe.....	69
III.1.1	Lingots bruts de coulée.....	70
III.1.2	Recuit des lingots.....	73
III.1.3	Broyage.....	75
III.1.3.1	Broyeur planétaire.....	75
III.1.3.2	Broyeur vibratoire.....	75
III.2	Phase $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$ .....	77
III.2.1	Elaboration et caractérisation.....	77
III.2.1.1	Principe.....	78
III.2.1.2	Frittage simple.....	78
III.2.1.3	Compression isostatique à chaud (HIP).....	80
III.2.1.4	Frittage flash (SPS).....	82
III.2.1.5	Masse volumique et taux de porosité.....	85
III.2.1.6	Température de transition péritectique $T_p$ .....	88
III.3	Composites $Al/\omega$ .....	90
III.3.1	Préparation de poudres de phase $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$ .....	90
III.3.2	Elaboration par HIP.....	91
<b>IV</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>97</b>
IV.1	Phase $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$ .....	97
IV.1.1	Propriétés mécaniques.....	97
IV.1.1.1	Microindentation.....	97
IV.1.1.2	Frottement intérieur.....	99

IV.1.1.3	Essais de compression à vitesse imposée.....	101
IV.1.1.4	Microstructure après déformation .....	111
IV.1.2	Discussion.....	114
IV.1.2.1	Frottement intérieur .....	114
IV.1.2.2	Microindentation et essai de compression.....	118
IV.2	Composites Al/ $\omega$ .....	121
IV.2.1	Caractérisations structurales .....	121
IV.2.1.1	Contraintes résiduelles par DRX des composites bruts d'élaboration.....	121
IV.2.1.2	Microstructures et compositions.....	123
IV.2.1.3	Effet du broyage sur la microstructure des composites.....	125
IV.2.1.4	Microstructures MET.....	128
IV.2.2	Propriétés mécaniques du composite Al/ $\omega$ élaboré à 673 K.....	133
IV.2.2.1	Courbes de compression .....	133
IV.2.2.2	Sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation .....	135
IV.2.3	Essai de compression <i>in situ</i> du composite Al/ $\omega$ (823K) couplé à la diffraction des neutrons .....	136
IV.2.4	Discussion.....	144
IV.2.4.1	Microstructures des composites.....	144
IV.2.4.2	DRX et diffraction des neutrons .....	146
<b>V</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>151</b>
V.1	Comparaison phase $\omega$ / phase i.....	151
V.1.1	Module d'Young.....	151
V.1.2	Contrainte d'écoulement .....	153
V.1.3	Paramètres d'activation .....	155
V.1.4	Mécanismes de déformation .....	160
V.1.5	Conclusions et perspectives .....	168
V.2	Composite Al/Al-Cu-Fe.....	170
V.2.1	Comparaison des composites Al/Al-Cu-Fe.....	170
V.2.2	Diffraction des neutrons .....	175
V.2.3	Conclusions et perspectives .....	178
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>181</b>
	<b>Annexe 1 : Correction du positionnement de l'échantillon en DRX.....</b>	<b>185</b>
	<b>Annexe 2 : Analyse de relaxations de contrainte successives dans le cas de recharges élasto-plastiques.....</b>	<b>193</b>
	<b>Références .....</b>	<b>199</b>



---

# Glossaire

---

## Elaboration

MP	Métallurgie des Poudres
SPS	Spark plasma sintering = technique de frittage flash
HIP	Hot Isostatic Pressing = compression isostatique à chaud
%vol.	Pourcentage volumique
%w.	Pourcentage massique
%at.	Pourcentage atomique
$V_{me}$	Volume de la maille élémentaire
$\rho_{calc}$	Densité calculée
$\rho_s$	Densité solide
$\rho_{sa}$	Densité solide apparent
$\rho_a$	Densité apparente
$P_f$	Taux de porosité fermée
$P_o$	Taux de porosité ouverte
$T_{él}$	Température d'élaboration
$T_p$	Température de transition péritectique

## Microstructure

DRX	Diffraction des Rayons X
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire entre les plans d'indice de Miller $hkl$
$FWHM$	Full Width at Half Maximum = largeur à mi-hauteur

---

$a_0$	Paramètre de maille de référence de Al
$\perp z$	Orientation des plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe z
$// z$	Orientation des plans cristallographiques parallèles à l'axe z
$\sigma_{\perp z}$	Contraintes résiduelles pour une orientation des plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe z
$\sigma_{// z}$	Contraintes résiduelles pour une orientation des plans cristallographiques parallèlement à l'axe z
PIPS	Precision Ion Polishing System
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
MET	Microscopie Electronique en Transmission
LACBED	Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction = diffraction en faisceau d'électrons fortement convergent

### Essais mécaniques

$H$	Microdureté mesuré par indentations Vickers
$K_{IC}$	Ténacité
$E$	Module d'Young
$\nu$	Coefficient de Poisson
$Q^I$	Coefficient de frottement intérieur
$H_a$	Enthalpie d'activation responsable du frottement intérieur
$\tau_0$	Constante de relaxation
$\sigma-\epsilon$	Contrainte-déformation
$\sigma_a$	Contrainte appliquée
$\dot{\epsilon}_a$	Vitesse de déformation appliquée
$\dot{\epsilon}_p$	Vitesse de déformation plastique
UYS	Upper Yield Stress = limite d'élasticité supérieure
$\sigma_{UYS}$	Contrainte d'écoulement à la limite d'élasticité supérieure
$\sigma_{0,2\%}$	Contrainte d'écoulement à 0,2 % de déformation plastique
$R$	Essai de relaxation simple
$RS$	Essai de relaxations successives
$SV$	Saut de vitesse

$k$	Constante de Boltzmann
$V_{at}$	Volume occupé par un atome
$V_{exp}$	Volume d'activation expérimental
$V_{exp}^{K=0}$	Volume d'activation expérimental à durcissement nul
$V_{eff}$	Volume d'activation effectif
$n_{exp}$	Exposant de contrainte expérimental
$n$	Exposant de contrainte effectif
$\beta$	Paramètre d'activation

---

# Introduction générale

---

Les alliages d'aluminium, présentant une faible densité et une excellente résistance à la corrosion, sont appropriés pour des applications dans les secteurs automobile et aéronautique pour lesquels faible poids et économie d'énergie sont impérativement requis. Leur utilisation est cependant souvent limitée par leurs propriétés mécaniques aux températures élevées, en particulier un module d'Young et une résistance en fluage faibles. Les performances mécaniques des alliages Al peuvent être considérablement améliorées par le développement de composites, c'est-à-dire par ajout d'autres matériaux aux propriétés complémentaires sous forme de renfort (Dermarkar 1990). On choisit généralement pour renfort des matériaux durs à haute limite d'élasticité.

Les premiers composites à matrice métallique ont été produits dans les années 1960. Les composites à matrice Al ont été très étudiés, les matériaux de renfort étant essentiellement des matériaux céramiques de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou SiC (Clyne 1993). La dureté, le module d'Young et la contrainte d'écoulement de ces composites sont très supérieurs à ceux des alliages métalliques non renforcés, mais ces atouts s'accompagnent toujours, d'une réduction importante de ductilité. Ces composites (matrice métallique / renfort céramique) présentent également l'inconvénient d'être difficilement usinables, la céramique étant très abrasive. Les technologies de fabrication de ces composites restent de plus, dans la plupart des cas, complexes et coûteuses. Enfin, le recyclage n'est actuellement toujours pas maîtrisé, même si certains composites à matrice Al renforcée par des particules céramiques pourraient éventuellement être réutilisables dans certains secteurs industriels.

Récemment, des études ont été réalisées sur des composites à matrice Al renforcée par des particules d'alliages quasicristallins pour des applications tribologiques ou mécaniques (Tsai 1993; Tang 2002; Trebin 2003; El Kabir 2008; Kenzari 2008). Les alliages quasicristallins, découverts par Shechtman en 1982 (Shechtman 1984), apparaissent en effet comme des matériaux de choix comme phase de renfort pour des composites à matrice Al. La phase quasicristalline  $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$  à structure icosaédrique (Tsai 1987), ou phase i, a été la plus utilisée. Elle associe aux propriétés recherchées facilité d'élaboration (coulée conventionnelle) et devrait également permettre d'obtenir une bonne cohésion aux interfaces matrice / renfort du fait de la nature métallique de l'interface Al/Al-Cu-Fe. En ce qui concerne l'usinage, le faible

coefficient de frottement de l'alliage  $i$  en fait un bon candidat, ce qui constitue un réel avantage par rapport aux composites à matrice Al à particules de renfort céramiques. Enfin, un intérêt majeur de ces composites est que, étant exclusivement constitués de matériaux métalliques, leur fusion peut être envisagée afin de donner une seconde vie au matériau, sous la forme d'un alliage base Al. Un composite renforcé initialement par des particules  $i$  devrait donc être facilement recyclable.

Si l'intérêt d'utiliser des particules Al-Cu-Fe quasicristallines pour obtenir un renforcement efficace est indéniable, les propriétés mécaniques de ces composites ne sont encore que trop partiellement connues. Il n'existe par exemple, à notre connaissance, qu'une seule étude de la limite d'élasticité en fonction de la température et pour une fraction volumique de particules de 40%. Une caractérisation plus large de leurs propriétés mécaniques est donc nécessaire afin de modéliser d'une part leur comportement plastique et, d'autre part, d'en définir les secteurs d'applications industrielles.

Les études concernant l'élaboration de composites, obtenus par métallurgie des poudres, renforcés initialement par des particules  $i$ , ont montré que lorsque le frittage est réalisé à une température supérieure à 770 K, la phase  $i$  se transforme en phase quadratique  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe alors que si la température est de 670 K, la phase  $i$  est conservée dans le composite final (Tsai 1993; Kaloshkin 2004). Les matériaux composites renforcés par des particules de phase  $\omega$  présentent une contrainte d'écoulement bien plus élevée que les composites renforcés par la phase  $i$ . En revanche, la dureté du composite est supérieure quand la phase  $i$  est conservée. La compréhension des propriétés mécaniques de ces composites reste donc largement insuffisante. Pour répondre à cette problématique, la connaissance des propriétés mécaniques intrinsèques de chacune des phases de renfort, est fondamentale. Alors qu'il existe de nombreuses études sur la phase  $i$  en ce qui concerne les propriétés mécaniques (Giacometti 1999d; Huttunen-Saarivirta 2004; Bonneville 2008), seules quelques caractéristiques de la phase  $\omega$  sont connues. En particulier, ni la plasticité de la phase  $\omega$ , ni les mécanismes associés n'ont encore été étudiés.

Dans le cadre de cette étude, la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe monolithique et des composites Al/ $\omega$  ont été élaborés puis les microstructures et les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été étudiées.

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres. Dans le chapitre I, sont résumées les connaissances actuelles concernant l'élaboration et les propriétés mécaniques de composites à matrice métallique initialement renforcée par des quasicristaux et de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Les propriétés mécaniques des composites Al/Al-Cu-Fe ayant déjà été comparées à celles des autres composites à matrice Al (Al/SiC, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) dans d'autres études (El Kabir 2008; Kenzari 2008), nous ne sommes pas revenus sur cet aspect. Dans le chapitre II sont exposées les principales techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Les chapitres suivants sont systématiquement divisés en

deux parties, l'une traitant de la phase  $\omega$  monolithique et l'autre de composites à matrice Al renforcée par des particules  $\omega$ . Le chapitre III traite de l'élaboration des matériaux. Dans le chapitre IV sont présentés les résultats expérimentaux suivis de discussions partielles. Finalement, le chapitre V est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats qui sont comparés à ceux de la littérature. Notamment, les propriétés mécaniques de la phase  $\omega$  sont discutées dans le cadre plus général des modèles proposés pour décrire la plasticité des quasicristaux. En conclusion, un bilan des informations synthétise les éléments essentiels de ce travail de recherche et propose quelques perspectives.



---

# I Bibliographie

---

Dans un premier temps, nous porterons une attention particulière à la synthèse et aux propriétés mécaniques de composites initialement renforcés par des particules quasicristallines. Dans un deuxième temps, les procédés d'élaboration et les propriétés mécaniques de la phase de renfort de cette étude, la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, seront exposés.

## I.1 Composites à matrice métallique renforcée par des quasicristaux

Ayant élaboré dans cette étude des composites par métallurgie des poudres, nous présentons dans une première partie les autres procédés d'élaboration permettant de synthétiser des composites à matrice métallique renforcée initialement par des particules quasicristallines. La deuxième partie est consacrée aux composites Al/Al-Cu-Fe (matrice Al renforcée initialement par des quasicristaux Al-Cu-Fe) synthétisés par métallurgie des poudres. Dans la troisième partie nous présentons le contexte de cette étude.

### I.1.1 Procédés d'élaboration, autres que la métallurgie des poudres

Zhang et col. (Zhang 2008) ont élaboré des composites *in situ* (*i.e.* obtenus par précipitation) à matrice Mg renforcée par des quasicristaux Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y de structure icosaédrique (phase i). Les auteurs ont étudié l'influence de la fraction volumique du renfort sur les propriétés mécaniques en effectuant des essais de traction à vitesse imposée ( $\dot{\epsilon}_a = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), à température ambiante. Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig. I.1) permettent aux auteurs d'établir que la taille

des grains de la matrice diminue quand le pourcentage volumique en renfort (%vol.) augmente. Pour une faible fraction volumique de renfort (non quantifiée par l'auteur, Fig. I.1 a) à c)), celui-ci est distribué de manière discontinue dans la matrice tandis qu'à forte fraction volumique les grains  $\alpha$ -Mg de la matrice sont pratiquement entourés d'un réseau continu de renfort (*cf* Fig. I.1 d). Par ailleurs, les auteurs constatent une augmentation de la contrainte à la rupture quand le %vol. augmente. Ils attribuent donc cette augmentation à un effet Hall - Petch. Enfin pour un %vol. élevé (Fig. I.1 d), bien que la taille des grains diminue fortement, une faible augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de la ductilité sont observées. Ce résultat est attribué par les auteurs à la percolation du renfort constituant un squelette tridimensionnel dans la matrice.

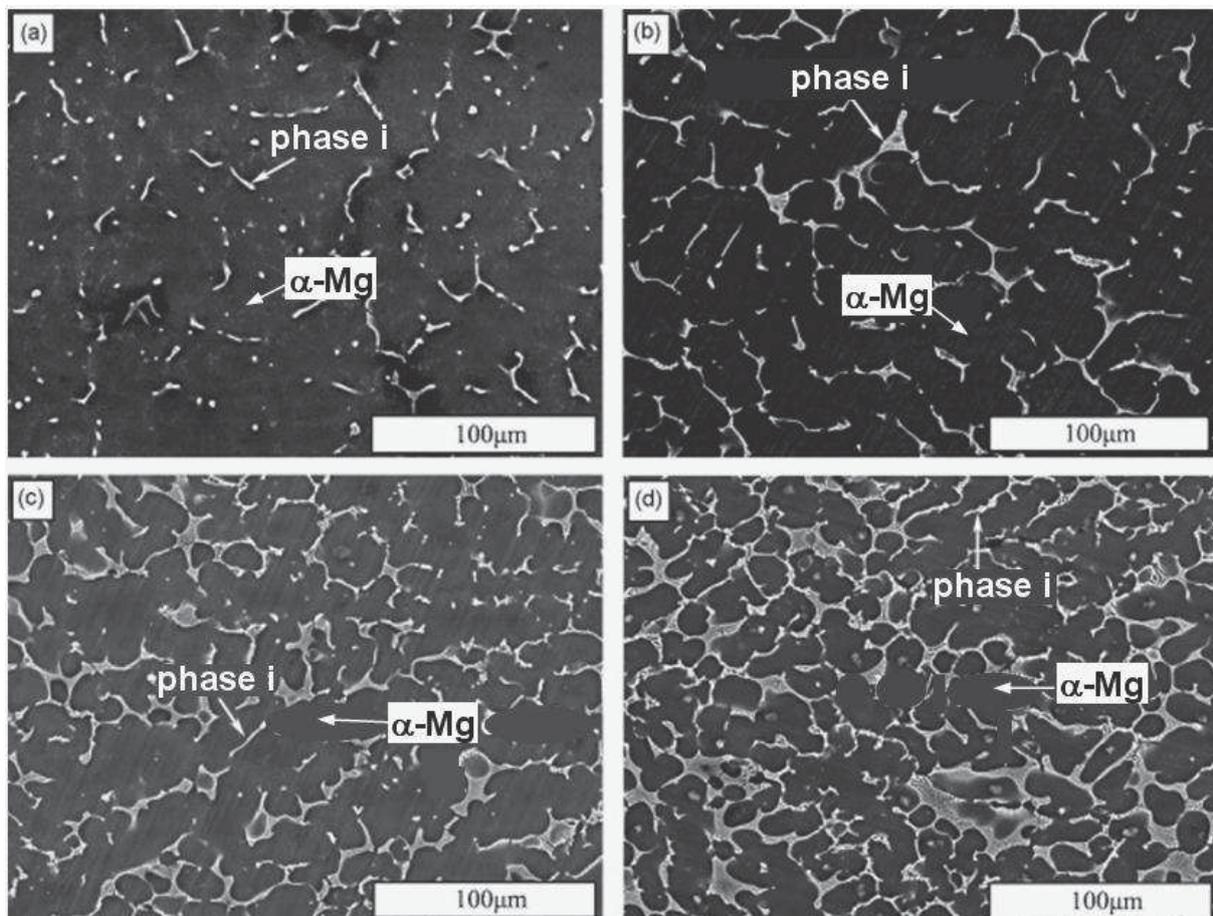


Fig. I.1. Microstructures MEB des composites  $\alpha$ -Mg/Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y pour des fractions volumiques en renfort croissantes de a) à d) (Zhang 2008), la matrice  $\alpha$ -Mg présente un contraste sombre.

El Kabir et col. (El Kabir 2007) ont élaboré, par infiltration sous pression gazeuse, des composites à matrice Al renforcée par des quasicristaux de phase i-Al-Cu-Fe. Dans cette technique, de l'Al liquide de pureté industrielle est injecté à 1000 K sous une pression d'infiltration de 3 MPa dans une préforme de poudres quasicristallines à 973 K. Les composites obtenus sont multiphasés et présentent une microstructure complexe. A partir d'essais de compression à vitesse imposée ( $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) à différentes températures, les auteurs constatent que les composites sont peu ductiles. Tout comme Zhang et col. dans le cas des composites *in situ*, cette faible ductilité est attribuée à la percolation du renfort (El Kabir 2007).

Dans cette étude, nous avons cherché à élaborer des composites présentant une structure simple *i.e.*, biphasée et présentant une ductilité en compression supérieure à 5 %. Par conséquent, d'autres procédés d'élaboration doivent être envisagés, en particulier pour contrôler la nature des phases en présence et éviter la percolation du renfort dans la matrice.

### I.1.2 Métallurgie des poudres (MP)

La métallurgie des poudres (MP) et en particulier le frittage en phase solide sont particulièrement adaptés à l'élaboration de composites à renfort discontinu. Cette technique permet en effet d'obtenir une distribution homogène des particules de renfort dans la matrice. Dans la suite, nous présentons les différents procédés d'élaboration de poudres quasicristallines Al-Cu-Fe, puis la synthèse et les propriétés mécaniques de composites Al/Al-Cu-Fe.

Les différents procédés d'élaboration de poudres i-Al-Cu-Fe sont les suivants :

- Le broyage mécanique de lingots préparés par coulée conventionnelle (Fikar 2002), technique que nous avons utilisée et qui sera présentée dans le chapitre III.
- Le co-broyage de poudres de haute pureté d'Al, de Cu et de Fe, suivi d'un recuit vers 1050 K, nécessaire pour obtenir des poudres monophasées de structure icosaédrique (Schurack 2003; Kaloshkin 2004).
- L'atomisation gazeuse qui consiste à pulvériser un alliage liquide Al-Cu-Fe en très fines gouttelettes, qui se solidifient sous forme de particules sphériques. Comme pour les poudres obtenues par mécanosynthèse, un recuit est nécessaire pour obtenir des poudres monophasées (Tang 2003; Kenzari 2006).

En 1993, Tsai et col. (Tsai 1993) ont les premiers élaboré des composites à matrice Al renforcée par des particules de phase  $i$ . Les composites ont été obtenus par compression isostatique à chaud (HIP) d'un mélange de poudres  $i$  (obtenues par broyage) et Al (pur à 99,99 %) co-broyées. Le pourcentage volumique des particules de renfort varie de 10 à 25 %, leur taille moyenne est  $d_p \sim 5\mu\text{m}$  et 90 % de celles-ci sont plus petites que  $10\mu\text{m}$ . Deux températures d'élaboration  $T_{el}$  ont été utilisées : 673 K et 873 K. A 673 K, la phase  $i$  est conservée dans le composite final alors qu'à 873 K, la phase  $i$  est transformée en phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe de structure quadratique. Les auteurs montrent (voir Fig. I.2) que la dureté  $H$  mesurée par indentation Vickers augmente avec le %vol de renfort. Ils constatent qu'à partir de 20 % vol. de renfort,  $H$  est plus élevée lorsque la phase  $i$  est conservée. Précisons que Tsai et col. n'ont pas tenu compte de l'augmentation de volume des particules de renfort lors du changement de phase  $i \rightarrow \omega$  (voir Tab. III.12). Il est important ici de noter que d'une manière générale, toutes les études sur les composites Al/Al-Cu-Fe n'ont pas tenu compte de la variation du %vol. pour les composites Al/ $\omega$ , à l'exception de El Kabir et col. et Laplanche et col. (El Kabir 2008; Laplanche 2010c).

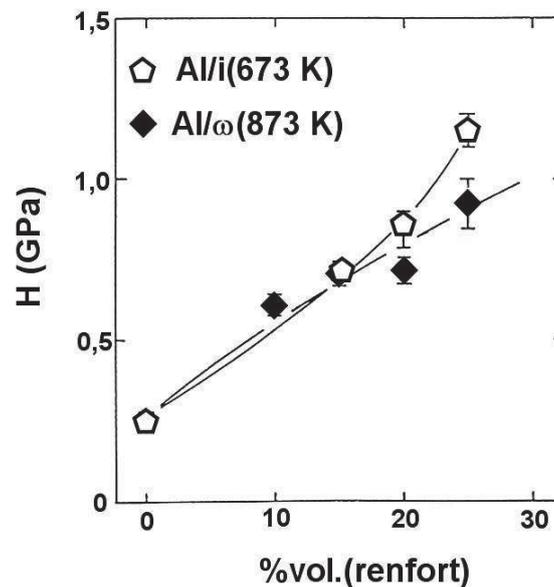


Fig. I.2. Duretés  $H$  mesurées par indentation Vickers des composites Al/ $i$ (673 K) et Al/ $\omega$ (873 K) en fonction du %vol. initial en renfort (Tsai 1993).

Kaloshkin et col. (Kaloshkin 2004) ont préparé des composites Al/Al-Cu-Fe à partir de poudres Al (pur à 99,00 %) et  $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  (mécanosynthèse) par compression uniaxiale à chaud. Les poudres ont été mélangées dans les proportions volumiques Al/(i-12,5 %vol.) et l'ensemble a été co-broyé pendant 30 ou 60 min. La taille des particules de renfort est comprise entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ . La DRX montre que la phase i est préservée dans les composites si  $T_{\text{él}} < 770 \text{ K}$ . Pour  $T_{\text{él}} > 770 \text{ K}$ , la phase i se transforme et les auteurs observent la présence de phases cristallines dans la matrice Al : la phase  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . Ils ont mesuré, à température ambiante, la dureté  $H$  par indentation Vickers des différents composites ainsi que la contrainte maximale  $\sigma_{\text{max}}$  à la rupture par essais de compression (Fig. I.3 a). La valeur obtenue de  $H \sim 0,9 \text{ GPa}$  est élevée et est la même quel que soit le renfort i ou  $\omega$ . Ce résultat est en bon accord avec ceux de Tsai et col. pour des %vol. en particules de renfort inférieurs à 20 %.  $\sigma_{\text{max}}$  est plus élevée lorsqu'il y a eu transformation de la phase i en phase  $\omega$  (Fig. I.3 b) : 280 MPa pour Al/i et 400 MPa pour Al/ $\omega$ .

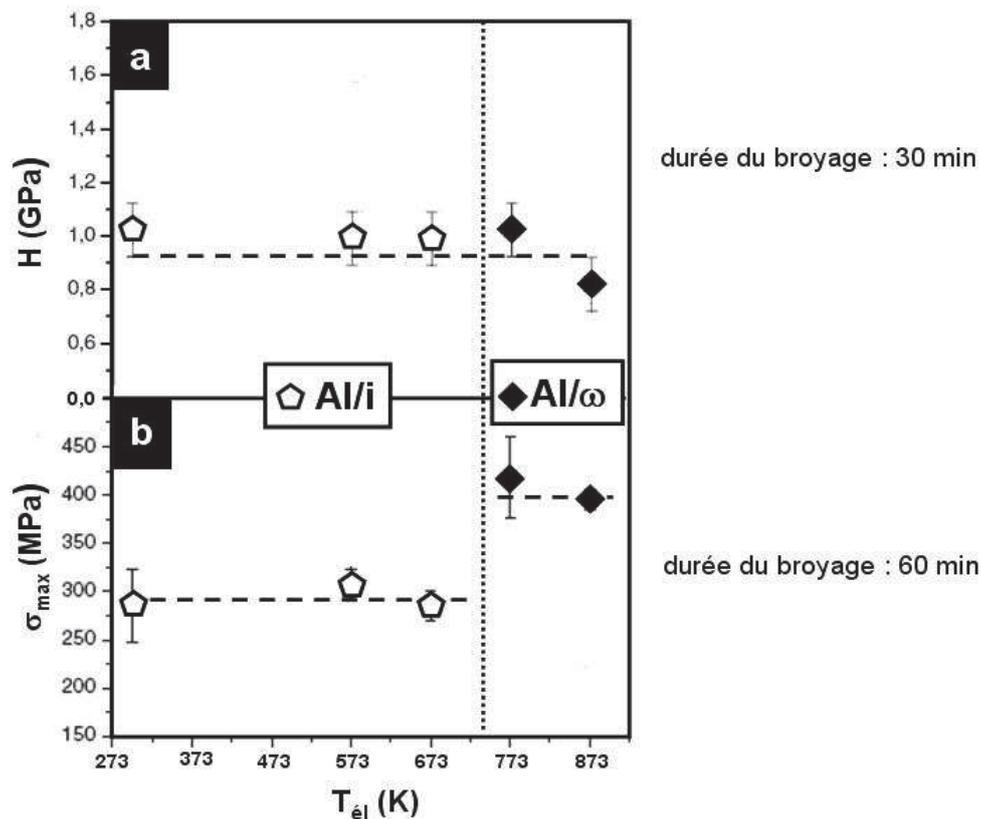


Fig. I.3. Propriétés mécaniques des composites Al/Al-Cu-Fe mesurées à la température ambiante, en fonction de  $T_{\text{él}}$ . La phase i est conservée en dessous de 773 K, a) dureté, durée du broyage : 30 min b) contrainte maximale à la rupture, durée du broyage : 60 min (Kaloshkin 2004).

Schurack et col. (Schurack 2003) ont élaboré par extrusion à 623 K des matériaux composites à matrice Al dont la fraction volumique de renfort  $i$  varie de 40 % à 80 %. La taille initiale des particules  $i$  est inférieure à 180  $\mu\text{m}$ , avant que celles-ci ne soient co-broyées avec la poudre d'Al. L'image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés du composite  $\text{Al}_{60}(\text{Al}_{0,63}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,12})_{40}$  (Fig. I.4 a) indique une répartition homogène des particules dans la matrice et une distribution hétérogène de la taille des particules (Fig. I.4 b). Les auteurs ont réalisé des essais de compression à vitesse imposée,  $\dot{\epsilon}_a = 7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , à température ambiante. Les courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  correspondantes sont données en Fig. I.5. A partir de ces essais, ils obtiennent, quel que soit le %vol. de renfort,  $E \sim 70 \text{ GPa}$ , égal à la valeur de  $E$  pour Al. Cependant ces valeurs sont à considérer avec précaution, car la valeur de  $E$  ne varie pas avec le %vol. contrairement à ce qui est usuellement rapporté dans la littérature (William 2001).

Lorsque le %vol. augmente,  $\sigma_{0,2\%}$  augmente et la ductilité diminue. Pour 80 %vol. en renfort, le composite présente une ductilité inférieure à 2 %. Les auteurs, considérant que la déformation plastique du composite a lieu uniquement dans la matrice, interprètent cette réduction drastique de la ductilité par le faible %vol. en Al qui doit accommoder toute la déformation plastique du composite.

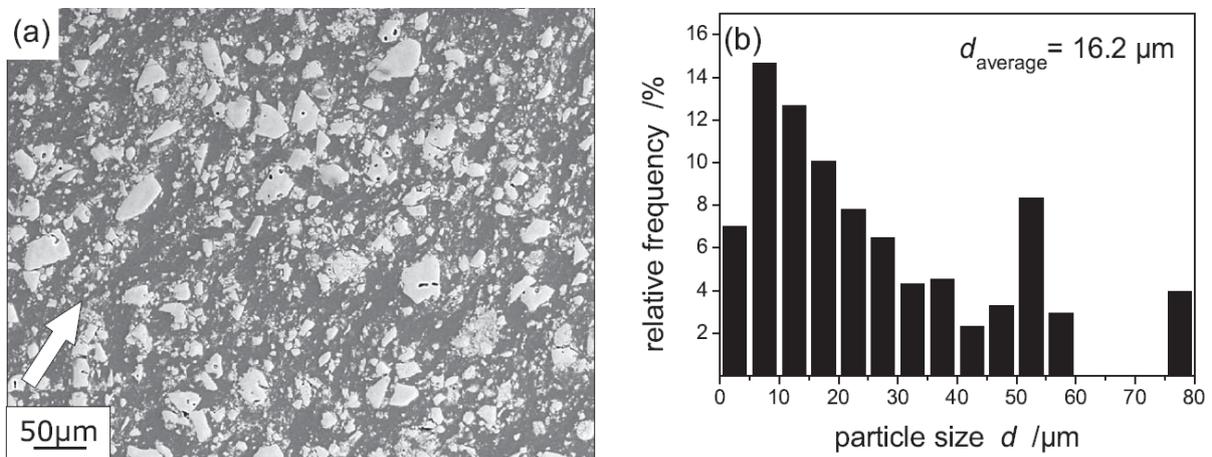


Fig. I.4. a) Image en MEB d'un échantillon composite  $\text{Al}_{60}(\text{Al}_{0,63}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,12})_{40}$ . La flèche indique la direction de l'extrusion, b) Distribution en taille des particules, (Schurack 2003).

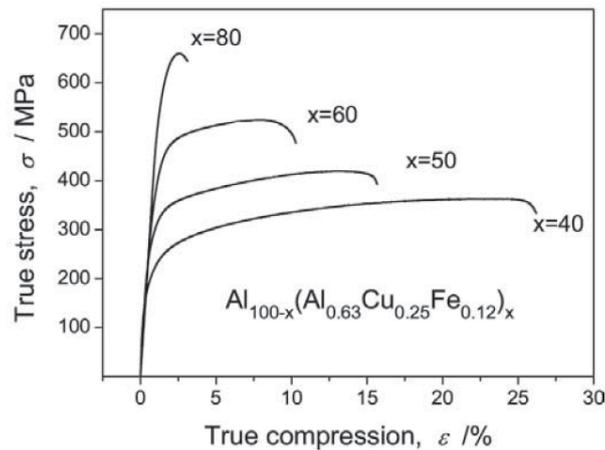


Fig. I.5. Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenues à partir d'essais de compression à vitesse imposée,  $\dot{\epsilon}_a = 7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , réalisés à température ambiante pour des composites ayant des fractions volumiques de renfort allant de 40% à 80% (Schurack 2003).

Jusqu'ici, les résultats présentés correspondaient à des composites Al/Al-Cu-Fe préparés à partir de poudres  $i$  obtenues par mécanosynthèse ou broyage. Ces poudres sont constituées de particules anguleuses. Lors de la déformation de composites préparés à partir de telles poudres, les particules de renfort peuvent être à l'origine d'une concentration des contraintes autour des arêtes (Christman 1989; Clyne 1993). Celles-ci sont responsables de l'initiation prématurée de fissures et dégradent la ductilité du composite. Il peut être préféré de ce point de vue d'utiliser des particules de renfort sphériques obtenues par atomisation. Dans la suite, sont présentées deux études sur des composites Al/Al-Cu-Fe préparés à partir de poudres  $i$  atomisées.

Tang et col. (Tang 2002; Tang 2004a; Tang 2004b; Tang 2005) ont synthétisé des composites Al/Al-Cu-Fe à partir de poudres  $i$  et Al atomisées. Ces poudres sont revêtues d'oxydes qui constituent de sévères barrières au frittage en phase solide. Pour caractériser l'effet de l'oxydation des poudres sur leur frittage et sur les propriétés mécaniques des composites, les auteurs ont étudié deux types de poudres :

1. Les poudres  $i$  et Al sont obtenues par pulvérisation d'un liquide en fines gouttelettes par un gaz inerte de  $\text{N}_2$  ultra pur (Anderson 2001).
2. Les poudres sont préparées dans des conditions oxydantes, 1 à 2 % de  $\text{O}_2$  est injecté dans le gaz atomisant de  $\text{N}_2$  ultra pur. Cette poudre est équivalente aux poudres commerciales.

Pour caractériser le durcissement lié aux particules de renfort, les auteurs ont caractérisé les propriétés mécaniques de la matrice Al non renforcée. Ils ont également étudié la cinétique de frittage des poudres Al en fonction de la température. Les poudres Al, atomisées en milieu inerte, sont revêtues d'une couche d'oxyde plus fine et moins riche en eau chimisorbée que celles atomisées en milieu oxydant. Tang et col. ont

montré que l'épaisseur de la couche d'oxyde et la quantité d'eau chimisorbée sont des facteurs inhibant le frittage (Tang 2002). Anderson et Foley (Anderson 2001), ont étudié, avec une méthode ultrasonore *in situ*, l'effet de la température sur la cinétique du frittage de la poudre Al atomisée par un gaz inerte. La vitesse de frittage augmente avec la température entre 773 et 823 K. Une augmentation spectaculaire de la vitesse est observée entre 798 et 823 K. D'après les auteurs, cette augmentation brutale, en seulement 25 K, suggère un changement de mécanisme de diffusion contrôlant le frittage. L'eau chimisorbée à la surface des poudres forme des hydrates d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Les auteurs indiquent que l'augmentation importante de la vitesse de frittage observée entre 798 et 823 K pourrait être attribuée à la décomposition du mono-hydrate d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en alumine anhydre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui favoriserait la diffusion de Al.

Ainsi cette étude montre que les interfaces entre particules Al sont de natures différentes pour des températures supérieures à 823 K et inférieures à 798 K. Cette caractéristique, contrôlant la diffusion de Al, pourrait avoir un effet lors de l'élaboration des composites Al/Al-Cu-Fe, en particulier sur la transformation de phase  $i \rightarrow \omega$ .

Des échantillons en Al massif et des composites Al/Al-Cu-Fe ont été élaborés à partir de chacune des poudres atomisées. Les dénominations sont données dans le Tab. I.1.

Le procédé d'élaboration est le même pour tous les matériaux. Les poudres sont comprimées sous une pression isostatique de 200 MPa, à température ambiante. Les compacts sont ensuite forgés sous une pression quasi-isostatique de 635 MPa à 823 K pendant 10 min. Des essais de traction à vitesse nominale imposée  $\dot{\epsilon}_a = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Fig. I.6), ont été réalisés sur les deux matériaux monolithiques d'Al, AF et GF. AF présente une contrainte d'écoulement plus élevée et une ductilité plus faible comparativement à GF. Les auteurs interprètent ce résultat par un durcissement lié aux impuretés présentes dans AF (solution solide et/ou précipitation), à une proportion volumique en alumine plus importante dans la matrice et à l'effet Hall-Petch, les tailles moyennes des grains étant respectivement de 4  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  pour AF et GF.

Dénomination	Matériaux	Mélange de poudres	Gaz atomisant
AF	Al massif	Al	$\text{N}_2 + [1-2] \% \text{O}_2$
GF			$\text{N}_2$
AFF	Al/ $\omega$	70 %vol. Al + 30 %vol. phase i	$\text{N}_2 + [1-2] \% \text{O}_2$
GFF			$\text{N}_2$

Tab. I.1. Dénomination et poudres utilisées pour l'élaboration d'Al massif et de composites Al/Al-Cu-Fe à 823 K (Tang 2002).

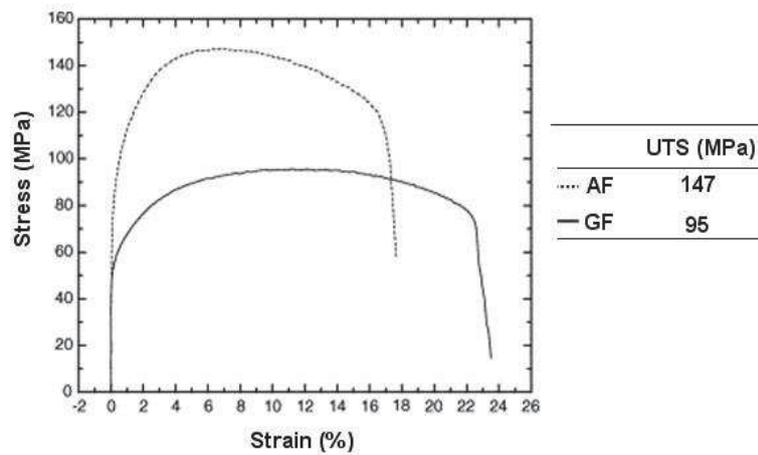


Fig. I.6. Courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  des matériaux AF et GF et contrainte maximale atteinte UTS (upper tensile stress) (Tang 2002).

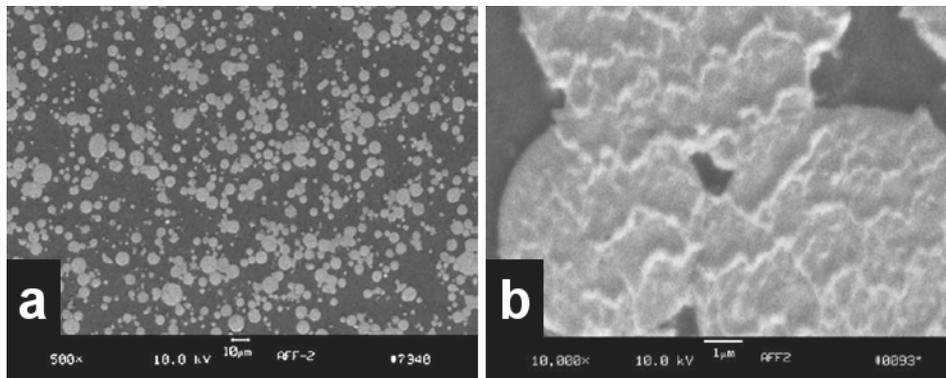


Fig. I.7. Microstructure MEB observée en contraste d'électrons rétrodiffusés du composite AFF montrant a) des particules sphériques Al-Cu-Fe distribuées dans la matrice Al et b) un amas de particules de renfort (Tang 2003).

Dans les composites AFF et GFF, renforcés initialement par 30 %vol. de particules  $\omega$  (voir Tab. I.1), des particules de renfort  $\omega$  sphériques, de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , sont distribuées de manière uniforme dans la matrice Al (Fig. I.7 a). Quel que soit le composite, des particules de renfort au contact les unes des autres montrent des ponts de frittage (voir Fig. I.7 b). Tang et col. considèrent cette caractéristique du renfort comme un avantage pour les propriétés mécaniques, comparativement à des particules de renfort céramique (SiC ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ne montrant pas de ponts de frittage à 823 K (Tang 2003).

Les valeurs de la contrainte maximale à la rupture UTS (Ultimate Tensile Stress) et du module d'Young  $E$  des composites AFF et GFF sont données dans le Tab. I.2. Le module d'Young  $E \sim 100$  GPa est plus élevé que celui de Al ( $E_{\text{Al}} = 70$  GPa), contrairement aux résultats de Schurack et col.. Les deux composites présentent des valeurs UTS identiques, mais l'augmentation de la valeur de UTS par rapport à la matrice non renforcée (voir Fig. I.6) est de 110 % pour AFF et 200 % pour GFF.

	UTS (MPa)	$E$ (GPa)	$\sigma_R$ (Al) (MPa)	$\sigma_\omega/\sigma_{Al}$
<b>AFF</b>	$310 \pm 4$	97	-160	1,97
<b>GFF</b>	$304 \pm 6$	98	-230	2,49

**Tab. I.2.** UTS,  $E$ , contraintes résiduelles  $\sigma_R$  et répartition, dans le domaine d'élasticité, des contraintes  $\sigma_\omega/\sigma_{Al}$  entre la matrice et le renfort des composites AFF et GFF (Tang 2004a; Tang 2004b).

Des essais de traction *in situ*, couplés à la diffraction des neutrons ont permis à Tang et col. de déterminer les contraintes résiduelles des composites et la répartition, dans le domaine d'élasticité, des contraintes entre la matrice et le renfort  $\sigma_\omega/\sigma_{Al}$  (voir Tab. I.2).

En utilisant tous les résultats, le composite GFF présente comparativement à AFF :

- des contraintes résiduelles en compression plus importante,
- une répartition des contraintes sur le renfort plus importante,
- une augmentation plus importante de la valeur UTS par rapport à la matrice non renforcée.

Selon les auteurs, les contraintes résiduelles en compression résultent de la combinaison de plusieurs facteurs, indiqués par un signe + lorsqu'ils favorisent les contraintes résiduelles en compression et par un signe - dans le cas contraire :

- La différence des coefficients de dilatation thermique entre la matrice et le renfort,
- + La différence entre les coefficients d'élasticité de la matrice et du renfort,
- + L'expansion des particules de renfort lors de la transition de phase  $i \rightarrow \omega$ . Selon les auteurs, les poudres utilisées pour produire le composite GFF sont plus pures et présentent une couche d'oxyde plus fine que celles d'AFF. Ces caractéristiques favoriseraient la diffusion d'Al et pourraient accélérer la transformation de phase  $i \rightarrow \omega$  dans GFF. Les contraintes résiduelles en compression seraient d'autant plus importantes que la cinétique de transformation  $i \rightarrow \omega$  est rapide.

Enfin les auteurs interprètent les valeurs  $\sigma_\omega/\sigma_{Al}$  plus élevées pour GFF et l'augmentation de la valeur de UTS par rapport à la matrice non renforcée, comme résultant d'une augmentation des forces de liaison matrice/renfort lorsque les poudres initiales sont moins oxydées.

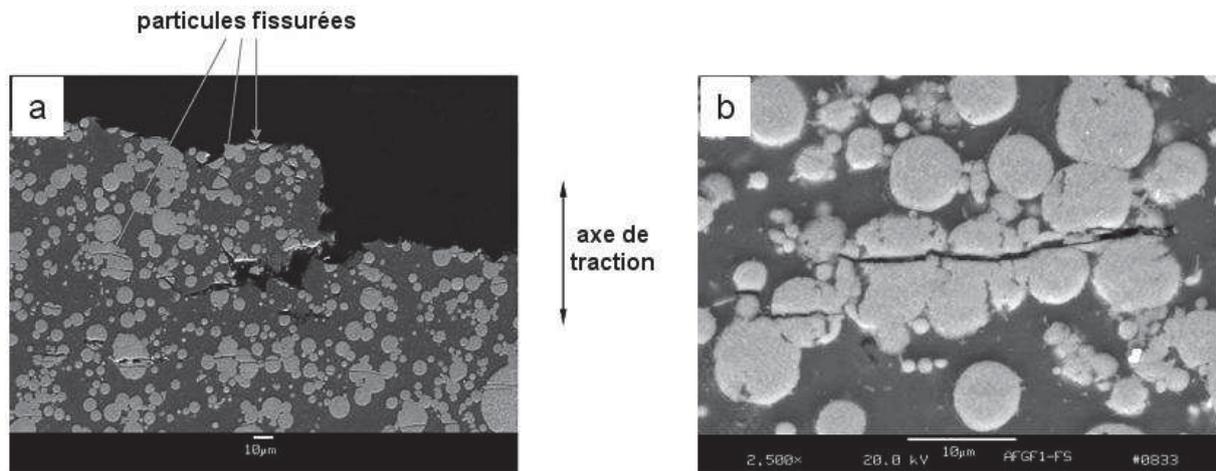


Fig. I.8. Coupes transverses caractéristiques de la surface de fracture de AFF et GFF a) près de la surface de fracture b) montrant un agglomérat fissuré de particules (Tang 2003).

Les images MEB (Fig. I.8 a) et b)), obtenues en contraste d'électrons rétrodiffusés, sont représentatives de la microstructure des composites AFF et GFF après rupture. La fissuration des particules de renfort perpendiculairement à l'axe de traction est le mécanisme de rupture principal pour les deux composites. Les fissures ne se propagent pas dans la matrice. Le composite AFF présente plus de particules fissurées que GFF près de la surface de rupture. Pour interpréter ces résultats, les auteurs rappellent que la contrainte d'écoulement à la rupture de la matrice non renforcée AF est supérieure à celle de GF et que  $\sigma_{\omega}/\sigma_A(\text{AFF}) < \sigma_{\omega}/\sigma_A(\text{GFF})$ . Ainsi ils suggèrent que la matrice du composite AFF supporte une fraction de la charge appliquée plus importante que GFF, provoquant la fissuration d'un plus grand nombre de particules de renfort.

Bien que la distribution des particules de renfort dans la matrice soit uniforme, il existe des régions où des agglomérats de particules sont présents (Fig. I.8 b). Ces agglomérats sont des régions où se concentrent des contraintes internes tri-axiales pendant la déformation, favorisant la fissuration (Mortensen 2010).

Kenzari et col. (Kenzari 2008) ont élaboré des composites Al/Al-Cu-Fe à partir de mélanges contenant initialement 15, 30, 45 et 60 %vol. de particules *i*, par compression uniaxiale (32 MPa), à 770 K, sous une atmosphère He, durant 3h30. La phase *i* est connue pour être fragile et avoir un faible coefficient de frottement à température ambiante. Dans ce contexte, Kenzari et col. ont élaboré des composites alliant la ténacité de Al au faible coefficient de friction de la phase *i*. Un de leurs objectifs était donc de réduire la diffusion de Al de la matrice dans les particules *i*, durant le frittage, pour limiter la transformation de la phase *i* en phase  $\omega$ . Pour cela, les particules sphériques Al et Al-Cu-Fe préparées par atomisation ont subi différents traitements d'oxydation afin de les recouvrir d'une couche d'alumine, de quelques nm (sans traitement d'oxydation) à plusieurs dizaines de nm servant de barrière de diffusion

pour Al. Kenzari et col. ont montré que pour des traitements d'oxydation de l'ordre de 100 h, il est possible de conserver la phase  $i$  après le frittage. Kenzari et col. (Kenzari 2008) ont également étudié les propriétés mécaniques à température ambiante de ces composites, en effectuant des essais de compression à vitesse imposée. De la même manière que Schurack et col., les auteurs montrent que lorsque le %vol. en particules de renfort augmente, les valeurs du  $\sigma_{0,2\%}$  augmentent et la ductilité diminue (voir Fig. I.9 a) et b)).

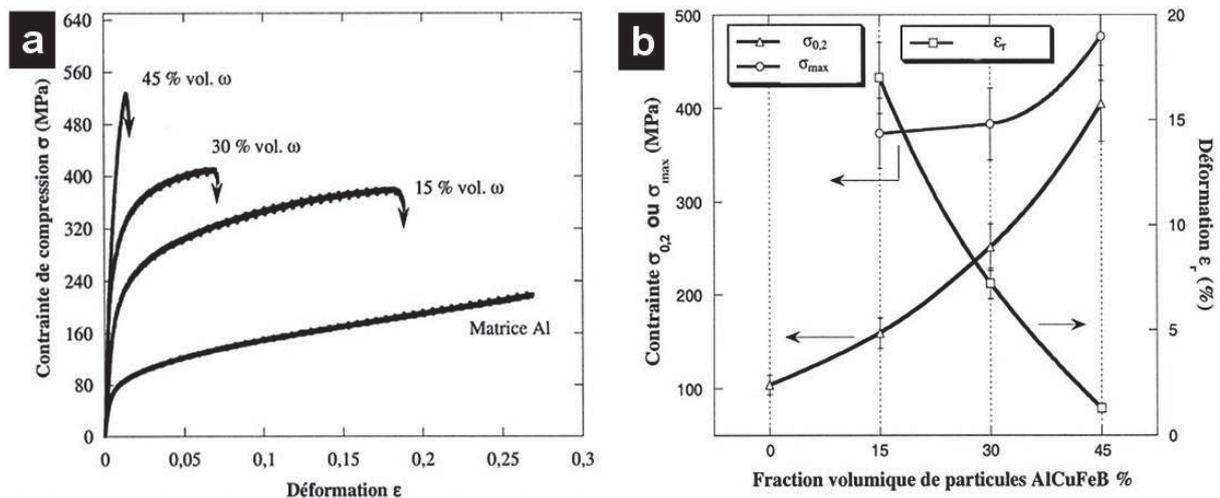


Fig. I.9. a) Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  pour différents %vol. en particules de renfort de phase  $\omega$ . b) Evolution de la limite d'élasticité  $\sigma_{0,2\%}$ , de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture  $\epsilon_r$  en fonction du %vol (Kenzari 2006; Kenzari 2008).

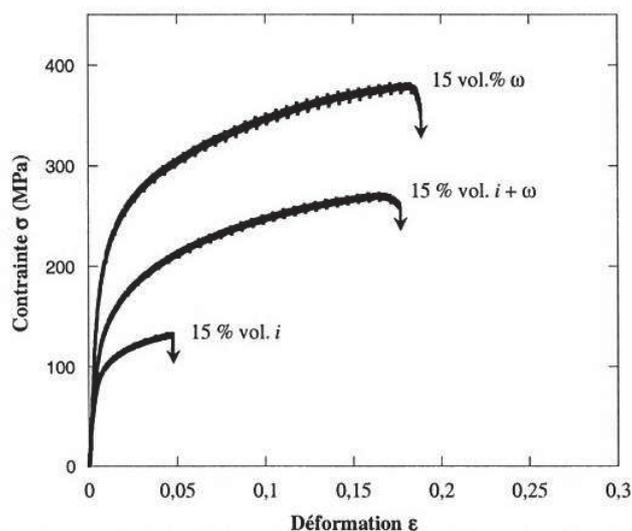


Fig. I.10. Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  en fonction des phases qui constituent les 15 %vol. en particules Al-Cu-Fe (Kenzari 2008).

La Fig. I.10 présente les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  pour des composites élaborés à partir de poudres  $i$  ayant subi différents traitements d'oxydation. Cette figure montre que les composites renforcés par des particules  $\omega$ , présentent une contrainte d'écoulement plus élevée et une plus grande ductilité que ceux renforcés par des particules de phase  $i$ . Kenzari associe la dégradation des propriétés mécaniques des composites Al/ $i$  à la fragilisation des interfaces matrice / renfort, liée à la présence de l'oxyde de surface formé lors du prétraitement d'oxydation nécessaire pour limiter la diffusion de Al. En effet, les Fig. I.11 a) et b) présentent des faciès de rupture des éprouvettes de compression, très différents pour un composite renforcé par des particules de phase  $\omega$  et pour celui renforcé par des particules constituées totalement ou partiellement de phase  $i$ . Lorsqu'aucun traitement d'oxydation n'est réalisé sur la poudre  $i$ , le composite Al/ $\omega$  présente sur le faciès de rupture, après un taux de déformation plastique  $\varepsilon_p \sim 15\%$ , des particules de renfort cassées (Fig. I.11 a), sans aucune décohésion aux interfaces matrice / renfort. A l'inverse, quand les particules ont été oxydées, les auteurs observent toujours une rupture de type ductile de la matrice et la conservation de la forme sphérique des particules est le signe d'un déchaussement facile (Fig. I.11 b). Lorsque les matériaux sont sollicités mécaniquement, l'interface oxydée entraîne une décohésion rapide des particules qui se traduit par une rupture localisée à l'interface matrice/particules. La rupture est d'autant plus précoce que les particules de renfort sont oxydées (Kenzari 2008). Kenzari et col. en concluent que l'interface matrice/renfort joue un rôle déterminant sur les propriétés mécaniques des composites.

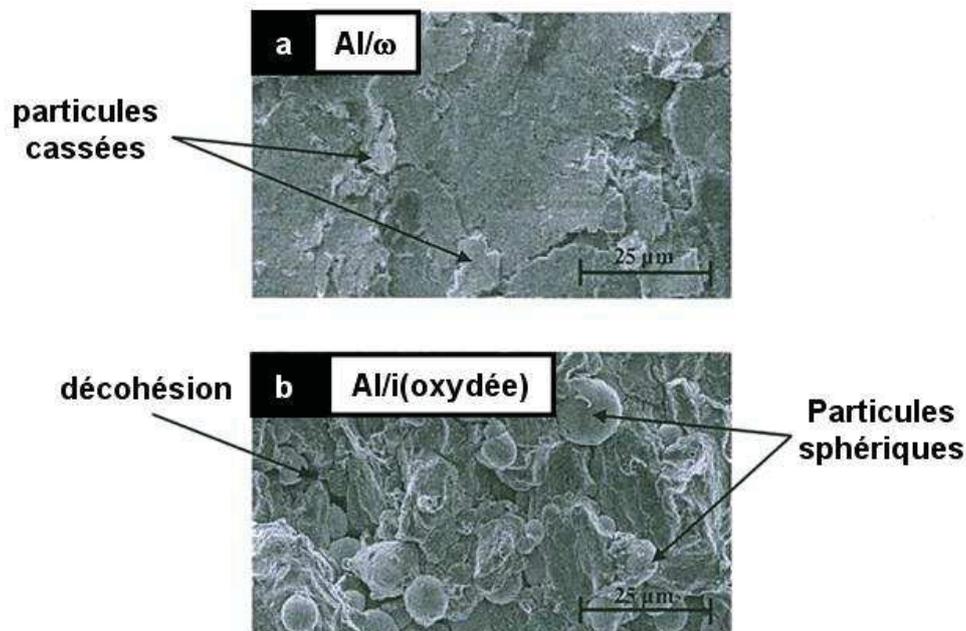


Fig. I.11. Images MEB des faciès de rupture de composites renforcés initialement par 15 %vol. de particules  $i$ , ayant subi ou non un traitement d'oxydation. a) Al/ $\omega$  (sans traitement) b) Al/ $i$  (avec traitement) (Kenzari 2008).

En ce qui concerne la rupture des composites Al/Al-Cu-Fe, deux mécanismes déclencheurs sont observés : la fissuration des particules de renfort pour Al/ $\omega$  ou la décohésion aux interfaces matrice / renfort lorsque les particules de renfort sont très oxydées. D'une manière générale, les composites à matrice métallique présentent ces deux mécanismes. Charles et col. (Charles 2010) ont montré expérimentalement que le mécanisme est gouverné, entre autre, par les caractéristiques de la plasticité de la matrice : une matrice dure (à haute limite d'élasticité) montre une fissuration des particules de renfort alors qu'une matrice molle (à faible limite d'élasticité) montre une décohésion aux interfaces. Tang et col. ont également montré, que le nombre de particules fissurées est d'autant plus important que la matrice est dure. Plus généralement, Babout et col. ont établi un modèle décrivant la compétition entre les deux mécanismes de rupture (Babout 2004).

### I.1.3 Contexte

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux d'El Kabir et col. (El Kabir 2007; El Kabir 2008). Ces derniers ont élaboré par HIP des composites à matrice Al, renforcés par 40 %vol. de particules Al-Cu-Fe préparées par broyage. Deux températures d'élaboration ont été utilisées et leur ont permis d'élaborer des composites Al/i(673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) en accord avec les résultats de Tsai et col.. Les procédés d'élaboration sont les mêmes que ceux du présent travail et seront présentés aux chapitres II et III.

Les auteurs observent deux catégories de particules dans les composites. L'observation par MEB (Fig. I.12 a), similaire pour les deux composites, montre des particules de taille micrométrique, distribuées de manière homogène dans Al tandis que les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) (Fig. I.12 a) et b)) mettent en évidence la présence de particules de quelques dizaines de nanomètres, non observables par MEB. Pour Al/i(673 K), les nanoparticules sont dans les joints de grains d'Al alors que celles-ci sont situées à l'intérieur des grains d'Al pour Al/ $\omega$ (823 K) (El Kabir 2008). Pour Al/ $\omega$ (823 K), El Kabir et col. constatent une croissance des grains d'Al qui n'est pas observée pour Al/i(673 K) (Laplanche 2010c).

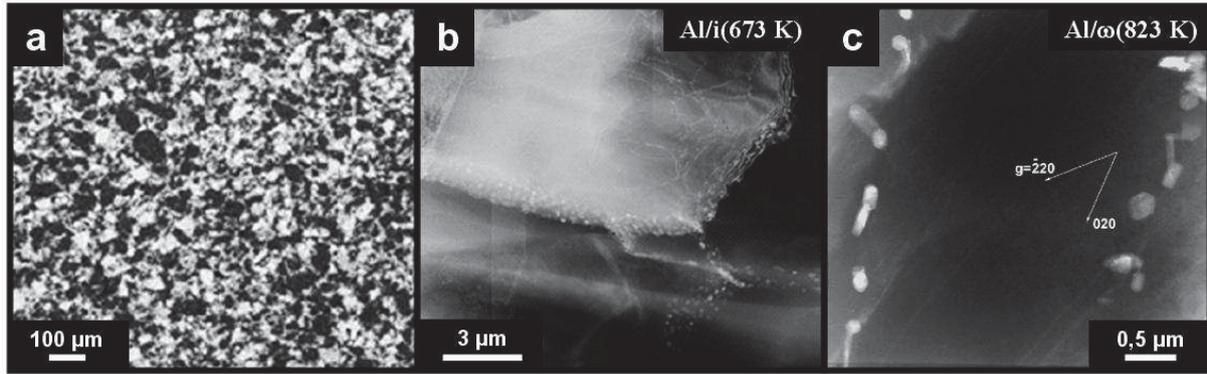


Fig. I.12. a) Cliché MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés, typique des composites Al/ω(823 K) et Al/i(673 K). Clichés MET en champ sombre des composites b) Al/i(673 K) et c) Al/ω(823 K) (El Kabir 2008; Laplanche 2010c).

Composite	Valeurs expérimentales		Modèle	Modèle
	$E$ (GPa)	$\nu$	iso-contrainte	iso-déformation
Al/ω(823K)	$88 \pm 1$	$0,33 \pm 0,04$	$E_{i-d}$ (GPa)	$E_{i-c}$ (GPa)
Al/i(673K)	$81 \pm 1$	$0,30 \pm 0,04$	$93 \pm 7$	$110 \pm 8$
			$94 \pm 7$	$115 \pm 8$

Tab. I.3. Coefficients d'élasticité expérimentaux  $E$  et  $\nu$  des composites Al/ω(823 K) et Al/i(673 K) et  $E$ , calculés à partir de modèles iso-déformation et iso-contrainte (El Kabir 2007).

Les coefficients d'élasticité  $E$  et  $\nu$ , donnés dans le Tab. I.3, ont été déterminés par ultrasons pour les différents composites. Les modèles iso-déformation et iso-contrainte donnent un encadrement des valeurs de  $E$  possibles pour le composite, respectivement  $E_{i-d}$  et  $E_{i-c}$  (Tab. I.3). Les valeurs expérimentales  $E$  sont en bon accord avec celles calculées à l'aide d'un modèle iso-contrainte. Selon El Kabir, ce résultat suggère que le renfort ne percole pas (El Kabir 2007).

El Kabir et col. ont été les premiers à réaliser des essais de compression à vitesse imposée et des essais de relaxation de contrainte (techniques que nous avons utilisées et qui seront présentées au § II.3) à différentes températures sur les deux composites. Pour déterminer le durcissement associé au renfort, El Kabir a également caractérisé la matrice non renforcée Al(823 K). Les Fig. I.13 a) et b) montrent respectivement l'évolution de  $\sigma_{0,2\%}$  et du paramètre  $\beta$  de sensibilité de la contrainte, à la vitesse de déformation (défini au chapitre II, formule II.59), en fonction de la température.

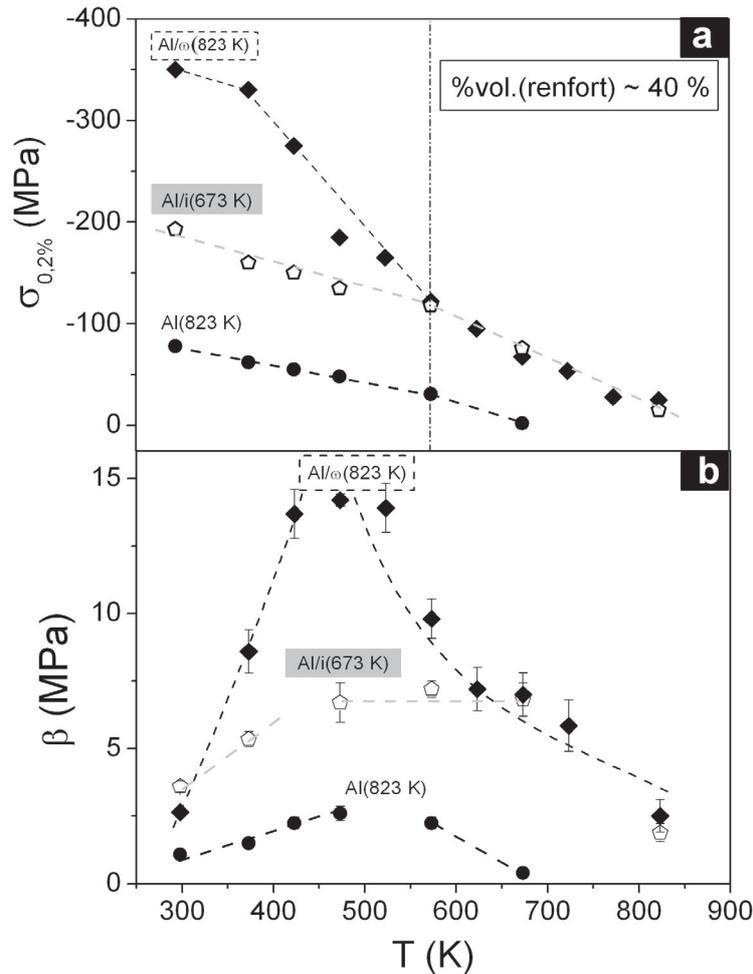


Fig. I.13. a)  $\sigma_{0,2\%}$  et b) paramètre  $\beta$  en fonction de la température de Al(823 K) et des composites Al/ω(823 K), Al/i(673 K) élaborés par El Kabir (El Kabir 2007; El Kabir 2008).

A température ambiante, les contraintes  $\sigma_{0,2\%}$  des composites Al/i(673 K) et Al/ω(823 K) sont respectivement trois et six fois plus grandes que celles de la matrice non renforcée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Kenzari, et Kaloshkin et col. (Kaloshkin 2004; Kenzari 2008). Selon El Kabir et col., même si les propriétés mécaniques intrinsèques de la phase ω ne sont pas connues, celle-ci, tout comme la phase i, ne devrait se déformer que de manière élastique à température ambiante dans le composite. La déformation plastique n'aurait ainsi lieu que dans la matrice. Les auteurs n'observent pas de décohésion aux interfaces matrice / renfort indiquant, d'un point de vue purement mécanique, que le transfert de charge doit être similaire dans les deux composites.

Pour les composites et la matrice non renforcée, les Fig. I.13 a) et b) mettent en évidence deux régimes de température :

- Pour  $300 < T < 570$  K, le composite Al/ $\omega$ (823 K) présente une contrainte d'écoulement supérieure à celle du composite Al/i(673 K). Cet écart est interprété par la localisation différente des nanoparticules de renfort dans la matrice (*cf* Fig. I.12). Pour Al/ $\omega$ (823 K), les nanoparticules de renfort, situées à l'intérieur des grains d'Al, pourraient constituer des obstacles au mouvement des dislocations et ainsi durcir la matrice (El Kabir 2008). Pour Al/i(673 K), celles-ci sont situées dans les joints de grains de Al et contribuent moins au durcissement de la matrice comparativement à celles du composite Al/ $\omega$ (823 K) (Laplanche 2010c). Pour Al/ $\omega$ (823 K), les valeurs élevées du paramètre  $\beta$  vers 470 K correspondent à une forte diminution de  $\sigma_{0,2\%}$  avec la température. Selon les auteurs, ces résultats, indiquent que les mécanismes de déformation sont thermiquement activés et sont incompatibles avec le mécanisme athermique de contournement d'Orowan (Orowan 1954). Les auteurs suggèrent que les mécanismes de contournement des nanoparticules correspondent au glissement dévié. L'évolution non-monotone du paramètre  $\beta$  vers  $\sim 470$  K suggère un changement de mécanisme contrôlant la déformation plastique. La pente  $\partial\sigma_{0,2\%}/\partial T$  est similaire pour Al/i(673 K) et Al(823 K), ce qui indique des mécanismes de déformation similaires pour les deux matériaux. Nous avons interprété la différence entre les  $\sigma_{0,2\%}$  comme provenant du transfert de charge de la matrice vers les particules de renfort (Laplanche 2010c).
- Pour  $570 < T < 820$  K, les évolutions de  $\sigma_{0,2\%}$  et  $\beta$  en fonction de la température sont les mêmes pour les deux composites (Fig. I.13a) et b)), indiquant un même mécanisme de déformation. Pour Al/ $\omega$ (823 K), la dépendance en température de  $\sigma_{0,2\%}$  est beaucoup moins prononcée comparativement au régime basse température. Un changement de pente  $\partial\sigma_{0,2\%}/\partial T$ , à 570 K, est observé pour la matrice non renforcée et le composite Al/i(673 K). Pour  $T > 570$  K, les auteurs suggèrent que des mécanismes de restauration (annihilation de dislocations) se produisent dans tous les matériaux. Pour Al/ $\omega$ (823 K), l'agitation thermique est suffisante pour que les dislocations contournent les nanoparticules dans les grains d'Al. La différence entre les  $\sigma_{0,2\%}$  des composites et de l'alliage Al proviendrait uniquement du transfert de charge (Laplanche 2010c).



Fig. I.14. Images MEB, en contraste d'électrons rétrodiffusés, caractéristiques des composites Al/Al-Cu-Fe déformés à a) 473 K b) et c) 673 K (El Kabir 2007). La double flèche est parallèle à l'axe de compression.

L'analyse des différents échantillons déformés (sans atteindre la rupture) révèle deux types de microstructures. Pour  $T < 573$  K, les éprouvettes de compression présentent, après déformation, une forme en « tonneau ». Les particules de renfort, observées en MEB sont fissurées parallèlement à l'axe de compression (Fig. I.14 a). La matrice n'est jamais fissurée et il n'y a pas de décohésion aux interfaces matrice / renfort. A partir de 573 K, les particules de renfort sont de moins en moins fissurées et des « bourrelets » d'Al sont observés autour des particules de renfort (Fig. I.14 b) et c)).

## Résumé

Composites Al/Al-Cu-Fe élaborés par MP :

La distribution des particules est homogène dans la matrice Al quel que soit le procédé d'élaboration. La phase  $\alpha$  est transformée en phase  $\omega$  au-dessus de 770 K. Le module d'Young des composites dépend de la fraction volumique de renfort. Pour un composite Al/ (40 %vol.), sa valeur est comprise entre 80 et 100 GPa. Si la dureté de ces composites est plus élevée lorsque la phase  $\alpha$  est conservée, en revanche, pour  $T < 573$  K, la contrainte d'écoulement est plus élevée lorsque la phase  $\omega$  est présente dans le composite.

## I.2 Phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

La structure cristallographique de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe a été déterminée par Westgren (résultat non publié) et est donnée dans l'annexe d'une publication de Phragmen (Phragmen 1950). La maille élémentaire est quadratique et appartient au groupe d'espace  $P4/mnc$ . Elle contient quatre unités Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Les paramètres de réseau, déterminés par Westgren sont donnés dans le Tab. I.4.

