



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

13602 84530

95 IN PL 061 N

[M] 1995 CAMARGO S. DE MACEDO, M.

THESE

présentée par

Marcelo CAMARGO S. de MACEDO

pour obtenir le titre de DOCTEUR

de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

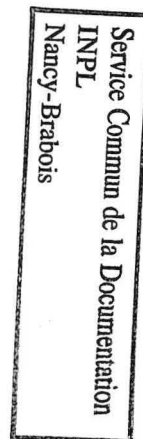
Spécialité : Science et Génie des Matériaux

ELABORATION PAR PULVERISATION CENTRIFUGE D'ALLIAGES

Al-Fe-Mo-Si POUR APPLICATIONS A HAUTE TEMPERATURE .

ANALYSES MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUE.

Soutenue le 22 juin 1995



Membres du jury : Mr. J. P. MICHEL

Président

Mme E. BOUCHAUD

Rapporteur

Mlle C. FERNANDEZ-RIVERA

Rapporteur

Mr. G. SOLORZANO

Rapporteur

Mr. P. ARCHAMBAULT

Mr. G. MICHOT

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique & Sciences des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy (URA n° 155), dirigé par Monsieur A. George Directeur de recherche au CNRS. J'exprime à monsieur ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé.

Je remercie la CAPES et le Gouvernement Brésilien, pour le soutien financier apporté.

Je remercie Monsieur M. Thomas de l'ONERA pour les mesures de modules d'Young et Monsieur le Professeur M. Torralba du CENIM-Madrid pour la consolidation des alliages.

Tous mes remerciements vont à Monsieur le Professeur J.P. Michel, pour l'honneur et le plaisir qu'il me fait de bien vouloir présider mon jury de thèse.

Madame E. Bouchaud, Mlle Fernandez-Rivera et Monsieur le Professeur I.G. Solorzano, ils ont tous les trois accepté de consacrer une partie de leur temps à l'examen de cette thèse et d'en être les rapporteurs. Qu'ils y trouvent l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur le Docteur P. Archambault a accepté de participer au jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

A Monsieur D. Daloz, pour les nombreuses, amusantes et fructueuses discussions amicales qu'il a suscitées tout au long de ce travail, particulièrement en microscopie et en "anglais".

Aux membres de l'équipe SORA, Monsieur P. Martin, qui m'a beaucoup aidé à améliorer mon "vocabulaire", pour tout le travail qu'il a réalisé pour moi et pour sa franchise de caractère, à Monsieur P. Arcade pour la pulvérisation des alliages, et quelques tasses de café.

A Monsieur J.M. Hiver, pour l'aide en Microscopie électronique à balayage, les essais de traction à haute température et les conseils informatiques, à Monsieur J.P. Feireisen pour les nombreuses discussions sur la réparation de l'amincisseur ionique et pour l'aide dans la préparation des échantillons pour le MET, à Monsieur J. Claudon pour l'usinage des éprouvettes de traction, à Sylvie Choux pour le tirage et tramage des photos et de la thèse, et à Sylviane Tranchant pour chaque coup de main dans cet immense "mer de papiers" et sa bonne humeur, ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire qui ont rendu ce travail agréable.

A Messieurs A. Pianelli et M. Zandonna pour le temps passé à la réalisation des diffractogrammes de Rayons-X et surtout pour leur disponibilité, qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

A Monsieur J. Poirson, toujours volontaire pour le service dépannage du microscope à transmission.

Finalement, à Monsieur le Professeur G. Michot, qui m'a accepté dans son équipe malgré une surcharge de travail. Dans le domaine scientifique, il m'a vraiment impressionné par sa polyvalence et ses connaissances, sans lesquelles ce travail n'aurait pas abouti. Quant à l'homme rien à dire c'est un "type très bien".

*A ma femme, Erika et à mon fils Gabriel
pour tout le bonheur qu'ils m'apportent.
A mes frères et parents qui sont présents même éloignés.*

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION	1
II - METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION	7
II.1 - ELABORATION DES ALLIAGES	8
II.2 - PULVERISATION CENTRIFUGE	8
II.3 - MISE EN CONTENEUR ET DEGAZAGE	10
II.4 - EXTRUSION	11
II.5 - DENSITE	12
II.6 - TRAITEMENT THERMIQUE	12
II.7 - CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE	13
II.7.1 - Diffraction des rayons-X	13
II.7.2 - Microscopie électronique à balayage	13
II.7.3 - Microscopie électronique en transmission	13
II.8 - PROPRIETES MECANIQUES	14
II.8.1 - Microdureté	14
II.8.2 - Traction	14
II.8.3 - Module d'Young	16
III - PULVERISATION CENTRIFUGE	17
III.1 - REGULATION DU DEBIT DE LIQUIDE	18
III.1.1 - Introduction	18
III.1.2 - Dispositif de simulation	18
III.1.3 - Variation du débit avec la vitesse de rotation et la distance buse / coupelle	19
III.1.4 - L'influence du diamètre extérieur de la buse	21
III.1.5 - Stabilisation du débit	22
III.2. - MECANISMES DE FORMATION DE LA GOUTTE	23
III.2.1 - Mouillage de la coupelle : influence des différents paramètres sur la granulométrie	23
III.2.2 - Cas où il n'y a pas mouillage	26
III.3. - REFROIDISSEMENT	26
III.3.1. Evolution de la forme des gouttes	26
III.3.2. Trajectoire des particules	27
III.3.3. Transfert thermique	28
III.3.4. Solidification	29

IV - ALLIAGES BINAIRE Al - 0,8 Mo (%at)	33
IV.1 - PHASES ATTENDUES	34
IV.2 - CARACTERISATION DES POUDRES	36
IV.2.1 - Microstructure	36
IV.2.2 - Phases Détectées	38
IV.2.3 - Stabilité Thermique	39
IV.3 - CONDITIONS D'EXTRUSION	40
IV.3.1 - Analyse mécanique du procédé	40
IV.3.2 - Modifications métallurgiques apportées par la mise en forme	42
IV.4 - CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUE DES ALLIAGES CONSOLIDES	43
IV.4.1 - Evolution des microstructures avec les traitements thermiques.	43
IV.4.1.1 - Textures	43
IV.4.1.2 - Phases précipitées	45
IV.4.1.3 Solution solide α -Al	48
IV.4.2 - Evolution des propriétés mécaniques avec les traitements thermiques.	50
IV.4.2.1 - Résultats.	50
IV.4.2.2 - Discussion	51
IV.4.2.3 Fractographie.	55
IV.4.2.4 Microdureté.	56
IV.5 - CONCLUSIONS	57
 V - ALLIAGES Al-Fe-Mo-Si	 58
V.1 - PHASES ATTENDUES	59
V.1.1 - Systèmes binaire et ternaire.	60
V.1.2 - Le siliciure cubique	62
V.1.2.1 - Les phases Al-Fe-V-Si	63
V.1.2.2 - Les siliciures au molybdène.	65
V.1.2.3 - Phases composites.	65
V.2 - CARACTERISATION DES POUDRES	66
V.2.1- Identification des Phases.	66
V.2.2 - Microstructures	68
V.2.2.1 Aspect des surfaces.	68
V.2.2.2. Microstructure des sections.	72
V.2.2.3. - Morphologies des phases.	74
V.2.3 - Stabilité thermique de la poudre.	77

V.3. - CARACTERISATION DU MATERIAU CONSOLIDE	78
V.3.1. - Identification des phases.	79
V.3.2 - Microstructures	83
V.3.2.1 - Morphologie et stabilité des siliciures.	83
V.3.2.2 - Traitement thermique des alliages susceptibles de dégager la phase $Al_{12}Mo$.	90
V.3.2.3 - Origine des diverses morphologies de siliciures observées.	92
V.3.3. Fraction Volumique	98
V.4 - PROPRIETES MECANQUES	99
V.4.1 - Module d'Young	99
V.4.2. Caractéristiques de traction à la température ambiante	100
V.4.3. Stabilité des propriétés mécaniques après maintien à haute température.	102
V.5 - DEFORMATION A CHAUD	106
V.5.1 Instabilités plastiques	107
V.5.2 - Creux de ductilité et sensibilité à la vitesse.	108
V.5.3 - Discussion	110
 VI - CONCLUSIONS	 113
 VII - BIBLIOGRAPHIE	 117

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - INTRODUCTION

Pour des questions de réduction de poids et donc d'intérêts économiques, les industries aéronautique et aérospatiale sont à la recherche d'alliages d'aluminium performants à haute température pour remplacer les alliages utilisés jusqu'ici. Par exemple les contraintes de tenue en fluage qui seront imposées à l'alliage chargé de protéger les bords d'attaque des ailes du futur avion de transport supersonique (ATSF) sont bien plus draconiennes que celles qui avaient été édictées à l'époque pour Concorde : 50.000 h à 150 °C au lieu de 15.000 h à 120°C ; en effet l'augmentation de la vitesse supersonique se traduit par un échauffement hydrodynamique conséquent ; en l'absence de mise au point d'un tel alliage la solution de replis retenue serait d'utiliser des alliages de titane qui ont une meilleure tenue à chaud mais dont l'emploi serait pénalisant au niveau poids.

Les températures d'utilisation des alliages d'aluminium élaborés par les procédés traditionnels sont limités à 180°C [D.Y.Lee et al, 1988]. La résistance mécanique de ces alliages conventionnels est obtenue en bloquant les dislocations par une dispersion de particules de seconde phase : le durcissement obtenu dépend de la taille, de la morphologie, de la distribution et de la fraction volumique des obstacles, ainsi que de la nature des interfaces matrice-dispersoïde. Un durcissement additionnel peut être obtenu par la présence d'une solution solide dans la matrice et par un affinement de la taille du grain.

Dans tous ces alliages, il existe toujours une distribution de taille des particules du fait des temps de germination et de croissance variables pendant la précipitation. Les différences d'énergie de surface qui en résultent créent un gradient de potentiel chimique pour les éléments constitutifs du précipité, ce qui se traduit par un flux diffusionnel tel que les petites particules se résorbent au profit des grosses ; la cinétique de ce mécanisme étant contrôlée principalement par la diffusion [Porter et al, 1981], en volume ou le long des joints de grains et des dislocations, la coalescence est favorisée par l'augmentation de température. La réduction du nombre des dispersoïdes, associée à leur croissance, se traduit par une chute de résistance mécanique, liée à la disparition des effets d'épingle et éventuellement à la recristallisation ainsi rendue possible. Pour des applications à haute température, il est donc nécessaire de choisir les dispersoïdes qui présenteront la meilleure stabilité thermique.

Le choix d'éléments d'addition faiblement solubles et diffusant lentement dans l'aluminium a permis dans un premier temps de réduire les cinétiques de coalescence, dans la mesure où il semblait à priori difficile de modifier la force motrice, à savoir l'énergie interfaciale précipité/matrice. Aux éléments d'addition conventionnels (Cu, Mg, Zn et Mn) qui ne satisfont pas aux deux premières conditions (Tableau 1.I) on préfère les métaux de transition (MT) (Fe, Mo, V, Nb, Cr, Ti, Ni) et les terres rares (Ce). Ces éléments étant peu solubles ne pourront être incorporés qu'en quantité limitée : pour avoir un effet important

(sous la forme d'une fraction volumique élevée) il est utile de choisir ceux susceptibles de conduire à la formation de phases binaires riches en aluminium, du type $Al_{13}Cr_2$, $Al_{10}V$, $Al_{20}Ce$, $Al_{12}Mo$ ou de phases ternaires du type $Al_{20}Cr_2Ce$.

Les métaux de transition sont présents dans les alliages conventionnels sous forme d'impuretés (fer et manganèse très communes, chrome moins fréquent) ou introduits volontairement pour affiner le grain (molybdène et vanadium) ou améliorer la tenue à chaud (nickel). Des alliages contenant des métaux de transition ont été développés : les alliages 3005 et 5456 dont la teneur globale (Cr+Mn+Ti) ne dépasse pas 1% ne sont pas traitables thermiquement et ne peuvent donc pas être utilisés à haute température, contrairement à ceux des séries 2XXX et 7XXX [Hatch, 1984]. A partir par exemple de l'alliage de référence 2024, des additions de Ni (2218), de Mn, Zr, Ti et V (2219), ou de Fe, Ni et Ti (2618) ont permis des améliorations sensibles de la tenue en température des alliages d'aluminium.

Si on veut accroître la teneur en éléments de transition, leur faible solubilité dans l'état solide conduit à la formation de phases intermétalliques grossières, fragilisantes, si l'on emploie les méthodes d'élaboration traditionnelles. La taille de ces particules de seconde phase peut être abaissée si on limite la diffusion de ces éléments : pour cela il faut imposer des vitesses de refroidissement élevées lors de la solidification du matériau : on a recours aux techniques de solidification rapide, capables dans certains cas de retenir une solution solide sursaturée, mais qui plus généralement permettent la précipitation sous forme finement dispersée.

Elément	$D_{482^{\circ}C}$ (cm ² /s)	$C_{0,482^{\circ}C}$ (at/cm ³)	$DC_{0,482^{\circ}C}$ (at/cm.s)
Cu	$2,41 \times 10^{-10}$	$9,21 \times 10^{20}$	$2,20 \times 10^{11}$
Zn	$4,50 \times 10^{-10}$	$3,91 \times 10^{22}$	$1,70 \times 10^{13}$
Mg	$9,58 \times 10^{-10}$	$9,56 \times 10^{21}$	$9,10 \times 10^{12}$
Si	$2,80 \times 10^{-10}$	$9,35 \times 10^{20}$	$2,60 \times 10^{11}$
Ce	$3,79 \times 10^{-14}$	$6,02 \times 10^{17}$	$2,30 \times 10^4$
Fe	$5,66 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^{18}$	$6,80 \times 10^7$
Mo	$1,62 \times 10^{-13}$	$2,54 \times 10^{19}$	$4,10 \times 10^6$
Cr	$9,03 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{20}$	$1,20 \times 10^8$
Mn	$9,35 \times 10^{-10}$	$9,48 \times 10^{19}$	$8,90 \times 10^{10}$
Ni	$9,23 \times 10^{-13}$	$1,66 \times 10^{17}$	$1,50 \times 10^5$
Co	$4,25 \times 10^{-10}$	$5,52 \times 10^{18}$	$2,30 \times 10^9$
Zr	$1,31 \times 10^{-14}$	$1,43 \times 10^{19}$	$1,90 \times 10^5$
Ti	$1,69 \times 10^{-14}$	$6,79 \times 10^{19}$	$1,10 \times 10^6$
V	$1,27 \times 10^{-13}$	$6,38 \times 10^{19}$	$8,10 \times 10^6$
Nb	$3,00 \times 10^{-13}$	$9,27 \times 10^{18}$	$2,90 \times 10^6$

Tableau 1.I - Coefficients de diffusion D (cm²/s), solubilité C_0 (at/cm³) et diffusivité DC_0 (at/cm.s) de différents éléments dans l'aluminium à 482°C [Hawk et al, 1988].

Les critères de solubilité retenus en solidification rapide sont ceux de la phase liquide. L'emploi de procédés comme l'atomisation ou la trempe sur roue, a pour objectif d'obtenir une meilleure homogénéité chimique, un affinement de la microstructure, une extension de la solubilité dans l'état solide ou la formation de nouvelles phases. Ces deux derniers points ne peuvent être réalisés que pour des vitesses de solidification et des surfusions du bain liquide élevées. Pour satisfaire la première condition, le produit élaboré doit avoir un rapport surface / volume très important afin d'assurer une évacuation optimale des calories (par exemple : ruban, fil, poudre, paillette). Il en résulte qu'une étape supplémentaire de consolidation doit être introduite afin de transformer ces produits de dimensions réduites (rubans, fils, poudre ou paillettes) en un matériau massif. Afin d'assurer un degré de densification maximale sans trop perturber la microstructure métastable retenu par la trempe, l'extrusion à chaud est généralement préférée aux autres procédés de mise en forme thermomécanique.

Au cours des dix dernières années, plusieurs alliages d'aluminium pour applications à haute température ont été développés à partir des techniques de la solidification rapide. On peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur la solubilité du Fe dans l'aluminium [Jones, 1969] et aussi contrôler la germination et la croissance de secondes phases métastables [Thursfield et al, 1974]. D'autres systèmes ont aussi été très étudiés, comme les alliages Al-Mn, Al-Cr et Al-Zr [Shechtman, 1984; Hughes et al, 1984 et Zedalis, 1985]. Les durcissements mesurés dans ces alliages binaires, ainsi que leur stabilité thermique restant modestes, le développement d'alliages d'aluminium pour haute température passe par l'exploration de systèmes ternaires et quaternaires [Das et al, 1988], comme les alliages à base Al-Cr ou Al-Fe. Le système Al-Cr-X a été largement étudié : X = Ce ou V [Fernandez Rivera, 1990], Y [Hawk et al, 1988], Mn [Zaïdi, 1991], Mn et Zr [Marshall et al, 1986], Fe [Ziani, 1992] et Zr [Thomas et al, 1987 et Palmer et al, 1989]. Alcan a développé industriellement un alliage Al-Cr-Zr, qui présente de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne stabilité thermique, qui ne sont dépassées que par celles des systèmes Al-Fe-V-Si et Al-Fe-Ce [D.Y.Lee et al, 1988]. La stabilité thermique est due à la précipitation de la phase Al_3Zr , cohérente et très stable thermiquement. Toutefois le développement de cet alliage semble être limité pour des raisons de formabilité, dans la mesure où il présente un creux de ductilité aux températures de mise en forme [Bouchaud et al, 1991].

Des études ont été menées sur des alliages Al-Fe contenant du cérium [Hildemann, 1983], du molybdène [Adam et al, 1980 et Adam, 1982] ou du vanadium et du silicium [Skinner et al, 1986], ces derniers étant les plus prometteurs. Les alliages Al-Fe-Ce développés par Alcoa et Al-Fe-Mo-V produits par Pratt & Whitney, sont durcis respectivement par les phases Al_8Fe_4Ce ($Al_{10}Fe_2Ce?$) et $Al_3(Fe,Mo,V)$. Après maintien à des températures supérieures à 300°C, toutes deux coalescent puis se décomposent sous la forme de phases d'équilibre du type $Al_{13}Fe_4$ de morphologie défavorable.

La société Allied Signal a développé des alliages Al-Fe-V-Si sous le sigle 8XXX, qui présentent des taux de coalescence deux à trois fois plus petits que ceux des systèmes Al-Fe-Ce ou Al-Fe-Mo-V [Angers et al, 1986]. Par conséquent, les alliages Al-Fe-V-Si ne présentent pas de dégradation de leur propriétés mécaniques, même après de longs maintiens à haute température [Zedalis et al, 1987]: il apparaît que l'addition d'un quatrième élément (le vanadium en l'occurrence) dans un alliage Al-Fe-Si stabilise la phase cubique centrée $Al_{12-13}(Fe,V)_3Si$ [Skinner et al, 1986 et Skinner, 1988] en modifiant l'énergie d'interface précipité / matrice, ce qui retarde considérablement la coalescence puis la formation des phases d'équilibre Al_8Fe_2Si (hexagonal) et Al_3Fe (monoclinique). Cette phase peut aussi être stabilisée par addition de Mn, Cr, Mo [Munson, 1967; Skinner et al, 1987 et Vasudevan et al, 1987] ou W, Ta et Nb [Skinner et al, 1991]. En plus de sa résistance exceptionnelle à la coalescence, la morphologie de ce siliciure (précipités très petits et sphériques) permet d'atteindre de bonnes caractéristiques mécaniques.

Compte tenu de ces performances il est tentant d'essayer de repousser les limites d'utilisation de ces alliages : celles-ci sont fixées en fait par l'apparition au-dessus de 427°C de la phase Al_3Fe [J.C.Lee et al, 1991 et S.Lee et al, 1991]. Comme pour les alliages Al-Cr-Zr, le développement de cette famille d'alliage est également conditionné par la présence d'un creux de ductilité à haute température, creux dont la position varie avec la vitesse de déformation. Ceci semble pouvoir être attribué à un vieillissement pendant la déformation, au cours duquel les atomes de soluté interagissent de façon dynamique avec les dislocations. Dans les alliages d'aluminium commerciaux, ce phénomène est assez souvent observé à température ambiante ou en dessous : il est attribué à des diffuseurs rapides comme le silicium ou le magnésium. Dans le cas des alliages pour applications à haute température, cet effet est décalé vers les hautes températures puisque les éléments en solution ont été choisis pour leur faible coefficient de diffusion [Skinner et al, 1989 et Bouchaud et al, 1991].

L'étude proposée ici a un double objectif : il s'agit d'une part d'élaborer des alliages de la famille des Al-Fe-Si à partir de poudres contrairement aux alliages 8XXX élaborés par "planar flow casting" sous la forme de rubans et d'autre part d'étudier la corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques d'alliages Al-Fe-X-Si. Le choix de X s'est porté sur le molybdène et cela pour différentes raisons : le siliciure peut également être stabilisé par l'addition de Mo, les dispersoïdes ainsi obtenus étant de tailles inférieures à celles des phases obtenues par additions de Cr ou de V [Skinner et al, 1987] ; il semble que le Mo peut inhiber la cinétique de formation de la phase fragilisante Al_3Fe , même après 100 heures à 450°C [Vasudevan et al, 1987] ; du fait de la très faible solubilité du molybdène on peut espérer limiter les effets du vieillissement dynamique. Enfin pour évaluer les effets du molybdène seul sur les propriétés mécaniques, nous avons aussi étudié un alliage binaire.

Après cette présentation du problème, nous décrivons dans le second chapitre les méthodes d'élaboration et de caractérisation utilisées tout au long de cette étude. Ensuite, dans

le troisième chapitre, nous discuterons d'une part de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la pulvérisation centrifuge et d'autre part des phénomènes thermiques dans la solidification des poudres. Les quatrième et cinquième chapitres présentent respectivement les résultats expérimentaux obtenus sur l'alliage binaire Al-Mo et les alliages quaternaires. Enfin les conclusions sont développées dans le sixième et dernier chapitre.

CHAPITRE II

METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

II - METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

II.1 - ELABORATION DES ALLIAGES

Les alliages ont été obtenus à partir d'aluminium pur (99,9 % at), d'alliages mères (Al-Fe et Al-Si) et de petits morceaux de molybdène pur. La charge de 425 g est placée dans un creuset en graphite recouvert de nitrure de bore puis fondue par induction. L'alliage liquide est maintenu à la température de 1250°C pendant 45 minutes puis coulé dans un moule en acier inoxydable. Afin d'optimiser l'homogénéisation, chaque charge a été refondue une deuxième fois et maintenue 15 minutes à 1250°C.

Nous avons essayé de vérifier l'efficacité d'un tel traitement. L'élaboration d'alliages Al-Mo est rendue difficile par la faible solubilité du molybdène dans l'aluminium d'une part (1,9% en poids à 925°C) et par l'existence d'une succession de transformations péritectiques d'autre part. Compte tenu de la solubilité et des coefficients de diffusion proposés par Tunca et al [1990], les conditions précédentes devraient permettre la corrosion du molybdène pur dans l'aluminium fondu ; selon ces auteurs, la dissolution s'effectue par diffusion des atomes de molybdène vers le bain et des atomes d'aluminium vers le solide ce qui conduit à la formation de couches d'intermétalliques qui vont ralentir considérablement les cinétiques d'échange entre le liquide et le molybdène pur. Ces composés ayant des points de fusion relativement élevés par rapport à la température d'homogénéisation (la phase $Al_{12}Mo$ par exemple a un point de fusion de 1040°C) les temps de diffusion sont conséquents.

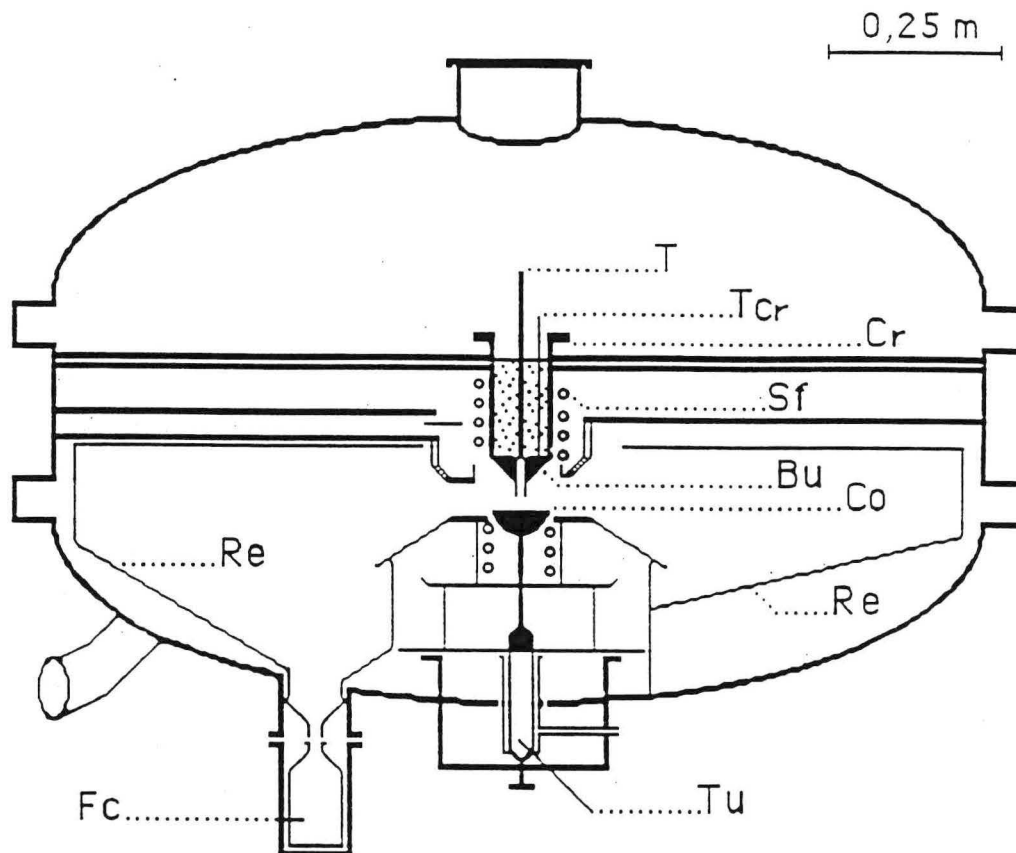
Nous verrons par la suite, en mesurant les paramètres de la solution solide par diffraction des rayons X (DRX) que la teneur en molybdène maintenue en solution solide est légèrement inférieure à celle donnée par les analyses chimiques : la majeure partie du molybdène a été dissoute, le reste se trouvant sous forme de composé intermétallique, exceptionnellement sous forme pure.

II.2 - PULVERISATION CENTRIFUGE

La figure 2.1 présente schématiquement le dispositif de pulvérisation centrifuge. L'expérience se déroule de la façon suivante : le lingot à pulvériser (de masse comprise entre 350 et 400 g) est introduit dans un creuset préalablement recouvert de nitrure de bore (Cr) lui même placé au centre d'une enceinte étanche, en acier inoxydable. Celle-ci est alors purgée jusqu'à une pression de 1 Pa puis remplie d'hélium de haute pureté. Le creuset est chauffé par induction (Sf) jusqu'à ce que l'alliage atteigne la température de pulvérisation, température mesurée par un thermocouple (T_{Cr}) glissé dans une gaine d'alumine immergée dans l'alliage

fondue. L'orifice de purge du creuset est obturé par une tige en graphite (T), escamotable par un dispositif pneumatique en début de la pulvérisation. L'alliage fondu tombe alors au centre d'une coupelle en graphite, recouverte de nitrure de bore, d'un rayon (R_c) de 22 mm, tournant à une vitesse angulaire (ω) d'environ 25000 tours/min.

Le liquide s'étale sur le fond de la coupelle (Co), poussé vers la périphérie sous l'action des forces centrifuges, et prend la vitesse d'entraînement du support grâce à la présence d'un rebord de 3 mm à la périphérie de la coupelle. Sur l'arête extérieure, l'instabilité du film liquide crée des protubérances qui s'amplifient sous la forme de filaments. Quand les forces centrifuges deviennent supérieures aux forces de tension de surface ceux-ci se subdivisent et sont éjectés avec la vitesse tangentielle ωR_c . Pendant leur vol les gouttelettes se sphéroïdisent sous l'effet des tensions de surface. Si la surchauffe du creuset est bien choisie, l'échange thermique par convection avec l'atmosphère d'hélium permet la solidification des gouttelettes avant qu'elles ne viennent heurter la paroi de l'enceinte. La poudre est récupérée dans le réceptacle (Fc), puis tamisée en quatre lots selon leur granulométrie : 0-50, 50-100, 100-125, 125-200 μm de diamètre (figure 2.2).



Cr : Creuset; Sf : spire haute fréquence; T : tige; T_{Cr} : thermocouple; Co : coupelle; Tu : turbine; Bu : buse; Fc : réceptacle.

Figure 2.1 - Schéma du dispositif de pulvérisation centrifuge.

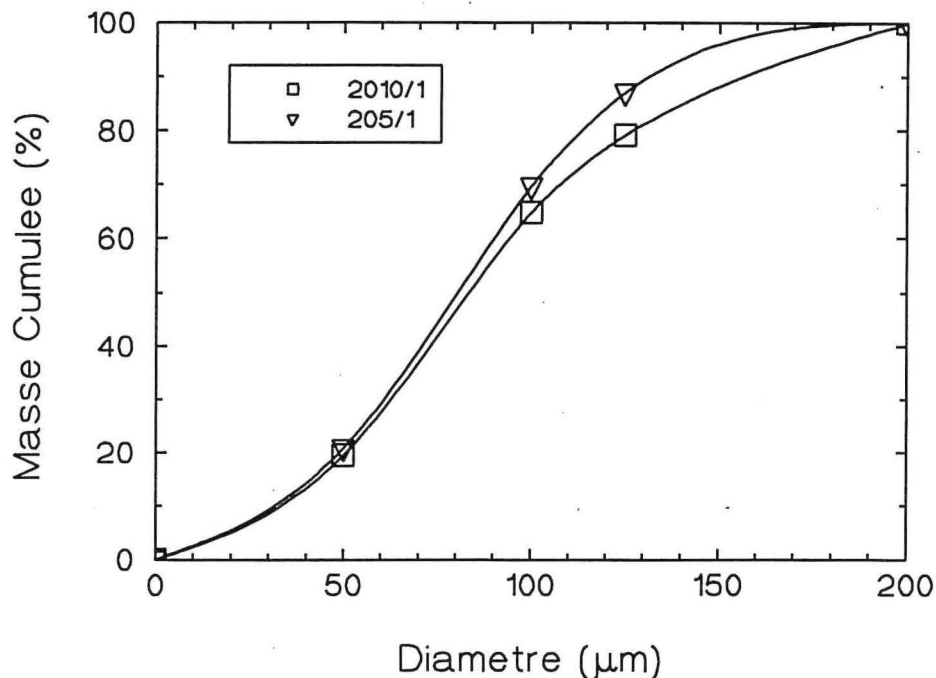
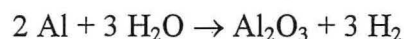


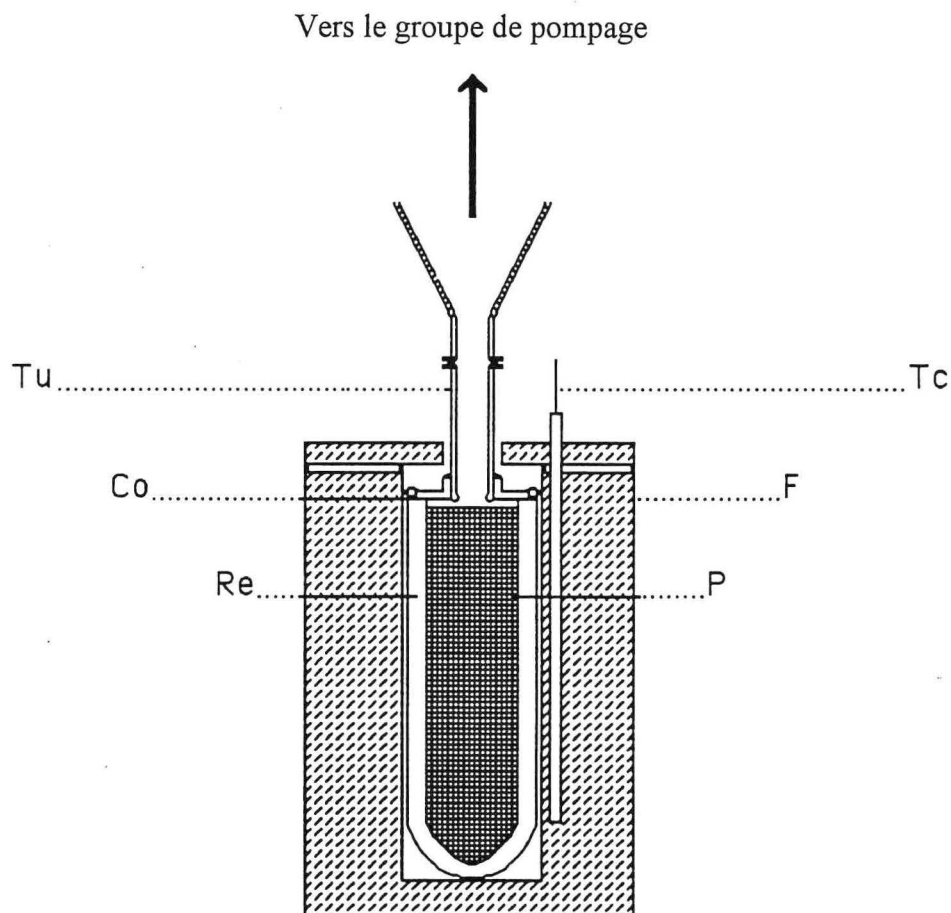
Figure 2.2 - Masse cumulée en fonction du diamètre des particules de poudre pour deux compositions étudiées.

II.3 - MISE EN CONTENEUR ET DEGAZAGE

L'exposition des poudres à l'atmosphère ambiante, inévitable lors de l'ouverture de la cuve ou lors du tamisage induit une oxydation des surfaces sous forme d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 [Carney et al, 1989] ainsi qu'une physisorption de molécules d'eau sur cette couche. Si on consolidait les poudres dans cet état, les molécules d'eau pourraient se libérer et réagir avec les surfaces fraîches d'aluminium mises à nu par la déformation plastique qui casse la couche d'oxyde de la surface. La réaction s'écrit de la façon suivante [Kim et al, 1987] :



Ce dégagement gazeux pouvant conduire à la formation de pores ou pire à l'explosion du conteneur, il est nécessaire de réaliser un dégazage préalable. La poudre de granulométrie 50-100 μm est chauffée sous vide secondaire à 350°C pendant 3 heures dans un conteneur en alliage 5457 (figure 2.3), un piège à azote liquide permet de fixer les molécules d'eau libérées. Le dégazage se traduit par une brusque augmentation de pression suivie d'une diminution lente. Quand la pression se stabilise à 10^{-5} Pa, le four est retiré et la poudre toujours sous vide refroidie lentement jusqu'à la température ambiante puis le tube de raccordement est fermé par écrasement puis soudage TIG.

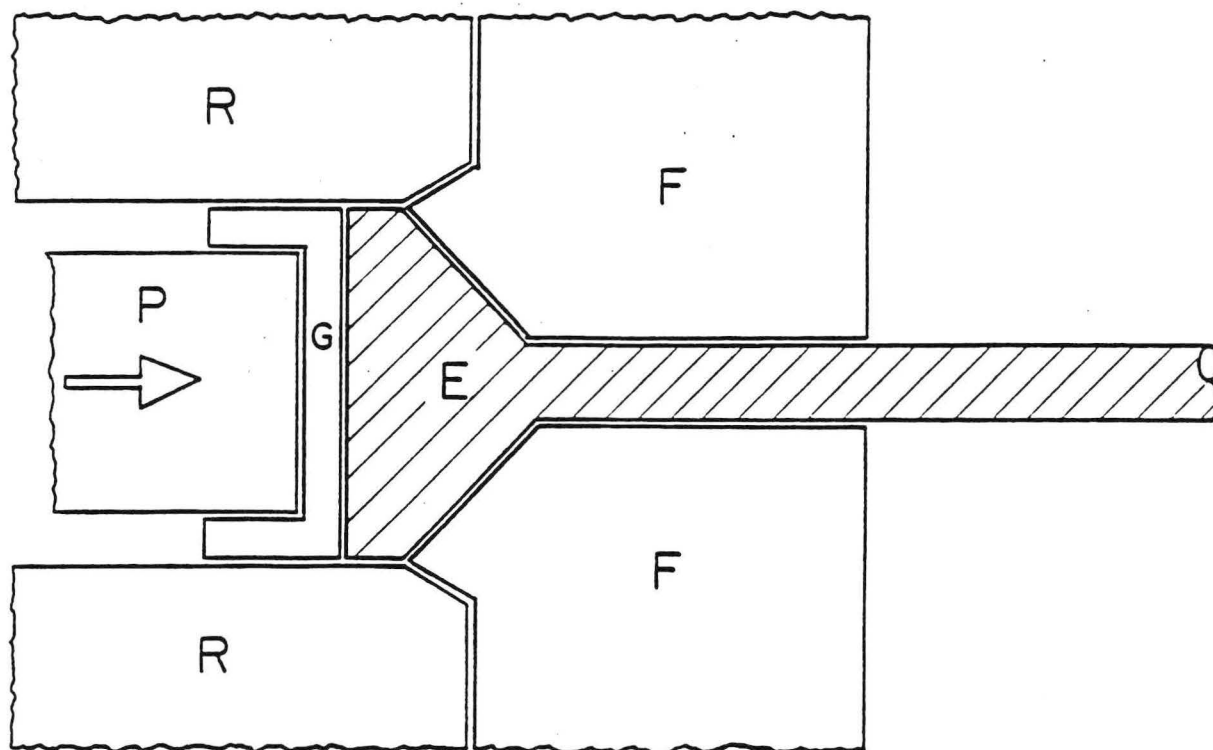


F : four; Tc : thermocouple. Le conteneur est formé d'un réceptacle (Re) soudé à un tube (Tu) par l'intermédiaire d'une collerette (Co); P : Poudre

Figure 2.3 - Schéma du dispositif de dégazage.

II.4 - EXTRUSION

Les alliages ont été extrudés au CENIM de Madrid. La machine de filage est représentée schématiquement figure 2.4. Le conteneur préalablement préchauffé pendant une heure à 450°C est placé dans l'extrudeuse puis forcé par le fouloir (P) par l'intermédiaire du grain de poussée (G) à travers une filière conique (F). Le demi-angle d'ouverture de 45° assure un écoulement régulier des poudres à l'entrée, à une vitesse de 0.5 mm / s lorsque le rapport d'extrusion est de 22 : 1 (rapport des sections circulaires). On ne peut choisir qu'une température moyenne d'extrusion car celle-ci varie pendant la consolidation (entre 395 et 425°C pour une consigne fixée à 400°C) ; enfin l'augmentation de la vitesse du fouloir se traduit par un relèvement sensible de la température de filage (de 447 à 454°C pour une vitesse de 2,85 mm/s (barre 273)).



F : filière
P : poinçon (fouloir)
R : réservoir
G : Grain à pousser
E : Echantillon.

Figure 2.4 - Schéma de la presse à filer.

II.5 - DENSITE

La densité est mesurée par la méthode d'Archimède avec une incertitude relative de 0,1%. L'écart relatif de densité entre les poudres extrudées et le lingot extrudé étant inférieur à 0,5 % on a considéré que la densification était complète après extrusion.

II.6 - TRAITEMENT THERMIQUE

Les traitement thermiques ont été réalisés dans un four sous atmosphère d'argon. Les échantillons pour les caractérisations des microstructures et les éprouvettes pour l'évaluation de la stabilité thermique des alliages, ont été soumis à des expositions pendant 100 heures dans les températures suivantes : 300, 400, 480 et 550°C.

II.7 - CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

II.7.1 - Diffraction des rayons-X

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus par l'intermédiaire d'un diffractomètre à poudre automatique, combiné à un multidétecteur linéaire sensible à la position. Un monochromateur à cristal courbé et un collimateur spécial permettent d'effectuer des mesures de haute précision avec le seul rayonnement $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 0.178892$ nm). Les particules de poudre (ou la limaille des matériaux consolidés) sont collées sur des plaquettes en verre à l'aide d'un ruban adhésif double face. Pour caractériser les textures des produits consolidés, des figures de pôles (220) ont été réalisées à l'aide d'un berceau d'Euler monté sur un goniomètre θ - 2θ , selon la méthode de Schulz. Cet assemblage permet de tourner l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Les échantillons bruts sont coupés suivant la direction longitudinale et polis jusqu'à l'épaisseur d'environ 50 μm . Pour étudier l'effet des traitements thermiques sur la texture, le même échantillon est soumis à une exposition à haute température et ensuite analysé.

II.7.2 - Microscopie électronique à balayage

Le microscope utilisé est un JEOL JSM-820. La tension d'accélération est de 15 kV quelle que soit le type d'observation (en électrons secondaires, rétrodiffusés ou les deux). Les particules sont plaquées sur une fine couche de graphite colloïdal ou de laque d'argent déposée sur le porte-échantillon afin d'étudier les microstructures de surface des poudres. L'objectif de ces couches est de permettre l'adhérence des particules et l'écoulement des charges électroniques.

L'étude de la microstructure interne des particules nécessite l'enrobage préalable des particules dans une résine époxy. Les cylindres obtenus sont polis au papier abrasif puis sur un feutre avec une suspension d'alumine 3 μm , puis métallisés à l'or. Comme pour la poudre, un filet de graphite ou de laque d'argent relie la surface à étudier au porte-échantillon afin d'assurer la conduction électrique.

Le matériau extrudé a subi la même séquence de polissage que la poudre enrobée. Les sections (transversale et longitudinale) peuvent être observées dans l'état brut ou après attaque par le réactif de Keller dilué, pendant 5s ou 45 s, selon l'aspect métallographique désiré.

II.7.3 - Microscopie électronique en transmission

Les observations microstructurales par microscopie électronique en transmission ont été effectués sur un microscope JEOL - 200 CX sous une tension accélératrice de 200 kV. L'étude

des poudres a nécessité l'emploi d'une technique d'enrobage électrolytique [Kirchoff et al, 1987] : la poudre est déposée dans une coupelle dont les parois sont isolantes et dont le fond conducteur (la cathode) fait face à une tige de nickel (l'anode) ; la solution électrolytique est composée de sulfate de nickel (350 g), de chlorure de nickel (5 g) et d'acide borique (20 g) dilués dans 500 ml d'eau ; pour une température de bain de 45°C, sous une intensité de courant de 0,8 A, un dépôt de nickel de quelques dixièmes de millimètres est formé après environ 8 heures. Ensuite l'épaisseur de la pastille de nickel dans laquelle est noyée la poudre est réduite par polissage jusqu'à un épaisseur de 100 µm.