Bown et Brown (Bown 1956) ont déterminé par diffraction des rayons X les paramètres de maille (Tab. I.4) en réalisant des mesures plus précises sur un monocristal, sous forme d'une plaquette orientée parallèlement au plan  $(001)$ , de composition Al<sub>69,8</sub>Cu<sub>19,8</sub>Fe<sub>10,4</sub> et de densité  $\rho = 4,30 \pm 0,08$  g/cm<sup>3</sup>. Selon les auteurs, la structure (Fig. I.15) pourrait être décrite en termes de couches atomiques parallèles aux plans  $(001)$ .

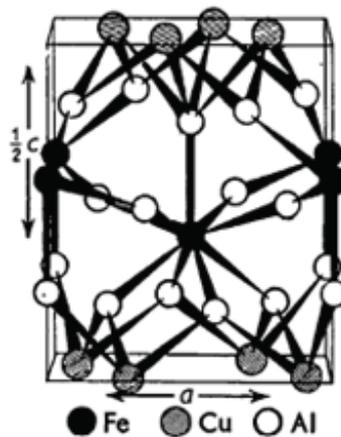


Fig. I.15. Demi maille  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, groupe d'espace :  $P4/mnc$  (Bown 1956).

a (nm)	c (nm)	Références
0,633	1,481	(Phragmen 1950)
$0,6336 \pm 0,0001$	$1,4870 \pm 0,0002$	(Bown 1956)

Tab. I.4. Paramètres de réseau de la phase  $\omega$ .

### I.2.1 Synthèse

#### - *Co-broyage suivi d'un recuit*

De nombreuses études ont cherché un procédé d'élaboration de poudres de phase i par co-broyage suivi d'un recuit. Pour cela, plusieurs compositions nominales ont été utilisées :

- $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  (Barua 2001; Yin 2008),
- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , (Barua 2001; Schurack 2003; Yin 2008),
- $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ , (Srinivas 2000; Barua 2001; Schurack 2003; Wang 2008; Yin 2008).

Il s'avère que la composition nominale la plus propice à la formation de la phase i et la plus étudiée, est la composition de la phase  $\omega$   $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ . Pour cette composition et suivant les conditions de broyage et de recuit utilisées, il est possible d'élaborer une poudre monophasée de phase i ou de phase  $\omega$ . En règle générale, la phase  $\omega$  est considérée comme étant un précurseur de la phase i (Wang 2008).

#### - *Coulée conventionnelle*

Rosas et col. (Rosas 2007) ont élaboré des lingots de composition nominale  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  par coulée conventionnelle. Les auteurs ont utilisé différentes conditions de recuit pour former uniquement la phase  $\omega$ . La Fig. I.16 a) obtenue par MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés correspond à un alliage recuit à 873 K pendant 25 h. Cette micrographie couplée à des analyses EDX montre que l'alliage est polyphasé et contient notamment la phase  $\omega$ , la phase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  entourant la phase  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  et une solution solide d'Al. Selon les auteurs, la présence de phase  $\lambda$  suggère que le temps de recuit a été insuffisant pour atteindre l'état d'équilibre. Pour un recuit à 873 K pendant 72 h (Fig. I.16 b), l'augmentation de la durée du recuit provoque une diminution de la quantité de phase  $\lambda$  corrélée à une augmentation de phase  $\omega$ . Après un recuit à 973 K de 150 h, les auteurs constatent la formation de phase  $\omega$  monophasée. Il est clair cependant, sur la Fig. I.16 c), que l'alliage présente un taux de porosité important, ne permettant pas de mettre en forme des échantillons de taille suffisante pour réaliser des essais mécaniques (essais de compression dans notre cas).



Fig. I.16. Images MEB d'alliages de composition nominale  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  obtenus par coulée conventionnelle puis recuits à a) 873 K pendant 25 h, b) 873 K pendant 72 h, c) 973 K pendant 150 h (Rosas 2007).

Les deux procédés d'élaboration précédents ne permettent pas d'obtenir des matériaux denses de phase  $\omega$ . Dans la littérature, il existe seulement deux études concernant l'élaboration de ce matériau sous forme monolithique (Comte 2002; Tang 2005). Dans ces études, le matériau est obtenu par densification à chaud d'une poudre de phase  $\omega$  (voir § suivant). Ainsi, quelques propriétés mécaniques de cet alliage ont été déterminées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

## I.2.2 Propriétés mécaniques

Tang et col. (Tang, communication privée) ont élaboré un alliage  $\omega$  monolithique par densification HIP, à 970 K, d'une poudre de composition nominale  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  obtenue par atomisation. Les auteurs ont mesuré à température ambiante, la densité  $\rho$ , par la méthode de poussée d'Archimède et le module d'Young  $E$ , par ultrasons. Le coefficient de dilatation thermique CDT est mesuré par recuit couplé à la diffraction des neutrons (Tang 2004a). Les valeurs de  $\rho$ ,  $E$  et CDT sont données dans le Tab. I.5 avec celles de la phase i et de Al.

Matériaux	$\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	i- $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	Al
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,18	4,7	2,7
$E$ (GPa)	168	182	71
CDT $\times 10^6$ (K <sup>-1</sup> )	15,5	12,3	23,6
Références	(Quivy 1994)		(Tang 2002)
	(Tang 2004a; Tang 2005)		

Tab. I.5. Densité  $\rho$ , module d'Young  $E$  et coefficient de dilatation thermique CDT de la phase  $\omega$ , de la phase i et de Al.

Tang et col. ont également déterminé  $E$  dans la direction cristallographique  $214$ ,  $E_{214} = 204,4$  GPa, lors d'essais de compression *in situ*, couplés à la diffraction de neutrons. Cette valeur est celle utilisée par les auteurs pour calculer le rapport  $\sigma_{\omega}/\sigma_{Al}$  des charges supportées par le renfort et la matrice, donné dans le Tab. I.2 (Tang 2005).

Comte et von Stebut (Comte 2002) ont déterminé la densité  $\rho$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module d'Young  $E$  de la phase  $\omega$ , de la phase i et de Al en utilisant la pycnométrie, la microscopie acoustique et la nanoindentation (voir Tab. I.6). Selon les auteurs, les incertitudes sont essentiellement dues à l'anisotropie élasto-plastique des cristaux et quasicristaux et montrent que le comportement de la phase i est bien plus isotrope que celui de Al et de la phase  $\omega$ . Les valeurs de  $\rho$  et  $E$  de Al et de la phase i sont en très bon accord avec les résultats de Tang et col. En revanche, pour la phase  $\omega$ ,  $E = 214$  GPa diffère d'environ 20 % avec la valeur de Tang et col. (168 GPa) et on constate un écart d'environ 30 % entre la valeur  $\rho = 5,54$  g/cm<sup>3</sup> et les valeurs de Tang et col. (4,18 g/cm<sup>3</sup>) et Bown et Brown (4,30 g/cm<sup>3</sup>).

La dureté  $H$  de la phase  $\omega$  a été mesurée sur des alliages Al-Cu-Fe polyphasés et des composites Al/Al-Cu-Fe. Les valeurs  $H$  de la phase  $\omega$  et de la phase i, issues de la littérature, sont données dans le Tab. I.7. Pour la phase  $\omega$ , la dispersion est importante et  $H$  est comprise entre 4 et 9 GPa. Pour une même étude, la dureté de la phase  $\omega$  est toujours inférieure à celle de la phase i. Ceci est en bon accord avec les observations de Tsai et col. sur les composites Al/Al-Cu-Fe (Fig. I.2).

Comparées aux autres études, les valeurs de  $H$  mesurées par Köster et col. sur la phase  $\omega$  et la phase i sont les plus élevées. Ceci pourrait provenir de l'utilisation d'une charge inférieure à celle utilisée dans les autres études (Tab. I.7). Wollgarten et col. (Wollgarten 1996) ont notamment montré, pour la phase i-Al-Pd-Mn, que  $H$  diminue lorsque la charge augmente.

Matériaux	$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	i-Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	Al
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,540 ± 0,009	4,848 ± 0,010	2,718 ± 0,007
$E$ (GPa)	214 ± 8	196 ± 4	69 ± 7
$\nu$	0,12 ± 0,08	0,39 ± 0,02	0,34 ± 0,06

Tab. I.6. Densité  $\rho$ , module d'Young  $E$  et coefficient de Poisson  $\nu$  de la phase  $\omega$ , de la phase i et de Al (Comte 2002).

Phase	Matériaux	$H$ (GPa)	Charge (N)	Références
$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	lingot polyphasé	$9,35 \pm 0,80$	0,25	(Köster 1993)
	composite	$6,0 \pm 0,4$	0,5	(El Kabir 2007)
	composite	$4,0 \pm 0,5$	0,5	(Laplanche 2010a)
$i$ -Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	lingot monphasé	$7,9 \pm 0,5$	0,5	(Giacometti 1999c)
	lingot polyphasé	$10 \pm 1$	0,25	(Köster 1993)
	composite	$8,5 \pm 0,5$	0,5	(El Kabir 2007)

Tab. I.7. Dureté  $H$  de la phase  $\omega$  et de la phase  $i$ .

Les propriétés mécaniques de la phase  $\omega$  sont résumées par :

<p><math>\omega</math> - Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\rho \in [4,1-5,5 \text{ g/cm}^3]</math>,</li> <li>▪ <math>E \in [168-214 \text{ GPa}]</math>,</li> <li>▪ <math>H \in [4-10 \text{ GPa}]</math>.</li> </ul>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



---

## II Techniques expérimentales

---

### II.1 Elaboration

#### II.1.1 Préparation de poudres

Deux types de broyage ont été employés pour préparer des poudres. Dans les deux cas, 4 g de matériau sont introduits dans une jarre cylindrique en acier inoxydable dans laquelle des billes, également en acier inoxydable, vont broyer le matériau. Le rapport entre la masse des billes et la masse de matériau à broyer est fixé à 10.

Le premier type de broyage a été réalisé dans un broyeur *Spex 8000 Mixer/Miller®* dont les jarres ont une capacité de 65 ml et le diamètre des billes est de 10 mm. Ce broyage dit « vibratoire » dure une heure. La jarre est soumise à un mouvement tri-axial, assimilable à un mouvement sinusoïdal linéaire. Le mouvement oscillant de la jarre est complexe, d'avant en arrière (5,9 cm de latitude) avec de petits mouvements latéraux (2,5 cm de latitude) et la vitesse de rotation est de 875 tr/min.

Le deuxième type de broyage est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire *Retsch PM 4000* comportant deux jarres de 250 ml pouvant contenir de 2 à 12 billes de 20 mm de diamètre en acier inoxydable. Les jarres sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau horizontal tournant également. Le plateau du broyeur et les jarres tournent en sens opposé et sont mécaniquement couplés (le rapport entre la vitesse de rotation des jarres et du plateau tournant est de 1,25). La vitesse de rotation du plateau tournant est fixé à 100 tr/min et le broyage dure 10 min. Dans les conditions utilisées, le broyage effectué dans le broyeur *Spex 8000 Mixer/Miller®* est le plus énergétique.

Après broyage, les poudres obtenues sont tamisées pour ne garder que des particules de taille inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Pour pouvoir être observées par microscopie électronique à balayage (MEB), les poudres sont enrobées dans une résine conductrice riche en cuivre. Notons que la présence de Cu dans la résine parasite la quantification de l'élément Cu dans la poudre lors d'analyses EDX locales (voir II.2.2).

Afin d'obtenir des mélanges uniformes de poudres d'Al et de particules Al-Cu-Fe, les poudres sont placées dans un container en plastique contenant une bille d'acier de diamètre 4 mm ; le rôle de cette bille est d'éviter l'agglomération des particules entre elles lors du mélange. Le container est ensuite disposé dans un mélangeur mécanique (*turbula*<sup>®</sup>) effectuant un mouvement par renversement, les poudres sont mises en mouvement sous l'effet de deux tourbillons de sens opposés pendant une heure.

Pour la mise en forme à froid de « green compacts », la poudre mélangée est comprimée de manière uniaxiale sous 800 MPa à température ambiante. L'augmentation de densité s'accompagne d'un accroissement de la cohésion entre les particules. Le "green compact" obtenu, de forme cylindrique ( $\phi = 12$  mm et  $h = 10$  mm), présente une résistance mécanique suffisante pour qu'il soit manipulable. Le taux de porosité, obtenu par mesures géométriques et par pesées, est de l'ordre de 20 %.

### II.1.2 Compression isostatique à chaud (HIP – Hot isostatic pressing)

Les « green compacts » sont densifiés par compression isostatique à chaud ou Hot Isostatic Pressing (HIP). Afin de minimiser les phénomènes d'oxydation et d'éviter la formation de bulles d'air, ils sont placés dans un container en acier inoxydable scellé sous vide (diamètre intérieur  $\phi = 12$  mm et hauteur  $10 < h < 18$  mm). L'ensemble container acier/« green compact » est alors introduit dans l'enceinte d'un four en graphite où il est soumis à l'action simultanée de la température et d'une pression isostatique. La pression pouvant atteindre 2000 bars est obtenue par pressurisation d'un gaz inerte (argon). Le four est constitué d'un résistor graphite qui permet d'atteindre une température maximale de 2300 K. La mesure de la température à l'intérieur de l'enceinte est effectuée grâce à un thermocouple de type C : W-Re(5 %) / W-Re(26 %).

### II.1.3 Frittage flash (SPS – spark plasma sintering)

Des poudres ont été densifiées par une technique alternative, le frittage flash (SPS) dans le cadre d'une collaboration avec F. Jay, à l'époque en stage postdoctoral à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. Le frittage par SPS, contrairement au frittage HIP, ne nécessite pas de mise en forme préalable de la poudre. La durée du frittage par SPS (de l'ordre de la dizaine de minutes) est bien plus courte que celle du

frittage par HIP (quelques heures). Cette réduction du temps de maintien aux hautes températures évite la croissance des grains (Nicula 2008).

Un mélange de poudres est placé à l'intérieur d'un container cylindrique en graphite ( $\phi = 10$  ou  $34$  mm) (Fig. II.1). Celui-ci est fermé par deux pistons également en graphite et du papier graphite tapisse le container ainsi que les pistons afin de les isoler de la poudre. Cette dernière est chauffée en faisant passer un fort courant électrique (jusqu'à  $5000$  A sous une tension  $15$  V) dans la poudre et/ou le container. Simultanément, une pression uniaxiale est appliquée pour consolider et densifier la poudre. L'utilisation de containers en graphite limite généralement la pression mécanique maximale à environ une centaine de MPa.

L'insertion d'un thermocouple dans la poudre constitue une procédure destructive. Ainsi, la température de régulation est mesurée sur la partie extérieure du container en graphite avec un pyromètre. L'une des limitations du SPS réside dans le contrôle de la température dans la poudre au cours de la compaction et a fait l'objet de plusieurs études (Yucheng 2002; Vanmeensel 2005; Molénat 2010). Ces dernières permettent de dresser les caractéristiques suivantes :

- Plus le volume de la poudre est important et plus la température est inhomogène dans la poudre.
- La température au centre de la poudre est plus élevée que celle mesurée par le pyromètre et cette différence est d'autant plus faible que la conductivité de la poudre est importante et que la température de frittage est faible ( $< 900$  K).

Dans cette étude, des alliages  $\omega$  ont été synthétisés à partir de poudres d'Al et de phase i à  $873$  K. Si la température de régulation est  $873$  K, des températures supérieures à la température de fusion de l'Al ( $933$  K) ont pu être atteintes localement dans le mélange de poudres.

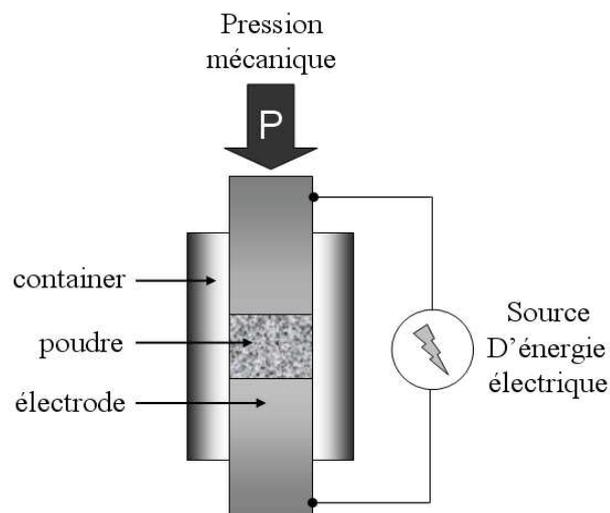


Fig. II.1 Représentation schématique d'un dispositif SPS (Spark Plasma Sintering).

### II.1.4 Préparation des échantillons

#### *a - Découpes*

Les composites obtenus par HIP sont extraits de leur container en acier par usinage au tour. La mise en forme d'éprouvettes de compression (2,5 mm × 2,5 mm × 6 mm) est réalisée par découpe à la scie à fil diamanté ou par électroérosion. Les coupes à la scie à fil sont beaucoup plus longues (2 à 4 h pour une surface de 1 cm<sup>2</sup>) que celles réalisées par électroérosion (30 à 45 min pour 1 cm<sup>2</sup>).

Pour la phase  $\omega$ , les coupes réalisées à la scie à fil sont encore plus longues (6 à 8 h pour 1 cm<sup>2</sup>), tandis que celles effectuées par électroérosion durent environ 1 h pour une même surface. Par conséquent, la mise en forme d'éprouvettes de compression (2 mm × 2 mm × 4 mm) et de barreaux de frottement intérieur (25 mm × 4 mm × 1,2 mm) à partir des alliages  $\omega$  obtenus par SPS, a été effectuée par électroérosion.

Les faces de compression sont polies mécaniquement pour assurer un défaut de parallélisme inférieur à 1° et les dimensions finales des échantillons sont mesurées au millièème de mm à l'aide d'un projecteur de profil.

#### *b - Préparation des surfaces et de lames minces*

Les matériaux sont polis mécaniquement à l'aide de disques de SiC de granulométrie 1200 à 4000. Un polissage de finition a été réalisé sur un drap *STRUERS* avec de la suspension diamantée de diamètre ¼ µm.

Les lames minces pour la microscopie électronique en transmission sont obtenues de la façon suivante :

- les éprouvettes de compression sont découpées en lames minces de 300 µm d'épaisseur, à 45° de l'axe de compression avec une scie à fil diamanté,
- les lames minces sont polies mécaniquement jusqu'à 20 µm, par le procédé décrit ci-dessus,
- après avoir collé l'échantillon sur une grille de microscopie en Cu ou en Mo, les lames sont amincies par bombardement ionique. L'appareillage utilisé est un amincisseur de marque Gatan® « Precision Ion Polishing System » comportant un double canon et un porte-lame tournant qui améliore la régularité de l'amincissement. L'angle d'incidence est de ± 8° par rapport au plan de la lame et la tension d'accélération des canons est fixée à 2,5 kV jusqu'au premier trou visible (~ une dizaine d'heures) à la binoculaire. L'amincissement final est effectué sous un angle d'incidence de ± 4° pendant 1 h.

## II.2 Caractérisations structurales

### II.2.1 Mesures de masse volumique et de taux de porosité

Les matériaux obtenus par MP présentent usuellement une porosité résiduelle qui influence les propriétés mécaniques (Fougere 1995; Yoshimura 2007). Dans cette partie, nous allons décrire les différentes méthodes utilisées pour mesurer le taux de porosité des compacts frittés.

#### II.2.1.1 Notations

- $\rho_s$  est la masse volumique théorique du solide. Lorsqu'on la mesure, la masse volumique des compacts frittés ne coïncide en général pas avec  $\rho_s$  car les compacts peuvent contenir des pores. On distingue deux types de porosité :
  - la porosité ouverte ( $Po$ ) correspondant à des pores débouchant en surface,
  - la porosité fermée ( $Pf$ ) illustrées sur la Fig. II.2.
- $V_a$  est le volume apparent correspondant au volume géométrique dans lequel est inscrit le compact (Fig. II.2) et est défini par :

$$V_a = V_s + V_{Po} + V_{Pf}, \quad \text{II.1}$$

- $V_s$  est le volume du solide (sans les pores),  $V_{Po}$  le volume des pores ouverts et  $V_{Pf}$  le volume des pores fermés.
- $\rho_a$  est la masse volumique apparente associée à  $V_a$  :

$$\rho_a = \frac{m_{éch}}{V_a}, \quad \text{II.2}$$

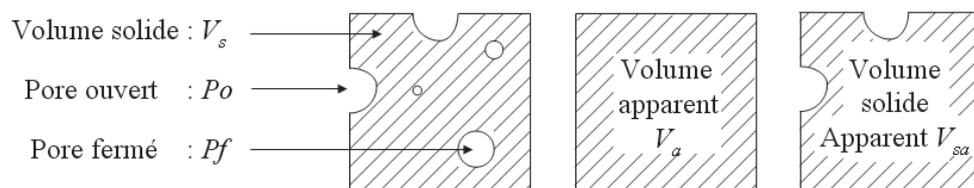


Fig. II.2 Schéma illustrant les porosités ouvertes et fermées.

où  $m_{éch}$  correspond à la masse du compact fritté.

Par définition (équation II.1),  $V_a \geq V_s$  et  $\rho_a \leq \rho_s$ . L'égalité  $\rho_a = \rho_s$  est réalisée lors d'une densification totale pour laquelle toute la porosité est éliminée.

- $P_{tot}$ , le taux de porosité totale est défini par :

$$P_{tot} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}. \quad \text{II.3}$$

- $V_{sa}$ , le volume solide apparent, (Fig. II.2) est défini par le volume contenu à l'intérieur des surfaces libres des compacts frittés (incluant les pores fermés s'ils existent) :

$$V_{sa} = V_s + V_{Pf}. \quad \text{II.4}$$

Par conséquent,  $V_a \geq V_{sa} \geq V_s$  et la masse volumique correspondante  $\rho_{sa}$  :

$$\rho_{sa} = \frac{m_{éch}}{V_{sa}}, \quad \text{II.5}$$

prend uniquement en compte la porosité fermée avec  $\rho_a \leq \rho_{sa} \leq \rho_s$  et où  $m_{éch}$  est la masse du compact fritté.

- $P_f$ , le taux de porosité fermée (en considérant  $V_{Po} = 0$ ) est alors :

$$P_f = 1 - \frac{\rho_{sa}}{\rho_s}. \quad \text{II.6}$$

### II.2.1.2 Mesure de taux de porosité

#### a - Pycnométrie mercure

Il consiste à immerger totalement dans un liquide le compact fritté puis à mesurer le volume de liquide déplacé. Pour que le volume de liquide déplacé corresponde au volume apparent  $V_a$  du compact fritté, le liquide employé ne doit pas s'introduire dans les pores ouverts, il doit donc être non mouillant et ne doit pas dissoudre le compact fritté. Le mercure liquide est généralement employé car il présente une forte tension superficielle  $\gamma_{Hg} = 0,48 \text{ N/m}$  et une masse volumique élevée.

La masse de mercure déplacée,  $m_{Hg \text{ déplacé}}$  permet de déterminer le volume apparent du compact fritté :

$$V_a = \frac{m_{\text{Hg déplacé}}}{\rho_{\text{Hg}}},$$

où  $\rho_{\text{Hg}}$  correspond à la masse volumique du mercure.  $m_{\text{éch}}$  permet alors de déduire la masse volumique apparente :  $\rho_a = m_{\text{éch}} / V_a$  et le taux de porosité totale (voir formule II.3).

Le pycnomètre à mercure est constitué d'un récipient en verre de forme cylindrique et d'un capuchon muni d'un capillaire. Pour déterminer le taux de porosité totale  $P_{\text{tot}}$ , il est nécessaire de peser :

- $m_{\text{éch}}$  : masse de l'échantillon,
- $m_{\text{Hg}}$  : masse du pycnomètre rempli de mercure (Hg),
- $m_{\text{éch-Hg}}$  : masse du pycnomètre contenant le compact fritté et le mercure.

De ces pesées, nous déduisons la masse volumique apparente du compact fritté :

$$\rho_a = \frac{m_{\text{éch}}}{V_{\text{éch}}} = \rho_{\text{Hg}} \frac{m_{\text{éch}}}{m_{\text{Hg déplacé}}} = \rho_{\text{Hg}} \frac{m_{\text{éch}}}{m_{\text{Hg}} - (m_{\text{éch-Hg}} - m_{\text{éch}})}, \quad \text{II.7}$$

ainsi que le taux de porosité totale :  $P_{\text{tot}} = 1 - \rho_a / \rho_s$ .

$m_{\text{éch-Hg}}$  est généralement sous estimé. En effet, le compact fritté immergé dans le mercure vient irrémédiablement se coller aux parois du pycnomètre, formant ainsi une bulle d'air entre le compact fritté et les parois. Par conséquent,  $\rho_a$  est sous-estimée,  $P_{\text{tot}}$  surestimé et leurs barres d'erreur sont dissymétriques, respectivement  $\rho_a \begin{smallmatrix} +1,5\% \\ -1\% \end{smallmatrix}$  et  $P_{\text{tot}} \begin{smallmatrix} +2\% \\ -3\% \end{smallmatrix}$  (voir formule II.7).

### b - Pycnométrie Hélium

Il s'agit ici de mesurer le volume solide apparent  $V_{sa}$  en utilisant un gaz qui remplit la porosité ouverte du compact fritté.  $V_{sa}$  est déterminé par la mesure d'une différence de pression après détente dans une cellule d'expansion. La mesure de la masse  $m_{\text{éch}}$  du compact fritté (voir formule II.4), permet de calculer la masse volumique  $\rho_{sa}$  (formule II.5) de laquelle on déduit le taux de porosité fermée  $P_f$ .

La température ambiante doit être constante au cours de l'expérience pour avoir une bonne reproductibilité des résultats. L'incertitude sur  $V_{sa}$ , de l'ordre de 0,2 %, correspond à l'écart type déterminé à partir de 20 mesures successives.

### II.2.1.3 Masses volumiques calculées

#### - Phase $\omega$

Pour calculer la masse volumique de la phase  $\omega$  notée  $\rho_{calc,\omega}$ , il est nécessaire de connaître le volume de la maille élémentaire  $V_{me}$  et sa masse  $m_{me}$ .  $V_{me}$  est calculé à partir des paramètres de maille  $a$  et  $c$  obtenus par diffraction des RX (voir paragraphe II.2.4.1). Bown et Brown ont établi que la maille élémentaire contient 4 groupes  $Al_7Cu_2Fe$  (Bown 1956). La masse volumique  $\rho_{calc,\omega}$  est calculée suivant :

$$\rho_{calc,\omega} = \frac{m_{me}}{V_{me}} = \frac{4 (7 M_{Al} + 2 M_{Cu} + M_{Fe})}{N_A a c^2}, \quad \text{II.8}$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro  $M_{Al}$ ,  $M_{Cu}$  and  $M_{Fe}$  sont respectivement les masses molaires des éléments Al, Cu et Fe.

Dans le cas où la composition de la phase  $\omega$  n'est pas stœchiométrique comme par exemple  $Al_{7+x+y}Cu_{2-x}Fe_{1-y}$  et en supposant qu'il y ait substitution des atomes de Fe et Cu par des atomes d'Al, la masse volumique est :

$$\rho_{calc,\omega} = \frac{4 ((7 + x + y) M_{Al} + (2 - x) M_{Cu} + (1 - y)M_{Fe})}{N_A a c^2}. \quad \text{II.9}$$

#### - Composite

Considérons un composite à matrice Al renforcée par une fraction volumique  $V_f$  en particules de renfort  $r$ . La masse volumique du composite est :

$$\rho_{calc} = V_f \rho_r + (1 - V_f) \rho_{Al}, \quad \text{II.10}$$

où  $\rho_{Al}$  et  $\rho_r$  sont les masses volumiques respectives de Al et du renfort.

## II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de la surface des compacts frittés a été réalisée au microscope électronique à balayage *JEOL 5600LV* équipé d'un système d'analyse chimique (EDX-Energy Dispersive X-rays), utilisant le logiciel *Link Isis-Oxford*. Les images et les analyses EDX sont réalisées à une tension d'accélération de 20 kV.

La sonde électronique d'un MEB affecte un volume appelé « poire d'interaction ». Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant entre autre l'émission :

- d'électrons secondaires, sensibles aux contrastes topographique et cristallographique, qui proviennent d'une profondeur inférieure à 5 nm.
- d'électrons rétrodiffusés, sensibles aux contrastes chimique et cristallographique et provenant d'environ 1  $\mu\text{m}$  de profondeur.
- de rayons X, émis par fluorescence.
- d'électrons Auger

La spectroscopie de dispersion d'énergie des RX (EDX) permet de faire une analyse quantitative des compositions chimiques des différentes phases présentes dans l'échantillon. La résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micromètre avec une profondeur de pénétration de 1,4  $\mu\text{m}$  pour la phase i, 1,6  $\mu\text{m}$  pour la phase  $\omega$  et 2,5  $\mu\text{m}$  pour Al. Ces valeurs ont été calculées à partir de la relation empirique fournie avec le logiciel d'analyse développé par la société *Oxford Instruments* (valable sur une plage de 0,01 à 3 MeV) :

$$p = \frac{4120}{\rho} E^{(1,265-0,0954 \ln(E))}, \quad \text{II.11}$$

où  $p$  est la profondeur de pénétration des électrons incidents,  $E$  l'énergie des électrons incidents exprimées en MeV et  $\rho$  la masse volumique du matériau exprimé en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

L'incertitude expérimentale sur une mesure locale de la composition par EDX est de l'ordre de 1%. En pratique, les compositions déterminées par EDX sont moyennées sur une vingtaine de mesures.

Un logiciel de traitement d'image, *ImageJ*, a été utilisé pour déterminer la fraction surfacique en particules de renfort des composites à partir d'images de MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés. On sait qu'il y a équivalence entre la fraction surfacique et la fraction volumique (cas d'un matériau isotrope).

### II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations en microscopie conventionnelle ont été réalisées avec des microscopes : *JEOL 200CX*, *JEOL 2200FS* et *Philips CM20* muni d'un détecteur EDX, fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV et en utilisant des porte - échantillons « double tilt ».

#### II.2.3.1 Faisceau parallèle

En microscopie conventionnelle (faisceau parallèle), un diaphragme placé au niveau du plan focal de la lentille objectif permet de sélectionner soit le faisceau transmis (champ clair), soit un faisceau diffracté (champ sombre). Alors qu'en champ clair, seul le faisceau transmis participe à la formation de l'image, en champ sombre on utilise uniquement un des faisceaux diffractés par la structure cristalline pour former l'image. L'imagerie en champ clair a été utilisée pour étudier la taille des grains et celle en champ sombre a permis de déterminer la répartition et la taille des particules de renfort dans les matériaux composites. Pour l'étude des dislocations, les observations ont été réalisées en conditions à deux ondes en faisceau faible.

#### II.2.3.2 Diffraction en faisceau convergent à grand angle (LACBED)

Cette technique, employée sur le microscope *JEOL 2200 FS*, utilise un faisceau incident convergent. La zone diffractante, de l'ordre de 2 à 50 nm, est directement déterminée par la taille de ce faisceau. Le cliché de diffraction est observé dans le plan focal image et est constitué de disques dont le diamètre est déterminé par l'angle de convergence du faisceau. La diffraction de Bragg sur des familles de plans *hkl* donne lieu à la formation de lignes à l'intérieur des disques, lignes de défaut d'électrons dans le disque transmis et d'excès d'électrons dans les disques diffractés.

L'augmentation de l'angle de convergence permet d'obtenir des disques plus grands et donc d'observer plus de lignes de Bragg mais trouve sa limitation lorsque les disques se chevauchent (Kossel). La technique de diffraction en faisceau convergent à grand angle (ou LACBED pour Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction) a été développée par Tanaka (Tanaka 1980), pour dépasser cette limite. En LACBED, l'échantillon est éloigné de sa position eucentrique (plan objet). Il est alors possible d'isoler le disque transmis (ou un disque diffracté) à l'aide du diaphragme de sélection d'aire. Dans cette technique défocalisée, chaque zone de l'échantillon reçoit un faisceau électronique élémentaire possédant une incidence particulière.

### II.2.3.3 Caractérisation des dislocations

Durant cette étude, nous avons cherché à caractériser les vecteurs de Burgers  $\vec{b}$  des dislocations d'échantillons de phase  $\omega$  déformés en utilisant deux méthodes : la première consiste à appliquer le critère d'extinction en microscopie en deux ondes et la deuxième est la diffraction en faisceau convergent à grand angle (LACBED).

- 1) Le contraste d'une dislocation provient de la distorsion du réseau cristallin qui entraîne localement une variation des conditions de Bragg. Une dislocation est caractérisée par son champ de déplacement  $\vec{R}$  qui crée un déphasage  $2\pi \times \vec{g} \cdot \vec{R}$  du faisceau diffracté, où  $\vec{g}$  est le vecteur de diffraction. Dans le cas général d'une dislocation mixte le vecteur de Burgers est  $\vec{b} = \vec{b}_v + \vec{b}_c$ , où  $\vec{b}_v$  et  $\vec{b}_c$  sont respectivement les composantes vis et coin. Le vecteur déplacement a deux composantes, une proportionnelle à  $\vec{b}$ , l'autre proportionnelle à  $\vec{b} \wedge \vec{u}$  où  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire représentant la direction de la ligne de la dislocation. La condition d'extinction de contraste totale est  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  et  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$ . Pour une dislocation vis, l'extinction du contraste est obtenue pour  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ . Deux conditions d'extinction indépendantes sont nécessaires et suffisantes pour déterminer  $\vec{b}$ . Dans le cas de dislocations coins, lorsque  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , la dislocation coin présente un contraste résiduel.
- 2) En LACBED, l'image de la zone illuminée (shadow image) est superposée au cliché de diffraction (cliché de ligne) et permet donc d'obtenir simultanément des informations sur l'espace direct et l'espace réciproque (Morniroli 1998). Quand une dislocation croise une ligne de Bragg, celle-ci se sépare en un système de franges dont le nombre est égal à  $n = \vec{g} \cdot \vec{b}$  (Cherns 1986). Pour déterminer  $\vec{b}$ , la dislocation doit être placée sur trois lignes de Bragg linéairement indépendantes. L'identification de  $\vec{b}$ , à partir de clichés LACBED, nécessite l'obtention de systèmes de franges dont la qualité du contraste doit être suffisante pour compter avec sûreté le nombre  $n$  d'interfranges. Les principales difficultés interviennent lorsque :
  - la dislocation est proche d'un joint de grain,
  - le champ de déformation de la dislocation analysée chevauche celui d'une dislocation voisine.

Ainsi, pour éviter toute confusion d'interprétation des clichés, les dislocations doivent être longues et isolées.

### II.2.3.4 Analyses chimiques par EDX

Un analyseur EDX couplé au microscope *Philips CM20* a été utilisé pour réaliser des analyses chimiques, menées dans le cadre d'une collaboration avec X. Milhet de l'Ecole Nationale Supérieure en Mécanique et Aérotechnique. La taille de la sonde utilisée est  $\sim 100$  nm. Les analyses sont réalisées à un grandissement 44000, avec un temps de comptage de 5 min et un taux de temps morts compris entre 11 et 13 %. En incidence normale, le volume sondé de la lame mince est trop faible pour que le signal EDX soit suffisant. Pour augmenter le volume sondé, l'échantillon est incliné de  $18^\circ$  sur l'axe de Tilt X.

## II.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur un diffractomètre *Brucker D8*. Le tube à RX du diffractomètre est constitué d'une anticathode de cuivre émettant les longueurs d'onde Cu  $K\alpha_1 = 0,15406$  nm et  $K\alpha_2 = 0,15444$  nm.

A partir des diffractogrammes, nous avons cherché à :

- identifier les phases cristallines et quasicristallines des matériaux synthétisés,
- déterminer les paramètres de maille des phases constituant les matériaux (Al, phases i et  $\omega$ ),
- déterminer et comparer les contraintes résiduelles  $\sigma_{C R}$  dans la matrice Al des composites bruts d'élaboration,
- détecter une éventuelle anisotropie de contraintes résiduelles dans un même composite.

Les contraintes  $\sigma_{hkl}$  dans la matrice Al sont reliées aux déformations  $\varepsilon_{hkl}$  du réseau cristallin par la loi de Hooke :

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} E_{hkl}, \quad \text{II.12}$$

où  $E_{hkl}$  est le module d'Young associé à la direction perpendiculaire aux plans  $hkl$ .

Pour avoir une vision plus macroscopique des contraintes résiduelles dans la matrice Al, celles-ci sont moyennées sur toutes les orientations cristallographiques  $hkl$  et calculées à partir de :

$$\sigma_{C R} = \varepsilon E, \quad \text{II.13}$$

où  $E$  correspond au module d'Young de Al.  $\varepsilon$  est calculée à partir du paramètre de maille  $a$  de la matrice Al par :

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad \text{II.14}$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille de référence de Al, c'est-à-dire libre de contrainte, déterminé après recuit de la poudre d'Al utilisée pour l'élaboration du composite.

La résolution  $\Delta\sigma_{CR}$  sur les contraintes résiduelles dépend de l'incertitude sur  $E$  et de l'incertitude relative sur les paramètres de maille  $\Delta a / a_0$  :

$$\Delta\sigma_{CR} = E \left[ \frac{\Delta a}{a_0} + \frac{a \Delta a_0}{(a_0)^2} \right] + \varepsilon \Delta E \approx E \frac{2 \Delta a}{a_0} + \varepsilon \Delta E .$$

Pour Al,  $E = 70 \pm 1$  GPa et  $0 < \varepsilon < 0,2$  %, le terme  $\varepsilon \Delta E$  est au maximum 2 MPa. Une résolution de 10 MPa sur les contraintes résiduelles dans la matrice ( $E 2 \Delta a / a_0 = 8$  MPa) nécessite ainsi une précision sur les paramètres de maille de 0,006 %.

Pour la phase  $\omega$  et la phase i, le module d'Young est de l'ordre de 170 GPa. Une résolution de 10 MPa sur les contraintes résiduelles nécessite alors une précision sur les paramètres de maille de l'ordre de 0,002 % pour les particules de renfort.

L'analyse Rietveld est une méthode bien connue pour déterminer des paramètres de maille à partir de diffractogrammes de RX. Néanmoins, nous avons préféré utiliser une autre méthode pour plusieurs raisons :

- L'analyse Rietveld est difficilement applicable aux quasicristaux (Ishimasa 2004).
- Elle nécessite une acquisition en continu sur l'ensemble de la plage angulaire tandis que pour la méthode présentée dans ce chapitre, des acquisitions discontinues peuvent être effectuées sur des plages angulaires situées autour des pics de diffraction. La durée d'acquisition d'un diffractogramme pour une analyse Rietveld est ainsi beaucoup plus longue que celle de la méthode présentée ici.
- La méthode présentée dans ce chapitre est simple et fait intervenir beaucoup moins de paramètres ajustables que l'analyse Rietveld (Lutterotti 2002).

Dans la suite, le principe, basé sur la méthode des moindres carrés permettant de déterminer des paramètres de maille à partir des distances inter-réticulaires expérimentales, sera présenté. La principale source d'erreur provenant du dispositif expérimental, un goniomètre en configuration dite de Bragg-Brentano, correspond au positionnement en hauteur  $z$  de l'échantillon dans le diffractomètre. Ce dernier provoque un décalage des pics de diffraction et implique des erreurs sur les paramètres de maille ajustés. Pour tenir compte de  $z$ , celui-ci a été ajusté en plus des paramètres de maille. Cette source d'erreur et sa correction sont exposées en annexe. Enfin, les calculs d'incertitudes et donc la précision sur les paramètres de maille seront développés.

### II.2.4.1 Détermination de paramètres de maille

#### *a - Détermination expérimentale des distances inter-réticulaires $d_{exp}$*

Considérons la DRX par les plans ( $hkl$ ) d'une structure cristalline. L'angle d'incidence des RX sur ces plans est  $\theta$ , les interférences entre les ondes diffractées sont constructives et donnent lieu à une intensité dans la direction  $\theta$ , si  $\theta$  vérifie la loi de Bragg :

$$2 d_{exp} \sin \theta = n \lambda, \quad \text{II.15}$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $d_{exp}$  la distance inter-réticulaire entre les plans ( $hkl$ ) à déterminer et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de RX

La diffraction des radiations  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  du Cu sur chaque famille de plan ( $hkl$ ) engendre l'apparition de deux pics de diffraction. L'intensité de chaque doublet de pics de diffraction a été ajustée par une somme de fonctions Pseudo-Voigt avec le logiciel *Profile Plus* pour déterminer la position du pic de diffraction sur le goniomètre  $2\theta_{gonio}$  correspondant à la radiation  $K\alpha_1$ .

Les doublets des différents pics de diffraction ont été ajustés indépendamment les uns des autres. Ainsi, le rapport entre les intensités des pics de diffraction correspondant à des réflexions sur des plans  $hkl$  différents n'est pas pris en compte dans la présente étude.

Pour les quasicristaux, bien que leur structure ne soit pas périodique, il est possible de définir des distances inter-réticulaires. D'après Cahn et col. (Cahn 1986), les quasicristaux i-Al-Cu-Fe peuvent être décrits comme des structures périodiques, cubiques à faces centrées (CFC) à 6 dimensions de paramètre de maille hexadimensionnel  $a_{6D}$ . La notation à deux indices ( $N$ ,  $M$ ) proposée par Cahn et col. a été utilisée pour indexer les pics de diffraction de la phase quasicristalline i-Al-Cu-Fe.

***b - Relation entre les paramètres de mailles et les distances inter-réticulaires :  $d_c$***

La relation la plus générale, cas d'un cristal triclinique ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ), entre la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , les indices  $hkl$  et les paramètres de maille du réseau réciproque  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$  est exprimée selon la relation :

$$h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* = \frac{1}{d_{hkl}^2}, \quad \text{II.16}$$

L'équation II.16 se simplifie pour Al ( $a^* = b^* = c^*$ ), la phase i-Al-Cu-Fe ( $a^* = b^* = c^*$ ) et la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe ( $a^* = b^* \neq c^*$ ) pour lesquelles  $\cos \alpha^* = \cos \beta^* = \cos \gamma^* = 0$ . Ces relations sont données dans le Tab. II.1.

	Al	i-Al <sub>63,6</sub> Cu <sub>24,0</sub> Fe <sub>12,4</sub>	$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe
Structure	CFC ( $Fm\bar{3}m$ )	CFC à 6D ( $F\bar{5}32/m$ )	Quadratique ( $P4/mnc$ )
Paramètre(s) de maille	$a$	$a_{6D}$	$a, c$
Distances inter-réticulaires	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$d_{N,M} = a_{6D} \sqrt{\frac{2(2 + \tau)}{N + \tau M}}$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}$

Tab. II.1 Formules reliant la distance inter-réticulaire aux indices des plans et aux paramètres de réseau ( $\tau$  est le nombre d'or).

### *c - Détermination de paramètres de maille*

La méthode des moindres carrés a été employée pour calculer les paramètres de maille. Les résidus  $r$  sont définis comme les écarts entre les distances inter-réticulaires expérimentales  $d_{exp}$  et les distances calculées  $d_c$  :

$$d_{exp} - d_c = r . \quad \text{II.17}$$

Les valeurs  $d_c$  sont calculées à partir des équations du Tab. II.1 en utilisant des valeurs arbitraires des paramètres de maille comme valeurs initiales. Les paramètres de maille sont ajustés de telle manière que la somme des résidus au carré sur les différentes  $d_{exp}$  mesurées soit minimale. L'ajustement des paramètres de maille est affiné en effectuant une pondération liée aux incertitudes expérimentales. Dans ce cas, la somme à minimiser s'écrit :

$$\chi^2 = \Sigma \left( \frac{d_{exp} - d_c}{\Delta d_{exp}} \right)^2, \quad \text{II.18}$$

avec

$$\Delta d_{exp} = \frac{\lambda}{2} \cos \theta \Delta \theta, \quad \text{II.19}$$

où  $\Delta \theta$  est l'incertitude sur la position du pic de diffraction analysé.

$$\Delta \theta = \Delta \theta_m + \Delta \theta_d, \quad \text{II.20}$$

où  $\Delta \theta_m$  est l'incertitude liée à l'ajustement du doublet de pics de diffraction par une somme de fonctions Pseudo Voigt et  $\Delta \theta_d$  est celle liée au positionnement  $\Delta z$  de l'échantillon (voir Annexe 1).

#### **II.2.4.2 Calculs d'incertitudes**

L'objet de cette partie est d'estimer la précision avec laquelle sont déterminés les paramètres de maille. Pour cela, deux approches différentes des calculs d'incertitudes seront présentées. L'une est issue des travaux de Main et Woolfson (Main 1963) tandis que l'autre provient de la méthode de moindres carrés.

*a - Main et Woolfson*

Chaque paramètre de maille est calculé à partir des valeurs  $d_{exp}$  obtenues à partir des diffractogrammes de RX. Par conséquent, on peut écrire :

$$a = f(d_1, d_2, \dots, d_n). \quad \text{II.21}$$

Sous réserve qu'il y ait suffisamment de réflexions utilisées, l'incertitude sur le paramètre de maille ajusté  $\Delta_a$  est (Main 1963) :

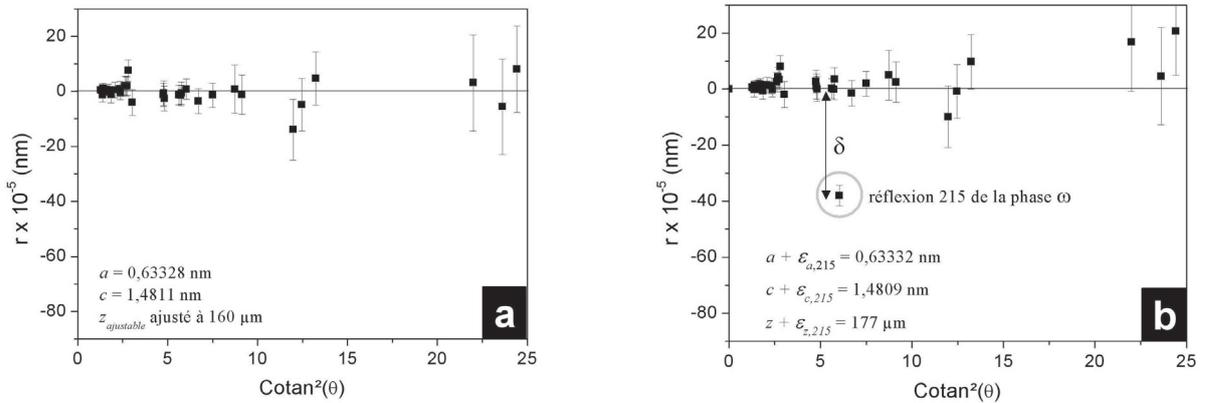
$$\Delta_a^2 = \left( \frac{\partial f}{\partial d_1} \right)^2 \Delta_1^2 + \left( \frac{\partial f}{\partial d_2} \right)^2 \Delta_2^2 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial d_n} \right)^2 \Delta_n^2, \quad \text{II.22}$$

où  $\Delta_i^2 = (\Delta d_{exp})_i^2$  est l'incertitude sur les  $d_{exp}$  calculées à partir de la relation II.19 et  $\partial f / \partial d_i$  sont les dérivées partielles de  $f$  par rapport à  $d_i$ . Ces dernières sont évaluées successivement en modifiant la valeur de  $d_i$  à  $d_i + \delta$ . Lorsque la valeur  $\delta / d_i$  est comprise entre 0,001 et 1 %, les valeurs des incertitudes calculées sont stables. En dehors de l'intervalle, les valeurs des incertitudes divergent. Après application de la méthode des moindres carrés, le paramètre de maille ajusté  $a$  est modifié en  $a + \varepsilon_{a,i}$  (un exemple pour la distance inter-réticulaire  $d_{215}$  est donné en Fig. II.3 a) et b) et :

$$\varepsilon_i = \left( \frac{\partial f}{\partial d_i} \right) \delta,$$

où

$$\left( \frac{\partial f}{\partial d_i} \right) = \frac{\varepsilon_{a,i}}{\delta}. \quad \text{II.23}$$



**Fig. II.3** a) Résidus correspondant à l'ajustement des paramètres de maille de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. b) Résidus après modification de la valeur  $d_{215}$  à  $d_{215} + \delta$

Par ces calculs, les incertitudes sur les paramètres ajustés de la phase  $\omega$  correspondant à la Fig. II.3 a) sont  $a = 0,63328 \pm 0,00006$  nm et  $c = 1,4811 \pm 0,0002$  nm.

### *b - Variation du $\chi^2$ près du minimum*

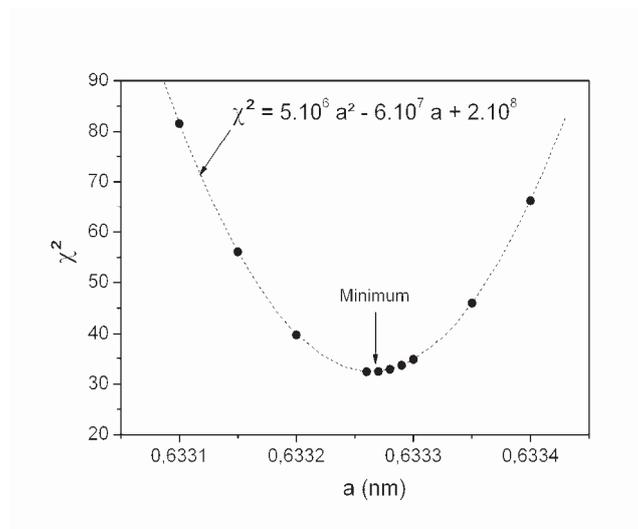
La seconde approche du calcul d'incertitudes est liée à la variation du  $\chi^2$  près du minimum et est donnée par Bevington (Bevington 2003) :

$$\chi^2 = \frac{(a - a')^2}{\Delta_a^2} + C, \quad \text{II.24}$$

où  $a'$  est la valeur de  $a$  qui minimise le  $\chi^2$ ,  $\Delta_a$  est l'incertitude sur  $a'$  et  $C$  est une constante. Par conséquent, quand  $a - a' = \Delta_a$ ,  $\chi^2$  augmente d'une unité. La Fig. II.4, montre l'évolution parabolique de  $\chi^2$  en fonction d'un seul des paramètres ajustables  $a$ , autour du minimum. L'équation donnée sur la Fig. II.4 représente la fonction  $\chi^2$  en pointillés.

De la Fig. II.4, on déduit

$$\Delta_a = \sqrt{2 \left( \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a^2} \right)^{-1}} = 0,00006 \text{ nm.}$$



**Fig. II.4**  $\chi^2$  en fonction d'un seul des paramètres ajustables :  $a$  de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, autour du minimum.

Cette valeur est exactement la même que celle évaluée par le calcul d'incertitude de Main et Woolfson, mais les valeurs des incertitudes pour un même paramètre de maille peuvent parfois différer si le nombre de pics exploitables n'est pas suffisant ( $\sim$  inférieur à 6). Dans ce cas, les incertitudes calculées à partir de l'approche de Main et Woolfson sont systématiquement supérieures à celles issues de l'approche à partir du  $\chi^2$ . L'incertitude étant un majorant, l'approche de Main et Woolfson a été préférée. Néanmoins, l'approche du calcul d'incertitude à partir du  $\chi^2$  est beaucoup plus simple à mettre en œuvre.

Nous avons vu à travers l'exemple de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe que les paramètres de maille pouvaient être déterminés à 0,001 % près, de manière très simple à partir de diffractogrammes « $\theta - 2\theta$ », en ajustant peu de paramètres (paramètres de maille et hauteur  $z$  de l'échantillon). La phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe possède une structure quadratique qui présente de nombreux pics de diffraction. La statistique dans l'exemple choisi est donc importante. Pour les structures cubiques à faces centrées telles que Al, les diffractogrammes de RX présentent sept fois moins de pics de diffraction que la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe dans la gamme  $20^\circ < \theta < 80^\circ$ . Ainsi, pour obtenir des précisions similaires pour Al et la phase  $\omega$ , il est nécessaire d'acquérir plusieurs spectres pour Al.

## II.2.5 Diffraction des neutrons

Des essais de compression *in situ* sous diffraction neutronique de composites Al/ $\omega$ (823 K) nous ont permis de suivre l'évolution des déformations élastiques de la matrice Al et du renfort  $\omega$  avec la contrainte appliquée. Les neutrons présentent un pouvoir de pénétration bien supérieur aux RX. Ainsi la diffraction des neutrons est particulièrement adaptée à l'analyse des contraintes résiduelles ou appliquées. Néanmoins, les matériaux de faible densité tels que les matériaux base Al diffractent moins que les matériaux de forte densité et nécessitent des durées d'acquisition importantes.

La diffraction des neutrons a été réalisée à température ambiante durant la charge uniaxiale d'éprouvettes de compression à POLDI (Pulse OverLap Diffractometer), un diffractomètre à temps de vol de haute résolution utilisant la source de neutrons à spallation SINQ au Paul Scherrer Institut (Suisse). Dans ce diffractomètre, les neutrons, issus d'un faisceau primaire continu haché par un réseau de fente (chopper), arrivent par pulses sur l'échantillon. La particularité de ce diffractomètre par rapport à ceux à temps de vol conventionnels est qu'il y a chevauchements multiples de pulses de neutrons ce qui induit une plus grande intensité incidente et une plus grande résolution en énergie (Stuhr 2005b).

- *Dispositif de compression à vitesse imposée*

Le déplacement des mors de compression assure la mise en charge de l'éprouvette. Les essais de compression ont été menés à une vitesse nominale de déformation de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes contrainte-déformation ont été calculées en utilisant le déplacement du mors de compression mobile et le signal de la cellule de force de 10 kN attachée à celui-ci.

- *Diffractomètre POLDI*

Le faisceau de neutrons est polychromatique ( $\lambda \in [0,11 - 0,5] \text{ nm}$ ). Le guide de neutrons acheminant ces derniers vers l'éprouvette de compression élimine les longueurs d'onde inférieures à 0,11 nm. Deux fentes de largeur ajustable permettent de régler le volume sondé de l'éprouvette de compression : ce volume a été réglé à  $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  dans la présente étude. L'angle entre l'axe de compression et le faisceau incident est fixé à  $\theta = 45^\circ$ . Un détecteur unidimensionnel est positionné à environ 2 m de l'échantillon et à un angle  $2\theta = 90^\circ$  tout en couvrant une plage angulaire en  $2\theta$  de  $30^\circ$  ( $90^\circ \pm 15^\circ$ ). Dans cette configuration, les neutrons diffractent sur les plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe de compression, permettant ainsi les mesures des déformations axiales du réseau (Fig. II.5). Selon la loi de Bragg, les longueurs d'onde diffractées sont directement proportionnelles aux distances inter-réticulaires  $d_{exp}$ .

Les données brutes collectées se présentent sous forme d'un graphique 3D où l'intensité est tracée en fonction de l'angle  $\theta$  et du temps (durée d'une séquence du chopper qui est différente du temps de vol). Un graphique plus traditionnel ( $I$  en fonction de  $d$ ) est réalisé par application d'une méthode de corrélation puis ajustement par un programme des données obtenues par la méthode de corrélation (Stuhr 2005a).

A partir du graphique  $I - d$ , les intensités des pics de diffraction ont été ajustées par des fonctions gaussiennes en utilisant la méthode des moindres carrés pour déterminer les valeurs  $d_{exp}$ . Dans cette expérience, les mesures ont été faites sur les familles de plan  $\{111\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$  de l'Al et sur les familles  $\{214\}$  et  $\{215\}$  de la phase  $\omega$ . Pour chaque pic de diffraction, les déformations du réseau sont calculées avec :

$$\epsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0}, \quad \text{II.25}$$

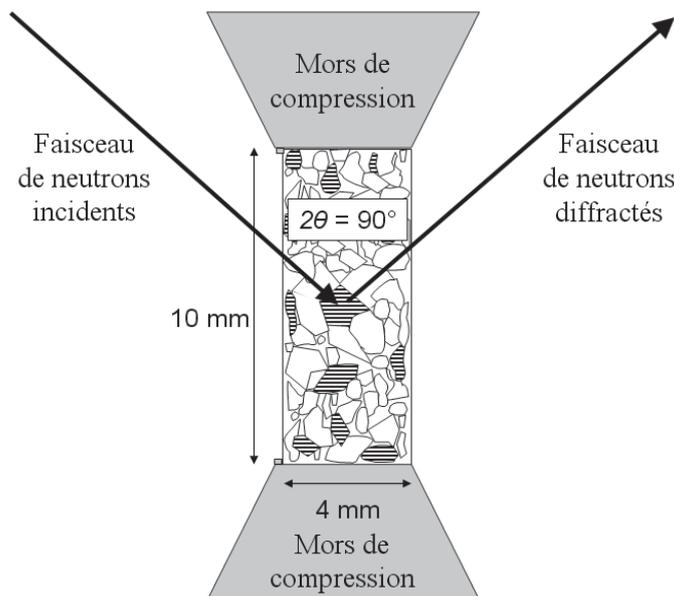
où  $d_{hkl}^0$  et  $d_{hkl}$  sont respectivement les positions dans l'état pré-chargé de référence et dans l'état chargé.

Deux composites Al/ $\omega$ (823 K) provenant de deux tirages ont été étudiés. Les contraintes mesurées seront notées comme des valeurs négatives pour distinguer dans la suite les contraintes internes en tension de celles en compression.

Cinq spectres de diffraction de neutrons (durée d'acquisition : 8 h chacun) ont été réalisés sur le composite provenant du 1<sup>er</sup> tirage : un état de référence du composite brut d'élaboration chargé à 40 MPa et 4 états de charges croissantes (-120, -180, -240, -280 MPa).

Pour le composite provenant du 2<sup>ème</sup> tirage, douze spectres ont été réalisés : deux états de référence (16 h chacun) à faible charge -20 MPa, un état brut d'élaboration et un état déformé jusqu'à 6 % de déformation plastique, et 10 états de charges croissantes (8 h chacun) (-80, -175, -216, -230, -245, -250, -263, -300, -311, -330 MPa).

Lorsque la charge désirée est atteinte, la position du mors est fixée. Après un délai de 15 min, on considère que la contrainte appliquée à l'éprouvette de compression a relaxé et peut être considérée comme quasi-constante. Notons que pour des raisons techniques, la contrainte relaxée n'a pas pu être mesurée. La contrainte associée à un spectre de neutrons est donc celle atteinte avant relaxation. Dans le domaine élastique, la relaxation est très faible. Au-delà, l'incertitude sur la contrainte appliquée, liée à la relaxation, est estimée à 5 %.



**Fig. II.5** Schéma du dispositif expérimental sur POLDI montrant le positionnement de l'éprouvette de compression à  $2\theta = 90^\circ$ . Sur ce schéma, les neutrons dont la longueur d'onde  $\lambda$  vérifie la loi de Bragg, diffractent sur les plans cristallographiques  $hkl$  perpendiculaires à l'axe de compression. Les grains hachurés correspondent à une famille de grains diffractants, présentant la même orientation axiale.

## II.3 Propriétés mécaniques

### II.3.1 Microindentation à chaud

Les essais de microindentation ont été réalisés sous vide secondaire avec un indenteur normalisé de type Vickers pouvant travailler de la température ambiante jusqu'à 1473 K. Les spécificités sur le fonctionnement de l'appareil peuvent être trouvées dans (Giacometti 1999d). La charge appliquée est de 0,5 N et la durée de chaque indentation est de 15 s. La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_a$  a été estimée à environ  $0,1 \text{ s}^{-1}$  en considérant que la déformation produite par l'indentation est  $\sim 8 \%$  (Blau 1985) et que la descente de l'indenteur s'effectue en 1 s environ. La gamme de température sélectionnée est comprise entre 293 K et 898 K.

La pointe en diamant n'étant pas située dans la zone de chauffage, celle-ci n'est pas à la même température que l'échantillon. Avant d'indenter à une température donnée, l'indenteur est donc positionné près de la surface de l'échantillon jusqu'à atteindre la stabilisation de la température indiquée par un thermocouple. Les indentations ont été examinées par MEB et pour chaque température étudiée, un minimum de 15 indentations a été effectué. La dureté  $H_v$  est calculée par :

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2} \text{ (en kgf/mm}^2 = \text{MPa} \times 10), \quad \text{II.26}$$

où  $P$  est la charge appliquée (en kgf) et  $d$  la longueur de la diagonale de l'empreinte.

### II.3.2 Frottement intérieur

Les expériences de frottement intérieur constituent une méthode d'analyse non destructive, sensibles au mouvement, aux échelles micro et nano-métriques des défauts dans des structures cristalline ou quasi-cristalline. Ces expériences ont été menées dans le cadre d'une collaboration avec P. Gadaud de l'Ecole Nationale Supérieure en Mécanique et Aérotechnique.

### II.3.2.1 Hautes fréquences (5 kHz – 20 kHz)

Le module d'Young  $E$  a été déterminé grâce à une technique de fréquence résonnante de flexion d'un barreau sous une amplitude de déformation inférieure à  $10^{-6}$ .

Le barreau est maintenu par des fils en acier qui imposent la position des nœuds de vibration. L'excitation et la détection sont assurées par un dispositif électrostatique, qui mesure la capacité entre le barreau et l'électrode d'excitation. La fréquence fondamentale de résonance  $f$  est déterminée en réalisant un balayage de fréquences, dans la gamme 5-20 kHz (domaine de fréquences de résonance typique pour les métaux), avec un analyseur de réseau. Avec cette technique, la relation permettant de calculer le module d'Young  $E$  est :

$$E = 0,9464 \rho f^2 \frac{L^4}{h^2} T\left(\frac{h}{L}, \nu\right), \quad \text{II.27}$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $h = 1,2$  mm et  $L = 25$  mm sont respectivement l'épaisseur et la longueur du barreau et  $T\left(\frac{h}{L}, \nu\right)$  est un facteur correctif qui pour nos conditions est proche de l'unité (Spinner 1960; Spinner 1961). En effet, ce facteur varie entre 1,015 et 1,019 quand  $\nu$  varie entre 0,1 et 0,5.

L'appareillage permet également de déterminer la capacité d'amortissement du matériau étudié par la mesure de la largeur  $\Delta f$ , à -3dB de l'amplitude maximale du pic de résonance (Nowick 1972). Le frottement intérieur  $Q^{-1}$  (ou capacité d'amortissement) du barreau est donné par :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta f}{f}. \quad \text{II.28}$$

Les mesures peuvent être réalisées dans un domaine de température allant de 213 à 1473 K. Nos résultats ont été obtenus en montée lente (1 K/min) de la température ambiante jusqu'à 1000 K sous vide secondaire ( $10^{-4}$  Pa).

### II.3.2.2 Basses fréquences ( $10^{-2}$ Hz – 10 Hz)

Pour éviter les effets de dispersion métallurgique, l'échantillon analysé en basses fréquences est le même que celui utilisé pour les mesures hautes fréquences. La principale différence avec le montage hautes fréquences est que l'anélasticité peut être analysée à température constante sur des microstructures d'échantillon stables dans un large domaine de fréquences.

Le frottement intérieur  $Q^{-1}$  a été mesuré à l'aide d'une technique de torsion basses fréquences avec un niveau de déformation maximal de l'ordre de  $10^{-5}$ , sous vide secondaire. Les mesures ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de  $10^{-2}$  jusqu'à 10 Hz. L'appareil est un pendule inversé permettant de réaliser des balayages de fréquence (vibrations forcées) à température constante.

Le frottement intérieur  $Q^{-1}$  est donné par le déphasage  $\varphi$  (Fig. II.6 a) entre la contrainte sinusoidale imposée et la déformation du barreau.  $\varphi$  est déterminé par analyse de Fourier puis filtrage avec une précision de  $10^{-4}$  :

$$Q^{-1} = \tan(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}, \quad \text{II.29}$$

où  $\Delta W$  est l'énergie dissipée pendant une période  $T$ . Cette énergie correspond à l'aire de l'ellipse sur la courbe contrainte-déformation (Fig. II.6 b).  $W$  est l'énergie mécanique totale apportée au système pendant un cycle.

$$W = \frac{1}{2} \sigma_0 \varepsilon_0, \quad \text{II.30}$$

où  $\sigma_0$  est la contrainte maximale appliquée,  $\varepsilon_0$  la déformation maximale.

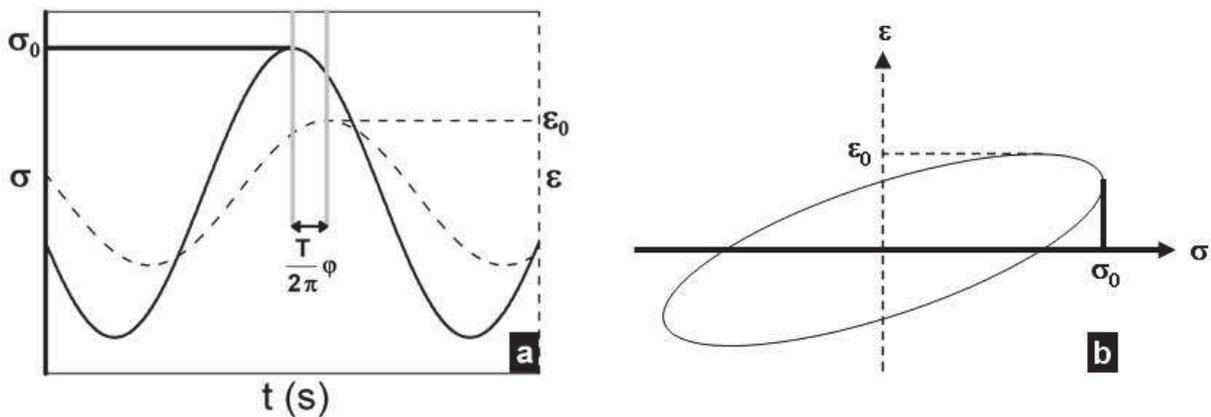


Fig. II.6 a) évolution temporelle de la contrainte et de la déformation montrant le déphasage  $\varphi$  b) courbe contrainte-déformation.

Le frottement intérieur a diverses origines. Chaque source dissipative possède une fréquence caractéristique à laquelle correspond un pic d'amortissement. Dans le régime de vibrations forcées, l'amplitude de vibration passe par un maximum lorsque la fréquence d'excitation  $f$  est égale à la fréquence de résonance de l'échantillon puis décroît de part et d'autre de cette fréquence.

Dans le cas d'une très faible intensité de relaxation, le frottement intérieur est proportionnel à (Blanter 2007) :

$$Q^{-1} \propto \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2}. \quad \text{II.31}$$

Sa représentation en fonction de  $\log(2\pi f \tau)$  se traduit par un pic symétrique de Debye centré sur  $2\pi f \tau = 1$ .

A température fixée, l'existence d'un tel pic est due à la variation de la fréquence de sollicitation. Lorsque la période de vibration est voisine du temps de relaxation, le déphasage et donc le frottement intérieur sont maximaux.

Cette technique permet de déterminer l'enthalpie d'activation des mécanismes thermiquement activés (Blanter 2007). Dans ce cas, le temps de relaxation  $\tau$  du mécanisme à la base de la relaxation, s'exprime en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{H_a / kT}, \quad \text{II.32}$$

où  $H_a$  est l'enthalpie d'activation et  $\tau_0$  une constante de temps caractéristique dite constante de relaxation. Ainsi, le tracé de  $\ln f$  en fonction de  $1/T$  est une droite dont la pente est proportionnelle à  $H_a$  et dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer  $\tau_0$ .

La loi d'Arrhenius traduit la linéarité entre  $2\pi f \tau$  et  $1/T$ , ce qui permet d'effectuer le passage de la fréquence à la température. Il est donc théoriquement possible, pour étudier un pic de relaxation, de travailler en balayage de fréquence à température fixe ou en balayage de température à fréquence fixe. Ce dernier cas ne sera satisfaisant que si aucune évolution microstructurale de l'échantillon ne se produit lors du changement de température et si le mécanisme élémentaire de relaxation est le même dans le domaine de température où se produit le pic de relaxation.

### II.3.3 Essais de compression à vitesse imposée

Les essais de déformation en compression ont été effectués sur une machine servomécanique Instron. Le montage de compression installé sur la machine est constitué de deux tiges cylindriques coaxiales dont l'une est fixée sur la cellule de force, tandis que l'autre est solidaire de la traverse mobile, dont le déplacement assure la compression (Fig. II.7). L'éprouvette de compression est insérée entre deux plaquettes d'alumine, puis l'ensemble est placé entre les plateaux de compression. Les plaquettes d'alumine permettent d'éviter à la fois une indentation du montage et d'éventuelles réactions de diffusion entre l'échantillon et le montage. Le montage est enfermé dans une enceinte à vide constituée d'un tube en quartz. Afin de limiter les réactions d'oxydation, l'enceinte est reliée à un système de pompage primaire ainsi qu'à une réserve d'argon permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Plusieurs cycles pompage primaire – mise sous pression d'argon, sont effectués dans l'enceinte, puis un balayage d'argon est maintenu tout au long de l'expérience.

Un four image positionné autour du tube en quartz et régulé par un contrôleur de type PID permet la réalisation d'essais à haute température. La gamme des températures accessibles s'étend de la température ambiante à environ 1200 K avec une stabilité thermique de  $\pm 0,5$  K. Les thermocouples de mesure et de régulation du contrôleur PID sont fixés dans la partie supérieure du montage (Fig. II.7). La variation de longueur de l'éprouvette de compression au cours de l'essai est mesurée par deux capteurs inductifs, prolongés chacun par une tige en alumine. Ces tiges sont respectivement positionnées au-dessus et au-dessous des têtes de l'éprouvette. La résolution au niveau de l'acquisition est de 1  $\mu\text{m}$ . La force appliquée à l'échantillon est mesurée par une cellule de force de charge nominale 5 kN fixée sur le bâti de la machine de déformation (Fig. II.7). Cette dernière est pilotée par ordinateur avec des programmes développés sous Labview. A partir des mesures « force - variation de longueur »  $F - \Delta l$  le programme calcule les valeurs « contrainte - déformation »  $\sigma_a - \varepsilon$ . Pour un échantillon de longueur et de section initiales  $l_0$  et  $S_0$ , la déformation totale à un instant  $t$  est donnée par :

$$\varepsilon(t) = Ln\left(1 + \frac{\Delta l(t)}{l_0}\right), \quad \text{II.33}$$

où pour des essais de compression  $l$  est négatif. En première approximation, le volume peut être considéré comme constant et l'expression de la contrainte est :

$$\sigma_a = \frac{F}{S_0} \exp(\varepsilon). \quad \text{II.34}$$

Rappelons que pour des raisons de cohérence avec les essais de déformation *in-situ* sous faisceau neutronique, les déformations et contraintes sont reportées négativement pour des essais en compression.

Les essais de déformation à vitesse imposée sont menés en imposant une vitesse de déplacement de la traverse de 50  $\mu\text{m}/\text{min}$ , correspondant à des vitesses de déformation initiales au niveau de l'échantillon de l'ordre de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Lors des essais de relaxation, les couples  $\sigma_a - t$  sont enregistrés à intervalles de temps de 0,3 s.

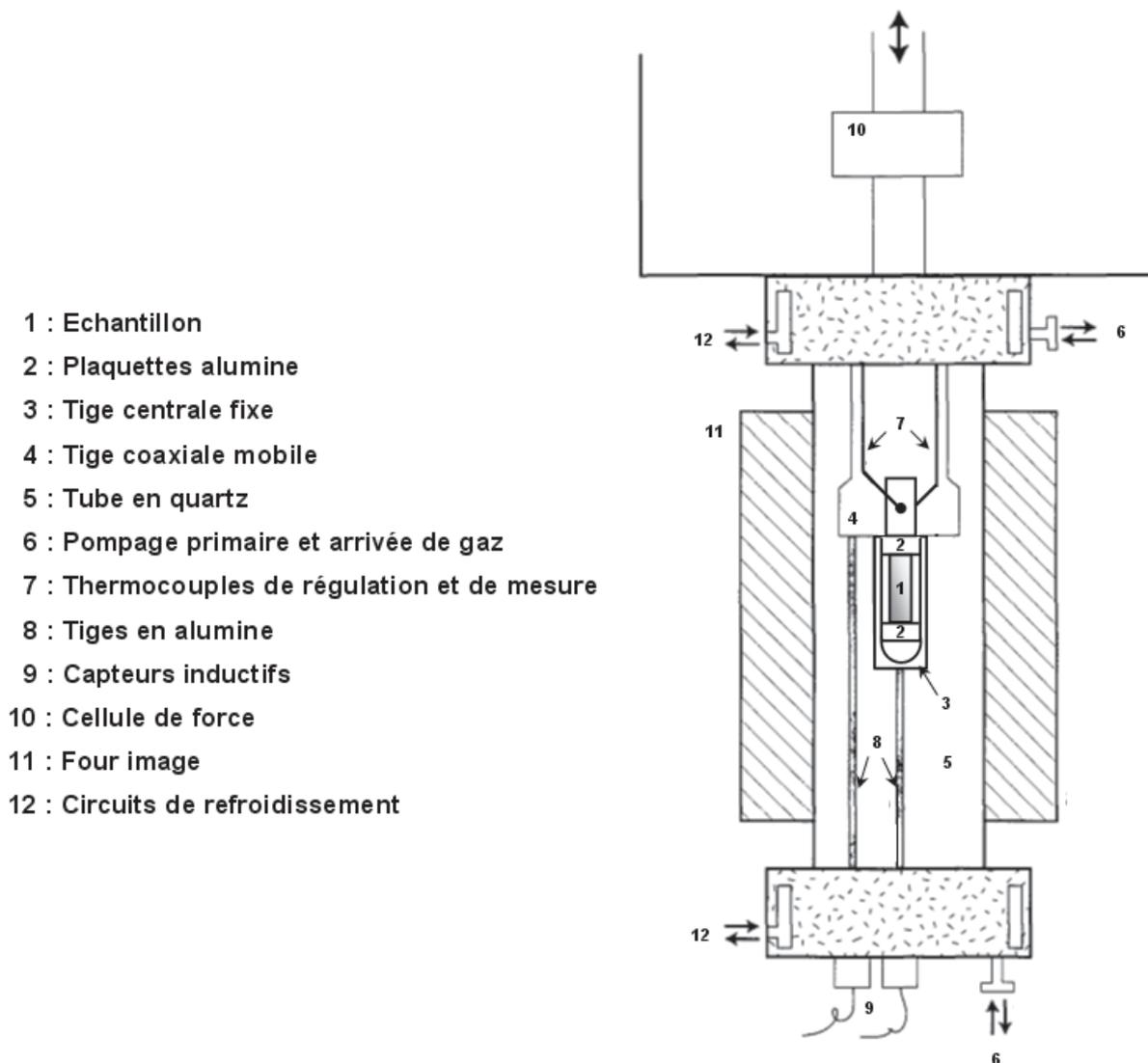


Fig. II.7 Schéma du montage de compression.

## II.3.4 Détermination de paramètres thermodynamiques

### II.3.4.1 Paramètres thermodynamiques

La déformation plastique des matériaux possédant une structure cristalline ou quasicristalline s'effectue généralement par le mouvement de dislocations. Dans ce cas, la vitesse de déformation plastique  $\dot{\epsilon}_p$  est reliée à la vitesse moyenne des dislocations mobiles  $v$  et à leur densité  $\rho_m$  par la loi d'Orowan (1940) :

$$\dot{\epsilon}_p = \alpha \rho_m b v, \quad \text{II.35}$$

où  $\alpha$  est un facteur géométrique et  $b$  est le module du vecteur de Burgers des dislocations mobiles. Dans le cadre de l'activation thermique, la vitesse des dislocations est essentiellement contrôlée par le franchissement d'obstacles. Ces obstacles peuvent être classés en deux catégories :

- Les obstacles dont le franchissement est athermique (champ de contrainte lié au réseau de dislocations présent dans le cristal...).
- Les obstacles dont le franchissement est thermiquement activé (intersections entre les dislocations mobiles et d'autres dislocations, défauts ponctuels, impuretés...).

Ainsi, la contrainte  $\sigma_a$  appliquée au cristal, lors d'un essai de déformation, peut être séparée en deux composantes (Seeger 1957) :

- La contrainte interne  $\sigma_\mu$  permettant le franchissement des obstacles interagissant à longue distance et qui varie lentement avec la position de la dislocation sur son plan de glissement.  $\sigma_\mu$  dépend essentiellement de l'état structural du matériau et ne varie avec la température que par l'intermédiaire des coefficients d'élasticité (Basinski 1957).
- La contrainte effective ou thermique  $\sigma^*$ , qui permet le franchissement des obstacles localisés, dépend à la fois de la température et de la vitesse de déformation (voir Fig. II.8).

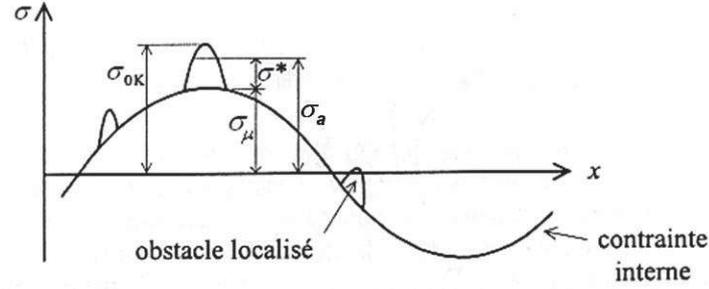


Fig. II.8 Schéma de variation de la contrainte à vaincre le long du plan de glissement de la dislocation.  $\sigma_{0K}$  est la contrainte à 0 K.

On peut ainsi écrire :

$$\sigma_a = \sigma_\mu(\varepsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p). \quad \text{II.36}$$

A une température donnée, les fluctuations atomiques cohérentes du réseau peuvent assister  $\sigma_a$  lors du franchissement des obstacles localisés (Friedel 1964). Ainsi, pour un mouvement thermiquement activé, la vitesse des dislocations  $v$  est proportionnelle à la probabilité de franchissement des obstacles localisés :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta G(\sigma^*, T)}{k T}\right), \quad \text{II.37}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $v_0$  est un terme pré-exponentiel dépendant de la sous-structure de défauts et  $\Delta G$  est la variation d'enthalpie libre qui doit être fournie à la dislocation pour franchir l'obstacle localisé. Pour un obstacle donné à une température donnée, cette énergie  $\Delta G$  ne dépend que de la contrainte effective. En remplaçant cette expression de  $v$  dans l'équation d'Orowan, on obtient pour la vitesse de déformation plastique une loi du type Arrhénius :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G(\sigma^*, T)}{k T}\right), \quad \text{II.38}$$

où  $\dot{\varepsilon}_0$  est un terme pré-exponentiel dépendant également essentiellement de la sous-structure de défauts avec :

$$\dot{\varepsilon}_0 = \alpha \rho_m^0 b v_0. \quad \text{II.39}$$

La différentielle totale de  $\Delta G$  s'écrit :

$$d(\Delta G) = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial \sigma^*}\right)_T d\sigma^* + \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_{\sigma^*} dT, \quad \text{II.40}$$

$$d(\Delta G) = -V_{eff} d\sigma^* - \Delta S dT,$$

où  $V_{eff}$  est le volume d'activation effectif et  $\Delta S$  l'entropie d'activation. En utilisant les relations II.38 et II.40,  $V_{eff}$  s'écrit :

$$V_{eff} = k T \frac{\partial}{\partial \sigma^*} \left( \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right)_T. \quad \text{II.41}$$

Seul le terme  $\partial \ln \dot{\epsilon}_p / \partial \sigma_a$  est accessible par l'expérience. On définit alors le volume d'activation expérimental par :

$$V_{exp} = k T \frac{\partial (\ln \dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma_a} \Big|_T, \quad \text{II.42}$$

que l'on peut également écrire :

$$V_{exp} = \frac{\partial \sigma^*}{\partial \sigma_a} \Big|_T V_{eff} + k T \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \sigma_a} \Big|_T. \quad \text{II.43}$$

On voit ainsi que pour déterminer le volume effectif  $V_{eff}$  à partir de  $V_{exp}$ , deux termes correctifs sont à prendre en compte :  $\partial \ln \dot{\epsilon}_0 / \partial \sigma_a$  et  $\partial \sigma^* / \partial \sigma_a$ . En introduisant la relation II.36 dans l'équation II.43, il vient :

$$V_{exp} = \left( 1 - K \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \sigma_a} \Big|_T \right) \left( V_{eff} + k T \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma^*} \Big|_T \right), \quad \text{II.44}$$

où  $K$  est le coefficient de durcissement structural défini par :

$$K = \frac{\partial \sigma_\mu(\epsilon_p)}{\partial \epsilon_p} \Big|_T. \quad \text{II.45}$$

Le volume d'activation effectif  $V_{eff}$  représente, lorsqu'il est exprimé en unité de volume atomique  $V_{at}$ , le nombre d'atomes mis en jeu lors du franchissement d'un obstacle localisé par une dislocation. Généralement,  $V_{at}$  est pris égal à  $b^3$  (où  $b$  est le vecteur de Burgers). Pour la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,  $b$  n'est pas connu et nous avons choisi pour  $V_{at}$  le volume occupé par un atome dans la maille. D'après (Bown 1956), la maille quadratique de la phase  $\omega$  contient 40 atomes et le volume occupé par un atome  $V_{at}$  peut être exprimé en ne tenant pas compte des différents éléments chimiques par :

$$V_{at} = \frac{V_{me}}{40} = \frac{a^2 c}{40}. \quad \text{II.46}$$

Pour des raisons de notation, on pose :

$$V_{exp}^{K=0} = \left( V_{eff} + k T \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma^*} \Big|_T \right), \quad \text{II.47}$$

soit

$$V_{exp} = \left( 1 - K \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \sigma_a} \Big|_T \right) V_{exp}^{K=0}. \quad \text{II.48}$$

Les termes entropiques proviennent de la dépendance de  $\Delta G$  avec la température, essentiellement par l'intermédiaire de la variation des coefficients d'élasticité. Les autres sources d'entropie (création de défauts ponctuels, dilatation thermique du réseau...) sont généralement négligeables devant la contribution des coefficients d'élasticité (Cagnon 1971). Dans ce cas, on obtient (Schoeck 1965) :

$$\Delta S = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} (\Delta G + \sigma_a V_{exp}), \quad \text{II.49}$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement.

L'enthalpie d'activation  $\Delta H$  est définie par :

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S, \quad \text{II.50}$$

Avec les équations II.38, II.40 et II.50, il vient :

$$\Delta H = k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right)_{\sigma_a}. \quad \text{II.51}$$

Seul  $\partial \ln \dot{\epsilon}_p / \partial T$  est accessible par l'expérience et l'enthalpie d'activation expérimentale est définie par :

$$\Delta H_{exp} = k T^2 \frac{\partial (\ln \dot{\epsilon}_p)}{\partial T} \Big|_{\sigma_a}, \quad \text{II.52}$$

ou encore, en utilisant l'équation II.42, il vient :

$$\Delta H_{exp} = -T V_{exp} \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}_a}. \quad \text{II.53}$$

Ainsi, si la sous-structure de défauts est constante avec la température, l'enthalpie expérimentale  $\Delta H_{exp}$  peut être assimilée à l'enthalpie effective  $\Delta H$ .

### II.3.4.2 Mesure du volume d'activation expérimental $V_{exp}$

#### *a - Saut de vitesse*

Un saut de vitesse consiste à changer de manière brutale la vitesse de déformation appliquée à l'échantillon. Au cours de l'essai de compression, la vitesse a été multipliée ou divisée par un facteur 2, 4 ou 10. Lorsque la vitesse de déformation passe de  $\dot{\epsilon}_1$  à  $\dot{\epsilon}_2$ , la contrainte appliquée varie d'une quantité  $\Delta \sigma_a$ , de manière à accommoder la variation de vitesse de déformation. Le volume d'activation expérimental est alors obtenu en utilisant la mesure de  $\Delta \sigma_a = \sigma_2 - \sigma_1$  et en intégrant l'équation II.42 de 1 à 2 :

$$V_{exp} = k T \frac{\ln(\dot{\epsilon}_{p2} / \dot{\epsilon}_{p1})}{\sigma_2 - \sigma_1}. \quad \text{II.54}$$

#### *b - Relaxation simple de contrainte*

Un essai de relaxation de contrainte consiste à arrêter l'essai de déformation en stoppant la traverse mobile. Ainsi la vitesse de déformation appliquée est nulle et l'échantillon se déforme plastiquement au détriment de la déformation élastique de l'ensemble [échantillon/machine] :

$$\dot{\epsilon}_a = \dot{\epsilon}_{el} + \dot{\epsilon}_p = \frac{\dot{\sigma}_a}{M} + \dot{\epsilon}_p, \quad \text{II.55}$$

soit

$$\frac{\dot{\sigma}_a}{M} = -\dot{\epsilon}_p. \quad \text{II.56}$$

En utilisant les équations II.36, II.38, II.40 et II.47, la dérivée par rapport au temps de la contrainte, pendant un essai de déformation à vitesse imposée, est donnée par Groh (Groh 1971) et dans le livre de l'école d'été d'Yrivals (Groh 1979) :

$$\dot{\sigma}_a = K \dot{\epsilon}_p + \frac{\ddot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_p} \left( \frac{k T}{V_{exp}^{K=0}} \right), \quad \text{II.57}$$

Dans le cas d'une relaxation, en introduisant la relation II.56 dans l'équation II.57, on a :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\ddot{\sigma}_a}{\dot{\sigma}_a^2}, \quad \text{II.58}$$

avec

$$\beta = \frac{\partial \sigma_a}{\partial \ln \dot{\epsilon}_p} = \frac{k T}{V_{exp}^{K=0} \left( 1 + \frac{K}{M} \right)} = \frac{k T}{V_{exp}}, \quad \text{II.59}$$

Les volumes  $V_{exp}$  peuvent être obtenus par deux méthodes d'analyse des essais de relaxation simple. La première méthode développée par Guiu et Pratt (Guiu 1964) consiste à modéliser la chute de contrainte  $\Delta\sigma_a$  par une loi logarithmique et correspond à un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre de  $\Delta G$ . La deuxième consiste à ajuster une loi puissance. Dans les deux paragraphes suivants, les deux modélisations seront développées et nous montrerons que celle de la loi puissance correspond en fait à un développement limité de  $\Delta G$  à l'ordre  $m$  (avec  $m \rightarrow \infty$ ).

*i) Modélisation d'un essai de relaxation de contrainte par une loi logarithmique*

En effectuant un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre de  $\Delta G$ , on considère que  $V_{exp}$  est constant pour les faibles variations de contrainte  $\Delta\sigma_a$ , c'est-à-dire que cette modélisation n'est en général valable que pour des temps courts. L'intégration de l'équation II.58 avec la condition initiale  $\Delta\sigma_a = 0$  à  $t = 0$  conduit à :

$$\Delta\sigma_a = -\beta \ln \left( 1 + \frac{t}{c} \right), \quad \text{II.60}$$

avec

$$c = \frac{k T}{V_{exp}^{K=0} M \dot{\epsilon}_i}, \quad \text{II.61}$$

où  $\dot{\epsilon}_i$  est la vitesse de déformation plastique au début de la relaxation.

Dans l'hypothèse où la déformation plastique est gouvernée par un mécanisme de déformation thermiquement activé, la décroissance temporelle de la contrainte pendant un essai de relaxation de contrainte suit une loi logarithmique. Dans cette étude, les relaxations de contrainte ont été analysées suivant une loi logarithmique sur 30, 60 et 180 s. Comme précisé ci-dessus, un meilleur accord est obtenu pour 30 s.

ii) Modélisation d'un essai de relaxation de contrainte par une loi puissance

Par définition, l'exposant de contrainte expérimental  $n_{exp}$  est défini comme :

$$\dot{\epsilon}_p = A \sigma_a^{n_{exp}}, \quad \text{II.62}$$

où  $A$  est une constante dépendant du matériau. En introduisant la relation précédente dans l'équation II.56 et en utilisant la condition initiale  $\sigma_a = \sigma_0 = 0$  à  $t = 0$ , on obtient après intégration :

$$\ln\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_0}\right) = \frac{1}{1 - n_{exp}} \ln\left(1 + \frac{t}{c'}\right), \quad \text{II.63}$$

avec

$$c' = \frac{\sigma_0}{M (n_{exp} - 1) \dot{\epsilon}_i}. \quad \text{II.64}$$

La modélisation par une loi puissance correspond en fait à une analyse de type exponentielle (relation II.38) en considérant un développement limité à l'ordre  $m$  de  $\Delta G$ , au voisinage de la contrainte appliquée en début de relaxation  $\sigma_0$ . Ce développement limité est donné par :

$$\Delta G = \Delta G_0 + (\sigma_a - \sigma_0) \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_a} \right|_{\sigma_a = \sigma_0} + \frac{(\sigma_a - \sigma_0)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \sigma_a^2} \right|_{\sigma_a = \sigma_0} + \dots + \frac{(\sigma_a - \sigma_0)^m}{m!} \left. \frac{\partial^m \Delta G}{\partial \sigma_a^m} \right|_{\sigma_a = \sigma_0},$$

En utilisant l'expression de  $V_{exp}$  (II.42) on peut encore écrire :

$$\Delta G = \Delta G_0 - (\sigma_a - \sigma_0) V_{exp} + \left. \frac{(\sigma_a - \sigma_0)^2}{2!} \frac{\partial V_{exp}}{\partial \sigma_a} \right|_{\sigma_a = \sigma_0} + \dots + \left. \frac{(\sigma_a - \sigma_0)^m}{m!} \frac{\partial^{m-1} V_{exp}}{\partial \sigma_a^{m-1}} \right|_{\sigma_a = \sigma_0}. \quad \text{II.65}$$

D'après les équations II.42 et II.62,  $n_{exp}$  s'exprime en fonction de  $V_{exp}$  suivant :

$$n_{exp} = \frac{\sigma_a V_{exp}}{k T}. \quad \text{II.66}$$

En introduisant cette expression dans l'équation II.65 on obtient :

$$\Delta G = \Delta G_0 + n_{exp} k T \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{\sigma_a - \sigma_0}{\sigma_0} \right)^{m+1} \frac{(-1)^{m+1}}{m+1}$$

En remarquant que  $\ln\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_0}\right) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\sigma_a - \sigma_0}{\sigma_0}\right)^{m+1} \frac{(-1)^{m+1}}{m+1}$ , il vient :

$$\Delta G = \Delta G_0 + n_{exp} k T \ln\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_0}\right),$$

soit

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 e^{\frac{-\Delta G_0}{k T}} \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_0}\right)^{n_{exp}} = A \sigma_a^{n_{exp}}. \quad \text{II.67}$$

Ainsi, le volume d'activation calculé à partir de la modélisation par une loi puissance (équation II.66) d'une relaxation de contrainte correspond à un développement limité à l'ordre  $m$  de  $\Delta G$ . Dans ce cas, la modélisation tient compte des variations éventuelles de  $V_{exp}$  avec  $\sigma_a$  et on peut espérer cette relation valable pour des variations de contrainte plus importantes et des temps plus longs comparativement à la modélisation par une loi logarithmique.

Dans cette étude, les relaxations sont analysées par une loi puissance sur toute la durée de la relaxation, soit 180 s. Les qualités des modélisations par une loi logarithmique et puissance seront confrontées au § IV.1.1.3.c.

#### *Relation entre $V_{eff}$ et $V_{exp}$ dans le cas de modélisations par une loi puissance*

Le terme pré-exponentiel  $\dot{\epsilon}_0$ , dépendant de la sous-structure de défauts, peut d'une manière générale être exprimé suivant la relation II.62. Ainsi l'équation II.43 devient :

$$V_{exp} = V_{eff} \frac{\partial \sigma^*}{\partial \sigma_a} + \frac{n_{exp} k T}{\sigma_a},$$

et l'équation II.47 :

$$V_{exp}^{K=0} = V_{eff} + \frac{n_{exp} k T}{\sigma^*}. \quad \text{II.68}$$

Dans cette étude, le volume d'activation  $V_{exp}$ , l'exposant de contrainte  $n_{exp}$  et le paramètre  $\beta$  ont été utilisés pour évaluer la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte appliquée. Comme nous le verrons par la suite, pour un matériau donné, un des paramètres est parfois mieux adapté qu'un autre pour mettre en évidence un changement de mécanisme de déformation plastique.

*c - Relaxations successives*

Un essai de relaxations successives permet d'obtenir  $V_{exp}$  dans des domaines où le matériau présente un fort durcissement ( $K > 0$ ). Lors d'un tel essai, l'échantillon est rechargé au niveau de contrainte du début de relaxation après un intervalle de temps  $\Delta t$  constant pour chaque relaxation (Fig. II.9).

Le but d'un tel essai consiste à mesurer le terme correctif  $V_{exp}^{K=0}$  ( $K/M$ ) dû au durcissement. Pour cela, une relation est établie entre la vitesse de déformation plastique au début de chaque relaxation  $\dot{\epsilon}_{i,j}$  et celle du début de la première relaxation  $\dot{\epsilon}_{i,1}$  en supposant des recharges quasi-élastiques (contrainte interne constante pendant la recharge). Spätig et col. ont montré que  $V_{exp}^{K=0}$  ( $K/M$ ) est relié aux chutes successives de contraintes  $\Delta\sigma_{a,j}$  (Spätig 1993) par :

$$\frac{K}{M} V_{exp}^{K=0} = \frac{k T}{\sum_{j=1}^{n-1} \Delta\sigma_{a,j}} \ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,n}}{\beta}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,1}}{\beta}\right) - 1} \right) \quad \text{II.69}$$

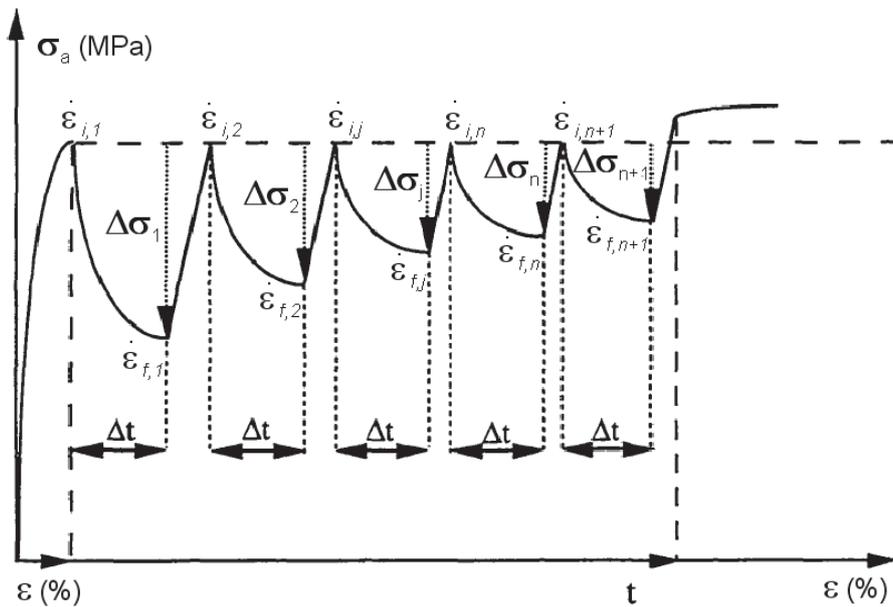


Fig. II.9 Représentation schématique d'un essai de relaxations de contrainte successives.

L'analyse de la première relaxation par une modélisation logarithmique ou puissance donne accès à  $V_{exp} = V_{exp}^{K=0} (1 + K / M)$  et les amplitudes des contraintes relaxées  $\Delta\sigma_{a,j}$  suivantes donnent accès à  $V_{exp}^{K=0} (K / M)$ , permettant de déterminer  $V_{exp}^{K=0}$ . En principe, deux relaxations sont suffisantes pour estimer  $V_{exp}^{K=0} (K / M)$ , mais afin de vérifier la validité des hypothèses utilisées, il est préférable d'en réaliser plusieurs.

Pour simplifier l'écriture, Spätig et col. ont introduit :

$$\overline{\Delta\sigma} = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \Delta\sigma_{a,j}}{n-1}. \quad \text{II.70}$$

où  $n$  est le nombre de relaxations de la série avec  $n > 1$ . L'équation II.69 peut alors s'écrire :

$$(n-1) \frac{K}{M} V_{exp}^{K=0} = \frac{k T}{\overline{\Delta\sigma}} \ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,n}}{\beta}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,1}}{\beta}\right) - 1} \right). \quad \text{II.71}$$

Par conséquent, la représentation graphique de la partie droite de l'équation précédente en fonction de  $(n-1)$  doit être linéaire, avec une pente égale à  $V_{exp}^{K=0} (K / M)$ .

### II.3.4.3 Energies d'activation

#### *a - Enthalpie d'activation*

La détermination de l'enthalpie d'activation expérimentale  $\Delta H_{exp}$  nécessite de connaître à la fois le volume d'activation expérimental  $V_{exp}$  et la variation de la contrainte appliquée avec la température  $\partial\sigma_a / \partial T$  (voir équation II.53).  $\Delta H_{exp}$  peut être obtenue en effectuant des mesures de  $V_{exp}$  à différentes températures. Pour que  $\Delta H_{exp}$  s'identifie à  $\Delta H$ ,  $V_{exp}$  et  $\partial\sigma_a / \partial T$  doivent être mesurés dans des états structuraux similaires pour lesquels  $\partial \ln \dot{\epsilon}_0 / \partial T = 0$ . Dans le cas de la phase  $\omega$ , on suppose que ces conditions sont vérifiées au crochet de compression.

***b - Enthalpie libre d'activation***

En utilisant les équations II.49 et II.50,  $\Delta G$  s'écrit (Schoeck 1965) :

$$\Delta G = \frac{\Delta H + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} (\sigma_a V_{exp})}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T}}. \quad \text{II.72}$$

$\Delta G$  peut également être obtenue par une autre méthode indépendante de la première en procédant par intégration de sa dérivée partielle en contrainte (équation II.40).  $\Delta G$  étant une fonction de deux variables indépendantes ( $\sigma_a$  et T), on ne peut procéder directement à l'intégration. Cagnon a cependant montré que l'introduction d'une variable réduite  $\zeta$  permet de construire une fonction à une seule variable en éliminant la dépendance explicite en température (Cagnon 1971).  $\zeta$  est définie par :

$$\zeta = \frac{\mu}{\mu_0} \sigma_a, \quad \text{II.73}$$

où  $\mu_0$  est le module de cisaillement à 0 K.

Quand la variation du volume d'activation effectif en fonction de la contrainte réduite est connue,  $\Delta G$  est donnée par :

$$\Delta G = \frac{\mu}{\mu_0} \int_{\zeta}^{\zeta_0} V_{exp}(\zeta) d\zeta, \quad \text{II.74}$$

où  $\zeta_0$  est la contrainte réduite à 0 K.

Afin d'éviter toute confusion, on appelle  $\Delta G_1$  les énergies obtenues par la première méthode et  $\Delta G_2$  celles obtenues par la seconde.





## III Elaboration de la phase $\omega$ - Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et de composites Al/ $\omega$

---

Le but de ce travail a été de caractériser et de modéliser les propriétés mécaniques de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe monolithique et de composites à matrice Al renforcée par des particules de renfort de cette même phase  $\omega$ . Pour cela, nous avons élaboré la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et les composites Al/ $\omega$  par métallurgie des poudres à partir de poudres quasicristallines Al-Cu-Fe et de poudres d'Al. Il a ensuite été nécessaire d'identifier les structures (cristallines ou quasicristallines) et compositions des phases en présence dans les différents matériaux élaborés, puis de contrôler les taux de porosité des échantillons puisque ceux-ci affectent leurs propriétés mécaniques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la préparation de poudres quasicristallines Al-Cu-Fe. Dans une seconde partie, nous montrons comment ces dernières ont été utilisées pour produire des matériaux de phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Enfin, le procédé d'élaboration des composites Al/ $\omega$  à partir des poudres quasicristallines Al-Cu-Fe est présenté.

### III.1 Préparation de poudres quasicristallines Al-Cu-Fe

Des lingots Al-Cu-Fe, issus du travail de Giacometti (Giacometti 1999a), nous ont été fournis par l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Dans un premier temps, rappelons les résultats de Giacometti concernant l'élaboration et la caractérisation de poly-quasicristaux Al-Cu-Fe (Giacometti 1999a) :

- Des lingots de composition nominale Al<sub>0,635</sub>Cu<sub>0,240</sub>Fe<sub>0,125</sub> sont obtenus en fondant de l'Al, du Cu et du Fe de haute pureté ( $\geq 99,99\%$ ) dans un four à induction. L'alliage est ensuite coulé dans un moule cylindrique ( $\phi = 20$  mm) en Cu refroidi par circulation d'eau. Les alliages bruts de coulée observés par MEB sont polyphasés et révèlent une certaine ségrégation chimique : la composition peut varier entre le centre et les bords d'un même lingot.

- Un recuit de 24 h à 1088 K sous une atmosphère inerte d'argon à une pression de 50 mbar permet d'augmenter la fraction volumique de la phase  $\omega$ . Les lingots recuits analysés par MEB et EDX sont composés à plus de 95 % de phase  $\omega$  avec des traces de phase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> résiduelle apparaissant exclusivement dans la région centrale des lingots où la porosité est très importante. Les régions extérieures des lingots sont monophasées à structure icosaédrique et la porosité de l'ordre de 10 % est répartie de manière homogène.

Les lingots fournis par l'EPFL étant bruts de coulée, nous les avons recuits puis broyés pour préparer de la poudre quasicristalline. Les lingots bruts de coulée ont été caractérisés par DRX. Les différentes étapes de préparation et de caractérisation de la poudre quasicristalline sont données dans la suite.

### III.1.1 Lingots bruts de coulée

Les compositions globales de 3 lingots polyphasés ont été déterminées par EDX en sondant des zones d'environ 15 mm<sup>2</sup> situées sur la partie extérieure des lingots. Les compositions globales des lingots sont données dans le Tab. III.1.

On remarque que les compositions globales sont différentes les unes des autres, mais néanmoins proches de la composition nominale.

Les analyses des phases par DRX (Fig. III.1 a) et par MEB couplées à l'EDX permettent d'analyser finement la microstructure des lingots bruts de coulée. La Fig. III.2, obtenue en contraste d'électrons rétrodiffusés, est caractéristique des observations des 3 lingots et révèle l'existence de plusieurs phases. Les caractéristiques structurales des phases observées sont listées dans le Tab. III.2.

Il est à noter que la phase intermétallique  $\beta$  est une solution solide qui couvre un très large domaine du diagramme de phase Al-Cu-Fe puisque pratiquement tout Fe peut être substitué par Cu (Weisbecker 2005). La phase  $\lambda$  quant à elle peut contenir jusqu'à 6 % de Cu (Freiburg 1994; Genba 2002).

Composition globale	%at. Al	%at. Cu	%at. Fe
Lingot 1	62,9	24,6	12,5
Lingot 2	65,0	22,8	12,2
Lingot 3	66,1	24,3	9,6
Composition nominale	63,5	24,0	12,5

Tab. III.1 Composition globale des lingots Al-Cu-Fe polyphasés

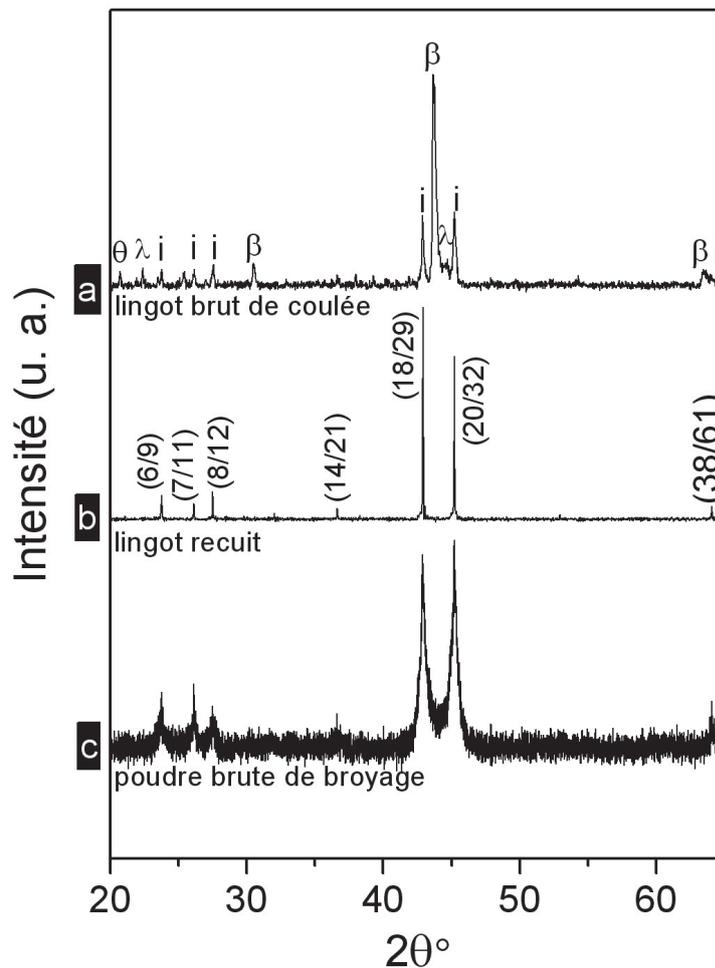


Fig. III.1 Diffractogrammes de RX correspondant au lingot 1 a) lingot polyphasé brut de coulée b) lingot recuit où tous les pics sont indexés selon la structure icosaédrique de la phase i c) poudre quasicristalline brute de broyage.

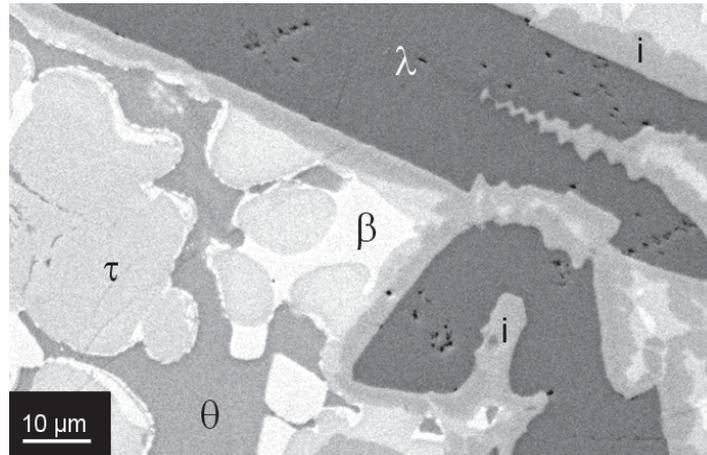


Fig. III.2 Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés du lingot 1 brut de coulée.

Phase	Structure	Groupe spatial	Paramètres de maille (nm)	références
$\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	monoclinique	$C2/m$	$a = 1,5489$ nm $b = 0,8083$ nm $c = 1,2476$ nm $\beta = 107,7^\circ$	(Freiburg 1994)
Métastable $\tau$ -Al-Cu-Fe	ordonnée type Cs-Cl	-	-	-
i-Al-Cu-Fe	CFC à 6D	$F\bar{5}32/m$	$a = 0,6315$ nm	(Calvayrac 1990) (Ebalard 1989)
$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe*	quadratique	$P4/mnc$	$a = 0,6336$ nm $c = 1,4870$ nm	(Bown 1956)
$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	quadratique	$I4/mcm$	$a = 0,607$ nm $c = 0,487$ nm	(Ashby 1991)
$\beta$ -Al <sub>50-x</sub> (Cu,Fe) <sub>50+x</sub>	cubique	$Pm3m$	$a = 1,5849$ nm	(Faudot 1991)

Tab. III.2 Caractéristiques des phases cristallines coexistant avec la phase quasicristalline i-Al-Cu-Fe dans les lingots bruts de coulée. \*Notons que cette phase avait déjà été rapportée par Bradley et col. (Bradley 1939) et appelée phase  $\psi$ .

### III.1.2 Recuit des lingots

Les lingots bruts de coulée ont été recuits 24 h à 1088 K sous vide secondaire. Les résultats des analyses par DRX et par MEB sont présentés en Fig. III.1 et dans les paragraphes suivants.

- Lingot 1 et 2

Les lingots 1 et 2 recuits, caractérisés par DRX et par MEB, présentent des microstructures similaires. C'est pourquoi, nous ne rapportons ici que les résultats du lingot 1 (Fig. III.1 et Fig. III.3). Tous les pics de diffraction (Fig. III.1 b) sont indexés selon la structure icosaédrique, la notation à deux indices (N/M) utilisée est celle proposée par Cahn et col. (Cahn 1986). Ainsi, à la limite de détection des RX, toutes les phases des lingots bruts de coulée ont réagi pour former la phase  $i$  au cours du recuit. Les clichés MEB (Fig. III.3 a) et b)) montrent cependant l'existence de deux phases minoritaires, la phase  $\beta$ -Al<sub>50-x</sub>(Cu,Fe)<sub>50+x</sub> et la phase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> non détectées en RX, ainsi que l'apparition de porosité. Cette porosité, également observée par Giacometti (Giacometti 1999a), peut être due en partie à des différences importantes de densité entre les phases cristallines et la phase  $i$  (Huttunen-Saarivirta 2004).

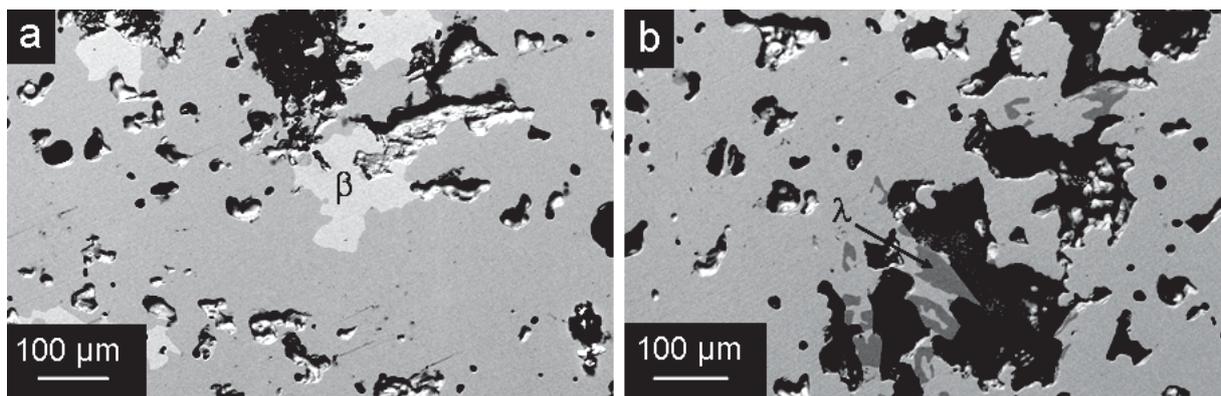


Fig. III.3 Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés du lingot 1 recuit montrant les phases minoritaires a)  $\beta$  et b)  $\lambda$ .



### III.1.3 Broyage

#### III.1.3.1 Broyeur planétaire

Une poudre quasicristalline issue d'études antérieures (Fikar 2002), de composition Al<sub>63,5</sub>Cu<sub>24,0</sub>Fe<sub>12,5</sub> a été utilisée pour élaborer certains des matériaux de cette étude. Celle-ci a été préparée à l'aide d'un broyeur planétaire *Retsch PM 4000*. Fikar a vérifié par DRX que la phase  $\omega$  était préservée après broyage. Les quantités disponibles de cette poudre ont été épuisées pendant cette étude et de nouvelles poudres ont été produites dans des conditions de broyage différentes.

#### III.1.3.2 Broyeur vibratoire.

Les lingots 1 et 2 recuits ont été réduits en poudre par broyage mécanique. Au cours du broyage, il existe une compétition entre la fracture et le soudage à froid de fragments (Jones 2007). Pour des matériaux durs et fragiles tels que les quasicristaux, le phénomène prépondérant devrait être la fracturation, avec peu de déformation des particules et peu d'agglomération par soudage. Cependant, au cours du broyage, il se produit un échauffement et la température dans la jarre atteint une centaine de degrés. Après broyage, les poudres sont agglomérées sur les parois de la jarre indiquant que l'agglomération par soudage est à prendre en considération.

Le diffractogramme de RX de la poudre tamisée (Fig. III.1 c), indique que le broyage n'induit pas de changement de phase et confirme les résultats de Fikar (Fikar 2002). Comparés au diffractogramme correspondant au lingot recuit (Fig. III.1 b), les pics de diffraction sont élargis et leur intensité a diminué après le broyage. Le broyage est donc accompagné d'une diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction (diminution de la taille des grains, création de défauts,...).

Rappelons qu'après broyage, les poudres de phase  $\omega$  sont tamisées afin de ne conserver que les particules de diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$  et que pour être observées par MEB, les poudres sont enrobées dans une résine riche en Cu. Le cliché MEB (Fig. III.5 a) montre des grosses particules d'environ 40  $\mu\text{m}$  de diamètre et des agglomérats de même taille constitués de particules d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les grosses particules quasicristallines sont très fissurées et cette fissuration est localisée sur les bords des particules (Fig. III.5 b). Des analyses EDX, pour lesquelles le volume sondé est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}^3$ , ont été effectuées afin de déterminer la composition chimique des poudres quasicristallines (Tab. III.3). Aux incertitudes près, le broyage n'a pas d'influence significative sur la composition de la phase quasicristalline. Les billes de broyage étant en acier, on aurait pu s'attendre à ce que les éléments chimiques des billes se retrouvent dans les particules.

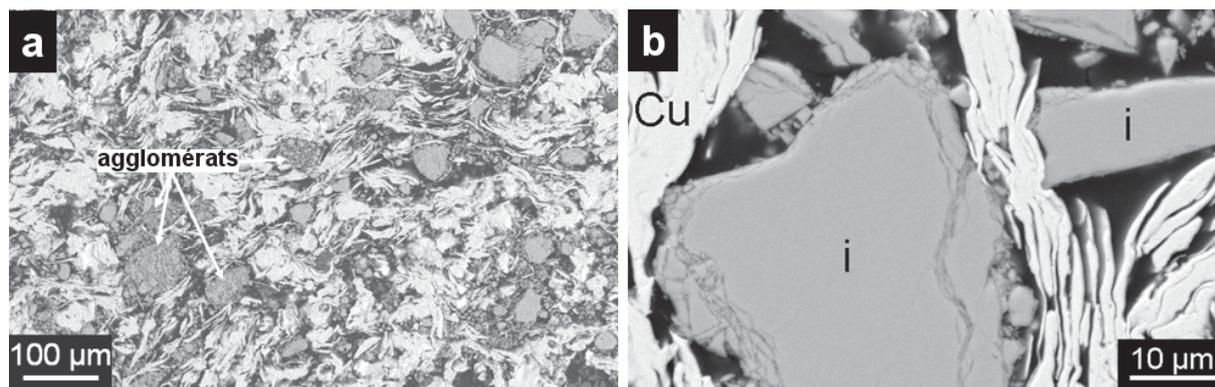


Fig. III.5 Images MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés de la poudre issue du lingot 1.

Composition	%at. Al	%at. Cu	%at. Fe
Lingot 1	61,1	27,2	11,7
Lingot 2	63,5	24,0	12,5

Tab. III.3 Composition des grains de poudre de phase i obtenus à l'aide du broyeur vibratoire.

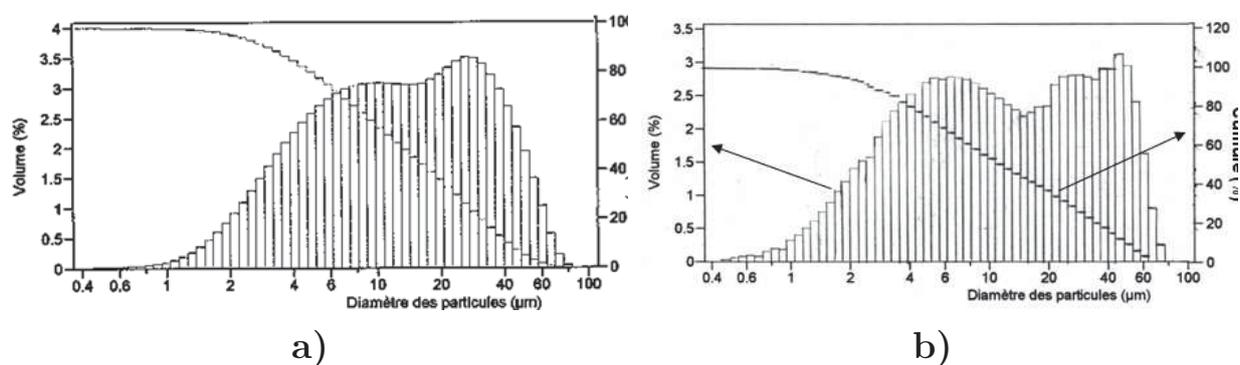


Fig. III.6 Granulométrie des poudres de phase i préparées à l'aide d'un broyeur a) planétaire (Fikar 2002) et b) vibratoire.

échantillon	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$a_{6D}$ (nm)	référence
Lingot recuit	4,5 ± 0,1	0,6315 ± 0,0001	Présent travail
Poudre	4,73 ± 0,01	-	
Poudre densifiée par HIP	4,7	-	(Tang 2004a)

Tab. III.4 Masse volumique de la phase i mesurée par pycnométrie He et paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes de RX de la phase i.

Les distributions granulométriques ont été déterminées après tamisage à l'aide d'un granulomètre laser Coulter LS 100Q. Les Fig. III.6 a) et b) présentent respectivement les mesures de la granulométrie réalisées sur les poudres de phase i produites à l'aide d'un broyeur planétaire et d'un broyeur vibratoire. L'échelle de gauche indique le pourcentage volumique en fonction du diamètre des particules, celle de droite donne la fréquence cumulée. Conformément au tamisage, il n'y a pas de particules dont le diamètre est supérieur à 80  $\mu\text{m}$ . Les deux distributions en taille de particules sont similaires pour les deux types de broyage utilisés et 90 %vol. des particules ont une taille comprise entre 3 et 60  $\mu\text{m}$ . Toutefois, en granulométrie laser, un agglomérat de particules est détecté comme une seule particule de diamètre plus important. Ainsi, la présence d'agglomérats est une source d'erreur pour l'évaluation de distributions granulométriques. Les différences microstructurales des poudres obtenues par les deux types de broyage seront analysées aux paragraphes III.2.1.4 c) et IV.2.1.3.

Les masses volumiques de la phase i, mesurées par pycnométrie He avant et après broyage, sont données dans le Tab. III.4. Le lingot recuit étant poreux (pores ouverts et fermés), sa masse volumique (4,5 g/cm<sup>3</sup>) est inférieure à celle de la phase i (voir formules II.4 et II.5).

Le broyage du lingot a pour effet d'ouvrir les pores fermés et de réduire leur volume  $V_{Pf}$ . Par conséquent, la porosité fermée de la poudre peut-être considérée comme négligeable et le volume mesuré par pycnométrie He est alors plus proche de celui de la phase i (formule II.4). La masse volumique mesurée dans ces conditions 4,73 g/cm<sup>3</sup>, est en bon accord avec celle obtenue par Tang et col. (Tang 2004a) (voir Tab. III.4) sur une poudre densifiée à plus de 99% par HIP.

## III.2 Phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

### III.2.1 Elaboration et caractérisation

La phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe a été élaborée par HIP et SPS à partir de poudre d'Al et de phase i. Les procédés d'élaboration, basés sur le même principe, sont exposés dans les paragraphes suivants. Un tableau récapitulatif de l'ensemble des échantillons, de leurs paramètres d'élaboration et de leur désignation est donné dans le Tab. III.10 p 87.

Lingot 1 Cu/Fe = 2,33	$3,73 \text{ Al}_{0,611}\text{Cu}_{0,272}\text{Fe}_{0,117} + 1,27 \text{ Al} \rightarrow 5 \text{ Al}_{0,710}\text{Cu}_{0,203}\text{Fe}_{0,087}$	$w_{\text{Al}} = 18,6 \%$
Lingot 2 Cu/Fe = 1,9	$4,20 \text{ Al}_{0,635}\text{Cu}_{0,240}\text{Fe}_{0,125} + 0,83 \text{ Al} \rightarrow 5 \text{ Al}_{0,695}\text{Cu}_{0,200}\text{Fe}_{0,105}$	$w_{\text{Al}} = 12,0 \%$
	$4,00 \text{ Al}_{0,635}\text{Cu}_{0,240}\text{Fe}_{0,125} + 1,00 \text{ Al} \rightarrow 5 \text{ Al}_{0,708}\text{Cu}_{0,192}\text{Fe}_{0,100}$	$w_{\text{Al}} = 14,5 \%$

Tab. III.5 Equations bilans permettant d'obtenir la phase  $\omega$  à partir des poudres issues des lingots 1 et 2.

### III.2.1.1 Principe

La méthode de synthèse de la phase  $\omega$ , inspirée du procédé d'élaboration des composites (Tsaï 1993; El Kabir 2007), consiste à ajouter la quantité juste nécessaire d'Al à la phase i pour assurer à 873 K une transformation totale de cette phase en phase  $\omega$ . Les équations bilans permettant d'obtenir la phase  $\omega$  à partir des poudres d'Al et de phase i, issues des lingots 1 et 2, sont données dans le Tab. III.5, ainsi que le pourcentage massique en poudre Al ( $w_{\text{Al}}$ ) ajouté à la poudre de phase i du mélange initial. Le rapport Cu/Fe étant différent de deux pour les deux lingots (Tab. III.5), il n'est pas possible de synthétiser la phase  $\omega$  stœchiométrique  $\text{Al}_{0,7}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,1}$ . Pour la poudre de phase i issue du lingot 2, deux teneurs en Al ont été testées, l'une est légèrement sous-stœchiométrique et l'autre sur-stœchiométrique de façon à encadrer le domaine d'existence de la phase  $\omega$ . Tous les mélanges permettent, d'après le diagramme de phase, de synthétiser des phases  $\omega$  non stœchiométriques. Dans le cas du lingot 2, pour un rapport Cu/Fe = 1,9, le pourcentage atomique en Al peut varier entre 68 % et 71,5 %.

Les mélanges d'une poudre d'Al commercial (pur à 99 %) et de phase i issue des lingots 1 et 2, ont été préparés avec une précision de 0,001 g (Tab. III.5). Dans un premier temps, pour tester la faisabilité du principe d'élaboration, un frittage simple, sans densification d'un compact de poudre, a été effectué dans un four à induction. Les compacts ainsi frittés sont très poreux. Afin d'obtenir des matériaux denses de phase  $\omega$ , deux autres procédés d'élaboration ont été employés.

### III.2.1.2 Frittage simple

Deux mélanges de poudres,  $w_{\text{Al}} = 18,6 \%$  et  $w_{\text{Al}} = 12,0 \%$ , sont comprimés de manière uniaxiale sous 800 MPa à température ambiante de manière à former des « green

compacts » de forme cylindrique ( $\phi = 12$  mm et  $h = 10$  mm). Leurs taux de porosité, obtenus par mesures géométriques et par pesées, sont d'environ 20 %. Les compacts de poudres sont placés dans des containers en verre scellés sous vide primaire pour limiter l'oxydation, puis sont recuits à 873 K pendant 12 h, sous balayage d'Argon. Le diffractogramme de RX (Fig. III.7 a), après frittage, est similaire pour les deux échantillons. Tous les pics de diffraction sont indexés en accord avec la structure quadratique de la phase  $\omega$ . Ainsi, à la limite de détection des RX, toute la poudre de phase i réagit avec la poudre d'Al pour former la phase  $\omega$  pendant le frittage.

L'image MEB (Fig. III.7 b), obtenue en contraste d'électrons rétrodiffusés est représentative des deux échantillons. Elle confirme la formation majoritaire de phase  $\omega$  observée par diffraction des RX (Fig. III.7 a). Les compositions déterminées par EDX (Tab. III.6) sont, aux incertitudes de mesure près, en accord avec celles attendues (Tab. III.5). L'image MEB (Fig. III.7 b) révèle la présence de phase  $\lambda$ . Cette phase minoritaire, déjà présente dans les lingots de phase i (voir § III.1.2), est donc stable pour des températures allant jusqu'à 873 K. Des traces d'Al ont également été détectées dans les deux échantillons. Lorsque la porosité est importante, les pores visibles en MEB (Fig. III.7) en contraste d'électrons rétrodiffusés, présentent un contraste sombre proche de celui de Al, rendant délicate la quantification de la fraction surfacique en Al.

Les matériaux poreux de phase  $\omega$  obtenus par frittage simple nous ont donc permis de vérifier la validité du principe d'élaboration. Ils ont ensuite été broyés (broyeur vibratoire) pour élaborer de la poudre de phase  $\omega$  utilisée pour l'élaboration de composites Al/ $\omega$ .

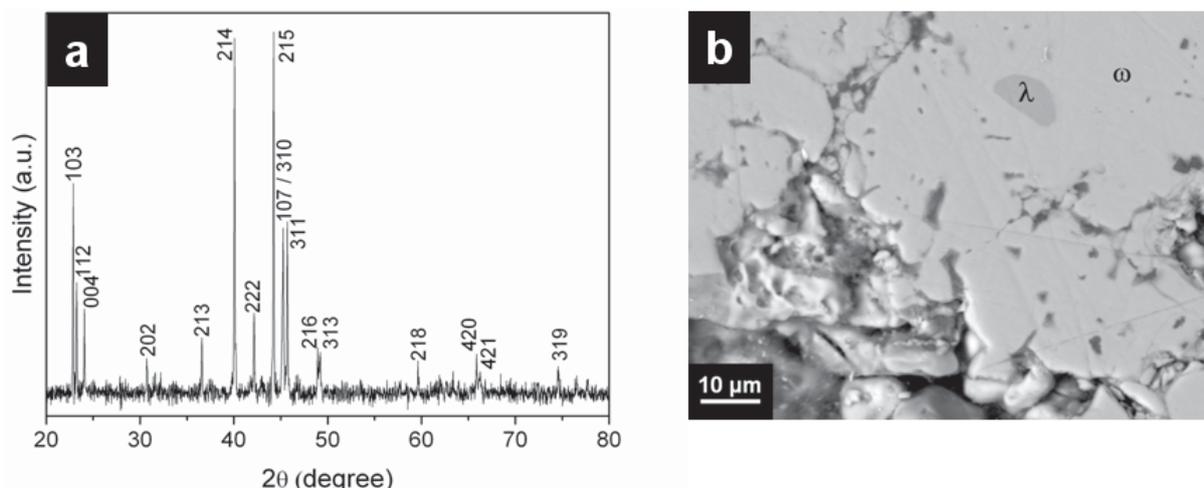


Fig. III.7 a) Diffractogramme de RX et b) image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés, caractéristique d'un compact de poudre fritté mettant en évidence la formation de la phase  $\omega$  à partir de poudres d'Al et de phase i.

Lingot 1	$\omega$ -Al <sub>0,707</sub> Cu <sub>0,197</sub> Fe <sub>0,096</sub>	w <sub>Al</sub> = 18,6 %
Lingot 2	$\omega$ -Al <sub>0,692</sub> Cu <sub>0,198</sub> Fe <sub>0,109</sub>	w <sub>Al</sub> = 12,0 %

Tab. III.6 Compositions, déterminées par EDX, des compacts de poudre après frittage (voir Tab. III.5).

### III.2.1.3 Compression isostatique à chaud (HIP)

Deux températures d'élaboration de 823 K ( $T_{el}$  utilisée par El Kabir et col. pour la synthèse de composites Al/ $\omega$ ) et 873 K ont été employées. Les « green compacts » élaborés à partir du mélange de 14,5 % en masse d'Al (Tab. III.5) ont été comprimés sous 180 MPa pendant 12 h (Fig. III.8). La montée et la descente en température ont été effectuées à des vitesses de 6,5 K/min.

Les diffractogrammes de RX après HIP à 823 K et 873 K sont similaires à ceux présentés en Fig. III.7 a) et aucun pic de diffraction autre que ceux de la phase  $\omega$  n'est observé. Tout comme la phase  $\omega$  élaborée par frittage simple, la phase  $\lambda$  est également observée par MEB, à l'état de traces. Les clichés MEB (Fig. III.9) montrent de larges zones gris clair correspondant à la phase  $\omega$  et des zones gris foncé correspondant à Al, non détecté par DRX. La présence d'Al résiduel indique que la diffusion vers la phase  $\omega$  est incomplète.

Nous avons par ailleurs vérifié qu'en augmentant la température d'élaboration, la proportion d'Al diffusant dans la phase  $\omega$  est alors plus importante. Le pourcentage surfacique en Al, déterminé par analyse d'image est de  $1,6 \pm 0,4$  % pour la phase  $\omega$  élaborée à 823 K et de  $0,4 \pm 0,3$  % pour celle élaborée à 873 K. La présence d'Al résiduel aux joints de grains de la phase  $\omega$  pouvant avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau, nous avons cherché à limiter sa fraction volumique. Aux incertitudes de mesure près, les compositions déterminées par EDX, Al<sub>0,704</sub>Cu<sub>0,198</sub>Fe<sub>0,098</sub> pour l'alliage  $\omega$  fritté à 823 K (HIP-823-Al) et Al<sub>0,706</sub>Cu<sub>0,195</sub>Fe<sub>0,099</sub> pour l'alliage  $\omega$  fritté à 873 K (HIP-873-Al), peuvent être considérées comme identiques.

La mise en forme d'éprouvettes de compression de phase  $\omega$  à partir des frittés HIP n'a pas été possible. L'usinage au tour du container provoque la rupture fragile du matériau (Fig. III.10 a). Quelle que soit la méthode de découpe utilisée, de nombreuses fissures sont visibles (Fig. III.10 b) dans les frittés HIP. Ces derniers ont cependant été utilisés pour réaliser des mesures de microdureté Vickers dont les résultats sont présentés au § D.1.

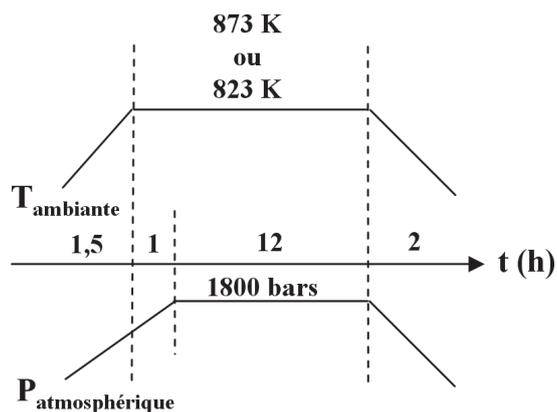


Fig. III.8 Cycles HIP de température et de pression pour l'élaboration de la phase  $\omega$ .

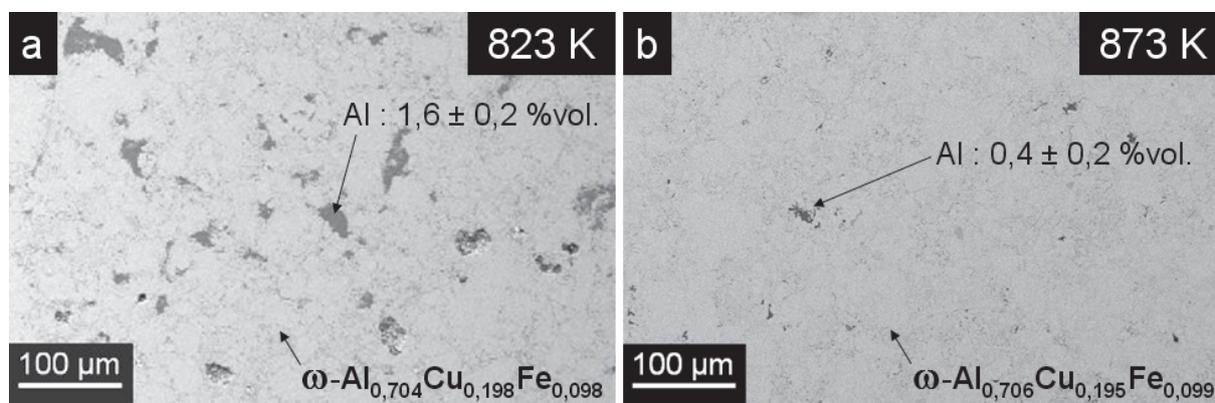


Fig. III.9 Images MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés de compacts, préparés à partir d'un mélange de 14,5% massique en Al et de phase  $\omega$  issue du lingot 2, frittés à a) 823 K et b) 873 K sous une pression isostatique de 180 MPa.

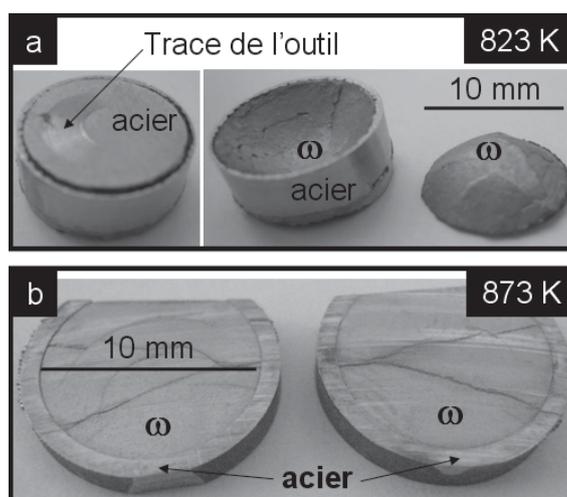


Fig. III.10 Photographies des alliages  $\omega$  synthétisés par HIP et frittés à a) 823 K dont le container acier a été usiné au tour b) 873 K, découpé à la scie à disque.

## III.2.1.4 Frittage flash (SPS)

Les nombreuses fissures des alliages  $\omega$  obtenus par HIP excluant la mise en forme d'échantillon de déformation macroscopique, une autre technique d'élaboration, le SPS, a été utilisée. Celle-ci a permis d'obtenir des éprouvettes de compression et des barreaux de frottement intérieur.

Le frittage par SPS est réalisé sous vide ( $10^{-3}$  Pa) à une température de consigne de 873 K pendant 15 min sous une pression uniaxiale de 80 MPa. La montée en température est effectuée à la vitesse de 60 K/min. Deux mélanges de poudres présentant une fraction massique en Al  $w_{Al} = 14,5\%$  et  $w_{Al} = 12,0\%$  (Tab. III.5) ont été testés pour étudier l'influence d'une sous- et d'une sur-stœchiométrie en Al sur la synthèse de la phase  $\omega$ . Les deux frittés SPS présentent peu de fissures, permettant ainsi la mise en forme d'échantillons pour les essais mécaniques.

*a - 1<sup>ère</sup> composition:  $w_{Al} = 14,5\%$  (sur-stœchiométrie en Al) : SPS-873-Al*

Le compact élaboré par SPS à partir du mélange de 14,5 % en masse d'Al (Tab. III.5) se présente sous forme cylindrique ( $\phi = 10$  mm,  $h = 10$  mm). Dans ce cas, le courant nécessaire en SPS pour atteindre la température de 873 K est de 200 A sous une tension de 3,5 V.

Le diffractogramme de RX présente une allure similaire à ceux des alliages  $\omega$  synthétisés par frittage simple et HIP (Fig. III.7 a). Les paramètres de maille déterminés par analyse du diffractogramme sont peu différents de ceux de la phase  $\omega$  HIP-873-Al (Tab. III.7).

L'analyse par MEB (Fig. III.11 a) révèle une microstructure similaire à celle de l'alliage  $\omega$  élaboré par HIP à la même température (HIP-873-Al), avec en particulier moins de 1 % d'Al surfacique résiduel et des traces de phase  $\lambda$ .