Dans le cas des matériaux consolidés, des rondelles de 0,8 mm d'épaisseur sont découpées par électroérosion puis ramenées à 100 µm par abrasion. L'étape suivante consiste à prélever des disques de 3 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce, aussi bien sur les poudres enrobées que sur le matériau consolidé. Ces disques sont collés sur une tige en alumine pivotant autour de son axe : le disque appuie sur un feutre imprégné de pâte diamantée solidaire d'une roue en rotation. Ainsi on forme par polissage une cuvette dont l'épaisseur maximale est de 50 µm. L'amincissement final est réalisé par un bombardement ionique.

II.8 - PROPRIETES MECANQUES

II.8.1 - Microdureté

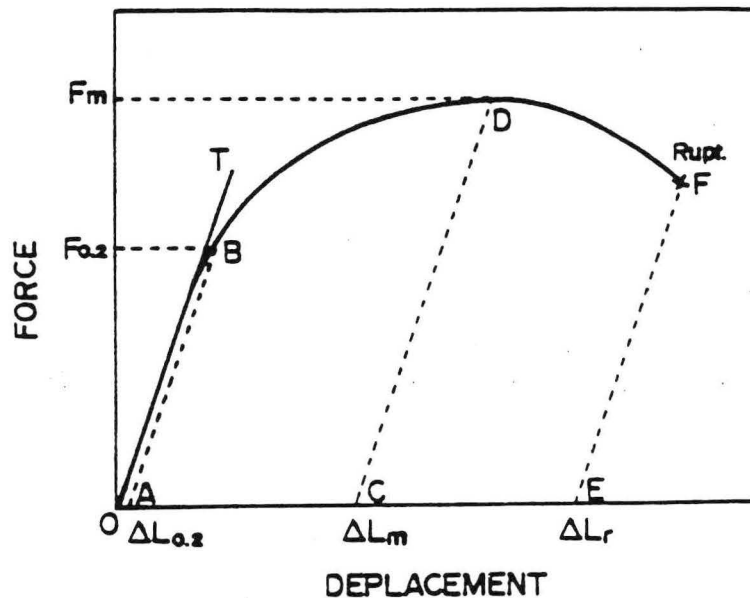
La microdureté Vickers, $HV = P / S$, est calculée à partir de la surface S de l'empreinte créée par une pyramide à base carrée sous une charge appliquée P . S est reliée à la diagonale d par la relation :

$$S = d^2/2\cos 22^\circ$$

En général nous avons appliqué une charge de 100 g pendant un temps de 20 secondes. Pour l'alliage binaire à faible limite d'élasticité et très ductile nous sommes descendus à des charges de 25 g. Chaque valeur de microdureté rapportée est la moyenne de 25 mesures.

II.8.2 - Traction

Les essais de traction à la température ambiante ont été réalisés sur une machine Instron 1185 sous une vitesse de déformation de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les déformations ont été mesurées avec un extensomètre de 16 mm de longueur utile. Sur les courbes contrainte-déformation, on détermine la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% de déformation (LE), la résistance mécanique (RM) et l'allongement à rupture (AR) (figure 2.5).



L_0 : longueur utile initiale de l'éprouvette de traction; S_0 : section initiale.

$$\Delta L_{0,2} = 0,002 \times L_0 ; AB // CD // EF // OT$$

$$LE = \frac{F_{0,2}}{S_0}$$

$$RM = \frac{F_m}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L_m}{L_0} \right)$$

$$AR = \ln \left(1 + \frac{\Delta L_r}{L_0} \right)$$

Figure 2.5 - Allure typique des courbes en traction des alliages consolidés. Nous avons fait le choix de conserver le logarithme dans la définition de l'allongement à rupture, dans ces conditions la ductilité est sous-estimée.

Des éprouvettes normalisées (ASTM A-370, figure 2.6.a) ont été utilisées pour les deux premières compositions étudiées, à savoir Al-0,8Mo et 165/1 (Al-2,5Fe-0,8Mo-1,0Si % at). Cependant pour avoir des résultats absolument comparables entre essais à différentes températures, les quatre dernières compositions ont été étudiées quelle que soit la température avec un seul type d'éprouvettes, mais de taille supérieure (figure 2.6.b) ; cette option est rendue nécessaire par l'encombrement de l'extensomètre utilisé dans les essais à haute température : le dispositif de refroidissement par eau augmente ses dimensions. Les températures d'essais sont 75, 125, 200 et 300°C. Pour pouvoir déterminer l'indice m de sensibilité à la vitesse de déformation on a effectué des essais de traction avec changement de vitesse. Un changement de vitesse de $2,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à $2,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ est réalisé pour une déformation de 2%, après la stabilisation de la courbe, on revient à la vitesse de déformation plus faible. Quand il a été possible on a effectué un deuxième saut à 6% de déformation. Des essais à une vitesse de déformation de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ont été réalisés pour mesurer des propriétés comparables aux essais à la température ambiante.

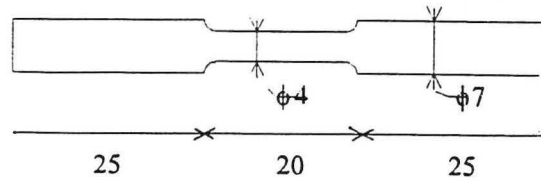


Figure 2.6.a - Epreuve de traction utilisée pour les essais à la température ambiante. Partie utile : longueur 20 mm et diamètre 4 mm; têtes : longueur 15 mm et diamètre 6 mm; rayon de courbure au raccordement : 1 mm.

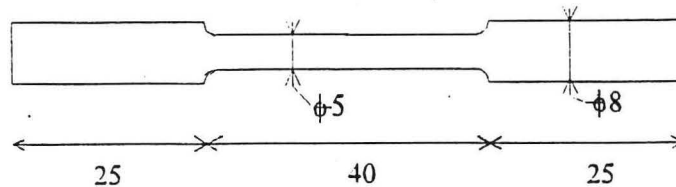


Figure 2.6.b - Epreuve de traction utilisée pour les essais à haute température. Partie utile : longueur 42 mm et diamètre 5 mm; têtes : longueur 15 mm et diamètre 8 mm; rayon de courbure au raccordement : 1 mm.

II.8.3 - Module d'Young

Les mesures du module d'Young ont été effectuées à l'Onera. Le principe de sa détermination consiste à mesurer le temps Δt séparant deux réflexions successives d'une onde sonore dans un barreau de longueur L : la vitesse de propagation du signal, $v = 2L/\Delta t$, est reliée au module d'Young E et à la masse volumique ρ par la relation $E = \rho v^2$.

L'émission du signal sonore est assurée par un générateur d'impulsions alimentant une bobine dont le noyau est constitué par un ruban amorphe magnétostrictif Fe-Ni-B : le signal induit dans le ruban est transmis par un collage rigide à l'échantillon. Celui-ci est un parallélépipède (~ 60 mm de longueur) à section carrée ($6,25 \text{ mm}^2$). L'onde doit parcourir une distance $2L$ avant de ressortir par le ruban et d'induire un signal dans la bobine alors réceptrice. La formule donnée plus haut suppose que l'on soit dans un état de vibration unidirectionnel : l'échantillon doit donc avoir une forme très élancée ; pour cela, un usinage soigné des éprouvettes par électroérosion a été nécessaire.

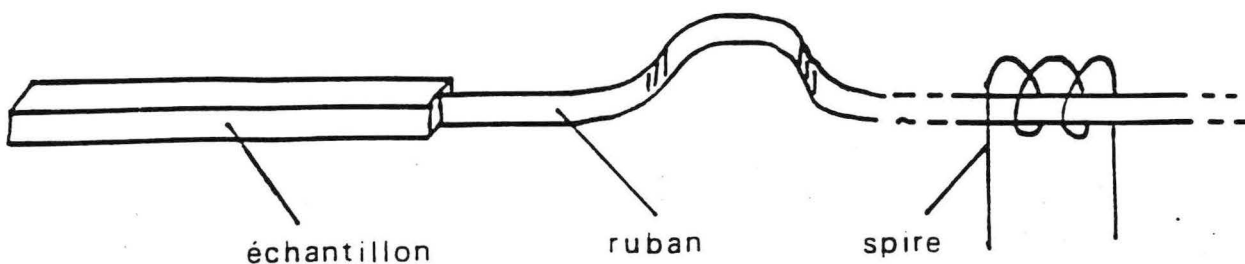


Figure 2.7 - Schéma du dispositif de mesure du module d'Young.

CHAPITRE III

PULVERISATION CENTRIFUGE

III - PULVERISATION CENTRIFUGE

III.1 - REGULATION DU DEBIT DE LIQUIDE

III.1.1 - Introduction

La désintégration du film de métal liquide est provoquée par des instabilités qui se forment quand la nappe arrive aux bords de la coupelle [Lawley, 1992]; le mécanisme de formation de la goutte dépend du débit de métal liquide [Champagne et al, 1984]. Ainsi, même pour des hautes vitesses de rotation, on observe des dispersions importantes, caractéristiques des instabilités ou des variations dans le débit de liquide. Si on assume un refroidissement newtonien (i.e. le coefficient de transfert thermique entre le métal liquide et l'atmosphère d'hélium, multiplié par la taille de la gouttelette d , est très petit, devant la conductivité thermique); en absence de surfusion, la vitesse de solidification est inversement proportionnelle à d [Zaidi, 1991], ce qui veut dire que plus la dispersion de taille sera faible, plus la microstructure sera homogène. L'écoulement du métal en sortie de buse peut aussi poser des problèmes : lorsqu'il est turbulent, le jet est parfois décentré, et une partie du métal peut être éjectée sans s'étaler sur la coupelle; l'importance de ce "rebond" élastique dépend de l'alliage et des conditions thermiques.

Cette dernière difficulté peut être éliminée en diminuant la distance h séparant le bas de la buse de la coupelle. Cette géométrie permet de plus de stabiliser le débit de métal liquide. Pendant la rotation, les différences de forces centrifuges agissant sur le liquide qui se trouve entre la buse et la coupelle créent un gradient de pression suffisant pour aspirer le liquide et vaincre les forces de capillarité. Le débit de liquide est probablement contrôlé par les paramètres géométriques (diamètres interne et externe de la buse, ϕ_i et ϕ_e , diamètre de la coupelle, distance buse-coupelle h), mécaniques (vitesse de rotation ω) et physiques (tension de surface, viscosité, masse volumique).

III.1.2 - Dispositif de simulation

Pour étudier l'effet des différents paramètres, on a réalisé des simulations avec de l'eau à la température ambiante [Arcade et al, 1993]. Le dispositif de simulation utilisé est représenté schématiquement (figure 3.1). La coupelle est mise en rotation par une turbine pneumatique, sa vitesse étant contrôlée par un tachymètre pendant toute la durée de la manipulation. Comme la coupelle est ralentie aussitôt qu'elle est alimentée en liquide, on ajuste la pression de la turbine pour maintenir une vitesse de rotation constante. Le liquide est contenu dans un

tube de $13,6 \text{ cm}^2$ de section et on note l'écoulement graduel en cm, de la colonne d'eau (entre 70,5 et 28,5 cm) en envoyant manuellement à un ordinateur, un signal chaque fois que le ménisque passe devant une graduation. A partir de son horloge interne, l'ordinateur calcule les intervalles de temps nécessaires pour diminuer de 1 cm la colonne d'eau donc les débits. Nous avons utilisé des buses dont le diamètre intérieur est de 0,2 mm. Dans la section suivante seront présentées les variations du débit moyen avec : i) la vitesse de rotation de la coupelle, ii) la distance buse-coupelle et iii) le diamètre extérieur de la buse.

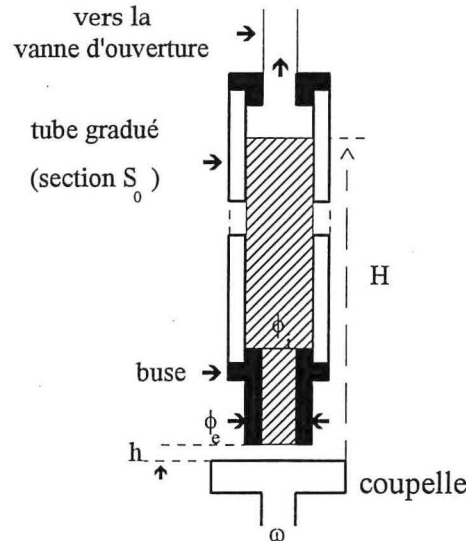


Figure 3.1 - Schéma du dispositif de simulation.

III.1.3 - Variation du débit avec la vitesse de rotation et la distance buse / coupelle.

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus avec de l'eau. La figure 3.2.a montre les variations du débit moyen avec la vitesse de rotation pour différentes distances buse coupelle h . L'augmentation rapide du débit à vitesses faibles ($\omega < 1100 \text{ rad/s}$) est suivie d'un régime de saturation pour ω plus élevée. Cette stabilisation du débit coïncide avec un changement du régime d'atomisation qui devient turbulent : on suppose que le cisaillement maximal que le film liquide peut supporter est atteint pour $\omega_c \sim 2000 \text{ rad/s}$. Ainsi on observe vraisemblablement une transition d'un régime laminaire ($\omega < \omega_c$) vers un régime turbulent ($\omega > \omega_c$). Quand h est supérieure à une certaine distance critique h_c , le film liquide s'étale sur la coupelle mais ne mouille pas la surface inférieure de la buse, à cause de la pesanteur. L'effet d'aspiration diminue quand le débit devient proche des valeurs du débit en chute libre, dans ce cas l'effet de la vitesse de rotation est très faible, presque nul (figure 3.2.b).

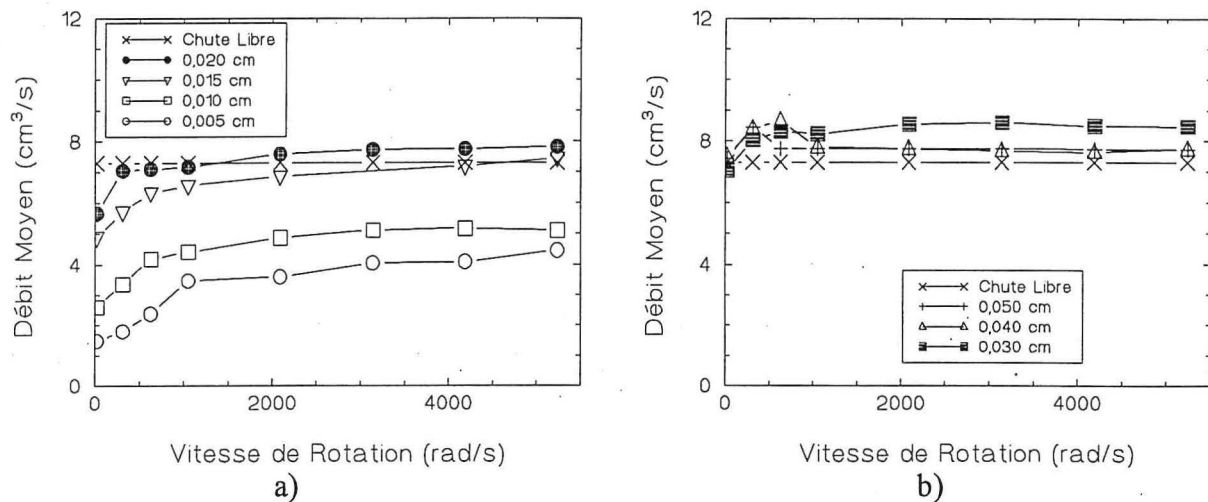


Figure 3.2 - Variation du débit moyen avec ω ($\phi_e = 1.9 \text{ cm}$): a) $h < h_c$, b) $h > h_c$.

En régime laminaire ($\omega < \omega_c$) la variations maximale du débit moyen avec la vitesse de rotation est à peu près indépendante de la valeur de h , i.e. l'effet d'aspiration est pratiquement constant (figure 3.2). Pour des valeurs de h grandes, l'influence de la pesanteur est évidemment plus prononcée : les mécanismes de capillarité et/ou de viscosité ne peuvent empêcher le liquide de couler, ainsi le débit augmente rapidement avec h . Par conséquent l'influence de l'aspiration diminue avec h . La combinaison des effets de pesanteur et de l'aspiration est présentée dans la figure 3.3 (variation du débit avec h pour différentes valeurs de ω). Après une augmentation continue avec h , le débit moyen dépasse la valeur du débit en chute libre et ensuite diminue graduellement jusqu'à cette même valeur, quelle que soit la valeur de ω : ce fait prouve l'existence d'une aspiration. Une autre façon de mettre en évidence cette aspiration consiste à fermer la vanne d'ouverture du tube (figure 3.1) avant de lancer la coupelle, ainsi le liquide ne peut pas couler. Cependant dès que la coupelle est mise en rotation, on voit que liquide coule et la hauteur de liquide se stabilise quand l'aspiration n'est plus suffisante pour réduire la pression au dessus du liquide.

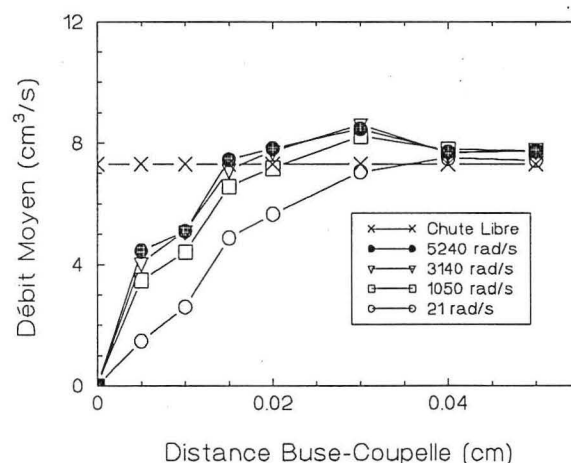


Figure 3.3 - Variation du débit moyen avec h . ($\phi_e = 1,9 \text{ cm}$)

III.1.4 - L'influence du diamètre extérieur de la buse

Pour des valeurs de ϕ_i , ω et h constantes (figure 3.1), le cisaillement du film liquide peut être renforcé par l'augmentation du diamètre extérieur de la buse ϕ_e (0,8, 1,2, 1,9 and 3 cm), simplement du fait de la proportionnalité de la vitesse tangentielle avec la distance du centre de la coupelle. Dans la figure 3.4.a, pour petites valeurs de h , le débit augmente rapidement avec ϕ_e quand les autres paramètres sont maintenus constants : plus ϕ_e est grand, plus les forces centrifuges sont importantes (i.e. le gradient de pression), donc plus l'aspiration est forte. Pour $h > h_c \sim 0.03$ cm, les conditions sont proches de celles de la chute libre, les variations avec le diamètre extérieur de la buse sont limitées (figure 3.4.b).

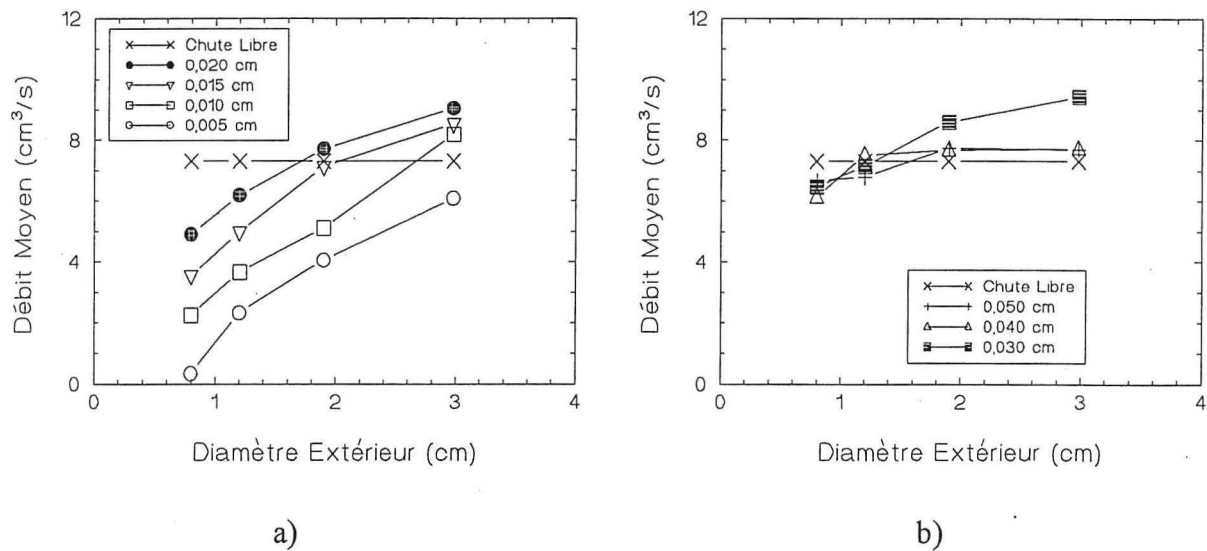


Figure 3.4 - Variation du débit moyen avec le diamètre extérieur de la buse, ($\omega = 3140$ rad/s):
a) $h < h_c$, b) $h > h_c$.

Les courbes de la figure 3.4 ont été obtenues pour $\omega > \omega_c$, i.e. dans un régime probablement turbulent; c'est à dire, d'après la figure 3.2, que l'influence de la vitesse dans ce régime doit être faible. En revanche dans le régime laminaire ($\omega < 2000$ rad/s), l'influence de la vitesse de rotation ne peut plus être négligée (figure 3.2.a) : on a choisi une seule valeur de ω : $\omega = 214$ rad/s. Il apparaît que les variations relatives de débit moyen (figure 3.5) ne sont pas aussi prononcées que dans les figures 3.4 : on peut penser que pour de si faibles vitesses, les forces de capillarité ne sont plus négligeables devant les forces centrifuges.

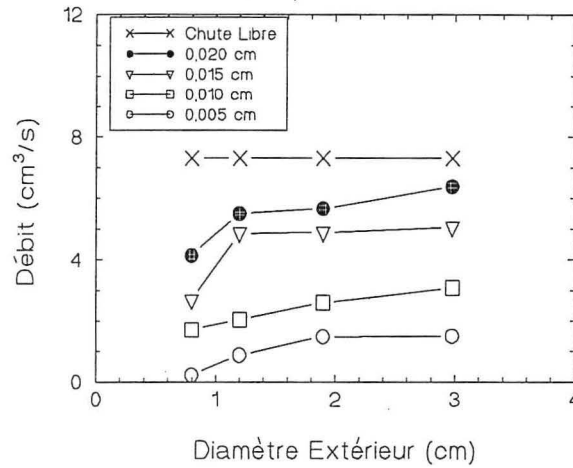


Figure 3.5 - Variation du débit moyen avec le diamètre extérieur de la buse (faible vitesse de rotation).

III.1. 5 - Stabilisation du débit

Le débit varie entre le début et la fin des mesures. Pour des conditions de chute libre une baisse d'environ 40% est observée. Le contrôle du débit par l'effet d'aspiration est confirmé par les courbes de la figure 3.6 qui représentent les variations de débit (entre début et fin d'expérience) en fonction de ϕ_e , pour différents valeurs de h : plus grand est l'effet d'aspiration (atteint pour h petite et ϕ_e grand), meilleure est la stabilisation du débit. Des variations de aussi faibles que 7% peuvent être obtenues. L'effet de la vitesse de rotation dans la stabilisation du débit est représenté sur la figure 3.7 : pour une faible distance buse-coupelle et une faible vitesse de rotation les effets de capillarité limitent considérablement le débit, si on augmente la vitesse l'aspiration permet de stabiliser le débit. Dans les deux figures, on peut noter que plus la distance buse-coupelle est petite et plus le débit est constant.

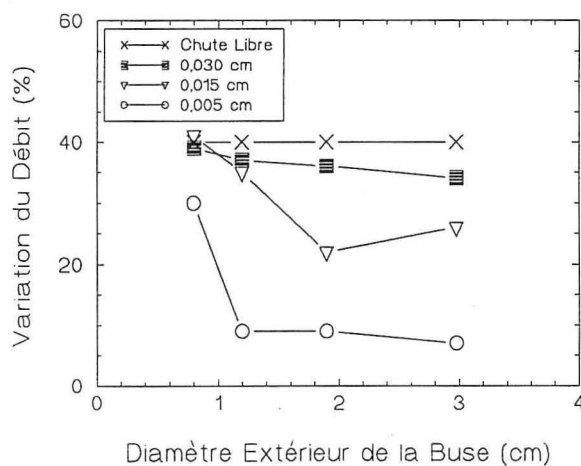


Figure 3.6 - Stabilisation du débit avec ϕ_e ,
($\omega = 3140$ rad/s).

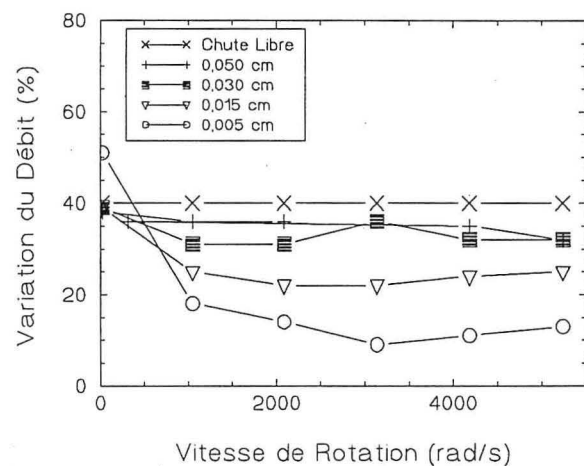


Figure 3.7 - Stabilisation du débit avec ω ,
($\phi_e = 3$ cm).

III.2. - MECANISMES DE FORMATION DE LA GOUTTE.

Nous avons pu mettre en évidence au moins deux mécanismes de formation des gouttelettes de métal liquide selon que celui-ci mouille ou non le matériau de la coupelle.

III.2.1 - Mouillage de la coupelle : influence des différents paramètres sur la granulométrie.

Le liquide s'étale sur la coupelle sous l'action des forces centrifuges, puis il apparaît des instabilités à la périphérie de la coupelle qui se traduisent par le développement de filaments liquides (figure 3.8) : lorsque les forces centrifuges ($\omega^2 R_C \rho \pi d^3 / 12$, où ρ est la masse volumique du liquide, d le diamètre du filament et R_C le rayon de la coupelle) deviennent supérieures aux forces de tension de surface ($\pi d \gamma$, où γ est la tension de surface du liquide) le filament se brise et une goutte allongée est éjectée dans l'enceinte avec une vitesse tangentielle ωr (typiquement 70 m/s pour une coupelle de 45 mm de diamètre et une vitesse de rotation de 30000 trs /min) ; si on assimile d au diamètre moyen d_m de la particule après solidification on obtient la relation suivante :

$$d = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho R_C}}$$

Quel est le paramètre physique qui conditionne la mouillabilité ? La couche superficielle qui sépare une solution liquide d'une phase gazeuse possède des propriétés distinctes de celles des phases volumiques adjacentes : en particulier une énergie libre que l'on relie à la tension superficielle, et dans le cas d'alliages, une composition différente de celle de la solution. La mesure de tension superficielle peut-être réalisée de différentes façons. La méthode de la goutte posée [Rivollet et al, 1987] (figure 3.9) permet de définir les grandeurs importantes qui fixent la mouillabilité : les tensions de surface liquide/solide γ_{ls} , solide/vapeur γ_{sv} , et vapeur/liquide γ_{vl} , reliées par l'angle de mouillage θ ($\gamma_{sv} - \gamma_{ls} = \gamma_{vl} \cos\theta$). La valeur de γ_{vl} est déduite de la forme de la goutte en équilibre sous l'action des tensions de surface et de la pesanteur. Cette méthode donne des informations intéressantes sur l'adhésivité existant entre la phase liquide et le support solide utilisé, dans la mesure où le contact goutte/substrat fait varier l'énergie superficielle de $(\gamma_{vl} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls})$ par unité de surface : cette grandeur que l'on peut exprimer également sous la forme $\gamma_{vl} (1 + \cos\theta)$ caractérise l'adhésivité, d'autant meilleure que θ est petit. Cet angle dépend du choix du substrat.

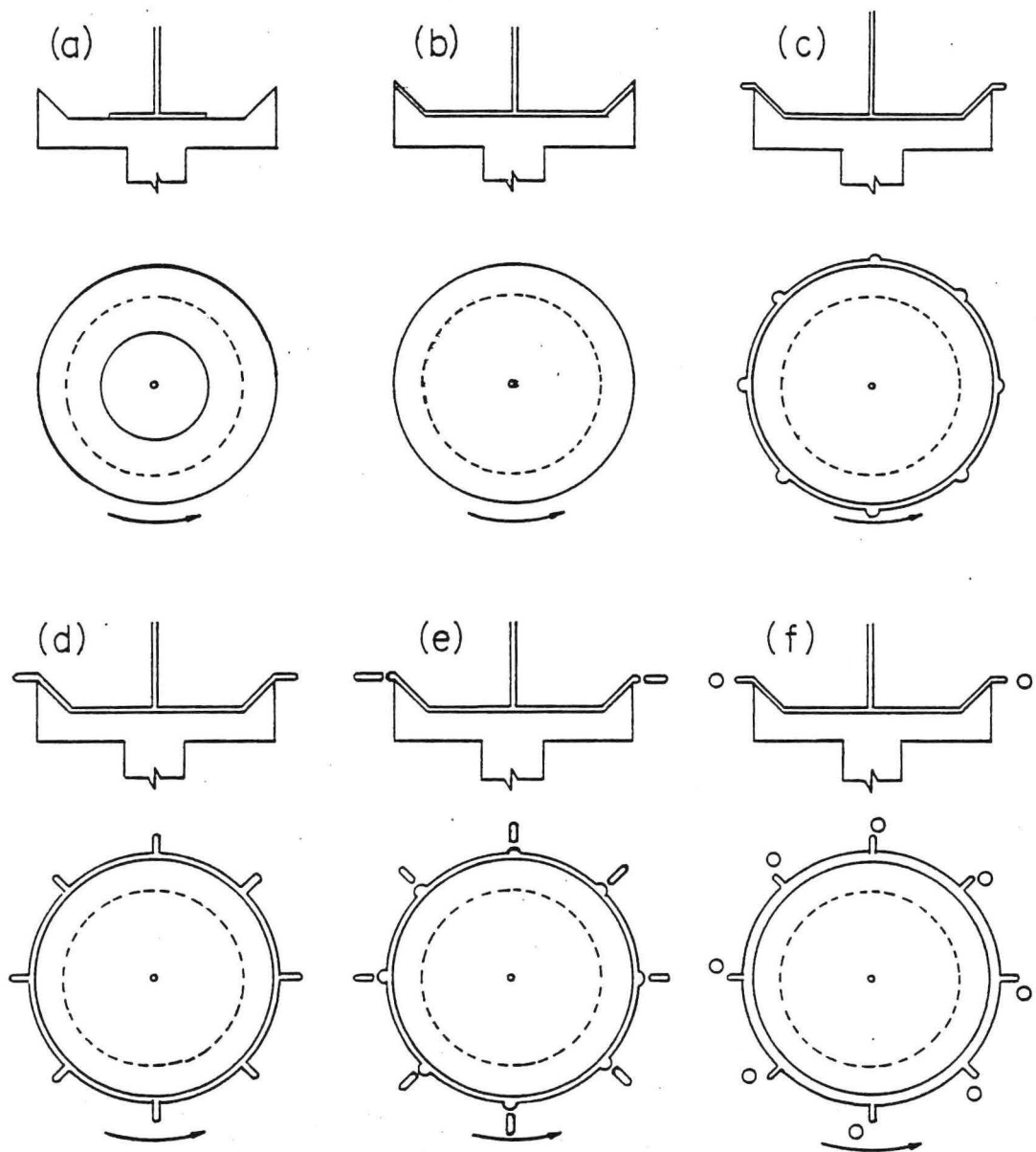


Figure 3.8 - Les différentes étapes de la pulvérisation centrifuge : par commodité, seuls huit filaments secondaires ont été représentés.

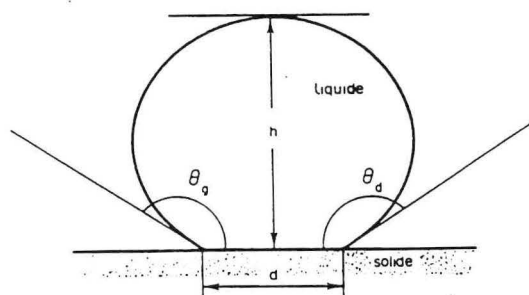


Figure 3.9 - Schéma de principe de la méthode de la goutte posée (voir le texte pour les commentaires).

Afin de tester son influence sur le mouillage et donc la pulvérisation, des expériences ont été conduites sur un matériau modèle, l'alliage Pb-Sn33 % pds (matériau à bas point de fusion utilisé en brasure et dont la viscosité et la tension de surface ont été amplement étudiées) en utilisant soit une coupelle plate en graphite recouverte de nitrure de bore soit une coupelle plate en laiton nue ou étamée. Dans les deux premiers cas on constate que le liquide rebondit et se fragmente là où le liquide tombe sur la coupelle, car il n'y a pas mouillage. Dans le dernier cas l'étalement parfait du liquide conduit à la formation des gouttes sur le bord de la coupelle selon le mécanisme décrit plus haut : la granulométrie moyenne mesurée est en accord globalement satisfaisant avec l'expression théorique proposée (points 6,7, et 8 de la figure 3.10) compte tenu de la grossièreté des hypothèses. Des expériences effectuées sur de l'eau donnent des résultats également satisfaisants (figure 3.10). Il est important de signaler que les écarts importants parfois observés peuvent être expliqués ; le point 9 par exemple correspond à une poudre obtenue à partir d'une petite coupelle tournant sous une vitesse trop faible pour que l'évacuation du métal compense le flux entrant, la coupelle se remplissant le régime stationnaire n'est pas atteint : la relation démontrée plus haut n'a de sens que pour de faibles débits sinon elle doit être corrigée de l'influence du débit (différentes relations empiriques ont été proposées [Friedman et al, 1952; Champagne et al, 1980; Kozlov et al, 1981 et Hinojosa, 1984] ; à l'inverse le point 3 correspond à une poudre élaborée sur une grande coupelle plate tournant à 50000 trs / min ; la trop grande granulométrie est due au fait que le liquide ne prend pas la vitesse d'entraînement de la coupelle : toutes choses égales par ailleurs, le remplacement de la coupelle plate par une coupelle à rebord permet de diminuer celle-ci car le liquide plaqué sur la paroi prend plus facilement la vitesse d'entraînement.

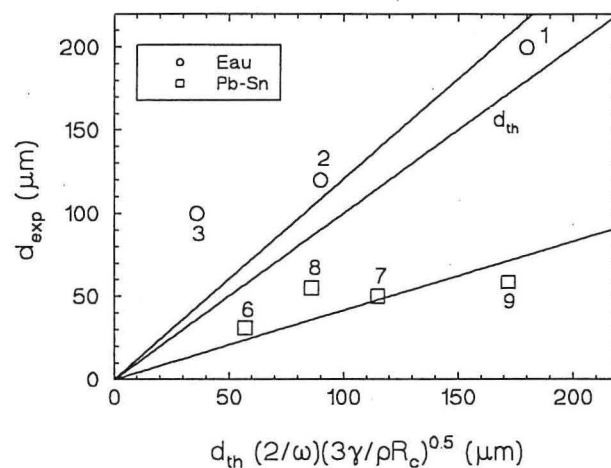


Figure 3.10 - Evolution de la taille moyenne des particules avec la vitesse de rotation et le rayon de la coupelle, la tension de surface et la densité du liquide. Les valeurs utilisées sont $0,54$ et $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}$ pour la tension de surface et 8600 et 1000 kg/m^3 pour la masse volumique, respectivement pour l'alliage plomb-étain (points 6-9) et l'eau (points 1-3).

III.2.2 - Cas où il n'y a pas mouillage.

En général les alliages légers base aluminium mouillent bien le graphite recouvert de nitrure de bore ; cependant il existe un certain nombre de systèmes également à base aluminium qui n'ont pas cette propriété : on peut citer la famille des alliages quasicristallins du type Al-Cu-Fe ou des approximants Al-Cu-Fe-Cr . Dans ces conditions il est difficile de prévoir l'effet des paramètres opératoires sur la granulométrie. Le dispositif breveté au laboratoire qui permet de réguler le débit oblige le liquide non mouillant à s'infiltrer dans l'étroite zone comprise entre le bas de la buse et la coupelle où il est alors cisailé, d'autant plus fortement que la distance buse /coupelle est faible et que la surface de buse est grande : ce cisaillement est suffisant pour désagréger le liquide et émettre des gouttelettes à la sortie de l'emprise coupelle / bas de buse. Il n'y a pas encore de modèle physique de formation de la goutte mais on peut penser que la granulométrie est d'autant plus fine que la vitesse de cisaillement est élevée et le mouillage faible. Du point de vue de la finesse des particules ce mode de formation peut être efficace, cependant la mauvaise mouillabilité semble être à l'origine d'un écoulement à caractère chaotique. Si, pour un alliage donné on choisit de travailler dans des conditions de mouillage maximal on doit jouer sur le terme γ_{sl} . Pour cela on peut modifier l'angle θ par l'intermédiaire d'un dépôt sur la coupelle comme nous l'avons fait en étamant le laiton ou en déposant par projection thermique une couche quasicristalline sur une coupelle acier : la goutte se forme alors effectivement sur le pourtour de la coupelle.

III.3. - REFROIDISSEMENT

III.3.1. Evolution de la forme des gouttes.

Lors de son émission la goutte qui se détache du filament a une forme allongée qui peut évoluer avant sa solidification. La force motrice pour cette évolution est la tension de surface qui tend à minimiser la surface totale : à volume constant ceci ne peut se faire que par sphéroïdisation. La cinétique de changement de forme dépend de la viscosité η , paramètre qui relie les contraintes induites dans la goutte par les tensions superficielles aux vitesses de déformation : comme η croît exponentiellement quand la température diminue, la morphologie de la particule est figée dès que commence la solidification. La sphéroïdisation est-elle plus facile pour les grosses ou les petites particules ? Plus la particule est petite et plus la force motrice est intense (effets inversement proportionnels aux rayons de courbure) mais plus le temps de solidification est court, comme on le verra par la suite. Pour répondre à la question il faudrait résoudre les équations de Navier-Stokes dans la goutte avec des contraintes variables sur des frontières également variables en corrigeant à chaque pas de déformation (ou, incrément de temps) la variation de viscosité due à la chute de température

pendant le même temps. Enfin, la forme de la goutte ne varie pas de façon monotone car elle doit vibrer avec ses modes propres qui vont s'amortir au cours du temps ; la résolution numérique de ce problème d'oscillations de goutte a été effectuée [Foote, 1973] ; les effets de viscosité n'influent que sur l'amplitude b de vibration et pas sur la période si la viscosité cinématique $\nu = \eta / \rho$ du liquide est faible devant ωr^2 (avec $r = d/2$, rayon de la particule et $\omega = n(n-1)(n+2) \gamma / \rho r^3$, où n est le mode d'oscillation) :

$$b = b \exp(-\beta t) \text{ avec } \beta = (n-1)(2n+1) \nu / r^2$$

Cette expression montre que la sphéricité sera d'autant meilleure que la particule sera petite. Pour l'eau, l'aluminium, le magnésium, le plomb-étain, et pour le mode de vibration fondamental ($n=2$), ωr^3 vaut $8\gamma/\rho$ et β vaut $5\eta/r^2\rho$: on constate que la condition de faible viscosité est bien vérifiée. Pour que la particule soit sphérique dans l'état solide, il faut que la vibration fondamentale soit amortie pendant le temps de refroidissement τ_s qui caractérise le début de la solidification de la particule (les modes supérieurs s'amortissent plus vite) ; pour que l'amplitude ait chuté de 80% il suffit que $\beta \cdot \tau_s$ soit de l'ordre de 1.6 ; comme τ_s est de l'ordre du temps de vol τ (~ 10 ms pour une coupelle de 50 mm de diamètre tournant à 30000 trs / min et émettant des particules avec une vitesse tangentielle de 80 m/s dans une enceinte de 80 cm de rayon) il suffit que le rayon de la particule soit de 90 μm pour le Pb-Sn ($\nu = 26 \cdot 10^{-4}$) ; en revanche, une particule de magnésium de même taille verra l'amplitude de vibration diminuer de 92% ($\nu = 41 \cdot 10^{-4}$) : ceci est effectivement observé en pratique, la sphéricité est meilleure pour les alliages légers et cela provient essentiellement des différences de masse volumique plus que de viscosité. Ce raisonnement reste valable même si on tient compte de l'augmentation linéaire de τ_s avec le rayon de la particule (§III.3.3) dans la mesure où l'amortissement augmente exponentiellement avec le carré du rayon.

III.3.2. Trajectoire des particules

On considérera le cas où les gouttes sont émises à une vitesse v , tangentiellement au pourtour de la coupelle, tel qu'on l'observe dans le cas des alliages d'aluminium. Des simulations effectuées sur de l'eau traversant un canal froid ont permis de déterminer l'influence du champ de pesanteur g et de l'atmosphère sur la trajectoire des particules de glace : l'emploi d'une force de freinage proportionnelle à la section efficace de la particule (πr^2) et à la vitesse ne rendant pas compte des résultats expérimentaux nous avons supposé que cette force était proportionnelle au carré de la vitesse ; dans la mesure où dans nos expériences la vitesse verticale peut être négligée devant l'horizontale on peut déterminer analytiquement

la trajectoire . Si la particule de masse m , est émise à la cote z par rapport au point d'impact situé à D de l'axe de la coupelle, la relation s'écrit :

$$kD = \text{Ln} (1 + k v \sqrt{2z/g})$$

où k est défini par $md^2x/dt^2 \sim -k m v^2$; la mécanique des fluides permet de relier ce coefficient au rayon r de la particule et à un coefficient c lié au nombre de Reynolds $Re = 2 v r \rho_g / \mu_g$ (où ρ_g et μ_g sont respectivement la masse volumique et la viscosité du gaz) par la relation $k = 3 c \rho_g / 4 r \rho$ avec $c = 0,28 + (6 \sqrt{Re} + 21) / Re$, ρ étant la masse volumique de l'alliage [Grant et al, 1993]. Les expériences conduites sur le plomb-étain donnent $D = 0,1$ m pour des particules de $70 \mu\text{m}$ de diamètre émises à la cote $0,1$ m par une coupelle de $0,02$ m de diamètre tournant à 15000 trs/min ; l'accord avec la relation théorique est obtenu pour une vitesse de particule de 8 m/s : cette valeur quoique inférieure à la vitesse d'entraînement de la coupelle (24 m/s) est acceptable compte tenu de la précision du calcul d'une part et du fait que le liquide ne prend pas tout à fait la vitesse de la coupelle d'autre part.

III.3.3. Transfert thermique.