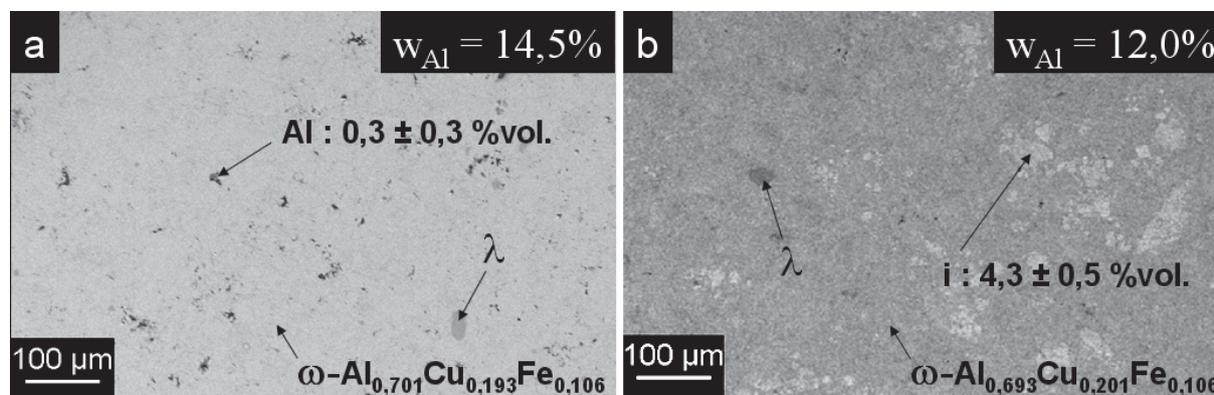


Fig. III.11 Images MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés de compacts frittés par SPS à 873 K sous une pression uniaxiale de 80 MPa a)  $w_{Al} = 14,5\%$  b)  $w_{Al} = 12,0\%$ .

*b - 2<sup>ème</sup> teneur :  $w_{Al} = 12,0$  % (sous-stœchiométrie en Al) : SPS-873-i*

Le compact SPS issu du mélange de 12,0 % en masse d'Al (Tab. III.5) a été élaboré pour mettre en forme des barreaux de frottement intérieur. A cet effet, la taille du fritté cylindrique est plus importante ( $\phi = 34$  mm,  $h = 8$  mm). Le courant nécessaire en SPS pour atteindre la température de consigne de 873 K est de 2000 A et la tension de 4 V.

Le diffractogramme de RX est similaire à ceux des alliages  $\omega$  obtenus par frittage simple, HIP et SPS (Fig. III.7 a) à l'exception de deux pics de diffraction d'intensité très faible de la phase *i* indiqués en italique en Fig. III.13. Les paramètres de maille déterminés par analyse du diffractogramme présentent des valeurs plus élevées que ceux de la phase  $\omega$  élaborée à partir de  $w_{Al} = 14,5$  %, HIP-873-Al et SPS-873-Al (Tab. III.7).

Comme nous le verrons au § IV.1.2.1, l'alliage SPS-873-i ne présente aucune contrainte résiduelle longitudinale. Ainsi, les paramètres de maille déterminés sur le matériau brut d'élaboration peuvent être considérés comme libres de contraintes.

Les trois alliages  $\omega$  étant élaborés à partir de la même poudre de phase *i* (Tab. III.10), le rapport Cu/Fe devrait être le même pour les trois alliages. Ceci est, compte tenu des incertitudes, en bon accord avec les résultats expérimentaux (Tab. III.7). Pour un rapport Cu/Fe constant, la Fig. III.12 montre que les paramètres de maille *a* et *c* de la phase  $\omega$ , varient de manière inversement proportionnelle à la teneur en Al. Ce comportement est similaire à celui de la phase *i* (Weisbecker 2005).

Le cliché MEB (Fig. III.11 b) montre de larges zones grises correspondant à la phase  $\omega$  de composition Al<sub>0,693</sub>Cu<sub>0,201</sub>Fe<sub>0,106</sub>, des zones gris clair correspondant à la phase *i* et des traces de phase  $\lambda$ . Les pourcentages massiques de la phase *i* et de la phase  $\omega$  diffèrent seulement de 6 % ce qui se traduit par une très faible différence de contraste observée sur l'image MEB (Fig. III.11 b). Des analyses d'image nous ont permis d'estimer que la fraction surfacique en phase *i* est de  $4,3 \pm 0,5$  %.

échantillon	Composition	Rapport Cu/Fe	Paramètres de maille	
			a (nm)	c (nm)
HIP-873-Al	Al <sub>0,706</sub> Cu <sub>0,195</sub> Fe <sub>0,099</sub>	2,0 ± 0,2	0,6332	1,4809
SPS-873-Al	Al <sub>0,701</sub> Cu <sub>0,193</sub> Fe <sub>0,106</sub>	1,8 ± 0,2	0,6333	1,4811
SPS-873-i	Al <sub>0,693</sub> Cu <sub>0,201</sub> Fe <sub>0,106</sub>	1,9 ± 0,2	0,6340	1,4821

**Tab. III.7** Composition, rapport Cu/Fe et paramètres de maille *a* et *c* des alliages  $\omega$ . Les incertitudes sur *a* et *c* sont inférieures à 0,01 %.

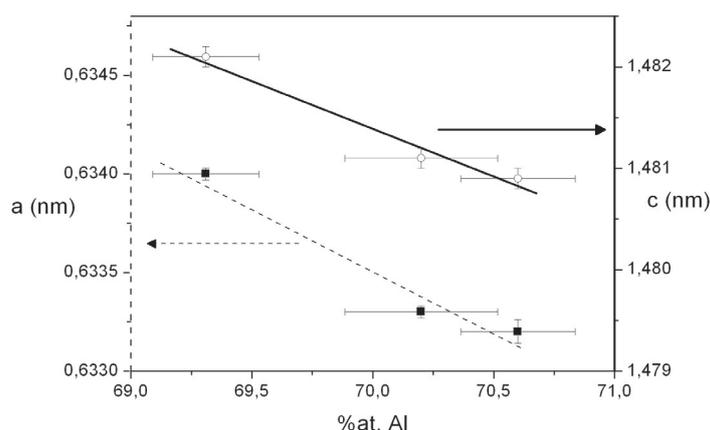


Fig. III.12 Paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase  $\omega$  en fonction de la teneur en Al pour un rapport Cu/Fe =  $1,9 \pm 0,3$  constant.

*c - Effet du broyage sur la microstructure des matériaux de phase  $\omega$*

La Fig. III.13 présente les diffractogrammes, enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (largeur des fentes, durée d'exposition, pas angulaire, surface illuminée...), des phases  $\omega$  SPS-873-i et SPS-873-Al. Ces alliages diffèrent par le broyage de la poudre de phase i (Tab. III.10). Les pics de diffraction, correspondant à SPS-873-i pour lequel la phase i a été préparée à l'aide du broyeur vibratoire (diffractogramme en pointillés), sont réduits d'un facteur 1,5 en intensité et élargis d'environ 20 % par rapport à ceux de SPS-873-Al (diffractogramme en trait plein) pour lequel un broyeur planétaire a été utilisé.

Les alliages SPS-873-i et SPS-873-Al ont été attaqués chimiquement pendant 30 s avec une solution contenant 30 % d'hydroxyde de sodium. Cette attaque permet de révéler les joints de grains et ainsi de déterminer la taille moyenne des grains. Dans les deux cas, la distribution de la taille des grains est bimodale et s'étend de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  avec deux maxima situés à 0,2 et 5  $\mu\text{m}$ . Pour SPS-873-Al, environ 90 % de la surface correspond à des grains dont la taille caractéristique est de 5  $\mu\text{m}$  et les 10 % restant correspondent à 0,2  $\mu\text{m}$ . Ainsi la taille moyenne des grains a été estimée à  $5 \pm 2 \mu\text{m}$ . Pour SPS-873-i, la répartition surfacique est inversée et la taille moyenne des grains a été estimée à  $0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$ .

Des analyses complémentaires sur l'influence des conditions de broyage sur les microstructures des composites sont données au § IV.2.1.3. L'ensemble de ces résultats indiquent que le broyage effectué dans le broyeur vibratoire, plus énergétique que celui réalisé dans le planétaire, réduit de manière plus significative la taille des particules de phase i.

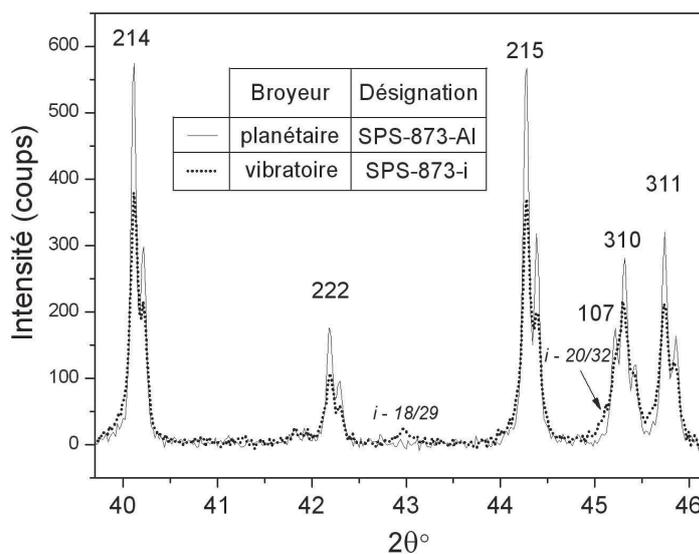


Fig. III.13 Diffractogrammes de RX de phases  $\omega$  mettant en évidence l'influence du broyage de la poudre initiale de phase i sur l'intensité des pics de diffraction.

### III.2.1.5 Masse volumique et taux de porosité

Le calcul de la masse volumique  $\rho_{calc}$  des matériaux de phase  $\omega$  est nécessaire pour estimer les taux de porosité des échantillons. Les masses volumiques  $\rho_{calc}$  (Tab. III.8) sont calculées pour les différents alliages  $\omega$  à partir des formules II.9 (et II.10 pour tenir compte des phases résiduelles) et des valeurs des paramètres de maille données dans le Tab. III.7.

échantillon	w <sub>Al</sub> (%)	Composition (EDX)	Phase minoritaire et %vol.	$\rho_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )
HIP-873-Al	14,5	Al <sub>0,707</sub> Cu <sub>0,194</sub> Fe <sub>0,099</sub>	Al-0,4 %	4,13
SPS-873-Al	14,5	Al <sub>0,701</sub> Cu <sub>0,193</sub> Fe <sub>0,106</sub>	Al-0,3 %	4,14
SPS-873-i	12	Al <sub>0,693</sub> Cu <sub>0,201</sub> Fe <sub>0,106</sub>	i-4,3 %	4,19

Tab. III.8 Données structurales permettant de calculer la masse volumique des alliages  $\omega$ .

Procédé d'élaboration	Pycnométrie He			Pycnométrie Hg	
	$\rho_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{sa}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_f$ (%)	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_{tot}$ (%)
HIP-873-Al	4,13	4,12	0,3	4,10	0,7
SPS-873-Al	4,14	4,11	0,8	4,07	1,8
SPS-873-i	4,19	4,19	0,1	4,15	1,0

Tab. III.9 Masses volumiques et taux de porosité des différentes phases  $\omega$  élaborées à 873 K. Les incertitudes absolues sur les taux de porosité sont de l'ordre de 0,03.

Les valeurs des taux de porosité (incertitude absolue  $\sim 0,03$ ) des 3 matériaux de phase  $\omega$  sont toutes inférieures à 2 % (Tab. III.9).

Les Fig. III.14 a) et b) montrent dans quelles zones ont été découpées les éprouvettes de compression et les barreaux de frottement intérieur dans les alliages SPS-873-Al et SPS-873-i. L'axe z correspond à l'axe des pistons du dispositif SPS.

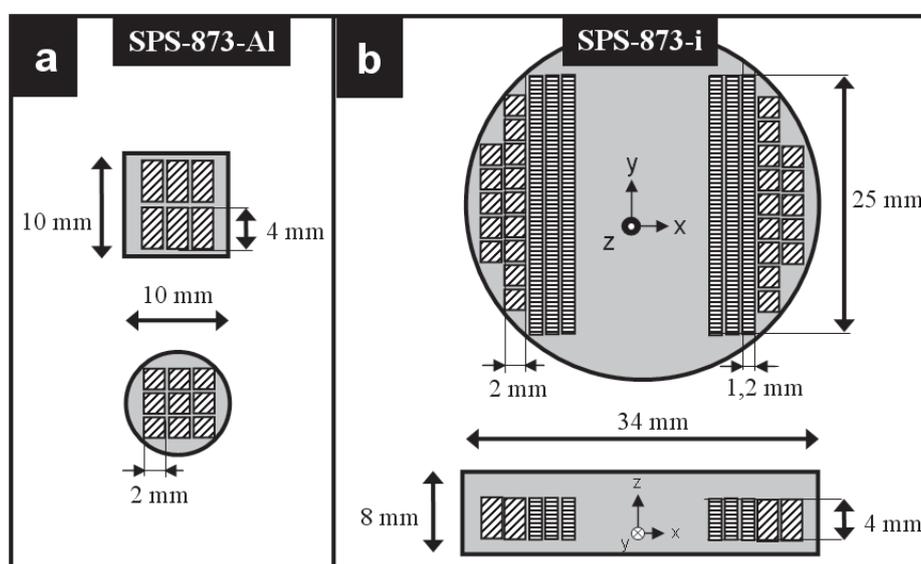


Fig. III.14 Découpes des éprouvettes de compression et des barreaux de frottement intérieur a) SPS-873-Al et b) SPS-873-i.

Lingot i	Composition phase i	Broyage phase i	w <sub>Al</sub> (%)	Elaboration phase $\omega$	T <sub>frittage</sub> (K)	composition phase $\omega$	Phase résiduelle	Désignation
1	Al <sub>0,611</sub> Cu <sub>0,272</sub> Fe <sub>0,117</sub>	vibratoire	18,6	Frittage simple	873	Al <sub>0,707</sub> Cu <sub>0,197</sub> Fe <sub>0,096</sub>	non mesurable	-
			12,0				non mesurable	-
2	Al <sub>0,635</sub> Cu <sub>0,240</sub> Fe <sub>0,125</sub>	Planétaire (Fikar 2002)	14,5	HIP	823	Al <sub>0,704</sub> Cu <sub>0,198</sub> Fe <sub>0,098</sub>	Al ~ 1,6 %	HIP-823-Al
			vibratoire				Al ~ 0,4 %	HIP-873-Al
		Planétaire	12,0	SPS	873	Al <sub>0,693</sub> Cu <sub>0,201</sub> Fe <sub>0,106</sub>	i ~ 4,3 %	SPS-873-i
			14,5				Al < 1 %	SPS-873-Al

Tab. III.10 Paramètres d'élaboration et désignation des différentes phases  $\omega$ .

### III.2.1.6 Température de transition péritectique $T_p$

La phase  $\omega$  présente une transition péritectique  $T_p = 1023$  K (Zhang 2003) au dessus de laquelle une phase solide coexiste avec une phase liquide (Fig. III.4 b). Avant de réaliser des essais mécaniques en température, nous nous sommes assurés de la validité de cette température en effectuant des recuits à 1123 K suivis d'un refroidissement lent ou rapide. Les phases présentes dans les matériaux recuits ont ensuite été analysées par MEB couplé à l'EDX.

L'alliage  $\omega$  SPS-873-i recuit à 1123 K a été refroidi jusqu'à la température ambiante en coupant l'alimentation du four. La vitesse de refroidissement est alors de quelques degrés par minute. La forme globale du matériau reste la même avant et après recuit. D'après les observations MEB, la nature des phases est peu différente du matériau brut d'élaboration. En revanche, on constate l'apparition de porosité de surface qui semble être corrélée à un appauvrissement d'environ 1,5 % at. de la teneur en Al de la phase  $\omega$  (EDX).

Un autre échantillon  $\omega$  SPS-873-i, porté à 1123 K, a été trempé à l'eau. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement est de quelques dizaines de degrés par seconde (Philibert 2002).

La Fig. III.15, obtenue en contraste d'électrons rétrodiffusés, montre l'apparition de porosité (en noir sur l'image) et révèle la présence de trois phases : une phase présentant un contraste gris foncé sous forme d'aiguilles, des zones à contraste gris clair entourant les zones à contraste gris foncé et de plus petites zones blanches. Les compositions chimiques, déterminées par EDX, de chacune des trois phases sont données dans le Tab. III.11. En comparant ces résultats à ceux de Holland-Moritz et col. (Holland-Moritz 1997) et en les confrontant au diagramme de phase (Faudot 1993), on déduit que :

- La phase gris foncé formant des aiguilles correspond à la phase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> pouvant contenir jusqu'à 6 %at. de cuivre (Freiburg 1994; Genba 2002).
- Les zones gris clair correspondent à la phase i-Al-Cu-Fe.
- Les zones blanches correspondent à la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

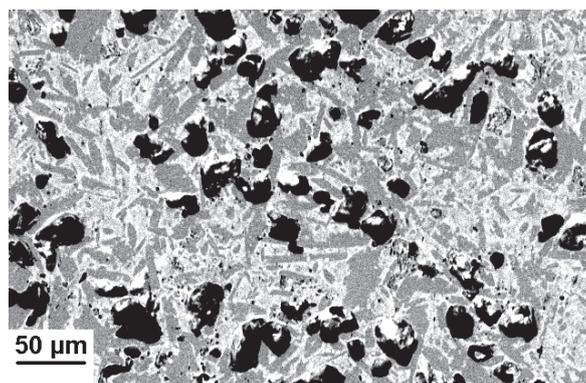


Fig. III.15 Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'un échantillon de phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe SPS-873-i porté à 1123 K et trempé à l'eau.

Contraste	% at. Al	% at. Cu	% at. Fe	Phases
Gris foncé	74	5	21	$\lambda$
Gris clair	66	23	11	i
Blanc	63	35	2	$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu

Tab. III.11 Résultats de microanalyse quantifiant la composition chimique des différentes phases observées dans la phase  $\omega$  SPS-873-i recuite à 1123 K, puis trempée à l'eau.

L'effet d'une trempe est de figer les phases coexistantes à haute température. D'après le diagramme de phase (Fig. III.4 b), le matériau, porté à 1123 K présente 90 % massique de phase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> et 10 % massique de phase liquide dont la composition devrait être proche d'Al<sub>2</sub>Cu. Ainsi l'observation de la phase  $\lambda$  dans le matériau trempé est en bon accord avec les prévisions du diagramme de phase. L'évaporation partielle de la phase liquide pourrait expliquer la porosité de surface observée sur les échantillons recuits et dans ce cas, il est fort probable que Al s'évapore plus que Cu.

Lorsque la cinétique de refroidissement est suffisamment lente, on constate que la forme globale du matériau reste inchangée et que celui-ci est toujours essentiellement constitué de phase  $\omega$ . Une porosité de surface importante apparaît et la teneur en Al de la phase  $\omega$  a diminué d'environ 1,5 %. Ainsi, dans des conditions de refroidissement lent, la transition de phase péritectique est réversible.

Enfin, le matériau partiellement fondu à 1123 K (environ 10 % massique de liquide) présente encore un squelette rigide dans lequel des zones liquides se forment. Ceci permet d'expliquer la conservation de la forme globale de l'échantillon après recuit pour des températures inférieures et proches de la température de transition péritectique.

### III.3 Composites Al/ $\omega$

Des matériaux composites à matrice Al renforcée par 40 %vol. en particules de phase  $\omega$  ont été élaborés par frittage HIP. Dans un cas, deux tirages du composite Al/ $\omega$  ont été obtenus à 823 K à partir d'un mélange de poudres composé d'Al et de phase  $\omega$ . Dans l'autre cas, le composite a été fritté à 673 K à partir d'un mélange de poudres d'Al et de phase  $\omega$ .

#### III.3.1 Préparation de poudres de phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

La poudre de phase  $\omega$  a été produite par broyage « vibratoire » de phase  $\omega$  HIP-873-Al et de phase  $\omega$  élaborée par frittage simple. Les conditions de broyage sont les mêmes que celles exposées au paragraphe III.1.3.2. La poudre obtenue, tamisée à 80  $\mu$ m, a été analysée par DRX (Fig. III.16 a). Comme pour la préparation de poudre de phase  $\omega$ , le broyage n'induit pas de changement de phase, les pics de diffraction s'élargissent et diminuent en intensité.

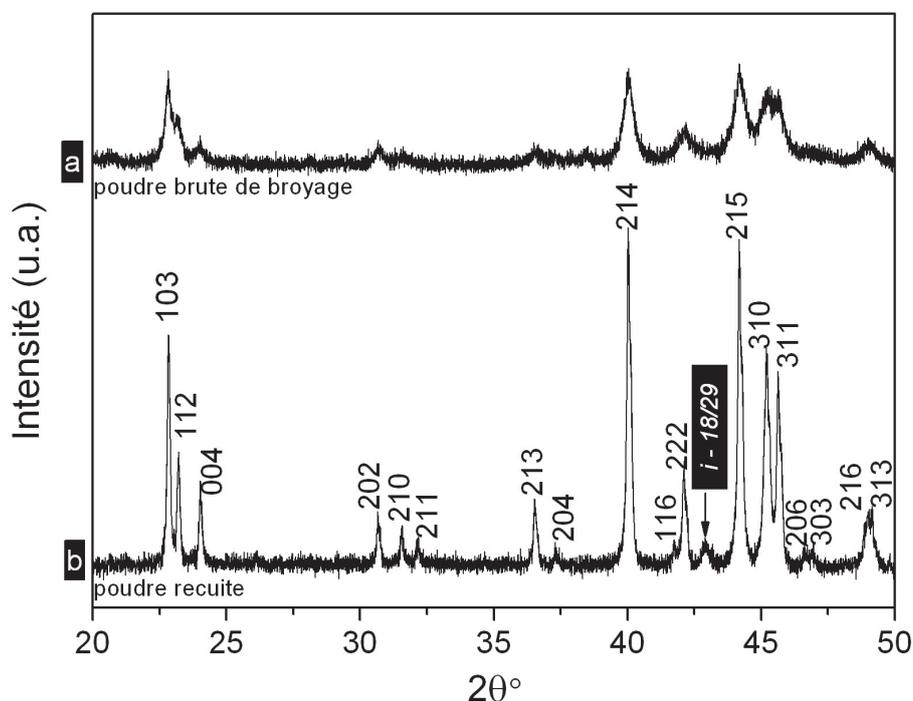


Fig. III.16 Diffractogramme de RX de la poudre de phase  $\omega$  a) brute de broyage et b) recuite à 873 K pendant 4h.

Nous avons cherché à déterminer l'influence d'un recuit en milieu oxydant sur la microstructure de la poudre de phase  $\omega$ . La poudre broyée et tamisée, a été introduite dans un creuset en alumine. L'ensemble a été placé dans une ampoule en verre pompée sous vide secondaire, pendant 10 h puis scellée. La poudre a été recuite à 873 K pendant 4h et caractérisée après recuit. On observe comparativement à la poudre brute de broyage :

- une coloration plus foncée,
- que les pics de diffraction de phase  $\omega$  sur le diffractogramme de RX (Fig. III.16 b) sont nettement plus fins et intenses (Fig. III.16 a),
- l'augmentation des paramètres de maille de la phase  $\omega$ . Le paramètre  $a$  augmente de  $0,6332 \pm 0,0001$  nm (Tab. III.8) à  $0,6341 \pm 0,0001$  nm et le paramètre  $c$  varie de  $1,4809 \pm 0,0002$  nm à  $1,4827 \pm 0,0002$  nm.
- La présence de phase  $i$  (Fig. III.16 b) détectée par DRX.

Weisbecker et col. (Weisbecker 2005) ont obtenu des résultats similaires pour la phase  $i$ . Selon les auteurs, l'oxydation est essentiellement celle de Al, Fe et Cu s'oxydant dans une moindre mesure. Dans ces conditions, l'oxydation conduit à la formation d'alumine amorphe, non détectée par diffraction des RX. Cette oxydation conduit à un appauvrissement en Al de l'alliage Al-Cu-Fe, le rapport atomique entre Cu et Fe restant constant. Lorsque l'appauvrissement en Al devient suffisamment important (environ 1 % pour la phase  $\omega$  la plus riche en Al), le diagramme de phase (Fig. III.4 a) prévoit une transformation de la phase  $\omega$  en phase  $i$ , en accord avec nos observations reportées ci-dessus.

Cet échantillon de poudre recuit présentant une quantité non négligeable de phase  $i$  n'a pas été utilisé pour la synthèse de composites Al/ $\omega$ .

### III.3.2 Elaboration par HIP

El Kabir (El Kabir 2007) a élaboré des composites Al/ $i$  et Al/ $\omega$  à partir de mélanges de poudres d'Al et de phase  $i$  en ajustant les fractions initiales en particules de renfort de manière à obtenir au final une fraction volumique en particules de renfort de 40%.

Dans cette étude, deux composites Al/ $\omega$ (40%) ont été élaborés par HIP. Le premier composite Al/ $\omega$ (673 K) a été élaboré à partir de mélanges de poudres d'Al et de phase  $\omega$  à 673 K alors que tous les composites antérieurs à cette étude avaient été élaborés à partir de mélanges de poudres d'Al et de phase  $i$ . Le deuxième composite Al/ $\omega$ (823 K) élaboré a déjà été caractérisé du point de vue des propriétés mécaniques par El Kabir et col. (El Kabir 2008). Il s'est révélé être le composite le plus attractif parce qu'il présente une contrainte d'écoulement la plus élevée des composites

Al/Al-Cu-Fe. Deux tirages de ce composite ont été utilisés pour des essais de compression *in situ* couplés à la diffraction des neutrons.

Afin de comparer les propriétés mécaniques des différents composites, il est primordial que ceux-ci présentent une même fraction volumique en particules de renfort. Dans cette étude, la fraction volumique est fixée à 40% afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de El Kabir et col. et Tang et col. (Tang 2003; El Kabir 2008; Laplanche 2010c).

Dans le cas où les particules de renfort du composite ne subissent pas de transformation de phase au cours de l'élaboration, la fraction volumique en particules de renfort reste inchangée et est égale à la fraction volumique de poudre de renfort du mélange initial. En revanche, lorsque la transformation de phase  $i \rightarrow \omega$  se produit au cours de l'élaboration, il existe une variation de la fraction volumique en particules de renfort dans le composite du fait de la différence de densité entre les phases  $i$  et  $\omega$ . El Kabir a montré qu'un composite élaboré à 823 K, à partir d'un mélange de poudres contenant un %vol. initial de 30 % en phase  $i$ , présente après frittage un %vol. en particules de phase  $\omega$  d'environ 40 %.

Dans le tableau Tab. III.12, sont précisés les pourcentages volumiques des mélanges de poudres initiales permettant, après élaboration, d'obtenir des composites à matrice Al renforcée par environ 40%vol. en particules de renfort  $\omega$ . Les différents stades et paramètres d'élaboration des composites sont donnés en Fig. III.17. Pour Al/ $\omega$ (673 K) (Fig. III.17 a), les paramètres d'élaboration sont identiques à ceux utilisés par El Kabir et col. pour un composite Al/ $i$ (673 K) (El Kabir 2007) tandis que pour Al/ $\omega$ (823 K) (Fig. III.17 b), la température est gardée constante quand la pression diminue dans le but de relaxer les contraintes internes du matériau au maximum.

Désignation	Tirage	w <sub>Al</sub> (%)	Mélange de poudres initiales %vol.	Composite attendu après frittage	T <sub>élaboration</sub> (K)
Al/ $\omega$ (673 K)	-	49,3	Al/ $\omega$ (40% $\pm$ 2%)	Al/ $\omega$ (40% $\pm$ 2%)	673
Al/ $\omega$ (823 K)	1 <sup>er</sup>	57,1	Al/ $i$ (27,6% $\pm$ 1,3%)	Al/ $\omega$ (40% $\pm$ 2%)	823
Al/ $\omega$ (823 K)	2 <sup>ème</sup>	57,3	Al/ $i$ (30% $\pm$ 1%)	Al/ $\omega$ (43% $\pm$ 3%)	823

**Tab. III.12** Mélanges de poudres initiales permettant, après élaboration, d'obtenir des composites à matrice Al renforcée par environ 40%vol. en particules de renfort. L'incertitude sur les densités est de l'ordre de 2 %. Pour les composites élaborés à 823 K, la relation entre le volume initial en phase  $i$ ,  $V_i$  et le volume final en phase  $\omega$ ,  $V_\omega$  est donné par  $V_\omega = V_i (\rho_i - \rho_{Al}) / (\rho_\omega - \rho_{Al})$ .

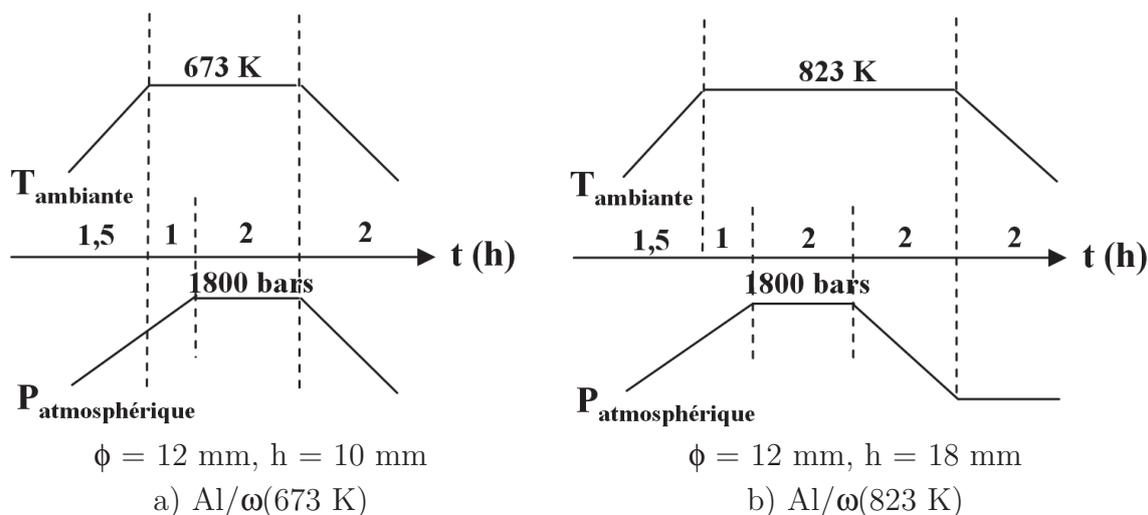


Fig. III.17 Paramètres d'élaboration HIP des matériaux composites a) Al/ $\omega$ (673 K) et b) Al/ $\omega$ (823 K).

Au cours des études antérieures à ce travail sur les composites (El Kabir 2007), les dimensions des « green compacts » étaient :  $\phi = 12 \text{ mm}$  et  $h = 10 \text{ mm}$ . Ces dimensions ont été conservées pour le composite Al/ $\omega$ (673 K).

Les essais de compression *in situ* couplés à la diffraction des neutrons nécessitant des éprouvettes Al/ $\omega$ (823 K) de grande taille ( $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ ), les dimensions des « green compacts » sont  $\phi = 12 \text{ mm}$  et  $h = 18 \text{ mm}$ .

Les photographies des matériaux composites (Fig. III.18 a) dans leur container en acier après frittage HIP indiquent deux comportements différents :

- Lorsque la hauteur du « green compact » à densifier est environ égale à son diamètre, le container semble se déformer de manière isotrope. A noter que des composites Al/ $\omega$  de mêmes dimensions élaborés à 823 K présentent la même forme après frittage.
- Lorsque le rapport  $h / \phi$  du « green compact » à densifier est supérieur à 1,5, le container se déforme de manière très anisotrope.

La Fig. III.18 b) montre où les éprouvettes de compression ont été découpées dans les composites Al/ $\omega$  et la Fig. III.19 indique les zones et orientations des familles de plans cristallographiques sondés par DRX et par diffraction des neutrons.

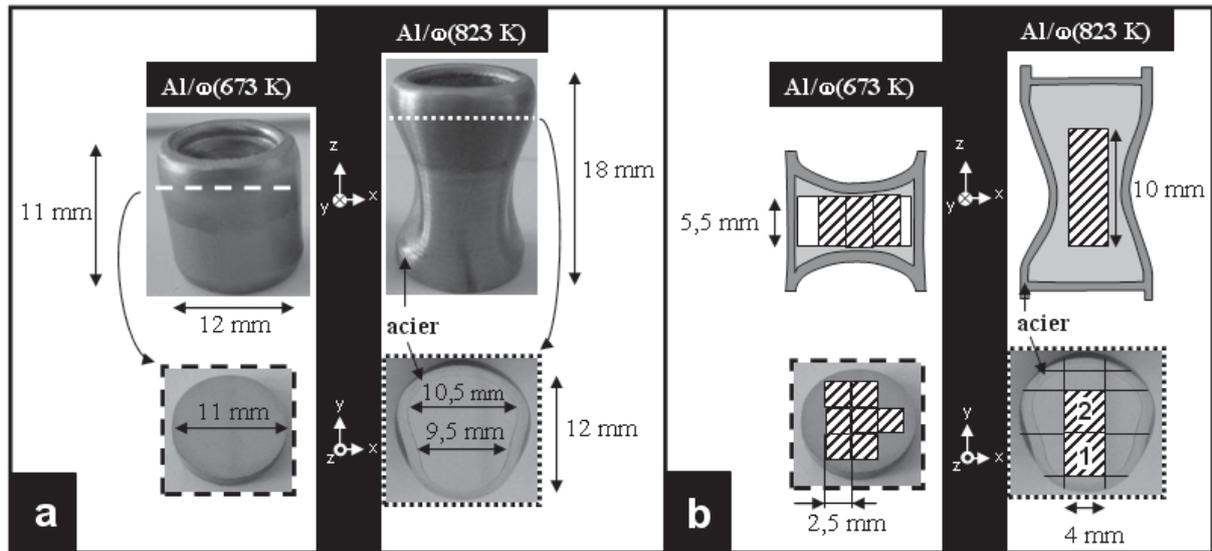


Fig. III.18 a) Photographies des matériaux composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) dans leur container en acier après traitement HIP et vues en coupe indiquées en pointillés b) découpes des éprouvettes de compression.

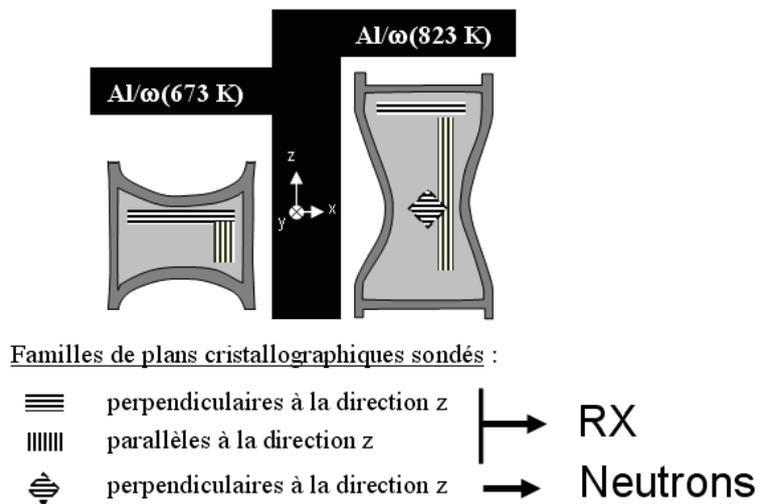


Fig. III.19 Zones et orientations par rapport à z des familles de plans cristallographiques sondés par DRX et diffraction des neutrons pour les composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K).





# IV Résultats

## IV.1 Phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

### IV.1.1 Propriétés mécaniques

Nous allons présenter dans un premier temps, les essais de microdureté réalisés sur les alliages de phase  $\omega$ , puis dans un second temps ceux de frottement intérieur. Enfin, les essais de compression à vitesse imposée pendant lesquels nous avons effectué des essais de relaxation et des sauts de vitesse seront exposés ainsi que la microstructure de la phase  $\omega$  déformée observée par MET.

#### IV.1.1.1 Microindentation

Les microduretés des matériaux de phase  $\omega$  ont été mesurées à température ambiante (Tab. IV.1). Aux incertitudes près, les duretés mesurées sont les mêmes avec une valeur moyenne  $H = 7,1 \pm 0,9$  GPa.

	Phase résiduelle	$H$ (GPa)
HIP-823-Al	Al $\sim$ 1,6 %	$6,9 \pm 0,4$
HIP-873-Al	Al $\sim$ 0,4 %	$7,1 \pm 0,4$
SPS-873-i	i $\sim$ 4,3 %	$7,4 \pm 0,6$
SPS-873-Al	Al $<$ 1 %	$6,8 \pm 0,4$

Tab. IV.1 Microduretés mesurées par indentation Vickers à température ambiante des alliages  $\omega$ .

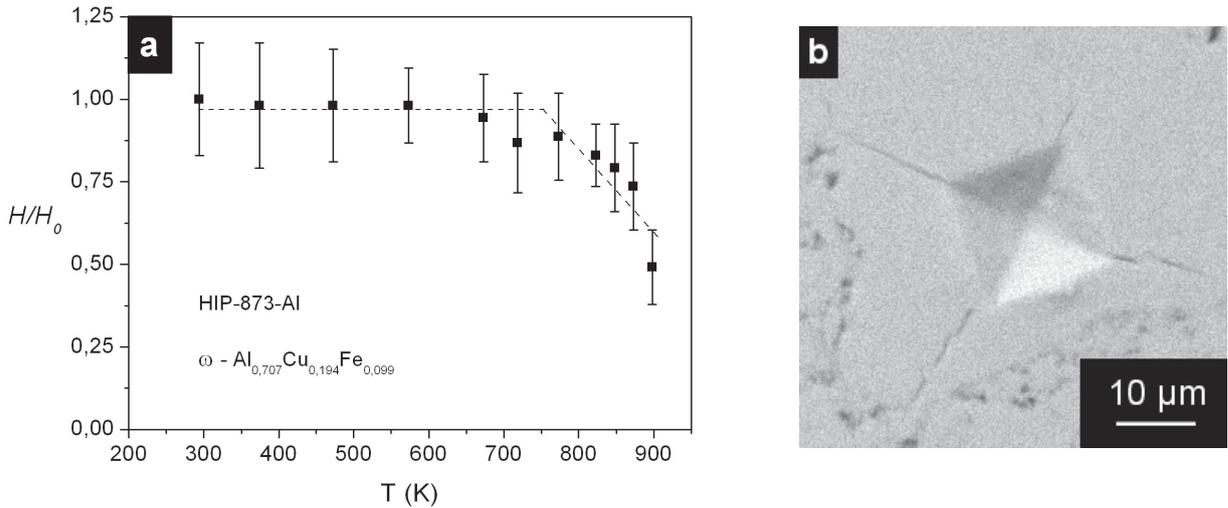


Fig. IV.1 a) Microdureté normalisée  $H/H_0$  de la phase  $\omega$  HIP-873-Al en fonction de la température b) image MEB en mode d'électrons rétrodiffusés d'une indentation Vickers (charge = 0,5 N, T = 300 K).

La Fig. IV.1 a) montre la variation de la dureté normalisée  $H/H_0$  de l'alliage  $\omega$  HIP-873-Al avec la température.  $H/H_0$  ne varie pas de manière significative lorsque la température augmente de 293 K à 673 K. Entre 673 K et 823 K, une transition fragile - ductile progressive est observée. Au dessus de 823 K, une nette diminution de la microdureté avec la température est observée.

La Fig. IV.1 b) montre une empreinte d'indentation réalisée à température ambiante avec des fissures radiales initiées aux coins de celle-ci. La diagonale  $d$  de l'empreinte et la longueur moyenne  $l$  des fissures sont respectivement  $l = 9 \mu\text{m}$  et  $d = 17 \mu\text{m}$ . Il est généralement admis que lorsque les dimensions des fissures, vérifient la condition  $0,5 \leq 2l/d \leq 2,5$ , celles-ci peuvent être considérées comme des fissures dites de « Palmqvist » (Evans 1976). Dans ce cas, la ténacité  $K_{IC}$  peut être calculée par la relation (Niihara 1983) :

$$K_{IC} = 0.035 \phi^{-3/5} H_0 \left( \frac{H_0}{E} \right)^{-2/5} \left( \frac{d/2}{\sqrt{l}} \right), \quad \text{IV.1}$$

où  $E$  est le module d'Young et  $\phi$  est un facteur de contrainte. Ici,  $E = 170 \text{ GPa}$  (voir Fig. IV.2) et  $\phi = 3$  (Niihara 1983). La ténacité calculée à partir de l'équation IV.1 donne  $K_{IC} = 1,3 \pm 0,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Des fissures sont également visibles pour des températures inférieures à 850 K, mais leurs contours sont mal définis et ne permettent pas de mesurer leur longueur moyenne  $l$  de manière satisfaisante.

## IV.1.1.2 Frottement intérieur

*a - Hautes fréquences (5 kHz – 20 kHz)*

Le module d'Young  $E$  et le coefficient de frottement intérieur  $Q^{-1}$  de la phase  $\omega$  SPS-873-i ont été mesurés dans une gamme de température allant de l'ambiante à 1000 K (Fig. IV.2). L'expérience a été réitérée et les résultats (non présentés ici) sont parfaitement reproductibles sur toute la gamme de température étudiée.

Le module d'Young diminue de manière monotone de 170 GPa à température ambiante à 125 GPa à 1000 K. La pente est presque constante pour les basses températures et s'accroît aux températures élevées.

La courbe du coefficient de frottement  $Q^{-1}$  en fonction de la température montre un pic de relaxation situé à environ 700 K (Fig. IV.2), superposé à un fond continu élevé dépendant de la température. Suivant Nowick et Berry (Nowick 1972), l'analyse des paramètres dynamiques du pic de relaxation requiert la décomposition du spectre en deux composantes indépendantes, correspondant respectivement au pic de relaxation et à un fond continu. Néanmoins, la hauteur du pic observé ici, de l'ordre de  $10^{-3}$ , est trop faible pour permettre une décomposition précise.

Le niveau du fond continu n'a pas pu être analysé comme cela se fait usuellement en termes d'un fond continu classique à haute température par la relation (Schoeck 1964; Nowick 1972),

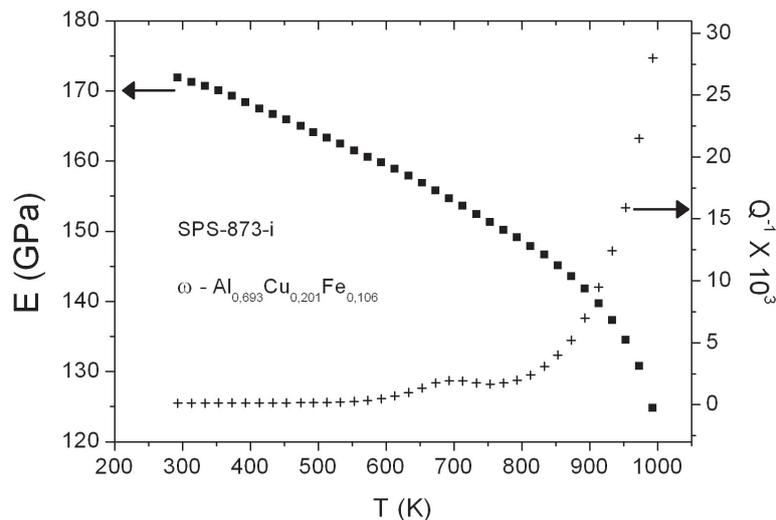


Fig. IV.2 Module d'Young  $E$  et coefficient de frottement intérieur  $Q^{-1}$  de la phase  $\omega$  SPS-873-i en fonction de la température.

$$F^{-1} e^{-H_f / kT},$$

IV.2

où  $H_f$  serait l'enthalpie d'activation des défauts mobiles responsables du frottement. Par conséquent, une étude complémentaire a été réalisée à basses fréquences pour mieux caractériser ce comportement inhabituel.

### b - Basses fréquences ( $10^2$ Hz – 10 Hz)

Des mesures isothermes du frottement intérieur ont été réalisées en fonction de la fréquence, de la température ambiante à 985 K (Fig. IV.3 a). Rappelons que pour limiter les effets de dispersion métallurgique, l'échantillon étudié est le même que celui utilisé pour les mesures hautes fréquences. A une température donnée, le coefficient de frottement intérieur  $Q^{-1}$  diminue légèrement avec le logarithme de la fréquence. De 294 K à 762 K, le niveau de frottement intérieur ( $\sim 10^{-3}$ ) reste très faible et varie peu avec la température alors qu'entre 762 K et 985 K, celui-ci augmente d'environ un ordre de grandeur.

Les valeurs de  $Q^{-1}$  en fonction de la température pour deux fréquences,  $10^{-1}$  Hz et 10 Hz sont reportées sur la Fig. IV.3 b ainsi que les résultats obtenus à haute fréquence (15 kHz). Toutes les courbes correspondent à la superposition d'un pic et d'un fond continu croissant. Cette décomposition est valable sur cinq décades de fréquence. La dérive thermique du fond continu, pour différentes fréquences, est négligeable. La position du pic en température augmente avec la fréquence, elle est à environ 500 K à  $10^{-1}$  Hz et à 700 K à 15 kHz.

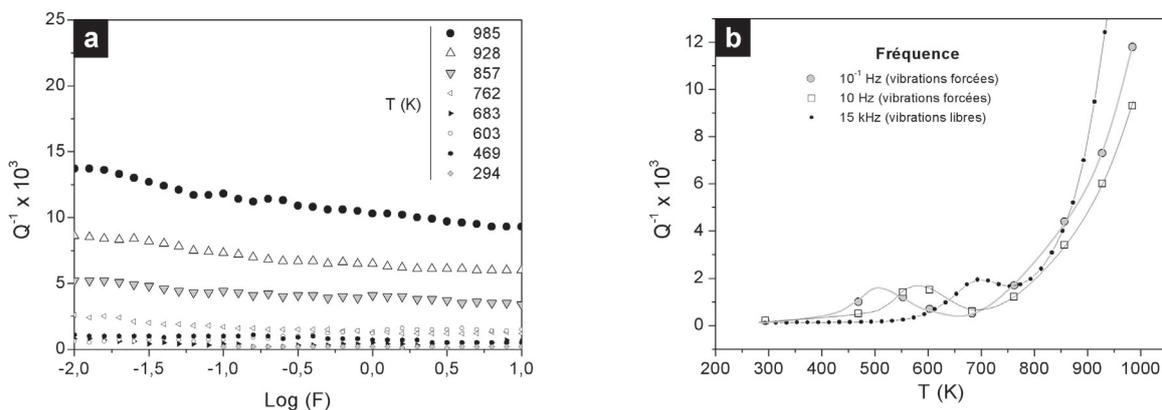


Fig. IV.3 Coefficient de frottement intérieur  $Q^{-1}$  de la phase  $\omega$  SPS-873-i a) en fonction de  $\text{Log}(F)$  à différentes températures et b) à différentes fréquences en fonction de la température.

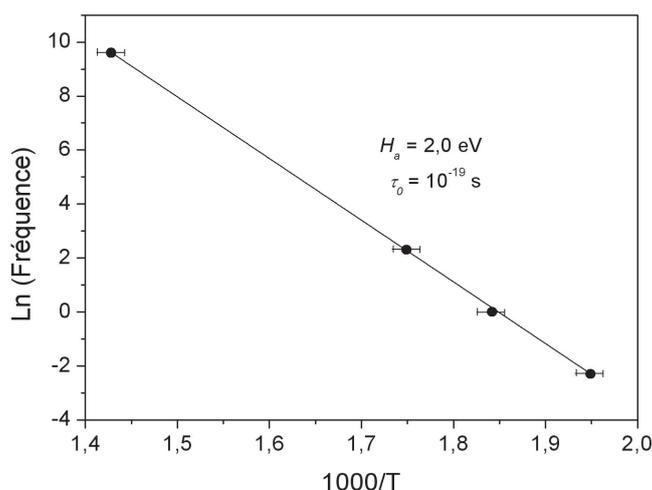


Fig. IV.4 Courbe de type Arrhenius du pic de relaxation de fréquence en fonction de l'inverse de la température.

En supposant que le pic corresponde à un seul mécanisme thermiquement activé (Voir § II.3.2.2), la représentation de type Arrhenius (Fig. IV.4) de l'inverse de la position en température du pic de relaxation en fonction du logarithme népérien de la fréquence permet d'accéder aux paramètres  $H_a = 2 \text{ eV}$  et  $\tau_0 \approx 10^{-19} \text{ s}$ .

#### IV.1.1.3 Essais de compression à vitesse imposée

Cette partie présente les résultats obtenus lors d'essais de déformation en compression à vitesse imposée et lors d'essais transitoires tels que des relaxations de contrainte et des sauts de vitesse.

##### *a - Courbes contrainte - déformation*

Les essais de compression ont été réalisés sur les deux matériaux de phase  $\omega$  élaborés par SPS (SPS-873-i et SPS-873-Al) (voir § III.2.1.4) à  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Pour des températures inférieures à 700 K, les éprouvettes de compression se déforment élastiquement jusqu'à une contrainte de l'ordre de -800 MPa puis se brisent brusquement en petits fragments sans présenter la moindre ductilité. Les courbes  $\sigma - \epsilon$  pour  $743 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$  de l'alliage  $\omega$  SPS-873-i (Fig. IV.5) montrent que la contrainte d'écoulement diminue lorsque la température augmente.

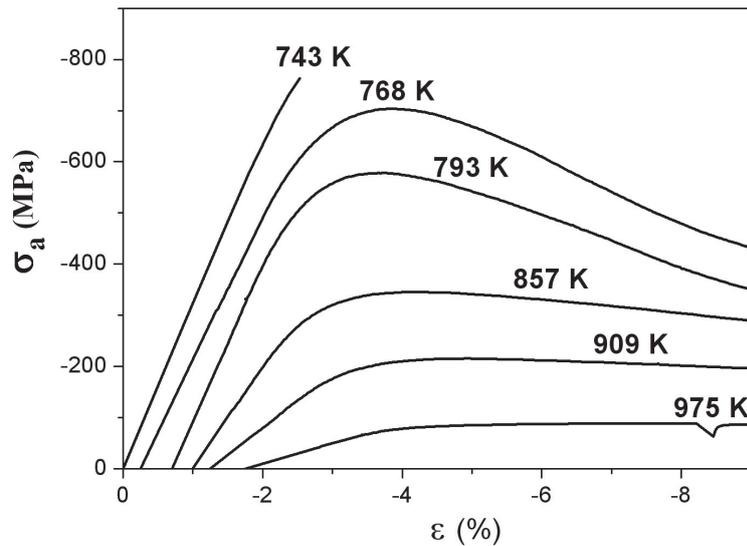


Fig. IV.5 Courbes contrainte-déformation à différentes températures de la phase  $\omega$  SPS-873-i.

Trois comportements typiques illustrés sur la Fig. IV.6 peuvent être distingués :

- Entre 700 et 750 K, soit environ  $0,7 T_p$ , une transition fragile ductile se produit. Les éprouvettes de compression se déforment élastiquement puis commencent à se déformer plastiquement d'une faible quantité avant de se fracturer (Fig. IV.6 a).
- Entre 750 K et 950 K, les éprouvettes de compression se déforment élastiquement puis de manière plastique et les éprouvettes se déforment de plusieurs dizaines de pour cent sans rupture. La plupart des échantillons ont été déformés jusqu'à un taux de déformation plastique de 20 %. Le stade plastique montre un crochet de compression (voir Fig. IV.6 b) suivi uniquement par de l'adoucissement ( $\partial\sigma/\partial\varepsilon < 0$ ). La limite « d'élasticité » supérieure  $\sigma_{UYS}$  (UYS pour upper yield stress), définie comme la contrainte la plus élevée du crochet de compression et repérée par une flèche sur la Fig. IV.6 b), diminue avec la température.
- Entre 950 K et  $T_p$ , le UYS n'existe plus et le stade de durcissement est suivi d'un stade à durcissement nul ( $\partial\sigma/\partial\varepsilon = 0$ ) (Fig. IV.6 c).

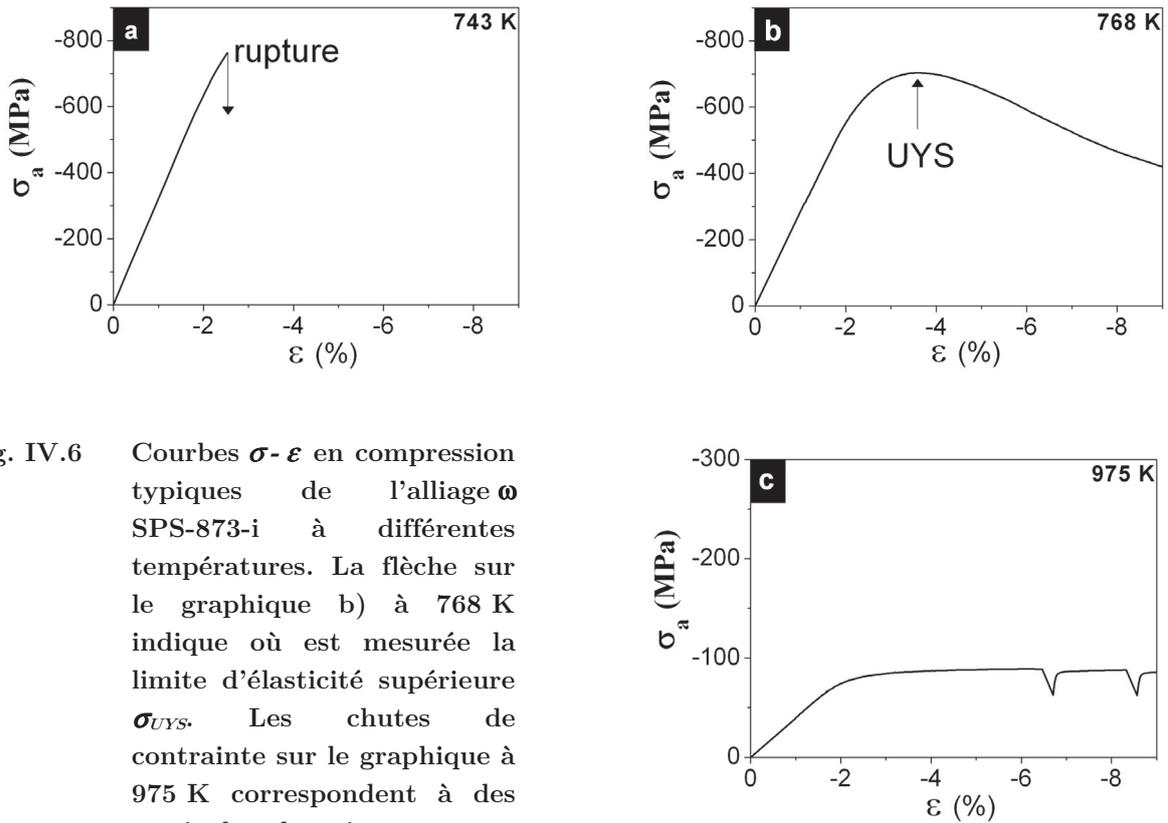


Fig. IV.6 Courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  en compression typiques de l'alliage  $\omega$  SPS-873-i à différentes températures. La flèche sur le graphique b) à 768 K indique où est mesurée la limite d'élasticité supérieure  $\sigma_{UYS}$ . Les chutes de contrainte sur le graphique à 975 K correspondent à des essais de relaxation.

Dans le cas de la phase  $\omega$  SPS-873-Al, les courbes sont similaires et présentent les mêmes comportements avec la température. Toutefois, la température de transition fragile - ductile est plus basse, entre 600 K et 650 K, et la contrainte d'écoulement à une température donnée est systématiquement inférieure à celle de la phase  $\omega$  SPS-873-i (Fig. IV.7). Ces résultats reflètent très certainement des différences microstructurales entre les deux matériaux de phase  $\omega$  élaborés par SPS. Ce point sera discuté au § IV.1.2.

### *b - $\sigma_{UYS}$ et $\sigma_{0,2\%}$ en fonction de la température*

Les Fig. IV.7 a) et b) présentent respectivement  $\sigma_{UYS}$  et  $\sigma_{0,2\%}$  en fonction de la température. La reproductibilité sur les mesures de  $\sigma_{UYS}$  a été évaluée à 857 K en déformant trois éprouvettes. L'écart type est de 10 % et nous avons par la suite appliqué systématiquement cette dispersion pour les autres températures. Il est clairement visible que  $\sigma_{UYS}$  et  $\sigma_{0,2\%}$  diminuent fortement lorsque la température augmente. La décroissance semble monotone quelle que soit la phase  $\omega$  considérée.

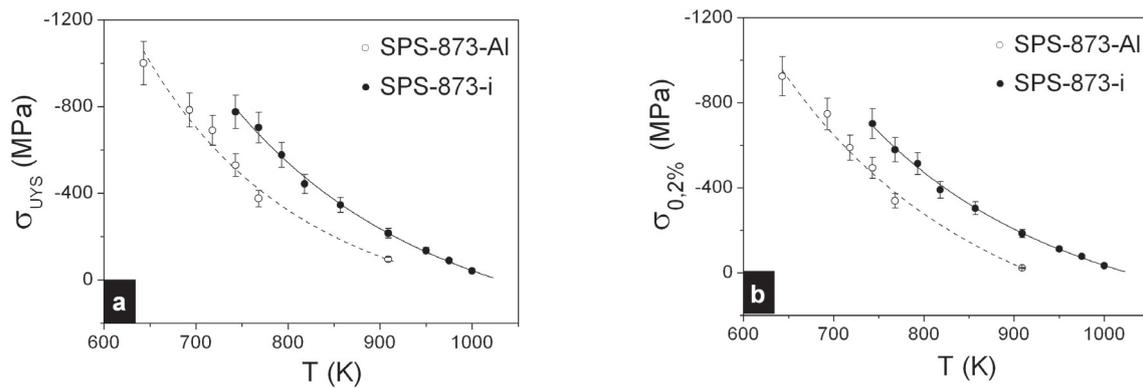


Fig. IV.7 a)  $\sigma_{0.2\%}$  et b)  $\sigma_{UYS}$  en fonction de la température, pour les alliages  $\omega$  SPS-873-i et SPS-873-Al.

### c - Essais transitoires

Tous les essais transitoires ont été réalisés sur l'alliage  $\omega$  SPS-873-i, à une vitesse de déformation initiale  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dans une gamme de température allant de 768 K à 1000 K. Ces essais ont permis de mesurer les volumes d'activation expérimentaux  $V_{exp}$  et les exposants de contrainte  $n_{exp}$  associés aux mécanismes de déformation plastique.

A titre d'exemple, la courbe  $\sigma - \epsilon$  d'un essai de compression (Fig. IV.8 a) présente les trois types d'essais transitoires réalisés : un essai de relaxations successives (RS) avant le UYS, un essai de relaxation simple (R) et un saut de vitesse (SV).

La contrainte appliquée  $\sigma_a$  associée aux valeurs  $V_{exp}$  et  $n_{exp}$  est celle du début de l'essai transitoire pour les essais de relaxation simple et relaxations successives et celle correspondant au maximum de contrainte pour les SV, ce point sera discuté au § IV.1.2.2.

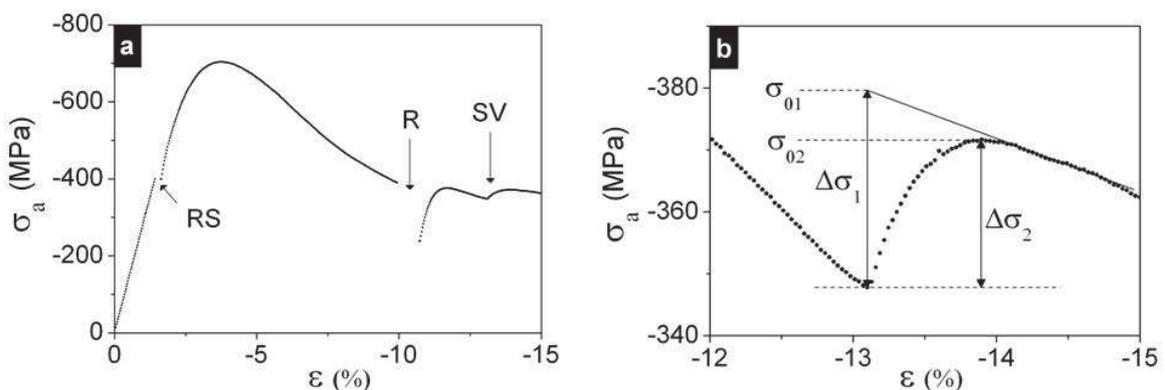


Fig. IV.8 a) Courbe  $\sigma - \epsilon$  à 768 K comprenant un essai de relaxations successives avant le UYS (RS), un essai de relaxation simple (R) et un saut de vitesse (SV) entre  $\dot{\epsilon}_1 = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon}_2 = 4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . b) Détail de la courbe montrant l'effet SV.

*i - Sauts de vitesse (SV)*

Les *SV* ont été réalisés au delà du UYS. Sur l'exemple donné en Fig. IV.8 b), la vitesse de déformation est multipliée par 2.

Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour analyser les *SV*. Notamment, pour des *SV* réalisés dans un stade de durcissement, Ezz et Hirsch ont montré comment mesurer la variation de contrainte  $\Delta\sigma$  et quelle contrainte  $\sigma_0$  associer au  $V_{exp}$  pour tenir compte du durcissement (Ezz 1996). Dans notre étude, les *SV* sont réalisés dans un stade à durcissement nul ou d'adoucissement. Dans ce dernier cas, selon les considérations de Ezz et Hirsch, la variation de contrainte est  $\Delta\sigma_1$  et la contrainte associée devrait être  $\sigma_{01}$  (voir Fig. IV.8 b). Une autre méthode d'analyse des *SV*, proposée par Schoeck et Wielke (Schoeck 1976), consiste à mesurer l'augmentation de la contrainte  $\Delta\sigma_2$  entre le niveau de contrainte au début du *SV* et le maximum de contrainte à la nouvelle vitesse de déformation.

Les deux valeurs de  $\Delta\sigma$  ont été utilisées pour calculer les valeurs  $V_{exp}$  à l'aide de la formule II.54. Le choix de  $\Delta\sigma$  a finalement peu d'influence sur les dépendances de  $V_{exp}$  avec  $\sigma_a$ . La méthode la plus directe, sans extrapolation, consistant à mesurer  $\Delta\sigma_2$  a été préférée. Par la suite, seuls ces résultats sont présentés.

Pour  $T < 950$  K, le stade de déformation, dans lequel les *SV* ont été réalisés, correspond à un stade d'adoucissement tandis qu'il s'agit d'un stade à durcissement nul pour  $T > 950$  K. Dans le cas de l'adoucissement, la vitesse de déformation plastique  $\dot{\epsilon}_p$  est supérieure à la vitesse de déformation imposée  $\dot{\epsilon}_a$ . Par conséquent,  $\dot{\epsilon}_p$  doit être calculée à partir de la formule II.55 afin de déterminer la valeur  $V_{exp}$ . Dans le cas où l'adoucissement est le plus important, les valeurs  $V_{exp}$ , obtenues en considérant  $\dot{\epsilon}_a$  au lieu de  $\dot{\epsilon}_p$  dans la relation II.54, diffèrent de moins de 3 %. Par la suite, nous avons systématiquement considéré  $\dot{\epsilon}_a$  pour calculer  $V_{exp}$ .

Tous les *SV* ont des allures comparables à celle présentée en Fig. IV.8. Ces essais montrent la forte sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation imposée  $\dot{\epsilon}_a$ . Les valeurs  $V_{exp}$  obtenues à partir de ces expériences sont présentées sur la Fig. IV.9 en fonction de  $\sigma_a$ . L'incertitude sur  $V_{exp}$  est estimée à 10 %. Les grands et les petits symboles correspondent aux  $V_{exp}$  provenant respectivement de *SV* croissants ou décroissants. Aucune distinction notable ne peut être faite entre ces derniers d'après la Fig. IV.9.  $V_{exp}$  diminue fortement lorsque  $\sigma_a$  augmente. Un changement de dépendance de  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  est observé vers -200 MPa pour une température d'environ 900 K. Ces résultats seront comparés aux  $V_{exp}$  obtenus par essais de relaxation de contrainte.

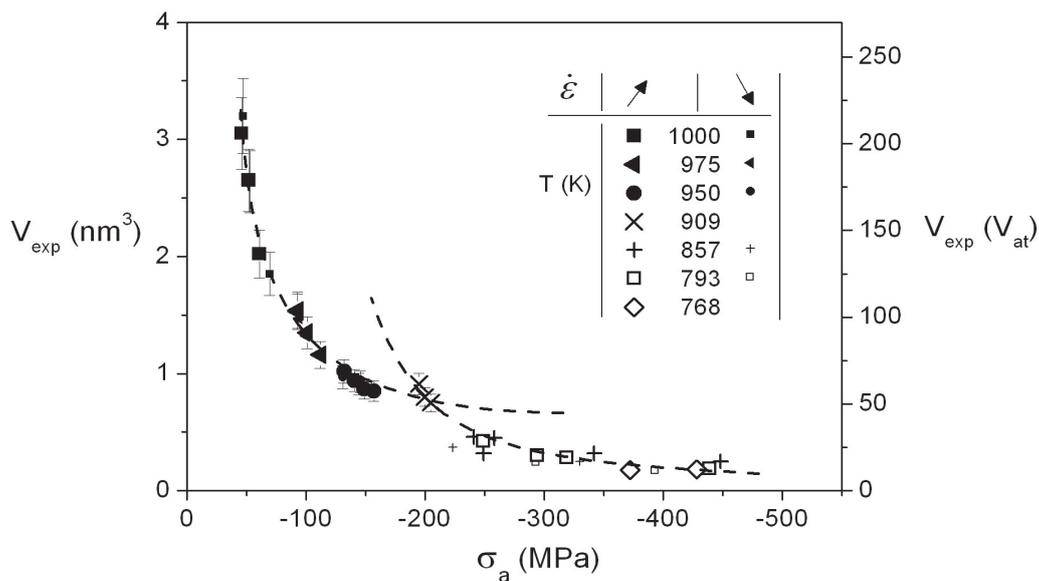


Fig. IV.9  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  obtenus par *SV* à différentes températures pour la phase  $\omega$  SPS-873-i.

#### ii - Essais de relaxation de contrainte

Deux types d'essais de relaxation de contrainte ont été réalisés :

- des relaxations simples réalisées au UYS et au delà,
- des relaxations successives, mises en œuvres pour déterminer les volumes d'activation  $V_{exp}^{K=0}$  dans les stades à fort taux de durcissement (Kubin 1974; Spätig 1993).

Pour évaluer l'influence des relaxations simples sur les courbes  $\sigma$ - $\epsilon$ , un 1<sup>er</sup> essai sans essai transitoire a été réalisé, puis un 2<sup>ème</sup> présentant des relaxations simples de 180 s chacune (Fig. IV.10). Les deux courbes sont très proches jusqu'au UYS. Après celui-ci, l'adoucissement est moins important dans le cas où les essais de relaxation simple sont effectués. Il semble ainsi que les essais de relaxation simple « durcissent » le matériau et impliquent un adoucissement moins marqué, c'est-à-dire que le coefficient de durcissement structural pendant la relaxation est différent de celui obtenu à vitesse imposée ( $K_R \neq K_{\dot{\epsilon}_a}$ ). Néanmoins, pour les quasicristaux i-Al-Cu-Fe, Giacometti (Giacometti 1999d) a obtenu une dispersion importante de la contrainte au-delà du UYS. Ce résultat a été interprété par l'apparition d'hétérogénéités de déformation au cours de la déformation.

Ainsi, avec le peu d'expériences réalisées, il n'est pas possible dans l'état actuel de conclure sur l'influence des essais transitoires sur la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$ .

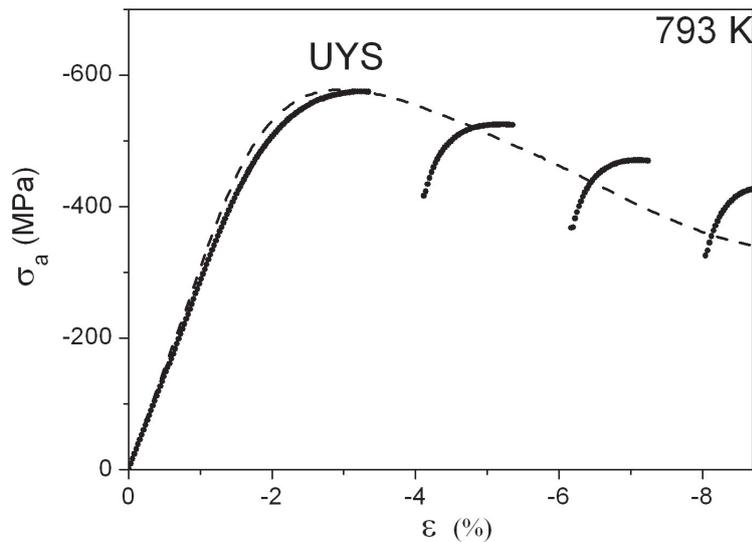


Fig. IV.10 Courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  à 793 K. La courbe en pointillé ne présente pas de relaxation simple contrairement à l'autre courbe qui en comprend plusieurs : l'un au UYS et les autres au delà.

- *Relaxation simple*

La Fig. IV.11 montre un exemple typique de modélisation par une loi logarithmique et par une loi puissance permettant ainsi de comparer ces deux méthodes d'analyse. L'ajustement par une loi logarithmique, selon l'équation II.60, de cette relaxation effectuée à 975 K permet de déterminer  $c = 0,3$  s et  $V_{exp} = 2,4$  nm<sup>3</sup> = 160  $V_{at}$ . Pour l'ajustement par une loi puissance (équation II.63), on trouve  $V_{exp} = 1,8$  nm<sup>3</sup> = 120  $V_{at}$ , soit un écart d'environ 25 % par rapport à la valeur obtenue avec l'ajustement logarithmique. D'une manière générale, les  $V_{exp}$  obtenus par ajustement d'une loi puissance sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus par ajustement logarithmique.

Sur la Fig. IV.11, les zones indiquées par des cercles sont agrandies et permettent de vérifier que l'ajustement par une loi puissance est meilleur que celui d'une loi logarithmique, les coefficients de corrélation correspondants sont respectivement 0,9993 et 0,9973. Ce résultat expérimental valide la modélisation faite au § II.3.4.2 p62. Une loi puissance a donc été préférée et seuls les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans la suite.

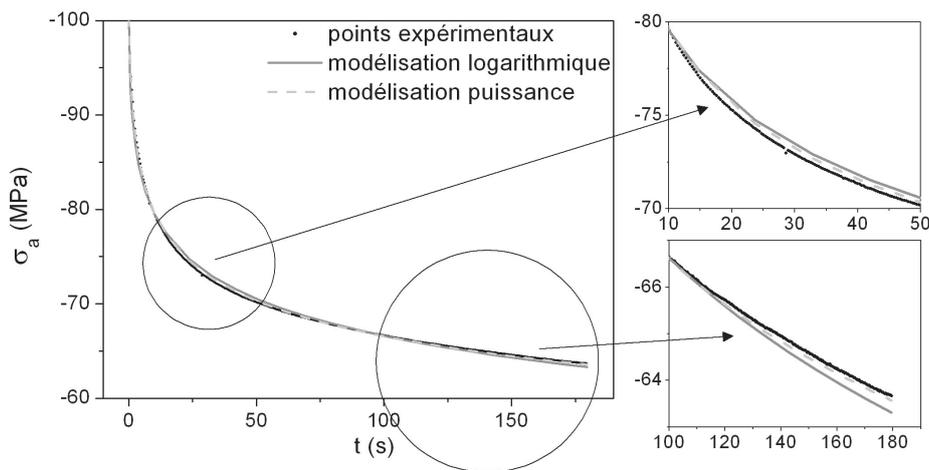


Fig. IV.11 Comparaison des modélisations par une loi logarithmique et une loi puissance. Les zones entourées sont agrandies sur la partie droite de la figure.

La Fig. IV.12 a) présente l'évolution des  $V_{exp}$  obtenus par essais de relaxation simple, à différentes températures en fonction de  $\sigma_a$  en début de relaxation. La Fig. a) ne présente pas de changement de dépendance de  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  vers 900 K comme cela est observé pour les *SV*. En revanche une représentation log-log de  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  (Fig. IV.12 b), permet de l'observer. En effet, pour  $T < 900$  K,  $\log(V_{exp})$  diminue linéairement avec  $\log(\sigma_a)$ , puis la pente devient plus importante vers 900 K pour une contrainte de -200 MPa.

La représentation log - log permettant d'observer un changement de pente (Fig. IV.12 b), c'est cette dernière représentation qui est utilisée par la suite pour confronter les  $V_{exp}$  obtenus lors des différents essais transitoires (Fig. IV.15).

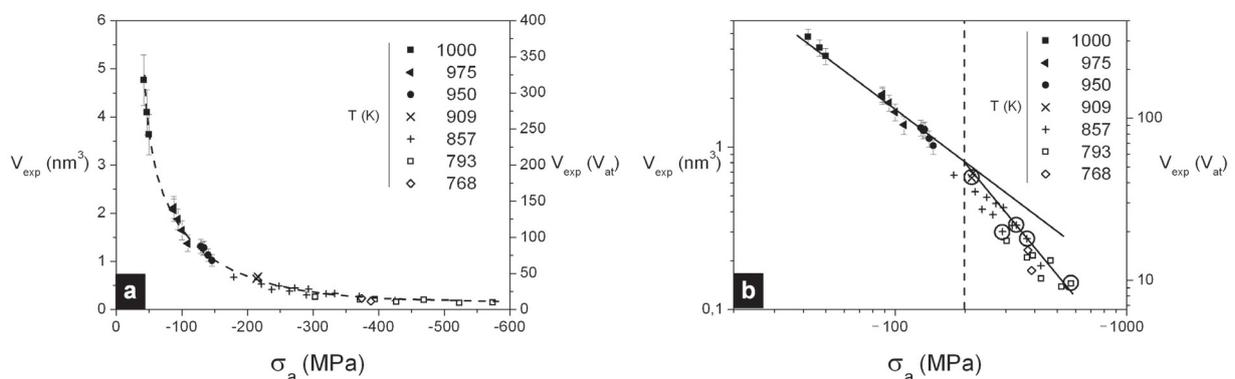


Fig. IV.12 a)  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  obtenus à différentes températures b) représentation log-log, les symboles entourés correspondent à des essais de relaxation simple réalisés au UYS.

Entre 950 K et  $T_p$ , les essais de relaxation simple sont effectués au cours d'un stade à durcissement nul et on a  $V_{exp} = V_{exp}^{K=0}$ . Entre 750 K et 950 K, les courbes  $\sigma - \varepsilon$ , montrent uniquement de l'adoucissement après le UYS. Cet adoucissement ( $K < 0$ ) n'a pas été pris en compte dans l'évaluation des  $V_{exp}$  par essai de relaxation simple. Cependant, si on compare ces résultats à ceux obtenus au UYS où  $K = 0$  (symboles entourés sur la Fig. IV.12 b), tous les points sont sur une unique droite pour  $T > 900$  K et ainsi  $V_{exp}^{K<0} \approx V_{exp}^{K=0}$ . Le changement de pente vers -200 MPa semble donc bien avoir une signification physique.

#### - Relaxations successives

Les valeurs  $V_{exp}^{K=0}$  ont été obtenues avant le UYS à partir de relaxations successives, en analysant ceux-ci selon la méthode exposée au § II.3.4.2. Un exemple d'analyse est illustré sur la Fig. IV.13 a) où sont présentées les courbes  $\sigma - t$  des différentes relaxations. Sur cette figure sont précisées la numérotation utilisée et les valeurs des chutes de contrainte associées. L'ajustement des points expérimentaux avec la modélisation est donnée Fig. IV.13 b).

La Fig. IV.14 présente  $V_{exp}$  et  $V_{exp}^{K=0}$  en fonction de  $\sigma_a$ , pour différentes températures. La courbe en pointillés représente la courbe de tendance obtenue pour les  $V_{exp}$  déterminés par relaxation simple au UYS et au-delà (Fig. IV.12 a). Les  $V_{exp}^{K=0}$  déterminés par relaxations successives sont en accord raisonnable avec les  $V_{exp}$  obtenus à différentes températures par relaxation simple. Ceci justifie la validité des corrections effectuées pour les mesures réalisées avant le UYS et indique que pour les essais de relaxation simple,  $V_{exp} \approx V_{exp}^{K=0}$  dans le stade d'adoucissement, conformément aux résultats présentés sur la Fig. IV.12 b).

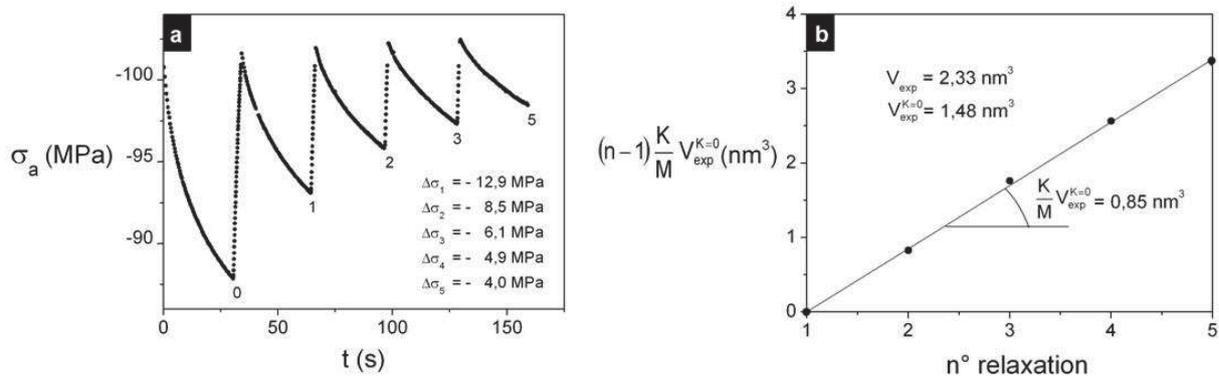


Fig. IV.13 Exemple d'analyse d'une série de 5 relaxations successives effectuées à 909 K. a) Courbe  $\sigma - t$  avec les valeurs de  $\Delta\sigma$  mesurées pour chaque relaxation. b)  $(n-1) \frac{K}{M} V_{exp}^{K=0}$  /  $M$  en fonction du numéro de la relaxation.

La Fig. IV.15 donne une représentation log-log de l'ensemble des  $V_{exp}$  obtenus à partir des différents essais transitoires en fonction de  $\sigma_a$ . Les volumes obtenus par  $SV$  sont moins grands que ceux obtenus par essais de relaxation simple et relaxations successives. L'ensemble de ces résultats sera discuté au § IV.1.2.

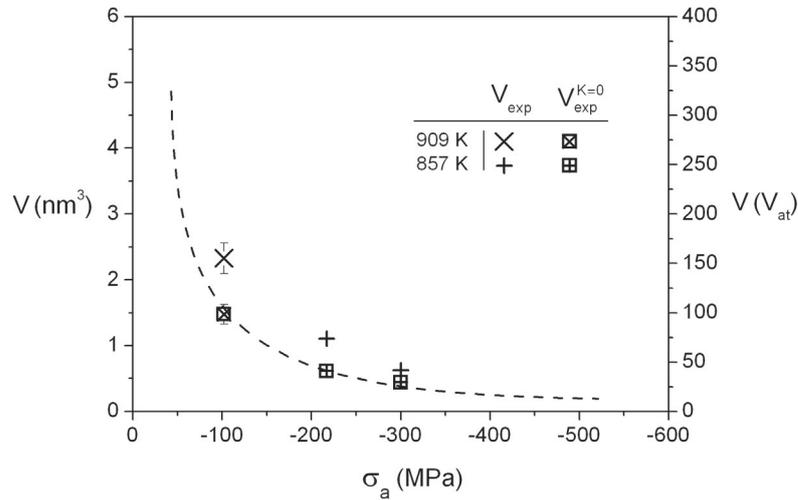


Fig. IV.14  $V_{exp}$  et  $V_{exp}^{K=0}$  obtenus par essais de relaxations successives avant le UYS en fonction de  $\sigma_a$ . La courbe en pointillés représente les  $V_{exp} \approx V_{exp}^{K=0}$  obtenus par relaxation simple.

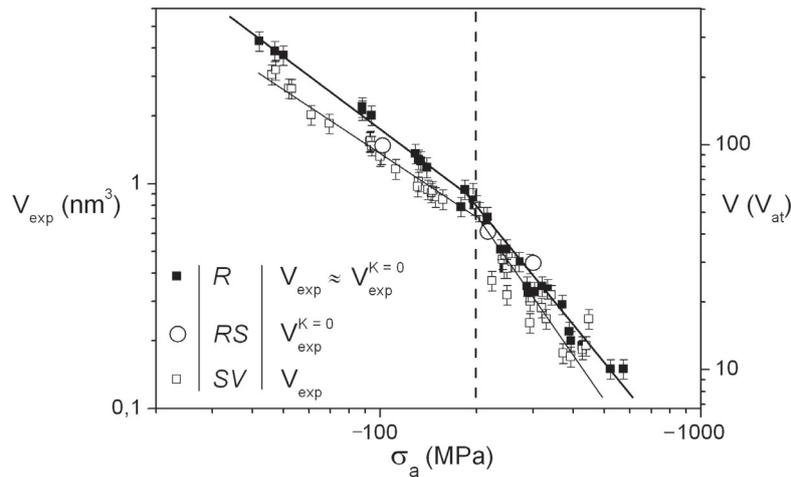


Fig. IV.15  $V_{exp}$  obtenus par essais de relaxations successives  $RS$  avant le UYS, de relaxation simple  $R$ , et sauts de vitesse  $SV$  au UYS et au-delà, en fonction de  $\sigma_a$  pour  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} s^{-1}$  et différentes températures.

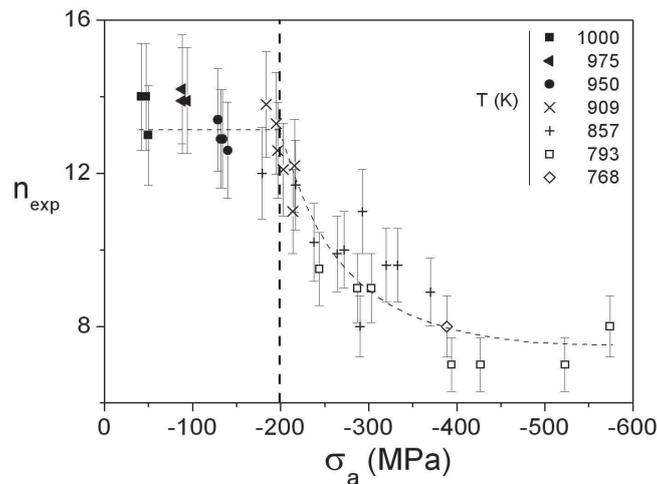


Fig. IV.16 Exposants de contrainte  $n_{exp}$  obtenus par essais de relaxation de contrainte au UYS et au-delà pour différentes températures en fonction de  $\sigma_a$ .

- Exposant de contrainte  $n_{exp}$

La Fig. IV.16 présente les exposants de contrainte  $n_{exp}$  obtenus en analysant les essais de relaxation effectués au UYS et au-delà, en fonction de  $\sigma_a$ . Pour  $\sigma_a$  compris entre -40 et -200 MPa, les valeurs  $n_{exp}$  sont constantes, puis diminuent de 13 à 7 entre -200 MPa et -600 MPa. Cette représentation permet une fois encore d'observer un changement de dépendance de la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte appliquée en fonction de  $\sigma_a$  vers -200 MPa et 900 K.

#### IV.1.1.4 Microstructure après déformation

L'alliage  $\omega$  SPS-873-Al, déformé à 900 K, a été observé par MET. La densité de dislocations est répartie de manière très hétérogène. La majeure partie des grains de phase  $\omega$  est totalement dépourvue de dislocations. Seuls quelques grains présentent de nombreuses dislocations.

Les dislocations présentent un contraste satisfaisant en faisceau faible lorsque le vecteur de diffraction correspond à un des pics de diffraction les plus intenses du diffractogramme de RX ( $215$ ,  $214$ ,  $310$ ,  $311$ ,  $103$ ,  $112...$ ). Néanmoins, le matériau se détériore très rapidement sous le faisceau d'électrons et cela ne permet pas d'observer en champ sombre une même zone avec plus de deux vecteurs de diffraction successifs. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer les vecteurs de Burgers des dislocations.

Le paramètre de maille  $\mathbf{c}$  de la phase  $\omega$  étant plus de deux fois supérieur à  $\mathbf{a}$ , on aurait pu s'attendre à ce que le vecteur de Burgers des dislocations soit situé dans le plan de

base. Pour les vecteurs de diffraction simples du type  $(100$  ou  $001)$ , les dislocations présentent des contrastes extrêmement diffus et difficilement analysables. Rappelons que lorsque  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , une dislocation mixte ou coin présente un contraste résiduel (Martin 1968). Les dislocations ne présentent jamais d'extinctions nettes. Ceci pourrait être indicatif du caractère coin de celles-ci.

Les Fig. IV.17 a), b) et c) montrent deux configurations de dislocations visibles dans la phase  $\omega$ . Des dislocations appariées sont observées sur la Fig. a) et un agrandissement (Fig. b) montre que les dislocations pourraient éventuellement être dissociées. Dans l'hypothèse où les extrémités des dislocations seraient situées sur les faces opposées de la lame MET, les différentes longueurs des dislocations devraient correspondre à des variations d'épaisseur importantes de la lame sur de courtes distances. Cette hypothèse est difficilement compatible avec l'uniformité du contraste du cliché MET. Il semble alors raisonnable de proposer que les dislocations sont courbées et que leurs extrémités débouchent sur une même surface. Ainsi, il doit exister un épinglage plus fort que les forces images qui empêche les dislocations de sortir de la lame. En deux ondes dynamiques, on observe un contraste (non reporté ici) correspondant à un champ de contrainte important autour de ces dislocations.

La Fig. IV.17 c) montre une paroi de dislocations rectilignes. Les dislocations constituant la paroi ne montrent pas un champ de contrainte aussi important en deux ondes dynamiques que les dislocations observées sur les Fig. a) et b).

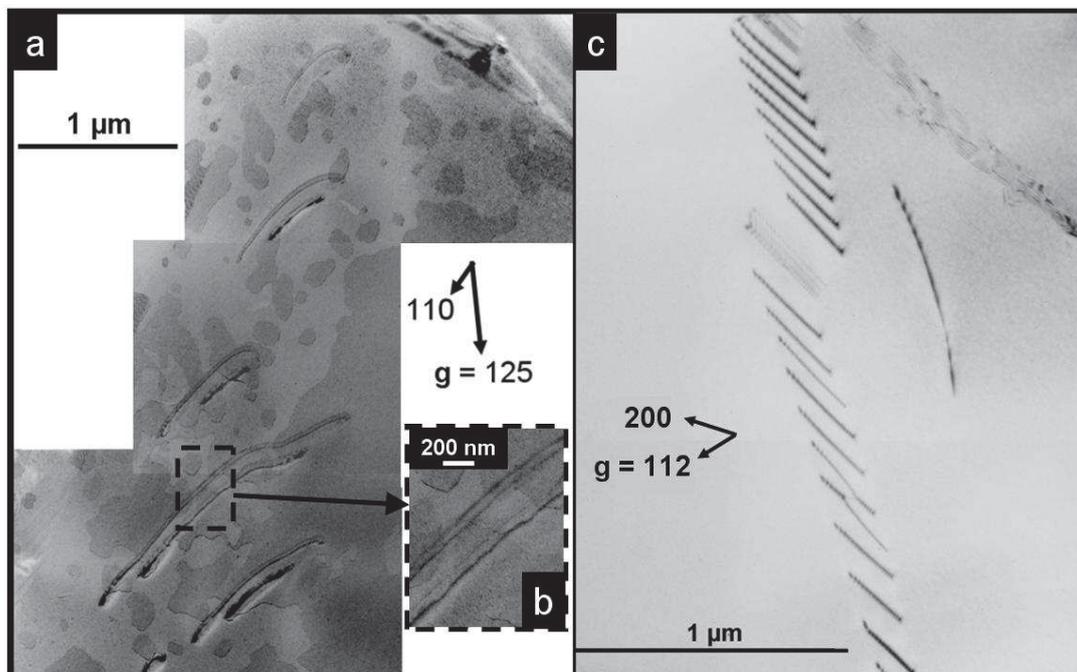


Fig. IV.17 Micrographies MET, en champ sombre de la phase  $\omega$  SPS-873-Al déformée à 900 K jusqu'à un taux de déformation plastique de 10 %. a) dislocations appariées b) agrandissement de a) où les dislocations appariées semblent être dissociées c) paroi de dislocations.

La technique LACBED a également été utilisée pour tenter de déterminer les vecteurs de Burgers des dislocations. Deux clichés LACBED obtenus à température ambiante et leurs représentations schématisques sont donnés Fig. IV.18 a) et b). Les interactions entre des dislocations et des lignes de diffraction, se manifestant par l'apparition d'un système de franges, sont bien visibles.

L'analyse des clichés LACBED est cependant compliquée dans le cas de la phase  $\omega$  pour plusieurs raisons. D'une part, la phase  $\omega$  présente de nombreuses lignes de diffraction, dont le contraste est diffus à température ambiante, rendant impossible l'indexation des clichés LACBED. D'autre part, les dislocations propices au LACBED sont peu nombreuses. Rappelons que celles-ci doivent être longues, situées dans des zones d'épaisseur suffisante pour observer des lignes de diffraction et isolées pour éviter toute confusion d'interprétation des clichés. Nos analyses LACBED ne nous ont pas permis de déterminer les vecteurs de Burgers des dislocations mais celles-ci ont tout de même montré la faisabilité de cette expérience sur l'alliage  $\omega$ .

Pour pallier les problèmes d'indexation, le filtrage en énergie et/ou l'utilisation d'un porte-objet à froid doivent être envisagés, ces deux techniques permettant d'obtenir des lignes de diffraction plus fines.

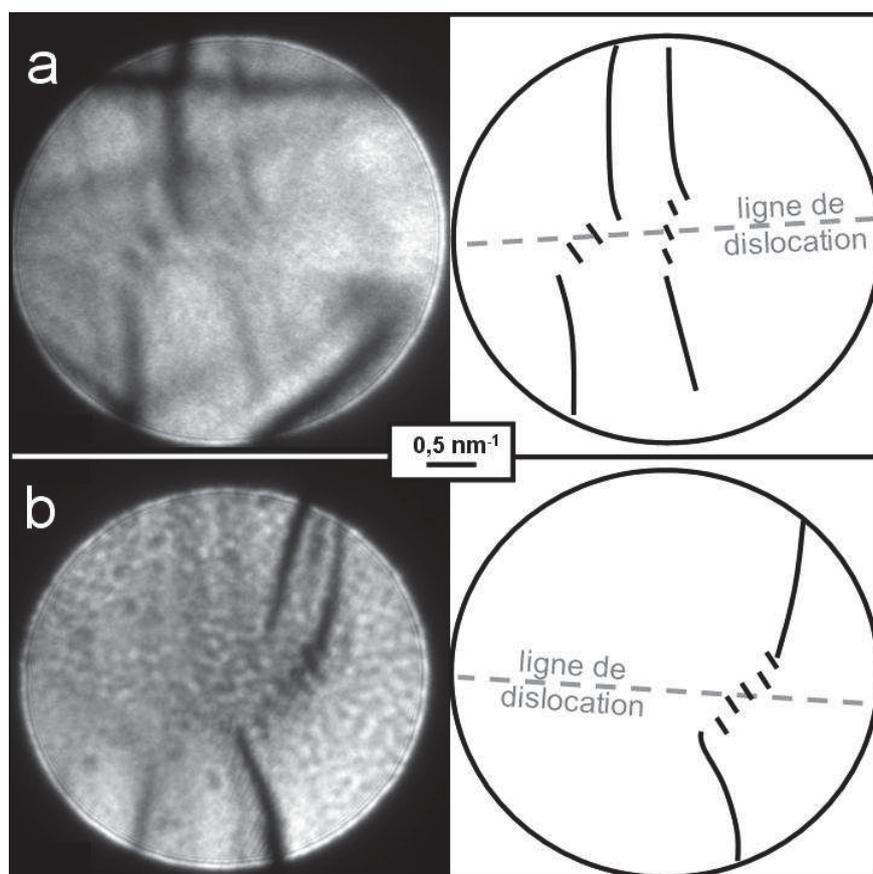


Fig. IV.18 Clichés LACBED sur la phase  $\omega$  montrant des interactions entre des dislocations et des lignes de diffraction.

## IV.1.2 Discussion

### IV.1.2.1 Frottement intérieur

Le niveau de frottement intérieur  $Q^{-1}$  de la phase  $\omega$  SPS-873-i est peu élevé entre 300 et 600 K (Fig. IV.3 b) en accord avec le caractère fragile de la phase  $\omega$  (Laplanche 2010b). Les mesures de frottement intérieur hautes fréquences sont très sensibles au relâchement des contraintes résiduelles longitudinales (direction  $y$  sur la Fig. III.14). L'existence de telles contraintes modifie la fréquence de résonance de l'échantillon et mène suivant le signe de ces contraintes (*i.e.* compression ou traction) à une sur ou sous-estimation de  $E$ . Un recuit de l'échantillon à haute température comme par exemple une 1<sup>ère</sup> montée en température lors de la 1<sup>ère</sup> expérience peut relâcher ces contraintes résiduelles conduisant à des valeurs de  $E$  différentes lors d'une 2<sup>ème</sup> expérience.

La reproductibilité des mesures de  $E$  et  $Q^{-1}$  sur toute la gamme de température étudiée (300 à 1000 K) indique qu'ici, il n'y a pas de relâchement des contraintes résiduelles alors que cela est couramment observé pour d'autres matériaux issus de la métallurgie des poudres (HIP) ou obtenus après déformation plastique sévère (aciers laminés à plus de 80 % de déformation) (Gadaud 2011).

La dépendance en température de  $E$  (Fig. IV.2) est similaire à celle des métaux, la pente est presque constante aux basses températures et augmente aux températures élevées. A température ambiante, la valeur  $E = 170$  GPa est du même ordre de grandeur que celles de la phase  $i$  et de la phase  $\lambda$  (Vanderwal 1992; Köster 1993; Tanaka 1996; Comte 2002; Tang 2005) (voir Tab. IV.2).

La valeur de  $E$  est en bon accord avec celle de 168 GPa mesurée par Tang et col. (Tang 2004a) par ultrasons, mais diffère fortement de celle obtenue par Comte et von Stebut de 214 GPa (Comte 2002) (voir Tab. IV.2). Comte et von Stebut ont déterminé les valeurs  $\rho$ ,  $\nu$  et  $E$  en utilisant la pycnometrie, la microscopie acoustique et la nanoindentation. En combinant le module mesuré par nanoindentation  $E' = E / (1-\nu^2)$  et la vitesse des ondes de Rayleigh  $V_r$  mesurée par microscopie acoustique, ils obtiennent :

$$E = \frac{2(1+\nu)^3}{(0,87 + 1,12\nu)^2} \rho V_r^2.$$

Comte et von Stebut ont obtenu une valeur de masse volumique  $\rho = 5,54$  g/cm<sup>3</sup> difficilement compatible avec la masse volumique théorique de la phase  $\omega$ ,  $\rho_\omega = 4,2 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>. De plus, le coefficient de Poisson calculé par les mêmes auteurs pour la phase  $\omega$ ,  $\nu = 0,12$ , semble étonnamment faible pour un alliage d'Al. Les valeurs  $\rho$ ,  $\nu$  et  $E$  étant intimement liées, un résultat erroné sur l'un de ces paramètres comme par exemple  $\rho$  entraîne nécessairement des valeurs  $E$  et  $\nu$  erronées. En reprenant les

résultats de nanoindentation ( $E' = 217$  GPa) et de microscopie acoustique ( $V_r = 3720$  m/s) de Comte et von Stebut et en utilisant  $\rho_\omega = 4,1 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup> et non  $5,54$  g/cm<sup>3</sup>, on obtient  $E = 180$  GPa et  $\nu = 0,41$ . Dans ce cas, la valeur de  $E$  est en bien meilleur accord avec nos résultats et ceux de Tang et col. De plus,  $\nu$  aurait une valeur plus proche de celle de la phase i,  $\nu = 0,39$  (Comte 2002).

Phase	Elaboration	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Composition	Mesures de $E$	$E$ (GPa)	Références
$\omega$	SPS	$4,19 \pm 0,01$	$\text{Al}_{0,693}\text{Cu}_{0,201}\text{Fe}_{0,106}$	méthode résonnante	$171 \pm 1$	Présent travail
	HIP	$4,1 \pm 0,1$	$\text{Al}_{0,707}\text{Cu}_{0,194}\text{Fe}_{0,099}$	-	-	(Laplanche 2010b)
	HIP	4,18	-	ultrasons	168	(Tang 2004b)
	LUPS	$5,540 \pm 0,009$	-	nanoindentation	$214 \pm 10$	(Comte 2002)
i	Poudre	$4,73 \pm 0,01$	$\text{Al}_{0,611}\text{Cu}_{0,272}\text{Fe}_{0,117}$	-	-	Présent travail
	LUPS	$4,85 \pm 0,01$	$\text{Al}_{0,620}\text{Cu}_{0,255}\text{Fe}_{0,125}$	nanoindentation	$196 \pm 5$	(Comte 2002)
	HIP	4,7	-	ultrasons	182	(Tang 2004b)
	-	-	$\text{Al}_{0,635}\text{Cu}_{0,245}\text{Fe}_{0,12}$	diffusion Brillouin	172	(Vanderwal 1992)
	-	-	$\text{Al}_{0,65}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,15}$	méthode résonnante	168	(Tanaka 1996)
$\lambda$	-	-	$\text{Al}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$	-	130	(Köster 1993)

Tab. IV.2 Module d'Young  $E$  et masse volumique  $\rho$  à 293 K de la phase  $\omega$ , de la phase i et de la phase  $\lambda$  (LUPS = Low Uniaxial Pressure Sintering).

Une caractéristique de la variation de  $Q^{-1}$  avec la température est la faible dérive thermique du fond continu avec la fréquence, ce comportement étant observé sur cinq décades de fréquence ( $10^1$  Hz à 15 KHz) d'excitation. L'amplitude du frottement associé à cette dérive thermique est néanmoins limitée puisque le niveau de frottement n'excède pas  $10^{-2}$  à 985 K. Aucun autre effet n'est détecté, même aux hautes températures où une transition fragile ductile, entre 700 K et 750 K, a été observée par essais de compression à vitesse imposée. Par conséquent, le fond continu n'est pas associé à des mécanismes thermiquement activés, caractérisés par une dépendance exponentielle en température, mais résulte très certainement d'un mécanisme de « frottement solide ». Ce dernier correspond à une faible dissipation d'énergie (au maximum 1 % de l'énergie d'excitation à 1000 K et pour une déformation de  $10^{-6}$ ) au niveau de discontinuités élastiques telles que des interfaces en contact.

Le « frottement solide » a été rapporté dans la littérature sur des matériaux endommagés (microfissurés) (Mazot 1998) pour lesquels le « frottement solide » se produit aux extrémités des fissures. Les effets du « frottement solide », observés sur des domaines de température très limités (environ 50 K), disparaissent aux hautes températures. Les auteurs interprètent ceci par le fait que les fissures se referment (Mazot 1998).

La nature exacte des interfaces qui sont, à l'échelle microscopique, responsables du « frottement solide » observé dans la phase  $\omega$  n'est pas encore identifiée. Ainsi on peut supposer que la nature des interfaces particule - particule produites par SPS en est responsable. Ce frottement solide pourrait également résulter du « frottement » aux interfaces entre la phase  $\omega$  et la phase i résiduelle qui représente 4 %vol..

Le pic de relaxation observé sur la Fig. IV.3 b) est caractérisé par une constante de relaxation  $\tau_0 \approx 10^{-19}$  s et une enthalpie d'activation  $H_a = 2$  eV. Cette dernière pourrait correspondre à une énergie de diffusion. Il n'existe pas de données dans la littérature concernant les énergies de diffusion des éléments Al, Cu et Fe dans la phase  $\omega$ . On peut toutefois comparer la valeur  $H_a$  à celle du coefficient d'autodiffusion des éléments Al, Cu et Fe et aux énergies de diffusion des éléments Al et Fe dans la phase i, données dans le Tab. IV.3. L'énergie de diffusion du Cu dans la phase i n'est pas mesurable. Selon Mehrer et Galler (Mehrer 1999), en considération de la classification périodique des éléments, il est cependant raisonnable de supposer que Au diffuse de la même manière que Cu dans le réseau quasicristallin de la phase i.

Matériaux	Elément diffusant	$H_a$ (eV)	Références
Cu	Cu	2,07	(Lucasson 1963)
Fe	Fe	2,92	(Guiraldenq 1994)
Al	Al	1,41	(William 2001)
	Cu	1,49	
	Fe	1,99	
Polyquasicristaux	Al T < 723 K	0,6	(Roussel 2006)
	Al T > 723 K	2,2	
i-Al-Cu-Fe	Au	1,75	(Mehrer 1999)
	Fe	2,55	(Joulaud 1997)

Tab. IV.3 Energie d'autodiffusion de Cu, Fe, Al et énergies de diffusion des éléments Al, Cu et Fe dans l'Al pur et les poly-quasicristaux i-Al-Cu-Fe.

En ce qui concerne le temps de relaxation  $\tau_0$ , celui-ci est bien plus faible que l'inverse de la fréquence de Debye (cette vibration caractéristique du réseau est usuellement dans la gamme  $10^{-15}$ - $10^{-14}$  s pour les métaux), ce qui exclut un mécanisme de diffusion d'atomes interstitiels. D'autres mécanismes pourraient expliquer les valeurs  $\tau_0 \approx 10^{-19}$  s et  $H_a = 2$  eV :

- Un mécanisme de type Zener (Blanter 2007), pour lequel des paires d'atomes de substitution tendent à s'orienter sous l'action de la contrainte. La moindre hétérogénéité de composition favorise ce mécanisme.
- Un mécanisme de type Zener pour une paire substitutionnel / lacune.
- Un mécanisme de montée de dislocation. Dans ce cas, la montée d'une dislocation impliquerait très certainement la diffusion de tous les éléments Al, Cu et Fe. Dans ce cas, on peut supposer que c'est l'élément ayant la plus haute énergie de diffusion qui contrôle le mécanisme de montée. On peut donc considérer ici que c'est la diffusion du Fe dans la phase  $\omega$  (voir Tab. IV.3). Dans cette hypothèse, si la diffusion a lieu en volume, l'enthalpie d'activation  $H_a$  correspond à l'énergie de diffusion du Fe  $E_D(Fe)$ . Si la diffusion a lieu le long du cœur des dislocations,  $H_a$  correspond environ à  $E_D(Fe) / 2$  (Zhu 1991). Lorsque les deux types de diffusion précédemment cités ont lieu de manière concomitante, l'enthalpie d'activation est comprise entre  $E_D(Fe) / 2$  et  $E_D(Fe)$ , soit  $1,28 < H_a < 2,55$  eV.

### IV.1.2.2 Microindentation et essai de compression

La valeur moyenne de la microdureté mesurée par indentations Vickers sur des échantillons monophasés de phase  $\omega$  à température ambiante de  $7,1 \pm 0,9$  GPa est comprise entre celles mesurées par Köster et col. et El Kabir et col. (voir Tab. IV.4) sur des matériaux multiphasés (Tab. IV.4).

Une transition fragile - ductile, située entre 673 et 823 K, déterminée par microindentation (vitesse de déformation de l'ordre de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) est observée pour l'alliage SPS-873-Al. La transition fragile - ductile déterminée sur le même alliage par essais de compression à  $\dot{\epsilon}_a = 2,10^{-4} \text{ s}^{-1}$  est située entre 600 et 650 K. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la température de transition fragile - ductile est d'autant plus élevée que  $\dot{\epsilon}_a$  est élevée.

Pour l'alliage SPS-873-i la transition fragile - ductile, déterminée par essais de compression, se produit entre 700 et 750 K. L'alliage SPS-873-i présente une contrainte d'écoulement environ 40 % supérieure à celle de l'alliage SPS-873-Al (Fig. IV.7) et une microdureté également légèrement supérieure (Tab. IV.1). Afin de comprendre ces différences, nous examinons ci-dessous l'influence respective du taux de porosité fermé, de la composition de l'alliage  $\omega$ , de la taille des grains, de la nature et de la localisation des phases minoritaires sur la température de transition fragile - ductile, sur la contrainte d'écoulement et sur la microdureté. Notons que contrainte d'écoulement et microdureté étant généralement corrélées, les explications proposées peuvent être valables pour ces deux paramètres.

Charge (N)	$H$ (GPa)	Matériau	Référence
0,25	$9,35 \pm 0,80$	multiphasé	(Köster 1993)
0,5	$6,0 \pm 0,4$		(El Kabir 2007)
0,5	$7,1 \pm 0,9$	monophasé	(Laplanche 2010b)

Tab. IV.4 Microduretés obtenues par indentations Vickers à température ambiante de la phase  $\omega$ , reportées dans la littérature et mesurées dans cette étude.

- Compte tenu des faibles taux de porosité fermée et des faibles volumes concernés par la microdureté, il est peu probable que le taux de porosité ait une influence significative sur l'ensemble des propriétés préalablement citées.
- L'écart de composition entre les alliages  $\omega$  étant faible, celui-ci ne doit également pas avoir d'influence sur les trois paramètres.
- Les résultats exposés au § III.2.1.4 et ceux donnés au § IV.2.1.3 indiquent que la taille moyenne des grains de la phase  $\omega$  SPS-873-i est plus faible que celle de la phase  $\omega$  SPS-873-Al. Pour analyser l'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques, deux mécanismes de dislocations sont à considérer :
  - Dans le cas d'un mécanisme gouverné par le glissement de dislocations, selon la loi de Hall – Petch  $\Delta\sigma / \sigma \approx 1/2 \Delta d / d$ , l'augmentation de la contrainte d'écoulement  $\Delta\sigma / \sigma \approx 40\%$  pourrait être attribuée à la diminution de la taille des grains  $\Delta d / d \approx 90\%$  (voir § III.2.1.4.c).
  - Dans le cas où un mécanisme de montée de dislocations serait impliqué, l'augmentation de la contrainte d'écoulement observée ne pourrait pas être due à une diminution de la taille des grains. En effet, pour un mécanisme diffusionnel, quand la taille des grains diminue, les lacunes diffusent sur des distances plus courtes et la contrainte d'écoulement diminue.
- En ce qui concerne la nature et la proportion volumique des phases résiduelles, SPS-873-i présente 4,3 % de phase i minoritaire dont la dureté  $H_i = 7,9 \pm 0,5$  GPa est supérieure (Laplanche 2010b) à celle de la phase  $\omega$ . SPS-873-Al présente moins de 1 % d'Al dont la dureté  $H_{Al} = 0,7 \pm 0,1$  GPa (El Kabir 2007) est très inférieure à celle de la phase  $\omega$ . La phase  $\omega$  et la phase i ayant des propriétés mécaniques proches, on peut considérer que le matériau SPS-873-i est celui dont les propriétés mécaniques se rapprochent le plus de la phase  $\omega$ . Dans le cas de SPS-873-Al, il est raisonnable de supposer que l'Al résiduel est réparti aux interfaces entre particules. Ainsi, les interfaces entre particules ne sont pas de même nature dans les deux phases  $\omega$ , ce qui pourrait contribuer à l'écart entre leurs contraintes d'écoulement la légère différence de microdureté et la différence de température de transition fragile - ductile.

#### *Deux régimes de température ?*

L'évolution de  $V_{exp}$  en fonction de la température a permis de mettre en évidence un changement de dépendance de  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  à une température de 900 K, voisine de la température d'élaboration (Fig. IV.15). Ce changement de dépendance pourrait être associé à un changement de mécanisme de déformation plastique. Celui-ci

n'est pas mis en évidence sur la courbe  $\sigma_{UYS} - T$  (Fig. IV.7 a). Ceci est peut être dû au nombre insuffisant de points expérimentaux.

Pour avoir un bon accord entre les  $V_{exp}$  déterminés par  $SV$  et ceux déterminés par essais de relaxation simple, il apparaît nécessaire que la contrainte associée au  $V_{exp}$  soit celle la plus élevée du  $SV$ . Dans ces conditions, les  $V_{exp}$  déterminés par  $SV$  sont en meilleur accord avec ceux obtenus par essais de relaxation simple mais encore systématiquement inférieurs. Notons que si le choix de la variation de contrainte du  $SV$  avait été  $\Delta\sigma_1$  (voir Fig. IV.8 b), ce désaccord aurait été encore plus important.

Schoeck et Wielke (Schoeck 1976) ont montré en effectuant des  $SV$  au cours d'essais de traction d'éprouvettes monocristallines en Ag que la densité de dislocations mobiles  $\rho_m$  pouvait varier pendant les  $SV$ . Plus spécifiquement, Viguier (Viguier 1995) a montré que lors d'un  $SV$  croissant, la vitesse des dislocations est la première à s'ajuster, suivie par la multiplication des dislocations.

Ainsi, les écarts entre les  $V_{exp}$ , déterminés par  $SV$  et essais de relaxation simple, pourraient être dûs à une variation de la densité de dislocations mobiles ou plus largement à des évolutions microstructurales pendant les essais. Ces dernières sont certainement différentes pour les  $SV$  et les essais de relaxation simple.

## IV.2 Composites Al/ $\omega$

### IV.2.1 Caractérisations structurales

#### IV.2.1.1 Contraintes résiduelles par DRX des composites bruts d'élaboration

Des analyses de DRX ont été réalisées sur les matériaux composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) pour différentes zones et orientations des échantillons (voir Fig. III.18 et Fig. III.19). Dans tous les cas, les diffractogrammes sont similaires (Fig. IV.19) et permettent d'identifier deux phases : Al et la phase  $\omega$ . Cependant, dans l'hypothèse où la matrice Al présente une même composition dans les deux composites, les paramètres de maille de la matrice et donc les contraintes résiduelles obtenues après analyse du diffractogramme sont différents (voir Tab. IV.5 et Tab. IV.6). Pour le composite Al/ $\omega$ (823 K), compte tenu des incertitudes, les deux tirages analysés présentent les mêmes paramètres de maille. Les paramètres de maille de la matrice Al et du renfort  $\omega$  dans le composite Al/ $\omega$ (673 K) (voir Tab. IV.5) sont systématiquement plus grands que ceux des composites Al/ $\omega$ (823 K) pour toutes les zones analysées.

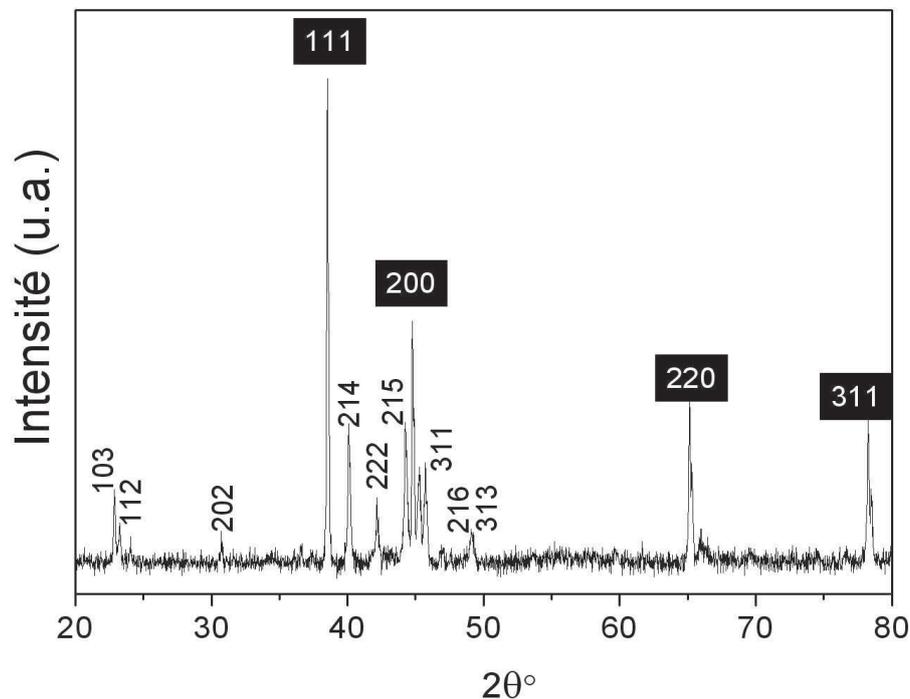


Fig. IV.19 Diffractogramme de RX du composite Al/ $\omega$ (823 K), mettant en évidence les deux phases, Al (pics de diffraction indexés horizontalement) et la phase  $\omega$  (pics de diffraction indexés verticalement).

Les composites présentent une anisotropie des paramètres de maille : ceux déterminés pour une orientation des plans cristallographiques perpendiculaires à  $z$  ( $\perp z$ ) sont différents de ceux déterminés parallèlement à l'axe  $z$  ( $// z$ ) (voir Tab. IV.5). Pour l'orientation  $\perp z$ , deux orientations ( $x$  et  $y$ ) à  $90^\circ$  l'une de l'autre ont été testées. Dans les deux cas, aux incertitudes de mesure près, les paramètres de maille sont identiques et aucune distinction ne sera faite par la suite pour ces deux orientations. Les paramètres de maille de la matrice du composite Al/ $\omega$ (673 K), déterminés pour l'orientation  $\perp z$ , sont plus grands que ceux  $// z$ . Le résultat est inverse pour les composites Al/ $\omega$ (823 K).

Orientations (Fig. III.18 et Fig. III.19)		$\perp z$	$// z$		
		Poudre Al de référence $a_0 = 0,40501$			
a)	Paramètres de maille de l'Al (en nm)	Al/ $\omega$ (673 K)	0,40513	0,40508	
		Al/ $\omega$ (823 K)	1 <sup>er</sup> tirage	0,40475	0,40486
	2 <sup>ème</sup> tirage		0,40474	0,40488	
	b)	Paramètres de maille du renfort $\omega$ (en nm)	Al/ $\omega$ (673 K)	$a = 0,63366$	$a = 0,63344$
$c = 1,4822$				$c = 1,4821$	
Al/ $\omega$ (823 K)			1 <sup>er</sup> tirage	$a = 0,63312$	$a = 0,63331$
			$c = 1,4801$	$c = 1,4806$	
2 <sup>ème</sup> tirage			$a = 0,63305$	$a = 0,63323$	
			$c = 1,4806$	$c = 1,4815$	

Tab. IV.5 a) Paramètres de maille de Al, déterminés par DRX, de la poudre de référence, des matrices des composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) bruts d'élaboration. Les incertitudes sont toutes de l'ordre de 0,00002 nm. b) Paramètres de maille de la phase  $\omega$ , les incertitudes sont toutes de l'ordre de 0,00006 nm.

Composites	Al/ $\omega$ (673 K)		Al/ $\omega$ (823 K)	
Orientations	$\sigma_{\perp z}$	$\sigma_{//z}$	$\sigma_{\perp z}$	$\sigma_{//z}$
Contraintes résiduelles de la matrice (MPa)	22 $\pm$ 7	15 $\pm$ 6	- 43 $\pm$ 7	- 25 $\pm$ 6

Tab. IV.6 Contraintes résiduelles déterminées par DRX dans la matrice Al des composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) bruts d'élaboration.

Les contraintes résiduelles de la matrice Al, calculées à partir du paramètre de maille de référence  $a_0$  (Tab. IV.5) et des formules II.13 et II.14, sont données dans le Tab. IV.6. La matrice du composite Al/ $\omega$ (673 K) présente des contraintes résiduelles en traction tandis que le composite Al/ $\omega$ (823 K) présente des contraintes résiduelles en compression. Les contraintes résiduelles du composite Al/ $\omega$ (673 K) sont relativement isotropes. Pour le composite Al/ $\omega$ (823 K), elles sont clairement anisotropes avec  $\sigma_{\perp z} < \sigma_{//z}$ .

#### IV.2.1.2 Microstructures et compositions

Les clichés de MEB, en contraste d'électrons rétrodiffusés, des composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) (Fig. IV.20 a) et b)) mettent en évidence deux contrastes différents : la matrice Al correspondant au contraste sombre et les particules de renfort  $\omega$  au contraste gris clair. Les compositions des particules, déterminées par analyses EDX, sont données dans le Tab. IV.7. On constate que la matrice du composite élaboré à 823 K est plus riche en Cu que celle du matériau élaboré à 673 K.

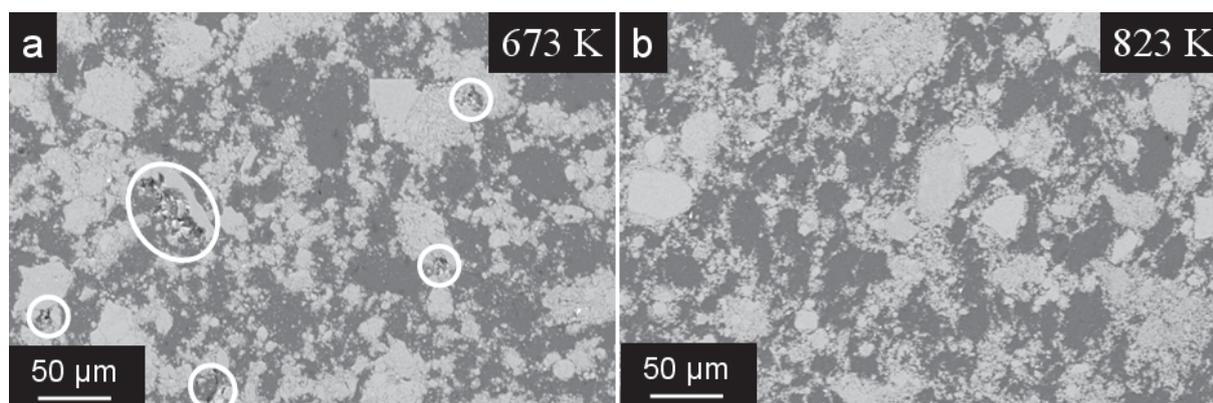


Fig. IV.20 Images MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés des composites Al/ $\omega$ , frittés à a) 673 K et b) 823 K sous une pression isostatique de 180 MPa. Les ellipses blanches indiquent des porosités.

Composites	Al/ $\omega$ (823 K)		Al/ $\omega$ (673 K)
	1 <sup>er</sup> tirage	2 <sup>ème</sup> tirage	
%vol. en renfort	41 $\pm$ 3	44 $\pm$ 4	45 $\pm$ 3
Composition de la matrice	Al <sub>0,979</sub> Cu <sub>0,017</sub> Fe <sub>0,005</sub>	Al <sub>0,986</sub> Cu <sub>0,011</sub> Fe <sub>0,003</sub>	Al <sub>0,991</sub> Cu <sub>0,007</sub> Fe <sub>0,002</sub>
Composition du renfort $\omega$	Al <sub>0,713</sub> Cu <sub>0,182</sub> Fe <sub>0,105</sub>	Al <sub>0,712</sub> Cu <sub>0,185</sub> Fe <sub>0,103</sub>	Al <sub>0,710</sub> Cu <sub>0,190</sub> Fe <sub>0,100</sub>

Tab. IV.7 %vol. en particules de renfort et compositions déterminées par EDX des phases constituant les composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) bruts d'élaboration.

Les fractions volumiques en particules de renfort  $\omega$  déterminées par analyse d'images sont données en Tab. IV.7. Pour les deux tirages Al/ $\omega$ (823 K), compte tenu des incertitudes et de la transformation de phase  $i \rightarrow \omega$ , les fractions volumiques sont voisines de 40 %.

Pour Al/ $\omega$ (673 K), le mélange de poudres contenant initialement 40 %vol. de phase  $\omega$ , la valeur de 45 % est anormalement élevée.

- Taux de porosité

Des mesures de porosité fermée ont été faites sur les deux composites Al/ $\omega$  (Tab. IV.8). Les composites sont tous relativement denses et il n'y a pas de différence notable entre eux. Il semble alors raisonnable dans la suite de négliger l'influence du taux de porosité sur les propriétés mécaniques.

La Fig. IV.20 a) révèle, pour le composite Al/ $\omega$ (673 K), l'existence d'une porosité importante de l'ordre de 6 % alors que le composite Al/ $\omega$ (823 K) ne présente pratiquement pas de porosité en surface. Le taux de porosité important de 6 % est bien supérieur à celui de 2 % mesuré par pycnométrie He. Ces résultats seront discutés au § IV.2.4.1.

Composites	$\rho_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Pycnométrie He	
		$\rho_{s a}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_f$ (%)
Al/ $\omega$ (673 K)	3,33	3,27	2 $\pm$ 3
Al/ $\omega$ (823 K)	1 <sup>er</sup> tirage	3,27	3 $\pm$ 3
	2 <sup>ème</sup> tirage	3,32	3 $\pm$ 3

Tab. IV.8 Masses volumiques et taux de porosité des composites Al/ $\omega$ .

### IV.2.1.3 Effet du broyage sur la microstructure des composites

Les microstructures des composites, dont la poudre de renfort Al-Cu-Fe est préparée par broyage vibratoire ou planétaire, ont été analysées par DRX, MEB et MET. La Fig. IV.21 montre les diffractogrammes des composites Al/ $\omega$  élaborés à partir de poudres de phase i ou  $\omega$  préparées par différents broyages. Le diffractogramme 1, obtenu par El Kabir et col. (El Kabir 2008) correspond au composite Al/ $\omega$ (823 K) n°1, les diffractogrammes 2 et 3 correspondent aux composites Al/ $\omega$ (823 K) n°2 et Al/ $\omega$ (673 K) de cette étude. El Kabir et col. ont utilisé un broyeur planétaire, nous avons utilisé dans cette étude un broyeur vibratoire. Les rapports d'intensité entre les pics de diffraction de Al étant peu différents pour tous les composites, les diffractogrammes ont été normalisés en intensité par rapport au pic de diffraction  $111$  de Al pour comparer les pics de diffraction du renfort  $\omega$ . La Fig. IV.21 présente les pics  $111$  de Al et  $214$  de la phase  $\omega$ , ce dernier étant le pic de diffraction le plus intense de la phase  $\omega$ . La Fig. IV.21 montre que son intensité est significativement différente pour les différents composites. Les pics de diffraction de la phase  $\omega$  du diffractogramme 2 sont moins intenses que ceux du diffractogramme 1 et on observe également un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ( $FWHM$ ) de l'ordre de 30 %.

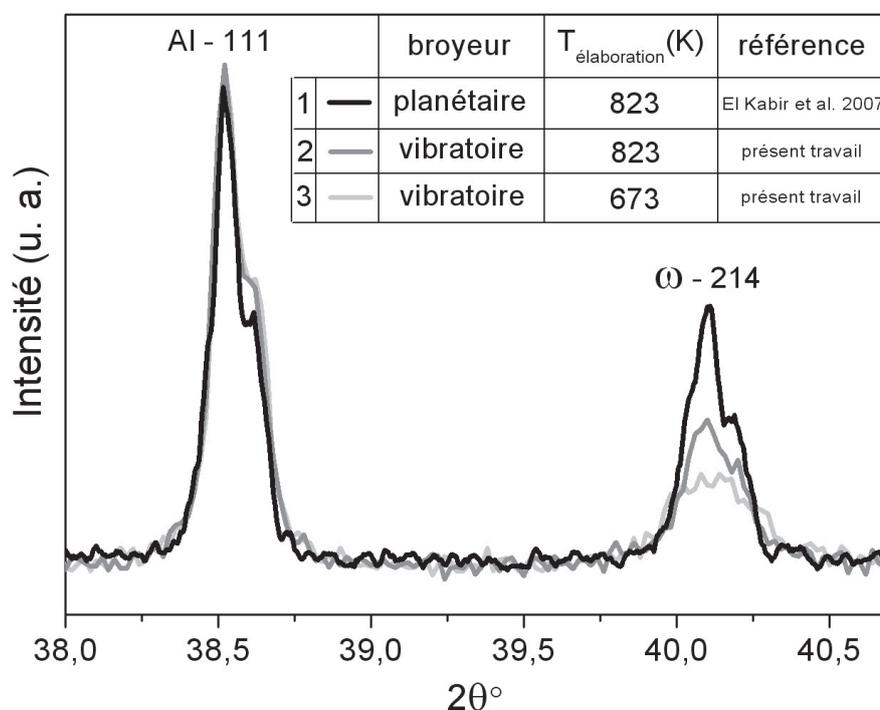


Fig. IV.21 Diffractogrammes de RX des composites Al/ $\omega$ (40%)

Le diffractogramme 3 correspond au composite Al/ $\omega$ (673 K) élaboré à partir de poudre  $\omega$  préparée à l'aide d'un broyeur vibratoire. La comparaison des diffractogrammes 2 et 3, obtenus respectivement sur les composites Al/ $\omega$ (823 K) n°2 et Al/ $\omega$ (673 K), permet de constater que le pic de diffraction du renfort  $\omega$  élaboré à 823 K est le plus intense. La phase  $\omega$  issue de la transformation de phase  $i \rightarrow \omega$  pourrait présenter moins de défauts que celle issue directement du broyage.

Les Fig. IV.22 a) à d) obtenues en MEB, permettent d'observer l'influence du broyage de la phase de renfort sur la microstructure des composites Al/Al-Cu-Fe. A faible grandissement (Fig. IV.22 a) et b)), les particules de renfort sont, à l'échelle de l'image, distribuées de manière homogène dans la matrice Al. Les particules de renfort obtenues par broyage vibratoire semblent plus grosses ( $d_p \sim 70 \mu\text{m}$ ) que celles issues du broyage planétaire ( $d_p \sim 40 \mu\text{m}$ ). A fort grandissement, on constate que les grosses particules (broyage vibratoire) sont constituées de petites particules agglomérées dont la taille est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$  (Fig. IV.22 d) tandis que dans l'autre cas, les grosses particules sont monolithiques (Fig. IV.22 c).

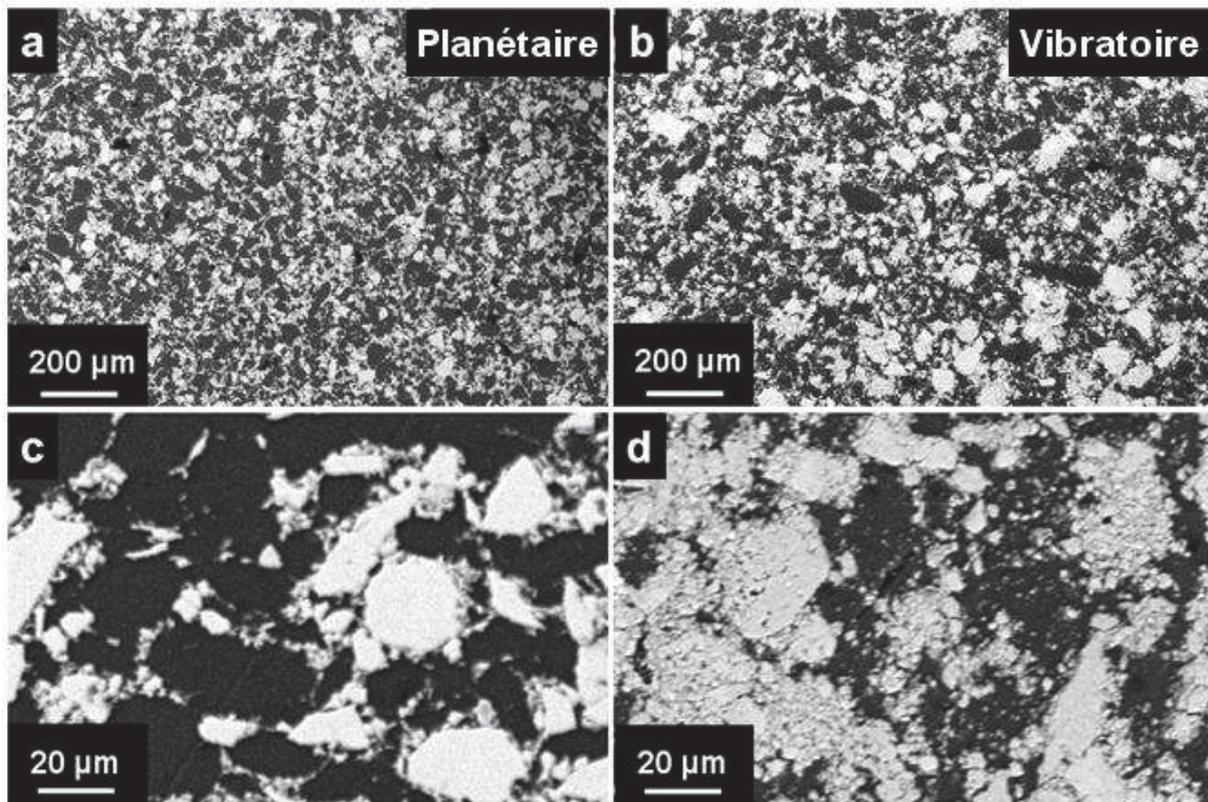


Fig. IV.22 Microstructures MEB typiques des composites Al/Al-Cu-Fe observés en contraste d'électrons rétrodiffusés pour un broyage du renfort a) et c) planétaire et b) et d) vibratoire.

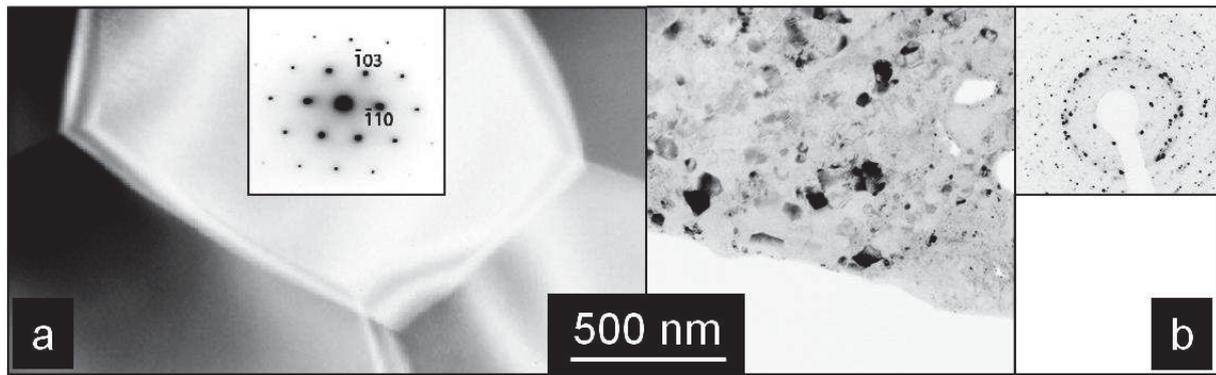


Fig. IV.23 Clichés MET du renfort  $\omega$  de composites élaborés à partir de poudre  $i$  préparée au a) broyeur planétaire et b) au broyeur vibratoire.

Les clichés MET (Fig. IV.23) montrent des contrastes caractéristiques du renfort  $\omega$  dans les composites Al/ $\omega$ (823 K) n°1 et 2. On constate en comparant les figures a) et b) que les particules de phase  $\omega$  ont des microstructures très différentes. Pour le broyeur planétaire (figure a), la taille de la particule est supérieure à celle de l'image et la taille moyenne des grains est environ de 1  $\mu\text{m}$ . Pour le broyeur vibratoire, on observe sur la figure b) un amas de particules (*cf* Fig. IV.22 d) dont la taille moyenne est environ de 0,1  $\mu\text{m}$ .

En résumé, rappelons les différentes observations concernant le broyage et la caractérisation des composites Al/Al-Cu-Fe :

- Au cours du broyage vibratoire, les poudres sont agglomérées sur les parois de la jarre indiquant l'existence de forces de liaison entre les particules de poudre. Les composites, préparés à partir de cette poudre, présentent des amas ( $d_p \sim 70 \mu\text{m}$ ) distribués de manière homogène dans la matrice et constitués de nombreuses particules dont la taille est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ .
- les composites, dont la poudre de renfort est préparée par broyage planétaire, présentent des particules de renfort monolithiques ( $d_p \sim 40 \mu\text{m}$ ), distribuées de manière homogène dans la matrice, dont la taille de grain est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Rappelons que le broyage réalisé dans le broyeur vibratoire a une durée 6 fois plus longue que celui effectué dans le broyeur planétaire et également une vitesse de rotation plus rapide (*cf* § II.1.1). Par conséquent, à même rapport de masses bille de broyage / phase  $i$  ou  $\omega$ , le broyage effectué dans le broyeur vibratoire est le plus énergétique. Il réduit plus la taille des particules de la poudre de phase  $i$  ou  $\omega$ .

## IV.2.1.4 Microstructures MET

- Al/ $\omega$ (673 K)

La Fig. IV.24 présente la microstructure typique du composite Al/ $\omega$ (673 K) sur laquelle on observe la matrice Al, un amas de particules de renfort  $\omega$  et des petites particules situées dans la matrice Al et dont la taille est comprise entre 10 et 60 nm. Les zones repérées par des cercles sur la Fig. IV.24 ont été analysées par EDX. Les compositions obtenues dans la matrice Al et dans l'amas de particules de renfort  $\omega$  sont données dans le Tab. IV.9. Précisons que la contribution de l'élément O est d'autant plus importante que l'analyse EDX est effectuée près du bord de l'échantillon.

La matrice Al contient du Cu, celui-ci peut avoir deux origines :

1. La lame MET étant disposée sur une grille en Cu, celui-ci est pulvérisé pendant l'amincissement au bombardement ionique et se dépose sur la lame MET.
2. Le Cu des particules de renfort diffuse vers la matrice au cours de l'élaboration.

La particule de renfort est oxydée (voir Tab. IV.9). En supposant que l'oxydation est essentiellement celle de l'Al et que la formation d'alumine amorphe est corrélée à un appauvrissement en Al de l'alliage Al-Cu-Fe, alors la composition de la particule de renfort est compatible avec celle de la phase  $\omega$ .

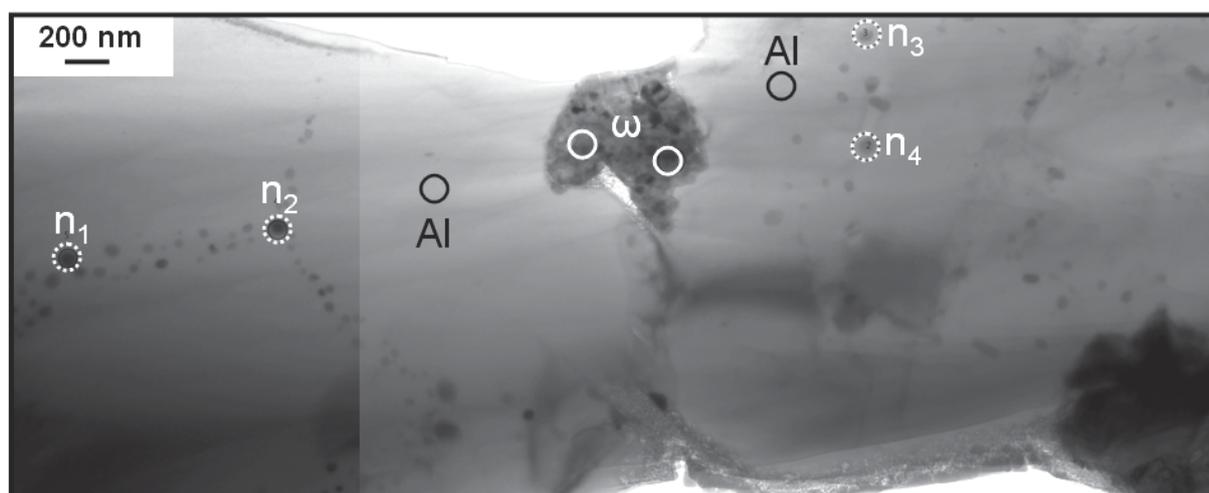


Fig. IV.24 Micrographie MET, en champ clair du composite Al/ $\omega$ (673 K) brut d'élaboration. Des analyses EDX ont été effectuées sur les nanoparticules Al-Cu-Fe numérotées de 1 à 4.