Le coefficient de transfert thermique h , entre la gouttelette et l'hélium est relié aux différentes grandeurs physiques par la relation suivante :

$$h d / k_g = 2 + 0,6 Re^{0,6} Pr^{0,33}$$

où k_g est la conductivité thermique du gaz et $Pr = C_g \eta_g / k_g$ (C_g est la chaleur spécifique du gaz) le nombre de Prandtl ($0,71$ pour l'hélium). Dans ces conditions, pour des particules de $70 \mu\text{m}$ de taille moyenne se déplaçant dans l'hélium avec une vitesse relative de 70 m/s on obtient un coefficient de transfert thermique de $1000 \text{ W / m}^2 \text{ K}$. Les pertes radiatives à la surface sont de la forme :

$$h^* = \epsilon_0 \sigma_0 T^3 \quad [\text{Jones, 1982}]$$

soit si $\epsilon_0 \sim 1$, $\sigma_0 = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$ et $T = 1500 \text{ K}$, h^* est égal à $200 \text{ W / m}^2 \text{ K}$. Les pertes se font donc essentiellement par convection. La condition de continuité du flux de chaleur radial à la surface de la particule s'écrit : $h (T - T_g) / k_l = \partial T / \partial r$ (T_g est la température de l'hélium, k_l est la conductivité thermique de l'alliage liquide) ; l'application numérique pour l'aluminium donnant un gradient à l'interface de $5 \cdot 10^{-3} \text{ K / } \mu\text{m}$ on peut raisonnablement négliger les gradients dans la particule et considérer que le refroidissement est newtonien.

Dans ces conditions on peut facilement déterminer la loi de refroidissement de la goutte liquide :

$$t = (r^2 / 3 B_i \alpha_l) \ln \{ (T_0 - T_g) / (T - T_g) \}$$

où T_0 est la température initiale de la goutte, α_l la diffusivité thermique du métal liquide ($\alpha_l = k_l / \rho_l / C_l$) et B_i est le nombre de Biot ($B_i = h r / k_l$). Si on considère que le temps de refroidissement t_f jusqu'à la température de fusion T_f est inférieur ou égal au temps de vol de la particule (~ 10 ms) dans la mesure où on règle les paramètres expérimentaux pour ne pas avoir écrasement sur les parois on peut déterminer une valeur minimale du coefficient de transfert thermique égale à $2000 \text{ W / m}^2 \text{ K}$, pour une particule de $70 \mu\text{m}$, valeur probablement plus proche de la réalité que celle obtenue précédemment par un calcul de mécanique des fluides. Rappelons que le temps t_f est directement proportionnel au rayon de la particule. Les valeurs utilisées dans les applications numériques sont tirées de [Iida et al, 1988] et de [Levi et al, 1980]

A partir de la relation précédente on peut déterminer le taux de refroidissement à la surface d'une particule de $70 \mu\text{m}$: $\Omega_l = - (\partial T / \partial t) = 3 \cdot 10^4 \text{ K s}^{-1}$.

III.3.4. Solidification

Levi et al [1980] étudient le refroidissement d'une goutte de métal liquide surchauffé et la solidification qui s'en suit sous l'effet de l'évacuation radiale de la chaleur à l'interface métal / atmosphère. Lors du déplacement du front de solidification dans le liquide, le solide doit évacuer la chaleur latente vers le milieu de refroidissement : le facteur limitant l'évacuation des calories reste le transfert avec le gaz car la conductivité thermique du métal est grande ; implicitement cela suppose que la solidification se propage de l'extérieur de la particule vers l'intérieur. Même si ces auteurs ne se restreignent pas à l'hypothèse newtonienne (température uniforme dans la particule sauf sur la surface même), le fait de considérer que le déplacement du front de solidification est limité par l'extraction du flux à l'interface élimine d'office la possibilité d'un refroidissement rapide. Pour s'affranchir de cette limitation il faut se placer dans des conditions où la chaleur latente puisse être absorbée par le métal (liquide et solide) sans faire appel au milieu froid externe : ceci ne peut être réalisé que si l'élévation de température correspondante n'entraîne pas de refusion, c'est à dire que le liquide soit surfondu jusqu'à une température T_n assez inférieure à la température de fusion T_f . Dans ce cas la vitesse de déplacement du front n'est limitée que par les cinétiques d'incorporation des atomes à la phase solide : on peut montrer [Turnbull, 1949 ; Cahn et al, 1964 et Jackson et al, 1967] qu'elle est directement proportionnelle à la surfusion. Le cas de figure idéal est obtenu quand la température à laquelle se termine la solidification est

inférieure ou égale à la température d'équilibre T_f , c'est à dire quand la recalescence ($T_f - T_n$) est inférieure à la surfusion. Dans la pulvérisation centrifuge, deux raisons principales devraient permettre d'atteindre des surfusions importantes : i) le fait d'éviter le contact avec un moule doit diminuer la probabilité de germination hétérogène ii) le fait d'élaborer des produits finement divisés limite le développement d'un germe critique à la particule dans laquelle il se trouve. Chaque particule va se solidifier à partir d'un faible nombre de germes situés aussi bien en volume qu'en surface, ce qui fait que l'hypothèse sphérique de déplacement du front de l'extérieur vers l'intérieur n'a plus de raison d'être. Levi et al [1982] ont modifié en conséquence leur approche du problème.

Quand le matériau est surfondu, la solidification ne peut pas se faire de façon isotherme, l'introduction d'un nouveau degré de liberté nécessite donc une relation supplémentaire. Celle-ci est donnée par la cinétique de croissance liée à la surfusion à l'interface : dans ces conditions, si l'on connaît les conductivités thermiques du liquide et du solide, on peut en principe calculer pour chaque fraction solidifiée g , la distribution des températures dans la goutte. Ceci n'étant pas simple, même numériquement, Levi et al [1982] ont maintenu l'hypothèse newtonienne de l'uniformité de la température dans la particule : ceci revient à dire que le facteur limitatif dans la cinétique de la solidification est maintenant le déplacement de l'interface et non pas l'évacuation de la chaleur latente vers les parties froides de la goutte, hypothèse tout à fait raisonnable. Ce qui l'est moins dans leur calcul est de considérer que seul un germe se développe : la germination ne pouvant pas être traitée statistiquement dans un si petit volume de matière, l'aspect aléatoire de l'événement interdit en fait de prédire une relation entre le nombre (et les positions!) des germes et la surfusion. Dans ces conditions on ne peut guère envisager qu'un traitement qualitatif.

Si H_{sf} et ΔH_f sont l'enthalpie du solide et la chaleur latente à la température de fusion, l'enthalpie de la goutte à la température T peut s'exprimer à l'aide des grandeurs adimensionnelles $\Psi = (H(T) - H_{sf}) / \Delta H_f$ et $\Theta = C_l (T - T_f) / \Delta H_f$:

$$\Psi = (1 + \Theta) (1 - g) + \Theta g C_s / C_l$$

la première partie concernant le liquide, la seconde le solide. A partir de l'évolution de Ψ avec Θ (figure 3.11) on peut imaginer différents chemins de solidification : le premier (ABDE) correspond à la solidification isotherme, en principe gouvernée par l'échange thermique avec le gaz ; le second (ABCDE) correspond à un refroidissement isobare (de B à C) du liquide en dessous de la température de fusion, donc à une surfusion, suivie d'une solidification isenthalpique telle que la recalescence ne soit totale qu'au moment où la dernière goutte liquide se solidifie ; le troisième, (AB Θ_n DE) représente un état intermédiaire où la germination commence à T_n (ou Θ_n) et la chaleur latente dégagée réchauffe la particule jusqu'à la température d'équilibre ($\Theta = 0$) avant achèvement de la solidification. Enfin la

dernière possibilité concerne un passage par la zone d'hyper-surfusion, par exemple le long du chemin ABC'D'E. La surfusion nécessaire pour réaliser le chemin ABCDE est obtenue en écrivant que $\Psi_C = 0$, soit 360 K dans l'aluminium, chiffre deux fois supérieur à la plus grande valeur mesurée expérimentalement [Perepezko et al, 1978] ; il est donc raisonnable d'admettre qu'en pratique les chemins AB Θ_n DE seront les plus probables, c'est à dire qu'une fraction plus ou moins grande de la particule voit sa température remonter jusqu'à la température de fusion T_f .

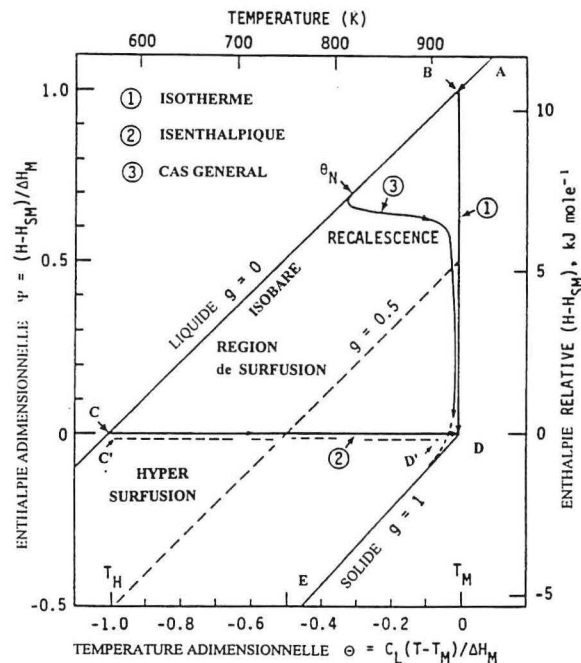


Figure 3.11 - Diagramme enthalpie-température qui montre des chemins possibles de solidification.

Le raisonnement précédent explique la propagation d'un front de solidification plan dans un métal pur. Pour un alliage, les formes des courbes précédentes devraient être modifiées pour tenir compte d'éventuelles phases supplémentaires, cependant on peut admettre qu'il doit exister également des conditions de surfusion telles que la solidification se fasse sans ségrégations quand l'incorporation à l'interface dépend peu de la nature chimique de l'élément. Des conditions supplémentaires sont toutefois requises pour éviter la déstabilisation de l'interface plane en un front cellulaire ou dendritique qui se traduit par une ségrégation chimique [Coriell et al, 1980] : en particulier la vitesse de propagation du front doit être supérieure à $D \Delta T / \Gamma / k_0$, où D est le coefficient de diffusion moyen dans le liquide, ΔT l'écart de température entre le liquidus et le solidus, Γ le coefficient de Gibbs-Thomson (rapport de l'énergie interfaciale sur l'entropie de fusion) et k_0 le coefficient de partage ; cette condition assure que d'éventuelles perturbations du front s'amortissent sous l'action des effets capillaires, elle traduit la stabilité absolue du front.

Compte tenu des variations de régime thermique liées i) à des différences de tailles de particules et aux effets transitoires propres à notre technique, ii) à l'aspect aléatoire de la germination iii) à des différences de composition chimique, on peut s'attendre à observer un large éventail de microstructures dans nos expériences ; cette diversité sera présentée et commentée dans le chapitre 5.

CHAPITRE IV

ALLIAGE BINAIRE

Al - 0,8 Mo (%at)

IV - ALLIAGE BINAIRE Al - 0,8 Mo (%at)

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'apport du molybdène aux propriétés mécaniques d'un alliage quaternaire Al-Fe-Si-Mo. Dans ce type d'alliage, le durcissement habituel qui vient essentiellement de la précipitation de siliciures $\text{Al}_{13}\text{Fe}_3\text{Si}$ peut être renforcé par celui de la phase Al_{12}Mo . Afin de séparer les différentes contributions, une étude préalable de l'alliage binaire Al-Mo a été effectuée, permettant d'évaluer les possibilités de durcissement induites par le molybdène, soit sous forme de solution solide, soit par précipitation de la phase Al_{12}Mo , la stoechiométrie favorable de cette dernière laissant espérer un effet sensible, même pour une teneur en molybdène limitée.

IV.1 - PHASES ATTENDUES

Le diagramme de phase Al-Mo (figure 4.1) indique un composé d'équilibre Al_{12}Mo à la température ambiante jusqu'à une teneur d'environ 7,6%at en Mo (22,6% en poids). Cette phase, la plus riche en aluminium, a une maille cubique centrée de paramètre compris entre 7,573 et 7,581 Å, de groupe spatial $\text{Im}\bar{3}$; sa densité est d'environ 3,2 g/cm³ [Walford, 1964; Shunk, 1969; Pearson, 1967; Elliot, 1965 et Hansen, 1958] ce qui correspond à une cellule unitaire de 26 atomes. La phase Al_{12}Mo présente des relations d'orientation avec la matrice :

$$(001)_{\text{Al}} // (\bar{1}\bar{2}\bar{3})_{\text{Al}_{12}\text{Mo}} \text{ et } [230]_{\text{Al}} // [210]_{\text{Al}_{12}\text{Mo}} \quad [\text{Chang et al II, 1988}]$$

$$(001)_{\text{Al}} // (\bar{1}23)_{\text{Al}_{12}\text{Mo}} \text{ et } [310]_{\text{Al}} // [301]_{\text{Al}_{12}\text{Mo}} \quad [\text{Benson et al, 1986}]$$

Les autres composés riches en aluminium sont :

- la phase hexagonale Al_5Mo : groupe spatial P6_3 , $a = 4,937 \text{ Å}$ et $c = 13,072 \text{ Å}$ [Schubert et al, 1960] ou $a = 4,89 \text{ Å}$ et $c = 8,8 \text{ Å}$, densité = 4,207 g/cm³ [Sperner, 1959; Shunk, 1969 et Pearson, 1967].
- la phase monoclinique Al_4Mo : groupe spatial Cm , $a = 5,255 \text{ Å}$, $b = 17,768 \text{ Å}$, $c = 5,225 \text{ Å}$ et $\beta = 100,9^\circ$, de 4,35 g/cm³ de densité pour 30 atomes par maille [Shunk, 1969 et Pearson, 1967] ou $a = 5,038 \text{ Å}$, $b = 17,737 \text{ Å}$, $c = 5,026 \text{ Å}$ et $\beta = 100,83^\circ$ [Elliot, 1965]
- la phase monoclinique Al_8Mo_3 : groupe spatial C2/m , $a = 9,208 \text{ Å}$, $b = 3,678 \text{ Å}$, $c = 10,065 \text{ Å}$ et $\beta = 100,8^\circ$, de 5,28 g/cm³ de densité [Forsyth et al, 1962; Shunk, 1969 et Pearson, 1967]

La solubilité du molybdène dans l'aluminium est limitée à 0,07% at à 20°C. En utilisant les techniques de la solidification rapide il semble possible de repousser cette limite jusqu'à 2,45%at [Polesya et al, 1969 et 1970; Logan et al, 1989 et Guest et al I, 1986]. Au-delà de cette valeur la sursaturation ne peut être maintenue, il y a formation de deux nouvelles phases métastables, l'une cubique diamant, l'autre hexagonale et d'une nouvelle phase stable, rhomboédrique ; la teneur en molybdène de l'intermétallique cubique diamant se situe entre

7,6 et 11,2 % at, son paramètre de maille vaut 14,5 Å et son groupe spatial est Fd3m ; la phase hexagonale contient entre 12,3 et 16,4 % at de molybdène, ses paramètres de maille sont $a = 4,5$ Å et $c = 2,7$ Å, son groupe spatial est P6/mmm ou P6/mmc ; par traitement thermique à haute température, la solution solide sursaturée aussi bien que les phases intermédiaires se transforment en une microstructure biphasée α -Al plus Al_{12}Mo [Logan et al, 1989 et Guest et al I, 1986]. La phase stable rhomboédrique, de paramètre de maille égal à 9,38 Å (ou 14,5) avec $\alpha = 30,7^\circ$ (ou 86), de groupe spatial $R\bar{3}c$, se forme dans les alliages contenant environ 11% at Mo [Guest et al II, 1986].

Les phases $\text{Al}_{17}\text{Mo}_4$, $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$ et Al_6Mo , ont été peu étudiées, les données à leur sujet sont rares. Les deux premières sont interprétées comme résultant d'une modification de la phase Al_4Mo par un arrangement périodique de fautes d'empilements [Van Tandeloo et al, 1975]. L'intermétallique Al_6Mo a été observé en lingots coulés [Clare, 1960]. Dans les compositions comprises entre 10 et 20% at de molybdène, plusieurs phases n'ont pas été identifiées : pour un alliage à 11% at, la présence de la phase Al_6Mo n'ayant pas été confirmée contrairement aux phases Al_{12}Mo et rhomboédrique, les auteurs [Guest et al II, 1986] ont suggéré que parmi ces trois phases seule la phase Al_6Mo n'est pas une phase d'équilibre.

Enfin, il a été signalé l'existence d'une phase quasicristalline dans un alliage à 7,7% at, pour laquelle l'ordre quasicristallin est faible [Bancel et al, 1986].

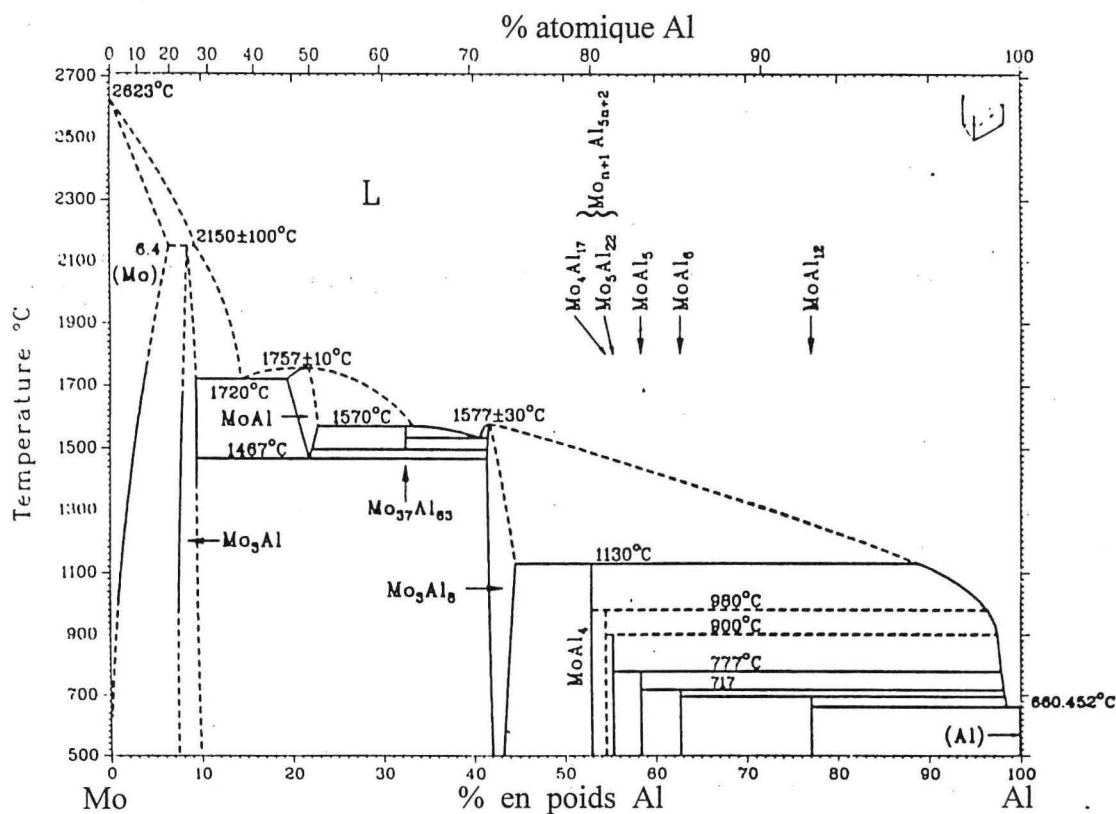


Figure 4.1.a - Diagramme de phase Al-Mo [Brewer et al, 1980]

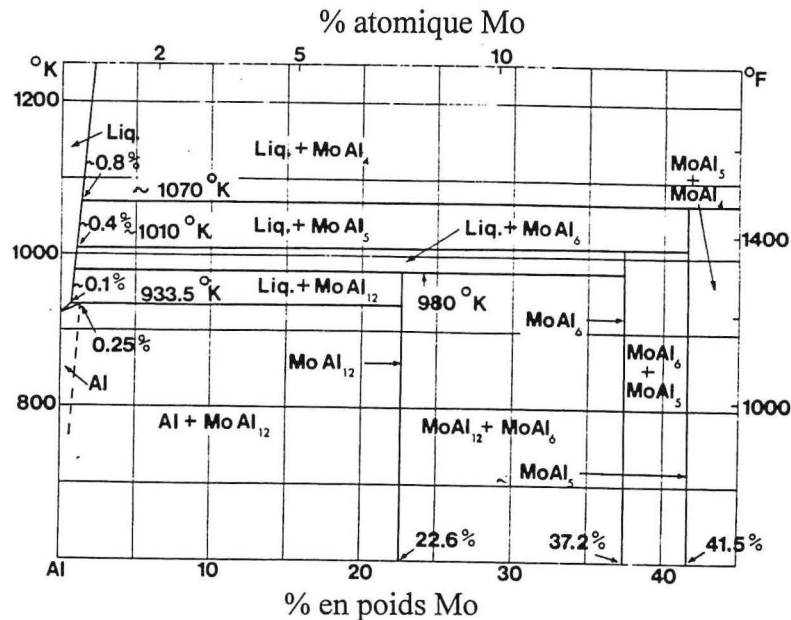


Figure 4.1.b - Détail du diagramme de phase Al-Mo du côté riche en Al. [Mondolfo I, 1979]

Dans les alliages élaborés par les méthodes conventionnelles la teneur en molybdène n'a pas d'influence sur la taille de grain [Warr, 1975]. En revanche, il est possible par solidification rapide d'obtenir une solution solide sursaturée de 1.3 % at de molybdène [Logan et al, 1989] à petits grains équiaxes, d'environ $0,8\mu\text{m}$ de diamètre. Selon Polesya et al [1969 et 1970] le retour à l'équilibre est très lent ; ceci est confirmé par d'autres auteurs : dix heures de revenu à 600°C sont nécessaires pour précipiter la phase Al_{12}Mo dans une solution solide à 0,5% at de molybdène [Logan et al, 1989] et une heure à 450°C dans une solution à 2,2% at en Mo, [Chang et al, 1987]. Dès qu'on élève la teneur en molybdène il est difficile de retenir une structure monophasée pendant l'élaboration : on observe sur les alliages obtenus par trempe sur roue une précipitation du côté air, là où la vitesse de refroidissement est la plus faible [Chang et al III, 1988].

IV.2 - CARACTERISATION DES POUDRES

IV.2.1 - Microstructure

Les particules de poudre sont sphériques (figure 4.2), leurs surfaces présentent majoritairement un aspect cellulaire, libre de précipités (figure 4.3). Les observations de sections de particules confirment que la microstructure cellulaire est la microstructure dominante (figure 4.4) ; même après 100 heures à 300°C , la plupart des particules sont libres

de précipitation (figure 4.5), seules quelques particules présentent des inclusions originelles (figure 4.6). Les signes de précipitation n'apparaissent après 100 heures de maintien que pour des températures supérieures à 400°C et pas nécessairement dans toutes les particules (figure 4.7) : seule la particule centrale présente de fins précipités ; cette hétérogénéité laisse supposer que la composition chimique du bain n'est pas forcément homogène au moment de la coulée. Une telle hétérogénéité a déjà été observé dans autres alliages Al-MT : elle résulte soit de la non homogénéité du bain (particules de métaux non dissous), soit des variations thermiques pendant le processus de solidification [Adam et al, 1980] et [Chang et al III, 1988].

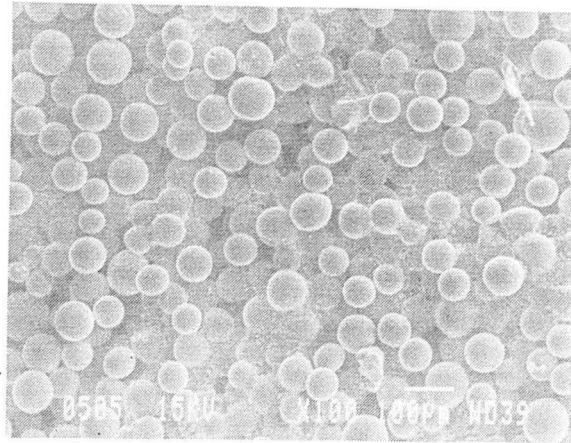


Figure 4.2 - Vue générale. Particules de poudre sphériques.

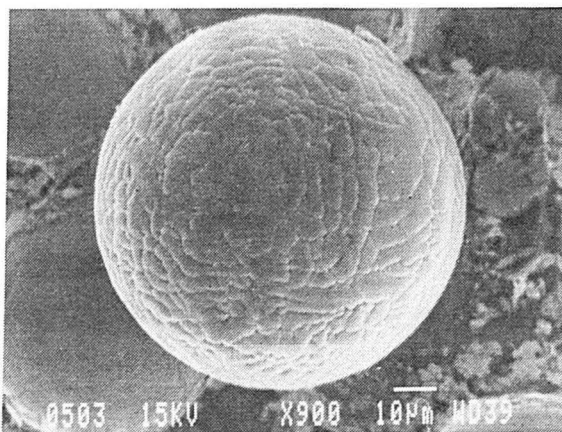


Figure 4.3 - Microstructure cellulaire à la surface d'une particule de poudre brute de solidification (MEB).

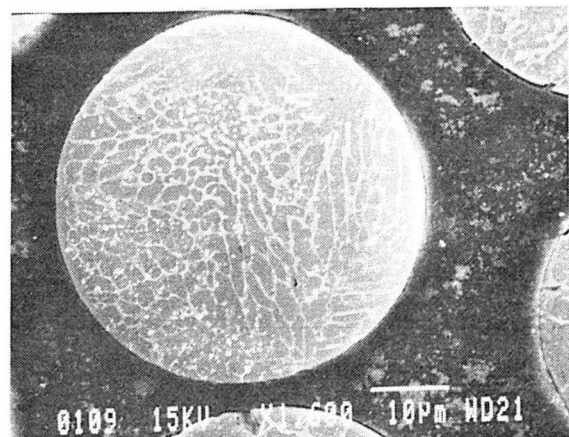


Figure 4.4 - Microstructure cellulaire observée sur une section de particule (MEB, attaque au réactif de Keller concentré pendant 5 s; les particules blanches observées viennent de l'attaque).

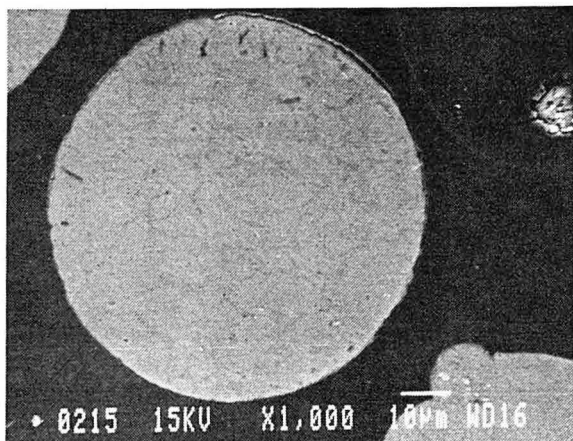


Figure 4.5 - Section d'une particule de poudre après 100 h à 300°C : il n'y a pas de précipitation visible (MEB, contraste en électrons rétrodiffusés).

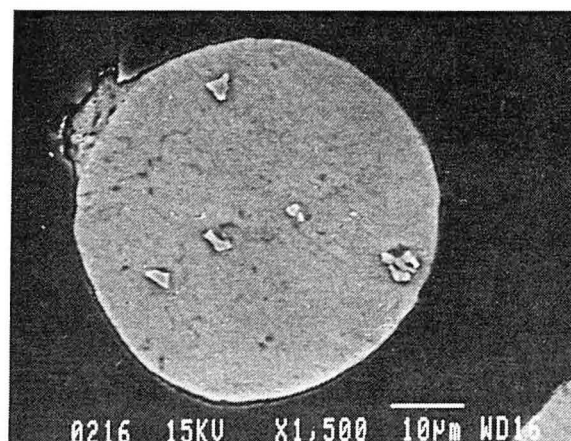


Figure 4.6 - Section d'une particule de poudre après 100 h à 300°C, montrant quelques inclusions originelles (MEB, attaque au réactif de Keller dilué 45 s).

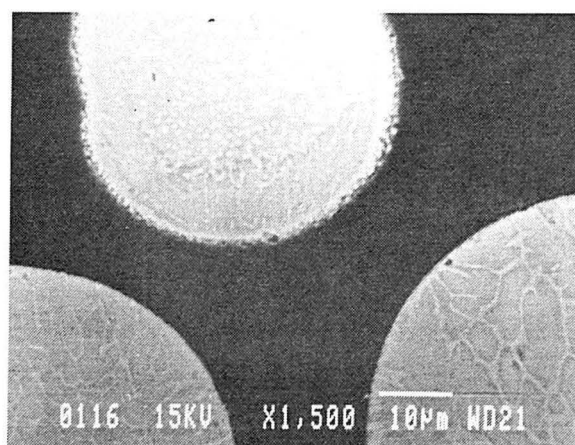


Figure 4.7 - Sections de particules de poudre après 100 h à 550°C : on ne détecte de précipitation que dans une seule particule (MEB).

IV.2.2 - Phases Détectées

En dessous de 400°C, un maintien de 100 heures n'induit aucune modification du diffractogramme de rayons-X, seule la solution solide α -Al est observée. A cette température on détecte un ou deux pics peu intenses d'une deuxième phase, mais après maintien à 480 ou à 550°C, on peut identifier la phase Al_{12}Mo .

Pics Al ₁₂ Mo	[Walford, 1964]		480°C/100h	550°C/100h
	I/I ₀	d (Å)	d (Å)	d (Å)
110	100	5,361	5,3423	5,3456
211	33	3,095	3,0908	3,0881
310	86	2,397	2,3898	2,3905
222	38	2,189	2,1969	2,2007
530	13	1,3002	n.d.	1,2987
a moyen (Å)		7,581	7,57 ± 0,03	7,58 ± 0,03

Tableau 4.I - Identification de la phase Al₁₂Mo dans les poudres traitées, à partir des positions et des intensités des raies données dans la littérature. Mesure du paramètre de maille moyen a. (n.d. = non détecté, le pic ne sort pas du fond continu)

IV.2.3 - Stabilité Thermique

L'objectif de cette expérience est de déterminer les conditions temps/température les plus sévères que pourront supporter les poudres pendant l'opération de dégazage sans risque de dégradations microstructurales. Comme le montrent les résultats présentés précédemment, la solution solide sursaturée se décompose très lentement dans les poudres : une manière rapide de suivre son évolution est de mesurer les variations du paramètre de maille "a" ; l'incertitude sur sa valeur peut être réduite en choisissant pour "a" la valeur extrapolée à $\theta = 90^\circ$ des courbes expérimentales $a_i(\cotg(\theta_i))$ (a_i étant le paramètre calculé pour chaque raie de diffraction θ_i). L'incertitude absolue est de l'ordre de plus ou moins 6×10^{-4} . Enfin, pour évaluer la concentration de la solution solide en molybdène, on utilise la loi de variation linéaire proposée par Varich et al [1963] et Polesya et al [1970] :

$$a = 4,0496 - 4,7 \times 10^{-3} [\text{Mo}]$$

où le paramètre est exprimé en angströms et la teneur en molybdène en % at. L'incertitude sur le paramètre induit une erreur de l'ordre de 0,1% at sur la teneur.

Les résultats présentés figure 4.8 confirment que les variations de paramètre et de concentration sont minimales, à la limite de détection de la méthode de mesure. Ceci signifie que la quantité de phase Al₁₂Mo observée dans la poudre à 480 ou 500°C ne représente qu'une faible partie de la précipitation potentielle.

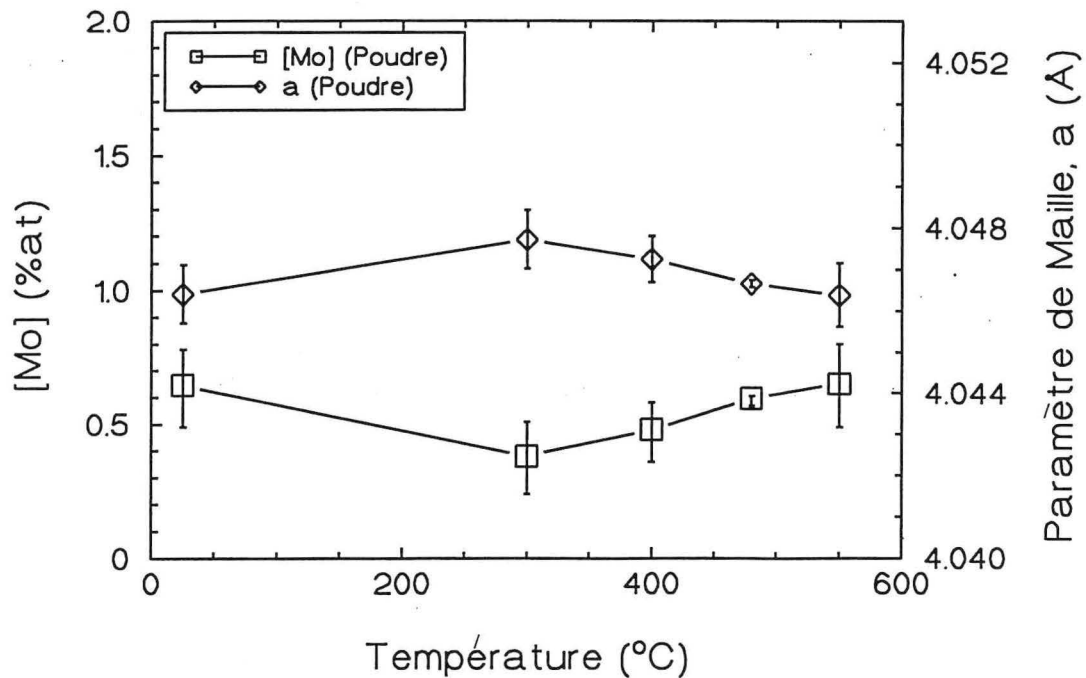


Figure 4.8 - Variation du paramètre de maille de la matrice, a , et de la concentration calculée correspondante de molybdène $[Mo]$ avec la température du traitement thermique de 100 heures.

IV.3 - CONDITIONS D'EXTRUSION

La solidification rapide conduisant à l'élaboration de produits minces ou finement divisés, il est nécessaire d'introduire une étape supplémentaire de consolidation. En métallurgie des poudres classique cette étape n'est pas pénalisante dans la mesure où on peut effectuer un frittage à haute température sur des pièces aux cotes finales. En revanche pour des poudres hors équilibre, il faut choisir une technique de mise en forme rapide et utilisable à température modérée. Nous avons choisi l'extrusion car cette technique présente l'avantage d'assurer une bonne cohésion inter-particulaire et parce que la déformation plastique intense détruit la couche d'oxyde et met en contact des surfaces fraîches.

IV.3.1 - Analyse mécanique du procédé

La figure 4.9 représente une coupe longitudinale de la filière ; u_e et u_s correspondent aux vitesses d'écoulement, $\varnothing_e$ et $\varnothing_s$ les diamètres du produit, respectivement à l'entrée et à la sortie de la filière. Le rapport d'extrusion $(\varnothing_e / \varnothing_s)^2$ vaut $(45 / 9)^2$. On considère généralement que les directions principales du tenseur des contraintes s'écartent assez peu des directions r , θ et φ définies à partir d'un repère centré en O : r correspond à OM , θ est défini figure M et φ

n'intervient pas du fait de la symétrie de révolution du problème. On peut montrer [Dalo, 1995] que le déviateur des contraintes s , seul responsable de la plastification est de la forme :

$$s = \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{3} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

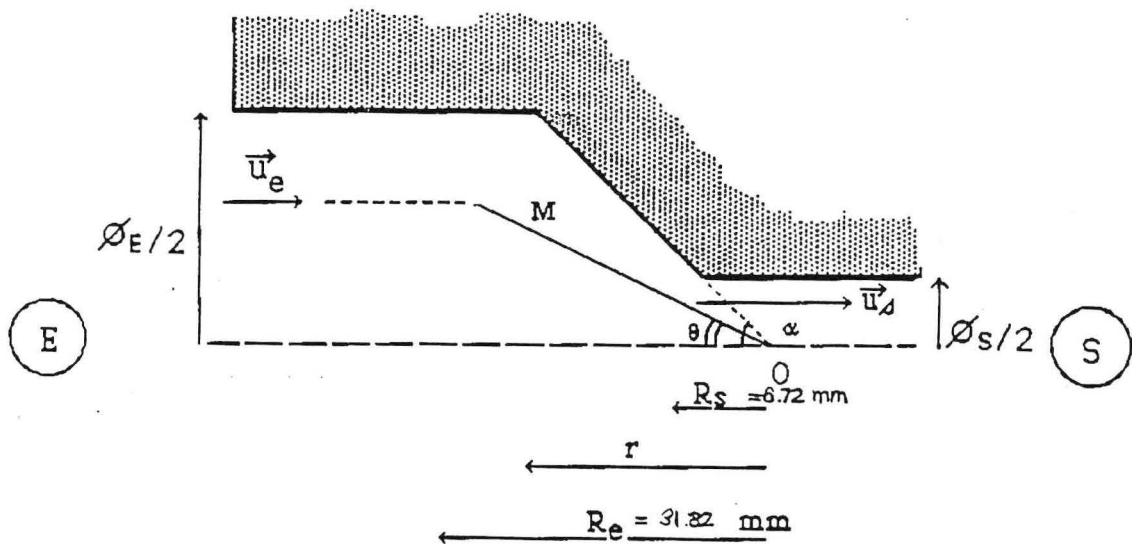


Figure 4.9 . Coupe schématique de la filière utilisée pour l'extrusion des poudres.

Physiquement les contraintes σ_{rr} et $\sigma_{\theta\theta}$ doivent correspondre à une compression donc être négatives. Le fait que chaque particule s'allonge au fur et à mesure qu'elle avance dans la filière permet de conclure que σ_{rr} doit être moins négatif que $\sigma_{\theta\theta}$. L'application du critère de Tresca donne :

$$\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} = + \sigma_0$$

La contrainte équivalente sous laquelle se déforme la particule vaut alors σ_0 , tout se passe comme si chaque particule était soumise à un essai de traction (en ignorant bien sûr les frottements inter-particulaires). Rappelons que la déformation se fait sous une contrainte hydrostatique importante $\sigma_{rr} / 3 + 2 \sigma_0$. En première approximation, chaque particule sphérique de rayon r_e se transforme en un ellipsoïde de petit axe r_s et de grand axe c ; r_e est relié à r_s par le rapport d'extrusion $(r_e / r_s)^2 = 25$; la condition de conservation du volume conduit à $c = 25 r_s$, c'est à dire compte tenu des granulométries utilisées à des particules de

1,25 à 2,5 mm de longueur. Ceci se traduit par l'observation d'une structure en bandes très marquée sur des sections longitudinales de barres (figure 4.10).

IV.3.2 - Modifications métallurgiques apportées par la mise en forme.

Le matériau consolidé est fortement texturé (voir figure 4.12) et présente une structure en bandes (figure 4.10) qui traduit le fait que la section de chaque particule diminue individuellement avec le même rapport que celui d'extrusion, c'est à dire qu'une particule de 100 μm de diamètre aura une longueur de 2,5 mm en sortie de filière ; au niveau microscopique cela se traduit par des grains allongés subdivisés en sous-grains de taille ~ micrométrique ainsi que l'on peut l'observer sur les micrographies 5.55 à 5.57, qui sont extraites des alliages quaternaires (voir chapitre 5) ; dans le cas du binaire ces sous-grains correspondent à une matrice $\alpha\text{-Al}$ sursaturée en molybdène, contenant une densité non négligeable de dislocations et quelques rares précipités (figure 4.14).

Ceci diffère complètement des résultats obtenus au laboratoire sur des alliages base magnésium [Daloze, 1995] pour lesquels la texture est fortement atténuée et où on observe une structure de grains équiaxes sans écrouissage notable, avec une matrice également sursaturée. Nous en concluons que l'extrusion ne permet pas la recristallisation de l'alliage Al-Mo, tout au plus permet-elle une restauration dynamique ; apparemment l'intense déformation plastique n'est pas suffisante pour accélérer la diffusion du molybdène et lui permettre de précipiter ; dans les alliages Mg-Zn-Al au contraire, la recristallisation est complète et dans la mesure où on détecte une sursaturation correspondant à celle attendue à la température d'extrusion on en déduit que la recristallisation s'est effectuée de façon dynamique dans la filière et a été suivie d'une trempe en sortie de filière.

Les différences de comportement entre nos alliages et les alliages de magnésium peuvent s'expliquer de la façon suivante : on admet généralement que lors de la mise en forme des métaux à forte énergie de faute d'empilement γ ($\sim 200 \text{ mJ/m}^2$ pour l'aluminium) la modification de la forme géométrique du grain métallurgique est accommodée par restauration dynamique d'une sous-structure [Kittilsen, 1992], grâce à la grande mobilité des dislocations favorisant les réarrangements par glissement dévié et limitant ainsi la densité d'énergie stockée : c'est ce qu'on observe sur les micrographies 5.55 à 5.57, l'allongement des grains est rendu possible par une fragmentation en sous-grains désorientés par les sous-joints résultant de la restauration dynamique. A l'inverse, la décroissance de γ , donc de la mobilité des dislocations modifie l'équilibre entre création et annihilation : l'énergie stockée augmente jusqu'à recristallisation, qui peut être dynamique.

IV.4 - CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUE DES ALLIAGES CONSOLIDES

IV.4.1 - Evolution des microstructures avec les traitements thermiques.

IV.4.1.1 - Textures

Comme signalé précédemment, chaque particule se déforme individuellement en accord avec le rapport d'extrusion, ce qui conduit à une structure de bandes du type de celle indiquée figure 4.10. Les différences de teneur en précipités d'une particule à l'autre signalées dans les poudres (figure 4.6) font ressortir les frontières entre anciennes particules.

La déformation produit une très forte texture de fibre, majoritairement du type $\langle 111 \rangle$ (alignement de ces directions selon l'axe d'extrusion) (figure 4.12) mais avec une légère texture secondaire $\langle 100 \rangle$. Les proportions relatives de ces deux textures dépendent de l'énergie de faute d'empilement : plus elle est importante et moins la texture secondaire est développée [Mondolfo II, 1979]. Compte tenu des remarques du chapitre précédent on comprend que cette texture doit être minoritaire ici. On ne sait pas en fait si cette texture secondaire dérive effectivement des changements d'orientation dus à la mise en forme ou si une quelconque recristallisation a pu intervenir.

La précipitation observée après maintien à haute température (figure 4.11) a été identifiée par diffraction de rayons-X : il s'agit de la phase $Al_{12}Mo$. Les précipités semblent localisés en chapelets alignés selon des directions parallèles à la direction d'extrusion ; ceci ne peut être justifié que si la précipitation est associée aux limites des particules de poudre : soit la partie externe des poudres est enrichie en molybdène, soit la précipitation se fait de façon différente en surface ou à coeur. Comme la structure cellulaire observée dans les poudres est plutôt uniforme on peut penser que la seconde hypothèse est la bonne et qu'il s'agit d'un problème de germination ; comme on le verra par la suite (§ IV.4.1.3), la mobilité des atomes de molybdène est très faible mais elle peut être fortement accélérée par la présence de dislocations : de la même façon que lors de l'extrusion d'un lopin on observe une déformation supérieure du matériau au contact outil-matière [Laue et al, 1981], on peut considérer que chaque particule élémentaire se comporte comme un mini-lingot et que donc sa déformation en surface est plus importante qu'à coeur ; ceci se traduit par une augmentation des densités de dislocations au voisinage des frontières entre particules, donc par une activation de la précipitation.

La bonne stabilité de la microstructure au cours des traitements thermiques explique le maintien de la texture de déformation après maintiens à haute température : on ne note pas de différences très sensibles sur les figures de pôles avant et après traitement (figures 4.12 et 4.13).

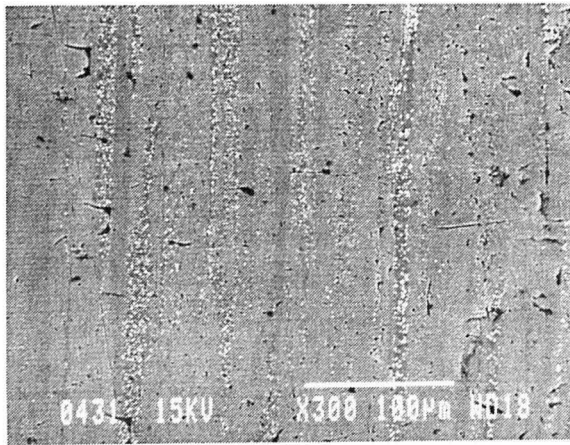


Figure 4.10 - Section longitudinale du matériau consolidé : l'allongement des particules favorise la formation d'une structure en bandes. Certaines particules contiennent des inclusions ou des précipités en faible proportion (MEB).

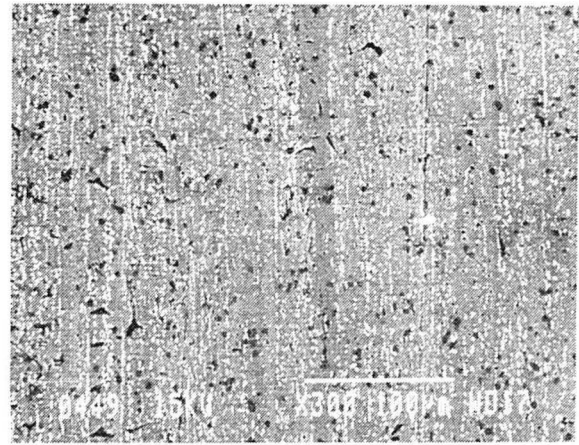


Figure 4.11 - Comme 4.10 mais après 100h de maintien à 550°C : il y a précipitation pendant le traitement thermique (MEB).

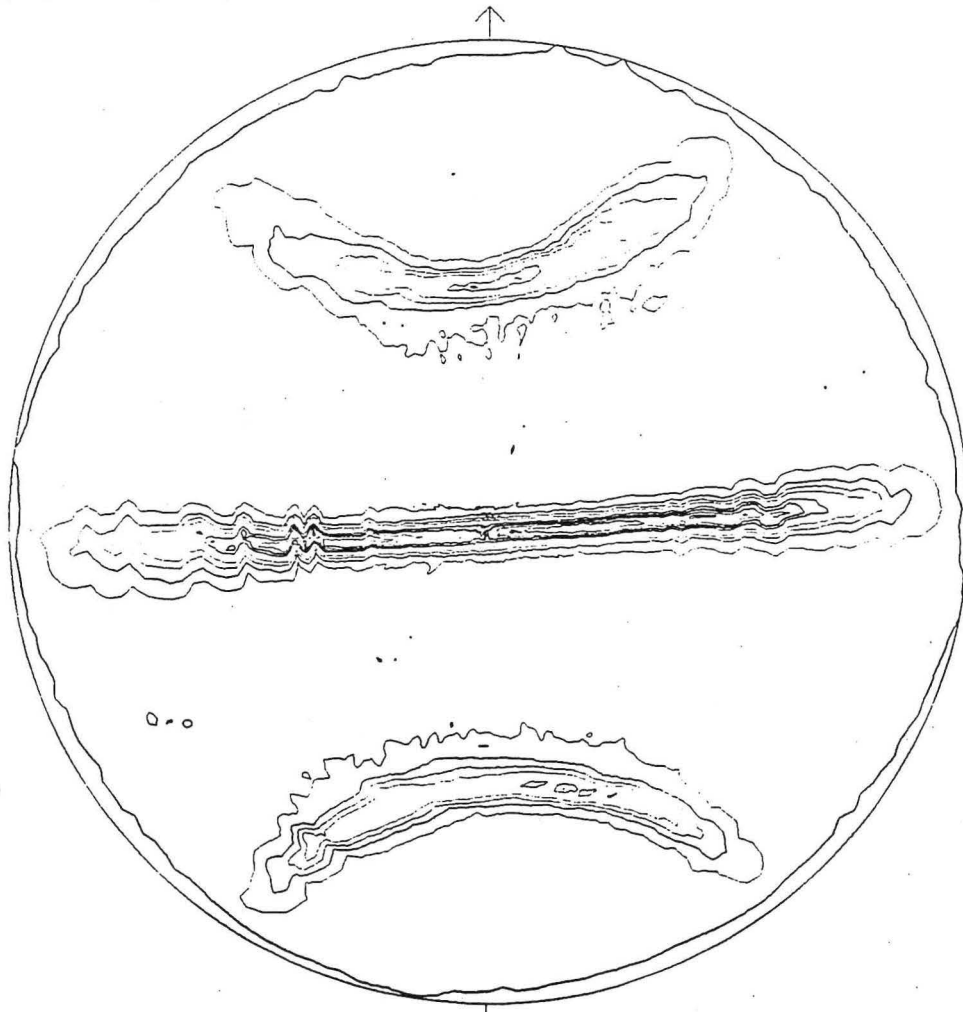


Figure 4.12 - Matériau brut d'extrusion : figure de pôle 220 montrant une texture de fibre $\langle 111 \rangle$ avec une composante secondaire $\langle 100 \rangle$; dans le plan de projection (plan du cristal), la direction d'extrusion est repérée par la flèche.

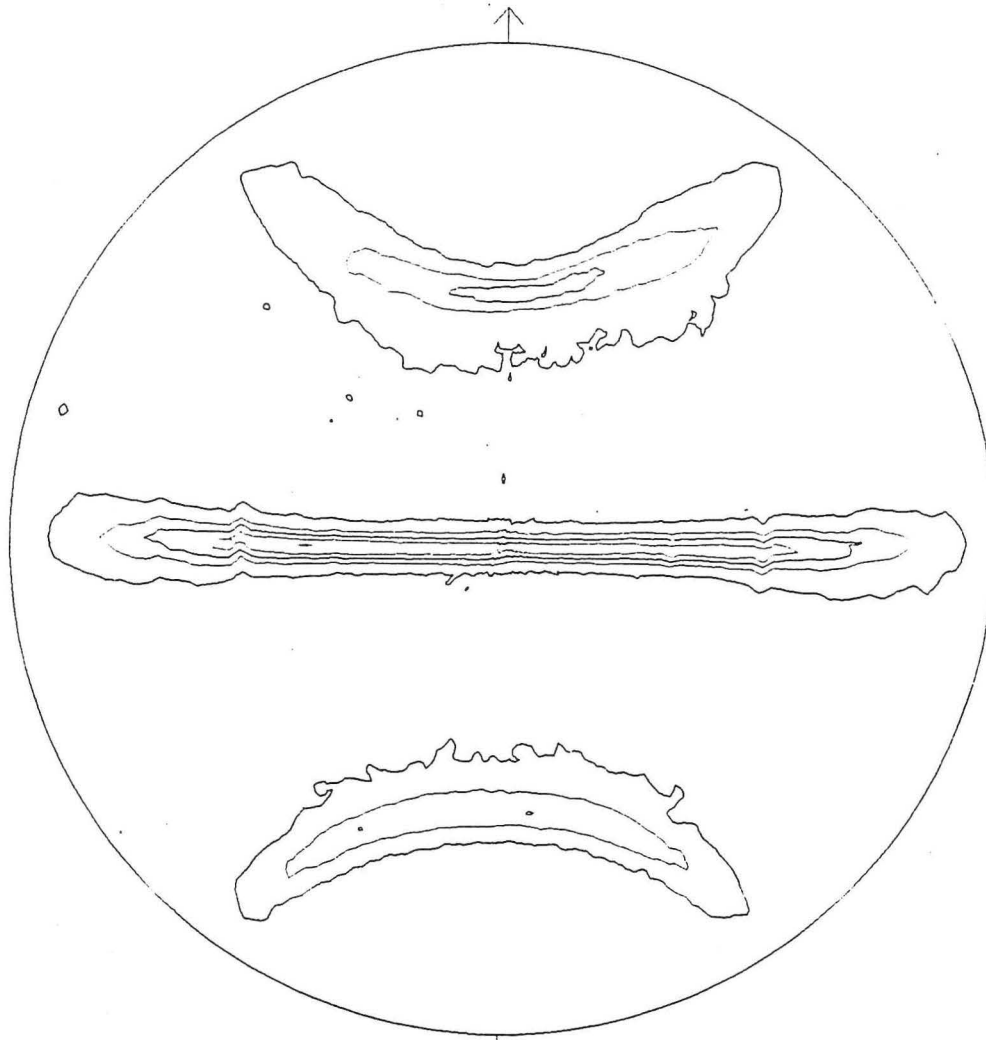


Figure 4.13 - Comme 4.12 mais après maintien du matériau pendant 100 heures à 550°C.

IV.4.1.2 - Phases précipitées

La microstructure du matériau brut de consolidation, telle que l'on peut l'observer par MET (figure 4.14) est constituée d'une solution solide relativement écrouie contenant quelques rares précipités (fins dans la matrice et plus grossiers dans les joints de grain). Les diffractogrammes de rayons -X soulignent surtout la présence de la matrice α -Al mais on devine un ou deux pics de faible intensité de la phase Al_{12}Mo ; on identifie parfois par MET certains précipités intergranulaires de la phase Al_5Mo (figure 4.15) ; cette précipitation n'est probablement que secondaire dans la mesure où elle n'est pas détectée par DRX. En revanche il semble raisonnable d'attribuer la précipitation fine intergranulaire à l'intermétallique Al_{12}Mo .

Un traitement thermique de 100 heures à 300°C ne modifie pas la taille moyenne du grain mais induit une réduction de la densité de dislocations : cette restauration traduit l'élimination de l'écrouissage résiduel laissé par l'opération de mise en forme (figure 4.16). De

même ce traitement thermique n'augmente pas la fraction volumique de précipités (figure 4.17). Quand la température de traitement est relevée à 480°C, si la taille de grain ne change toujours pas de façon significative (figure 4.18) on observe en revanche une intensification de la précipitation de la phase $Al_{12}Mo$, très fine, dans la matrice comme dans les joints de grains (figure 4.19). Enfin, après 100 heures à une température encore supérieure (550°C) on note la coalescence des précipités intragranulaires (figure 4.20) et un renforcement de la précipitation intergranulaire (figure 4.21).

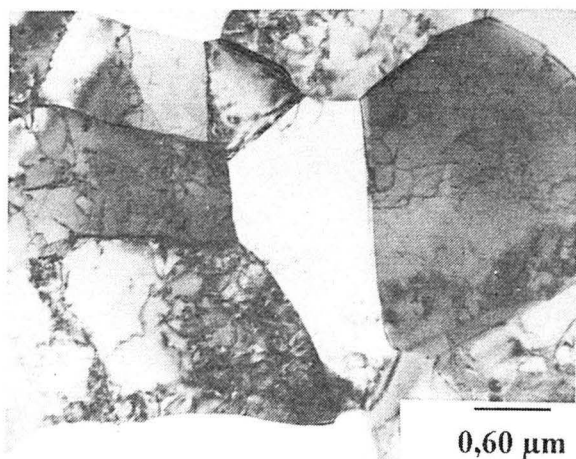


Figure 4.14 - Observation par MET de l'écroissage résiduel du matériau brut d'extrusion .

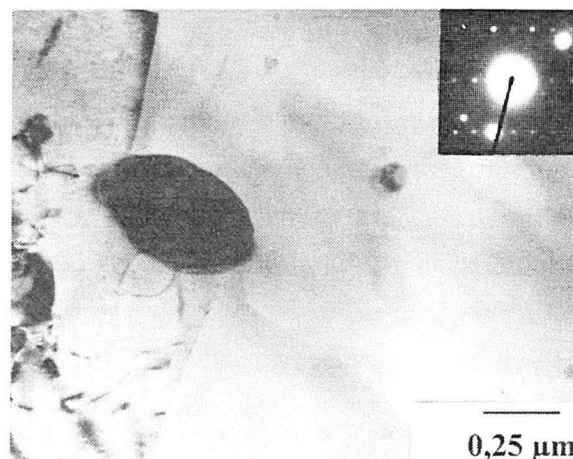


Figure 4.15 - Mise en évidence par MET de la phase Al_5Mo . dans un joint de grain. Coupe $(\bar{2}20)$.

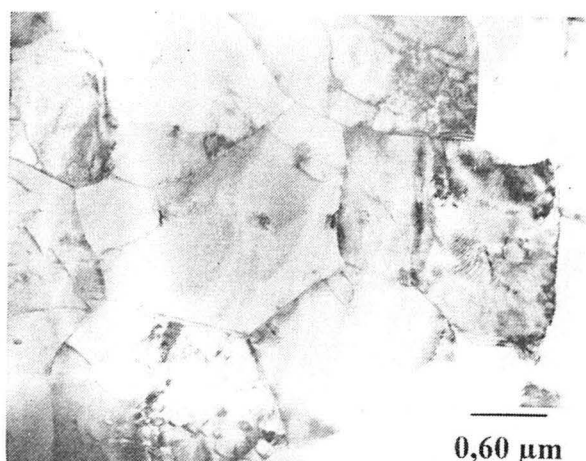


Figure 4.16 - Observation par MET de la restauration de la microstructure après un maintien de 100 h à 300°C (à comparer à la figure 4.14) .



Figure 4.17 - Un maintien de 100 h à 300°C ne modifie pas apparemment la fraction volumique de précipités.

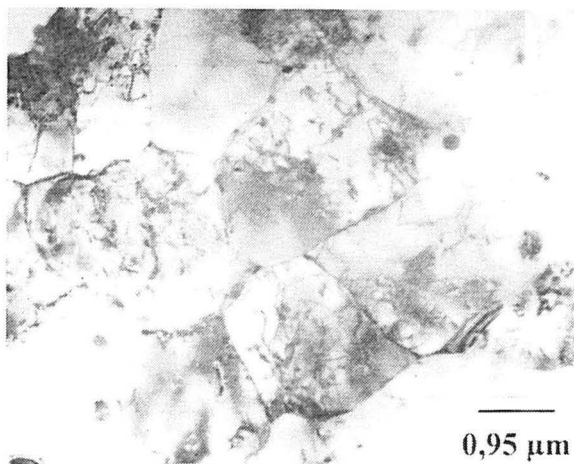


Figure 4.18 - Matériau revenu 100 h à 480°C : zone à faible densité de précipités. La taille moyenne du grain est de 2 μm.

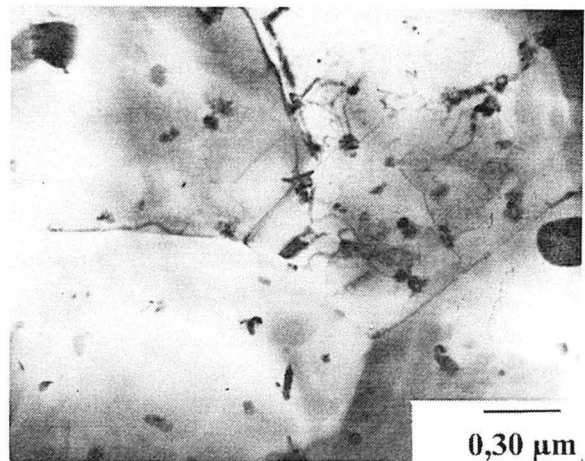


Figure 4.19 - Matériau revenu 100 h à 480°C : on note une précipitation intense de $Al_{12}Mo$ dans la matrice et aux joints.

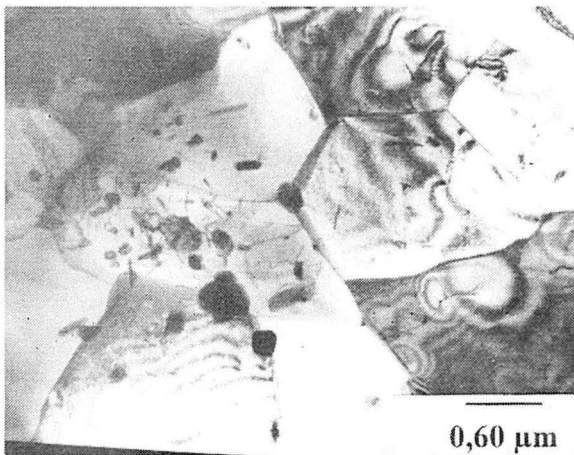


Figure 4.20 - Après 100 h à 550°C on peut noter la coalescence des précipités intragranulaires. (MET).

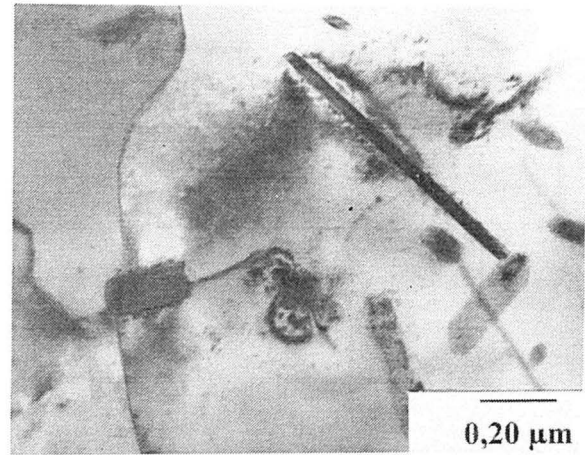


Figure 4.21 - La phase $Al_{12}Mo$ précipite sur le joint de grain après 100 h de maintien à 550°C. (MET).

Le tableau 4.II indique les positions des pics de la seconde phase détectée après 100 h de maintien à une température supérieure ou égale à 400°C ; l'évolution de la précipitation de $Al_{12}Mo$ avec la température de traitement peut être évaluée à partir des intensités sous les pics.

	[Walford, 1964]		400°C/100h	480°C/100h	550°C/100h
Pics Al ₁₂ Mo	I/I ₀	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
110	100	5,361	5,3111	5,3288	5,3468
200	7	3,791	n.d.	n.d.	3,7777
211	33	3,095	n.d.	3,0976	3,0901
310	86	2,397	2,3905	2,3922	2,3943
222	38	2,189	2,1872	2,1846	2,1863
400	11	1,8954	1,8936	1,8930	1,8927
330	6	1,7870	n.d.	n.d.	1,7849
422	9	1,5476	n.d.	1,5447	1,5462
510	13	1,4868	n.d.	1,4856	1,4856
521	2	1,3842	n.d.	n.d.	1,3829
530	13	1,3002	1,2988	1,2993	1,2991
442	6	1,2636	n.d.	1,2626	1,2631
532	15	1,2299	1,2287	n.d.	1,2287
a moyen (Å)		7,581	7,56 ± 0,03	7,57 ± 0,01	7,57 ± 0,01

Tableau 4.II - Identification de la phase Al₁₂Mo dans les matériaux consolidés après 100 h de précipitation à 400, 480 et 550°C. Mesure du paramètre de maille moyen a . (n.d. = non détecté, le pic de diffraction ne sort pas du fond continu).

IV.4.1.3 Solution solide α -Al

L'augmentation du paramètre de maille de la matrice pour des températures de maintien supérieures à 400°C traduit la diminution de la concentration en molybdène amenant à la précipitation de la phase Al₁₂Mo (figure 4.22). La variation de la concentration, [Mo], a été calculée de la même façon que pour les poudres (section IV.2). Contrairement à la poudre où on retient encore du Mo en sursaturation même après 100 heures à 550°C, la précipitation est complète à la même température dans le matériau consolidé ; on peut penser que la présence de dislocations introduites par le procédé de consolidation (sous forme de sous-joints, figure 4.23, ou de façon intragranulaire, figure 4.24) joue un rôle important dans la cinétique de précipitation du Al₁₂Mo. Les cinétiques de diffusion du molybdène dans l'aluminium ont été étudiées par Chang et al [I et III, 1988]. Les résultats obtenus (un coefficient pre-exponentiel D₀ de 0,28 cm²/s et une énergie d'activation de 2,3 eV) diffèrent de ceux proposés antérieurement par Paul et al [1967] et Hawk et al [1988] (D₀ = 10⁻⁹ cm²/s et 0,56 eV). La

valeur absolue des coefficients de diffusion mesuré dans un même domaine de température (entre 350 et 650°C) est sensiblement plus élevée pour ces derniers auteurs : l'explication proposée attribue cette forte valeur à une diffusion le long du coeur des dislocations dont l'origine dans le matériau n'est pas précisée. En utilisant les valeurs précédentes, on calcule un libre parcours moyen $\sqrt{Dt}$ du molybdène après 100 h à 480°C, de 7 nm dans l'hypothèse d'une diffusion en volume contre 2 à 4 μm dans l'hypothèse d'une diffusion assistée par les dislocations. Dans notre cas, la densité de dislocations qui résulte de la mise en forme pourrait rendre compte de la moins bonne stabilité thermique (toute relative) de la solution solide sursaturée dans le matériau consolidé par rapport à la poudre, même si la restauration partielle de la sous-structure dès 300°C (§IV.4.1.2) ne devrait pas faciliter la précipitation : en effet on note la présence fréquente de dislocations accrochées aux précipités ce qui devrait accélérer la déplétion en molybdène des zones avoisinantes. Selon Chang et al [II, 1988] ces dislocations pourrait être émises à partir de l'interface matrice / précipité afin de compenser les modifications de désaccord de maille résultant de l'appauvrissement de la solution solide tout en maintenant une cohérence partielle de l'interface : on s'attend à ce que le taux d'émission dépende du niveau de sursaturation atteint dans la matrice (Logan et al, 1989 et Guest et al I, 1986)].

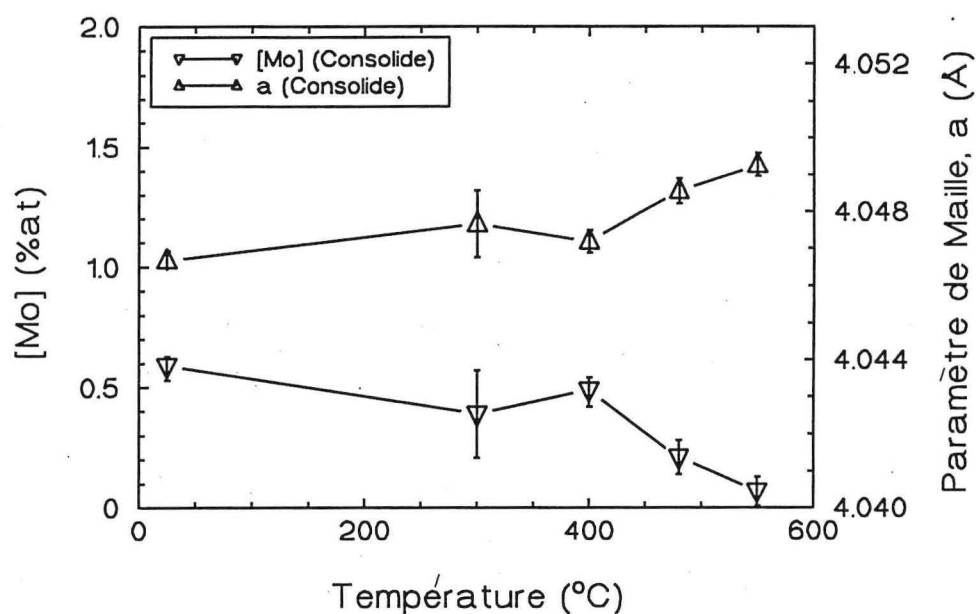


Figure 4.22 - Evolution du paramètre de maille de la matrice, a , mesuré par DRX, traduites en variations de la concentration en molybdène, $[Mo]$, avec la température de traitement thermique.

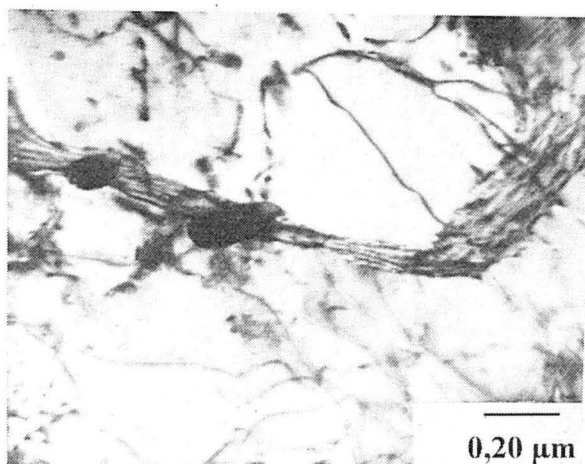


Figure 4.23 - Précipitation fine d' Al_{12}Mo dans un sous-joint de grain après $480^\circ\text{C}/100\text{h}$.

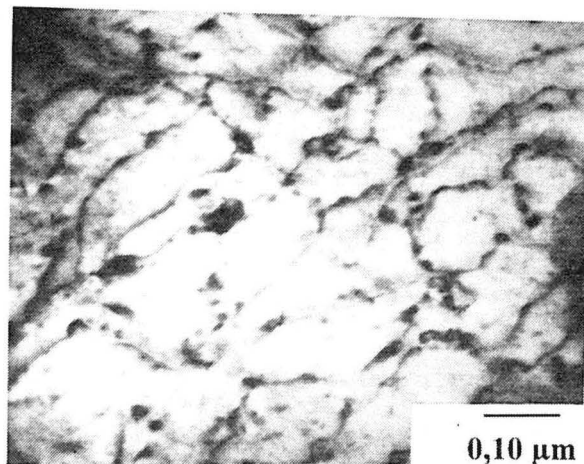


Figure 4.24 Précipitation fine intragranulaire de la phase Al_{12}Mo après $480^\circ\text{C}/100\text{h}$.

IV.4.2 - Evolution des propriétés mécaniques avec les traitements thermiques.

IV.4.2.1 - Résultats.

La fraction volumique visée (10%) de phase Al_{12}Mo doit être réduite car l'analyse chimique indique une teneur en molybdène de $0,6\% \pm 0,1\%$ (au lieu de 0,8). Ainsi que mentionné auparavant, la précipitation de Al_{12}Mo est négligeable dans la matériau brut de consolidation. La masse volumique mesurée de l'alliage, $2,75 \text{ g/cm}^3$ (table 4.III) est en bon accord avec celle calculée ($2,7475 \text{ g/cm}^3$) sur la base d'une solution solide sursaturée contenant environ 0,6 % at de molybdène, en négligeant donc la fraction volumique précipitée. Le module d'Young mesuré par la méthode dynamique et les propriétés en traction à la température ambiante sont aussi présentés dans le tableau 4.III.

Alliage (at%)	Al-0,6Mo
Masse volumique (g.cm^{-3})	2,75
Module d'Young (GPa)	74
Limite d'élasticité (MPa)	161
Résistance mécanique (MPa)	305
Allongement à rupture (%)	21

Tableau 4.III - Composition, masse volumique et propriétés en traction de l'alliage Al-0,8Mo brut d'extrusion.

La figure 4.25 ci-dessous présente les résultats des propriétés en traction, mesurés à 20°C , en fonction des traitements thermiques préalables.

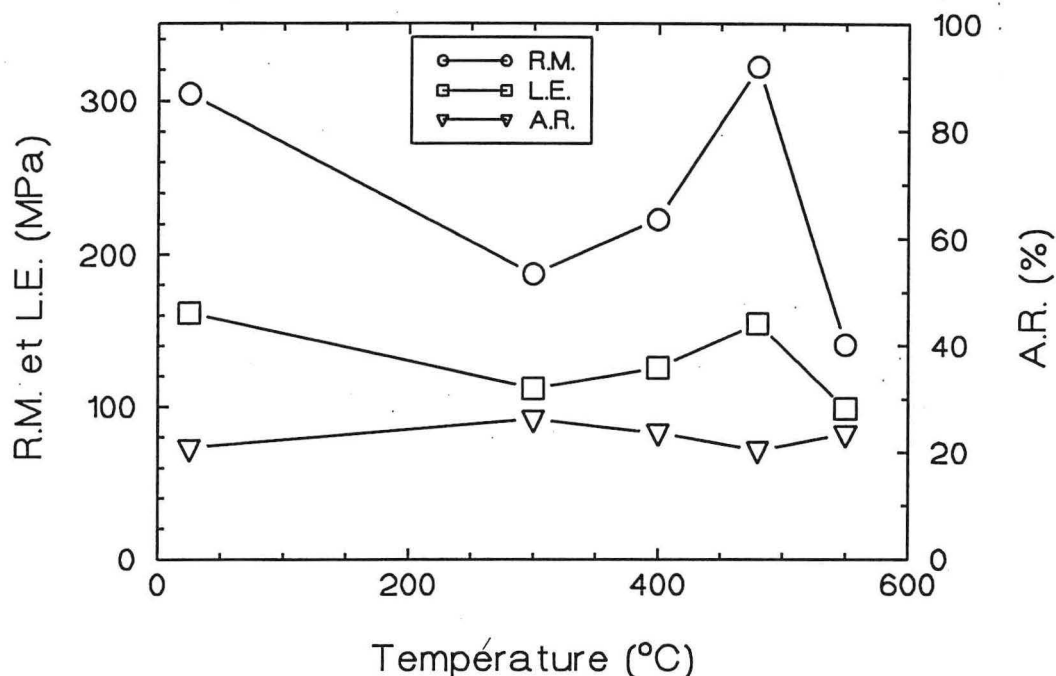


Figure 4.25 - Variation des propriétés mécaniques mesurées à 20°C (limite d'élasticité (L.E.), résistance mécanique (R.M.) et allongement à rupture (A.R.)) après maintien de 100 h à différentes températures. Chaque point est la moyenne de deux essais : l'écart type est de l'ordre de : ± 3 MPa pour L.E. , ± 6 MPa pour R.M. et ± 2 % pour A.R.

IV.4.2.2 - Discussion

Pour expliquer le niveau et l'évolution de la limite d'élasticité des alliages binaires, on fera l'hypothèse que les différents effets durcissants sont additifs. On considérera donc différents obstacles au mouvement des dislocations, à savoir le frottement du réseau, les impuretés en solution solide, les précipités, les joints de grain ; enfin on précisera l'effet de la texture sur le niveau des propriétés mécaniques atteintes.

La valeur du coefficient de Hall et Petch (1) dans l'aluminium pur variant de 0,05 à 0,14 MPa $\sqrt{m}$ [Al Haïdary, 1983] toute prédiction pour les alliages apparaît délicate. Toutefois les résultats des expériences conduites au laboratoire sur des alliages élaborés et traités dans des conditions voisines [Zaïdi, 1991 et Ziani, 1992] convergent vers une valeur cohérente de 0,09 MPa $\sqrt{m}$. La stabilité de la taille de grain avec les traitements thermiques permet de considérer comme constante la contribution des joints de grains quelle que soit la température, soit ~ 64 MPa pour un grain de $\sim 2 \mu m$.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

Le terme σ_0 présenté ci-dessus correspond à la contribution intragranulaire, il inclut en particulier le frottement de réseau et l'effet de texture. Compte tenu de la cristallographie CFC

de la matrice la première contribution peut être négligée. Après traitement à 550°C la seule contribution au durcissement qui demeure opérante étant celle des joints, σ_0 peut être évalué à $\sim (99 - 64)$ soit 35 MPa. Cette valeur est cohérente avec les 60 MPa estimés par Zaïdi [1991] et Ziani [1992] : la comparaison entre un matériau à gros grains (obtenu par extrusion d'un lingot) et un matériau à grain fin (extrusion de poudres) leur a permis de séparer la contribution des joints de l'effet de texture quand les fractions volumiques sont identiques ; si l'effet de texture est moins marqué ici c'est parce que la déformation de la matrice est moins intense que dans leurs expériences (la fraction volumique de phase non déformable dépassait 30 %). Enfin, comme la texture n'évolue quasiment pas, on peut considérer sa contribution (~ 35 MPa) comme constante quelle que soit la température.

La diminution de la limite d'élasticité entre 20 et 300°C (162 - 112 MPa soit 50 MPa) peut s'expliquer par la restauration de la structure résiduelle de déformation de filage dans la mesure où la précipitation du molybdène n'est pas encore mise en évidence (comme l'indique la figure 4.22). Dans ces conditions, la contribution du molybdène en solution à la limite d'élasticité à 20°C est évaluée de façon indirecte à 13 MPa. Le durcissement de solution solide peut-être prévu à partir des équations de Cottrell (2) [King, 1966] ou de Fleischer (3) [1961]; la relation (3) prenant en compte à la fois l'effet de taille et de module sera préférée à la relation (2) :

$$\sigma \approx 2,5\mu\delta^{1/2}c \quad \text{avec } \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \text{ et } \delta = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \quad (2)$$

$$\tau_c \approx \frac{\mu |\eta' - \alpha\delta|^{1/2} c^{1/2}}{700} \quad (3)$$

$$\text{avec } \eta = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial c} \approx \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial c}, \quad 3 \leq \alpha \leq 10 \quad \text{et} \quad \eta' = \frac{\eta}{(1+0,5|\eta|)}$$

La variation relative δ du paramètre de maille avec la teneur de molybdène en solution solide est connue [Varich, 1963 et Polesya, 1970] et vaut -0.116. En revanche, la variation du module d'Young est plus difficile à atteindre dans la mesure où il faut préalablement définir celui du matériau pur mais texturé ; les données de la littérature [Dudzinski, 1952] indiquent des variations par % d'élément additionné (molybdène, chrome, etc) mais les éléments se trouvent sous la forme d'intermétalliques. Zaïdi [1991] a mesuré l'évolution des modules d'Young d'alliages Al-Cr-Mn élaborés dans les mêmes conditions que les nôtres, en fonction de la fraction volumique de phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ précipitée, sachant que la solubilité des éléments dans la matrice peut être négligée ; dans ces conditions, l'extrapolation du module d'Young pour une fraction volumique nulle conduit à une valeur de $74,5 \pm 1$ GPa, valeur qui devrait rendre compte de la matrice pure mais texturée ; sachant que le module E_{111} vaut 77,4 GPa et que le module E_{100} vaut 64,1 GPa [Nye, 1961] une estimation grossière par une loi de mélange conduit à une proportion de cristaux orientés selon $\langle 111 \rangle$ de 78%, valeur raisonnable

d'après l'étude des textures [Mondolfo II, 1979]. La valeur mesurée ici, 74,2 GPa, ne peut pas être distinguée de la valeur extrapolée pour le matériau pur texturé : si on suppose que 0,6 % at de molybdène induisent une variation du module d'Young de 1 GPa, égale à l'incertitude sur la détermination, ceci se traduit par un facteur η de 1,3, soit un τ_c de ~ 5 MPa (on a pris pour α une valeur moyenne de 6) : pour un plan {111} incliné de 54° et une direction de glissement inclinée à 45° par rapport à l'axe d'extrusion, on obtient un facteur de Schmid de 0,4, ce qui correspond à une contrainte de traction de ~ 12 MPa, donc du même ordre que la valeur déduite indirectement. On peut donc conclure que le durcissement de solution solide est modeste, essentiellement à cause de la faible concentration en éléments.

La contribution de la deuxième phase peut être évaluée à partir de la relation d'Orowan (4) : à 480°C la taille moyenne des précipités est de l'ordre de 50 nm (figure 4.24) ; la fraction volumique déduite de la mesure de paramètre de la solution solide est d'environ 5% ; dans ces conditions le durcissement obtenu est évalué à 47 MPa et il compense l'adoucissement lié à la réduction des effets d'écrouissage et de solution solide. Le tableau 4.IV rassemble les différentes contributions à la limite d'élasticité du matériau.

$$\sigma \approx \frac{\mu b f_v^{1/3}}{d} \quad (4)$$

Condition	L.E. (MPa)	Texture (MPa)	Taille de Grain (MPa)	Solution Solide (MPa)	Précipités (MPa)	Ecrouissage (MPa)
STT	162	35	64	20	*	43
300°C	112	35	64	15	*	*
400°C	125	35	64	14	12	*
480°C	155	35	64	9	47	*
550°C	99	35	64	*	*	*

Tableau 4.IV - Contribution des divers mécanismes durcissants à la limite d'élasticité (LE).

La résistance mécanique évolue globalement comme la limite d'élasticité : dans l'état brut ou à 480°C , plus les obstacles sont nombreux et forts, et plus l'écrouissage qui résulte de la déformation est important. Le fait que l'évolution du coefficient d'écrouissage n (tableau 4.V) (défini par une loi de comportement du type $\sigma = k\epsilon^n$ et mesuré sur les courbes $\ln(\sigma) = f(\ln(\epsilon))$, figures 4.26 et 27)) varie comme la limite d'élasticité traduit la même réalité : plus les obstacles sont nombreux et plus les dislocations se multiplient, l'écrouissage augmente, la poursuite de la déformation impose alors une augmentation de la résistance mécanique. La contrepartie est que la déformation à striction diminue quand la résistance augmente. De manière générale elle évolue de façon opposée à cette dernière : elle est maximale pour 300°C

là où il n'y a pas de précipitation notable et où l'écrouissage résiduel a été éliminé ; à 550°C l'efficacité des obstacles a diminué, le libre parcours moyen des dislocations a augmenté donc l'allongement à rupture aussi. Les niveaux de ductilité restent toujours de l'ordre de 20%.

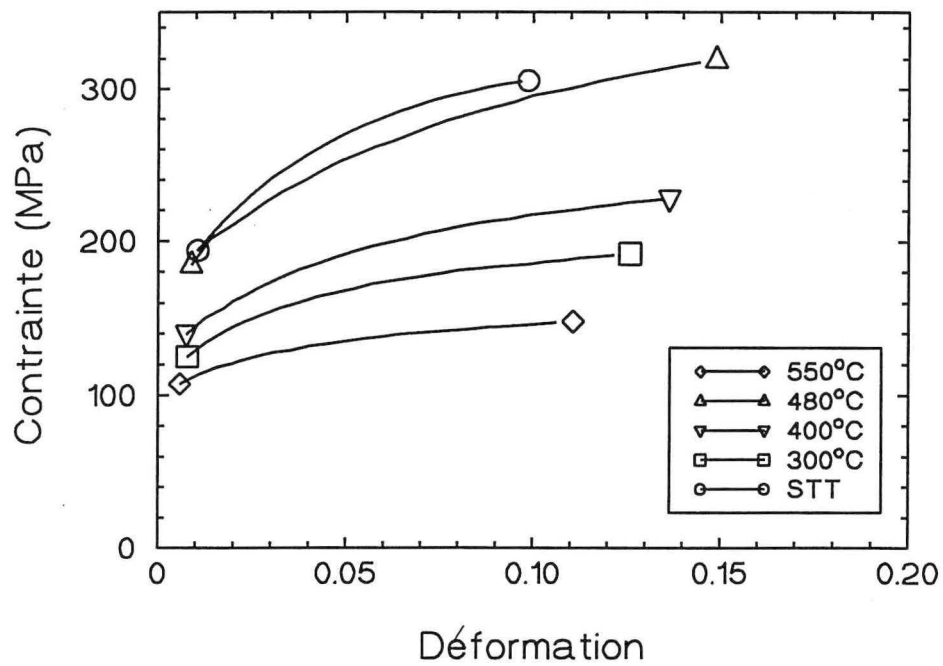


Figure 4.26 - Courbes rationnelles contrainte / déformation jusqu'à la striction.

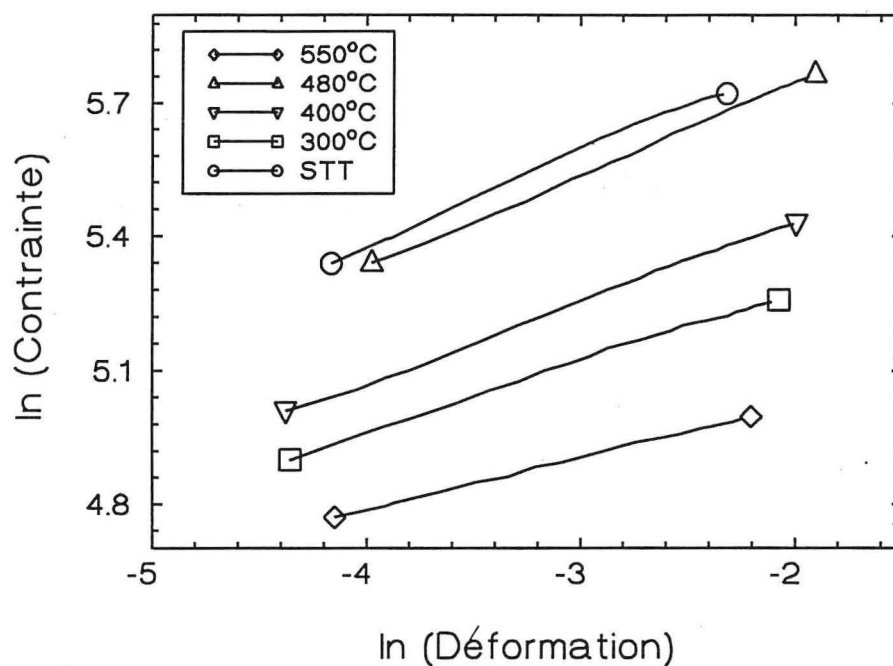


Figure 4.27 - Courbes $\ln(\text{Contrainte}) / \ln(\text{Déformation})$: le coefficient d'écrouissage correspond à la pente $n = (\partial \ln \sigma / \partial \ln \epsilon)_{\dot{\epsilon}}$.

Condition	n	k (MPa)
brut	0,21	505
300°C	0,15	270
400°C	0,18	330
480°C	0,20	480
550°C	0,12	190

Tableau 4.V - Variations du coefficient d'érouissage n et du coefficient de résistance k avec les traitements thermiques.

IV.4.2.3 Fractographie.