Eléments	%at. Al	%at. Cu	%at. Fe	%at. O
Matrice Al	98	2	-	-
	97	0,5	0,1	2,4
Renfort $\omega$	61,5	21,6	9,7	7,2
	64,1	22,4	10,1	3,4

Tab. IV.9 Compositions déterminées par EDX de la matrice et d'un amas de particules de renfort  $\omega$  du composite Al/ $\omega$ (673 K). Les incertitudes sont de l'ordre de 5 %.

Certaines nanoparticules sont dans des joints de grains d'Al ( $\mathbf{n}_1$  et  $\mathbf{n}_2$ ), d'autres sont dispersées de manière aléatoire dans les grains d'Al ( $\mathbf{n}_3$  et  $\mathbf{n}_4$ ). Les résultats des analyses EDX sur ces nanoparticules sont donnés dans le Tab. IV.10. La taille des nanoparticules (10 à 60 nm) est inférieure à la résolution spatiale de l'EDX ( $\sim 100$  nm). Comme elles sont situées à l'intérieur de la matrice Al, le pourcentage d'Al est surestimé et ne permet donc pas de déterminer leur composition exacte.

Après Al, l'élément dont la teneur est la plus importante dans les nanoparticules est Fe. La teneur en Cu est environ la même que celle de la matrice. La composition des nanoparticules ne correspond donc pas à celle de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe.

Contrairement à la matrice Al et au renfort  $\omega$ , les nanoparticules ( $\mathbf{n}_1$  à  $\mathbf{n}_4$ ) contiennent les éléments Si et Mn en quantité non négligeable. Si est notamment en plus grande proportion que Cu. Les éléments Si et Mn pourraient provenir de la poudre d'Al utilisée, pure seulement à 99 %. Cet alliage est connu dans la littérature sous le nom Al 1200 et devrait contenir comme éléments d'alliage : Si + Fe < 1 % ; Zn < 0,1 % et Mn, Cu, Ti < 0,05 %. Une étude est actuellement en cours pour déterminer la composition de l'alliage Al non renforcé.

La nanoparticule  $\mathbf{n}_2$  présente la teneur en Al la moins importante. Cette nanoparticule est située à un croisement de trois rangées. Ainsi, on peut supposer que plusieurs nanoparticules contribuent au spectre EDX, diminuant ainsi la contribution de la matrice.

Eléments	%at. Al	%at. Cu	%at. Fe	%at. Si	%at. O	%at. Mn
$\mathbf{n}_1$	84,8	1,2	4,2	2,1	0,9	0,3
$\mathbf{n}_2$	84,8	1,5	8,3	4,0	1,1	0,3
$\mathbf{n}_3$	89,6	1,0	3,7	1,5	4,0	0,2
$\mathbf{n}_4$	90,6	1,3	4,0	2,0	1,7	0,4

Tab. IV.10 Compositions déterminées par EDX des nanoparticules numérotées de 1 à 4 du composite Al/ $\omega$ (673 K).

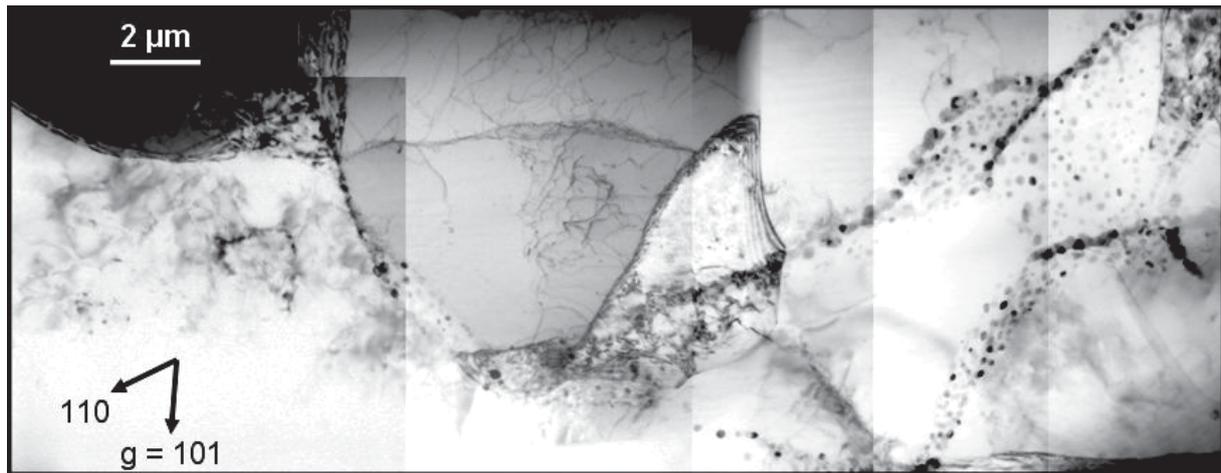


Fig. IV.25 Micrographie MET, en champ clair du composite Al/ω(673 K) brut d'élaboration, montrant des nanoparticules situées aux joints de l'Al et à l'intérieur de sous grains.

La Fig. IV.25 donne une observation à plus faible grandissement de la répartition des nanoparticules. La majorité de ces dernières est située aux joints de grains de l'Al et quelques unes sont à l'intérieur des sous grains.

Les Fig. IV.26 a) et b) montrent en détail des nanoparticules situées à l'intérieur des sous grains d'Al, observées respectivement en champ clair et champ sombre. En champ clair, il est possible d'observer les particules réparties dans le sous grain sans alignement particulier. En champ sombre, des dislocations qui interagissent avec les particules sont visibles.

La Fig. IV.26 c) montre un grain d'Al en champ clair divisé en trois sous grains, les lignes blanches indiquant la position des sous joints. La Fig. IV.26 d) correspond à l'encadré en pointillés sur la Fig. IV.26 c). Sur cette figure, des nanoparticules dans les sous joints sont visibles ainsi que de nombreuses dislocations interagissant avec ces dernières.

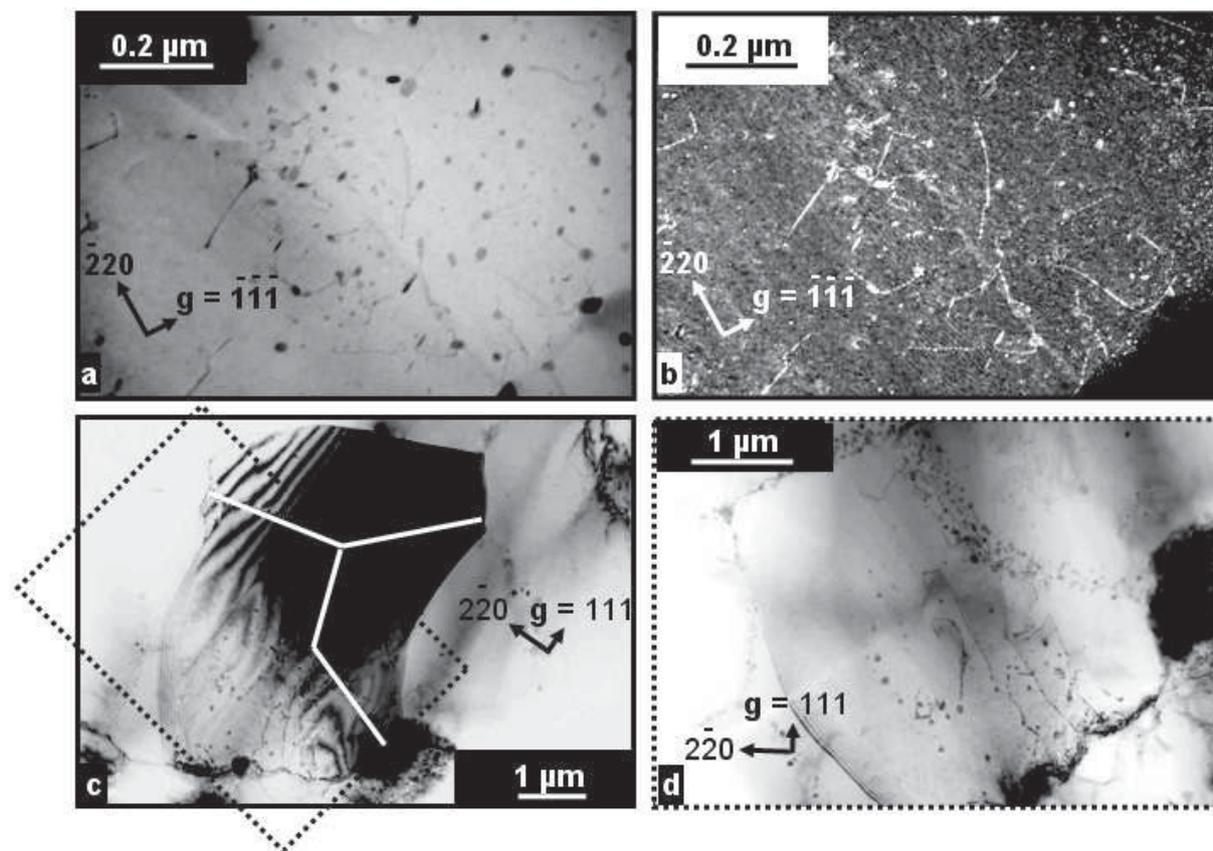


Fig. IV.26 Micrographies MET du composite Al/ $\omega$ (673 K) brut d'élaboration, a) en champ clair et b) en champ sombre, montrant des nanoparticules Al-Cu-Fe situées à l'intérieur de sous grains d'Al. c) grain d'Al observé en champ clair d) est l'agrandissement de la zone entourée en pointillés montrant des nanoparticules Al-Cu-Fe aux sous joints.

- Al/ $\omega$ (823 K)

La lame MET du composite Al/ $\omega$ (823 K) a été disposée sur une grille en Mo pour s'assurer de la présence ou non de Cu dans la matrice Al. Un amas de particules de renfort  $\omega$  dans la matrice Al est visible en Fig. IV.27. L'amas présente la même microstructure que celle observée dans le composite Al/ $\omega$ (673 K) dont le renfort est obtenu directement par broyage. Les compositions obtenues dans la matrice Al et dans la particule de renfort  $\omega$  sont données dans le Tab. IV.11. Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour Al/ $\omega$ (673 K), excepté la présence de Mo indiquant que celui-ci se dépose sur la lame MET pendant l'amincissement. Le Cu présent dans la matrice est donc dû à la diffusion des particules de renfort vers la matrice.

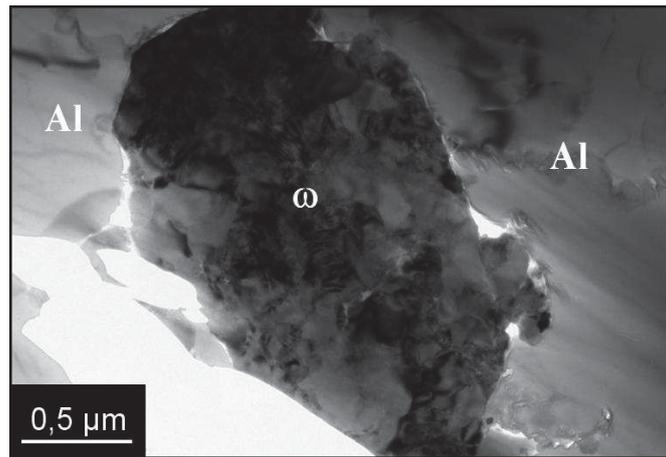


Fig. IV.27 Micrographie MET, en champ clair du composite Al/ $\omega$ (823 K) brut d'élaboration montrant un amas de particules de renfort  $\omega$ .

Eléments	%at. Al	%at. Cu	%at. Mo	%at. Fe	%at. Si	%at. O
Matrice Al	97,5	0,9	0,2	-	-	1,4
Renfort $\omega$	60,5	18,3	0,1	10,0	-	11,1
$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	60,1	39,2	0,1	0,2	-	0,4
<i>n</i>	89,0	2,7	0,1	6,2	0,3	1,6

Tab. IV.11 Compositions déterminées par EDX de la matrice et d'une particule de renfort  $\omega$  du composite Al/ $\omega$ (823 K). Les incertitudes sont de l'ordre de 5 % minimum.

La Fig. IV.28 présente la microstructure typique de la matrice Al. Deux types de particules sont visibles à l'intérieur de la matrice :

- des nanoparticules *n*, dont la taille (comprise entre 10 et 60 nm) et la composition (voir Tab. IV.11) sont similaires à celles observées dans le composite Al/ $\omega$ (673 K), sont à l'intérieur des grains d'Al.
- des particules de phases  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. La plupart de ces particules sont sous forme de bâtonnet. Les plus petites ont une taille caractéristique  $\phi \sim 10$  nm et  $h \sim 700$  nm. Les plus grosses ont une taille de l'ordre de 2  $\mu$ m.

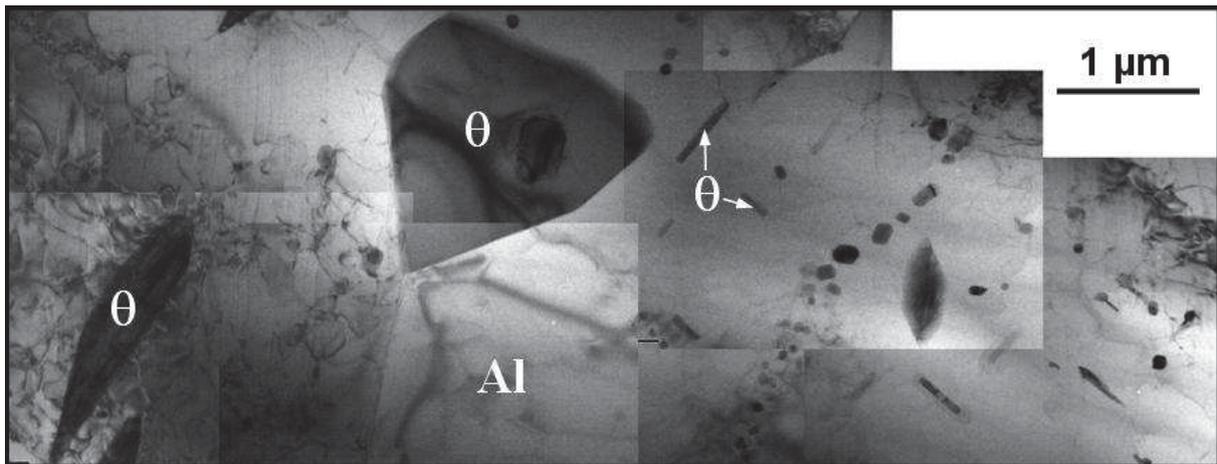


Fig. IV.28 Micrographie MET, en champ clair du composite Al/ω(823 K) brut d'élaboration montrant des particules de phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et des nanoparticules Al-Cu-Fe situées à l'intérieur des sous grains d'Al.

Une autre lame MET du composite Al/ω(823 K) a été disposée sur une grille en Cu et amincie dans les mêmes conditions. La microstructure observée est similaire à celle décrite ci-dessus, à ceci près qu'il n'y a plus de phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu dans la matrice. Ce point sera discuté au § IV.2.4.

## IV.2.2 Propriétés mécaniques du composite Al/ω élaboré à 673 K

### IV.2.2.1 Courbes de compression

Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  du composite Al/ω(673 K) déformé à plusieurs températures, comprises entre 293 K et 823 K, sont représentées sur la Fig. IV.29. Celles-ci montrent une décroissance de la contrainte d'écoulement lorsque la température augmente. Les courbes présentent toutes une même allure générale : un stade élastique suivi d'un stade plastique à durcissement positif  $\partial\sigma/\partial\varepsilon > 0$ , puis un long stade à durcissement nul  $\partial\sigma/\partial\varepsilon = 0$  aux basses et hautes températures. Aux températures intermédiaires, entre 473 K et 673 K, le troisième stade est caractérisé par un adoucissement prononcé  $\partial\sigma/\partial\varepsilon < 0$ .

L'éprouvette de compression déformée à température ambiante casse à  $\varepsilon_p \sim 6,5\%$  et  $\sigma_a \sim 210$  MPa. La fracture se produit à 45° de l'axe de compression, en bon accord avec les observations d'El Kabir pour les composites Al/Al-Cu-Fe (El Kabir 2007).

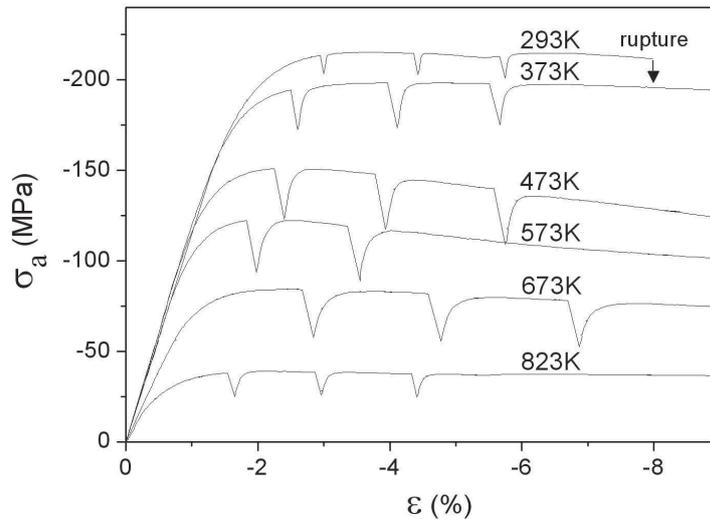


Fig. IV.29 Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  du composite Al/ $\omega$ (673 K) déformé de la température ambiante à 823 K. Les chutes de contraintes observées correspondent à des essais de relaxation.

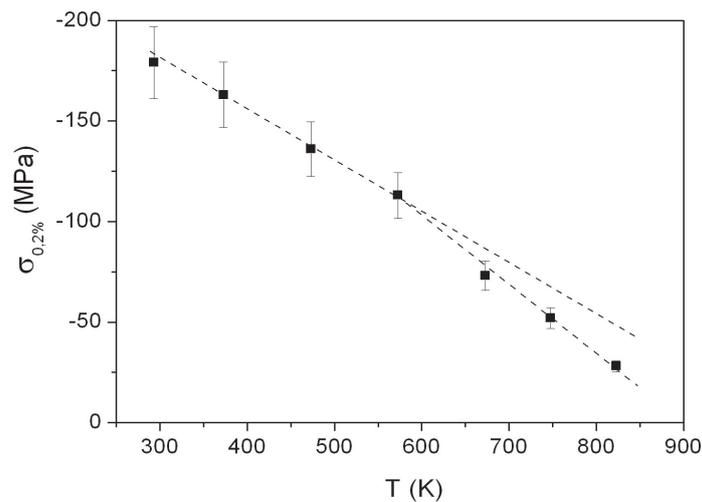


Fig. IV.30 Evolution de  $\sigma_{0,2\%}$  en fonction de la température, une transition est mise en évidence entre 520 K et 620 K.

L'évolution de  $\sigma_{0,2\%}$  avec la température entre 293 K et 823 K est donnée sur la Fig. IV.30.  $\sigma_{0,2\%}$  décroît lorsque la température augmente et une température de transition est mise en évidence entre 520 K et 620 K suggérant un changement de mécanisme de déformation plastique.

### IV.2.2.2 Sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation

Des essais de relaxation simple ont été réalisés dans un stade à durcissement nul ou d'adoucissement. La Fig. IV.31 a) montre l'évolution de  $V_{exp}$  en fonction de la température. Sachant que la déformation plastique est essentiellement celle de la matrice Al,  $V_{exp}$  est exprimé systématiquement en unité de  $b^3$  de l'Al.  $V_{exp}$  diminue de 80 à 40  $b^3$  entre 300 K et 373 K. Pour  $373 < T < 600$  K,  $V_{exp} \sim 40 b^3$  est minimal et évolue peu. A partir de 600 K,  $V_{exp}$  augmente rapidement jusqu'à 170  $b^3$  à 823 K.

Les exposants de contrainte  $n_{exp}$  représentés sur la Fig. IV.31 b) montrent une nette décroissance lorsque la température augmente. A température ambiante  $n_{exp} = 100$  et décroît rapidement jusqu'à  $n_{exp} = 13$  à 573 K.  $n_{exp}$  évolue peu entre 573 K et 823 K.

Le coefficient  $\beta$  (équation II.59) permet également de caractériser la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation. Les valeurs  $\beta$  croissent de 2 MPa à 7 MPa entre 293 K et 573 K (Fig. IV.32) puis décroissent jusqu'à 3 MPa à 823 K.

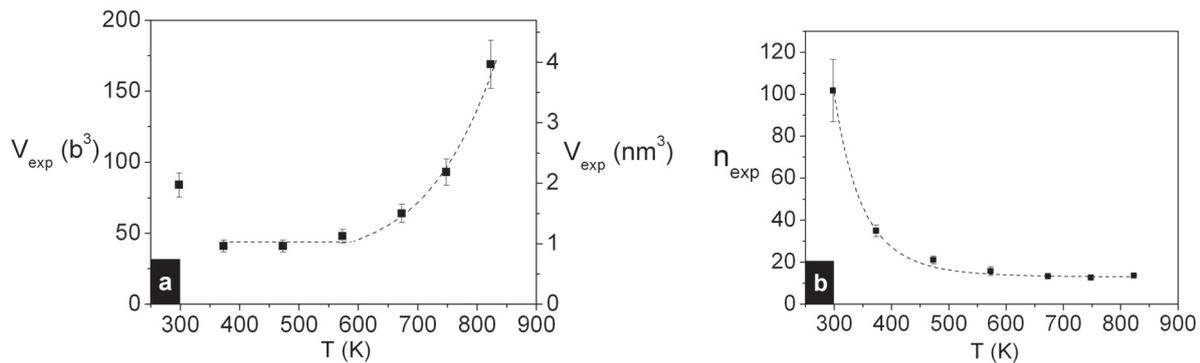


Fig. IV.31 a)  $V_{exp}$  et b)  $n_{exp}$  en fonction de la température.

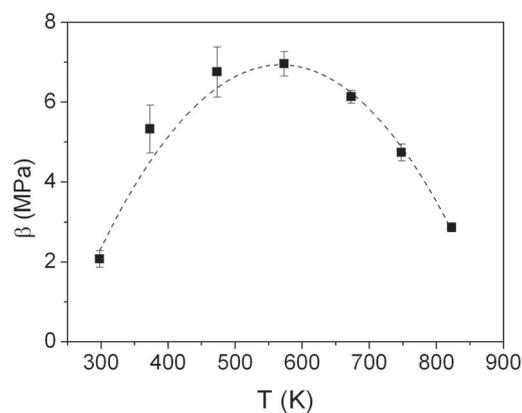


Fig. IV.32 Evolution du coefficient  $\beta$  en fonction de la température.

### IV.2.3 Essai de compression *in situ* du composite Al/ $\omega$ (823K) couplé à la diffraction des neutrons

L'évolution des déformations élastiques du réseau cristallin, de deux composites Al/ $\omega$ (823 K) provenant de deux tirages différents, a été suivie au cours d'un essai de compression à vitesse imposée. Les conditions d'élaboration des composites sont identiques et leurs contraintes résiduelles déterminées par DRX sont également les mêmes (voir Tab. IV.5 et Tab. IV.6).

Dans la suite, les symboles blancs et noirs feront respectivement références aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> tirages.

#### - *Déformation macroscopique*

Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  à température ambiante (Fig. IV.33) présentent les stades de déformation suivants : un stade élastique jusqu'à environ 200 MPa, puis un stade plastique à durcissement positif suivi d'un long stade à durcissement nul pour lequel la contrainte maximale est de 350 MPa. La contrainte  $\sigma_{0,2}$  % pour les deux tirages est d'environ 270 MPa.

Les pentes de charge et de décharge sont très différentes sur la Fig. IV.33. Ce phénomène a différentes origines. La première correspond au stade microplastique. La deuxième provient du fait que les faces de l'éprouvette perpendiculaires à l'axe de compression ne sont pas parfaitement parallèles. La déformation est alors hétérogène ce qui se traduit par à un pied de courbe non linéaire en début de déformation. Celui-ci a été remplacé par une portion linéaire sur les Fig. IV.33 a) et b). A la décharge, le parallélisme des faces et la microplasticité n'interviennent plus et la pente est plus importante.

Les points sur les courbes indiquent les niveaux de contrainte auxquels les acquisitions des neutrons sont réalisées.

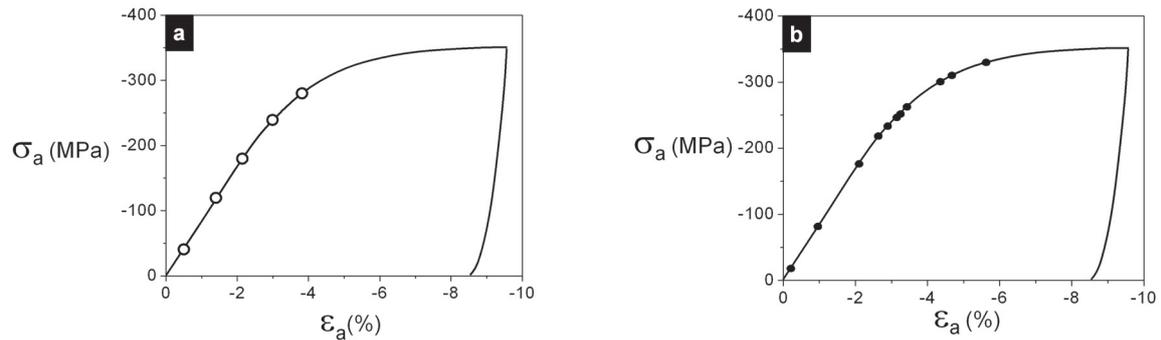


Fig. IV.33 Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  à température ambiante des composites Al/ $\omega$ (823 K) a) 1<sup>er</sup> tirage et b) 2<sup>ème</sup> tirage. Les cercles indiquent les niveaux de contraintes auxquels les acquisitions des neutrons sont réalisées.

- Variation des  $d_{hkl}$

Les Fig. IV.34 a) et b) permettent la comparaison d'un spectre de neutrons et d'un diffractogramme de RX, présentant tous les deux l'intensité diffractée en fonction de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Les pics de diffraction indexés horizontalement correspondent à Al et verticalement à la phase  $\omega$ . Les rapports d'intensité entre les pics de diffraction ne sont pas les mêmes sur le spectre et le diffractogramme. Cette différence observée provient de la nature des sources et de la géométrie des diffractomètres.

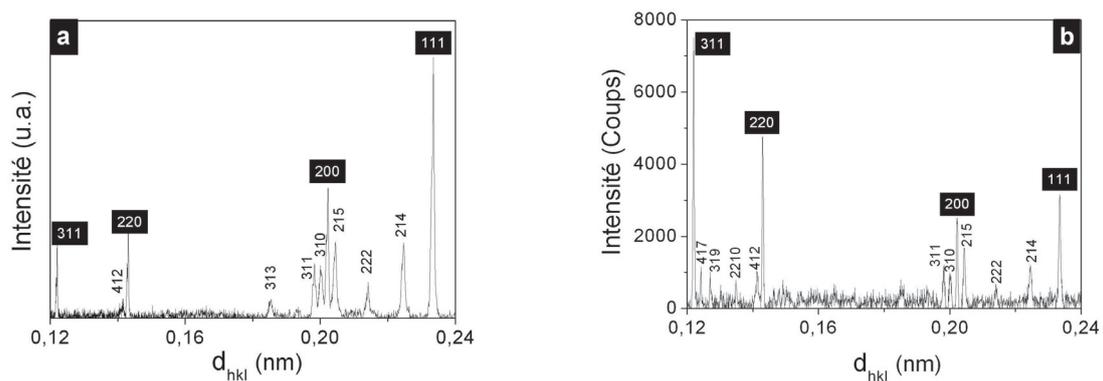


Fig. IV.34 Intensité diffractée en fonction de  $d_{hkl}$  a) Diffractogramme de RX et b) Spectres de neutrons du composite Al/ $\omega$ (823 K) mettant en évidence la matrice Al (indexé sur fond noir) et le renfort  $\omega$  (indexé sur fond blanc).

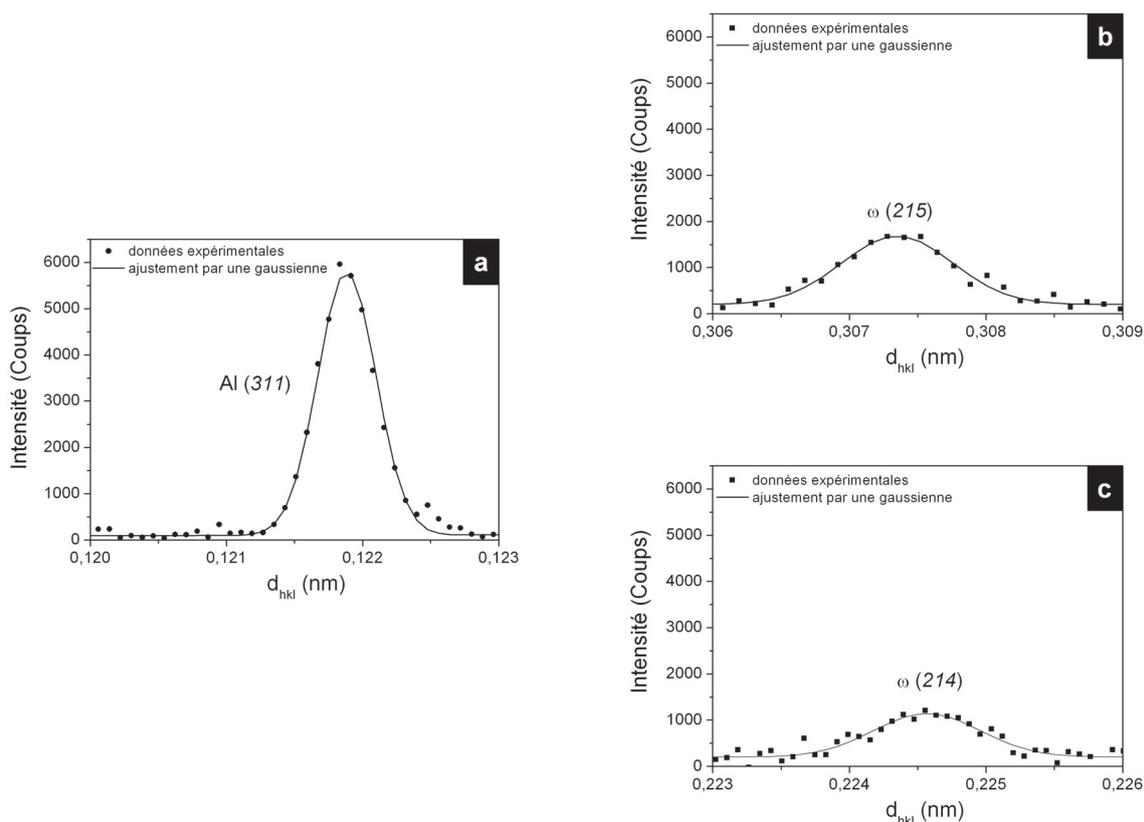


Fig. IV.35 Ajustement par une gaussienne des pics a) Al  $311$ , b)  $\omega 215$ . et c)  $\omega 214$ .

Les pics de diffraction des neutrons les plus intenses de la matrice Al et du renfort  $\omega$  respectivement Al  $311$  et  $\omega 215$  sont représentés sur les Fig. IV.35 a) et b). Ces pics sont assez intenses et définis par un nombre suffisant de points pour que leur ajustement par une fonction gaussienne soit acceptable, c'est-à-dire pour que les distances interréticulaires associées soient déterminées avec une précision meilleure que 0,01 %. Une bonne statistique a également été obtenue en ajustant les pics de diffraction neutronique  $111$ ,  $220$  de Al. Nous avons également analysé le pic  $214$  de la phase  $\omega$  (voir Fig. IV.35 c). Cependant, les résultats obtenus à partir de ce pic de diffraction sont difficilement interprétables, voir aberrants. En effet, on obtient une déformation des particules dures qui serait supérieure à celle de la matrice. Ceci provient très certainement d'artefacts liés à la méthode de corrélation et à l'ajustement des données (voir § II.2.5). En outre, c'est pour ces raisons que l'analyse du pic  $214$  n'est pas présentée.

Dans la suite, les notations Al  $d_{hkl}$  et  $\omega d_{hkl}$  sont utilisées pour désigner respectivement les distances interréticulaires  $hkl$  de l'Al et de la phase  $\omega$ . La Fig. IV.36 a) présente l'évolution de la valeur Al  $d_{311}$  avec  $\sigma_a$  pour les deux tirages. L'allure des courbes est similaire pour les deux tirages et présente 4 domaines dont les frontières ont été

délimitées de manière approximative. Les courbes sont décalées en  $d_{hkl}$  l'une par rapport à l'autre indiquant des contraintes résiduelles, résultant de l'élaboration, différentes, respectivement  $-105 \pm 5$  MPa et  $-43 \pm 4$  MPa pour le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> tirage. Ces contraintes résiduelles seront comparées au § IV.2.4.2 à celle de  $-43 \pm 6$  MPa déterminée par DRX (voir Tab. IV.6) pour les deux tirages.

Dans le domaine I, jusqu'à environ -90 MPa, Al  $d_{311}$  diminue linéairement avec  $\sigma_a$ . Cette diminution semble correspondre à la partie linéaire de la courbe  $\sigma - \varepsilon$  (Fig. IV.33). Dans le domaine II, entre -90 MPa et -165 MPa, la valeur absolue de la pente  $\partial d_{311} / \partial \sigma_a$  diminue. Un autre changement de pente se produit entre les domaines III et IV vers -220 MPa (Fig. IV.36 a).

Les évolutions en fonction de  $\sigma_a$ , des déformations élastiques  $\varepsilon_{hkl}$  correspondant aux familles de plans  $\{311\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{220\}$  sont données pour les deux tirages sur les Fig. IV.37 a) et b). Pour un même tirage, les courbes sont très légèrement décalées les unes par rapport aux autres mais leurs allures sont similaires. Un monocristal d'Al est élastiquement quasi-isotrope. Les valeurs maximum  $E_{max}$  et minimum  $E_{min}$  correspondent respectivement aux directions  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  (Van Lancker 1967) et le rapport  $E_{max}/E_{min} = 1,17$ . Ainsi la résolution du diffractomètre n'est pas suffisante pour détecter une si faible anisotropie élastique.

On aurait pu s'attendre à observer des phénomènes d'anisotropie plastique pour les familles de plans Al  $\{111\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{311\}$  en observant les premiers écarts à la linéarité (Fig. IV.37 a) et b)) mais le nombre d'états de charge n'est pas suffisant.

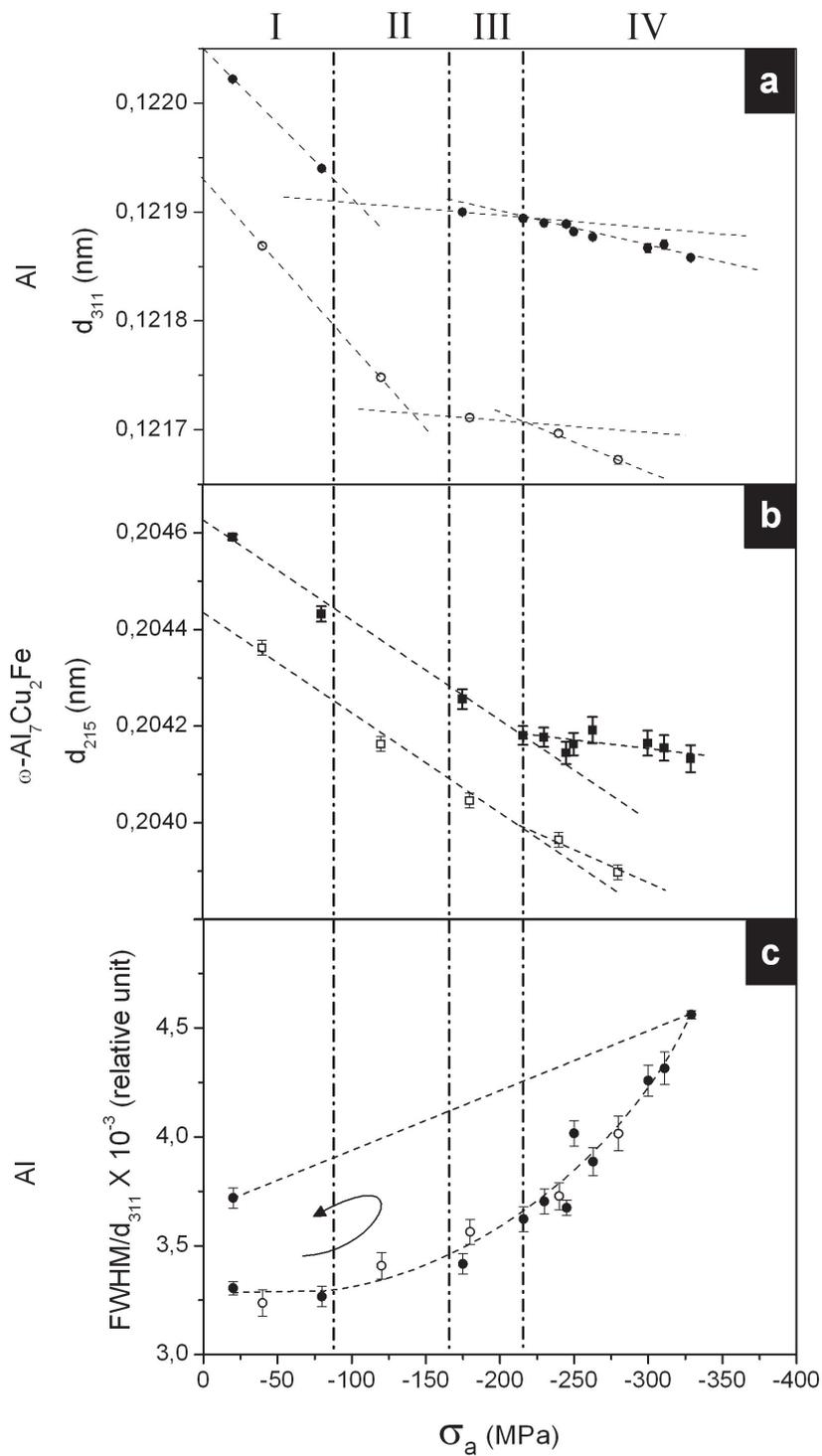


Fig. IV.36 Distances interréticulaires obtenues en modélisant les pics de diffraction les plus intenses de la matrice Al et du renfort  $\omega$  a) Al 311 et b)  $\omega$  215 en fonction de  $\sigma_a$ . c) largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Al 311 en fonction de  $\sigma_a$ . La flèche indique le parcours de déformation. Les symboles blancs et noirs font respectivement références aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> tirages.

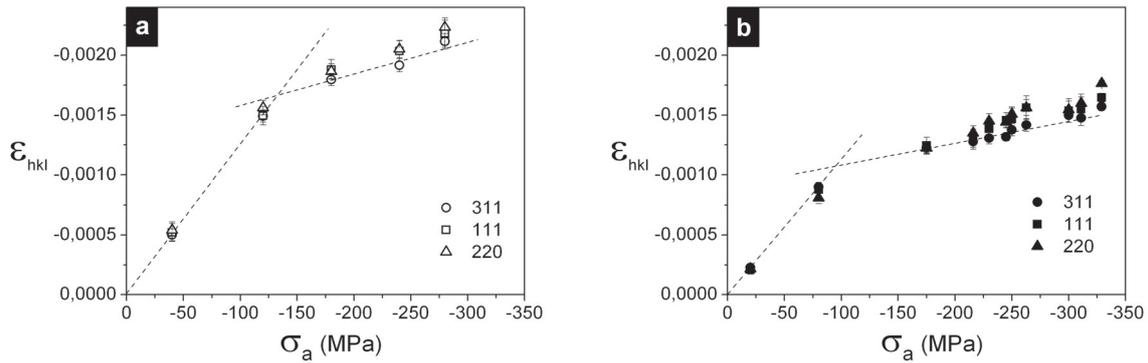


Fig. IV.37  $\epsilon_{hkl}$  pour les familles de plans  $\{311\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{220\}$  de l'Al en fonction de  $\sigma_a$ , a) 1<sup>er</sup> tirage et b) 2<sup>ème</sup> tirage. Les droites en pointillés représentent les tendances pour Al  $311$ .

La Fig. IV.36 b) présente l'évolution de la valeur  $\omega d_{215}$  avec  $\sigma_a$  pour les deux tirages. Les incertitudes sur les mesures  $\omega d_{215}$  sont dix fois plus grandes que pour Al  $d_{311}$  car le pic  $\omega 215$  est moins intense et sa largeur intégrale est plus grande que le pic Al  $311$  (Fig. IV.35 b).  $\omega d_{215}$  diminue linéairement avec  $\sigma_a$  jusqu'à environ -220 MPa. Au-delà de cette contrainte, on observe une diminution de la valeur absolue de la pente  $\partial d_{215} / \partial \sigma_a$ . Ce résultat sera discuté au § IV.2.4.

Les valeurs  $\epsilon_{hkl}$  des familles de plans Al  $\{311\}$  et  $\omega \{215\}$  pour les deux tirages sont données en fonction de  $\sigma_a$  en Fig. IV.38. Toutes les données sont disposées sur une même droite quelque soit le tirage. Ainsi les déformations de l'Al et de la phase  $\omega$  sont les mêmes, suggérant un mécanisme de déformation iso-déformation.

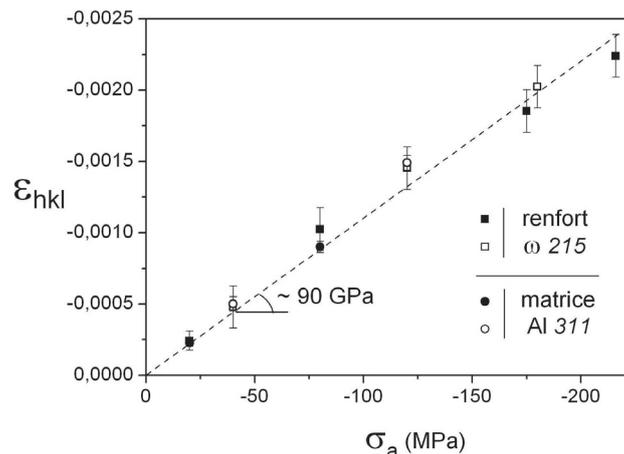


Fig. IV.38  $\epsilon_{hkl}$  des familles de plans  $\{311\}$  de l'Al et  $\{215\}$  de la phase  $\omega$  en fonction de  $\sigma_a$ , pour les deux tirages.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic Al 311 avec  $\sigma_a$  est présentée sur la Fig. IV.36 c). Cette évolution est similaire pour les deux tirages. FWHM ne varie pas de manière significative dans le domaine I. Dans le domaine II, l'augmentation de FWHM semble coïncider avec la diminution de la valeur absolue de la pente  $\partial d_{311} / \partial \sigma_a$ . FWHM augmente de manière continue avec  $\sigma_a$  jusqu'à -330 MPa puis diminue lors de la décharge de l'échantillon jusqu'à -20 MPa. Les états de références à -20 MPa du 2<sup>ème</sup> tirage indiquent que FWHM a augmenté d'environ 10 % entre l'état brut d'élaboration et l'état déformé ( $\epsilon_p = 6$  %).

- *Microstructure après déformation*

La microstructure après déformation du composite provenant du 2<sup>ème</sup> tirage a été analysée par MEB, DRX et diffraction des neutrons. On dispose pour cet échantillon, par diffraction des neutrons, de l'état de référence après déformation, ce qui n'est pas le cas pour le 1<sup>er</sup> tirage.

Les microdéformations associées aux familles de plan  $hkl$  de Al et de la phase  $\omega$  sont données dans le Tab. IV.12. Celles-ci sont calculées à partir de la formule  $(df-di)/di$  où  $df$  et  $di$  correspondent respectivement à la valeur  $d_{hkl}$  avant et après déformation. Les valeurs Al  $d_{hkl}$  deviennent plus grandes après déformation. Les valeurs  $\omega$   $d_{hkl}$  diminuent mais de manière peu significative.

phase	Al				$\omega$	
	111	200	220	311	214	215
$(df-di)/di \times 10^6$ microdéformation	1540	1650	1384	1563	-90	-60
incertitude $\times 10^6$	20	20	6	6	90	40

Tab. IV.12 Déformations des réseaux cristallins  $(df-di)/di$  mesurées par diffraction des neutrons après compression où  $di$  et  $df$  sont respectivement les positions initiale et finale des pics de diffraction avant et après l'essai de déformation du composite issu du 2<sup>ème</sup> tirage.

Diffraction	Brut d'élaboration	Déformé jusqu'à 6 %	
		de déformation plastique	Orientation
<b>RX</b>	$0,40474 \pm 0,00004$	$0,40503 \pm 0,00003$	$\perp$ à z
<b>Neutrons</b>	$0,40470 \pm 0,00003$	$0,40531 \pm 0,00006$	$\perp$ à l'axe de compression
<b>RX</b>	$0,40488 \pm 0,00001$	$0,40461 \pm 0,00001$	// à z // à l'axe de compression

**Tab. IV.13** Paramètres de maille de la matrice Al (en nm) du composite Al/ $\omega$ (823 K) provenant du 2<sup>ème</sup> tirage avant et après déformation, mesurés par Diffraction des RX et des neutrons.

Le Tab. IV.13 présente les paramètres de maille de la matrice Al du 2<sup>ème</sup> tirage, obtenus par DRX ainsi que ceux déterminés par diffraction des neutrons, sur l'éprouvette de compression avant et après déformation. En valeur absolue, hormis les paramètres de maille déterminés avant déformation dans la direction perpendiculaire à z, les valeurs obtenues par DRX et par diffraction des neutrons sont différentes. Néanmoins l'évolution entre l'état initial et l'état déformé est la même. Après déformation, le paramètre de maille de la matrice Al correspondant aux plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe de compression a augmenté et celui correspondant aux plans parallèles à l'axe de compression a diminué.

Le cliché de MEB (Fig. IV.39 a) correspond à l'éprouvette de compression issue du 2<sup>ème</sup> tirage et déformée jusqu'à un taux de déformation plastique de 6 %. Nous observons sur ce cliché des fissures parallèles à l'axe de compression traversant les particules de renfort  $\omega$  et qui ne se propagent pas dans la matrice. La Fig. IV.39 b) illustre la répartition des fissures à la surface de l'éprouvette de compression. La zone gris foncé sur cette figure montre la zone où les particules de renfort sont fissurées. Les zones gris clair sont totalement dépourvues de fissures en surface.

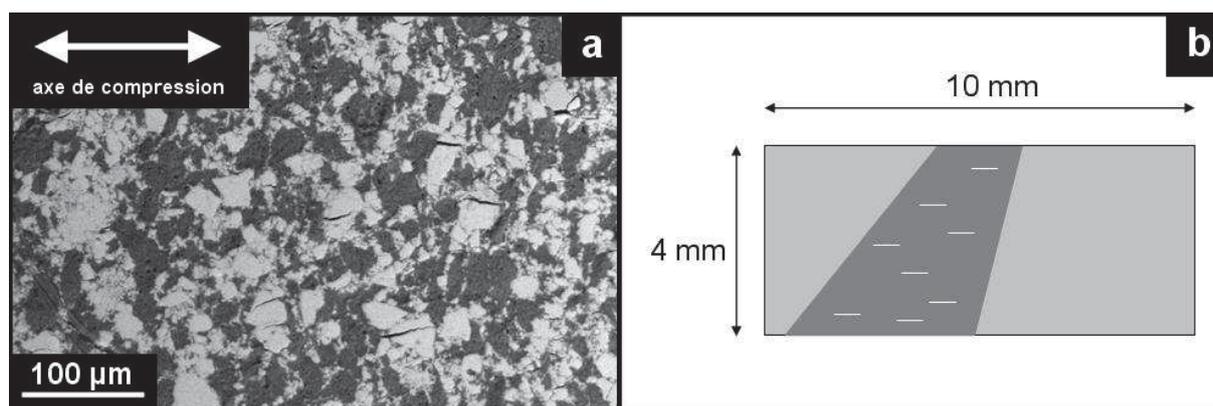


Fig. IV.39 Microstructure du composite Al/ω(823 K) déformé à température ambiante  
 a) Cliché de MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés montrant des particules de renfort ω fissurées en surface. b) Schéma montrant la zone de l'éprouvette de compression où les particules de renfort sont fissurées.

## IV.2.4 Discussion

### IV.2.4.1 Microstructures des composites

Selon la nature de la grille MET utilisée (Cu ou Mo), des précipités de phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu sont observés ou non dans la matrice du composite Al/ω(823 K).

En observant par MET des lames minces d'alliages Al 2017 en solution solide (composition donnée en Tab. IV.14), Viguier et Mortensen (Viguier 2001) ont montré que selon les conditions d'amincissement au PIPS, des précipités  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu étaient présents ou non dans les lames, en particulier la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu précipite quand la température dépasse 513 K. Les auteurs suggèrent que la température dépend de la stabilité du canon ionique et de la capacité du porte échantillon à évacuer la chaleur. Dans notre cas, le Mo ayant une conductivité thermique environ trois fois inférieure à celle du Cu, on peut supposer que la température de l'échantillon collé sur la grille en Mo est plus élevée que celle de l'échantillon collé sur une grille en Cu, ce qui expliquerait la différence de microstructure observée.

La porosité observée en MEB (Fig. IV.20, p123) sur la surface des échantillons de déformation devrait correspondre au taux de porosité fermée. Pour le composite Al/ω(823 K), la faible porosité de surface observée en MEB est en bon accord avec la faible valeur  $P_f$  mesurée par pycnométrie He.

Al	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Zn	Ti + Zr	Cr
91.4	4.5	1.0	1.0	0.8	0.7	0.25	0.25	0.1

Tab. IV.14 Composition nominale de l'alliage Al 2017 (%w.).

En revanche, pour le composite Al/ $\omega$ (673 K), le taux de porosité observé en MEB de l'ordre de 6 % est bien supérieur à la valeur  $P_f$  d'environ 2 %. La porosité importante observée pour ce composite pourrait provenir de l'arrachage de particules de renfort lors de la découpe et/ou du polissage laissant des porosités visibles. Cela indiquerait alors de faibles liaisons chimiques matrice-renfort et/ou renfort-renfort.

Ce résultat est en bon accord avec les études de Tang et col. sur les interfaces matrice-renfort et renfort-renfort des mêmes types de composites. Selon les auteurs, lors du frittage HIP, une fine couche d'alumine, sur laquelle des molécules d'eau sont chimisorbées, recouvre les grains de poudre (Tang 2002). Pour une température d'élaboration de 823 K, la couche alumine + hydrates se transforme en alumine anhydre et la diffusion des éléments Al et Cu à travers cette couche devient plus rapide (Tang 2002). Ainsi, les liaisons chimiques matrice - renfort et renfort - renfort pourraient être plus faibles pour une température d'élaboration de 673 K comparativement à 823 K. Par ailleurs, Tang et col. (Tang 2004a) ont observé dans un composite fritté à 823 K que les particules de renfort qui sont au contact les unes des autres sont soudées avec présence de ponts de frittage entre particules (voir Fig. I.7 b). Nous pensons que pour une température de frittage de 673 K, la température serait trop basse pour que les particules de renfort  $\omega$  présentent des ponts de frittage entre elles. La découpe et/ou le polissage mécanique pourraient provoquer l'arrachage de particules, observé par MEB.

#### - *Origine et localisation des nanoparticules*

Des nanoparticules ont été observées pour les composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K). Pour Al/ $\omega$ (673 K), elles sont situées dans les joints de grains de la matrice Al alors qu'elles sont à l'intérieur des grains pour Al/ $\omega$ (823 K). Ces nanoparticules présentant un rapport Cu / Fe < 1 dans les deux composites, ne peuvent pas correspondre à la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer leur origine :

1. des résidus de Fe liés au broyage mécanique, mais cette hypothèse est peu probable car on devrait également trouver les autres constituants de l'acier inox (billes, creuset), c'est-à-dire les éléments Ni, Cr...
2. des nanoparticules de renfort  $\omega$ . Au cours de l'élaboration, l'élément Cu pourrait diffuser hors des nanoparticules et leur composition ne correspondrait alors plus à celle de la phase  $\omega$ ,
3. des nanoparticules déjà présentes dans la poudre Al (pur à 99 %),
4. des nanoprecipités qui ségrègent lors du refroidissement du composite par diffusion d'impuretés (en solution solide à 673 K) le long des dislocations (pipe diffusion) ou des joints de grains.

#### IV.2.4.2 DRX et diffraction des neutrons

##### - Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles déterminées par DRX sont les mêmes pour les deux tirages Al/ $\omega$ (823 K) alors que celles obtenues par diffraction des neutrons sont différentes. Les deux tirages ont été découpés de manière identique (*cf* Fig. III.18) et les zones analysées par DRX sont en tous points similaires. En revanche, pour la diffraction des neutrons, les éprouvettes de compression correspondant aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> tirages proviennent de deux zones différentes indiquées sur la Fig. III.18. Compte tenu de la forme des composites Al/ $\omega$ (823 K), ceux-ci présentent vraisemblablement des contraintes résiduelles hétérogènes, ce qui pourrait expliquer les écarts observés pour les deux tirages.

Les contraintes résiduelles, déterminées par DRX et diffraction des neutrons sur les éprouvettes de compression, sont différentes. La profondeur de pénétration des RX est micrométrique tandis qu'elle est millimétrique pour les neutrons qui traversent toute l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi les analyses par DRX sont localisées en surface, là où les contraintes résiduelles sont relâchées, alors qu'elles sont moyennées sur tout le volume par diffraction des neutrons.

Nous avons montré, par analyses EDX, que la matrice du composite Al/ $\omega$ (823 K) contient environ  $\sim 1$  %at. de Cu. Le paramètre de maille libre de contrainte de la matrice diminuant avec la teneur en Cu, il est donc nécessaire d'en tenir compte pour le calcul des contraintes résiduelles. Le paramètre de maille de la matrice est donné par la relation empirique (Vegard 1921) :

$$a_0 = (1 - x)a_{Al} + xa_{Cu}, \quad \text{IV.3}$$

où  $x$  est la concentration en Cu,  $a_{Al} = 0,4050$  nm et  $a_{Cu} = 0,3615$  nm (Massalski 1963; Massalski 1990) sont respectivement les paramètres de maille libres de contrainte de Al et Cu. Cette relation est d'ailleurs bien vérifiée expérimentalement pour une solution solide de Cu dans Al, présentant une faible concentration en Cu ( $< 3$  %) (Lubarda 2003).

Dans ces conditions, le paramètre de maille libre de contrainte de la matrice serait  $a_0 \sim 0,4046$  nm (Tab. IV.15) au lieu de 0,4050 nm. Les contraintes résiduelles corrigées seraient alors en traction et non pas en compression (voir Tab. IV.16). Ces contraintes résiduelles en traction pourraient être dues aux différences entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice et du renfort  $\omega$  comme cela est généralement observé pour des composites à matrice Al renforcée par des particules céramiques (Arsenault 1987; Shi 1992).

Cu (%w.)	5	2	1	0
Cu (%at.)	2,2	1	0,4	00,4
$a_0$ (nm)	0,4040	0,4046	0,4048	0,4050

Tab. IV.15 Paramètres de maille libres de contrainte, calculés à partir de l'équation IV.3, d'alliages Al pour différentes concentration en Cu.

	Composite	Al/ $\omega$ (823 K)	
	Orientations	$\sigma_{\perp z}$	$\sigma_{// z}$
Contraintes résiduelles de la matrice (MPa)	non corrigées	- 43 $\pm$ 7	- 25 $\pm$ 6
	corrigées	+ 26 $\pm$ 7	+ 47 $\pm$ 6

Tab. IV.16 Contraintes résiduelles corrigées pour Al/ $\omega$ (823 K) brut d'élaboration.

A notre connaissance, seul Tang et col. ont fait des calculs de contraintes résiduelles dans les composites Al/ $\omega$ , mais les auteurs n'ont pas tenu compte de la variation du paramètre libre de contrainte avec l'enrichissement en Cu de la matrice. Par conséquent, leurs valeurs sont très certainement surestimées (voir Tab. I.2). Il est donc primordial pour effectuer des mesures de contraintes résiduelles dans la matrice des composites Al/ $\omega$ (823 K), de connaître la teneur en Cu de la matrice.

Pour Al/ $\omega$ (673 K), la lame MET étant disposée sur une grille en Cu, l'origine du Cu détecté en EDX n'est pas connue. Le paramètre de maille de la matrice correspond environ au paramètre de maille de Al libre de contrainte, pour une teneur en Cu quasiment nulle (Tab. IV.15). Les contraintes résiduelles en traction (données dans le Tab. IV.6) sont donc très certainement sous estimées pour Al/ $\omega$ (673 K).

#### - Suivi des déformations élastiques

La matrice Al se déforme de manière purement élastique dans le domaine I (Fig. IV.36 a). Dans le domaine II, on observe une diminution de la valeur absolue de la pente  $\partial d_{311} / \partial \sigma_a$  ce qui indique qu'une déformation plastique se produit dans la matrice Al. La phase la plus molle (Al) a atteint sa limite d'élasticité, mais la phase dure ( $\omega$ ) se déforme toujours élastiquement. Ceci est en bon accord avec l'évolution de FWHM (Fig. IV.36 c) qui ne varie pas de manière significative dans le domaine I et augmente clairement dans le domaine II.

On aurait pu s'attendre à observer une augmentation de la pente  $\partial d_{215} / \partial \sigma_a$  due au transfert de charge de la matrice vers le renfort au moment où la matrice commence à plastifier. Mais ce phénomène n'est pas observé comme cela a été parfois reporté (Clyne 1993; Vidal 2007).

Vers -220 MPa, un autre changement de pente  $\partial d_{311} / \partial \sigma_a$  se produit dans la matrice Al (Fig. IV.36 a) et semble se produire de manière concomitante avec le changement de pente  $\partial d_{215} / \partial \sigma_a$  observé pour le renfort  $\omega$ . Trois possibilités peuvent être proposées pour expliquer ces changements de pente :

1. Les particules de renfort  $\omega$  commencent à plastifier. Pour la direction  $\omega 215$ , la déformation maximum est  $\epsilon_{215} = -0,003 \%$ . La contrainte supportée par le renfort  $\omega$ , calculée en utilisant la loi de Hooke avec  $E_{214} = 204,5$  GPa (Tang 2005), est alors de -600 MPa. Les essais de compression montrent que la phase  $\omega$  est fragile à température ambiante. La valeur  $\sigma_{0,2} \%$  n'a pu être mesurée qu'à partir de 743 K où une contrainte de -800 MPa a été obtenue. Par conséquent, les particules de renfort ne devraient pas plastifier et cette hypothèse semble peu probable.
2. La courbe de déformation macroscopique indique un stade à fort durcissement (Fig. IV.33). Ce durcissement provient de la matrice et les changements de pente observés vers -220 MPa pourraient alors résulter d'un transfert de charge du renfort (qui reste élastique) vers la matrice.
3. Des analyses *post mortem* par MEB d'une éprouvette de compression déformée ( $\epsilon_p = 6 \%$ ) ont révélé l'existence de fissures (Fig. IV.39) des particules de renfort. La fissuration entraîne une diminution du transfert de charge. Dans ce cas, à partir de -220 MPa, le régime serait instable et pourrait rendre compte des fluctuations sur les  $d_{hkl}$  (voir Fig. IV.36).

De ces trois explications, les deux dernières semblent les plus plausibles et peuvent se produire simultanément.

Entre l'état brut d'élaboration et l'état déformé ( $\epsilon_p = 6 \%$ ), le paramètre de maille de la matrice Al correspondant aux plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe de compression augmente et celui correspondant aux plans parallèles, diminue. D'autre part, la Fig. IV.36 c) indique que la valeur de FWHM du pic Al  $311$  a augmenté d'environ 10 %. Cette augmentation de FWHM peut provenir d'une augmentation de la densité de dislocations (Ungár 2001) ce qui est en bon accord avec l'hypothèse 2. Une organisation particulière de dislocations pourrait être à l'origine des variations des paramètres de maille observés.





# V Discussion

## V.1 Comparaison phase $\omega$ / phase i

Nous allons montrer dans ce chapitre qu'il existe de fortes similitudes entre les propriétés mécaniques de la phase  $\omega$  et celles de la phase i-Al-Cu-Fe. Rappelons que la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe n'est pas une phase approximante de la phase i. Elle ne présente pas d'ordre local icosaédrique, ni la densité électronique spécifique de 1,8 e<sup>-</sup>/at. de la phase i-Al-Cu-Fe et de ses phases approximantes (Dubois 2005). Par conséquent, toutes les particularités de la phase i (phasons, agrégats de type « Pseudo-Mackay », friction de réseau liée à la quasi-périodicité...) qui ont été invoquées pour expliciter ses propriétés mécaniques ne peuvent l'être pour la phase  $\omega$ . Dans ce chapitre, les résultats obtenus pour la phase  $\omega$  SPS-873-i sont comparés à ceux de la littérature pour la phase i-Al-Cu-Fe ainsi qu'à ceux de la phase i-Al-Pd-Mn.

### V.1.1 Module d'Young

Les dépendances en température des modules d'Young  $E$ , de la phase  $\omega$  (Laplanche 2011) et de la phase i-Al-Cu-Fe (Tanaka 1996), sont présentées en Fig. V.1. Les caractéristiques structurales des alliages étudiés sont données dans le Tab. V.1. La Fig. V.1 montre que les deux alliages présentent le même  $E$  à température ambiante. D'autres résultats de la littérature indiquent que le module d'Young de la phase i-Al-Cu-Fe,  $E_i$  est systématiquement supérieur à celui de la phase  $\omega$ ,  $E_\omega$ . En effet, pour deux alliages complètement densifiés par HIP, Tang et col. (Tang 2004a) mesurent par ultrasons  $E_i = 180 \text{ GPa} > 168 \text{ GPa} = E_\omega$ . De plus, en revisitant les résultats de Comte et Von Stebut (Comte 2002) au § IV.1.2.1, nous avons obtenu  $E_i = 196 \text{ GPa} > 180 \text{ GPa} = E_\omega$  pour des alliages complètement densifiés par frittage sous faible pression uniaxiale.

Il est donc possible que le taux de porosité  $P_i$  des échantillons de Tanaka ait une influence sur la valeur  $E_i$ . A partir de la densité reportée par l'auteur,  $\rho = 4,492 \text{ g/cm}^3$  et de la densité de la phase i-Al-Cu-Fe,  $\rho_i = 4,73 \text{ g/cm}^3$  (cf Tab. III.4), nous avons estimé à partir de la formule II.3 que le taux de porosité de ces échantillons était de l'ordre de 5 %. Ce dernier est bien supérieur aux valeurs de Tang et col. et de Comte et Von Stebut pour lesquels  $P < 1 \%$ . Les valeurs de  $E$ , déterminées par les méthodes résonnantes, étant directement proportionnelles à la masse volumique, on peut raisonnablement supposer que la valeur de  $E_i$  à température ambiante de la phase i dense serait de 5 % supérieure à celle mesurée, soit  $E_i \sim 180 \text{ GPa}$ . Cette valeur serait en meilleur accord avec les résultats usuels de la littérature, c'est-à-dire  $E_i > E_\omega$ .

Les variations en température de  $E_i$  et  $E_\omega$  (Fig. V.1) sont toutes les deux très similaires aux dépendances des métaux. La pente  $\partial E / \partial T$  varie faiblement aux basses températures et plus fortement aux températures élevées. Pour la phase  $\omega$ , on remarque une forte augmentation de la pente entre 900 et 1000 K. Cette dernière provient très certainement de la proximité de la température de transition péritectique  $T_p \sim 1020 \text{ K}$ . Pour la phase i, ce comportement n'est pas observé puisque  $T_p$  est supérieure à celle de la phase  $\omega$ . En effet, pour la phase i, le diagramme de phase (Zhang 2003) indique que  $T_p$  dépend fortement de la composition de l'alliage, celle-ci pouvant aller jusqu'à 1150 K.

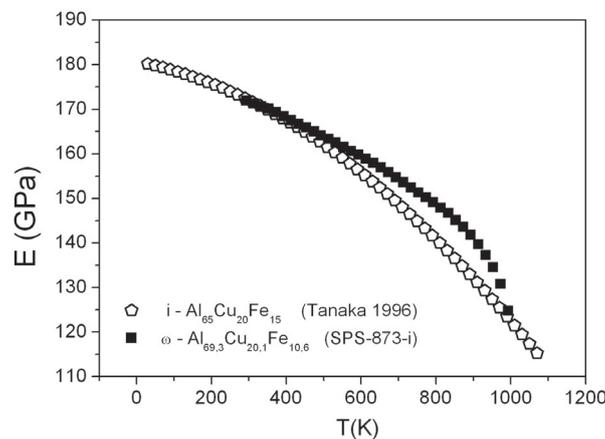


Fig. V.1 Variation du module d'Young avec la température de la phase  $\omega$  et de la phase i.

phase	i-Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	$\omega$ -Al <sub>69,3</sub> Cu <sub>20,1</sub> Fe <sub>10,6</sub>
procédé d'élaboration : MP		
$P$ (%)	5*	< 1
phases résiduelles	1-3 %	4,3 %

Tab. V.1 Caractéristiques des matériaux. \* Le taux de porosité a été calculé à partir de  $\rho = 4,492 \text{ g/cm}^3$  (Tanaka 1996) et  $\rho_i = 4,73 \text{ g/cm}^3$ .

### V.1.2 Contrainte d'écoulement

Les essais de compression à vitesse imposée  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ont permis de déterminer pour la phase  $\omega$  l'existence d'une température de transition fragile – ductile située entre 700 et 750 K. En interpolant les résultats de Giacometti à notre vitesse de déformation (Giacometti 1999d), la température de transition fragile - ductile de la phase i-Al-Cu-Fe devrait être entre 750 et 800 K. Pour les deux alliages, la température de transition fragile - ductile, à environ  $0,7 T_p$ , est nettement supérieure aux valeurs habituelles ( $0,1-0,2 T_f$ , où  $T_f$  est la température de fusion) des métaux purs. Pour la phase i, cette caractéristique a été interprétée comme une indication de l'importance de la diffusion sur les mécanismes de déformation plastique, ce qui devrait donc également être valable pour la phase  $\omega$ .

Les courbes  $\sigma - \epsilon$  (Fig. V.2) de la phase  $\omega$  présentent de nombreuses similitudes avec celles de la phase i-Al-Cu-Fe (Bresson 1993; Giacometti 1999d). En particulier, les stades de déformation qui peuvent être clairement distingués sont les suivants :

1. un stade d'élasticité,
2. un premier stade plastique qui s'étend jusqu'à la limite d'élasticité supérieure UYS et présentant un comportement de durcissement,
3. un second stade plastique caractérisé soit par un durcissement nul soit par un comportement d'adoucissement qui peut s'étendre sur plusieurs dizaines de pour cent de déformation.

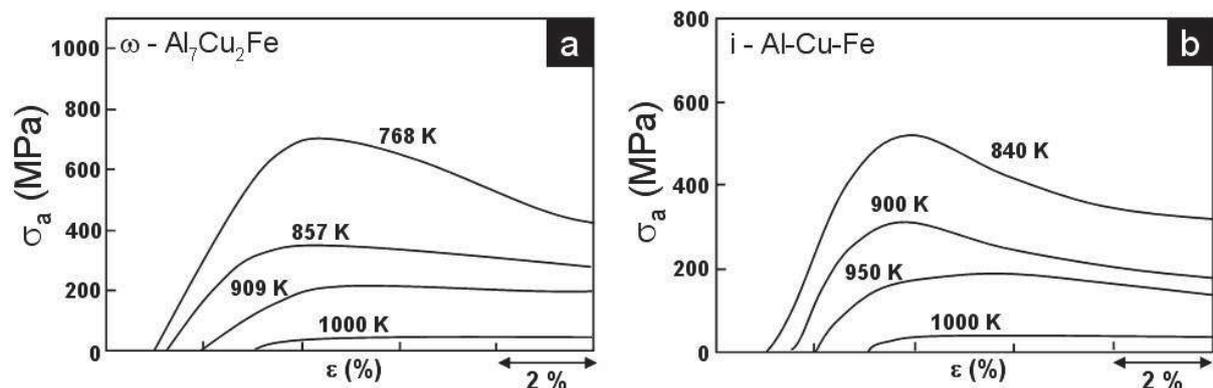


Fig. V.2 Courbes contrainte déformation a) de la phase  $\omega$  et b) de la phase i-Al-Cu-Fe (Giacometti 1999d). Les échelles sont volontairement différentes pour montrer les similitudes entre les courbes.

En comparant, les deux alliages Al-Cu-Fe, on constate que les crochets de compression ne présentent pas tout à fait le même aspect. La phase  $\omega$ , présentant la taille de grains la plus petite ( $d \sim 0,7 \mu\text{m}$ ) montre des crochets de compression légèrement plus étalés en déformation que ceux de la phase i pour laquelle la taille de grains est  $d \sim 20 \mu\text{m}$ . Si on compare maintenant avec les résultats obtenus pour des échantillons mono-quasicristallins i-Al-Pd-Mn, la différence d'aspect du crochet de compression est encore plus marquée. Les crochets de compression sont plus « effilés » comparés à ceux des phases Al-Cu-Fe et après le UYS, le stade d'adoucissement laisse place plus rapidement à un stade à durcissement nul. Ainsi, l'étalement du crochet de compression augmente lorsque la taille des grains diminue, les familles de grains, d'orientations différentes, contribuant successivement à la déformation plastique.

La Fig. V.3 a) montre l'évolution de  $\sigma_{UYS}/E$  en fonction de la température pour les deux alliages Al-Cu-Fe dont les caractéristiques structurales sont données dans le Tab. V.2. L'allure générale de variation de  $\sigma_{UYS}/E$  est la même pour les deux alliages. Cependant, pour la phase i, Giacometti (Giacometti 1999b) indique l'existence d'un changement de dépendance de  $\sigma_{UYS}/E$  avec la température vers 950 K, alors qu'aucun changement n'est observé pour la phase  $\omega$ . Lorsque  $\sigma_{UYS}/E$  est représenté en fonction de  $T/T_p$  (Fig. V.3 b), les points expérimentaux correspondant aux deux alliages sont alors sur une courbe unique représentée en pointillés. Compte tenu des caractéristiques structurales et microstructurales différentes entre les deux alliages Al-Cu-Fe ( $d$  et  $P$ , voir Tab. V.2), cette courbe unique peut apparaître *a priori* surprenante. Cependant, ce résultat suggère fortement que les deux phases se déforment avec des mécanismes similaires de déformation plastique.

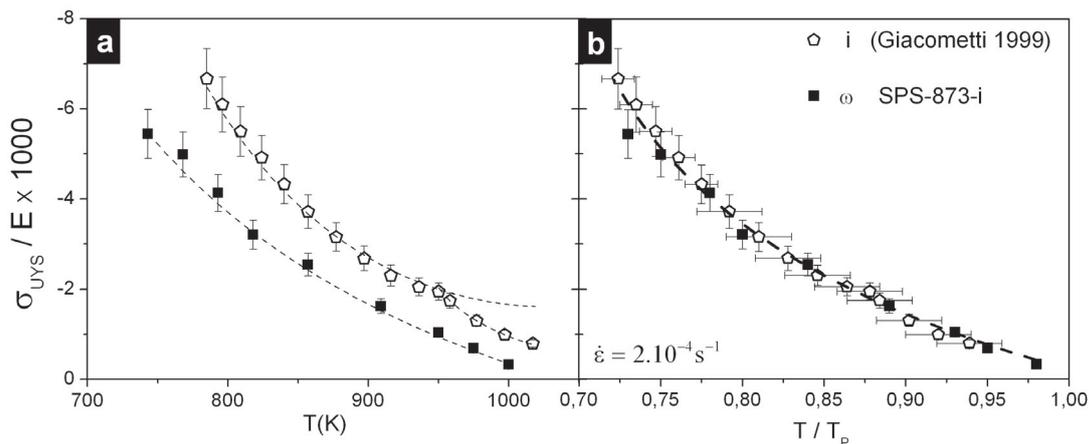


Fig. V.3 Variation de la contrainte normalisée au UYS avec la température de la phase  $\omega$  et de la phase i-Al-Cu-Fe. La courbe correspondant à la phase i a été interpolée à partir des résultats de Giacometti pour  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

phase	i-Al <sub>63,6</sub> Cu <sub>24,0</sub> Fe <sub>12,4</sub>	ω-Al <sub>69,3</sub> Cu <sub>20,1</sub> Fe <sub>10,6</sub>
référence	(Giacometti 1999e)	présente étude
procédé d'élaboration	coulée conventionnelle	MP
Taille moyenne des grains (μm)	20	0,7 ± 0,3
P (%)	10	< 1
Phases résiduelles	5 % de phase λ et/ou β	4 % de phase i

Tab. V.2 Caractéristiques structurales de la phase ω et de la phase i-Al-Cu-Fe.

### V.1.3 Paramètres d'activation

#### - Volumes d'activation

La correction apportée aux  $V_{exp}$  mesurés dans le stade de durcissement, donne des volumes corrigés  $V_{exp}^{K=0}$  du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le stade d'adoucissement pour des  $\sigma_a$  identiques (voir Fig. IV.14). Ceci indique que le même mécanisme de déformation contrôle la déformation plastique avant et après le UYS pour la phase ω. Un résultat identique a été obtenu pour la phase i-Al-Cu-Fe par Texier et col. (Texier 2005b). Les auteurs suggèrent, comme proposé dans le modèle de Guyot et Canova (Guyot 1999), que l'adoucissement ne provient pas d'un changement de mécanisme de déformation mais d'une force de friction de réseau qui dépend de  $\epsilon_p$  et de T, que le mouvement ait lieu par glissement ou par montée de dislocations (Giacometti 2001).

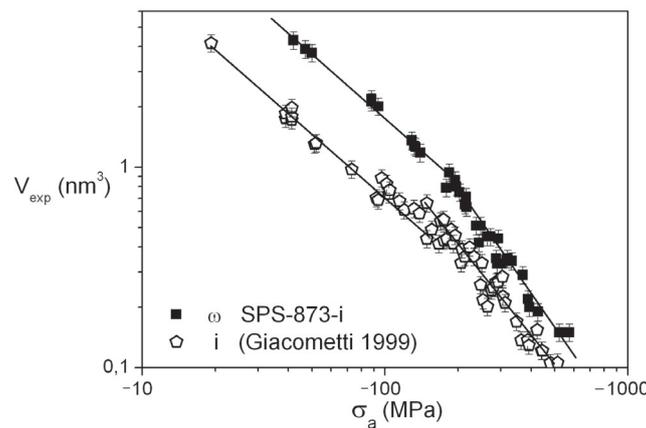


Fig. V.4  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  pour la phase ω ( $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) et la phase i-Al-Cu-Fe ( $\dot{\epsilon}_a \in [6.10^{-5} - 6.10^{-4} \text{ s}^{-1}]$ ).

Les volumes d'activation  $V_{exp}$  déterminés par relaxation de contrainte au-delà du UYS varient entre 0,1 et 4 nm<sup>3</sup> pour les deux phases. A un niveau de contrainte donné, les valeurs de  $V_{exp}$  de la phase  $\omega$  sont systématiquement supérieures à celles de la phase i-Al-Cu-Fe, mais la dépendance de  $V_{exp}$  avec  $\sigma_a$  est similaire pour les deux alliages. Pour la phase i-Al-Pd-Mn, les valeurs  $V_{exp}$  sont comprises entre 0,1 et 1,2 nm<sup>3</sup> pour des échantillons mono-quasicristallins (Messerschmidt 2000b), et entre 1 et 7 nm<sup>3</sup> pour des échantillons poly-quasicristallins ( $d \sim 500 \mu\text{m}$ ) (Takeuchi 1993). La représentation log - log de  $V_{exp}$  en fonction de  $\sigma_a$  permet d'observer un changement de pente vers 900 K pour la phase  $\omega$  et vers 950 K pour la phase i-Al-Cu-Fe. Ce changement de pente (*cf* Fig. V.2) pourrait indiquer un changement de mécanisme de déformation plastique. Notons également que le changement de pente est concomitant avec la disparition du crochet de compression indiquant une force de friction devenue négligeable.

- *Enthalpie d'activation et enthalpie libre*

L'enthalpie d'activation expérimentale  $\Delta H_{exp}$  peut être déterminée lorsque  $V_{exp}$  et la variation de  $\sigma_a$  avec la température sont connus. Dans ce travail, l'enthalpie, déterminée à la limite d'élasticité supérieure UYS, est calculée par la relation II.53 en remplaçant  $\sigma_a$  par  $\sigma_{UYS}$ .

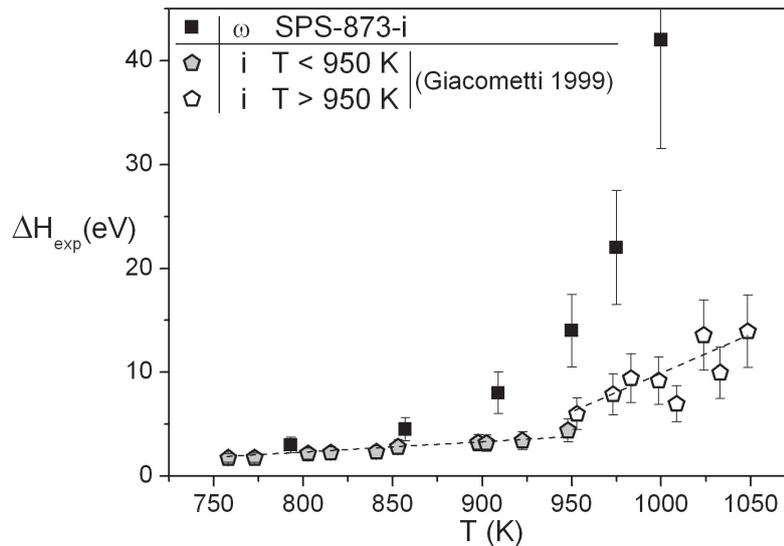


Fig. V.5 Enthalpie d'activation expérimentale  $\Delta H_{exp}$  au UYS en fonction de la température.

Pour déterminer le terme  $\partial\sigma_{UYS}/\partial T$ , une courbe mathématique unique  $\sigma_{UYS} - T$  est ajustée aux points expérimentaux. Le choix de cet ajustement influence fortement les valeurs  $\partial\sigma_{UYS}/\partial T$  et donc de  $\Delta H_{exp}$  selon que l'on considère une courbe (phase  $\omega$ ) ou deux (phase i) (voir Fig. V.3 a). Ce choix implique respectivement l'existence d'un ou deux domaines sur la courbe  $\Delta H_{exp} - T$ . L'incertitude sur  $\Delta H_{exp}$  est estimée à 25 %.

La Fig. V.5 présente  $\Delta H_{exp}$  au UYS en fonction de la température. Comme mentionné auparavant, deux régimes de température pour la phase i-Al-Cu-Fe sont observés. Dans le régime des basses températures, les valeurs relativement élevées de  $\Delta H_{exp}$  pour la phase i avaient été initialement attribuées au terme entropique lié aux champs de phasons (*i.e.* désordres structural et chimique propre aux structures quasicristallines) (Feuerbacher 1997). Cependant, Giacometti et col. ont montré que la principale contribution est due à la variation des coefficients d'élasticité avec la température.

Les valeurs de  $\Delta H_{exp}$  pour la phase  $\omega$ , sont systématiquement supérieures à celles de la phase i. Elles augmentent avec la température de 3 à 42 eV. Une forte augmentation est observée pour les deux alliages Al-Cu-Fe sur la courbe  $\Delta H_{exp} - T$  pour  $T > 900$  K. Rappelons que lorsque les essais de relaxation de contrainte sont effectués au UYS, le durcissement est nul et  $V_{exp} \approx V_{exp}^{K=0}$ . Ainsi, d'après la relation II.68 établie au chapitre II :

$$V_{exp}^{K=0} = V_{eff} + \frac{n_{exp} k T}{\sigma_a - \sigma_\mu}, \quad \text{V.1}$$

quand  $\sigma_a \rightarrow \sigma_\mu$ ,  $V_{exp}^{K=0}$  diverge et par voie de conséquence  $\Delta H_{exp}$ . Ainsi, la forte augmentation de  $\Delta H_{exp}$  avec la température pour  $T > 900$  K pourrait indiquer que  $\sigma_a \rightarrow \sigma_\mu$  quand  $T \rightarrow T_p$ , en accord avec l'équation V.1.

Pour  $T < 900$  K, les valeurs de  $\Delta H_{exp}$ , respectivement de 3 et 2 eV pour la phase  $\omega$  et la phase i-Al-Cu-Fe, sont élevées, indiquant l'importance de faire les corrections des termes entropiques.

En faisant l'hypothèse que les termes entropiques proviennent principalement de la variation des coefficients d'élasticité avec la température, deux méthodes de calcul de l'enthalpie libre  $\Delta G$  introduites à la fin du chapitre II, ont été proposées. Rappelons que la méthode de Schoeck (1965) est repérée par l'indice 1 et que celle d'intégration des volumes d'activation de Cagnon (1971) est repérée par l'indice 2.

Dans notre cas  $\mu$  n'est pas connu. En considérant que le coefficient de poisson  $\nu$  est indépendant de la température et donc que

$$\frac{\partial\mu}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} \left( \frac{1}{2(1+\nu)} \right),$$

- l'équation II.72 proposée par Schoeck (1965) devient :

$$\Delta G_1 = \frac{\Delta H + \frac{T}{E} \frac{\partial E}{\partial T} (\sigma_a V_{exp})}{1 - \frac{T}{E} \frac{\partial E}{\partial T}}, \quad \text{V.2}$$

- l'équation proposée par Cagnon (1971) (voir équations II.73 et II.74) est :

$$\Delta G_2 = \frac{E}{E_0} \int_{\zeta}^{\zeta_0} V_{exp}(\zeta) d\zeta, \text{ avec } \zeta = \frac{E}{E_0} \sigma_a. \quad \text{V.3}$$

En règle générale, les grandeurs à 0 K ne sont pas connues. La totalité de l'intégrale ne peut être déterminée et celle-ci est alors divisée en deux parties. La première partie est déterminée via la première méthode et on a alors :

$$\Delta G_2 = \Delta G_1(T_f) + \frac{E}{E_0} \int_{\zeta}^{\zeta_f} V_{exp}(\zeta) d\zeta, \quad \text{V.4}$$

où  $T_f$  est la température pour laquelle l'intégrale de  $\zeta_0$  à  $\zeta_f$  a été déterminée par la méthode de Schoeck.  $\Delta H_{exp}$  et  $\Delta G_1$  divergeant quand la température est proche de  $T_p$ , nous avons sélectionné la température la plus basse possible. Le premier terme de l'équation V.4 correspond alors à  $\Delta G_1(T_f = 793 \text{ K})$ .

Pour calculer  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$ , la valeur de  $E$  en fonction de la température de la phase  $\omega$  donnée en Fig. V.1 est utilisée. La Fig. V.6 montre l'évolution de  $\Delta G$  en fonction de  $\sigma_a$  pour la phase  $\omega$  et la phase i-Al-Cu-Fe. Puisque nous voulons montrer toutes les similitudes entre les deux phases, nous avons re-analysé les données de Giacometti et col. en considérant une évolution monotone de  $\sigma_{VYS}/E$  sur toute la gamme de température. Les résultats obtenus par cet ajustement sont donnés en Fig. V.6 b) pour lesquels il n'y a plus de changement de dépendance en température comme sur la Fig. V.6 a).

En comparant les résultats des Fig. V.6 b) et d), on constate que les valeurs obtenues par la 1<sup>ère</sup> méthode sont systématiquement plus élevées que celles déterminées par la 2<sup>ème</sup>. Pour la phase  $\omega$ ,  $\Delta G_1$  est comprise entre 2 et 14 eV et  $\Delta G_2$  entre 2 et 4 eV. Dans les deux cas,  $\Delta G$  augmente de manière monotone avec la température. Les valeurs de  $\Delta G$  de la phase  $\omega$  sont supérieures à celles de la phase i et cela quelle que soit la méthode de calcul (Fig. V.6 b) et d)). Lorsque  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  sont représentés en fonction de  $T/T_p$  (Fig. V.6 c) et e)), les points expérimentaux correspondant aux deux alliages Al-Cu-Fe apparaissent disposés sur une courbe unique représentée en pointillés.

En résumé, la phase  $\omega$ , comme la phase i-Al-Cu-Fe, présente de petites valeurs de  $V_{exp}$  (comprises entre 5 et 50  $V_{at}$  pour  $T < 900$  K et  $\sigma_a > -200$  MPa) indiquant que les mécanismes de déformation sont fortement thermiquement activés. Les dépendances en température de  $E$ ,  $\sigma_{UYS}/E$ , et  $\Delta G$  pour les deux alliages Al-Cu-Fe sont très semblables. Ces résultats indiquent clairement que les mécanismes de déformation de la phase quasicristalline et cristalline sont similaires. A ce jour, aucun mécanisme de déformation n'a été proposé pour la phase  $\omega$ . Nous allons maintenant nous intéresser aux modèles proposés pour les quasicristaux et analyser les résultats obtenus pour la phase  $\omega$  dans le cadre de ceux-ci.

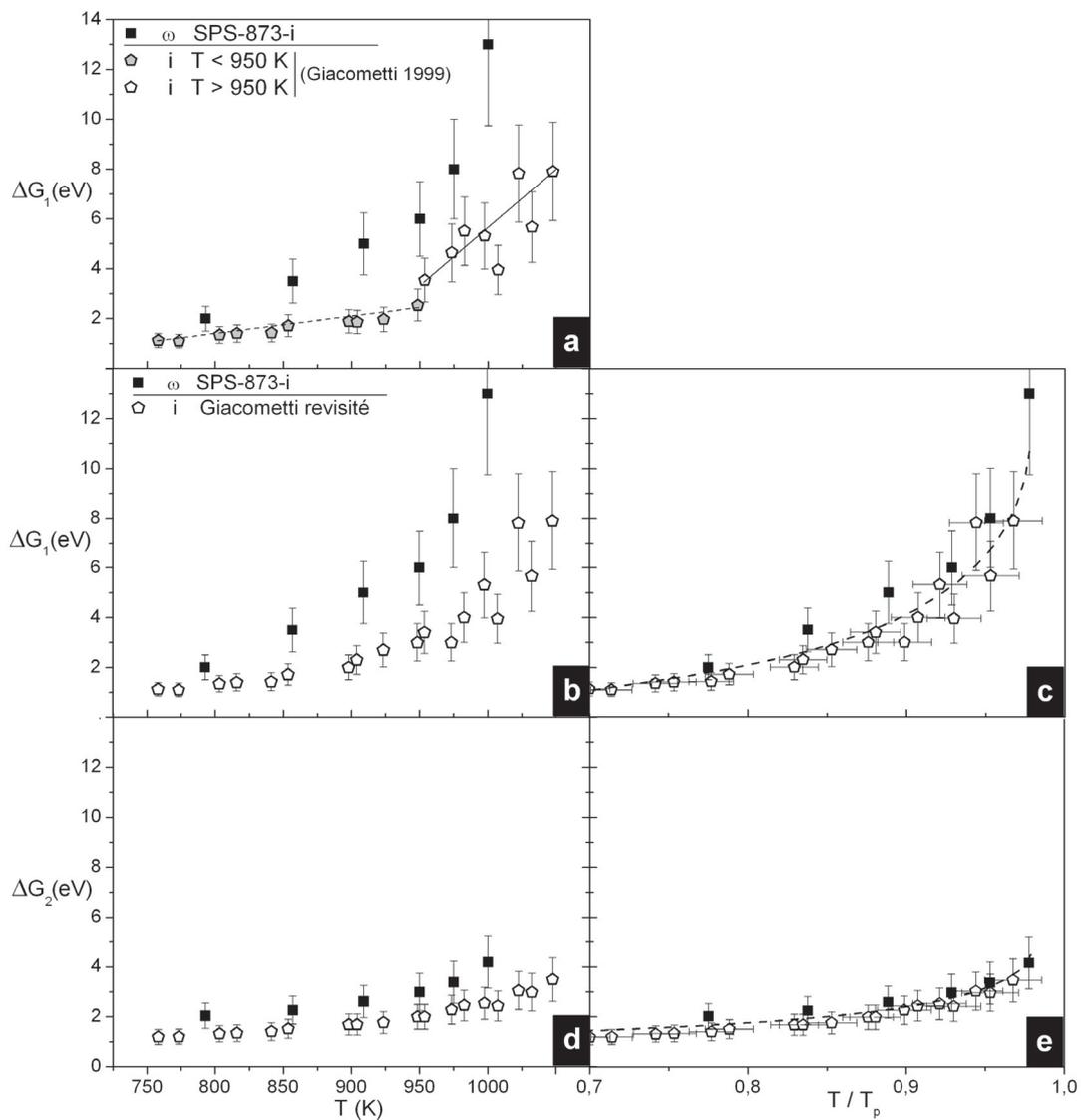


Fig. V.6  $\Delta G$  expérimentales au UYS en fonction de la température a), b) et c) déterminées par la première méthode. d) et e) déterminées par la deuxième méthode.

### V.1.4 Mécanismes de déformation

Les échantillons poly-quasicristallins i-Al-Cu-Fe, observés par MET, présentent une forte densité de défauts étendus (des plaquettes) qui limite considérablement l'observation de dislocations (Giacometti 2002). Pour cette raison, les observations en MET *post-mortem* ne permettent pas de conclure sur la nature des mécanismes de déformation contrôlant la plasticité de l'alliage i-Al-Cu-Fe. Par conséquent, les mécanismes de déformation de la phase i-Al-Cu-Fe ont été assimilés à ceux de la phase i-Al-Pd-Mn. En effet, pour cette dernière, il est possible d'élaborer des mono-quasicristaux massifs pour effectuer des essais de déformation macroscopique à vitesse imposée. De plus, des observations par MET ont permis d'identifier des mécanismes de déformation par mouvement de dislocations.

Dans l'hypothèse d'une déformation plastique impliquant le mouvement de dislocations, la vitesse de déformation plastique est reliée à la densité de dislocations mobiles  $\rho_m$  et à leur vitesse moyenne par la loi d'Orowan (*cf* équation II.35). L'origine du crochet de compression peut donc provenir soit d'une variation de  $\rho_m$ , soit d'un effet de vitesse, ou d'une combinaison des deux. Giacometti et col. (Giacometti 1999d) suggèrent, à partir d'essais de prédéformation, que l'existence du crochet ne résulte pas de  $\rho_m$  mais d'un manque de mobilité des dislocations. Cette interprétation a par ailleurs été confortée :

- pour la phase i-Al-Cu-Fe par Texier et col. (Texier 2003b) à partir d'essais de déformation composites (vitesse imposée + fluage),
- pour la phase i-Al-Pd-Mn, des mesures de densité totale de dislocations effectuées en MET pour différents taux de déformation par Schall et col. (Schall 2000) ont montré que la densité totale de dislocations continue de croître bien au-delà du crochet.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le comportement plastique des alliages quasi-cristallins. Ceux-ci ont en commun de considérer la mobilité des dislocations comme le paramètre essentiel,  $\rho_m$  étant supposée peu varier. Le « désordre » créé par le passage d'une dislocation joue un rôle déterminant sur la mobilité des dislocations suivantes. Cette hypothèse avait initialement été proposée pour décrire la plasticité des verres métalliques (Friedel 1995).

- *Modèle de Guyot & Canova (Guyot 1999)*

Ce modèle phénoménologique ne fait pas explicitement appel à un mécanisme élémentaire du mouvement des dislocations. Il tente pour l'essentiel de modéliser le comportement macroscopique *i.e.* le crochet et l'adoucissement observés au cours des essais de compression. En raison de la non-périodicité des quasi-cristaux, le mouvement d'une dislocation crée derrière elle un plan de défauts (phasons). L'énergie nécessaire pour créer ce plan de défauts n'augmente pas de manière continue avec le déplacement mais sature pour un déplacement critique qui apparaît lors du cisaillement de surfaces non périodiques. Lorsque ce seuil de déformation, pouvant correspondre au passage de quelques dislocations, est atteint, une bande de déformation est initiée dans laquelle le déplacement des dislocations suivantes se fait sans augmentation de contrainte appliquée. A basse température, cette localisation de la déformation peut mener à des concentrations de contrainte importantes conduisant à la rupture. A haute température, la mobilité des phasons, facilitée par la diffusion, est supposée élargir cette région désordonnée. Pour décrire cette hypothèse, la contrainte critique pour induire le mouvement (glissement ou montée) d'une dislocation est alors la somme d'une contrainte interne et d'un terme de friction de réseau, qui décroît exponentiellement avec la déformation plastique.

Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$ , à vitesse imposée, et  $\varepsilon$ - $t$ , en fluage, modélisées avec ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par essais de compression à vitesse imposée et en fluage sur l'alliage i-Al-Cu-Fe (Giacometti 2001).

Pour la phase  $\omega$ , l'utilisation de ce modèle nécessiterait l'introduction d'une force de friction de nature différente de celle de la phase i afin de modéliser des propriétés mécaniques similaires pour les deux alliages. Notons que l'existence de forces de friction est fortement suggérée par les observations en MET (Fig. V.7) pour la phase  $\omega$  ainsi que pour la phase i-Al-Pd-Mn (Texier 2004).

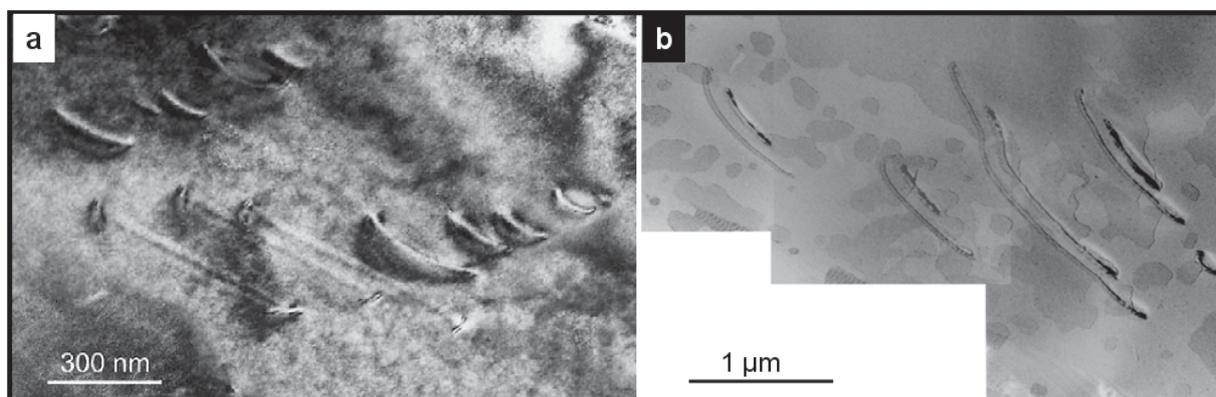


Fig. V.7 Boucles de dislocations suggérant des forces de friction a) phase i-Al-Pd-Mn et b) phase  $\omega$ .

- *Modèle de Feuerbacher et col. (Feuerbacher 2001)*

Dans ce modèle, les auteurs considèrent la présence d'agrégats de type « Pseudo-Mackay » constituant les « briques élémentaires » de la structure des alliages à symétrie icosaédrique. Ces agrégats seraient des obstacles localisés au mouvement des dislocations correspondant à une friction de réseau qui décroît avec la déformation plastique. Au cours de la déformation, deux effets s'additionnent et conduisent à l'adoucissement du matériau :

- les agrégats déjà cisailés par les dislocations constituent des obstacles moins résistants aux dislocations suivantes,
- le déplacement des dislocations est accompagné par la création de phasons qui désordonnent et affaiblissent la résistance de la structure icosaédrique parfaite.

Les auteurs introduisent un paramètre d'ordre dont la valeur est égale à 1 pour un quasicristal parfait et tend vers 0 lorsque le désordre phasonique est maximum. La décroissance du paramètre d'ordre avec la déformation plastique est supposée exponentielle. La restauration d'ordre produite par diffusion est également prise en compte par un terme dépendant du temps. Ce terme de restauration différencie le modèle de Feuerbacher et col. de celui de Guyot et Canova. Ce modèle, plus complet, permet de modéliser le crochet de compression et la variation de la densité de dislocation  $\rho$  avec la déformation. Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$ , à vitesse imposée, et  $\rho$ - $\varepsilon$ , calculées avec ce modèle, reproduisent les courbes expérimentales obtenues sur l'alliage i-Al-Pd-Mn (Feuerbacher 2001).

Pour la phase  $\omega$ , un terme de restauration pourrait également être pris en compte. En revanche, l'adoucissement proposé dans ce modèle résultant du cisaillement d'agrégats n'est pas applicable à la phase  $\omega$  qui rappelons le, n'est pas une phase approximante de la phase i.

- *Modèle de Momprou et col. (Momprou 2004b; Momprou 2008)*

Des études MET *in-situ* et *post-mortem* sur des mono-quasicristaux i-Al-Pd-Mn déformés à haute température ( $0,8 T_p < T < T_p$ ) ont permis de mettre en évidence des mouvements de dislocations. Caillard et col. ont montré que ces mouvements s'effectuent principalement par montée (Caillard 2003). D'autre part, des expériences de déformation sous pression de confinement (Texier 2002, 2003a; Momprou 2004a), à température ambiante, où le glissement de dislocations est supposé être le mécanisme de déformation prépondérant, ont également montré des mouvements de dislocations s'effectuant par montée.

Des mécanismes de déformation similaires pourraient contrôler la plasticité de la phase  $\omega$ . Rappelons que les dislocations observées dans la phase  $\omega$  ne présentent jamais

d'extinctions franches. Ceci pourrait être indicatif d'une majorité de dislocations ayant un caractère coin, comme observé dans la phase i-Al-Pd-Mn (Texier 2005a), en faveur d'une plasticité contrôlée par des mécanismes de montée. Dans ces conditions, les dislocations observées sur les Fig. V.7 a) et b) ne pourraient s'échapper de la lame que par montée.

Le modèle développé par Momprou et col. est, selon les auteurs, applicable aux matériaux cristallins et quasi-cristallins, qui se déforment par montée des dislocations (sans glissement). Il repose sur des observations MET et a été appliqué pour modéliser les propriétés mécaniques de mono-quasicristaux i-Al-Pd-Mn (Ledig 2006). Dans ce modèle, la montée de dislocations est contrôlée par la nucléation et la propagation de paires de crans dans le plan de montée. Un tel mécanisme avait déjà été suggéré par Edelin et Poirier (Edelin 1973a, b) et Le Hazif (Le Hazif 1973) pour rendre compte des paramètres d'activation obtenus à haute température sur des monocristaux de Mg et de Be. Dans ce modèle, Momprou et col. considèrent deux familles de boucles de dislocations se déplaçant par montée pure :

- la 1<sup>ère</sup> famille, contribuant à la déformation et dont le facteur de Schmid est  $m_s = 1$ , absorbe des lacunes pour croître (voir Fig. V.8). Il en résulte alors une sous concentration en lacunes par rapport à la concentration à l'équilibre thermique au voisinage des boucles de dislocations. Cette sous-concentration développe une contrainte chimique  $\sigma_{ch}$  qui s'oppose à leur montée. La contrainte effective est alors  $\sigma_1^* = \sigma_a - \sigma_{ch} - \sigma_\mu$ .
- la 2<sup>ème</sup> famille ( $m_s = 0$ ) ne contribue pas à la déformation. Les boucles montent en émettant des lacunes (nécessaires à la 1<sup>ère</sup> famille) sous l'effet de  $\sigma_{ch}$  et tendent à compenser l'augmentation de  $\sigma_{ch}$ . Pour cette famille, la contrainte effective est  $\sigma_2^* = \sigma_{ch} - \sigma_\mu$ .

Il s'instaure alors un échange de lacunes entre les deux familles de dislocations (voir Fig. V.8). Au stade à durcissement nul, toutes les lacunes absorbées par la 1<sup>ère</sup> famille sont fournies par la 2<sup>ème</sup> et d'après la relation d'Orowan, on a :

$$\rho_1 v_1 (\sigma_a - \sigma_{ch} - \sigma_\mu) b_1 = \rho_2 v_2 (\sigma_{ch} - \sigma_\mu) b_2 = \dot{\epsilon}_p = cste, \quad V.5$$

Les auteurs montrent qu'à durcissement nul, on doit avoir  $\rho_1 \approx \rho_2$ . Ainsi, d'après l'équation V.5 et comme  $b_1 \approx b_2$  pour la phase i-Al-Pd-Mn, il vient :

$$\sigma_{ch} = \frac{\sigma_a}{2}. \quad V.6$$

Les autres valeurs déduites de cette modélisation sont  $\sigma_\mu < \sigma_a / 3$  et  $\sigma_a / 6 < \sigma^* < \sigma_a / 2$ .

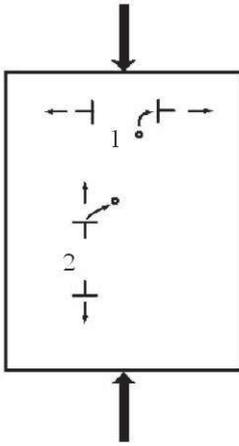


Fig. V.8 Echange de lacunes entre les dislocations des familles 1 et 2, en compression (Momprou 2008).

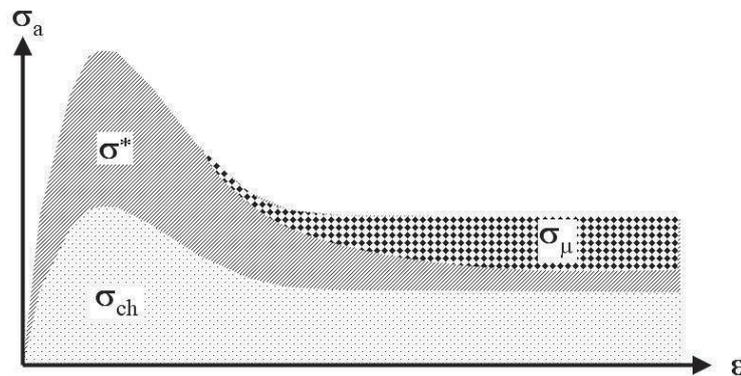


Fig. V.9 Courbe schématique des différentes contraintes dans la phase i-Al-Pd-Mn (Momprou 2004b).

La Fig. V.9 permet de distinguer les différentes contributions, calculées à partir du modèle, à la contrainte appliquée  $\sigma_a$ . La chute de contrainte associée au niveau du crochet de compression est attribuée, selon les auteurs, d'une part à la diminution de  $\sigma_1^*$  due à l'augmentation de  $\rho_1$ , et d'autre part à la diminution de  $\sigma_{ch}$  due à l'augmentation de  $\rho_2$ .

Les valeurs d'enthalpie libre  $\Delta G$  prévues par le modèle sont cohérentes avec celles mesurées par Messerschmidt et col. (Messerschmidt 2000a).  $\Delta G$  diminue de 4 à 1,5 eV quand  $\mu / \mu_0 \sigma_a$  passe de 200 à 1200 MPa (voir Fig. V.10) :

- Aux faibles  $\sigma_a$  et  $T > 1020$  K ( $T/T_p > 0,91$ ) :  $\Delta G \approx U_a + 2U_j \approx 4$  eV où  $U_j$  correspond à l'énergie de formation d'un cran et  $U_a$  est l'énergie d'auto-diffusion effective qui est ici considérée comme la moyenne pondérée des énergies de diffusion des différents éléments.
- Aux fortes  $\sigma_a$  et  $T < 970$  K ( $T/T_p < 0,87$ ) :  $\Delta G \approx U_a \approx 1,5$  eV (voir Fig. V.10).

Cette dépendance de  $\Delta G$  avec  $\sigma_a$  pour la phase  $\omega$ -Al-Pd-Mn est similaire à celles des phases Al-Cu-Fe, mais les courbes semblent décalées les unes par rapport aux autres (Fig. V.10). Ce décalage en énergie pourrait indiquer des différences, de contrainte interne pour une valeur  $\Delta G$  donnée, entre les matériaux. En effet, Surek a montré dans le cadre d'une analyse en terme de contrainte effective que  $\Delta G$  est une fonction décroissante de  $\sigma_\mu$  (Surek 1973), provenant de la correction des termes entropiques. Rappelons aussi que pour les phases Al-Cu-Fe poly-quasicristalline et poly-cristalline, les  $\Delta G$  ont été déterminées au UYS alors que celles des mono-quasicristaux Al-Pd-Mn l'ont été en régime stationnaire (à durcissement nul) au-delà du UYS. Ainsi, les contraintes internes des alliages Al-Cu-Fe pourraient être différentes de celles de la phase  $\omega$ -Al-Pd-Mn.

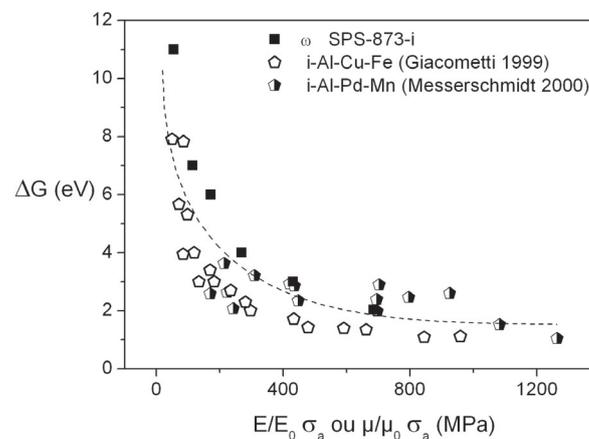


Fig. V.10  $\Delta G_1$  calculée à partir de la formule de Schoeck en fonction de contraintes réduites pour la phase  $\omega$  et les phases i-Al-Cu-Fe et i-Al-Pd-Mn.

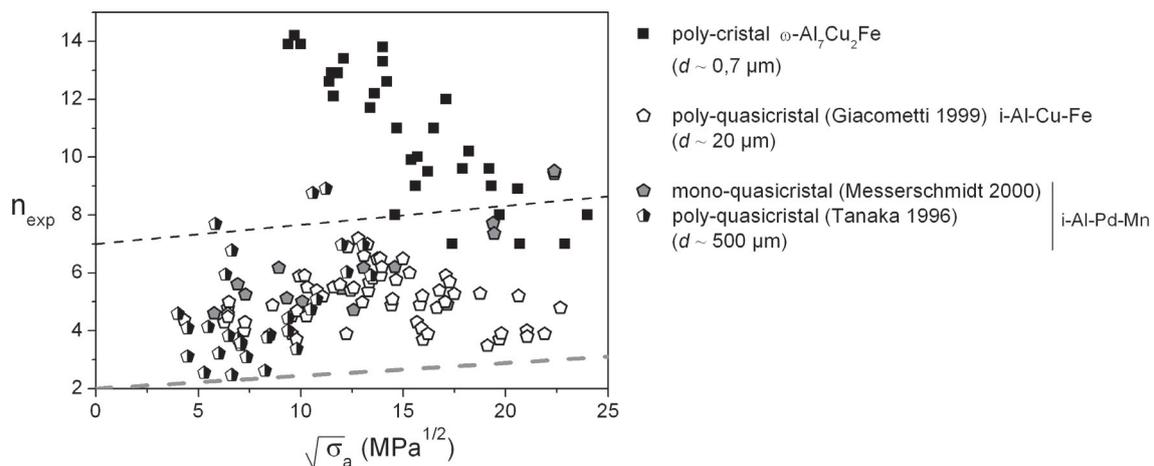


Fig. V.11 Variation des exposants de contrainte expérimentaux en fonction de la racine carrée de la contrainte appliquée de la phase  $\omega$ , des phases i-Al-Cu-Fe et i-Al-Pd-Mn.

En ce qui concerne la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation, le modèle prévoit que l'exposant de contrainte expérimental  $n_{exp}$  varie entre 2 et 6 suivant la valeur de la contrainte interne, et croît linéairement avec  $\sqrt{\sigma_a}$ . La Fig. V.11 montre en pointillés les courbes théoriques minimum et maximum d'évolution de  $n_{exp}$  en fonction de  $\sqrt{\sigma_a}$ . Les valeurs expérimentales de Messerschmidt (Messerschmidt 2000a), Takeuchi (Takeuchi 1993) et de Giacometti (Giacometti 1999b) sont bien encadrées par les deux droites. En revanche, les données correspondant à la phase  $\omega$  sont nettement au-dessus des valeurs maximales prévues par le modèle. Dans ce dernier, la contrainte interne au UYS est supposée négligeable (voir Fig. V.10). Cette hypothèse semble bien vérifiée pour les mono-quasicristaux Al-Pd-Mn pour lesquels la densité de dislocations est faible (Schall 1999). Ainsi, dans l'hypothèse où la densité de dislocations évolue peu au UYS, les  $n_{exp}$  déterminés pour les alliages Al-Cu-Fe devraient être proches de la courbe théorique minimum.

- *Interprétations possibles des valeurs  $n_{exp}$  élevées*

Le modèle de Momprou et col., applicable aux cristaux et quasi-cristaux, est actuellement très certainement le modèle le plus abouti de déformation par montée de dislocations. Les propriétés mécaniques de la phase  $i$  et  $\omega$  étant très similaires, on aurait pu légitimement s'attendre à ce que ce modèle encadre les  $n_{exp}$  obtenus pour la phase  $\omega$ . A notre connaissance, aucun modèle de montée ne permet de prévoir des  $n_{exp}$  aussi élevés ( $n_{exp} \leq 8$ ) (Ruano 1988b) que ceux mesurés pour la phase  $\omega$ . Rappelons cependant que les exposants de contrainte expérimentaux  $n_{exp}$  nécessitent généralement d'être corrigés pour avoir une signification physique. La relation entre  $n_{exp}$  et l'exposant de contrainte effectif  $n$  est donnée par :

$$n_{exp} = \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \ln(\sigma_a)} \Bigg|_T = \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \ln(\sigma^*)} \Bigg|_T \frac{\partial \ln(\sigma^*)}{\partial \ln(\sigma_a)} \Bigg|_T = n \frac{\sigma_a}{\sigma^*} \frac{\partial \sigma^*}{\partial \sigma_a}, \quad V.7$$

$$n_{exp} = n \frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sigma_{ch} - \sigma_\mu} \left( 1 - \frac{\partial(\sigma_{ch} + \sigma_\mu)}{\partial \sigma_a} \right), \quad V.8$$

Dans l'hypothèse où  $\sigma_\mu$  et  $\sigma_{ch}$  sont constantes pendant les relaxations de contrainte, on obtient :

$$n_{exp} = n \frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sigma_{ch} - \sigma_\mu}. \quad V.9$$

Les premières considérations que l'on peut faire pour corriger les valeurs de  $n_{exp}$  sont d'identifier les contributions respectives de  $\sigma_{ch}$  et  $\sigma_\mu$ .

La montée d'une dislocation implique l'échange de lacunes entre celle-ci et des sources ou des puits. Les sources et les puits peuvent être les joints de grains, les surfaces libres et les dislocations elles-mêmes. Pour un poly-quasi ou un poly-cristal, les joints de grains sont des sources potentielles de lacunes et la contrainte chimique  $\sigma_{ch}$  devrait donc être plus faible que  $\sigma_a / 2$  (Mompiau 2008). Dans ces conditions, si  $\sigma_{ch} < \sigma_{\mu}$ , la 2<sup>ème</sup> famille de boucles de dislocations n'aurait pas besoin d'être considérée. D'après la relation V.9,  $n_{exp}$  diminue avec  $\sigma_{ch}$ . Ainsi, le désaccord obtenu pour encadrer les  $n_{exp}$  de la phase  $\omega$ , en considération d'un état poly-cristallin, devrait être encore plus important.

Généralement, le champ de contrainte lié au réseau de dislocations est considéré comme étant la principale contribution à la contrainte interne  $\sigma_{\mu}$ . Nous allons montrer que pour la phase  $\omega$ , ce terme pourrait avoir d'autres contributions non négligeables.

L'alliage  $\omega$  étudié est un polycristal élaboré par SPS, méthode de frittage flash avec montée et descente en température très rapide. Dans ces conditions, les nombreux joints de grains formés pendant l'élaboration peuvent être hors d'équilibre et contribuer de manière significative à la contrainte interne. Les résultats de frottement intérieur (*cf* § IV.1.2.1) suggèrent que ces contraintes internes ne sont pas relâchées par recuit et sont stables en température. Par ailleurs, les joints de grains étant des obstacles au mouvement des dislocations, ceux-ci pourraient confiner leur activité et générer également des contraintes internes. Celles-ci contribueraient aux valeurs de  $n_{exp}$  élevées en accord avec la relation V.9

Les propriétés élastiques et plastiques des quasi-cristaux sont généralement isotropes (Edagawa 2001) ce qui a été attribué à leur structure atomique locale (Dmitrienko 1994). Les quasicristaux présentent de nombreux systèmes de glissement, ce qui laisse supposer également de nombreux systèmes de montée associés. Par conséquent, un mono-quasicristal présente, quelle que soit son orientation un nombre de systèmes de montée suffisant pour se déformer. Pour un poly-quasicristal, tous les grains sont donc susceptibles de se déformer.

Le module d'Young de la phase  $\omega$ ,  $E \sim 170$  GPa est différent de  $E_{214}$  associé à la direction perpendiculaire aux plans  $214$  (Tang 2005) (voir § I.2.2). Cet écart semblerait indiquer une forte dépendance de  $E_{hkl}$  avec l'orientation cristallographique, soit une anisotropie élastique. Rappelons par ailleurs que la maille quadratique présente un rapport  $c / a \sim 2,3$ . Il est donc raisonnable de supposer que la phase  $\omega$  présente beaucoup moins de systèmes de glissement que la phase  $i$  et également moins de systèmes de montée. Il pourrait en résulter une anisotropie plastique. Celle-ci serait d'ailleurs en bon accord avec les observations MET. En effet, ces dernières ont permis de mettre en évidence une répartition très hétérogène de la densité de dislocations. Seuls quelques grains présentent de nombreuses dislocations. Lors de la déformation de la phase  $\omega$ , il pourrait donc se produire, contrairement à la phase  $i$ , des incompatibilités de déformation. Ces dernières pourraient générer des contraintes internes non prises en

compte dans le modèle de Mompou et col.. D'après l'équation V.9, une augmentation de  $\sigma_\mu$  liée à d'éventuelles incompatibilités de déformation pourrait rendre compte de valeurs de  $n_{exp}$  élevées.

Une possibilité pour tenir compte de ces contributions serait de réaliser des expériences de chute de contrainte appliquée (dip tests) en fluage secondaire (Ahlquist 1971; Carry 1978) ou à vitesse imposée (Nyilas 2010) permettant de déterminer la contrainte interne  $\sigma_\mu$  ainsi que sa dépendance en contrainte.  $\sigma_{ch}$  étant certainement négligeable pour un poly-cristal à petit grains, l'équation V.7 devient :

$$n_{exp} = n \frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sigma_\mu} \left( 1 - \frac{\partial \sigma_\mu}{\partial \sigma_a} \right). \quad \text{V.10}$$

Ainsi, en effectuant des « dip tests », il serait possible de corriger les exposants de contrainte expérimentaux  $n_{exp}$ . De telles corrections ont été appliquées avec succès par Carry et Strudel (Carry 1978). Ils déterminent, pour des superalliages base Ni, des  $n_{exp}$  compris entre 10 et 12 pour des températures allant de 1020 à 1220 K, n'ayant pas de signification physique. Après correction, les exposants effectifs sont compris entre 1 et 2, ceci leur permettant d'interpréter leurs résultats en terme de mécanisme diffusionnel. Ce type d'expérience serait une perspective intéressante pour corriger les exposants de contrainte obtenus pour l'alliage  $\omega$  et faciliterait l'identification d'un mécanisme de déformation.

### V.1.5 Conclusions et perspectives

Les phases  $\omega$  et i-Al-Cu-Fe présentent des propriétés mécaniques très semblables suggérant des mécanismes de déformation similaires. Des expériences de pré-déformation ont montré que l'existence du crochet de compression est liée à une mobilité réduite des dislocations et non pas à une faible densité de dislocations mobiles (Giacometti 1999b). La plasticité à haute température de ces phases est contrôlée par des mécanismes thermiquement activés qui pourraient correspondre à la montée de dislocations, celle-ci étant contrôlée par la nucléation et la propagation de crans dans le plan de montée. Pour la phase  $\omega$ , les paramètres d'activation ( $V_{exp}$ ,  $n_{exp}$ ,  $\Delta H_{exp}$  et  $\Delta G$ ) plus élevés que ceux des quasi-cristaux à  $\sigma_a$  et T égales, indiquent une mobilité plus faible des dislocations.

Pour les mono-quasicristaux, le manque de mobilité des dislocations a été attribué à leur structure icosaédrique ainsi qu'à l'existence d'une contrainte chimique. Pour la

phase  $\omega$  poly-cristalline, dans l'hypothèse où les dislocations se déplacent par montée, le manque de mobilité des dislocations pourrait provenir de plusieurs contributions :

- une forte anisotropie élasto-plastique conduisant à des incompatibilités de déformation,
- des contraintes internes à grande distance générées par les joints de grains.
- un confinement de la plasticité dans les grains.

Pour améliorer la compréhension de la plasticité de la phase  $\omega$ , la détermination du caractère des dislocations permettrait de vérifier l'hypothèse selon laquelle le mouvement des dislocations s'effectue essentiellement par montée. Nous avons par ailleurs montré que ce résultat pourrait être obtenu en LACBED, en travaillant avec un porte objet froid et en filtrant les images.

La réalisation d'essais de déformation sur des monocristaux permettrait de s'affranchir du rôle des joints de grains, l'influence des contraintes internes pour des mécanismes de montée étant peu connue. Ces résultats permettraient alors une comparaison directe avec ceux obtenus sur des mono-quasicristaux Al-Pd-Mn. Soulignons toutefois qu'il est difficile, d'après le diagramme de phase d'élaborer des monocristaux de phase  $\omega$  puisque ceux-ci se forment lors d'une transition péritectique. Le même problème est rencontré pour la phase i-Al-Cu-Fe. Cependant, il a été tout de même possible pour celle-ci d'élaborer des mono-quasicristaux de grandes taille sous forme cylindrique ( $\phi = 4$  mm et  $h = 40$  mm), par le procédé de Czochralski (Yokoyama 2000). Cette perspective serait donc envisageable pour la phase  $\omega$ .

## V.2 Composite Al/Al-Cu-Fe

### V.2.1 Comparaison des composites Al/Al-Cu-Fe

La présence de Cu dans la matrice peut avoir des conséquences importantes sur la contrainte d'écoulement, par exemple, pour un alliage Al 1100(O) contenant 0,04 %at. en Cu  $\sigma_{0,2\%} \sim 35$  MPa alors que  $\sigma_{0,2\%} \sim 260$  MPa pour un alliage Al 2017(T4) contenant 1,7 %at. en Cu (duralumin de composition donnée en Tab. IV.14) (William 2001). Le durcissement structural dû au Cu, détecté par EDX, pourrait être une des contributions aux contraintes d'écoulement des composites Al/Al-Cu-Fe.

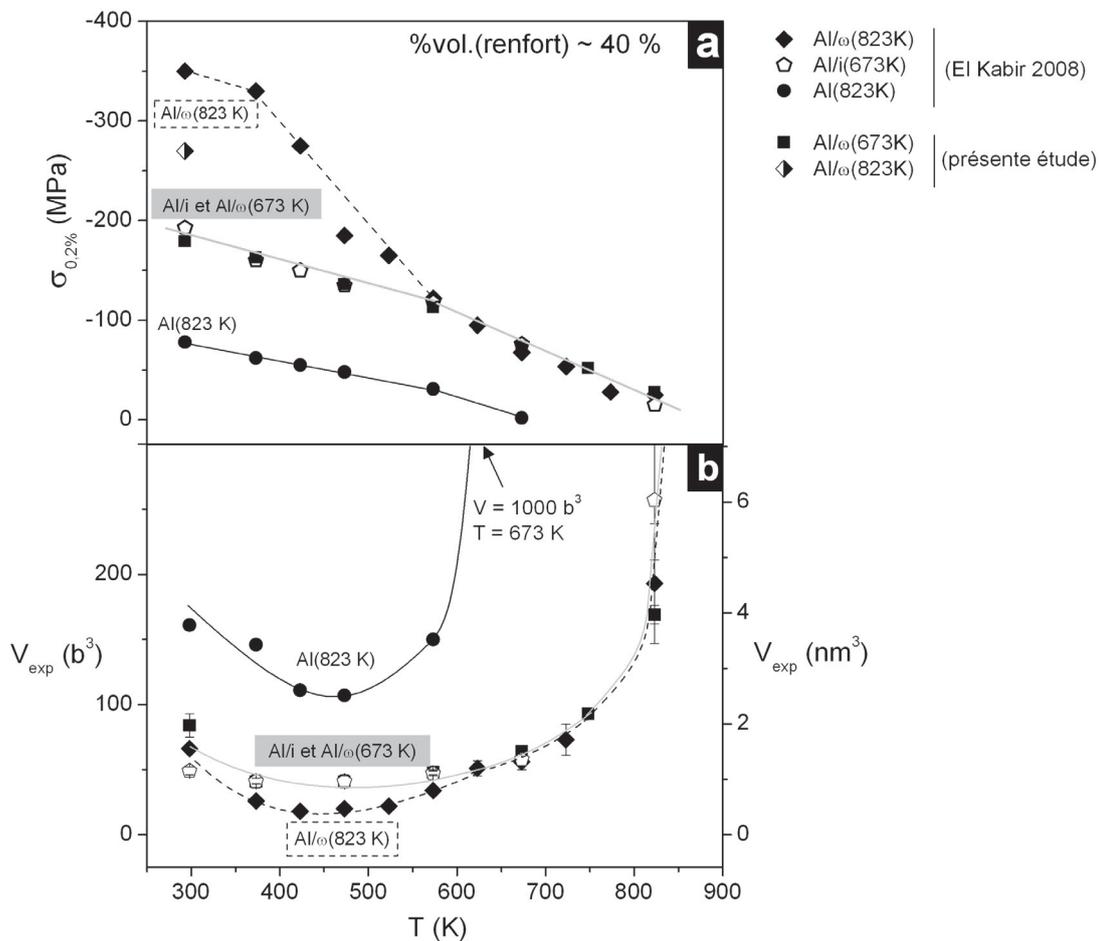


Fig. V.12 Evolution de a)  $\sigma_{0,2\%}$  et b)  $V_{exp}$  en fonction de la température pour tous les composites Al/Al-Cu-Fe(40 %vol.) et la matrice non renforcée.

- *Al/i(673 K) (Laplanche 2010c) et Al/ $\omega$ (673 K) (présente étude)*

L'allure des courbes  $\sigma - \varepsilon$ , la dépendance en température de la contrainte d'écoulement et de  $V_{exp}$  sont les mêmes pour les deux composites (Fig. V.12 a) et b)). De plus, dans les deux cas les nanoparticules sont localisées dans les joints d'Al. Ayant montré que les phases i et  $\omega$  présentent des propriétés mécaniques très similaires, la principale différence entre les deux composites provient de la préparation de la poudre de renfort. Pour Al/ $\omega$ (673 K), la poudre est obtenue par broyage vibratoire et pour Al/i(673 K), la poudre est préparée par broyage planétaire. Ces résultats suggèrent, d'un point de vue mécanique, que les agglomérats de particules (Al/ $\omega$ (673 K)) se comportent de la même façon que des particules monolithiques (Al/i(673 K)) et que le broyage n'a pas d'influence sur les courbes  $\sigma - \varepsilon$  et sur les dépendances de  $\sigma_{0,2\%}$  ni de  $V_{exp}$  en fonction de la température.

- *Al/ $\omega$ (823 K) (El Kabir 2008) et Al/ $\omega$ (823 K) (présente étude)*

Les courbes  $\sigma - \varepsilon$  macroscopiques obtenues sur les deux tirages du composite Al/ $\omega$ (823 K) sont similaires à celles obtenues par El Kabir (El Kabir 2008). Néanmoins, la contrainte d'écoulement  $\sigma_{0,2\%} = -270$  MPa obtenue pour les deux tirages est inférieure à celle déterminée par El Kabir,  $\sigma_{0,2\%} = -350$  MPa. Nous avons vérifié que les deux montages utilisés ont des rigidités comparables et nous avons montré que, d'un point de vue mécanique, les agglomérats de particules se comportent de la même façon que les particules monolithiques. Cette différence pourrait donc provenir des différentes tailles d'éprouvettes de compression utilisées (Bonneville 1985; Bonneville 1988), respectivement  $2,5 \times 2,5 \times 6,5$  mm<sup>3</sup> (El Kabir 2008) et  $4 \times 4 \times 10$  mm<sup>3</sup> (présent travail) et également des différentes tailles des « green compacts » dont le rapport  $h / \phi$  est respectivement égal à 1 (El Kabir 2008) et 1,5 (présente étude). En effet, la distribution des contraintes résiduelles est très certainement plus isotrope lorsque  $h / \phi \sim 1$  (voir Fig. III.18).

- *Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) (présente étude)*

La principale différence entre les composites Al/ $\omega$ (673 K) et Al/ $\omega$ (823 K) provient de la localisation des nanoparticules (*cf* § IV.2.4). Pour Al/ $\omega$ (823 K), les nanoparticules sont à l'intérieur des grains d'Al tandis que celles-ci sont situées dans les joints de grains dans le composite Al/ $\omega$ (673 K). El Kabir a montré que la taille moyenne des grains d'Al est plus importante pour des composites élaborés à 823 K qu'à 673 K. L'auteur a interprété cette croissance des grains d'Al par une mobilité des joints de grains plus importante à 823 K qu'à 673 K (El Kabir 2007). Ainsi, pour le composite

Al/ω(823 K), les nanoparticules initialement aux interfaces entre particules d'Al sont après croissance des grains à l'intérieur de ceux-ci.

Cette différence de localisation des nanoparticules pourrait être à l'origine de l'écart, pour  $T < 570$  K entre les contraintes d'écoulement des deux composites (voir Fig. V.12 a). Les propositions faites au § I.1.3 p 20 pour expliquer l'écart de  $\sigma_{0,2} \%$  entre les composites Al/ω(823 K) et Al/i(673 K) sont également valables ici. Lorsqu'elles sont à l'intérieur des grains d'Al, les nanoparticules sont des obstacles plus efficaces au mouvement des dislocations que lorsqu'elles sont dans les joints de grains.

- Régime basse température : 300 K - 570 K

Entre 300 et 570 K, la contrainte d'écoulement du composite Al/ω(823 K) est supérieure ou égale à celle des composites Al/i(673 K) et Al/ω(673 K) (Fig. V.12 a). La dépendance en température de  $\sigma_{0,2} \%$  est beaucoup plus importante pour Al/ω(823 K) que pour celles des autres composites. Ces différences ont été déjà discutées au § I.1.3 et attribuées à la localisation des nanoparticules. Cependant, même si celle-ci constitue la principale contribution, nous avons montré l'existence de deux autres sources de durcissement : la présence de l'élément Cu et de contraintes résiduelles en traction dans la matrice.

Pour la gamme de température considérée, les exposants de contrainte ( $n_{exp} > 12$ ) obtenus par une modélisation par une loi puissance sont élevés et difficilement interprétables. C'est pourquoi, nous discutons ici les valeurs des  $V_{exp}$  obtenues par une modélisation par une loi de type Arrhénius. Les  $V_{exp}$  passent par un minimum pour tous les matériaux (Fig. V.12 b) et sont classés dans l'ordre croissant suivant :

$$V_{exp} : \quad \begin{array}{ccccccc} \text{Al}/\omega(823 \text{ K}) & < & \text{Al}/i(673 \text{ K}) \text{ ou } \text{Al}/\omega(673 \text{ K}) & < & \text{Al}(823 \text{ K}) \\ 20 \text{ b}^3 & < & 40 \text{ b}^3 & < & 100 \text{ b}^3 \end{array}$$

Ces valeurs sont trop élevées pour la diffusion seule pour laquelle des volumes atomiques de l'ordre de  $b^3$  sont attendus, et sont trop peu élevées pour être attribuées à des mécanismes de forêts, pour lesquelles des valeurs de l'ordre de quelques centaines de  $b^3$  sont mesurées dans l'Al pur (Conrad 1970; Carrard 1985). Les microstructures des composites étant relativement complexes, plusieurs mécanismes de déformation plastique peuvent être en compétition, rendant ainsi l'interprétation des valeurs de  $V_{exp}$  difficile. Dans ce contexte, les  $V_{exp}$  pourraient correspondre à des mécanismes de double glissement dévié (Hirsch 1957) ou de contournement de particules par montée (McLean 1985; Arzt 1986).

- Régime haute température : 570 K – 830 K

Dans ce régime, les valeurs de  $V_{exp}$  divergent (*cf* Fig. V.12 b), très certainement en raison de la dépendance en contrainte du terme pré-exponentiel (voir relation V.1). C'est pourquoi nous allons discuter ici les valeurs de  $n_{exp}$ . La variation des  $n_{exp}$  avec la température, pour les composites Al/Al-Cu-Fe et la matrice non renforcée, est donnée en Fig. V.13. Pour  $570 \text{ K} < T < 830 \text{ K}$ , la valeur de  $n_{exp} \sim 12$  est indépendante de la température et de  $\sigma_a$  pour tous les matériaux. Cet exposant de contrainte est relativement élevé comparé aux valeurs attendues pour Al :

- $n \sim 5$ , pour  $8 \cdot 10^{-6} < \sigma_{max} / \mu < 10^{-3}$ , correspond à un mécanisme de montée de dislocations contrôlée par la diffusion de lacunes en volume (Luthy 1980; Ruano 1988a). D'autres travaux ont montré que cet exposant de contrainte pourrait également correspondre à un mécanisme de glissement dans les plans non denses (Carrard 1985)
- $n \sim 7$ , pour  $10^{-3} < \sigma_{max} / \mu < 5 \cdot 10^{-3}$ , correspond à un mécanisme de montée de dislocations contrôlée par la diffusion de lacunes le long du cœur des dislocations (Luthy 1980; Raj 1989).

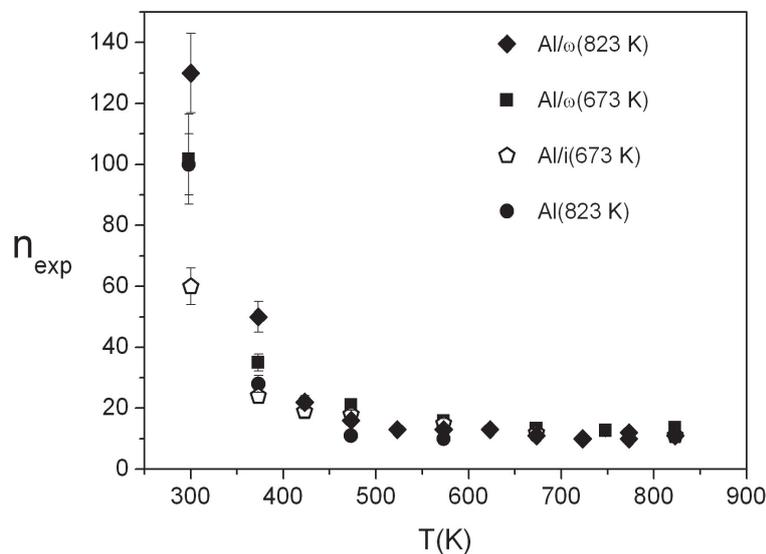


Fig. V.13 Evolution des  $n_{exp}$  en fonction de la température pour tous les composites Al/Al-Cu-Fe(40 %vol.) et la matrice non renforcée.

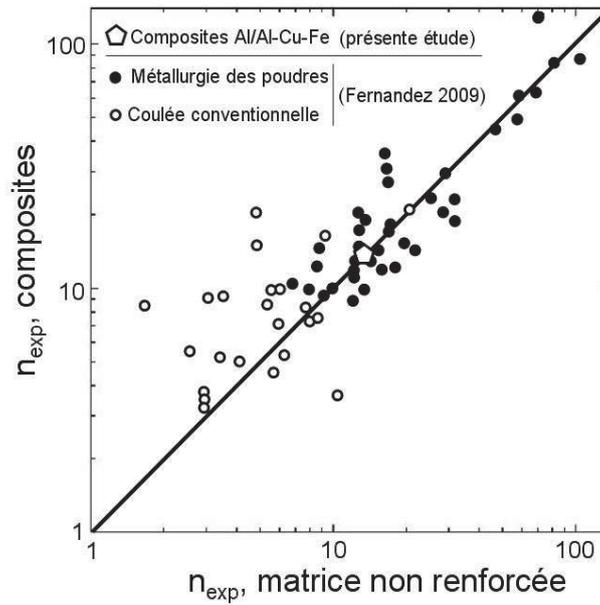


Fig. V.14 Valeurs  $n_{exp}$  de composites en fonction de celles obtenues pour l'alliage Al constituant la matrice non renforcée correspondante. Les matériaux produits par métallurgie des poudres et par coulée conventionnelle sont distingués.

La majeure partie des études concernant des exposants de contrainte de composites à matrice métallique correspond à des expériences de fluage. Fernandez et col. (Fernandez 2009) ont comparé les valeurs des  $n_{exp}$  de composites Al/SiC et Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec celles des alliages Al non renforcés correspondants en rassemblant les données de la littérature (Fig. V.14). Les auteurs indiquent que les valeurs  $n_{exp}$  de matériaux produits par coulée conventionnelle sont plus faibles que celles de matériaux produits par métallurgie des poudres. Pour ces derniers, les valeurs  $n_{exp}$  des composites sont proches de celles des alliages non renforcés (Fig. V.14). Selon les auteurs, le fait que la valeur de  $n_{exp}$  ne soit pas augmentée par l'addition du renfort indique que le mécanisme de déformation dans la matrice du composite est le même que celui dans la matrice non renforcée. Les valeurs élevées des  $n_{exp}$  pourraient provenir de l'existence d'une contrainte seuil  $\sigma_s$ . L'origine de cette contrainte serait la même pour le composite et la matrice non renforcée et serait due à l'interaction entre dislocations et particules d'oxyde (%vol. en oxyde estimé par les auteurs à 0,16 %) dont la présence est inhérente à la métallurgie des poudres. Notons cependant que l'existence de particules d'oxyde dans la matrice, initialement proposée par Park (Park 1994) n'a jamais expérimentalement été vérifiée. L'existence d'une contrainte seuil permettrait de rendre compte de valeurs de  $n_{exp}$  élevées selon l'équation V.11 (Chaudhury 1988) :

$$n_{exp} = n \frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sigma_s} . \quad \text{V.11}$$

La Fig. V.14 indique que les valeurs de  $n_{exp}$  de matériaux produits par coulée conventionnelle sont plus faibles que celles de matériaux produits par métallurgie des

poudres. Les matériaux produits par coulée conventionnelle devraient présenter des contraintes résiduelles plus faibles que ceux élaborés par métallurgie des poudres. Ainsi, les valeurs de  $n_{exp}$  élevées pourraient également être attribuées à des contraintes internes liées au procédé d'élaboration.

## V.2.2 Diffraction des neutrons

L'étude des déformations élastiques de la matrice Al et du renfort  $\omega$  a permis de mettre en évidence des réponses mécaniques différentes de chacune des phases (Fig. V.15) :

- Jusqu'à environ -100 MPa, les déformations dans la matrice et le renfort varient linéairement avec  $\sigma_a$ . En interprétant ces résultats suivant une loi de Hooke, chacune des phases se déforme élastiquement de la même manière, suggérant une déformation du composite suivant un modèle iso-déformation.
- A partir de -100 MPa, la matrice Al commence à plastifier tandis que le renfort  $\omega$  se déforme toujours élastiquement.
- A partir de -220 MPa, certaines particules de renfort fissurent et le changement de pente peut être attribué à une diminution du transfert de charge.