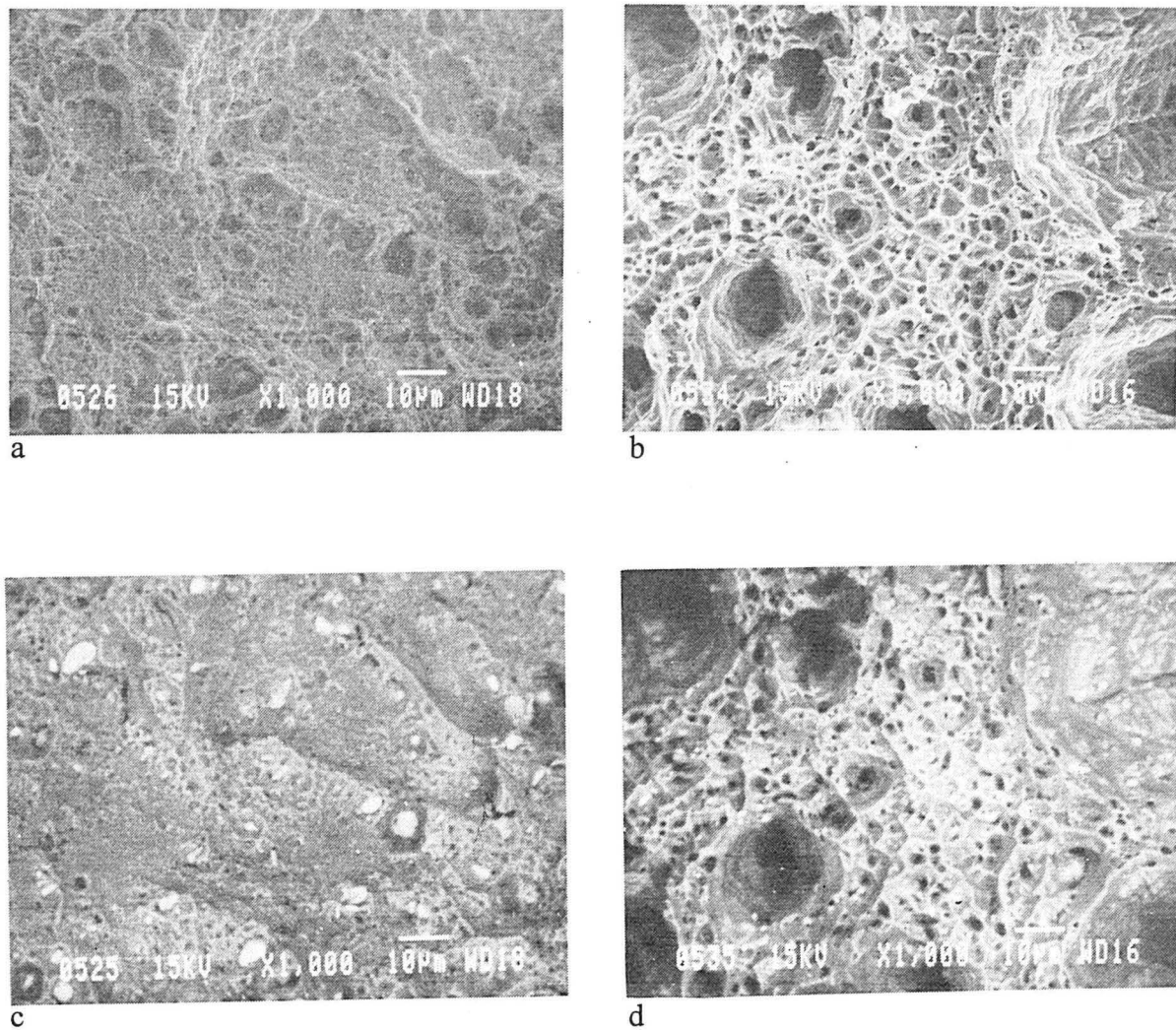


Figure 4.28 - Faciès de rupture d'échantillon bruts (à gauche(a et c)) et traités 100 h à 550°C (à droite (b et d)). Les observations en contraste de composition (en bas c et d) soulignent la différence de précipitation entre le matériau brut ou traité.

L'examen des faciès de rupture (figure 4.28.a et b) indique une rupture pleinement ductile, avec des décohésions sur les inclusions que le matériau soit brut ou traité et des cupules. L'examen en contraste d'électrons rétrodiffusés (figure 4.28.c et d) montre que ces dernières sont de taille bien supérieure dans le matériau traité et qu'elles s'amorcent sur les précipités $Al_{12}Mo$ formés pendant le maintien à 550°C.

IV.4.2.4 Microdureté.

La figure 4.29 montre que contrairement aux résultats de traction, la variation de microdureté est faible d'un bout à l'autre du domaine de température exploré : nous pensons qu'il s'agit là d'un problème de sensibilité à la charge. Pour vérifier cette hypothèse, la charge appliquée a été réduite : ceci s'est traduit par un accroissement de la dispersion expérimentale, l'écart type passant de 1,3 pour 100g à 1,8 pour 50g et 2,1 pour 25g. Même si les variations sont presque du même ordre, la variation moyenne de dureté mesurée se rapproche de celle observée sur la limite d'élasticité (un creux aux alentours de 300°C, une remontée, puis une nouvelle chute à 550°C. La mesure de microdureté est en principe représentative de la limite d'élasticité du matériau ; lorsque celui ci est très écrouissable on observe une divergence par rapport à la loi de Meyer qui traduit le freinage de l'indenteur lié à l'écrouissage ; pour cette raison il est préférable de limiter la déformation en travaillant sous plus faible charge, si la dispersion des mesures le permet.

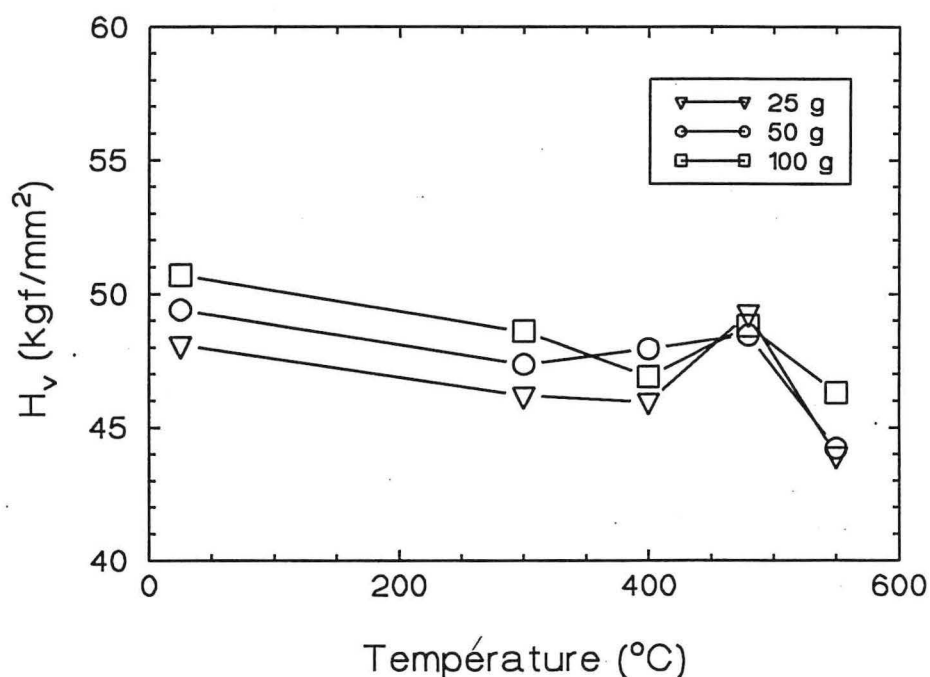


Figure 4.29 - Variation de la microdureté Vickers après 100 h de maintien à différentes températures.

IV.5 - CONCLUSIONS

La présence de molybdène induit un effet durcisseur direct (en solution solide ou sous forme précipitée) dont l'amplitude est limitée par sa faible solubilité dans l'aluminium et indirect par son effet stabilisateur sur la structure de grains. Cet alliage possédant un potentiel important de résistance mécanique, il peut présenter des caractéristiques mécaniques intéressantes, ~ 220 MPa, soit dans l'état écroui après 2% d'allongement, avec une réserve de ductilité de 8%, soit au pic de dureté avec une réserve de 12% et une excellente stabilité thermique. Le molybdène pourrait être associé à d'autres éléments pour bénéficier d'autres mécanismes durcissants.

CHAPITRE V

ALLIAGES AL-FE-MO-SI

V - ALLIAGES Al-Fe-Mo-Si

V.1 - INTRODUCTION

Pour évaluer l'influence relative de chaque phase précipitée dans les alliages quaternaires, cinq compositions chimiques ont été fixées qui ont en commun d'aboutir à une fraction volumique théorique totale de 20% de siliciure et d' Al_{12}Mo . La nomenclature choisie pour les désigner est définie tableau 5.I. Les alliages 2015/1, 2010/1 et 205/1 ont une composition telle que seul le siliciure $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Mo})_3\text{Si}$ précipite ; les sites de fer sont partiellement occupés par des atomes de molybdène, respectivement dans les rapports 15 fer pour 1 molybdène, 10 pour 1 et 5 pour 1 ; ces compositions devraient permettre d'étudier l'influence du rapport Fe/Mo sur la stabilité thermique du siliciure. Dans les alliages 205/1, 165/1 et 125/1 la fraction volumique potentielle de phase Al_{12}Mo est respectivement de 0, 4 et 8 % grâce à l'introduction de molybdène en excès : de cette façon on pourra étudier l'influence sur les propriétés mécaniques du molybdène en solution solide (essais à l'ambiante, essais en température pour évaluer le vieillissement dynamique) ou précipité après maintien à haute température. Enfin on vérifiera si le molybdène a bien l'effet inhibiteur observé par Vasudevan et al (1987) sur la transformation des siliciures en la phase d'équilibre fragilisante Al_3Fe .

Nomenclature	Composition chimique théorique (% at)	Fraction volumique théorique de siliciure (%)	Rapport Fe / Mo
2015/1	Al - 3,68 Fe - 0,25 Mo - 1,31 Si	20	15/1
2010/1	Al - 3,57 Fe - 0,36 Mo - 1,31 Si	20	10/1
205/1	Al - 3,27 Fe - 0,66 Mo - 1,31 Si	20	5/1
165/1	Al - 2,50 Fe - 0,80 Mo - 1,00 Si	16	5/1
125/1	Al - 1,99 Fe - 0,99 Mo - 0,85 Si	12	5/1

Tableau 5.I - Nomenclature, composition chimique des alliages et fraction volumique de siliciure. Le rapport théorique Fe / Mo indiqué ne concerne que le siliciure.

V.1 - PHASES ATTENDUES

Après une brève description des systèmes binaires Al-Fe et Al-Si (le système Al-Mo a déjà été présenté dans le chapitre précédent) on présentera le système ternaire Al-Fe-Si puis

on donnera quelques éléments sur le composé quaternaire Al-Fe-MT-Si, où MT désigne un métal de transition.

V.1.1 - Systèmes binaire et ternaire.

Dans le binaire Al-Fe, du côté riche en aluminium, la phase intermétallique $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ apparaît par transformation eutectique à 928 K, figure 5.1. Cette phase peut se former directement à partir du liquide à 1420 K. Sa structure est monoclinique, de groupe spatial $C2/m$; les paramètres du réseau sont $a = 15,49 \text{ \AA}$, $b = 8,08 \text{ \AA}$, $c = 12,48 \text{ \AA}$ et $\beta = 107^\circ 48'$ [Black I et II, 1955 et Skjerpe, 1987] ; la cellule unitaire contient 102 atomes (24 de Fe et 78 d'Al) [Black I et II, 1955 et Skjerpe, 1987] et sa masse volumique est de $3,896 \text{ g/cm}^3$. Cette phase est parfois appelée Al_3Fe . Cette phase présente un intérêt pour ce travail dans la mesure où elle est un des produits de décomposition du siliciure AlFeMTSi après traitement thermique à haute température. Des phases métastables peuvent être détectées sous des vitesses de refroidissement plus élevées comme par exemple la phase orthorhombique Al_6Fe (groupe spatial mal défini, C_{cmm} , $C_{\text{cm}2_1}$ ou $C_{\text{c}2\text{m}}$) de paramètres $a = 6,464 \text{ \AA}$, $b = 7,440 \text{ \AA}$, $c = 8,779 \text{ \AA}$ [Walford, 1964] dont la masse volumique mesurée vaut $3,45 \text{ g/cm}^3$ pour une cellule unitaire de 28 atomes.

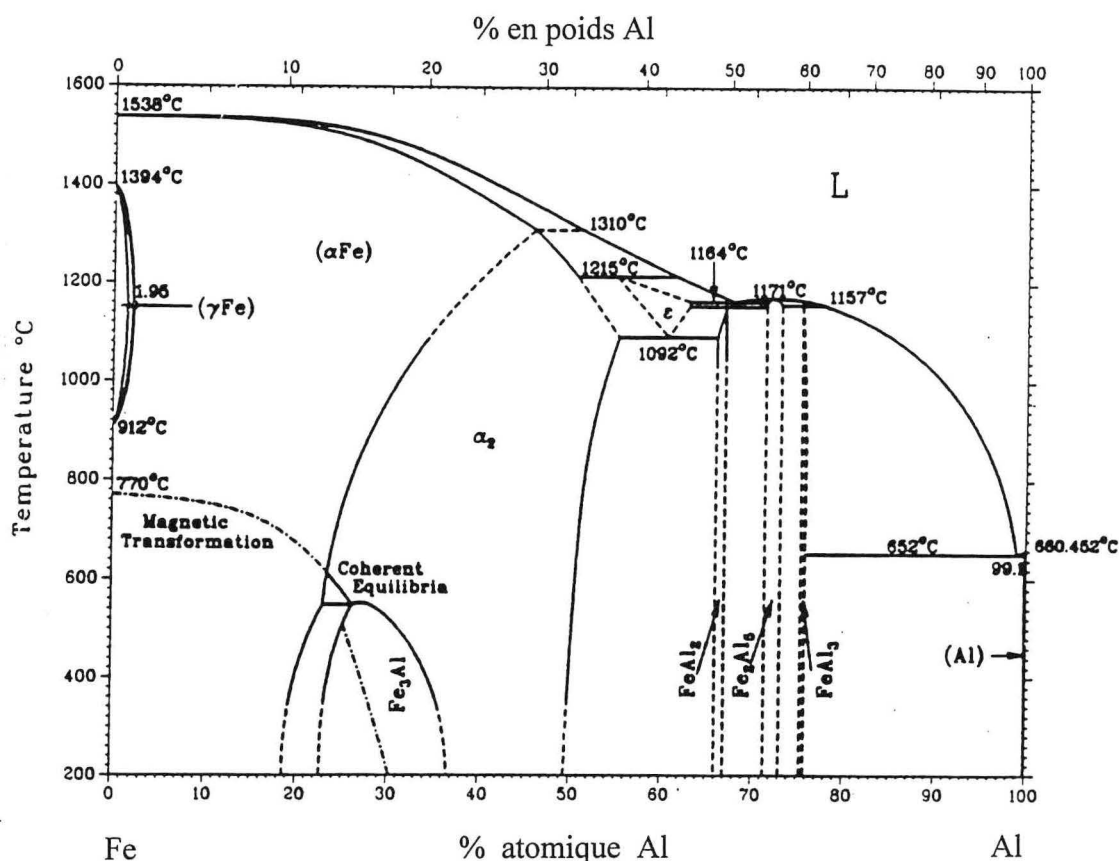
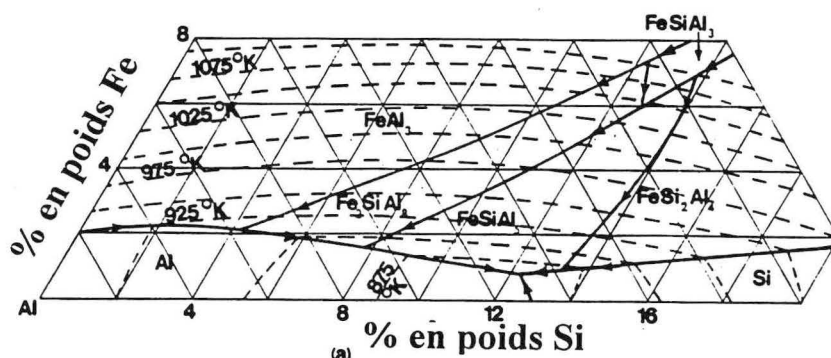


Figure 5.1 - Diagramme de phase Al-Fe [Massalki, 1986].

Le fer et le silicium étant les impuretés les plus communes dans l'aluminium, le diagramme Al-Fe-Si a été bien étudié ; on note quatre phases ternaires $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), Al_5FeSi (β), Al_4FeSi_2 (δ) et Al_3FeSi (γ) en équilibre avec la solution solide d'aluminium ; leurs caractéristiques sont données tableau 5.II ; la phase δ se forme surtout dans les alliages à teneur élevée en silicium, γ dans les alliages à teneurs en fer et silicium importantes [Munson, 1967 et Sun et al, 1967].

Phase	Structure et groupe spatial	Paramètres	Masse volumique (g/cm ³)	Référence
Al ₈ Fe ₂ Si (α)	hexagonale P6 ₃ /mmc	a = 12,3 et c = 26,2 Å	3,58	[Munson, 1967; Sun et al, 1967]
Al ₅ FeSi (β)	monoclinique	a = 6,12; c = 41,5 Å et α = 91°	3,3 - 3,35	[Munson, 1967; Sun et al, 1967]
Al ₄ FeSi ₂ (δ)	tetragonale	a = 6,12 et c = 9,48 Å	3,3 - 3,4	[Munson, 1967; Sun et al, 1967]
Al ₃ FeSi (γ)	monoclinique faces centrées C	a = 17,8; b = 10,25; c = 8,9 Å et β = 132°	*	[Munson, 1967; Sun et al, 1967]

Les figures 5.2.a et b représentent les domaines de chaque phase. Dans les alliages commerciaux les phases d'équilibre Al_3Fe , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) et Al_5FeSi (β), Al_4FeSi_2 (δ) et Al_3FeSi (γ) coexistant avec des phases métastables du type Al_6Fe , ou avec du silicium en sursaturation, une situation semblable pourrait se réaliser dans nos expériences.



61

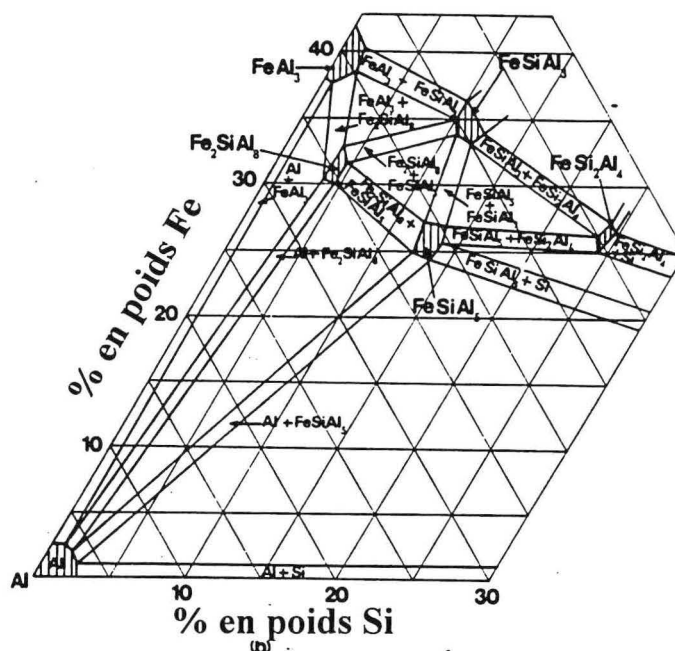


Figure 5.2.b - Distribution de phases dans l'état solide, système Al-Fe-Si.

V.1.2 - Le siliciure cubique

La précipitation d'une phase ternaire cubique d'équilibre, suggérée par Phragmén [1950] et Armand [1954] n'a pas été vérifiée ultérieurement, ni pendant le refroidissement des alliages ternaires [Munson, 1967 et Sun et al, 1967], ni par réactions dans l'état solide [Sun et al, 1967] ; en revanche elle apparaît en présence de petites quantités de métal de transition [Munson, 1967; Sun et al, 1967 et Cooper, 1967] ou sous des conditions de solidification hors-équilibre [Carrard et al, 1991] ou comme sous-produit d'une cristallisation complexe d'une phase amorphe [Legresy et al, 1986]. Cette phase, de groupe d'espace $Im\bar{3}$, a un paramètre de maille d'environ 12,56 Å [Phragmén, 1950 et Carrard et al, 1991] ; la maille contient 138 atomes (100 Al, 24 Fe et 14 Si).

Ainsi que signalé précédemment, l'addition de certains métaux de transition (V, Cr, Mn, Cu, Mo ou W) favorise la formation de la phase précédente : la structure cubique centrée est conservée, le paramètre de la maille variant légèrement dans l'intervalle 12,5 - 12,7 Å. D'autres métaux de transition comme le niobium et le tantale [Skinner, 1991] conduisent au même effet. Pour des alliages contenant 6% Si et 2,5% Fe (pds), des combinaisons entre métaux de transition ont été proposées : soit 0,1% V, 0,03% Cr et 0,3% [Munson, 1967] ou 0,1% [Sun, 1967] de Mn, soit moins de 0,3 % de W et Mo [Munson, 1967]. En revanche il faut plus de 4% de cuivre pour stabiliser cette phase et certains métaux de transition sont inopérants (Ti, Zr, Co et Ni [Munson, 1967]).

L'addition d'un métal de transition favorise non seulement la précipitation de la phase cubique, mais augmente considérablement sa stabilité thermique, ce qui présente un grand intérêt pour le développement d'alliages d'aluminium résistants à haute température. Les alliages Al-Fe-MT-Si ont donc été très étudiés, et en particulier ceux contenant du vanadium.

V.1.2.1 - Les phases Al-Fe-V-Si

Les atomes de vanadium ne peuvent pas être substitués indifféremment aux atomes de fer, pour un nombre de sites donné, il y a des limites définies pour le rapport Fe / V dans ces siliciures. De la même façon, le rapport Al / Si peut être modifié dans une certaine fourchette. La composition chimique du précipité est correctement exprimée par une formule du type $\text{Al}_{12-14}(\text{Fe},\text{V})_3\text{Si}_{0,9-1,28}$ qui tient compte des variations possibles de stoechiométrie liées à un rapport Fe / V variant entre 5/1 et 11.5/1 (des variations de composition similaires ont été observées dans des systèmes où le vanadium est remplacé par un autre métal de transition cubique centré [Skinner et al, 1987]). La stoechiométrie moyenne de cette phase peut être représentée par une formule du type $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{V})_3\text{Si}$. Les variations de composition doivent avoir une influence sur les propriétés physiques du siliciure donc sur celles du matériau ; si ces effets sont certainement secondaires sur les propriétés mécaniques, ils peuvent être importants pour la stabilité thermique du fait de la relation entre le paramètre de maille et les rapports Fe / V et Al / Si dans cette phase, ainsi que le montre la figure 5.3 [Skinner, 1988].

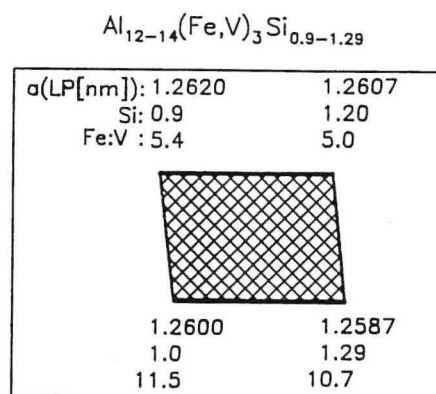


Figure 5.3 - Schéma de la variation de composition dans le domaine aluminium plus siliciure par rapport aux rapports Fe / V et Al / Si et son effet sur le paramètre de maille.

En dehors des variations admissibles de composition fixées par la fourchette précédente, l'augmentation de la teneur en silicium peut faire précipiter un siliciure de structure différente (figure 5.4), cubique primitive Pm3, de type $\alpha\text{-AlMnSi}$, de stoechiométrie voisine de $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{V})_3\text{Si}_2$ [Skinner, 1988 et Rodriguez et al, 1990].

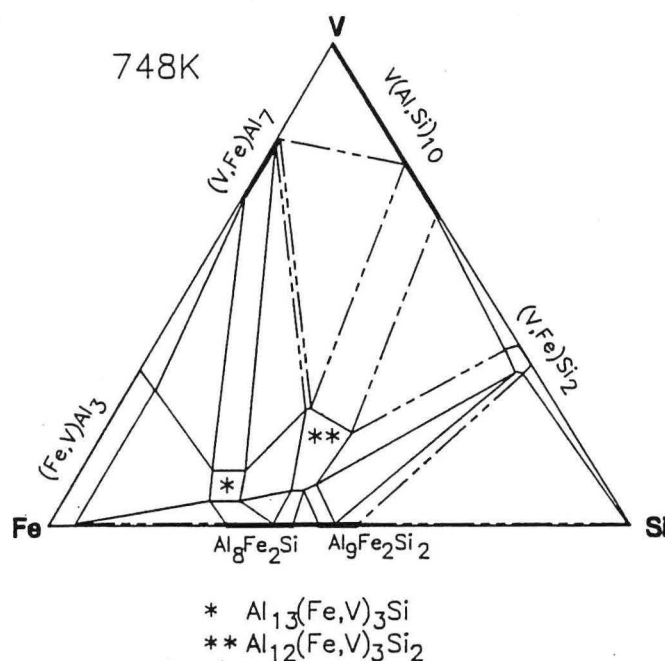


Figure 5.4 - Relations d'équilibre de phase dans le système Al-Fe-V-Si à 748 K.

La structure atomique du composé $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{V})_3\text{Si}$ se décrit comme un assemblage d'icosaèdres (Fe+V) vides (i.e. centres inoccupés) (figure 5.5), translatés sur les sites du réseau cubique centré ; la connexion le long des directions $\langle 111 \rangle$ se fait par un groupe d'atomes formant un octaèdre légèrement distordu. A l'intérieur de chaque icosaèdre se trouve un second icosaèdre (Al+Si) de même orientation : la liaison le long des axes d'ordre trois se fait alors par l'intermédiaire d'une chaîne de trois octaèdres également légèrement distordus et possédant une face triangulaire commune à deux octaèdres. Signalons que 5 seulement des 8 icosaèdres (Al+Si) sont liés par ce type de chaîne d'octaèdres à l'icosaèdre central. Les atomes (Al+Si) restants appartiennent essentiellement aux faces du cube, tout en vérifiant les symétries du cubique centré [Skinner, 1988].

La stabilité thermique du siliciure dépend d'un part de la solubilité et des coefficients de diffusion des éléments constitutifs dans la matrice aluminium, d'autre part de l'énergie d'interface, donc de la structure de l'interface siliciure / matrice. Les taux de coalescence du siliciure sont trois à quatre ordres de grandeur inférieurs à ceux observés sur d'autres systèmes Al-Fe-X. Des valeurs comparables à celles du siliciure sont présentées par la phase L1_2 , $\text{Al}_3(\text{V},\text{Zr})$ [Zedalis, 1985]. L'origine de cet excellent comportement n'est pas directement lié au désaccord de maille précipité / matrice (3,5%) voisin de celui observé dans des alliages Al-Fe moins stables thermiquement. Les arguments avancés par Skinner [1988] reposent sur l'existence de : i) relations d'orientation ($\{112\}_{\text{afvs}} // \{222\}_{\text{Al}} // \{111\}_{\text{Al}}$ et $\langle 111 \rangle_{\text{afvs}} // \langle 110 \rangle_{\text{Al}}$), ii) de nombreux sites de coïncidence à l'interface, iii) de la présence de marches

d'accommodation. Ces trois aspects combinés, réduisent l'énergie de surface du siliciure. L'aspect géométrique et en particulier la présence de symétries d'ordre cinq dans les sites de coïncidence à l'interface, a été traité par Skinner [1988].

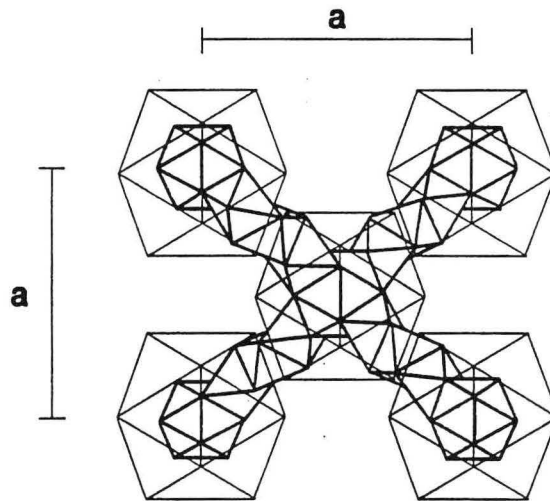


Figure 5.5 - Représentation schématique de la phase siliciure cubique $Im\bar{3}$, on peut noter les relations entre les icosaèdres (Fe+V) et (Al+Si). ((trait fin - (Fe+V); trait épais - (Al+Si))

V.1.2.2 - Les siliciures au molybdène.

Le molybdène est soluble dans le siliciure si le rapport Fe / Mo est compris entre 5 / 1 et 15 / 1 : l'augmenter conduit à la formation de la phase $Al_3(Fe,Mo)$, le molybdène se substituant au fer, le diminuer fait précipiter la phase $Al_{12}(Mo,Fe)$ [Skinner et al, 1987]. Pour une même quantité de métal de transition solubilisé, le molybdène a un effet plus prononcé sur le paramètre de maille du siliciure (croissance) que des éléments comme le chrome, le manganèse ou le vanadium [Skinner et al, 1987]. La substitution de molybdène au vanadium ne modifie pas la structure du siliciure (structure cubique centrée, de paramètre de maille 1.263 ± 0.003 nm). Deux compositions chimiques, $Al_{19}Fe_4Mo_{0.3}Si_{1.3}$ (0,5wt%Si) et $Al_{19}Fe_4Mo_{0.3}Si_{1.7}$ (1,0wt%Si) ont été proposées dans la littérature [Vasudevan et al, 1987]. Comme la phase monoclinique Al_3Fe ne se forme pas après 100 heures à 450°C [Vasudevan et al, 1987] il semble que le molybdène ait un effet stabilisateur sur le siliciure. Par ailleurs la taille des dispersoïdes étant légèrement inférieure (taille moyenne de ~ 45 nm), on peut espérer, pour des alliages de même fraction volumique, une amélioration des propriétés mécaniques à basse et haute température [Skinner et al, 1987].

V.1.2.3 - Phases composites.

Le siliciure est parfois associé à une phase icosaédrique [Skinner et al, 1987; Kim, 1991 et Srivastava et al, 1992]. Une certaine confusion règne encore quant à la présence ou non de

la phase icosaoédrique car des symétries d'ordre cinq ont été observées à partir de cristaux de siliciures maclés. Diverses hypothèses ont été avancées : le maillage irrationnel observé serait dû à l'orientation entre les siliciures et un noyau quasicristallin : si le siliciure résulte de la transformation du quasicristal au cours de sa croissance on peut garder une orientation des cristaux proche de la symétrie du quasicristal [Benderski et al, 1989]. Si la présence d'une phase icosaoédrique détectable n'est pas toujours nécessaire pour la nucleation des macles, la présence d'un germe de cette phase favorisée par un refroidissement rapide semble indispensable [Benderski et al, 1989 et Mandal et al, 1991]. Il a été aussi suggéré que les amas de siliciure avec maillage irrationnel soient le produit de décomposition du quasicristal [Srivastava et al, 1992].

V.2 - CARACTERISATION DES POUDRES

V.2.1. Identification des Phases.

Les données de Vasudevan et al [1987] permettent d'identifier le siliciure (AFMS) : cette phase est présente dans toutes les compositions examinées, tableau 5.III. La phase $Al_{12}Mo$ n'apparaît pas dans les poudres brutes, il faudra un traitement thermique pour la faire précipiter dans les alliages 165/1 et 125/1 ((tableau 5.IV, section V.2.3). La diffraction des rayons X n'indique pas de précipitation de la phase stable Al_3Fe .

	Vasudevan		2015/1	2010/1	2050/1	165/1	125/1
Raies	I/I ₀	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
220	17	4,47	4,4241	4,4448	4,4740	4,4534	4,5042
310	45	3,99	3,9769	3,9864	4,0033	3,9877	4,0129
222	17	3,65	3,6399	3,6447	3,6579	3,6384	3,6705
321	18	3,37	3,3662	3,3656	3,3873	3,3692	3,3950
431/510	16	2,48	2,4634	2,4674	2,4822	2,4698	2,4780
521	28	2,31	spp Al	spp Al	spp Al	spp Al	spp Al
433/530	71	2,16	2,1544	2,1591	2,1724	2,1599	2,1677
600	33	2,10	2,0931	2,0982	2,1121	2,0992	2,1008
532/611	100	2,05	spp Al	spp Al	2,0560	spp Al	2,0513
620	19	2,00	spp Al	spp Al	spp Al	spp Al	spp Al
770/853/941	20	1,27	1,2706	1,2715	1,2715	1,2728	1,2765
a moyen (Å)	12,63 ± 0,03		12,58 ± 0,02	12,60 ± 0,02	12,67 ± 0,02	12,60 ± 0,01	12,66 ± 0,03

Tableau 5.III - Identification de la phase siliciure ("n.d." signifie "non détectée", et "spp Al" indique une superposition avec les raies de la matrice d'aluminium).

L'étude de l'évolution des paramètres de maille de la matrice et du précipité avec le rapport théorique Fe / Mo dans le siliciure appelle quelques remarques, figure 5.6. Dans les alliages à 20% de fraction volumique, qui ne contiennent que le siliciure AFMS, l'augmentation du rapport Fe / Mo se traduit par une réduction du paramètre du précipité : une évolution de même sens a déjà été observée par Skinner et al [1987] pour des substitutions de Mo, Cr ou V sur le réseau Fe du siliciure. Comme parallèlement le paramètre de maille de la matrice augmente avec le rapport Fe/Mo, la solution solide doit contenir d'autant moins de molybdène que le siliciure est lui-même pauvre en molybdène : le molybdène n'est pas donc complètement solubilisé dans le siliciure (ce raisonnement ignore de possibles variations de teneurs en fer ou silicium susceptibles de modifier les paramètres de maille).

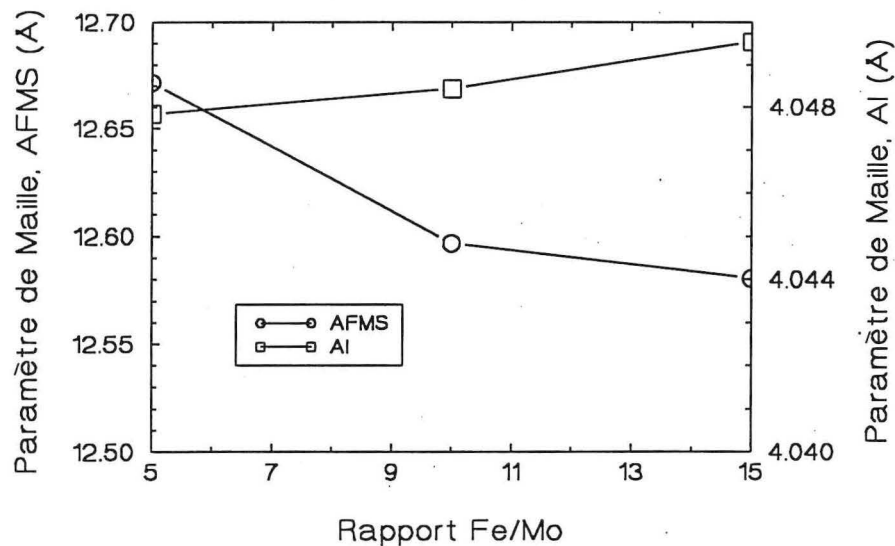


Figure 5.6 - Evolution des paramètres de maille avec le rapport Fe / Mo dans le siliciure.

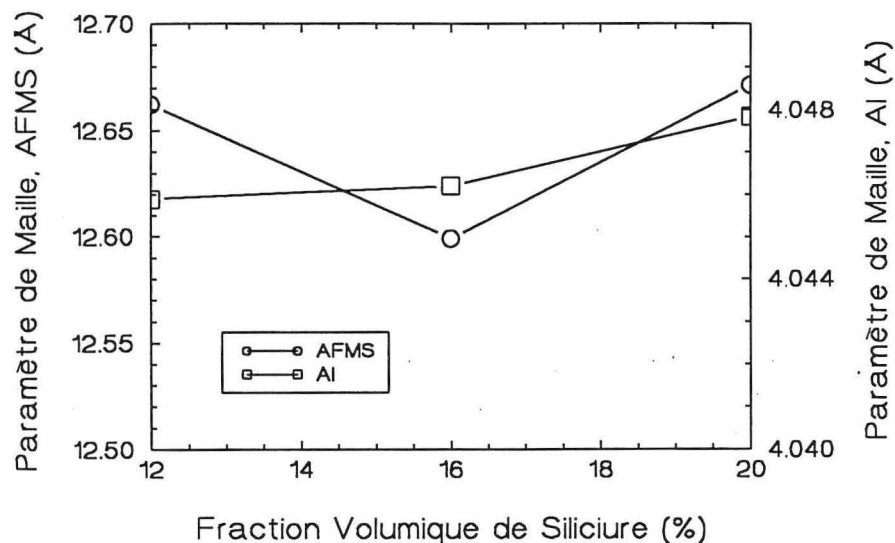


Figure 5.7 - Evolution des paramètres de maille avec la fraction volumique de siliciure.

Dans la figure 5.7, si le rapport Fe / Mo était effectivement fixé à 5 / 1 dans le précipité, son paramètre de maille ne devrait logiquement pas varier. Les valeurs observées tant pour la matrice que pour le siliciure varient dans les limites des incertitudes expérimentales dans les cas des alliages 205/1 et 125/1, indiquant que le rapport Fe / Mo obtenu est bien indépendant de la fraction volumique et cohérent avec la valeur visée. En revanche, la composition intermédiaire (165/1) présente une valeur de paramètre du siliciure trop basse, ce qui suggère un rapport Fe / Mo plus élevé, donc un excès de molybdène en solution solide ou une réduction dans la teneur globale de Mo dans l'alliage. Si dans les alliages 165/1 et 125/1 la sursaturation de la matrice est imposée par le choix même des compositions (excès de molybdène), dans l'alliage 205/1 en revanche, il demeure une sursaturation imprévue (Mo ou Fe ou Si ?), puisque le paramètre mesuré est inférieur à la valeur théorique dans la matrice non saturée.

V.2.2 - Microstructures

V.2.2.1 Aspect des surfaces.

La morphologie des particules de poudre est très uniforme, majoritairement sphérique (figure 5.8), à l'exception de quelques déviations probablement dues à des chocs entre particules ou à des retassures apparues au cours de la solidification.

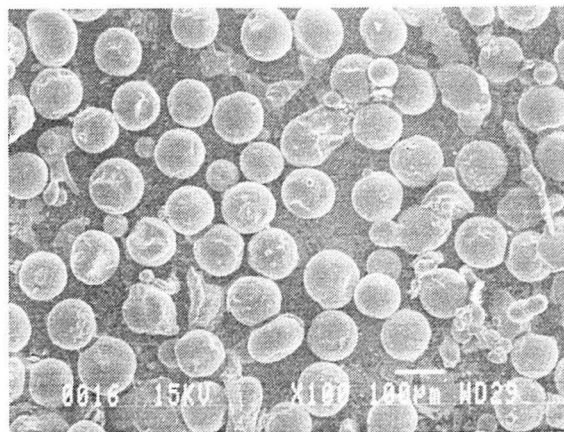


Figure 5.8 - Dominance de la morphologie sphérique dans les particules de poudre des alliages quaternaires, composition 2015/1 (MEB). Electrons secondaires.

En revanche les microstructures de surface sont très diversifiées, bien plus que dans le binaire où l'aspect est essentiellement cellulaire. Les particules peuvent présenter des surfaces libres de toute précipitation (figure 5.9), ou plus ou moins tapissées de précipités dont la fraction surfacique et la taille varient largement (figures 5.10 à 5.13), les surfaces étant lisses

ou rugueuses. Les retassures observées (figure 5.10) résultent de la différence de coefficient de dilatation entre la croûte superficielle rapidement solidifiée et une zone interne encore liquide. Sur la surface d'une même particule on distingue souvent différentes zones : les particules des micrographies 5.11 à 5.13 présentent régions lisses et d'autres couvertes de précipités dont les tailles varient à l'approche du changement de morphologie .

Intuitivement, on pourrait penser que le front de solidification se déplace de l'extérieur de la poudre vers l'intérieur et que sa vitesse de déplacement est gouvernée par l'évacuation radiale de la chaleur. Les observations précédentes montrent à l'évidence que la symétrie radiale attendue de la géométrie du problème ne se retrouve pas nécessairement au niveau de la microstructure de solidification et que les régimes thermiques pendant refroidissement peuvent sensiblement varier d'une particule à l'autre. Les approches théoriques [Levi et al, 1982] comme les observations expérimentales [Boettinger et al, 1985] suggèrent que si la surfusion est significative, le liquide environnant est capable d'absorber la chaleur latente dégagée à l'interface solide / liquide supprimant ainsi les limitations cinétiques imposées par le transfert thermique avec l'hélium (chapitre 3) : on peut alors atteindre des vitesses de solidification élevées susceptibles de maintenir une forte sursaturation. Au fur et à mesure que le liquide absorbe la chaleur latente libérée, sa température se rapproche de la température d'équilibre T_e ; pour T_e , il y a changement de régime thermique et la vitesses de solidification est limitée par l'échange thermique avec l'environnement gazeux. Les micrographies 5.11 à 5.13 semblent bien illustrer ce passage d'un régime à un autre. Il faut noter dans ces cas particuliers que s'il y a germination en un point de la surface, la solidification ne se fait plus radialement.

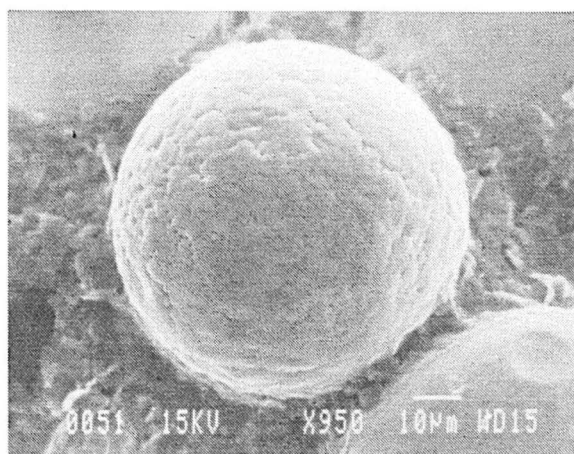


Figure 5.9 - Solidification du type cellulaire sans précipitation visible. Alliage 165/1. (MEB). (électrons secondaires).

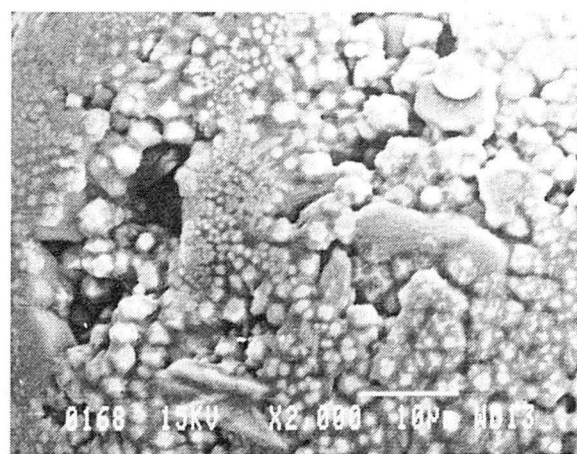


Figure 5.10 - MEB : La surface présente des retassures, on note des précipités facettés. Composition 2015/1 (électrons rétrodiffusés + secondaires).

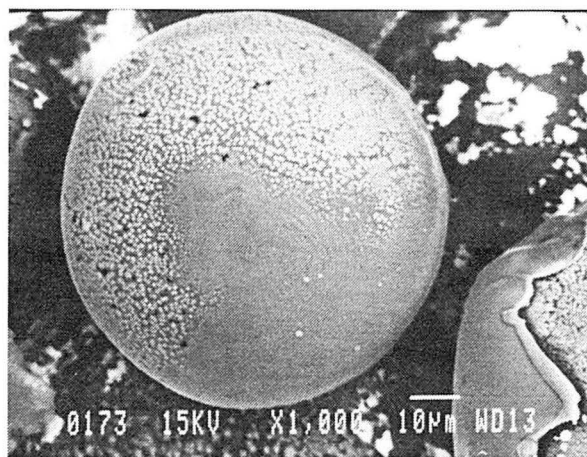


Figure 5.11 - On peut penser que la surfusion était suffisante pour que la germination intervienne dans la zone lisse et qu'une croissance rapide s'en suive ; à la fin de la recalescence la vitesse du front est telle que la diffusion ne permet la formation que de petits précipités (zone de transition); ultérieurement la solidification se fait à une température proche de celle d'équilibre, avec un taux d'avancé fixé par l'échange thermique avec l'hélium (contraste d'électrons secondaires et rétrodiffusés), alliage 205/1.

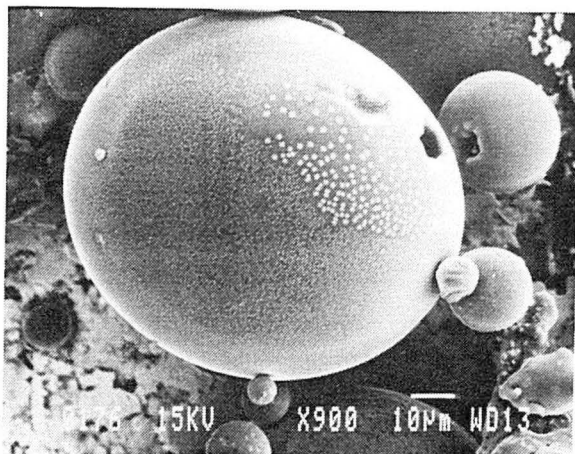


Figure 5.12 - Dans ce cas de figure, la zone de germination n'est pas visible, la partie à gros précipités s'est solidifiée dans des conditions proches de l'équilibre ($T \sim T_e$), la fin de la recalescence se traduisant grossièrement par le changement de morphologie. Composition 125/1.

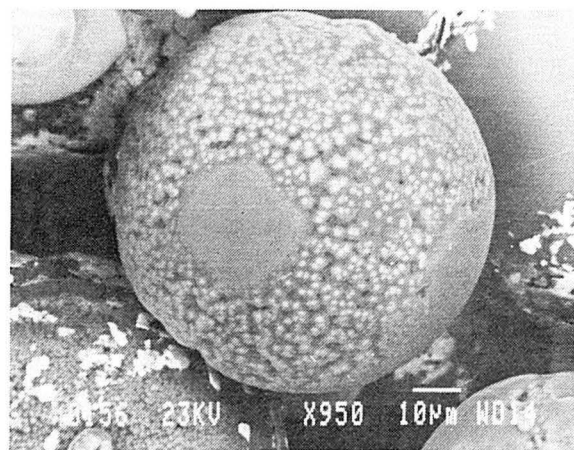


Figure 5.13 - La surface de cette particule présente au moins deux régions lisses, libres de précipités, ce qui laisse penser que l'on a eu une germination multiple : la précipitation est assez grossière et couvre la majeure partie de la surface ; ceci laisserait supposer que la surfusion était faible (électrons secondaires et rétrodiffusés). Alliage 205/1.

L'observation de la micrographie 5.14 suggère que les précipités qui sont apparus en premier ont servi de précurseur à une solidification cellulaire, radiale, de la matrice. La morphologie en forme de branches des précipités peut être due à une croissance dendritique d'une probable phase quasicristalline [Srivastava et al, 1992]. Dans ce cas le front de solidification pouvait aussi bien se diriger vers le centre que vers l'extérieur de la particule. En revanche lorsque la surface présente un aspect cellulaire comme celui de la micrographie 5.9, le sentiment qui domine est que la morphologie traduit l'étape ultime de la solidification ; d'ailleurs des observations voisines effectués sur des alliages Al-Cr-Ce [Fernandez Rivera, 1990] font même état d'une précipitation intercellulaire caractéristique d'un rejet de soluté, (mécanisme totalement différent de celui mis en jeu dans la micrographie 5.14) : la phase terminale s'est traduite par un déplacement du front de solidification de l'intérieur vers l'extérieur ; si cela n'a rien de choquant pour un phénomène local, on comprend mal le mécanisme qui pourrait généraliser cette inversion du sens de déplacement à la totalité de la particule, sinon peut-être une germination interne suivie d'une recalescence complète de la coque externe.

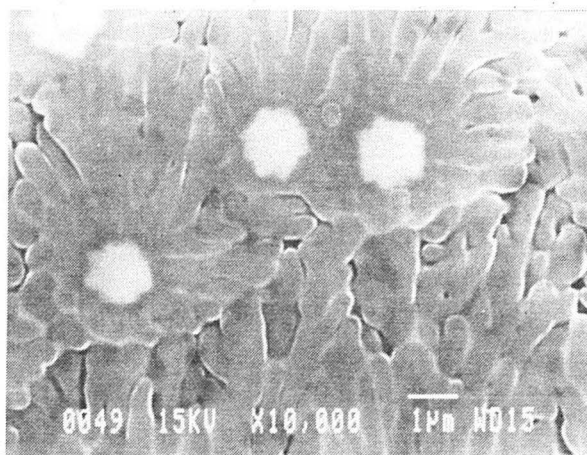


Figure 5.14 - MEB : croissance cellulaire de la matrice à partir de précipités de surface. (voir texte pour discussion). Alliage 165/1. (électrons secondaires).

La surface des particules de poudre de granulométrie inférieure à 50 μm est majoritairement lisse, sans précipitation apparente (micrographies 5.15 et 5.16). Ceci s'explique d'une part parce que la diminution de taille décroît la probabilité de trouver un site de germination donc favorise la surfusion, et d'autre part parce que la proximité des surfaces évite la recalescence complète ce qui étend le domaine d'application de la solidification rapide [Levi et al, 1982].

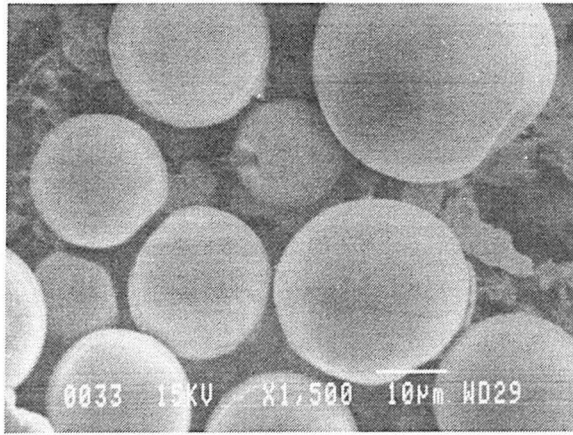


Figure 5.15 - Alliage 2010/1 . Particules de poudre lisses, sans précipités. 0-50µm . Vue générale (électrons secondaires).

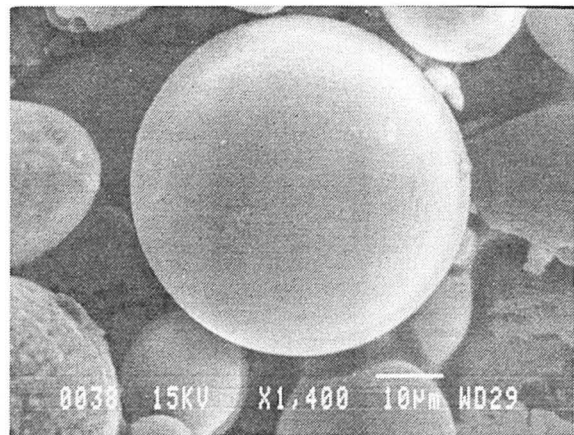


Figure 5.16 - Même alliage (5.15) . Exemple de particule lisse ou la précipitation est faible (électrons secondaires).

V.2.2.2. Microstructure des sections.

L'observation de sections confirme que la microstructure ne suit généralement pas la symétrie radiale (micrographies 5.17 et 5.18), le front de solidification semblant démarrer d'une surface et se propager à travers la particule et changer de régime à un moment donné ; la seule trace de symétrie consiste en une petite zone plus ou moins déplétée en précipités, formant la peau de la particule (micrographie 5.18).

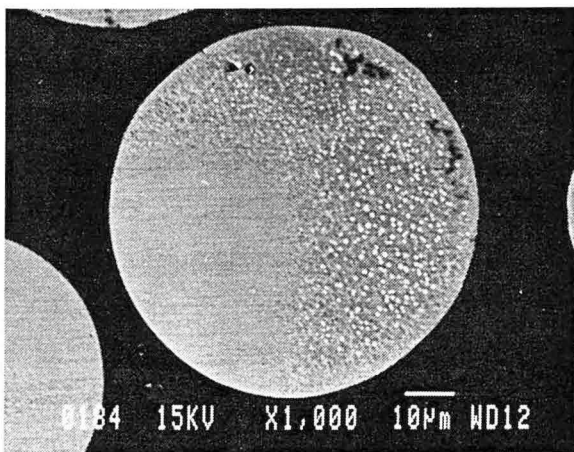


Figure 5.17 - MEB : Ecart à la symétrie radiale de la microstructure de solidification : on observe une transition entre deux zones. Composition 2010/1 Attaque Keller, concentré, 5 s. (électrons retrodiffusés).

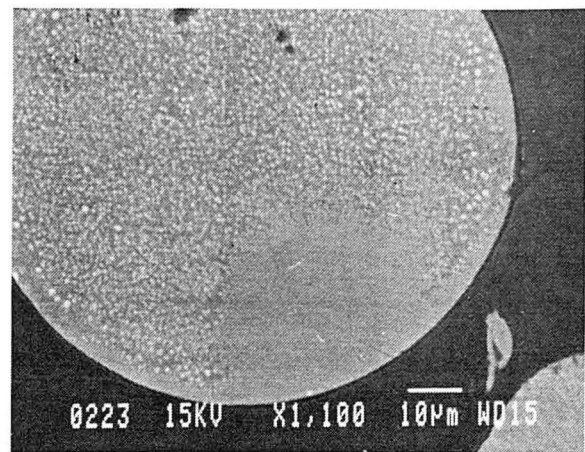


Figure 5.18 - MEB : Section de particule montrant une région externe déplétée et deux zones internes riche et pauvre en précipités. Alliage 205/1. Attaque Keller concentré, 5 s. (électrons retrodiffusés).

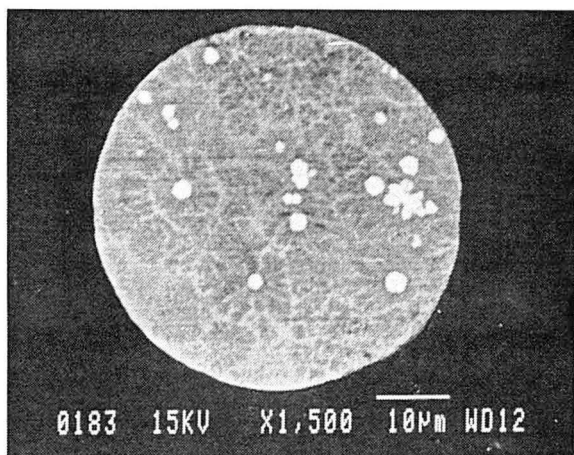


Figure 5.19 - Germination dans le bain des précipités, initiant une croissance cellulaire de la matrice. Alliage 2010/1. Section. (électrons rétrodiffusés, attaque Keller concentré, 5s).

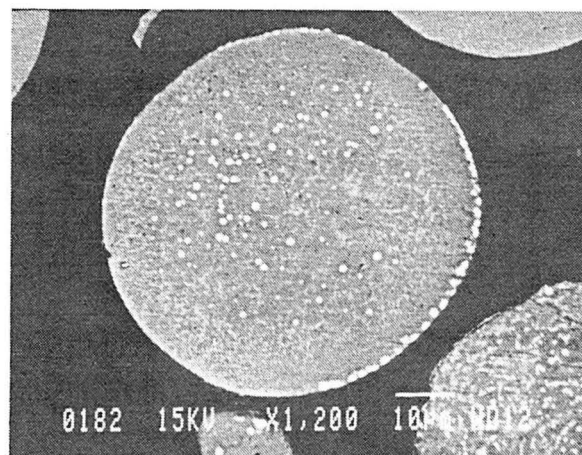
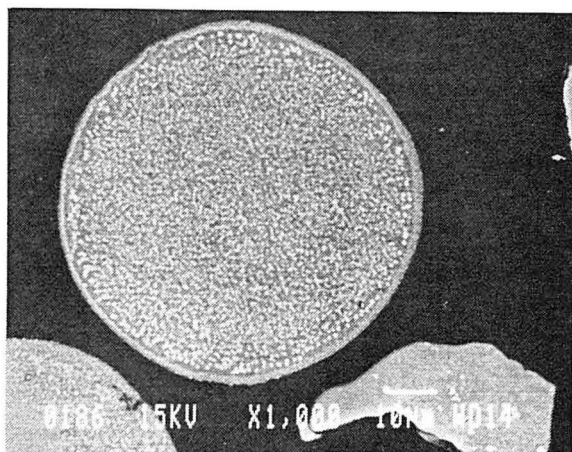
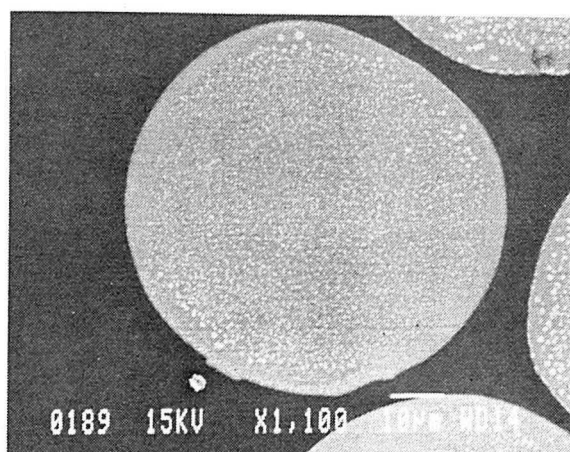


Figure 5.20 - Germination dans le bain et en surface. Composition 2010/1. Section. (électrons rétrodiffusés, attaque Keller concentré 5s).



a



b

Figure 21 - Observations de zones externes déplétées en siliciures. Sections. Même alliage 205/1. (électrons rétrodiffusés et secondaires, attaque Keller concentré pendant 5s).

L'absence d'un régime de transition conjugué au développement d'une structure assez grossière laisse supposer que la surfusion de la particule était faible : c'est par exemple le cas de la micrographie 5.19 où apparemment des phases à haut point de fusion ont germé dans le bain liquide et à partir desquelles la matrice s'est solidifiée (cette micrographie est à rapprocher de la micrographie 5.14), ou de la micrographie 5.20 où la germination a eu lieu en volume et en surface. On peut observer des zones externes déplétées même en l'absence de transition (micrographies 5.21.a et b), c'est à dire sous des conditions de faible surfusion : l'augmentation de la taille des précipités quand on se rapproche de la zone déplétée traduit un ralentissement du front de solidification qui se déplace donc de l'intérieur vers l'extérieur de la

particule à une température voisine de T_e ; comme un traitement thermique ne fait pas précipiter de gros siliciures dans les zones déplétées on pense que la majeure partie des solutés a été absorbée pour former les gros précipités situés en lisière de zone, soit parce que la croûte externe s'est solidifiée d'abord en rejetant des solutés, soit parce qu'elle s'est solidifiée en dernier car il ne restait qu'un liquide pauvre en soluté, donc à bas point de fusion. Dans les deux cas, à cet endroit, le régime thermique est gouverné simultanément par la surfusion et la convection [Levi et al, 1982] mais le flux de chaleur est radial ainsi qu'en témoignent l'orientation des cellules observées sur les micrographies 5.17 et 5.20.

V.2.2.3. - Morphologies des phases.

Par microscopie électronique à balayage, on distingue au moins deux morphologies différentes pour les précipités. La première, (micrographie 5.22), apparaît sous forme de précipités en couronne ("doughnuts"), résultats probables de l'amincissement (observation par MET) ou du polissage (observation par MEB) de précipités composites constitués d'une coque emprisonnant un coeur de nature différente ; cette dernière affirmation repose sur le fait que le réactif de Keller attaque préférentiellement le coeur. La seconde (micrographie 5.23) correspond à une forme massive, souvent polygonale. L'importante microstructure cellulaire souvent développée dans les poudres est en général trop fine pour être résolue par MEB, l'emploi du MET est alors indispensable.

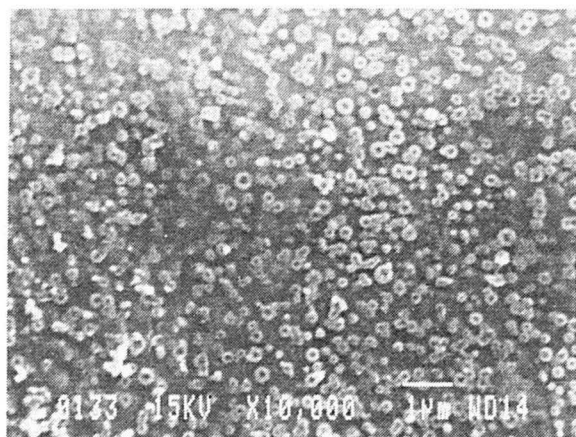


Figure 5.22 - MEB : Section d'une particule : observation de précipités en couronne Alliage 165/1. (électrons secondaires, attaque Keller concentré 5 s).

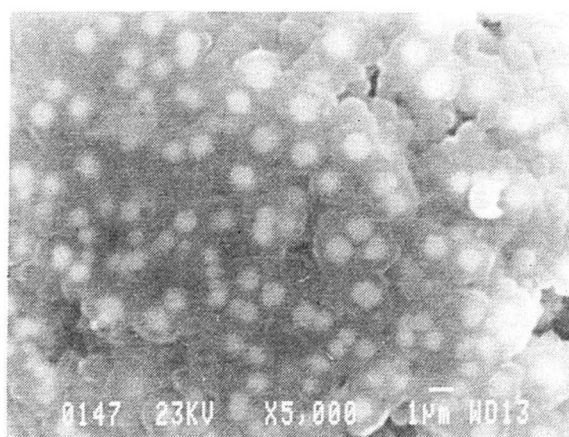


Figure 5.23 - Surface d'une particule, on peut observer des précipités massifs et de forme régulière. Composition 2015/1 (électrons secondaires).

Les observations en microscopie électronique à transmission indiquent des variations microstructurales brutales qui vraisemblablement traduisent des changements de vitesse de solidification (micrographies 5.24 à 5.31), conduisant à des différences sensibles des tailles de

microcellules (de 0,1 μm dans la micrographie 5.24 à 0,5 μm dans la micrographie 5.26). On distingue au moins quatre microstructures différentes : une précipitation intercellulaire plus ou moins continue de siliciures (micrographie 5.27), une précipitation discrète de siliciures (micrographie 5.29), une précipitation en couronne (micrographie 5.30) et enfin une précipitation de siliciures massifs, polygonaux (micrographie 5.31). Les deux dernières observations sont à rapprocher de celles effectuées par MEB (micrographies 5.22 et 5.23). Le changement microstructural qui apparaît sur la micrographie 5.28 peut s'expliquer par une diminution brutale du taux de refroidissement consécutive à la recalescence, ce qui laisse le temps aux siliciures pour coalescer. Cette même recalescence peut entraîner un traitement thermique des zones déjà solidifiées et par exemple décomposer la structure microcellulaire en dispersoïdes discrets [Skinner, 1988 et Wang et al, 1994] : différentes étapes de cette décomposition peuvent être observées sur les micrographies 5.24 à 5.27. La quasi-totalité des microstructures décrites ici ont été également observées sur les alliages Al-Fe-V-Si produits soit par trempe sur roue, soit par atomisation [Skinner et al, 1987; Wang et al, 1994; Octor et al, 1991 et 1992]. Toutes les micrographies au MET présentées dans cette section proviennent de la composition 165/1.

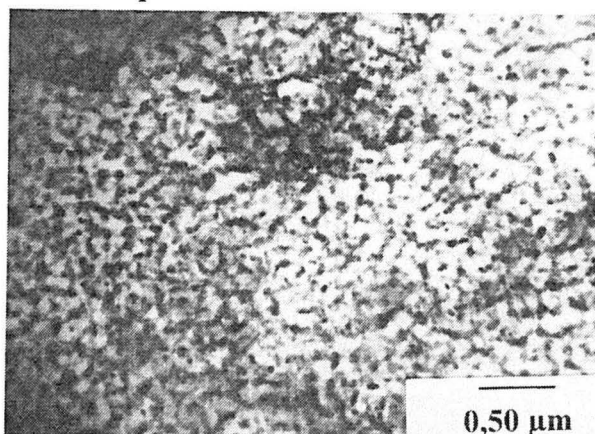


Figure 5.24 - Observation par MET : Vue générale d'une microstructure cellulaire fine.

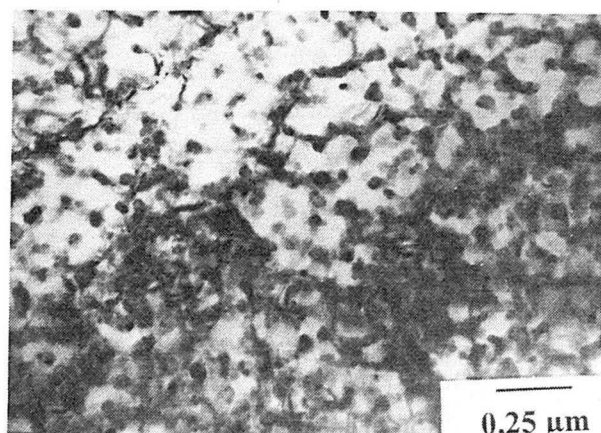


Figure 5.25 - Détail de la micrographie 5.24. Décomposition des cellules en précipités discrets.

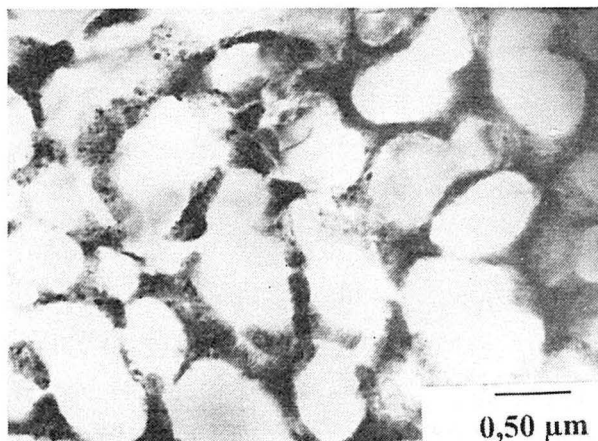


Figure 5.26 - Parois de cellules d'où des précipités discrets se dégagent.

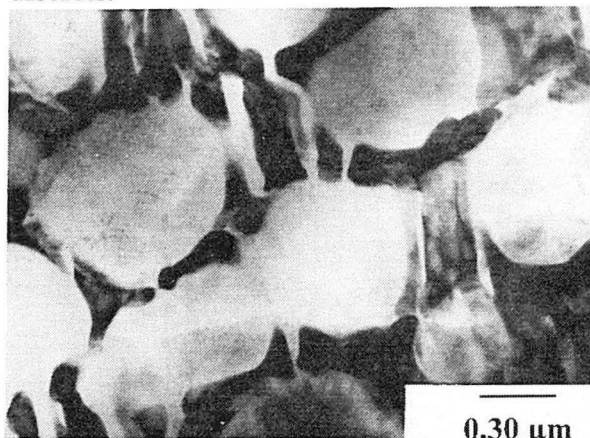


Figure 5.27 - Parois de cellules constituées de siliciures quasi continus.

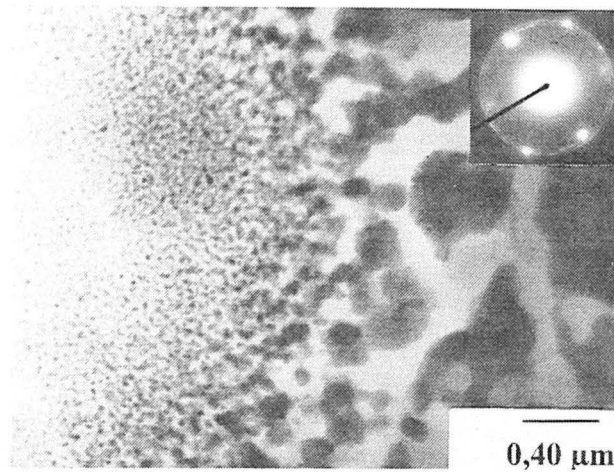


Figure 5.28 - Zone de transition siliciures fins / cellules grossières. La figure de diffraction présentée est relative à la région de précipitation fine. La coupe de la matrice est (011). La boucle plus externe a été indexée comme les plans 611/532 du siliciure.

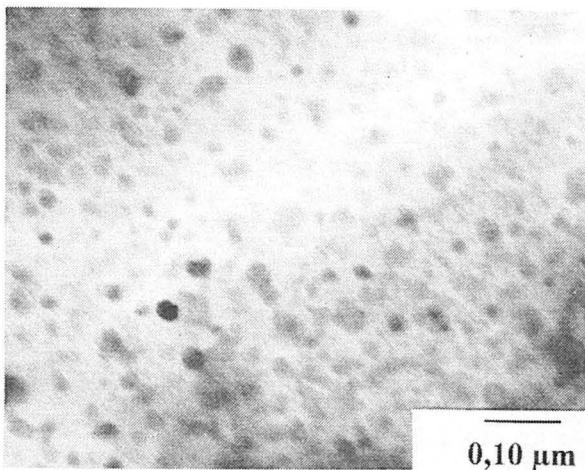


Figure 5.29 - MET : Précipitation intense de siliciure très fins.

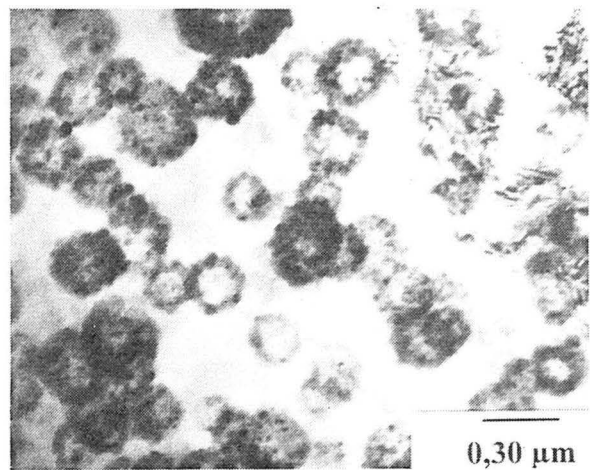


Figure 5.30 - Précipités composites, dont la couronne extérieure est constituée de petits siliciures.

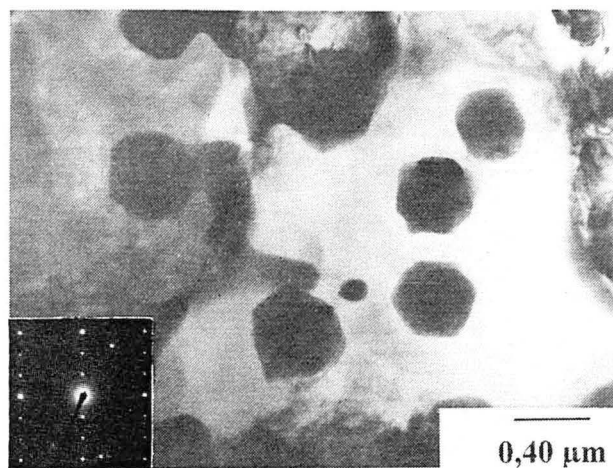


Figure 5.31 - Siliciures massifs de forme polygonale. Coupe (035) du siliciure cubique.

V.2.3 Stabilité thermique de la poudre.

Aucune modification sensible des poudres à 20% de fraction volumique de siliciure n'a été décelée après maintien de 100 h à haute température (500°C). En revanche la DRX confirme la précipitation de la phase $Al_{12}Mo$ (tableau 5.IV) dans les alliages 165/1 et 125/1 prévus à cet effet : il est difficile de distinguer ses précipités des siliciures sur les micrographies MEB (5.32 et 5.33). Le maintien de zones dépletées en précipités malgré le traitement thermique confirme l'hypothèse d'une faible concentration en solutés de la croûte externe de certaines particules.

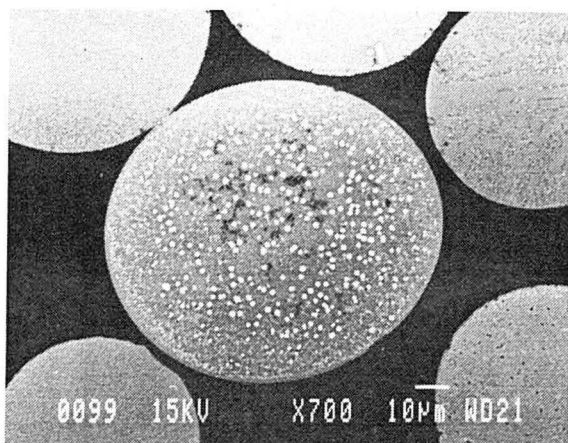


Figure 5.32 - TT500°C/100h : Section d'une particule de l'alliage 165/1. Population de précipités assez gros, sur un fond microcellulaire, ainsi qu'une zone dépletée de faible épaisseur MEB (électrons rétrodiffusés, attaque Keller concentré 5 s).

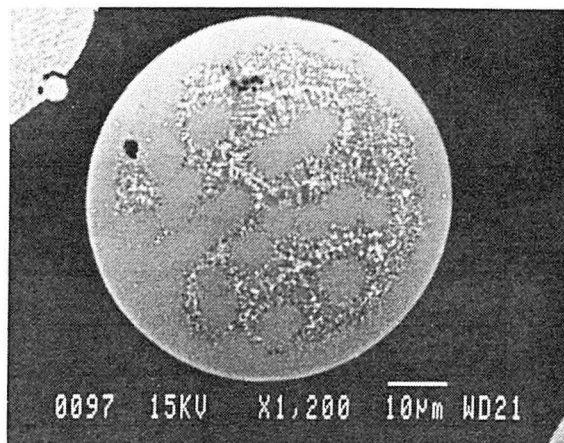


Figure 5.33 - TT500°C/100h : Section d'une particule du même alliage avec une microstructure cellulaire de grande taille, avec des zones dépletées importantes. MEB (électrons rétrodiffusés, attaque Keller concentré 5 s)

Pics $Al_{12}Mo$	[Walford, 1964]		480°C/100h	550°C/100h
	I/I ₀	d (Å)	d (Å)	d (Å)
110	100	5,361	n.d.	5,3246
211	33	3,095	n.d.	3,0799
310	86	2,397	n.d.	2,3839
222	38	2,189	2,2001	sppAl
400	11	1,8954	1,8927	1,8861
510	13	1,4868	1,4842	1,4807
530	13	1,3002	n.d.	1,2949
a moyen (Å)		7,581	7,58 ± 0,03	7,57 ± 0,01

Tableau 5.IV - Identification de la phase $Al_{12}Mo$ dans les poudres 165/1 après traitement thermique à 480 ou 550°C et détermination du paramètre de maille moyen a.

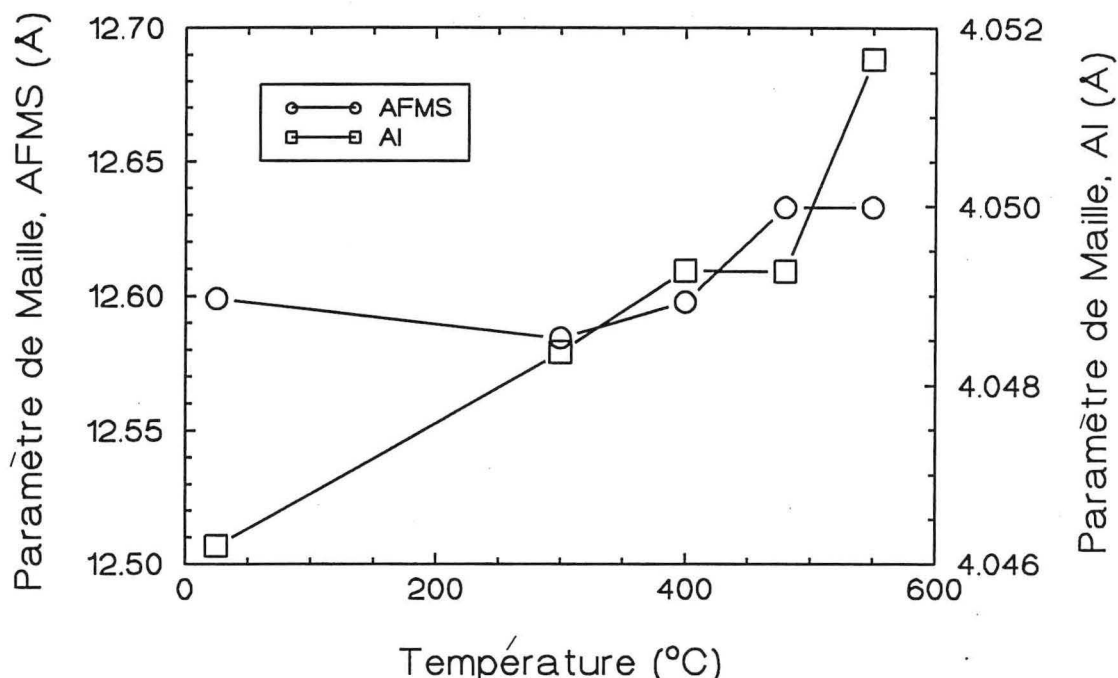


Figure 5 34 - Evolution des paramètres de maille de la matrice et du siliciure avec les traitements thermiques dans l'alliage 165/1.

La figure 5.34 indique une augmentation continue du paramètre de maille de la matrice traduisant la précipitation des éléments en sursaturation dans la matrice, consécutive à un maintien de 100h à la température considérée de l'alliage 165/1 : compte tenu de l'expérience acquise sur le binaire Al-Mo, on doit attribuer la désursaturation qui apparaît en-dessous de 300°C à la disparition d'éléments diffusant plus vite que le molybdène, à savoir le silicium et dans une moindre mesure le fer, éléments qui devraient précipiter sur les atomes de molybdène de la solution solide pour former de petites quantités de siliciure. En revanche le paramètre du siliciure ne varie de façon significative qu'au dessus de 400°C, confirmant si besoin était la bonne stabilité du siliciure ; au-delà de cette température l'augmentation des paramètres traduit la mobilité des atomes de molybdène, qui vont venir se fixer dans les siliciures ou précipiter sous forme d' Al_{12}Mo dans la matrice. La sursaturation probable de la matrice dans les poudres brutes permet de conclure que la fraction volumique de siliciure avant traitement thermique doit être inférieure à celle visée . La phase d'équilibre Al_3Fe n'est pas détectée par DRX même après 100 h à 550°C, ceci conforte l'idée avancée ci-dessus que le molybdène a un effet stabilisant sur le siliciure.

V.3. - CARACTERISATION DU MATERIAU CONSOLIDE

Le tableau 5.V présente les résultats des analyses chimiques effectuées sur les différents alliages. Les compositions obtenues (c.o) sont assez proches de celles visées (c.v).

Elément	2015/1		2010/1		205/1		165/1		125/1	
	c.v.	c.o.	c.v.	c.o.	c.v.	c.o.	c.v.	c.o.	c.v.	c.o.
Fe	3,68	3,21	3,57	3,25	3,27	3,09	2,50	2,33	1,99	1,79
Mo	0,25	0,25	0,36	0,32	0,66	0,59	0,80	0,54	0,99	0,74
Si	1,31	1,07	1,31	1,3	1,31	1,26	1,00	0,85	0,85	0,70

Tableau 5.V Résultats des analyses chimiques.

N.B. Certaines analyses ayant indiqué des concentrations en éléments d'addition plus faibles que prévu, tout en conservant des rapports relatifs corrects nous avons suspecté un problème de gaine : effectivement dans les échantillons prélevés près du culot d'extrusion on observe parfois le filage simultané du tube de remplissage du conteneur (figure 5.35) et de la poudre ; les résultats des analyses correspondantes indiquent alors une teneur en aluminium anormale.

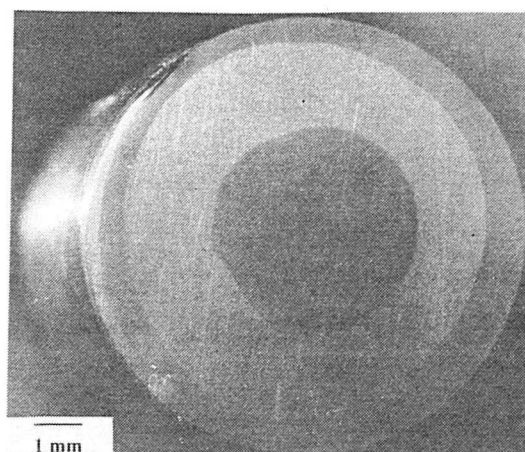


Figure 5.35 - Présence de la gaine dans un échantillon déformé. Alliage 2010/1.

V.3.1. - Identification des phases.

Dans les alliages bruts de consolidation seuls les siliciures sont détectés par DRX. Après 100h de maintien à 480 ou 550°C la phase $Al_{12}Mo$ ne précipite que dans les alliages conçus pour cela (compositions 165/1 et 125/1) ; la précipitation est plus facile que dans les poudres, les raies correspondant à cette phase apparaissant dès 300°C dans l'alliage 125/1. Ce comportement avait déjà été signalé dans le binaire. Dans les alliages ne contenant en principe que du siliciure (compositions 2015/1, 2010/1 et 205/1) la phase $Al_{12}Mo$ n'est détectée qu'après 100 h à 550°C (le siliciure, en se décomposant, libère les atomes de molybdène qui reprécipitent dans la matrice dans la mesure où $Al_{12}Mo$ est stable jusqu'à $\sim 703^\circ C$).

	[Vasudevan et al, 1987]		2010/1	205/1	165/1	125/1
Pics siliciure	I/I ₀	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
220	17	4,47	4,4584	4,4758	4,4612	4,4666
310	45	3,99	3,9816	4,0012	3,9916	4,0011
222	17	3,65	3,6354	3,6552	3,6422	3,6568
321	18	3,37	3,3664	3,3831	3,3748	3,3825
431/510	16	2,48	2,4697	2,4816	2,4727	2,4770
521	28	2,31	spp Al	spp Al	spp Al	spp Al
433/530	71	2,16	2,1603	2,1705	2,1641	2,1666
600	33	2,10	2,0991	2,1095	2,1024	2,1055
532/611	100	2,05	2,0432	2,0528	2,0466	2,0496
620	19	2,00	1,9902	spp Al	spp Al	spp Al
770/853/941	20	1,27	1,2733	1,2803	1,2744	1,2763
a moyen (Å)	12,63 ±0,03		12,597 ± 0,009	12,651 ± 0,013	12,617 ± 0,008	12,641 ±0,012

Tableau 5.VI . Identification du siliciure Al-Fe-Mo-Si dans les alliages bruts de consolidation (légende : spp Al = superposition avec les raies de la matrice, n.d. = non détectée)

L'évolution de la teneur en molybdène de la matrice ou du siliciure peut-être suivie par des mesures de paramètres. Celles-ci n'ont pas toujours une précision suffisante pour donner des concentrations absolues mais en général elles indiquent bien les sens de variation. Le tableau 5.VII et la figure 5.36 présentent les résultats obtenus sur la matrice.

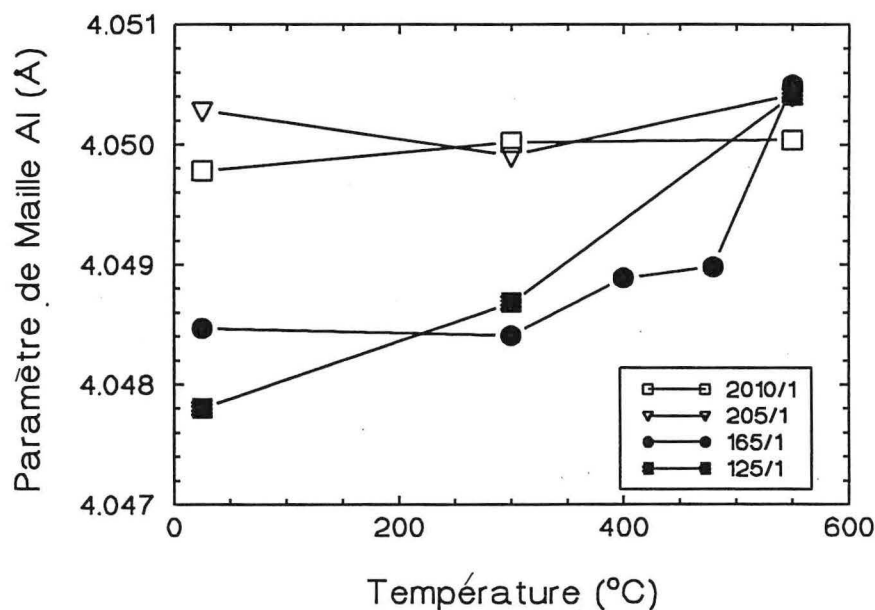


Figure 5.36 - Variation des paramètres de maille de la matrice après 100 h de maintien à différentes températures.