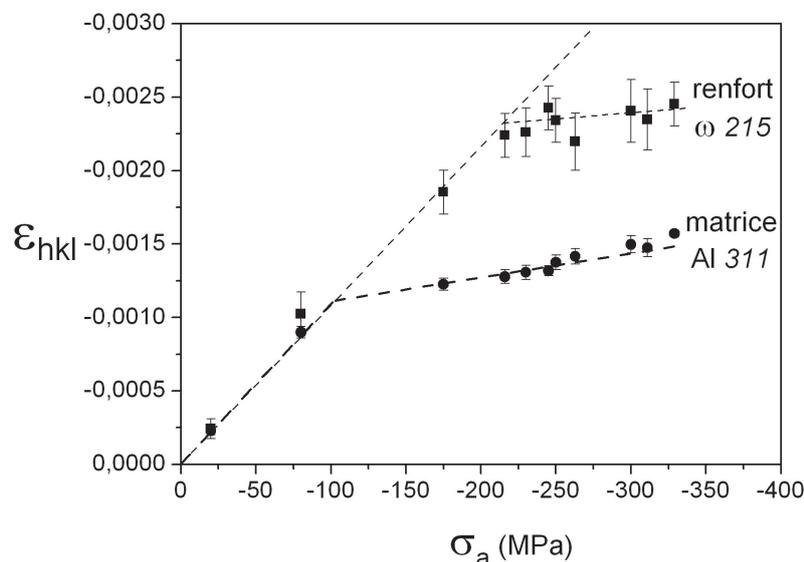


Fig. V.15  $\epsilon_{hkl}$  des familles de plans Al  $\{311\}$  et  $\omega$   $\{215\}$  en fonction de  $\sigma_a$ , pour les deux tirages.

- *iso-déformation ou iso-contrainte ?*

Tang et col. ont réalisé des essais de traction couplés à la diffraction des neutrons sur des composites Al/ $\omega$ (823 K) renforcés initialement par 15, 20 ou 30 %vol. de phase i. Les auteurs ont effectué toutes leurs mesures dans le domaine d'élasticité et ont déterminé le rapport  $\sigma_{\omega} / \sigma_{Al}$  en fonction du %vol. initial de particules i. Leurs résultats ainsi que les nôtres sont donnés en Fig. V.16. Les lignes en pointillés représentent les modèles iso-déformation et iso-contrainte. On constate que le comportement du composite tend vers un modèle iso-déformation lorsque la fraction volumique en renfort augmente.

Pour un même %vol., on observe des comportements différents pour les composites. La Fig. V.17 permet de comparer les microstructures des composites Al/ $\omega$ (823 K) renforcés initialement par 30 %vol. de phase i. Sur cette figure, le rapport  $\epsilon_{\omega} / \epsilon_{Al}$  augmente de 0,7 à 1 en allant de l'image 1 à 3. Rappelons que les deux premières images MEB 1 et 2 (Tang 2003) (*cf* Tab. I.1 p 12) correspondent à des poudres tamisées  $\leq 10 \mu\text{m}$  tandis que l'image 3 (présente étude) correspond à des poudres tamisées  $\leq 80 \mu\text{m}$ . Notre composite présente de très fines particules de renfort qui semblent être réparties de manière quasi-continue entre les particules Al. L'observation des images de 1 à 3 (Fig. V.17) indique que la distribution du renfort dans la matrice est de plus en plus hétérogène et que l'on tend progressivement vers la percolation du renfort dans la matrice. Ainsi, plus la répartition est hétérogène et plus le comportement des composites se rapproche du modèle iso-déformation.

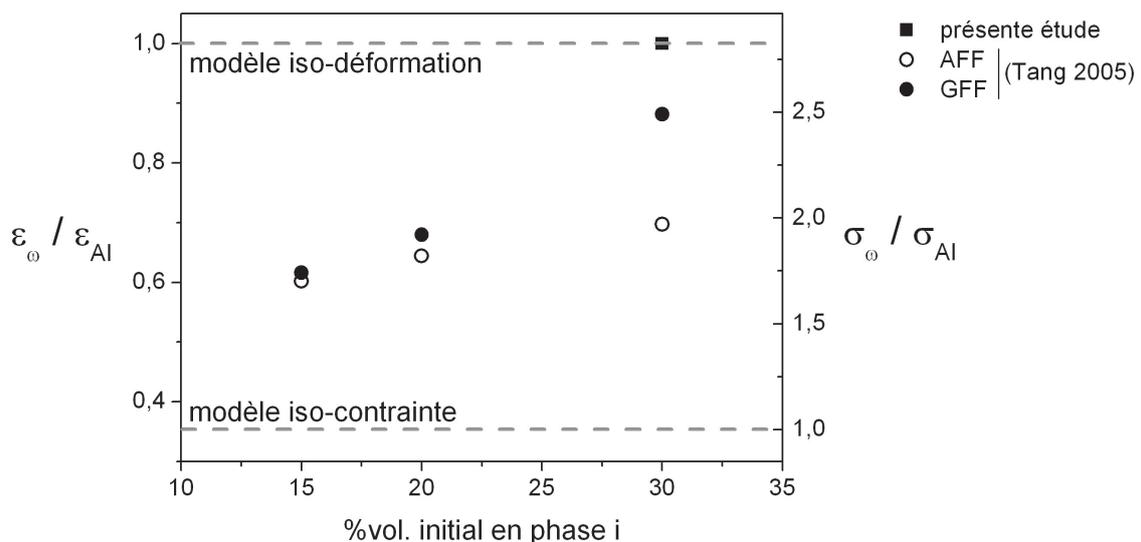


Fig. V.16 Rapports  $\epsilon_{\omega} / \epsilon_{Al}$  et  $\sigma_{\omega} / \sigma_{Al}$  de composites Al/ $\omega$ (823 K) en fonction du %vol. initial de phase i. Les lignes en pointillés représentent les modèles iso-déformation et iso-contrainte.

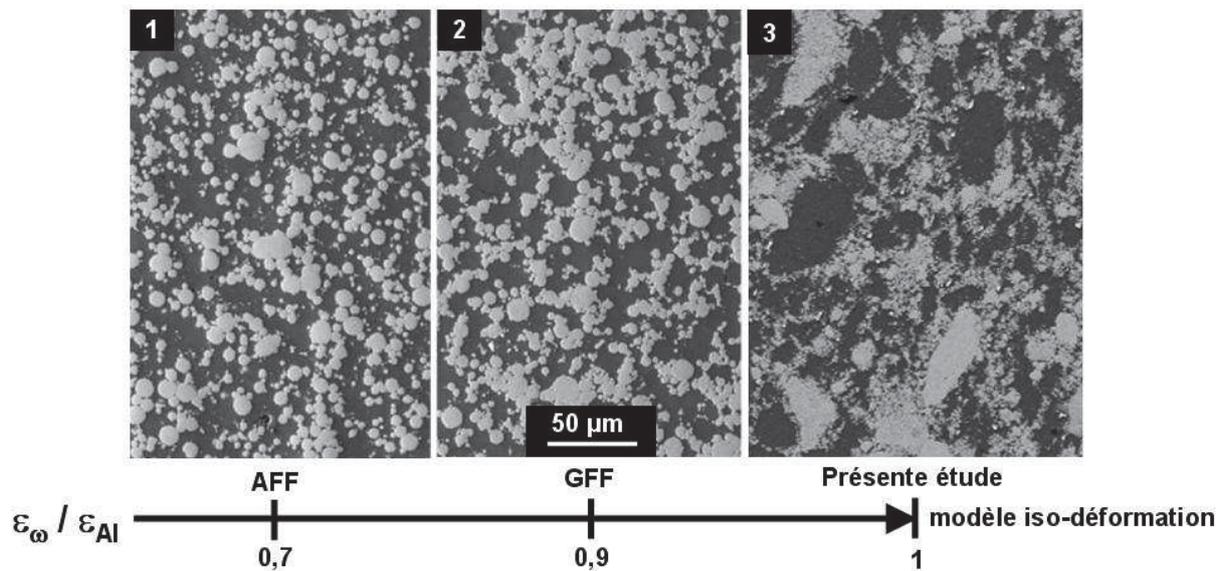


Fig. V.17 Clichés MEB des composites Al/ $\omega$ (823 K) renforcés initialement par 30 %vol. de phase i 1) AFF et 2) GFF (Tang 2003) 3) présente étude.

Si on considère maintenant les résultats plus macroscopiques obtenus par El Kabir, celui-ci a mesuré, par ultrasons, le module d'Young  $E \sim 88$  GPa de composites Al/ $\omega$ (823 K) (voir § Tab. I.3 p 19). Ce résultat indique que le comportement du composite se rapproche du modèle iso-contrainte pour lequel le calcul donne  $E \sim 90$  GPa alors que le modèle iso-déformation donne  $E \sim 110$  GPa. Par ailleurs, la pente de la Fig. IV.38 (p 141) est également d'environ 90 GPa.

En résumé, la plupart des résultats indiquent un comportement suivant un modèle iso-contrainte alors que l'essai de compression *in situ* montre que, dans le domaine d'élasticité, le renfort se déforme de la même façon que la matrice. Ces résultats semblent contradictoires. Cela provient peut être d'une grande incertitude sur la détermination des  $\epsilon_{hkl}$  du renfort  $\omega$ . Si cela peut avoir des conséquences sur les valeurs des pentes, cela ne remet pas en cause les changements de pente observés pour la matrice et le renfort.

### V.2.3 Conclusions et perspectives

Les composites Al/i(673 K) et Al/ $\omega$ (673 K) présentent les mêmes dépendances en température, de la contrainte d'écoulement et de la sensibilité à la vitesse de déformation. Ces résultats montrent que :

- quel que soit le renfort i ou  $\omega$ , la nature du renfort n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques,
- d'un point de vue mécanique, les agglomérats de particules se comportent de la même façon que des particules monolithiques.

Les analyses EDX et MET ont permis de mettre en évidence la présence du Cu dans la matrice des composites Al/Al-Cu-Fe, cet élément pourrait avoir une contribution sur leur contrainte d'écoulement.

A l'issue des résultats présentés, plusieurs perspectives se dégagent :

1. Des expériences *in situ* en synchrotron permettraient d'avoir la résolution nécessaire pour distinguer si le domaine d'élasticité correspond à un modèle iso-contrainte ou iso-déformation.
2. Les microstructures des composites analysés sont relativement complexes. Une distribution de taille de particules de renfort plus restreinte et l'utilisation d'une matrice Al pur à 99,99 % faciliteraient les analyses et la compréhension de leurs propriétés mécaniques.
3. L'étude du comportement vis-à-vis de la fissuration, de particules de renfort monolithiques comparativement à des agglomérats de particules.
4. Enfin, nous n'avons jamais mentionné les interfaces matrice / renfort dont le rôle est mal connu. La mise en forme et la déformation par compression de micropiliers comprenant une interface matrice / renfort permettraient de caractériser leur résistance mécanique.





## Conclusion générale

---

Ce travail, mené conjointement sur l'alliage  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et les composites Al/ $\omega$ , a fourni plusieurs éléments significatifs contribuant à la compréhension des mécanismes de déformation plastique opérant dans ces matériaux. Ayant déjà donné des conclusions et des perspectives sur chacun des matériaux, nous résumons ici les principaux résultats.

L'alliage  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe a été synthétisé sous forme monolithique par métallurgie des poudres (compression isostatique à chaud et frittage flash). Des essais mécaniques variés (micro-indentation, essais de compression à vitesse imposée, essais transitoires, frottement intérieur) ont été entrepris en température pour caractériser les mécanismes de déformation plastique de cet alliage. Celui-ci présente une transition fragile – ductile élevée, d'environ  $0,7 T_p$  pour une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_a = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Le domaine fragile est caractérisé par une dureté élevée de 7 GPa et d'une faible ténacité de  $1,3 \pm 0,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Dans le domaine ductile, les taux de déformation peuvent atteindre plusieurs dizaines de pour-cent. Les courbes contraintes – déformation présentent alors trois stades de déformation : un stade élastique, un stade de durcissement et un stade d'adoucissement pour  $T < 900 \text{ K}$ , ou à durcissement nul pour  $T > 900 \text{ K}$ . On voit donc apparaître un crochet de compression, celui-ci étant d'autant plus marqué que la température est basse.

Il a été observé que les mécanismes de déformation plastique opérant dans le régime ductile sont thermiquement activés et nous avons suggéré que ceux-ci correspondent à des mécanismes de montée de dislocations. Deux régimes de température ont été mis en évidence. Le 1<sup>er</sup> régime s'étend de la température de transition fragile – ductile à environ 900 K tandis que le second régime va de 900 K à la  $T_p$ . La frontière entre ces deux régimes est marquée par la disparition du crochet de compression.

Deux composites Al/ $\omega$ (40 %vol.) ont été élaborés par compression isostatique à chaud à 673 et 823 K. Ces deux composites présentent des contraintes d'écoulement en compression supérieures à celle de la matrice non renforcée. La matrice des composites, observée par microscopie électronique en transmission, présente une microstructure complexe avec différentes distributions de particules selon la température d'élaboration.

L'élément Cu a été détecté par EDX dans la matrice de ces composites. Celui-ci pourrait avoir une contribution sur leur contrainte d'écoulement.

L'étude des comportements élastique et plastique du composite Al/ $\omega$ (823 K), réalisée par des essais de compression *in situ*, couplés à la diffraction des neutrons, a permis d'obtenir des informations sur la co-déformation de la matrice et du renfort. La matrice Al est la première à plastifier. Le renfort  $\omega$  se déforme élastiquement jusqu'à fissuration de certaines particules parallèlement à l'axe de compression.





# Annexe 1 : Correction du positionnement de l'échantillon en DRX

## a - Géométrie Bragg-Brentano

Le positionnement en hauteur de l'échantillon dans le diffractomètre constitue une des principales sources d'erreur, inhérente à la configuration Bragg-Brentano. Dans cette géométrie, l'échantillon est horizontal et sa surface illuminée passe par le centre du goniomètre. Le tube et le détecteur de RX se déplacent symétriquement par rapport à la normale à la surface de l'échantillon passant par le centre du goniomètre. L'angle  $2\theta$  correspondant à la déviation du faisceau (Fig. A.1) est compris entre  $0^\circ$  et  $140^\circ$ . Les RX collectés par le détecteur permettent de tracer les diffractogrammes  $I = f(2\theta)$  de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

Dans cette géométrie, les plans  $hkl$  sondés sont parallèles à la surface de l'échantillon. Une fente de divergence est insérée à proximité de la source de RX. Plus cette dernière est fine, plus la résolution angulaire est grande et l'intensité incidente faible. Le réglage de la fente consiste donc en un compromis entre la résolution et l'intensité incidente.

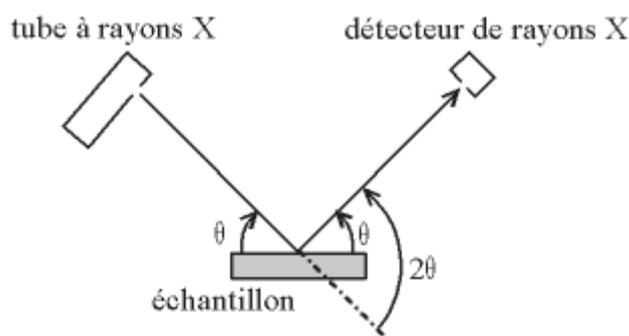


Fig. A.1 Géométrie Bragg-Brentano.

*b - Réglage en hauteur du porte objet*

Lors du réglage en hauteur du porte objet, la source de RX et le détecteur sont positionnés face à face avec  $2\theta = 0^\circ$ . Une acquisition de l'intensité sans échantillon est alors réalisée en faisant varier la hauteur du porte objet en direction du faisceau à vitesse constante. Le profil d'intensité correspond alors à une marche (Fig. A.2), les intensités maximale et minimale correspondant respectivement au faisceau direct non occulté et complètement occulté par le porte objet. Le faisceau ayant une largeur finie, la pente de la marche d'intensité est également finie.

Le porte objet présente une forme en  $U$ . Sa référence en hauteur ( $z = 0$ ) est obtenue lorsque ses bords supérieurs sont placés à la hauteur correspondant à la moitié de l'intensité maximale (Fig. A.2). L'échantillon est ensuite installé sur le porte objet à l'aide de pâte à modeler, celle-ci étant disposée entre l'échantillon et le porte objet de telle manière que la surface de l'échantillon soit à la même hauteur ( $z = 0$ ) que les bords supérieurs du porte objet.

En pratique, le positionnement de l'échantillon n'est jamais parfait et sa surface n'est pas située exactement à la côte  $z = 0$ . Ce décalage en hauteur  $z$  de l'échantillon par rapport à la référence  $z = 0$  implique un décalage des pics de diffraction. Ce décalage étant inévitable et sa valeur inconnue, c'est un paramètre supplémentaire à ajuster dans la méthode des moindres carrés.

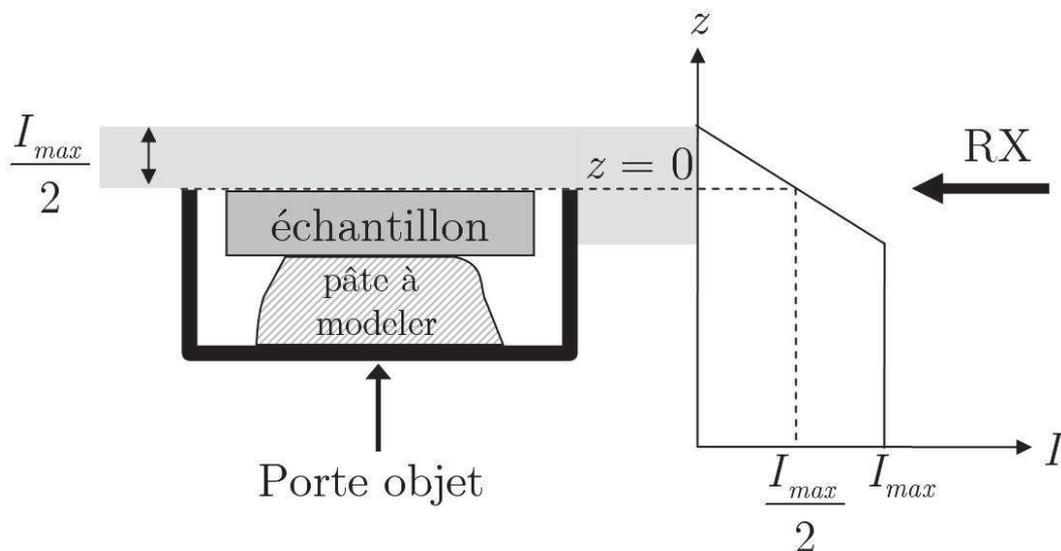


Fig. A.2 Réglage en hauteur du porte objet.

*c - Relation entre la hauteur  $z$  et le décalage  $\theta_d$  des pics de diffraction*

Pour établir la relation existant entre le décalage en hauteur  $z$  de l'échantillon et le décalage  $\theta_d$  des pics de diffraction, plaçons-nous dans un premier temps dans un cas idéal où il n'y a pas de décalage en hauteur  $z$ , c'est-à-dire que la surface de l'échantillon est horizontale, plane et passe par le centre du goniomètre. Le faisceau incident, vérifiant la loi de Bragg pour la famille de plan  $hkl$ , fait un angle  $\theta_{hkl}$  avec la surface de l'échantillon. Ce faisceau est représenté en gris sur la Fig. A.3.

Dans le cas où l'échantillon présente un décalage en hauteur (dans l'exemple ci-dessus,  $z < 0$ ), l'angle d'incidence  $\theta_{hkl}$  pour lequel il y a diffraction reste le même (faisceau noir). En revanche, l'angle  $\theta_{gonio}$  mesuré sur le goniomètre correspond maintenant au rayon fictif (représenté en pointillés) qui passe par le centre du goniomètre. Le décalage des pics de diffraction  $\theta_d$  résultant du décalage en hauteur  $z$  de l'échantillon est :

$$\theta_d = \theta_{hkl} - \theta_{gonio}. \quad A.1$$

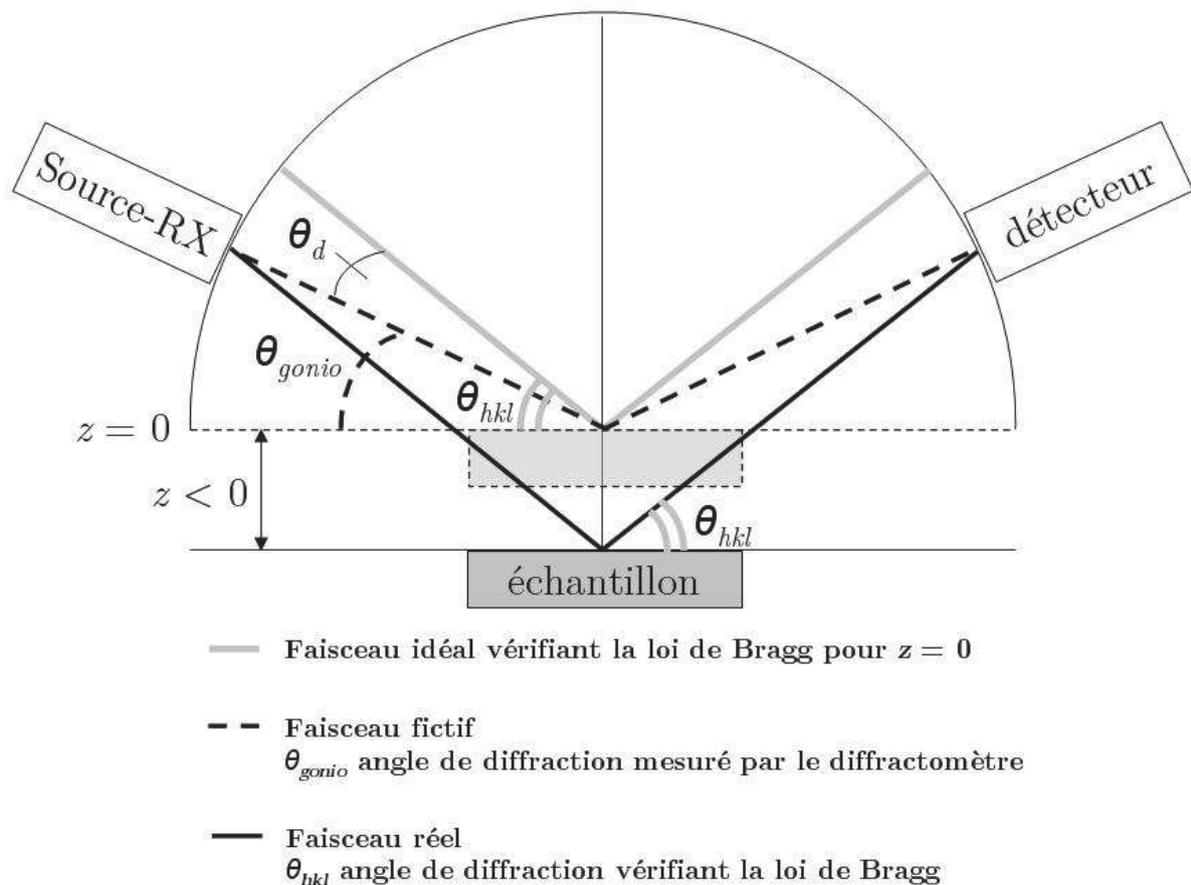


Fig. A.3 Influence d'un décalage en hauteur  $z$ .

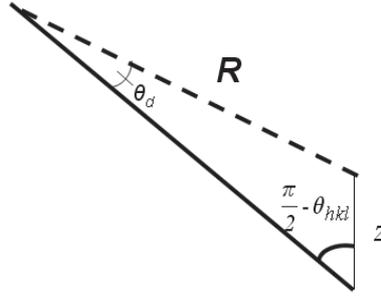


Fig. A.4 Agrandissement correspondant à la Fig. A.3.

D'après le théorème d'Al-Kashi appliqué dans le triangle de la Fig. A.4, on a la relation suivante :

$$\frac{\sin(\theta_d)}{z} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_{hkl}\right)}{R},$$

où  $R = 30$  cm est le rayon du goniomètre. On a alors

$$\sin(\theta_d) = \frac{z}{R} \cos \theta_{hkl},$$

$\theta_{hkl}$  étant inconnu, il est préférable d'exprimer  $\theta_d$  en fonction du seul angle connu,  $\theta_{gonio}$ . D'après l'équation A.1, on a :

$$\sin(\theta_d) = \frac{z}{R} \cos(\theta_{gonio} + \theta_d),$$

$$\tan(\theta_d) = \frac{\frac{z}{R} \cos \theta_{gonio}}{1 + \frac{z}{R} \sin \theta_{gonio}},$$

$\theta_d$  étant petit et  $1 + \frac{z}{R} \sin \theta_{gonio} \ll 1$  alors

$$\theta_d \approx \frac{z}{R} \cos \theta_{gonio}. \quad \text{A.2}$$

Pour tester la validité de cette formule, une série de diffractogrammes, centrés sur le pic de diffraction (111) de l'Al, a été obtenue en décalant la hauteur de l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique motorisée ( $z(\text{mm}) = -0,2 ; -0,1 ; 0 ; +0,1 ; +0,2$ ). Le décalage du pic de diffraction  $2\theta_d$  est tracé en fonction du décalage en hauteur  $z$  sur la Fig. A.5.

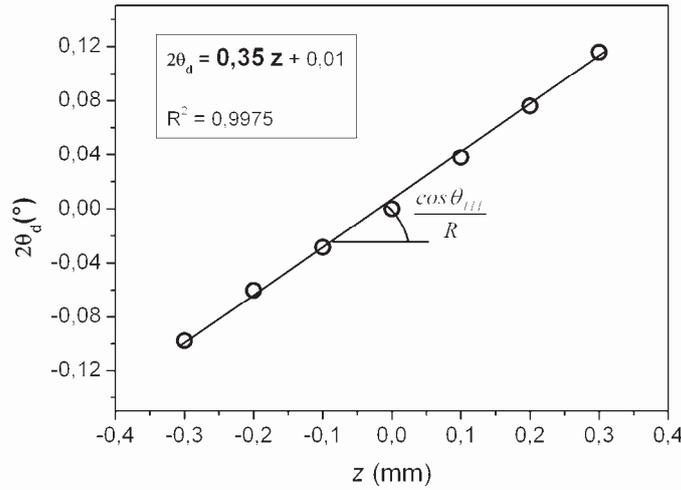


Fig. A.5 Décalage du pic de diffraction (111) de l'Al en fonction de la hauteur de l'échantillon  $z$ .

Expérimentalement, le rapport  $\frac{2\theta_d}{z}$  est égal à  $0,35 \pm 0,01^\circ \text{ mm}^{-1}$  ce qui est en très bon accord avec le résultat obtenu avec la formule A.2 :

$$\frac{2\theta_d}{z} = 2 \frac{\cos \theta_{111}}{R} = 2 \frac{\cos(19,3^\circ)}{300} \times \frac{180}{\pi} = 0,36^\circ \text{ mm}^{-1}.$$

Ainsi, pour tenir compte d'un décalage en hauteur  $z$  de l'échantillon dans les calculs, il faut remplacer l'angle de diffraction  $\theta_{gonio}$  mesuré par le diffractomètre dans l'équation A.1 par un angle de diffraction corrigé  $\theta_{hkl}$  où

$$\theta_{hkl} = \theta_{gonio} - \theta_d,$$

avec

$$\theta_d \approx \frac{z}{R} \cos \theta_{gonio},$$

Les paramètres ajustables dans la méthode des moindres carrés, pour l'ajustement des distances inter-réticulaires calculées  $d_c$  sur les distances expérimentales  $d_{exp}$ , sont donc les paramètres de maille et la hauteur  $z$ .

La variation des résidus  $r$  en fonction de  $\cotan^2(\theta_{gonio})$  (Fig. A.6), permet d'apprécier l'importance de la correction en hauteur sur l'ajustement des paramètres de maille de la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe :

$$r = d_{exp} - d_c = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{1}{\sin \theta_{gonio}} - \frac{1}{\sin \theta_{hkl}} \right) = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{1}{\sin \theta_{gonio}} - \frac{1}{\sin(\theta_{gonio} + \theta_d)} \right),$$

En faisant un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre, il vient :

$$r \approx \frac{\lambda}{2} \theta_d \frac{\cos \theta_{gonio}}{\sin^2 \theta_{gonio}}$$

Or en utilisant l'équation A.2 :

$$r \approx \frac{\lambda}{2R} z \cotan^2(\theta_{gonio}). \quad \text{A.3}$$

Ainsi, on constate que  $r$  est proportionnel à  $\cotan^2(\theta_{gonio})$  et nous allons utiliser cette propriété pour illustrer les corrections en  $z$ .

- La Fig. A.6 a) montre un ajustement des paramètres de maille pour lequel  $z$  est fixé à zéro. Cet ajustement n'est pas satisfaisant car les résidus, par définition, devraient tous être proches de zéro. On constate également que  $r$  est proportionnel à  $\cotan^2(\theta_{gonio})$ , en accord avec la formule A.3. La pente permet une première estimation du décalage en hauteur de l'échantillon  $z_{réel} = -110 \mu\text{m}$  mais celui-ci est lié aux valeurs des paramètres de maille qui sont entachées d'erreurs.
- Lorsque les paramètres de maille  $a$  et  $c$  et le décalage en hauteur  $z$  sont ajustés (Fig. A.6 b), les résidus sont tous proches de zéro. La valeur effective de  $z$  dans la formule A.1 est :

$$z = z_{réel} + z_{ajustable} = 0,$$

où  $z_{réel}$  et  $z_{ajustable}$  correspondent respectivement aux valeurs réelle et ajustée de la hauteur de l'échantillon. Ainsi, on peut s'affranchir de la position de l'échantillon à l'aide d'un seul diffractogramme.

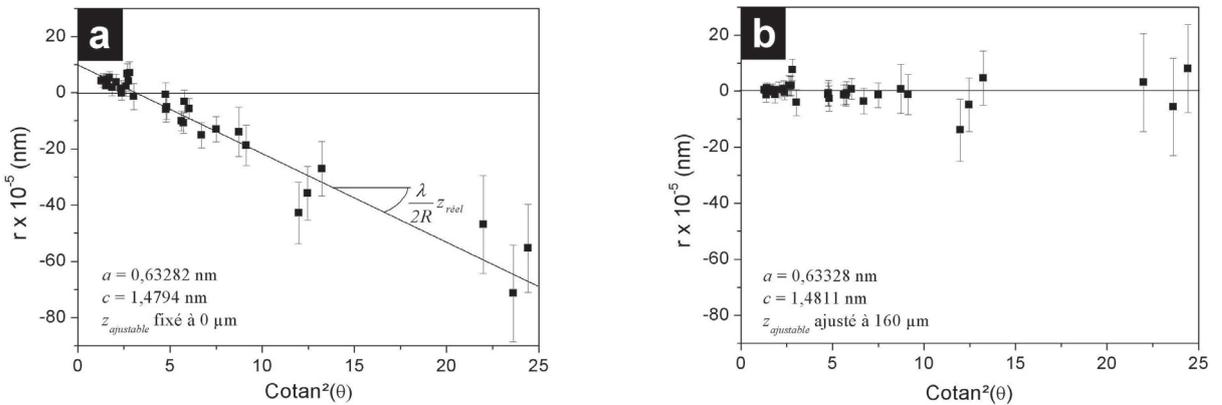


Fig. A.6 Importance de la correction en hauteur  $z$  sur l'ajustement des paramètres de maille de la phase  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  a) Résidus sans correction en  $z$  b) Résidus avec correction en  $z$ .

Pour vérifier les résultats et avoir une meilleure statistique, trois diffractogrammes « $\theta - 2\theta$ » consécutifs sont enregistrés en modifiant la hauteur  $z$  de l'échantillon. Les hauteurs sont :  $z_i - 0,1$  mm ;  $z_i$  ;  $z_i + 0,1$  mm, où  $z_i$  correspond à la hauteur initiale lors de l'installation de l'échantillon. L'ajustement est considéré comme satisfaisant lorsque les résultats des ajustements permettent, aux incertitudes près, de retrouver les écarts en hauteur  $z$  successifs de 0,1 mm. En effectuant une étude statistique, l'incertitude  $\Delta z$  a été estimée à 20  $\mu\text{m}$ . Celle-ci implique une incertitude  $\Delta\theta_d$  sur la position des pics de diffraction, donnée par (voir équation A.2) :

$$\Delta\theta_d \approx \frac{\Delta z}{R} \cos \theta_{\text{gonio}}. \quad \text{A.4}$$



## Annexe 2 : Analyse de relaxations de contrainte successives dans le cas de recharges élasto-plastiques

Jusqu'à présent les modélisations des relaxations de contrainte successives à  $\Delta t$  constant ont été réalisées en supposant les recharges comme quasi-élastiques. Dans ce contexte, Bonadé et Spätig (Bonadé 2008) ont établi un critère permettant de mettre en évidence une augmentation de la densité de dislocations mobiles  $\rho_m$  pendant la recharge. Notons également que Melot et col. (Melot 1992) ont modélisé les essais de relaxation successifs à  $\Delta\sigma_a$  constant (Kubin 1974), en supposant que  $K$  est constant pendant une relaxation et varie d'une relaxation à une autre. Dans cette annexe, nous présentons une analyse complémentaire dans le cas où les recharges sont élasto-plastiques, permettant de tenir compte des variations de  $\sigma_\mu$  et  $\rho_m$  pendant les recharges.

### En conditions de relaxation

En reprenant ici l'analyse faite au § II.3.4.2.c, on peut réécrire l'équation II.59 de la manière suivante :

$$\frac{\dot{\sigma}_a}{\beta} = \frac{\ddot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_p} = \frac{d \ln \dot{\epsilon}_p}{dt}, \quad \text{A.5}$$

En supposant que  $V_{exp}^{K=0}$ ,  $K$  et donc  $\beta$  sont constants pendant la relaxation, la relation précédente s'intègre entre le début  $i$  et la fin  $f$  de celle-ci de la manière suivante :

$$\frac{1}{\beta} \int_i^f \dot{\sigma}_a dt = \int_i^f d \ln \dot{\epsilon}_p,$$

et

$$\dot{\epsilon}_{f,j} = \dot{\epsilon}_{i,j} \exp\left(\frac{\Delta\sigma_{a,j}}{\beta}\right). \quad \text{A.6}$$

**En conditions de recharge**

Pendant une recharge jusqu'au niveau de contrainte  $\sigma_a$  du début de relaxation,

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_a &= \dot{\epsilon}_{el} + \dot{\epsilon}_p = \frac{\dot{\sigma}_a}{M} + \dot{\epsilon}_p = cste, \\ \dot{\sigma}_a &= M(\dot{\epsilon}_a - \dot{\epsilon}_p).\end{aligned}\tag{A.7}$$

En combinant l'équation A.7 à l'équation générale II.57 régissant un essai de déformation à vitesse imposée, on obtient :

$$M(\dot{\epsilon}_a - \dot{\epsilon}_p) = K \dot{\epsilon}_p + \frac{\ddot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_p} \frac{k T}{V_{exp}^{K=0}}.$$

Dans l'hypothèse où  $V_{exp}^{K=0}$  et  $K$  sont constants pendant la recharge  $\Delta\sigma_{a,j}$ , il vient :

$$\begin{aligned}\int_{f,j}^{i,j+1} (M \dot{\epsilon}_a - (M + K) \dot{\epsilon}_p) dt &= \frac{k T}{V_{exp}^{K=0}} \int_{f,j}^{i,j+1} d \ln \dot{\epsilon}_p, \\ M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1} - (M + K) \Delta \epsilon_{p f,j \rightarrow i,j+1} &= \frac{k T}{V_{exp}^{K=0}} \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_{i,j+1}}{\dot{\epsilon}_{f,j}} \right),\end{aligned}\tag{A.8}$$

où  $\Delta \epsilon_{p f,j \rightarrow i,j+1}$  et  $\Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1}$  sont la déformation plastique et la durée de la recharge, entre les relaxations de contrainte  $j$  et  $j+1$ , de l'échantillon de déformation jusqu'à son niveau de contrainte initiale. Leur détermination ainsi que celle de  $M$  est illustrée en Fig. A.7.

L'équation A.8, valable pendant une recharge élasto-plastique, peut s'écrire de la manière suivante :

$$\dot{\epsilon}_{i,j+1} = \dot{\epsilon}_{f,j} \exp \left( \frac{V_{exp}^{K=0}}{k T} M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1} - \frac{M}{\beta} \Delta \epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} \right).$$

En combinant cette équation à l'équation A.6 valable durant une relaxation de contrainte, il vient :

$$\dot{\epsilon}_{i,n} = \dot{\epsilon}_{i,1} \exp \left( \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\Delta \sigma_{a,j}}{\beta} + \frac{V_{exp}^{K=0}}{k T} M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1} - \frac{M}{\beta} \Delta \epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} \right) \right),\tag{A.9}$$

Puisque  $\Delta t$  est constant pour toutes les relaxations, nous obtenons à partir des équations II.60 et II.61 :

$$\dot{\epsilon}_{i,n} = \dot{\epsilon}_{i,1} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,n}}{\beta}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,1}}{\beta}\right) - 1}, \quad \text{A.10}$$

Finalement, à partir des équations A.9 et A.10, nous obtenons :

$$\ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,n}}{\beta}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,1}}{\beta}\right) - 1} \right) = \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\Delta\sigma_{a,j}}{\beta} + \frac{V_{exp}^{K=0}}{kT} M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1} - \frac{M}{\beta} \Delta\epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} \right),$$

Que l'on peut également écrire sous la forme

$$\frac{kT}{\Delta\sigma} \ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,n}}{\beta}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{a,1}}{\beta}\right) - 1} \right) - \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \left( V_{exp}^{K=0} (\Delta\sigma_{a,j} + M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1}) - \frac{MkT}{\beta} \Delta\epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} \right)}{\Delta\sigma} = (N-1) \frac{K}{M} V_{exp}^{K=0}$$

Lorsque la recharge est élasto-plastique, il faut prendre en compte un terme correctif par rapport à l'équation II.71 :

$$- \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \left( V_{exp}^{K=0} (\Delta\sigma_{a,j} + M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1}) - \frac{MkT}{\beta} \Delta\epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} \right)}{\Delta\sigma}. \quad \text{A.11}$$

Dans le cas où  $n = 1$ , l'expression précédente est égale à zéro. Il en est de même lorsque les recharges sont quasi-élastiques. En effet dans ce cas particulier, on a :

$$\Delta\epsilon_{f,j \rightarrow i,j+1} = 0 \text{ et } \Delta\sigma_{a,j} = -M \dot{\epsilon}_a \Delta t_{f,j \rightarrow i,j+1} < 0$$

En ajustant les résultats par la méthode des moindres carrés, il est possible d'extraire les valeurs de  $\beta$  et  $V_{exp}^{K=0}$ .

Un exemple pour la phase i-Al-Pd-Mn est donné en Fig. A.8. La Fig A.8 a) est obtenue en considérant toutes les recharges comme quasi-élastiques. La Fig A.8 b) est obtenue en considérant que les recharges sont élasto-plastiques. Pour l'exemple choisi, la courbe  $\sigma - \epsilon$  donnée en Fig. A.7 montre que les deux premières recharges sont élasto-plastiques alors que les suivantes peuvent être considérées comme quasi-élastiques. A partir des

Fig A.8 a) et b), on constate que la droite ajustée aux points expérimentaux passe plus près de l'origine lorsque les recharges élasto-plastiques sont prises en compte. Dans ce dernier cas, on a donc un bien meilleur accord avec les relations II.71 et A.11.

Pour  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Spätig et col. (Spätig 1993) ont également constaté, dans l'hypothèse où toutes les recharges sont quasi-élastiques, que le meilleur ajustement linéaire des points expérimentaux correspond à une droite qui n'est pas ordonnée à l'origine. Ce dernier point est en désaccord avec l'équation II.71 et avait été attribué par les auteurs aux recharges élasto-plastiques. Ils montrent que ce problème peut cependant être évité en commençant l'analyse des relaxations successives à partir de la 2<sup>ème</sup>. En suivant leur méthode pour l'exemple donné en Fig. A.8, nous obtenons un écart d'environ 3 % comparé aux résultats obtenus en tenant compte des recharges élasto-plastiques et en analysant toutes les relaxations. Cependant, il est possible que pour des matériaux à fort durcissement, les corrections apportées en considération des recharges élasto-plastiques puissent être plus importantes.

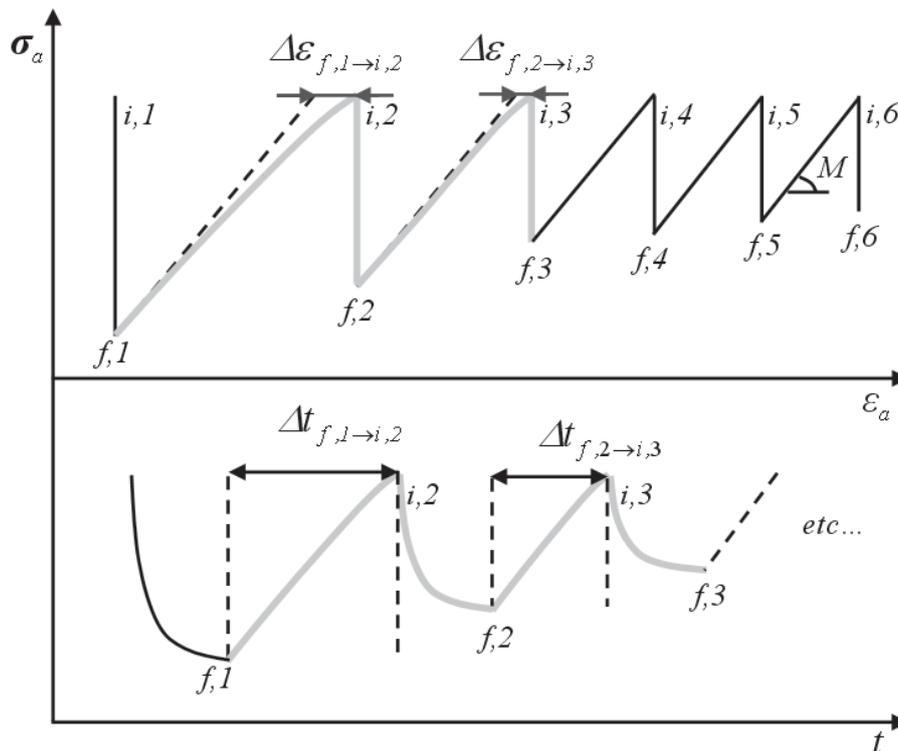


Fig. A.7 Représentation schématique d'un essai de relaxations de contrainte successives. Les deux premières recharges sont élasto-plastiques et les suivantes sont quasi-élastiques.

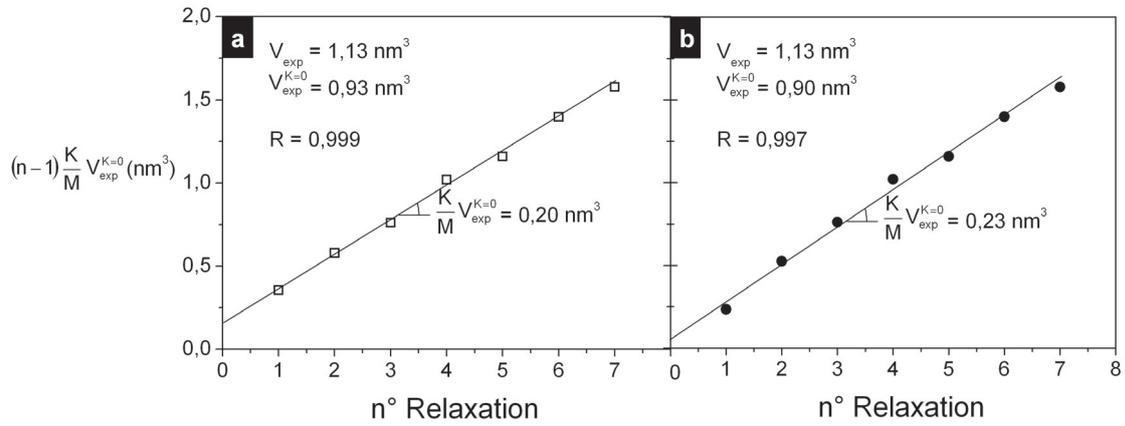


Fig. A.8  $(n-1) \frac{K}{M} V_{exp}^{K=0} / M$  en fonction du numéro de la relaxation a) en supposant toutes les recharges comme étant quasi-élastiques et b) en considérant les deux premières relaxations comme étant élasto-plastiques.



---

# Références

---

- Ahlquist, C. N. et Nix, W. D., *Acta Metallurgica*, 19 (1971) 373.
- Anderson, I. E. et Foley, C., *Surface and Interface Analysis*, 31 (2001) 599.
- Arsenault, R. J. et Taya, M., *Acta Metallurgica*, 35 (1987) 651.
- Arzt, E. et Wilkinson, D. S., *Acta Metallurgica*, 34 (1986) 1893.
- Ashby, M. F. et Jones, D. R. H., *Matériaux*, 2 Microstructure et mise en oeuvre, Dunod (1991)
- Babout, L., Bréchet, Y., Maire, E. et Fougères, R., *Acta Materialia*, 52 (2004) 4517.
- Barua, P., Murty, B. S. et Srinivas, V., *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001) 863.
- Basinski, Z. S., *Acta Materialia*, 5 (1957) 684.
- Bevington, P. R. et Robinson, D. K., *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, McGraw-Hill Higher Education (2003)
- Blanter, M. S., Golovin, I. S., Neuhäuser, H. et Sinnig, H.-R., *Internal Friction in Metallic Materials, A Handbook*, Springer (2007)
- Blau, P. J. et Lawn, B. R., *Microindentation techniques*, ASTM, *Materials Science Engineering* (1985)
- Bonadé, R. et Spätig, P., *Materials Science and Engineering A*, 483-484 (2008) 203.
- Bonneville, J., Escaig, B. et Martin, J. L., *Acta Metallurgica*, 36 (1988) 1989.
- Bonneville, J., Caillard, D., Guyot, P. et John, H., Chapitre 85, *Dislocations and Plasticity of Icosahedral Quasicrystals, A Tribute to F.R.N. Nabarro*, Elsevier, Volume 14 (2008) 251.
- Bonneville, J., thèse n°607, EPFL, Lausanne -Suisse (1985).
- Bown, M. G. et Brown, P. J., *Acta crystallographica*, 9 (1956) 911.
- Bradley, A. J. et Goldschmidt, J., *Journal Institute of Metals*, 65 (1939) 389.
- Bresson, L. et Gratias, D., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 153 (1993) 468.
- Cagnon, M., *Philosophical Magazine*, 24 (1971) 1465.
- Cahn, J. W., D., S. et Gratias, D., *Journal of Materials Research*, 1 (1986) 13.
- Caillard, D., Momprou, F., Bresson, L. et Gratias, D., *Scripta Materialia*, 49 (2003) 11.
- Calvayrac, Y., Quivy, A., Bessiere, M., Lefebvre, S., Cornier-Quiquandon, M. et Gratias, D., *Journal de physique Paris*, 51 (1990) 417.
- Carrard, M., thèse n°595, EPFL, Lausanne - Suisse (1985).

- Carry, C. et Strudel, J. L., *Acta Metallurgica*, 26 (1978) 859.
- Charles, Y., Estevez, R., Bréchet, Y. et Maire, E., *Engineering Fracture Mechanics*, 77 (2010) 705.
- Chaudhury, P. K. et Mohamed, F. A., *Materials Science and Engineering A*, 101 (1988) 13.
- Cherns, D. et Preston, A. R., *Xith International Congress on Electron Microscopy, Kyoto*, (1986) 721.
- Christman, T., Needleman, A., Nutt, S. et Suresh, S., *Materials Science and Engineering A*, 107 (1989) 49.
- Clyne, T. W. et Withers, P. J., *An introduction to metal matrix composites, Cambridge Solid State Science Series* (1993)
- Comte, C. et von Stebut, J., *Surface & Coatings Technology*, 154 (2002) 42.
- Conrad, H., *Materials Science and Engineering*, 6 (1970) 265.
- Dermarkar, S., *Les composites à matrice aluminium. Développements et perspectives*, 87 (1990) 599.
- Dmitrienko, V. E., *Materials Science Forum*, 150-151 (1994) 199.
- Dubois, J. M., Wei, T. K., *Useful Quasicrystals*, World Scientific (2005)
- Ebalard, S. et Spaepen, F., *Journal of Materials Research*, 4 (1989) 39.
- Edagawa, K., *Materials Science and Engineering A*, 309-310 (2001) 528.
- Edelin, G. et Poirier, J. P., *Philosophical Magazine*, 28 (1973a) 1203.
- Edelin, G. et Poirier, J. P., *Philosophical Magazine*, 28 (1973b) 1211.
- El Kabir, T., Joulain, A., Gauthier, V., Dubois, S., Bonneville, J. et Bertheau, D., *Journal of Materials Research*, 23 (2008) 904.
- El Kabir, T., thèse, Université de Poitiers, (2007).
- Evans, A. G. et Wilshaw, T. R., *Acta Metallurgica*, 24 (1976) 939.
- Ezz, S. S. et Hirsch, P. B., *Philosophical Magazine A*, 73 (1996) 1069.
- Faudot, F., Quivy, A., Calvayrac, Y., Gratias, D. et Harmelin, M., *Materials Science and Engineering A*, 133 (1991) 383.
- Faudot, F., *Annales de Chimie Françaises*, 18 (1993) 445.
- Fernandez, R. et Gonzalez-Doncel, G., *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (2009) 133.
- Feuerbacher, M., Metzmacher, C., Wollgarten, M., Urban, K., Baufeld, B., Bartsch, M. et Messerschmidt, U., *Materials Science and Engineering A*, 226 (1997) 943.
- Feuerbacher, M., Schall, P., Estrin, Y. et Bréchet, Y., *Philosophical Magazine Letters*, 81 (2001) 473.
- Fikar, J., thèse, EPFL, Lausanne - Suisse (2002).
- Fougere, G. E., Riester, L., Ferber, M., Weertman, J. R. et Siegel, R. W., *Materials Science and Engineering A*, 204 (1995) 1.
- Freiburg, C. et Grushko, B., *Journal of Alloys and Compounds*, 210 (1994) 149.
- Friedel, J., *Dislocations*. Oxford, Pergamon (1964)

- Friedel, J., Proceeding of the Fifth International Conference on Quasicrystals, Singapore : World Scientific, (1995) 5.
- Gadaud, P. et Pautrot, S., International Conference on internal friction and mechanical spectroscopy ICIFMS 16, Lausanne, (2011)
- Genba, M., Sugiyama, K., Hiraga, K. et Yokoyama, Y., Journal of Alloys and Compounds, 342 (2002) 143.
- Giacometti, E., Baluc, N. et Bonneville, J., Materials Research Society, Pittsburgh, (1999a) 295.
- Giacometti, E., Baluc, N. et Bonneville, J., Philosophical Magazine Letters, 79 (1999b) 1.
- Giacometti, E., Guyot, P., Baluc, N. et Bonneville, J., Materials Science and Engineering A, 319-321 (2001) 429.
- Giacometti, E., Fikar, J., Baluc, N. et Bonneville, J., Philosophical Magazine Letters, 82 (2002) 183.
- Giacometti, E., Baluc, N., Bonneville, J. et Rabier, J., Scripta Materialia, 41 (1999c) 989.
- Giacometti, E., thèse n°2088, EPFL, Lausanne - Suisse (1999d).
- Giacometti, E., Baluc, N. et Bonneville, J., Materials Research Society Symposium - Proceedings, 553 (1999e) 295.
- Groh, P. et Conte, R., Acta Materialia, 19 (1971) 895.
- Groh, P., Kubin, L. et Martin, J. L., Dislocations et déformation plastique. Ecole d'été d'Yrivals (1979) 445.
- Guiraldenq, P., Techniques de l'ingénieur M55 (1994).
- Guiu, F. et Pratt, P. L., Physica Status Solidi, 6 (1964) 111.
- Guyot, P. et Canova, G., Philosophical Magazine A, 79 (1999) 2815.
- Hirsch, P. B., Journal Institute of Metals, 86 (1957) 7.
- Holland-Moritz, D., Schroers, J., Grushko, B., Herlach, D. M. et Urban, K., Materials Science and Engineering A, 226-228 (1997) 976.
- Huttunen-Saarivirta, E., Journal of Alloys and Compounds, 363 (2004) 154.
- Ishimasa, T., Oyamada, K., Arichika, Y., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M. et Kato, K., Journal of Non-Crystalline Solids, 334-335 (2004) 167.
- Jones, A. R., Mechanical Alloying, Concise Encyclopedia of composite Materials, Mortensen, A., Oxford Elsevier (2007).
- Joulaud, J. L., Bernardini, J., Gas, P., Bergman, C., Dubois, J. M., Calvayrac, Y. et Gratias, D., Philosophical Magazine A, 75 (1997) 1287.
- Kaloshkin, S. D., Tcherdyntsev, V. V., Laptev, A. I., Stepashkin, A. A., Afonina, E. A., Pomadchik, A. L. et Bugakov, V. I., Journal of Materials Science, 39 (2004) 5399.
- Kenzari, S., Weisbecker, P., Curulla, M., Geandier, G., Fournee, V. et Dubois, J. M., Philosophical Magazine, 88 (2008) 755.
- Kenzari, S., thèse, INPL, Nancy - France (2006).

- Köster, U., Liu, W., Liebertz, H. et Michel, M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 153 (1993) 446.
- Kubin, L., *Philosophical Magazine*, 30 (1974) 705.
- Laplanche, G., Joulain, A., Bonneville, J., Schaller, R. et El Kabir, T., *Journal of Alloys and Compounds*, 493 (2010a) 453.
- Laplanche, G., Joulain, A., Bonneville, J., Gauthier-Brunet, V. et Dubois, S., *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010b) 4515.
- Laplanche, G., Joulain, A., Gauthier-Brunet, V., Bonneville, J. et Dubois, S., *Journal of Material Research*, 25 (2010c) 957.
- Laplanche, G., Gadaud, P., Bonneville, J., Joulain, A., Gauthier-Brunet, V., Dubois, S. et Jay, F., *Journal of Materials Science*, DOI: 10.1007/s10853-011-5784-1 (2011)
- Le Hazif, R., Edelin, G. et Dupouy, J. M., *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) 1275.
- Ledig, L., Bartsch, M. et Messerschmidt, U., *Materials Science and Engineering A*, 429 (2006) 79.
- Lubarda, V. A., *Mechanics of Materials*, 35 (2003) 53.
- Lucasson, P., Lucasson, A., Budin, C. et Denayrou, F., *Journal de Physique*, 24 (1963) 508.
- Luthy, H., Miller, A. K. et Sherby, O. D., *Acta Metallurgica*, 28 (1980) 169.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Chateigner, D., Ferrari, S. et Ricote, J., *Material Science Forum*, 408-412 (2002) 1603.
- Main, P. et Woolfson, M. M., *Acta crystallographica*, 16 (1963) 731.
- Martin, J. L. et Jouffrey, B., *Le Journal de Physique*, 29 (1968) 911.
- Massalski, T. B. et King, H. W., *Progress in Materials Science*, 10 (1963) 3.
- Massalski, T. B., Subramanian, P. R., Okamoto, H. et Kacprzak, L., *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio, American Society for Metals (1990)
- Mazot, P. et Pautrot, S., *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 23 (1998) 821.
- McLean, M., *Acta Metallurgica*, 33 (1985) 545.
- Mehrer, H. et Galler, R., Dubois, J. M., Thiel, P. A., Tsai, A. P. et Urban, K., *Quasicrystals, Preparation, Properties and applications*. Warrendale, Material Research Society (1999) 67.
- Melot, F., Lefebvre, J. M. et Escgaig, B., *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 2173.
- Messerschmidt, U., Häussler, D., Bartsch, M., Geyer, B., Feuerbacher, M. et Urban, K., *Materials Science and Engineering A*, 294-296 (2000a) 757.
- Messerschmidt, U., Bartsch, M., Geyer, B., Feuerbacher, M. et Urban, K., *Philosophical Magazine A*, 80 (2000b) 1165-1181.
- Molénat, G., Durand, L., Galy, J. et Couret, A., *Journal of Metallurgy*, ID 145431 (2010) 1.
- Mompiou, F. et Caillard, D., *Acta Materialia*, 52 (2004a) 3613.
- Mompiou, F. et Caillard, D., *Acta Materialia*, 56 (2008) 2262.
- Mompiou, F., thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2004b).

- Mornioli, J. P., Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED). Paris, Société française des microscopies (1998)
- Mortensen, A. et Llorca, J., Annual review of Materials Research, 40 (2010) 243.
- Nicula, R., Stir, M., Turquier, F. et Burkel, E., Materials Science and Engineering A, 475 (2008) 113.
- Niihara, K., Journal of Materials Science Letters, 2 (1983) 221.
- Nowick, A. S. et Berry, B. S., Anelastic relaxation in crystalline solids. New York, Academic Press (1972) 637.
- Nyilas, K., Dupas, C., Kruml, T., Ungár, T. et Martin, J. L., 15th International Conference on the strength of materials, Dresden - Germany, Journal of Physics, (2010)
- Orowan, E., Dislocations in Metals, 3 (1954) 181.
- Park, K. T., Lavernia, E. J. et Mohamed, F. A., Acta Metallurgica et Materialia, 42 (1994) 667.
- Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y. et Combrade, P., Métallurgie, du minerai au matériau, Dunod (2002)
- Phragmen, G., Journal Institute of Metals, 77 (1950) 489.
- Quivy, A., Lefebvre, S., Soubeyroux, J. L., Filhol, A., Bellissent, R. et Ibberson, R. M., Journal of Applied Crystallography, 27 (1994) 1010.
- Raj, S. V. et Langdon, T. G., Acta Metallurgica, 37 (1989) 843.
- Rosas, G., Reyes-Gasga, J. et Perez, R., Materials Characterization, 58 (2007) 765.
- Rouxel, D. et Pigeat, P., Progress in Surface Science, 81 (2006) 488.
- Ruano, O. A., Wadsworth, J. et Sherby, O. D., Acta Metallurgica, 36 (1988a) 1117.
- Ruano, O. A. et Sherby, O. D., Revue de Physique Appliquée, 23 (1988b) 625.
- Schall, P., Feurbacher, M., Bartsch, M., Messerschmidt, U. et Urban, K., Philosophical Magazine Letters, 79 (1999) 785.
- Schall, P., Feuerbacher, M., Bartsch, M., Messerschmidt, U. et Urban, K., Materials Science and Engineering A, 294-296 (2000) 765.
- Schoeck, G., Bisogni, E. et Shyne, J., Acta Materialia, 12 (1964) 1466.
- Schoeck, G., Physica Status Solidi, 8 (1965) 499.
- Schoeck, G. et Wielke, B., Scripta Metallurgica, 10 (1976) 771.
- Schurack, F., Eckert, J. et Schultz, L., Philosophical Magazine A, 83 (2003) 1287.
- Seeger, A., Diehl, J. et Mader, S., Philosophical Magazine, 2 (1957) 323.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. et Cahn, J. W., Physical Review Letters, 53 (1984) 1951.
- Shi, N., Wilner, B. et Arsenault, R. J., Acta Metallurgica et Materialia, 40 (1992) 2841.
- Spätig, P., Bonneville, J. et Martin, J. L., Materials Science and Engineering A, 167 (1993) 73.
- Spinner, S., Reichard, T. W. et Tefft, W. E., Journal of Research of ASTM, 64A (1960) 147.
- Spinner, S. et Tefft, W. E., Journal of Research of ASTM, 65A (1961) 167.

- Srinivas, V., Barua, P. et Murty, B. S., *Materials Science and Engineering A*, 294-296 (2000) 65.
- Stuhr, U., Spitzer, H., Egger, J., Hofer, A., Rasmussen, P., Graf, D., Bollhalder, A., Schild, M., Bauer, G. et Wagner, W., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 545 (2005a) 330.
- Stuhr, U., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 545 (2005b) 319.
- Surek, T., Luton, M. J. et Jonas, J. J., *Scripta Metallurgica*, 7 (1973) 1131.
- Takeuchi, S. et Hashimoto, T., *Journal of applied Physics*, 32 (1993) 2063.
- Tanaka, K., Mitarai, Y. et Koiwa, M., *Philosophical Magazine A*, 73 (1996) 1715.
- Tanaka, M., Saito, R., Ueno, K. et Harada, Y., *Journal of Electron Microscopy*, 29 (1980) 408.
- Tang, F., Anderson, I. E. et Biner, S. B., *Journal of Light Metals*, 2 (2002) 201.
- Tang, F., Anderson, I. E. et Biner, S. B., *Materials Science and Engineering A*, 363 (2003) 20.
- Tang, F., Anderson, I. E., Gnaupel-Herold, T. et Prask, H., *Materials Science and Engineering A*, 383 (2004a) 362.
- Tang, F., Meeks, H., Spowart, J. E., Gnaupel-Herold, T., Prask, H. et Anderson, I. E., *Materials Science and Engineering A*, 386 (2004b) 194.
- Tang, F., Gnäupel-Herold, T., Prask, H. et Anderson, I. E., *Materials Science and Engineering A*, 399 (2005) 99.
- Texier, M., Proult, A., Bonneville, J., Rabier, J., Baluc, N. et Cordier, P., *Philosophical Magazine Letters*, 82 (2002) 659.
- Texier, M., Proult, A., Bonneville, J., Rabier, J., Baluc, N. et Cordier, P., *Scripta Materialia*, 49 (2003a) 47.
- Texier, M., Bonneville, J., Proult, A., Rabier, J., Baluc, N. et Guyot, P., *Scripta Materialia*, 49 (2003b) 41.
- Texier, M., Proult, A., Bonneville, J. et Rabier, J., *Materials Science and Engineering A*, 387-389 (2004) 1023.
- Texier, M., Thilly, L., Bonneville, J., Proult, A. et Rabier, J., *Materials Science and Engineering A*, 400-401 (2005a) 311.
- Texier, M., Proult, A. et Bonneville, J., *Materials Science and Engineering A*, 400-401 (2005b) 315.
- Trebin, H. R., *Quasicrystals*. Germany, Wiley-VCH (2003)
- Tsai, A. P., Inoue, A. et Masumoto, T., *Japanese Journal of Applied Physics*, 26 (1987) L1505.
- Tsai, A. P., Aoki, K., Akihisa, I. et Masumoto, T., *Journal of Material Research*, 8 (1993) 5.
- Ungár, T., *Materials Science and Engineering A*, 309 (2001) 14.
- Van Lancker, M., *Metallurgy of Aluminium alloys*, William Clowes and Sons, (1967) 73.

- Vanderwal, J. J., Zhao, P. et Walton, D., *Physical Review B*, 46 (1992) 501.
- Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J. et Van der Biest, O., *Acta Materialia*, 53 (2005) 4379.
- Vegard, L., *Z. für Physik*, 5 (1921) 17.
- Vidal, V., Thilly, L., Van Petegem, S., Stuhr, U., Lecouturier, F., Renault, P. O. et Van Swygenhoven, H., *Materials Research Society*, 0977-FF07-07-EE07-07 (2007)
- Viguié, B. et Mortensen, A., *Ultramicroscopy*, 87 (2001) 123.
- Viguié, B., thèse n°1375, EPFL, Lausanne - Suisse (1995).
- Wang, Y., Tian, Y., Geng, H. et Zhang, Z., *Intermetallics*, 16 (2008) 121.
- Weisbecker, P., Bonhomme, G., Bott, G. et Dubois, J. M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 1630.
- William, D. et Callister, J., *Science et génie des matériaux*. Mont-Royal (Québec), Modulo (2001)
- Wollgarten, M. et Saka, H., Goldman, A., Sordelet, D. J., Thiel, P. M. et Dubois, J. M., *New horizons in Quasicrystals* (1996) 320.
- Yin, S., Li, C., Blan, Q. et Lu, M., *Materials Science and Engineering A*, 496 (2008) 362.
- Yokoyama, Y., Fukaura, K., Sunada, H., Note, R., Hiraga, K. et Inoue, A., *Materials Science and Engineering A*, 294-296 (2000) 68.
- Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Narita, N. E., Cesar, P. F. et Goldenstein, H., *Materials Research*, 10 (2007) 127.
- Yucheng, W. et Zhengyi, F., *Materials Science and Engineering B*, 90 (2002) 34.
- Zhang, L. M. et Lück, R., *Metallkd*, 94 (2003) 98.
- Zhang, Y., Yu, S., Song, Y. et Zhu, X., *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (2008) 575.
- Zhu, A. W. et Kê, T. S., *Physica Status Solidi A*, 128 (1991) 95.

---

## Synthèse et caractérisation de la phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et de composites Al/Al-Cu-Fe

**Résumé :** Dans le contexte des matériaux composites Al/Al-Cu-Fe, la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et des composites Al/ $\omega$  ont été élaborés puis les microstructures et les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été étudiées.

La phase  $\omega$  a été élaborée sous forme monolithique et dense par compression isostatique à chaud et par frittage flash. Des essais de micro-indentation, de frottement intérieur et de compression couplés à des essais transitoires ont été réalisés entre 293 K et 1000 K. Une transition fragile-ductile entre 650 K et 820 K a été mise en évidence. Les courbes contrainte-déformation montrent une limite d'élasticité supérieure suivie uniquement par de l'adoucissement ou un stade à durcissement nul. La limite d'élasticité supérieure présente une forte dépendance en température suggérant des mécanismes de déformation thermiquement activés. L'évolution des volumes d'activation avec la contrainte appliquée présente deux régimes de températures avec une température de transition vers 900 K. Des observations de microscopie électronique en transmission révèlent une distribution hétérogène de dislocations. Ces résultats originaux sur la phase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe montrent de fortes similitudes avec les propriétés bien connues de la phase quasicristalline Al-Cu-Fe associée et apportent de nouveaux éléments de compréhension de la plasticité de ces matériaux complexes.

Deux composites Al/ $\omega$  ont été élaborés par compression isostatique à chaud. L'un est obtenu à 673 K à partir de particules  $\omega$  initiales tandis que l'autre est obtenu à 823 K à partir de particules Al-Cu-Fe initialement sous forme quasicristalline. La matrice, observée par microscopie électronique en transmission, présente une microstructure complexe avec différentes distributions de particules selon la température d'élaboration. A partir d'essais de compression couplés à des essais transitoires et à la diffraction de neutrons, le renforcement de la matrice Al est attribué au transfert de charge et au durcissement de la matrice par des microstructures différentes.

**Mots-clés :** *Quasicristaux, composites, plasticité, métallurgie des poudres, microstructures.*

---

## Synthesis and characterisation of $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe phase and Al/Al-Cu-Fe composites

**Abstract :** In the general context of study of Al/Al-Cu-Fe composites,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe phase and related Al/ $\omega$  composites have been synthesised and their mechanical properties and microstructure investigated.

Dense monolithic  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe phase synthesis was achieved for the first time using hot isostatic pressing and spark plasma sintering allowing for mechanical and microstructural investigations. Micro-indentation, compression and transient tests as well as mechanical spectroscopy have been performed in large temperature ranges. A brittle-to-ductile transition between 650 K and 820 K is evidenced. The stress-strain curves exhibit an upper yield stress followed by a softening or steady state stage only. The upper yield stress shows strong temperature dependence suggesting that deformation mechanisms are highly thermally activated. The evolution of activation volumes with the applied stress exhibits two deformation mechanisms with a transition temperature of 900 K. Transmission electron microscopy observations of deformed material reveal inhomogeneous dislocation distribution. The original results on the crystalline  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe phase exhibit a strong similarity with the well-known properties of the related icosahedral Al-Cu-Fe phase and shed a new light on the understanding of plasticity in these complex materials.

Two Al/ $\omega$  composites have been fabricated from powder metallurgy, one at 673 K from initial  $\omega$  particles, the second at 823 K from initial icosahedral Al-Cu-Fe particles. Transmission electron microscopy observations reveal a complex matrix microstructure with different particles distribution according to the processing temperature. From compression and transient tests performed at various temperatures and *in-situ* compression test under neutron beam, the reinforcement of Al matrix is attributed to both load transfer and hardening of the matrix resulting from different microstructure.

**Key-words :** *Quasicrystals, composites, plasticity, powder metallurgy, microstructures.*