	2010/1	205/1	165/1	125/1
Condition	a (Å)	a (Å)	a (Å)	a (Å)
STT	$4,0487 \pm 8 \times 10^{-4}$	$4,0503 \pm 6 \times 10^{-4}$	$4,0485 \pm 7 \times 10^{-4}$	$4,0478 \pm 5 \times 10^{-4}$
300°C/100h	$4,0500 \pm 6 \times 10^{-4}$	$4,0497 \pm 5 \times 10^{-4}$	$4,0484 \pm 4 \times 10^{-4}$	$4,0487 \pm 4 \times 10^{-4}$
400°C/100h	*	*	$4,0489 \pm 4 \times 10^{-4}$	*
480°C/100h	*	*	$4,0490 \pm 3 \times 10^{-4}$	*
550°C/100h	$4,0500 \pm 4 \times 10^{-4}$	$4,0504 \pm 7 \times 10^{-4}$	$4,0505 \pm 7 \times 10^{-4}$	$4,0509 \pm 9 \times 10^{-4}$

Tableau 5.VII - Evolution des paramètres de maille de la matrice avec les traitements thermiques (l'incertitude présentée correspond à l'écart-type sur l'ajustement de la courbe $a \times \cot \theta$ +, l'erreur expérimentale étant de $\sim 10^{-4}$).

Dans l'état brut de filage, aux incertitudes expérimentales près, on peut considérer que la solution solide n'est pas sursaturée dans les compositions à 20% de fraction volumique théorique (2010/1 et 205/1) puisque le paramètre est très proche de celui de l'aluminium pur ($4,0496 \text{ Å}$) : au cours de la mise en forme, la diffusion des atomes de fer et de silicium (activée par la déformation plastique intense) est suffisante pour permettre la précipitation des siliciures autour des atomes de molybdène, tout le molybdène disponible étant consommé par leur formation (la composition des alliages de départ a été choisie dans ce sens). Les maintiens à haute température ne modifient pas sensiblement l'état de la matrice. En revanche les paramètres des alliages susceptibles de dégager la phase Al_{12}Mo sont bien inférieurs dans l'état brut à celui de l'aluminium pur : selon ce qui a été dit précédemment on peut considérer que tout les siliciures ont dû précipiter et que la sursaturation détectée vient des atomes de molybdène en excès (comme pour le binaire, le molybdène ne précipite pas pendant l'extrusion). En analysant les paramètres des alliages 165/1 et 125/1 (section IV.2.3), on trouve des valeurs de Mo en solution solide inférieures aux visées, ce qui est cohérent avec la réduction de la teneur globale de cet élément présentée par l'analyse chimique (tableau 5.5). La croissance du paramètre avec les maintiens de 100 h à des températures supérieures à 300-400 °C traduit la précipitation de la phase Al_{12}Mo jusqu'à disparition complète de la sursaturation à 550°C.

La figure 5.37 représente l'évolution du paramètre de maille du siliciure, mesuré après 100 h de maintien à différentes températures (les valeurs précises sont données tableau 5.VIII). Dans l'état brut de consolidation on note des différences sensibles de paramètre ; afin d'en déterminer l'origine nous avons calculé le rapport Fe/Mo dans le siliciure à partir des hypothèses de base suivantes : la matrice ne contient ni fer ni silicium (ceci est justifié par les remarques du paragraphe précédent) et on n'admet comme écarts à la stoechiométrie du siliciure que ceux induits par la substitution de silicium sur le réseau aluminium ou de molybdène sur le réseau fer (autrement dit le rapport du nombre de sites Al+Si (114) sur celui

du nombre de sites Fe+Mo (24) reste constant). Le rapport (Al+Si)/(Fe+Mo) qu'on utilise (4,75) est raisonnable, parce que dans la littérature on trouve des valeurs entre 4,72 et 4,81 pour des alliages Al-Fe-Mo-Si [Vasudevan et al, 1987]. A l'aide de ces hypothèses, du calcul de la concentration en molybdène dans la solution solide à partir du paramètre de maille et connaissant la composition de l'alliage, on détermine la composition chimique du siliciure donc le rapport Fe/Mo. Selon Skinner et al [1987] le paramètre de maille du siliciure doit croître avec la teneur en molybdène (décroître avec le rapport Fe / Mo) : dans l'état brut de consolidation, le paramètre croît effectivement dans ce sens entre l'alliage 2010/1 (Fe / Mo = 10,2), 165/1 (Fe / Mo = 6,7), 125/1 (Fe / Mo = 5,2) et 205/1 (Fe / Mo = 5,3). Lorsque la température de maintien devient supérieure à 300°C, la seule augmentation sensible de paramètre est observée dans l'alliage 165/1, ce qui traduit l'enrichissement du siliciure en molybdène jusqu'à une composition d'équilibre (paramètre de $\sim 12.634 \text{ \AA}$) commune avec les alliages 205/1 et 125/1. L'évolution du siliciure vers une composition optimale semblerait se faire selon la figure 5.37 par appauvrissement en molybdène dans les alliages 205/1 et 125/1 (légère diminution de paramètre) et par enrichissement dans l'alliage 2010/1 (légère augmentation de paramètre) : cependant cette observation n'est pas vraiment confirmée par des variations correspondantes dans la matrice. Le tableau 5.IX présente les valeurs calculées du rapport Fe/Mo pour les différents alliages et les respectives paramètres de maille mesurés: ces résultats sont en bon accord avec les valeurs des paramètres extrapolées à partir des résultats expérimentaux de Skinner et al [1987] pour des rapports Fe / Mo semblables. On notera que les rapports Fe / Mo calculés sont assez proches de ceux visés (deuxième colonne de gauche).

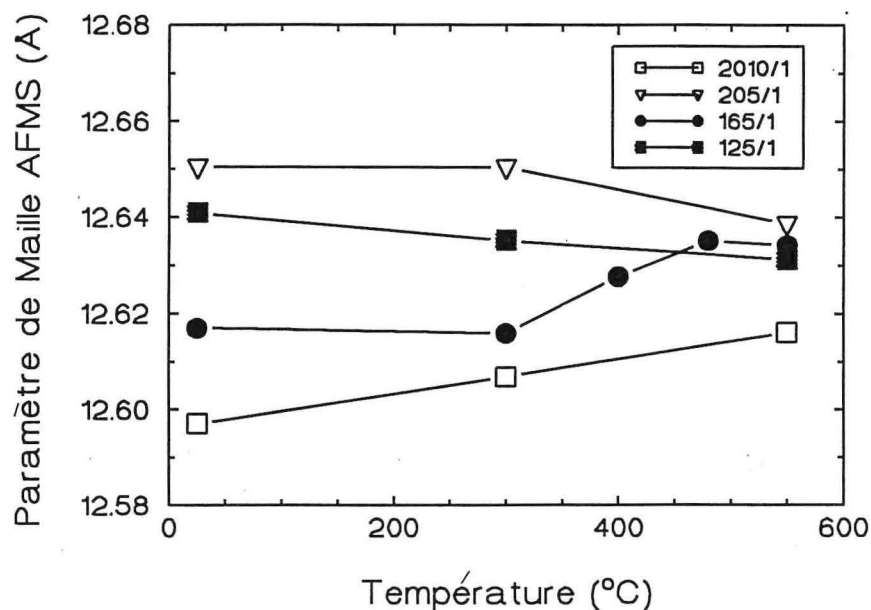


Figure 5 37 - Evolution du paramètre de maille du siliciure dans les différents alliages après 100 h de maintien à haute température.

	2010/1	205/1	165/1	125/1
Condition	a (Å)	a (Å)	a (Å)	a (Å)
STT	12,597 ± 0,009	12,651 ± 0,013	12,617 ± 0,008	12,641 ± 0,012
300°C/100h	12,607 ± 0,008	12,650 ± 0,016	12,616 ± 0,009	12,635 ± 0,022
400°C/100h	*	*	12,628 ± 0,006	*
480°C/100h	*	*	12,635 ± 0,006	*
550°C/100h	12,616 ± 0,007	12,639 ± 0,011	12,634 ± 0,006	12,631 ± 0,018

Tableau 5.VIII - Variation du paramètre de maille du siliciure, selon l'alliage et le traitement thermique.

	Visé	Calculé	Mesuré	[Skinner et al, 1987]
Alliage	Fe/Mo	Fe/Mo	a (Å)	a (Å)
2015/1	15/1	14,1/1	12,58 ± 0,02 (*)	12,600 ± 0,002
2010/1	10/1	10,2/1	12,597 ± 0,009	12,609 ± 0,002
205/1	5/1	5,3/1	12,651 ± 0,013	12,635 ± 0,002
165/1	5/1	6,7/1	12,617 ± 0,008	12,613 ± 0,002
125/1	5/1	5,2/1	12,641 ± 0,012	12,631 ± 0,002

Tableau 5.IX - Comparaison des rapports Fe / Mo visés et calculés (colonnes de gauche).

Comparaison des paramètres de maille moyens mesurés avec des valeurs extrapolées à partir des expériences de Skinner et al [1987] sur le siliciure. (*) : pour la composition 2015/1, on a utilisé la valeur obtenue dans la poudre.

V.3.2 - Microstructures

V.3.2.1 - Morphologie et stabilité des siliciures.

La diversité microstructurale observée dans les poudres se retrouve bien évidemment dans le matériau consolidé (micrographies 5.38 à 5.43). Sur les sections longitudinales on observe d'autant mieux la structure de bandes résultant de la consolidation (micrographie 5.38) que les frontières entre anciennes particules sont soulignées par des différences de taille et de fraction volumique de précipités : une remarque analogue s'applique aux sections transversales (micrographie 5.39). Apparemment le dégazage puis l'extrusion à chaud n'ont pas modifié les morphologies des gros précipités (micrographies 5.40 à 5.43). De même les

maintiens à 400°C pendant 100 h modifient peu la microstructure de l'alliage 165/1 (micrographies 5.42 et 5.43).

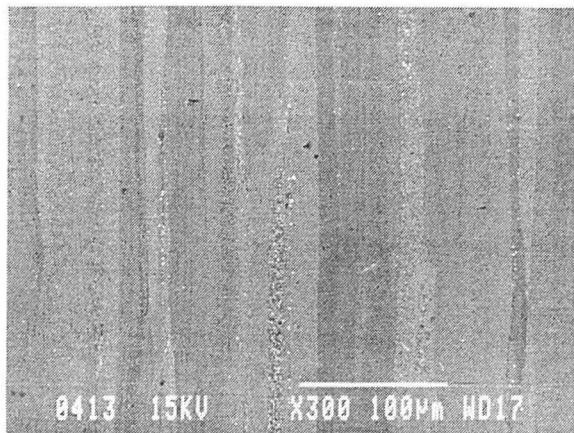


Figure 5.38 - Observation de la structure en bandes sur une section longitudinale. Alliage 165/1. MEB (rétrodiffusés, attaque Keller concentré 5 s).

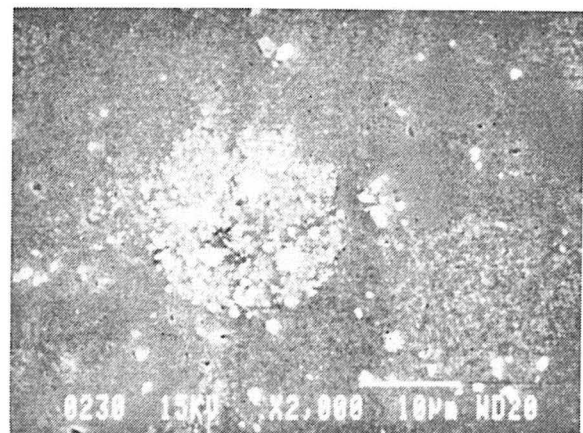


Figure 5.39 - Section transversale, mêmes conditions que pour la micrographie 5.38.

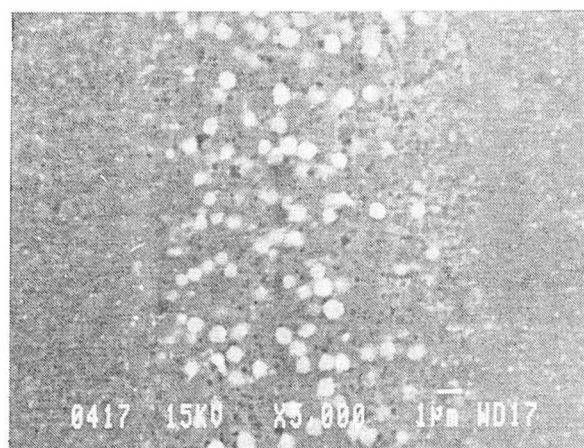


Figure 5.40 - Alliage 165/1. Section longitudinale (la direction d'extrusion est verticale) du matériau brut de consolidation, montrant une différence de précipitation entre la particule centrale (précipités polygonaux massifs) et les particules adjacentes (précipités peu nombreux, de petites dimensions). MEB (électrons rétrodiffusés, attaque Keller concentré 5s).

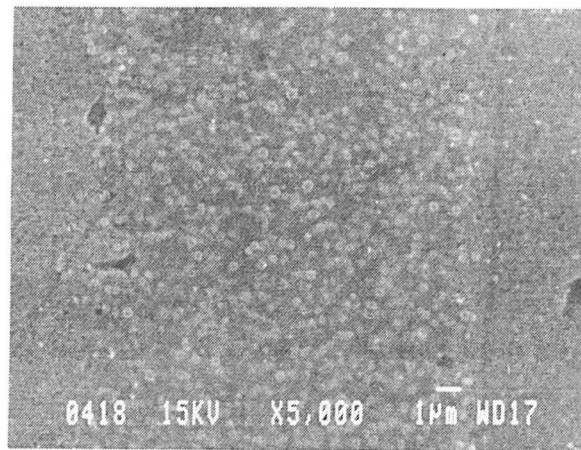


Figure 5.41 - La différence avec la micrographie 5.40 vient de la présence de précipités composites.

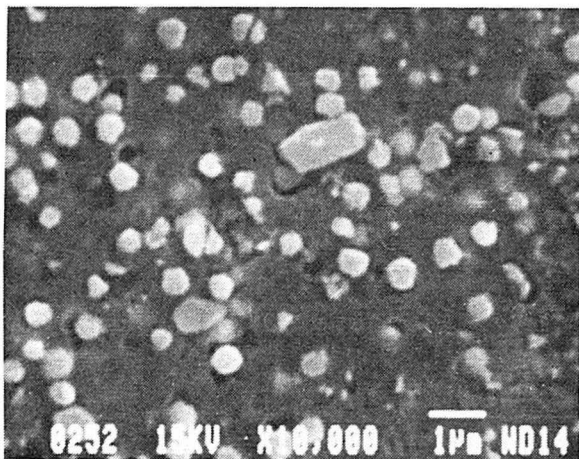


Figure 5.42 - TT400°C/100h : même commentaire que pour la micrographie 5.40 mais après 100 h de maintien à 400°C.

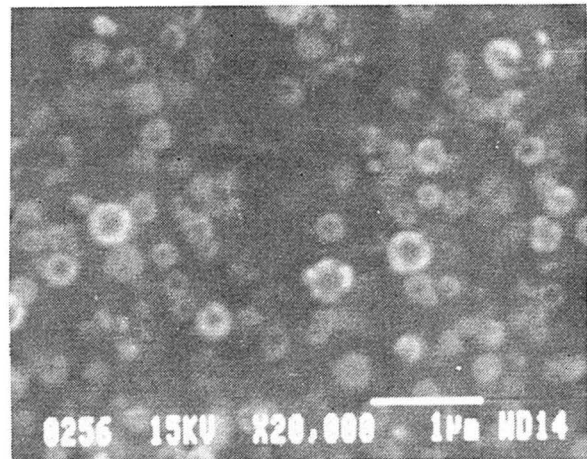


Figure 5.43 - Echantillon traité comme celui de la micrographie précédente ; on distingue nettement les précipités en couronne.

Comme souligné précédemment, les différences de taille et de morphologie induites par des variations de vitesse de solidification et/ou de composition chimique entre les particules de poudre nous permettent d'identifier par MET dans le matériau consolidé les frontières entre anciennes particules de poudre (micrographies 5.44 à 5.46 et 5.49). La taille du grain métallurgique varie avec la nature et la répartition des précipités, mais en moyenne elle est de l'ordre du micron (micrographie 5.47). Quand le régime thermique conduit à la précipitation de siliciures discrets et fins, la distribution observée est homogène dans cette région (micrographies 5.44 à 5.466 et 5.48) et aussi bien inter qu'intragranulaire. On peut trouver des régions où la déformation plastique pendant le formage a été incapable de complètement briser et disperser les parois des cellules (micrographies 5.44, 5.47 et 5.50) : à partir des anneaux diffractés par les débris de parois (micrographie 5.50) on identifie le siliciure cubique. Les possibles mécanismes de formation des précipités composites (micrographies

5.46 et 5.51), partiellement constitués de très petits siliciures, seront présentés dans le paragraphe V.3.2.3. Les gros précipités observés en surface des poudres ne semblent pas avoir été cisailés pendant l'extrusion (micrographie 5.49) ; cette même micrographie souligne le changement de morphologie des siliciures quand on se rapproche de l'ancienne surface de la poudre, cette coalescence est probablement liée au changement de régime thermique au voisinage de la surface. Les gros précipités internes n'ont pas été non plus déformés par l'extrusion (figure 5.52).

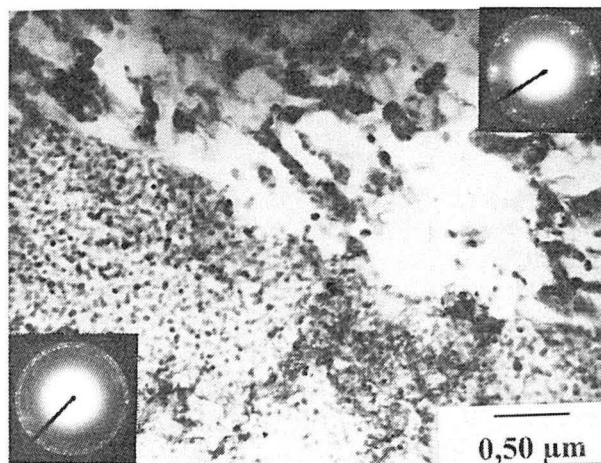


Figure 5.44 - Alliage 165/1, observation au MET : frontière entre deux anciennes particules de poudre, séparant une précipitation fine de siliciures d'un côté d'une zone où les cellules ont été dispersées par le cisaillement plastique de l'autre. On voit les mêmes figures de diffraction en anneaux que pour la micrographie 5.28.

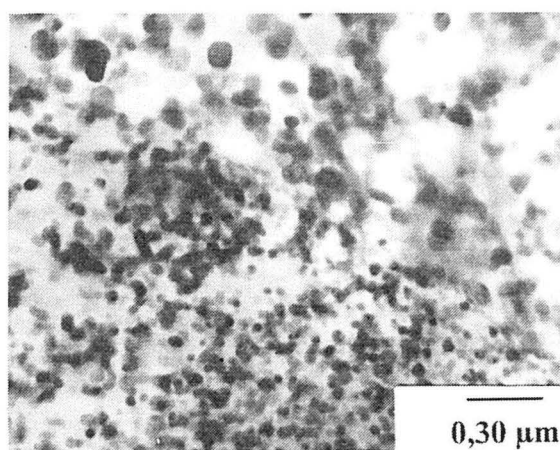


Figure 5.45 - Frontière entre deux anciennes particules de poudre séparant une précipitation fine de siliciures d'un côté d'une zone à gros amas de l'autre (il semble qu'il s'agisse de précipités en couronne plus ou moins dispersés par la déformation plastique). Alliage 165/1

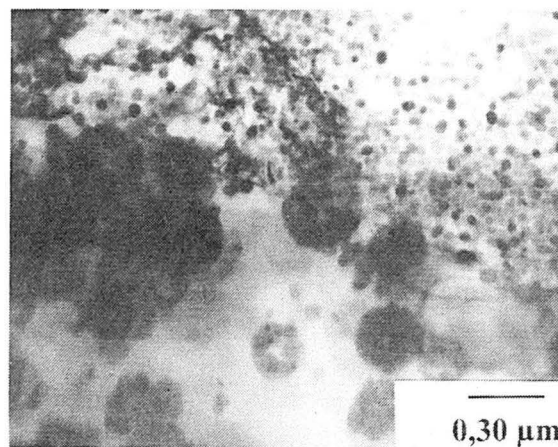


Figure 5.46 - Frontière entre deux anciennes particules de poudre séparant d'un côté une précipitation fine de siliciures d'une zone à précipités en couronne (ou composites) intacts. Composition 165/1

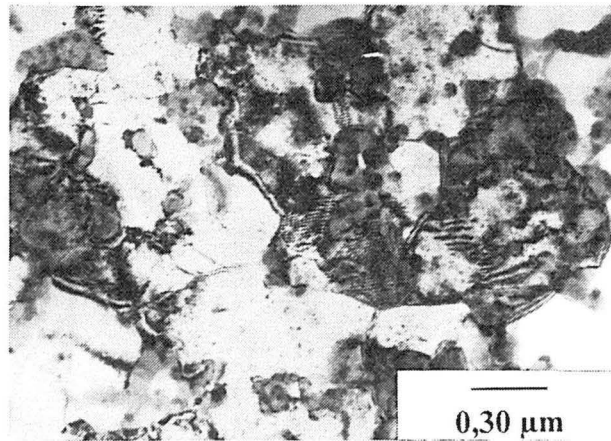


Figure 5.47 - Alliage 205/1 : une structure de sous-joints s'est développée dans l'ancienne microstructure cellulaire (les débris de cellules hors contraste de Bragg apparaissent en "surimpression" du fait du contraste d'absorption).

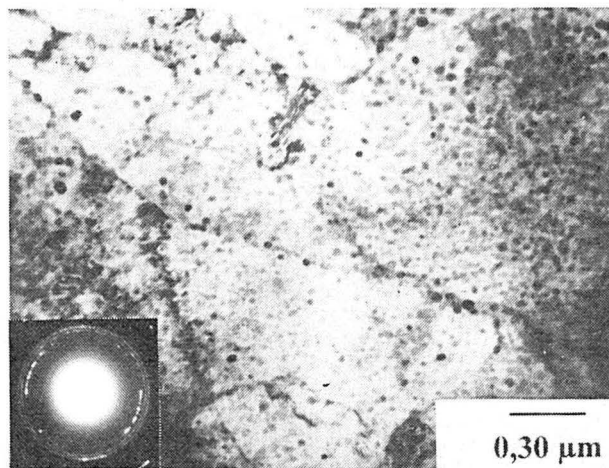


Figure 5.48 - Composition 165/1: fine dispersion intra et intergranulaire, les diamètres des anneaux de diffraction confirment qu'il s'agit de siliciures.

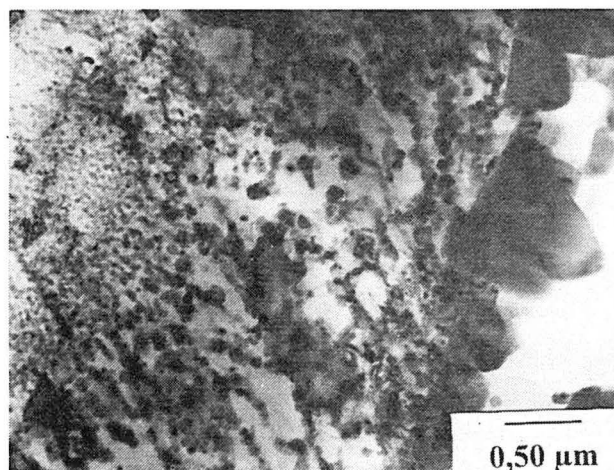


Figure 5.49 - Alliage 205/1 : on observe une augmentation graduelle de la taille des siliciures au fur et à mesure qu'on se rapproche de la frontière de la particule (du coin en bas à gauche vers le coin en haut à droite) liée à un probable changement de régime thermique ; ensuite on passe de quelques gros précipités qui tapissaient la surface de la particule adjacente à une solution solide.

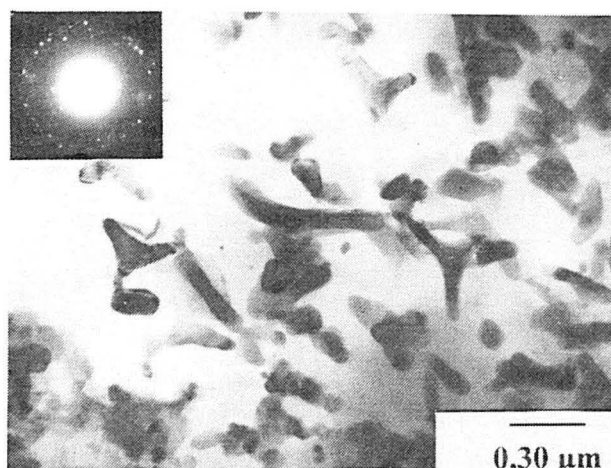


Figure 5.50 - Parois de cellules dispersées par la déformation plastique (le cliché d'anneaux confirme qu'il s'agit bien de siliciures). Composition 165/1.

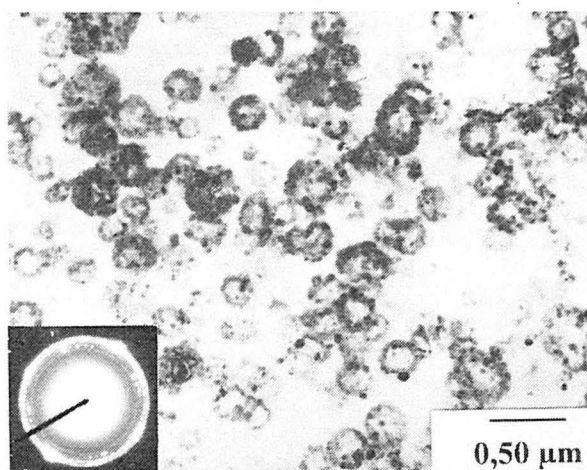


Figure 5.51 - Zone à forte concentration en précipités composites, constitués principalement de siliciures d'après le cliché de diffraction. Alliage 205/1.

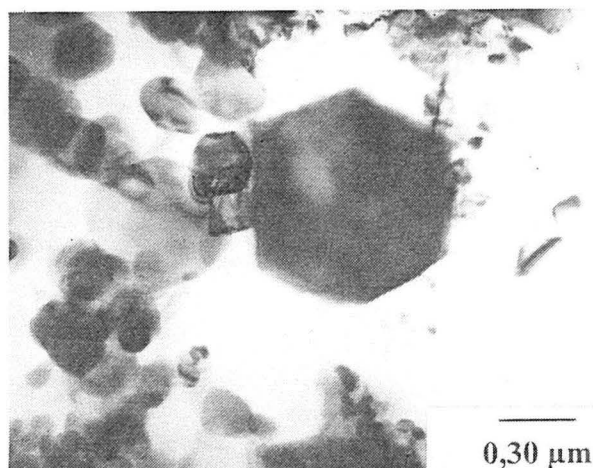


Figure 5.52- Observation d'un précipité massif de forme polygonale déjà identifié comme le siliciure (à comparer aux micrographies 5.31 et 5.40). Alliage 205/1.

La morphologie des phases présentées figures 5.53 et 5.54, a déjà été observé dans plusieurs alliages ternaires Al-Fe-V, Al-Mn-Si [Skinner et al 1988 et Koskenmaki, 1986] et quaternaires Al-Fe-V-Si, Al-Fe-Mn-Si [Kim, 1991; Ramanan et al, 1991; Benderski et al, 1989 et Mandal, 1991]. Dans les systèmes ternaires ces précipités ont été identifiés comme une phase icosaédrique dont la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de la teneur du silicium [Ramanan et al, 1991] en favorisant la formation de la phase cubique [Koskenmaki, 1986]. Dans nos alliages, on observe probablement le produit de transformation car les précipités sont en fait constitués de plusieurs grains de phase cubique : la figure de diffraction effectuée sur la partie diffractante du précipité de la micrographie 5.54 indique une coupe (100) du siliciure ; ce petit cristal semble avoir poussé à partir d'un germe

central. Une discussion plus approfondie sur la nature et la formation de ces précipités sera présentée paragraphe V.3.2.3.

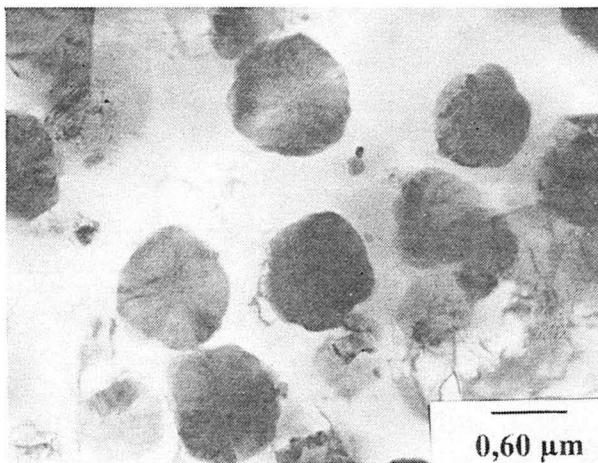


Figure 5.53 - Zone de dense précipitation de siliciures massifs. Composition 205/1.

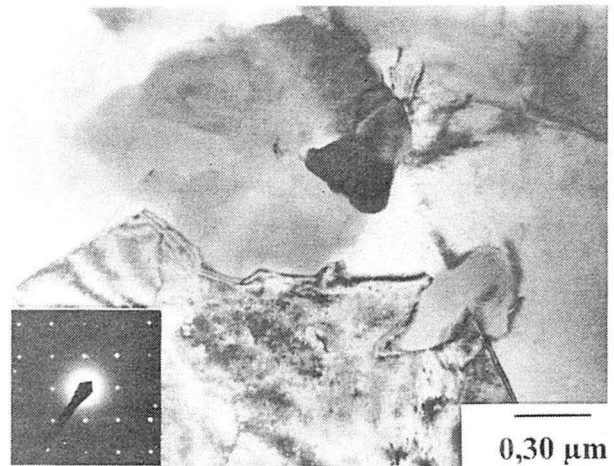


Figure 5.54 - 205/1 : le cliché obtenu à partir de la petite partie du précipité qui diffracte correspond à une coupe (100) du siliciure ; ce cristallite semble issu d'un germe central.

L'observation de coupes longitudinales parallèles à la direction d'extrusion confirme qu'il n'y a pas eu de recristallisation ; le glissement dévié facilité par une forte énergie de faute d'empilement permet une restauration dynamique intensive ; de nombreux sous-joints se forment et évoluent au cours de la déformation, en s'articulant autour des précipités très stables mécaniquement et thermiquement. On peut ainsi observer des sous-grains allongés (micrographies 5.55 à 5.57).

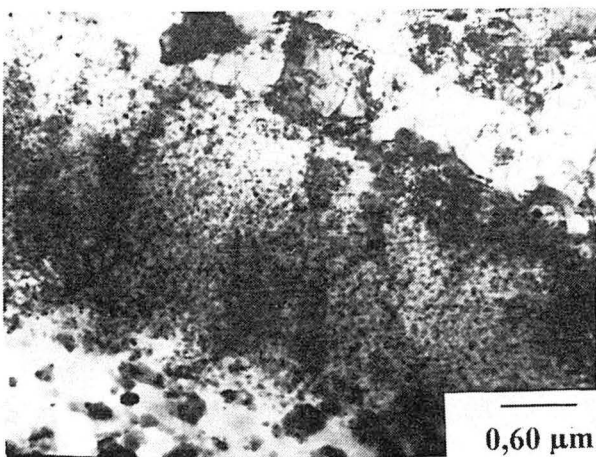


Figure 5.55 - Alliage 165/1 : région de transition entre siliciures fins et plus gros : on observe des sous-grains allongés selon la direction d'extrusion.

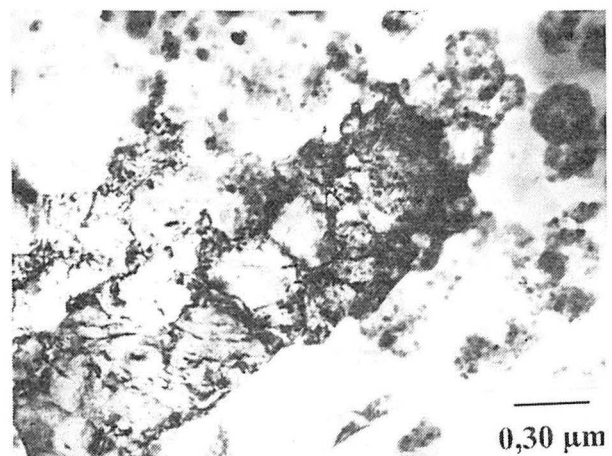


Figure 5.56 - Sous-grain allongé selon la direction d'extrusion, apparemment bloqué sur des précipités composites. Même alliage que la micrographie 5.55.

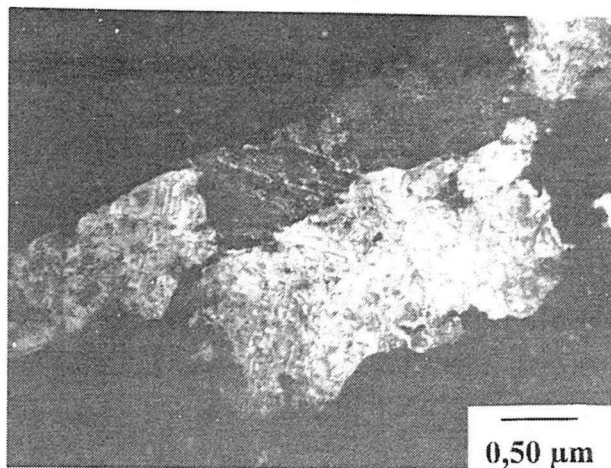


Figure 5.57 - Alliage 165/1 : fond noir montrant l'allongement des sous-grains selon la direction d'extrusion (section longitudinale).

V.3.2.2 - Traitement thermique des alliages susceptibles de dégager la phase $Al_{12}Mo$.

Dans les compositions contenant du molybdène en excès, cette phase précipite pendant le traitement thermique de 100 h à au-moins $480^{\circ}C$. Un maintien de 100 h à $550^{\circ}C$ accentue la structure des bandes (micrographie 5.58) par l'intense précipitation de la phase $Al_{12}Mo$: cette observation est très semblable à celles effectuées sur le binaire (micrographies 4.11). L'inhomogénéité microstructurale initiale ne nous permet pas d'évaluer quantitativement l'influence du traitement thermique sur la microstructure, en particulier d'évaluer une possible coalescence des siliciures : même si la taille de sous-grain semble rester à peu près constante, une certaine restauration a eu lieu car des joints triples à 120° sont fréquemment observés, (micrographies 5.59, 5.60 et 5.62). Le déplacement des sous-joints est limité par la présence des précipités (micrographies 5.60, 5.61 et 5.63).

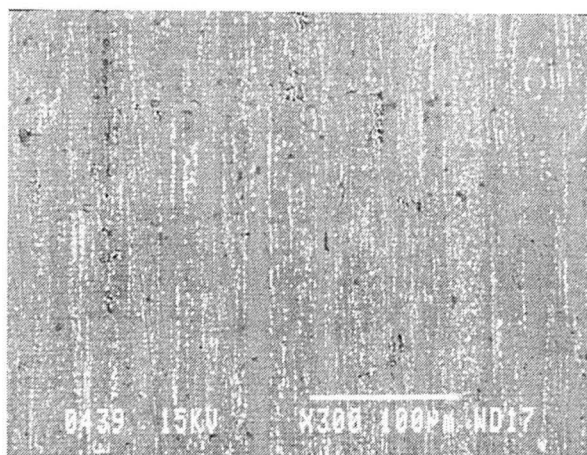


Figure 5.58 - Alliage 165/1 après traitement thermique ($550^{\circ}C/100h$) : précipitation de la phase $Al_{12}Mo$ accentuant la structure en bandes développée sur une section longitudinale (la phase a été identifiée par DRX). MEB

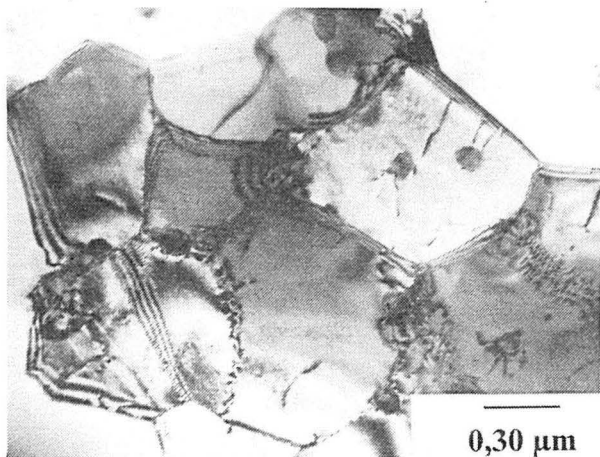


Figure 5.59 - MET : Alliage 165/1 après 550°C / 100 heures : restauration de la microstructure de grains et de sous-grains après traitement thermique.

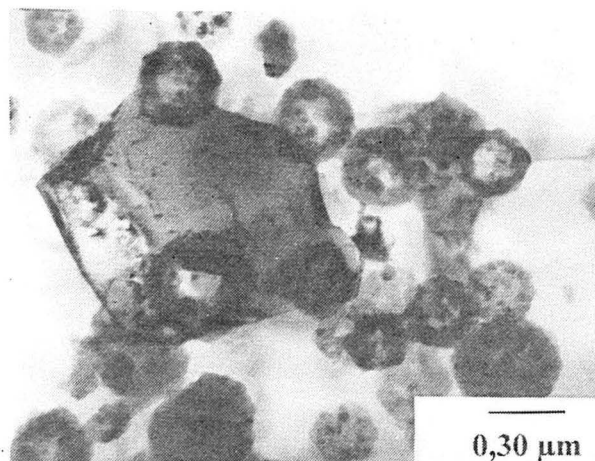


Figure 5.60 - Même alliage (TT : 480°C / 100h) : restauration de la microstructure de grains et de sous-grains en présence de précipités composites.

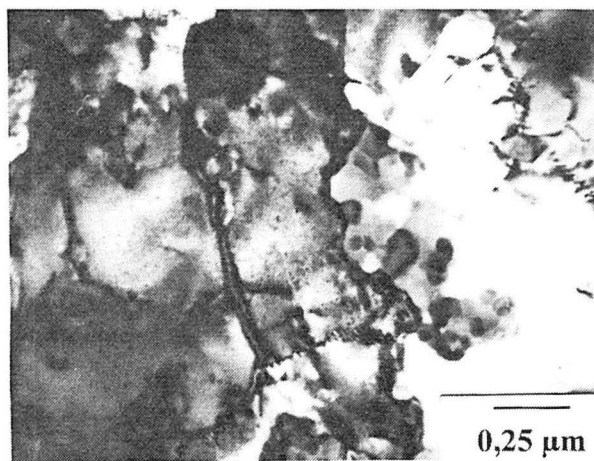


Figure 5.61 - Alliage 165/1 après 550°C / 100h : restauration de la microstructure de grains montrant le blocage (au milieu à droite) d'un joint par des précipités.

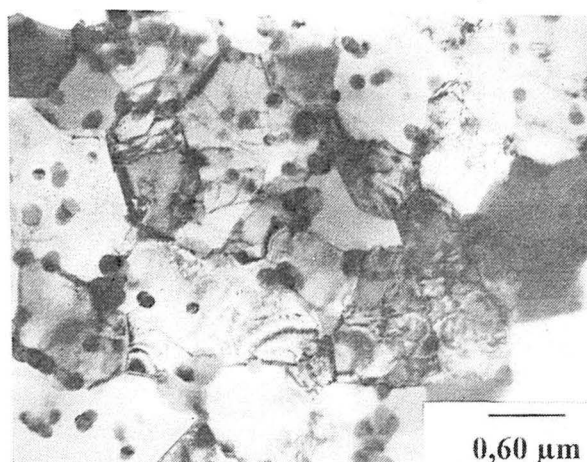


Figure 5.62 - Même commentaire que 5.61 : restauration de la microstructure de grains et de sous-grains en présence de précipités inter et intragranulaires.



Figure 5.63 - MET (165/1, TT = 550°C/100h) : blocage d'un sous-joint par un précipité.

V.3.2.3 - Origine des diverses morphologies de siliciures observées.

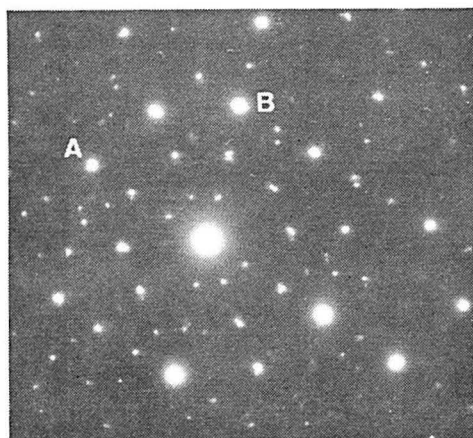
Les phases quasicristallines peuvent être approchées par des structures périodiques avec des cellules unitaires à grandes mailles ("approximantes"). Plutôt que de considérer la phase icosaoédrique comme un arrangement aperiodique de rhomboèdres de Penrose tridimensionnels on pourrait l'approcher sous la forme d'une structure désordonnée cubique centrée dont le motif serait constitué d'icosaèdres de Mackay [Elser et al, 1985]. Cette hypothèse est renforcée par l'observation d'une relation d'orientation entre une phase icosaoédrique et une phase cubique dans le système Al-Mn-Si [Koskenmaki et al, 1986] : ces auteurs ont montré que les trois arêtes du cube sont parallèles aux trois axes de symétrie deux de l'icosaèdre, et que les quatre directions $\langle 111 \rangle$ du cube sont parallèles aux axes de symétrie trois du quasicristal ; enfin l'axe de symétrie cinq serait très proche d'une direction cubique du type $\langle 530 \rangle$.

L'arrangement périodique des amas icosaoédriques n'ayant pas le temps de se réaliser quand le refroidissement est suffisamment rapide, le premier germe qui apparaît est alors icosaoédrique et non pas cubique. La précipitation préalable d'une phase icosaoédrique métastable indique probablement l'existence dans le liquide d'un ordre local précurseur de la formation d'une phase quasicristalline [Maret et al, 1994] cette idée est contraire aux hypothèses de Shechtman et al [1984] qui considèrent que le refroidissement doit être assez rapide mais pas trop, sinon le quasicristal n'aura pas non plus le temps de se former. Le germe quasicristallin croît ensuite avec une vitesse qui va en diminuant du fait de la libération de chaleur latente, jusqu'à ce que les cinétiques soient suffisamment lentes pour laisser l'ordre cristallin s'instaurer sous la forme d'une précipitation de siliciure cubique [Koskenmaki et al, 1986].

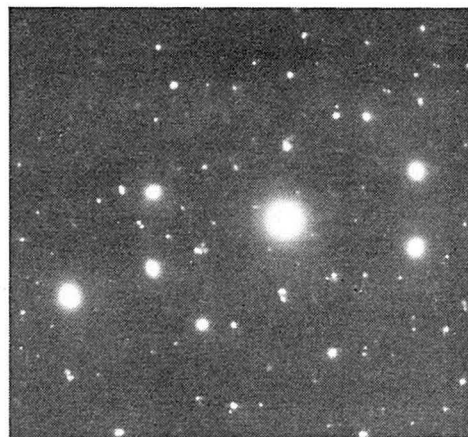
Précipités nodulaires.

La diversité des morphologies de siliciures présentées paragraphe V.3.2.1 doit refléter des différences locales de composition et/ou de vitesses de solidification. Les précipités nodulaires à développement radial des micrographies 5.53 et 5.54 sont formés de plusieurs cristaux de la phase cubique. Quand le diaphragme de sélection d'aire englobe l'ensemble du nodule il est intéressant de noter que les symétries des figures de diffraction obtenues (micrographies 5.64.a et 5.64.b) sont très proches respectivement des symétries 5 et 2 observées sur les phases icosaoédriques. Cependant selon la tache choisie dans la figure de diffraction (micrographie 5.64.a) pour faire le champ noir, différents cristaux sont mis en position de Bragg (micrographies 5.65.a et b) (en accord avec l'observation de la micrographie 5.54). Cela signifie qu'il existe une relation d'orientation entre les cristallites. Ceux-ci semblent avoir poussé radialement à partir d'un coeur, parfois visible (micrographie 5.54) [Bendersky et al, 1989]. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment on peut admettre que

l'arrêt de la croissance du coeur correspond au changement de structure icosaèdre/cubique centré induit par une baisse du taux de solidification mais qu'une relation d'orientation peut être maintenue pendant la cristallisation [Koskenmaki et al, 1986 et Benderski et al, 1989] ; la relation d'orientation entre les cristaux est telle que les motifs icosaédriques sont parallèles d'un cristallite à l'autre, ceci s'explique en terme de maclages autour d'un axe irrationnel $[1\tau 0]$. Ce type de maillage découle de la continuité à l'interface quasicristal / phase cubique : même si la présence du quasicristal n'est pas indispensable pour former une telle structure maillée, il est probable qu'un germe icosaédrique, même largement submicronique, doit initier cette transformation cristallographique [Mandal et al, 1991].

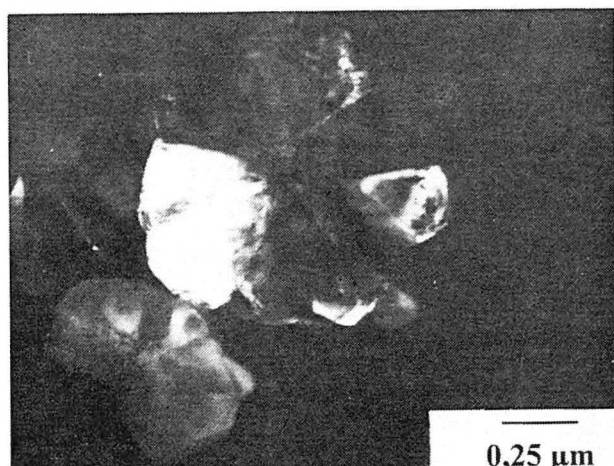


a)

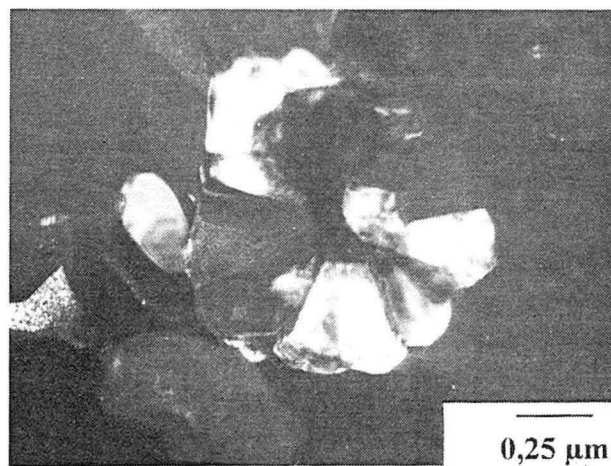


b)

micrographies 5.64.a et b : lorsque le diaphragme de sélection est plus grand que le précipité (micrographies 5.65), les clichés de diffraction électronique présentent des symétries voisines de celles observées sur des phases icosaédriques (symétrie cinq pour (a) et deux pour (b)).



a)

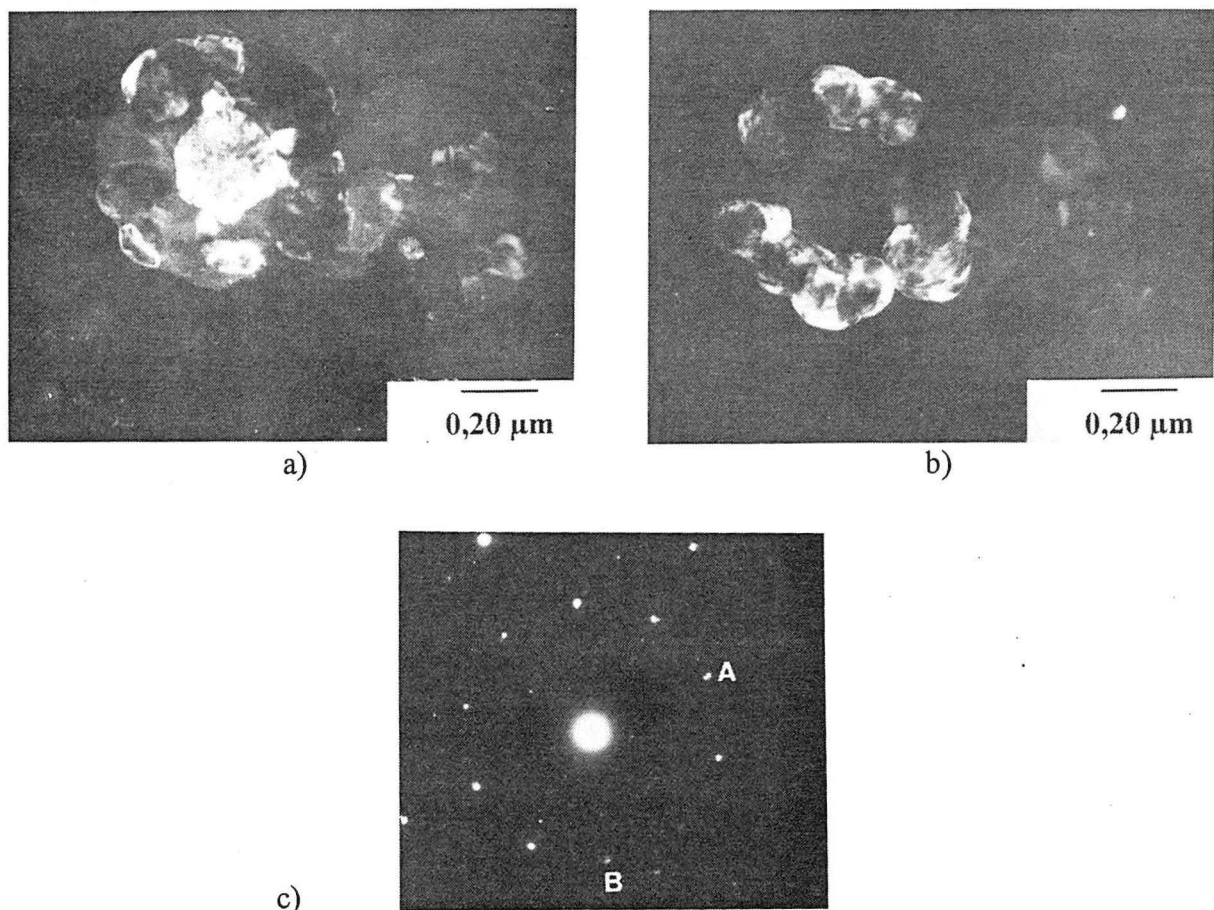


b)

Figures 5.65.a et b : fonds noirs obtenus par sélection de deux taches du cliché de diffraction 5.64.a montrant que chacune de ces taches est issue de cristallites différents. 205/1.

Si la transition quasicristal / phase cubique dépend du régime thermique on doit pouvoir observer les cas extrêmes où i) la vitesse de solidification est assez élevée pour que les

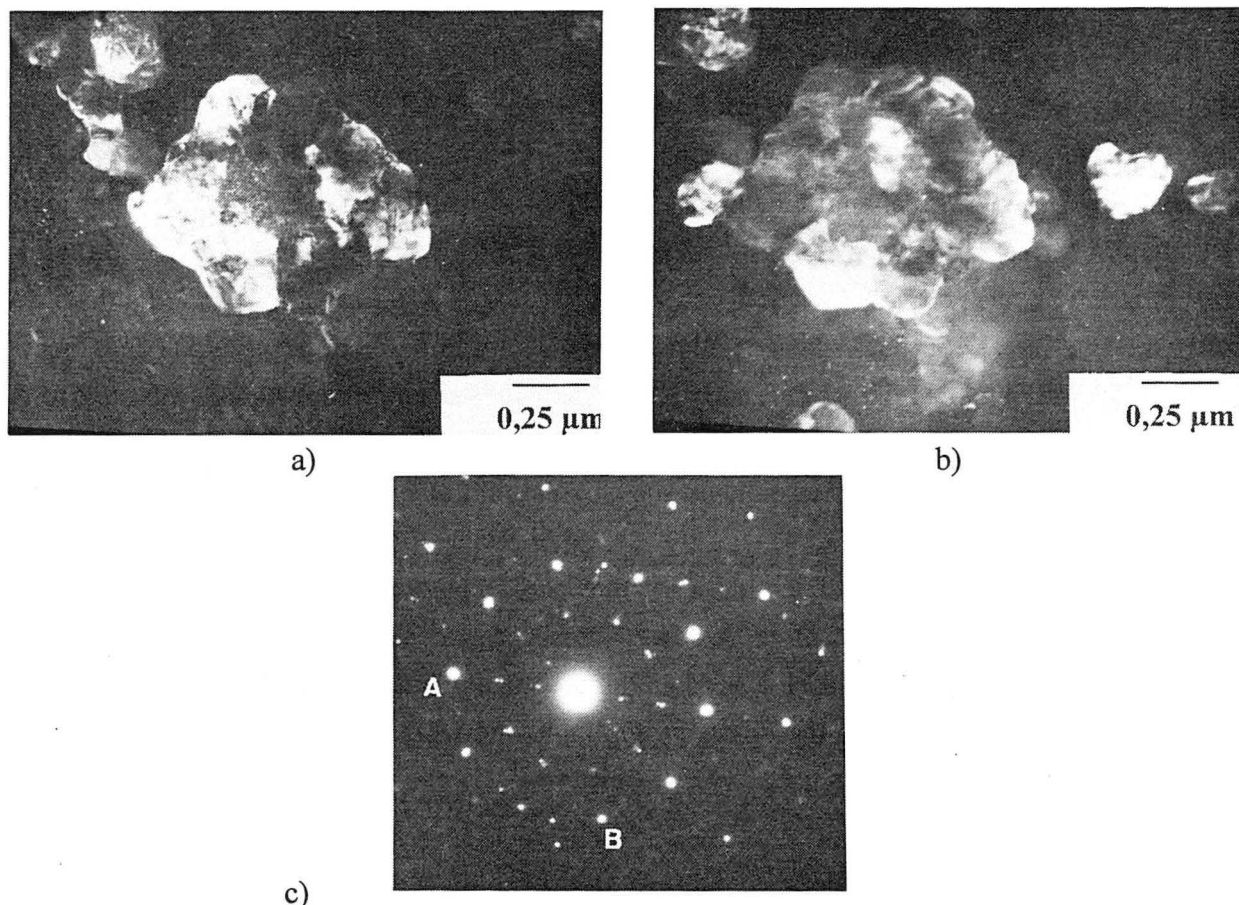
nodules sont intégralement constitués de phase icosaoédrique (confirmé par Benderski et al [1989] dans les alliages Al-Mn-Si et par Skinner et al [1988] dans les alliages Al-Fe-V) ii) la vitesse de solidification est assez faible pour que seule la phase cubique apparaisse : sur les fonds noirs 5.66 a et 5.66 b réalisés à partir de deux taches intenses du cliché de diffraction 5.66 c (l'aire de sélection couvre l'ensemble du précipité) on note que le coeur est éclairé dans un cas et pas dans l'autre et vice et versa pour les cristallites environnantes. Le fait que l'ensemble des siliciures donne encore une figure de diffraction à symétrie cinq nous pousse à penser que le mécanisme de formation du nodule est le même que précédemment, la différence provenant d'une transformation dans l'état solide du quasicristal central en siliciure cubique : les difficultés cristallographiques que cela impose sont peut-être résolues par un maillage intense du coeur, ainsi qu'on peut l'observer sur la micrographie 5.66.a.



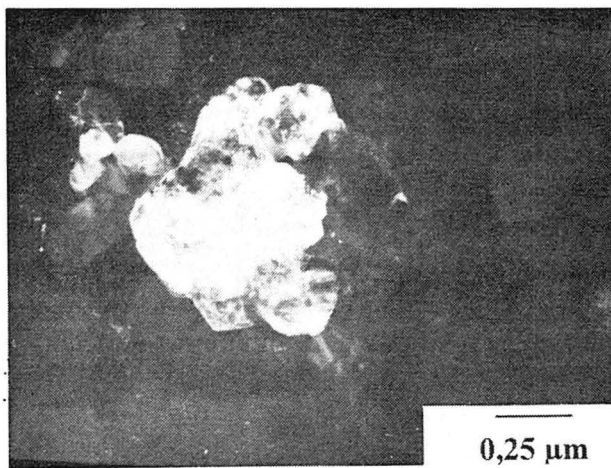
Figures 5.66 a, b ,c - Les fonds noirs (5.66.a et 5.66.b) sont obtenus à partir de deux taches intenses du cliché de diffraction, axe de symétrie 5 (5.66.c). Alliage 125/1.

En plus des cas de figures extrêmes (pur icosaoédre ou pur cubique centré) on devrait observer des morphologies intermédiaires : Mandal et al [1991] par exemple, signalent des figures de diffraction où se superposent les anneaux des siliciures et le diagramme à symétrie 5 de l'icosaoédre. De la même façon on peut rencontrer dans nos expériences des amas constitués de gros cristallites autour d'un coeur également de grande taille : sur la figure de diffraction de correspondante, à symétrie 3, (micrographie 5.68 c) on distingue près du

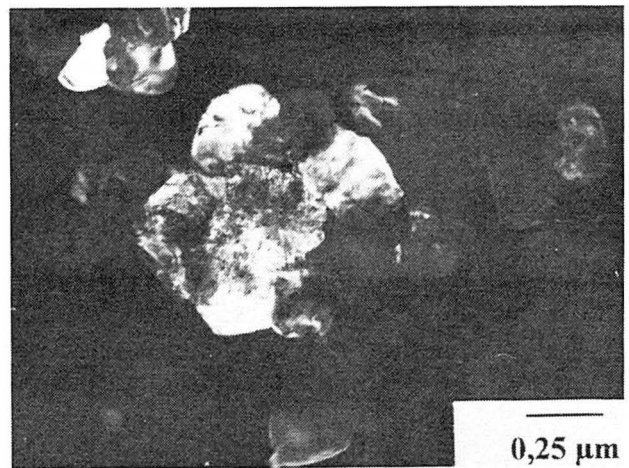
faisceau central des taches appartenant à la coupe (111) de la phase cubique ce qui selon Koskenmaki et al [1986] confirmerait la coexistence d'une phase quasicristalline et d'une phase cubique. Le coeur reste plus ou moins allumé quelle que soit la tache choisie, cela pour les trois axes de symétrie (les fonds noirs 5.67 b et 5.67 c, 5.68 b et 5.68 c, 5.69 b et 5.69 c ont été réalisés à partir de deux taches des figures de diffraction 5.67 a, 5.68 a et 5.69 a respectivement) ; le grain central est donc probablement un quasicristal ou un mélange de phase icosaédrique et cubique, idée suggérée par Benderski et al [1989] ; les cristallites extérieurs peuvent être éteints. Comment se forment ces nodules ? Les phases icosaédrique et cubique centrée n'ayant aucune raison d'avoir la même composition, on peut penser, comme Koskenmaki et al [1986] que le quasicristal rejette du silicium et de l'aluminium pendant sa croissance stabilisant ainsi la phase cubique centrée qui précipite de façon cohérente autour du noyau quasicristallin. Une seconde hypothèse a été envisagée : pendant la solidification, la phase quasicristalline s'est formée et a grandi dans un liquide qui se solidifie comme la matrice α -Al ; au cours du refroidissement ultérieur l'interdiffusion permet la transformation de la périphérie du quasicristal en un amas de cristallites qui ont une relation de macles entre eux, l'appauvrissement au niveau de l'interface conduit à la formation d'une couche interne d'aluminium [Srivastava et al, 1992]. On trouve dans la micrographie 5.68.d, la présence de cette couche d'aluminium.



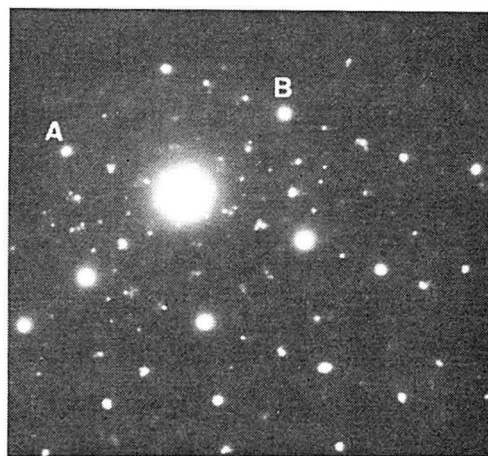
Figures 5.67 a, b, c - Les fonds noirs (5.67.a et 5.67.b) sont obtenus à partir de deux taches du cliché de diffraction, axe de symétrie 5 (5.67.c). Alliage 125/1.



a)

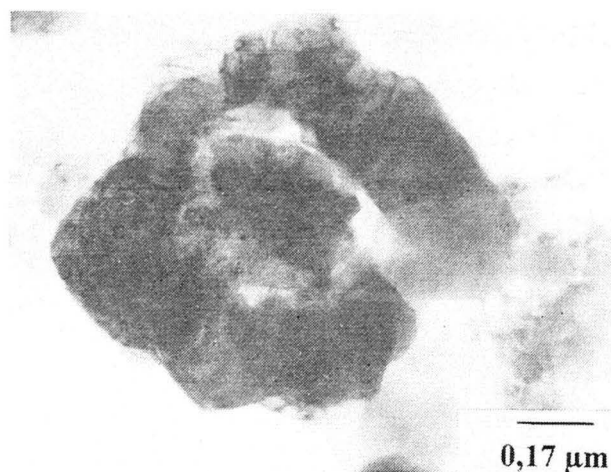


b)

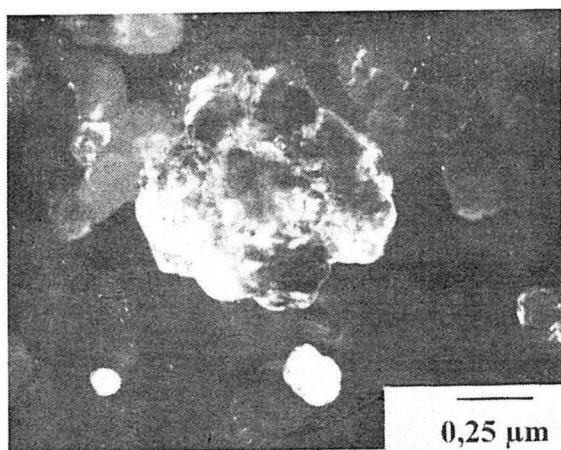


c)

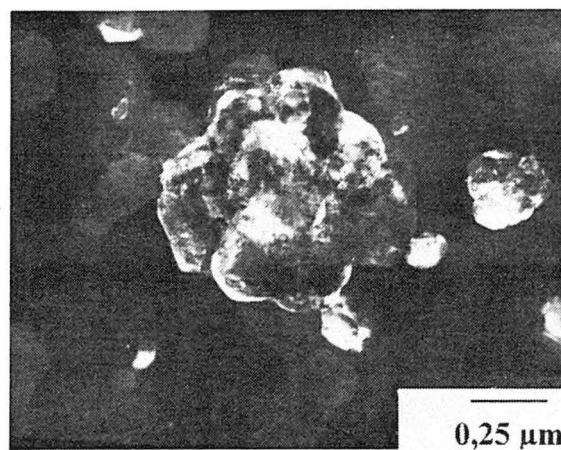
Figures 5.68 a, b ,c - Les fonds noirs (5.68.a et 5.68.b) sont obtenus à partir de deux taches du cliché de diffraction, axe de symétrie 3 (5.68.c). Même précipité (5.67). A signaler la présence de taches de diffraction de la coupe (111) cubique centré.



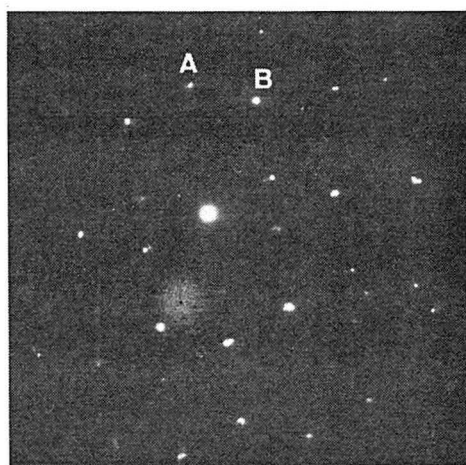
Figures 5.68.d - Champ clair du même précipité (5.67 à 5.69). On distingue une couche interne d'aluminium. Inclinaison de l'axe de symétrie 3.



a)



b)



c)

Figures 5.69 a, b, c - Les fonds noirs (5.69.a et 5.66.b) sont obtenus à partir de deux taches du cliché de diffraction, axe de symétrie 2 (5.66.c). Même précipité (5.67 et 5.68).

Les rotations effectuées pour passer successivement de la coupe $[\bar{1}\tau 0]$ (axe de symétrie 5) à la coupe $[\bar{\tau}^2 10]$ (symétrie 3) et à la coupe $[\bar{1}00]$ (symétrie 2), s'accordent bien avec les valeurs théoriques présentées par Chattopadhyay et al [1985]

Précipités composites.

Dans les précipités composites présentés micrographies 5.51 et 5.70, les cristallites de siliciure ne présentent pas d'orientation préférentielle dans la mesure où les anneaux de diffraction ne montrent pas de renforcements particuliers. La micrographie 5.70 présente plusieurs composés de ce type de tailles apparemment très diverses et dont certains apparaissent massifs : en fait le diamètre de ces phases étant supérieur à l'épaisseur de la lame, l'aspect global peut être très variable selon la position des surfaces par rapport au centre du précipité ; le composite est constitué d'une enveloppe de fins cristallites de siliciure emprisonnant un coeur essentiellement constitué de matrice (on peut le vérifier par diffraction

électronique). Benderski et al [1989] ont également observé ce type de morphologie dans les alliages Al-Fe-Mn-Si. L'origine de la formation de tels composites n'est pas claire : selon Mandal et al [1991] une phase amorphe se formerait puis se décomposerait en rejetant les éléments d'addition à l'extérieur, formant ainsi un coeur d'aluminium entouré de siliciures ; ces auteurs considèrent que cette phase amorphe serait un précurseur de la phase quasicristalline : pour être cohérent avec les calculs de Maret et al [1994] il faudrait que cet amorphe ait aussi localement la symétrie icosaédrique.

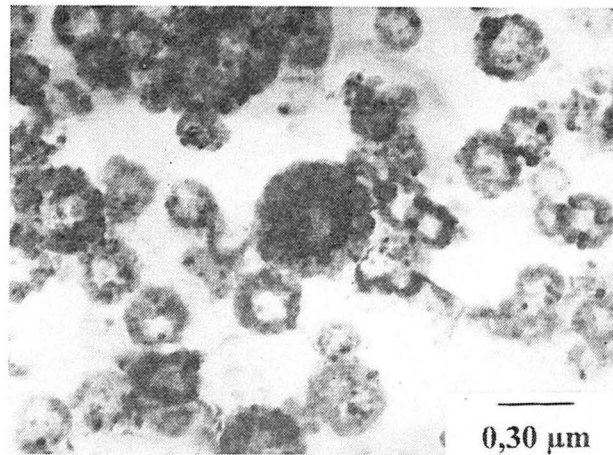


Figure 5.70 - Alliage 165/1 : différents aspects des précipités composites selon leur position dans la lame. Coupe (011) de l'aluminium obtenu à partir du coeur du précipité central (noir).

V.3.3. Fraction Volumique

La densité de l'alliage peut s'exprimer en fonction des densités des phases individuelles par la loi de mélange :

$$\rho_{\text{alliage}} = f_v \rho_{\text{siliciure}} + (1-f_v) \rho_{\text{matrice}} \quad (5.1)$$

dans la mesure où la phase Al_{12}Mo est absente, c'est à dire dans le matériau brut de consolidation. Le calcul des densités de la matrice et du siliciure permet par cette relation de remonter à la fraction volumique : pour ce faire il faut connaître les compositions et la stoechiométrie des phases. En couplant l'analyse chimique globale et la mesure DRX des paramètres de maille avec l'hypothèse du § V.3.1 sur la stoechiométrie du siliciure on détermine les densités théoriques des phases. Dans les alliages à 20% de fraction volumique théorique la matrice n'étant pas sursaturée, sa densité sera prise égale à celle de l'aluminium pur ; dans les alliages 165/1 et 125/1, on suppose que tout le fer et le silicium sont dans le précipité ; on détermine la teneur en molybdène dans la matrice par la mesure du paramètre (chapitre 4) puis par différence celle du siliciure ; on calcule alors le rapport Fe / Mo (§ V.3.1) puis la densité du siliciure. L'ensemble des densités calculées et des fractions volumiques de siliciures (f_v) déduites de (5.1) se trouve dans le tableau 5.X. On observe que les fractions

volumiques sont en général assez inférieures à celles visées initialement ; cela n'est pas étonnant dans la mesure où les teneurs rapportées par les analyses chimiques sont toujours inférieures à celles visées (tableau 5.V).

Alliage	$\rho_{\text{alliage}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{siliciure}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{matrice}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$f_v \text{ siliciure (\%)}$
2015/1	2,873	3,726	2,699	17
2010/1	2,844	3,749	2,699	14
205/1	2,873	3,756	2,699	17
165/1	2,828	3,764	2,717	11
125/1	2,807	3,767	2,738	7

Tableau 5.X. L'erreur relative est de $\sim 0.1 \%$ sur les mesures de densité, ce qui nous donne une fourchette de $\pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Le cumul des incertitudes de mesure (densité, composition chimique et paramètre de maille) conduit à estimer la fraction volumique à $\pm 1\%$.

V.4 - PROPRIETES MECANQUES.

V.4.1 - Module d'Young.

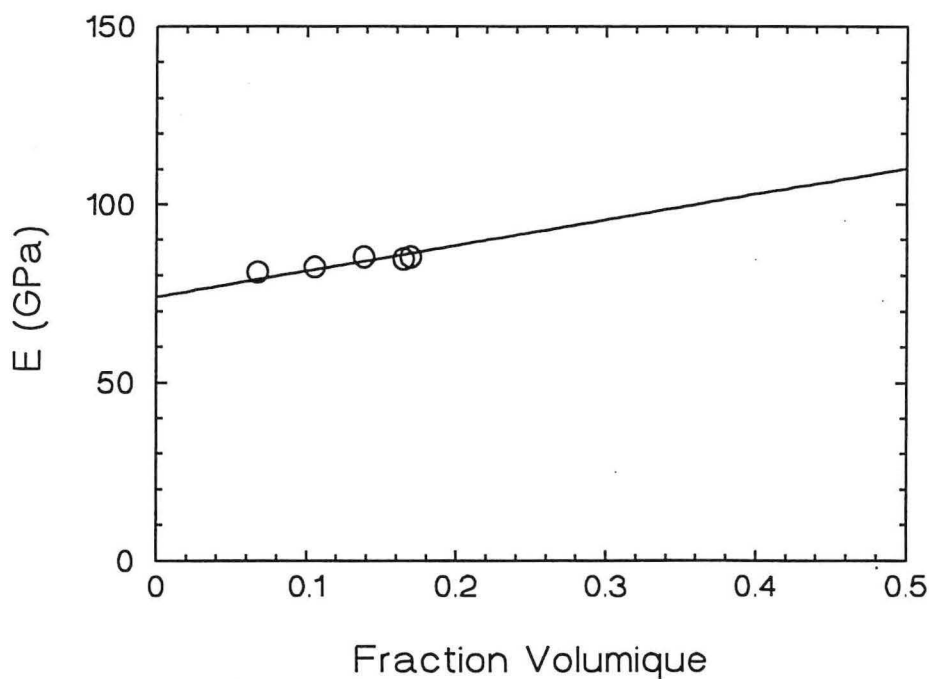


Figure 5.71 - Evolution du module d'Young avec la fraction volumique calculée par la densité (§V.3.3) .

La figure 5.71 représente l'évolution du module d'Young avec la fraction volumique de siliciure déterminée précédemment ; la valeur extrapolée à une fraction volumique nulle est en

excellent accord avec celle estimée chapitre 4 pour l'aluminium pur texturé, soit 74 GPa ; de même le module d'Young extrapolé du siliciure, 146 GPa, est en bon accord avec les 150 GPa proposés par Skinner [1988]. L'évolution du module de l'alliage obéit donc bien à une loi de mélange :

$$E_{\text{alliage}} = f_v E_{\text{siliciure}} + (1-f_v) E_{\text{matrice}} \quad (5.2)$$

Si on recalcule les fraction volumiques à partir de cette loi on constate que les variations restent dans le domaine de $\pm 1 \%$ annoncé précédemment, sauf pour l'alliage 125/1 où elles sont assez supérieures. Le tableau 5.XI rassemble les résultats expérimentaux et les fractions volumiques calculées selon que les modules d'Young de la matrice et du siliciure valent respectivement 74 et 150 GPa ou 74 et 146 GPa ; pour mémoire la colonne de droite rappelle les valeurs calculées à partir des densités.

Alliage	E_{alliage} (GPa)	$E_{\text{siliciure}} = 150 \text{ GPa}$	$E_{\text{siliciure}} = 146 \text{ GPa}$	densité
		f_v siliciure (%)	f_v siliciure (%)	f_v siliciure (%)
2015/1	85,19	15	16	17
2010/1	85,21	15	16	14
205/1	84,61	14	15	17
165/1	82,38	11	12	11
125/1	80,94	9	10	7

Tableau 5.XI. - Modules d'Young expérimentaux des alliages et fraction volumiques calculées par la relation (5.2) avec deux hypothèses différentes sur le module du siliciure. La colonne de droite rappelle les fractions volumiques calculées à partir des densités.

V.4.2. Caractéristiques de traction à la température ambiante.

La caractérisation des cinq alliages quaternaires a été réalisée par des essais de traction à 20 °C sur des échantillons bruts de consolidation ou après maintien de 100 h à une température T. Le tableau 5.XII rassemble les résultats obtenus sur des éprouvettes maintenues à T = 300°C et les figures 5.72 à 5.74 représentent l'évolution des propriétés de traction mesurées à 20°C en fonction de la température de traitement thermique.

N.B. Nous avons dû corriger les points expérimentaux obtenus sur les alliages bruts de consolidation du fait du mélange de la gaine et de la poudre en fin d'extrusion, et cela proportionnellement aux surfaces relatives, à l'exception de l'alliage 125/1 : pour cette raison le tableau 5.XII concerne les résultats non corrigés obtenus après maintien à 300°C.

Alliage	L.E. (MPa)	R.M (MPa)	A.R. (%)
2015/1	264 ± 4	330 ± 3	10 ± 1
2010/1	282 ± 5	345 ± 2	12 ± 2
205/1	207 ± 2	281 ± 2	12 ± 1
165/1	247 ± 3	305 ± 2	18 ± 1
125/1	216 ± 2	272 ± 2	15 ± 1

Tableau 5.XII - Mesure à 20 °C de la limite d'élasticité (L.E.), de la résistance mécanique (R.M.) et de l'allongement à rupture (A.R.) des alliages maintenus 100 h à 300°C. Chaque valeur mesurée est la moyenne de 2 essais.

Compte tenu de la diversité des morphologies et de l'inhomogénéité de la répartition des phases il est difficile d'évaluer la contribution de chaque mécanisme de durcissement possible. La contribution de la taille de grain est bien définie. L'effet de l'écrouissage introduit par la mise en forme du matériau ne semble pas sensible dans la mesure où on n'observe pas de diminution de limite d'élasticité entre le matériau brut de consolidation et celui maintenu 100 h à 300°C (ceci ne concerne en toute rigueur que l'alliage 125/1, les autres points à 20 °C correspondant à des valeurs corrigées (voir le commentaire en italique, plus haut)). Compte tenu de l'excellente stabilité thermique des siliciures on considérera que jusqu'à 300 °C les traitements thermiques n'ont pas modifié la microstructure des alliages.

Il est difficile en revanche d'apprécier la contribution des siliciures. La limite d'élasticité diminue avec la fraction volumique de siliciures (tableau 5.XI) à l'exception de l'alliage 205/1 anormalement bas. Selon Skinner et al [1986] l'augmentation du rapport Fe/Mo dans le siliciure se traduirait par une légère diminution de limite d'élasticité : cet argument est recevable pour les alliages 2015/1 et 2010/1 mais pas pour le 205/1 (le sens de variation est opposé et l'effet est trop important) ; il nous semble que dans ce dernier alliage la taille moyenne des siliciures soit plus élevée que dans les deux premiers, ce qui rend inefficace le mécanisme d'Orowan ; on observe aussi dans l'alliage 205/1 beaucoup de gros débris de cellules dont la formation a dû se faire aux dépens de celle des siliciures fins : ceci contribue également à la baisse de la limite d'élasticité.

Si on admet une taille moyenne constante des siliciures dans les autres alliages, la limite d'élasticité devrait inclure un terme constant (~ 100 MPa décrivant l'influence des joints de grain et l'effet de texture par analogie à ce qu'on a observé dans le binaire Al-Mo) et un terme variant en puissance 1/3 de la fraction volumique, se traduisant dans nos expériences par :

$$\text{L.E. (MPa)} = 100 + 66 f_v^{1/3} (\%) \quad (5.3)$$

Le deuxième terme représente la loi d'Orowan, c'est à dire que $\mu b/d$ vaudrait ~ 66 MPa : ceci correspondrait à une taille moyenne de siliciures d , de 120 nm. Cette loi implique une variation de 3 à 5 MPa par % de fraction volumique dans le domaine 20-10%, valeur très

inférieure à celle proposée dans la littérature, à savoir 16 MPa par % de fraction volumique [Skinner et al, 1986]: cependant comme ces auteurs considèrent des particules de 50 nm de taille moyenne, donc ayant un effet 2,4 fois plus fort, l'accord est globalement satisfaisant.

N.B. La valeur de 16 MPa est obtenue à partir de l'augmentation de limite d'élasticité mesurée par Skinner et al [1986] entre les alliages à 16 et 20% en fraction volumique. Pour comparaison, Gilman [1990] a mesuré une variation de 20 MPa par % de fraction volumique entre la FVS0611 (16%) et la 8009 (24%). Finalement, une variation de 13 MPa par % de fraction volumique de précipité a été mesurée par Davis et al [1994] pour les mêmes alliages (FVS0611 et la 8009). Dans tous les cas, il s'agit de produits extrudés.

La résistance mécanique varie de la même façon que le limite d'élasticité. Si on compare ces résultats à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur un alliages Al-3Cr [Zaïdi, 1991 et Ziani, 1992] à 19 % de fraction volumique, on constate que même avec une fraction volumique de petits précipités réduite par rapport à celle visée (~16% au lieu de 20%), les valeurs de limite d'élasticité et de résistance mécanique demeurent supérieures à celles de l'alliage Al-3Cr, (respectivement 256 et 280 MPa).

L'allongement à la rupture observé (de 10 à 18 %) est sensiblement inférieur à celui rapporté pour l'alliage FVS0611 (22%, [Gilman, 1990]) . La présence d'hétérogénéités microstructurales, et en particulier celle de gros précipités massifs, maclés ou quasicristallins doit être à l'origine du faible niveau de ductilité : par comparaison, rappelons que l'allongement à la rupture atteint 22% dans les alliages Al-3Cr élaborés dans les mêmes conditions et contenant une fraction volumique de 19 % de précipités $Al_{13}Cr_2$ répartis uniformément.

V.4.3. Stabilité des propriétés mécaniques après maintien à haute température.

Comme l'indiquent les figures 5.72 et 5.73, la stabilité thermique des alliages est bonne, grâce à la faible cinétique de coalescence du siliciure [Das, 1988] liées à la faible solubilité des éléments de transition dans la matrice et aux faibles coefficients de diffusion correspondants ; l'effet de l'énergie d'interface a été abordé § V.1.2.1. Les réductions de limite d'élasticité et de résistance mécanique après 100 h d'exposition à 480°C des alliages 2015/1, 2010/1 et 205/1 sont du même ordre (environ 13%) que celles observées dans les alliages Al-Fe-V-Si [S.Lee et al, 1991; J.C.Lee et al, 1991; Skinner et al, 1986; Gilman et al, 1987]. A la même température, les compositions 165/1 et 125/1 ne perdent que 11 et 8% respectivement par rapport à leur niveau mécanique à la température ambiante : cette stabilité est due à la précipitation de la phase $Al_{12}Mo$ pendant le traitement thermique. La dégradation des propriétés mécaniques dans les alliages Al-Fe-V-Si avec la précipitation de la phase $Al_{13}Fe_4$ [J.C.Lee et al, 1991] à partir de 100 h à 427° n'est pas observée ici ; cela confirme les

observations de Vasudevan et al [1987] qui suggèrent de remplacer le vanadium par le molybdène afin d'inhiber la précipitation de la phase d'équilibre fragilisante l' $Al_{13}Fe_4$.

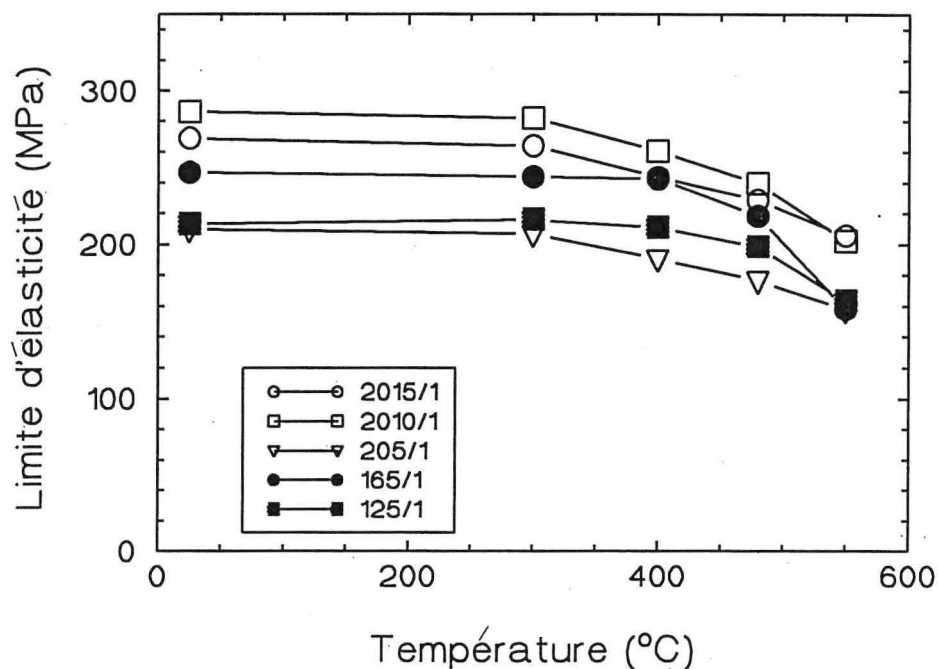


Figure 5.72 - Evolution de la limite d'élasticité mesurée à 20 °C après 100 h de maintien à différentes températures.

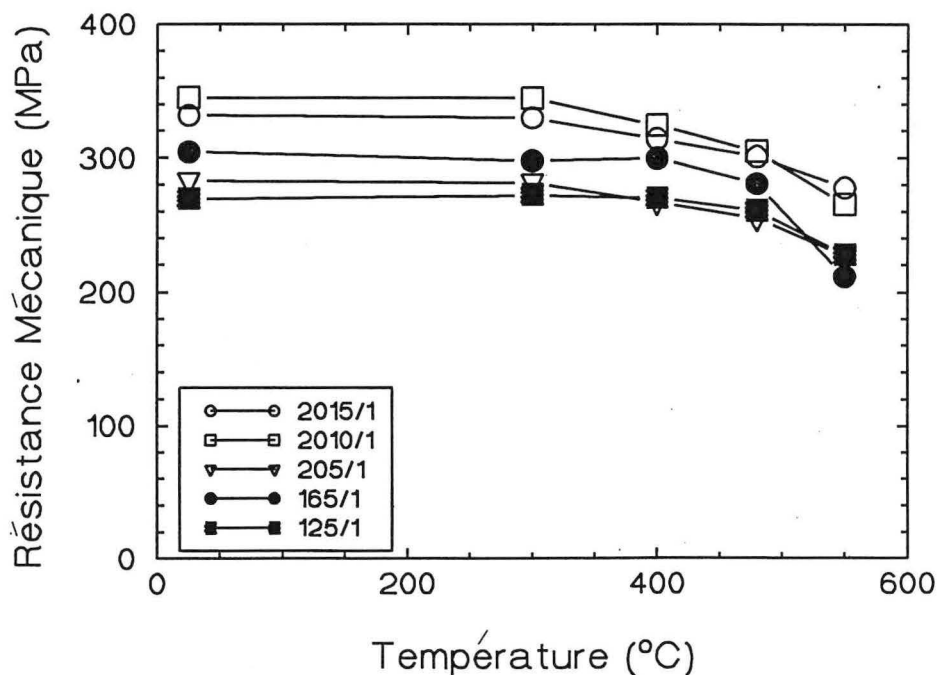


Figure 5.73 - Evolution de la résistance mécanique mesurée à 20 °C après 100 h de maintien à différentes températures.

La baisse des propriétés mécaniques dans nos alliages au-delà de 480°C est probablement liée à la coalescence des siliciures et la restauration ; pendant la mise en forme il apparaît une restauration dynamique plutôt qu'une recristallisation (§V.3.2.2) ; l'éventuel écrouissage résiduel peut s'éliminer partiellement pendant les maintiens à température moyenne (c'est le cas dans le binaire) mais les réarrangements sont limités par la présence des obstacles alors qu'à haute température la montée des dislocations et la coalescence rendent possible le réarrangement de la sous-structure de dislocations (annihilation, formation de joints à 120° etc...). Après 100 h à 550°C la chute est plus prononcée du fait de l'accélération de la coalescence et des réarrangements de la sous-structure de dislocations ; pour le même traitement thermique, dans des alliages très chargés (37 % de fraction volumique) il peut y avoir recristallisation dans certaines régions [Franck et al, 1989] : cela ne semble pas être le cas ici.

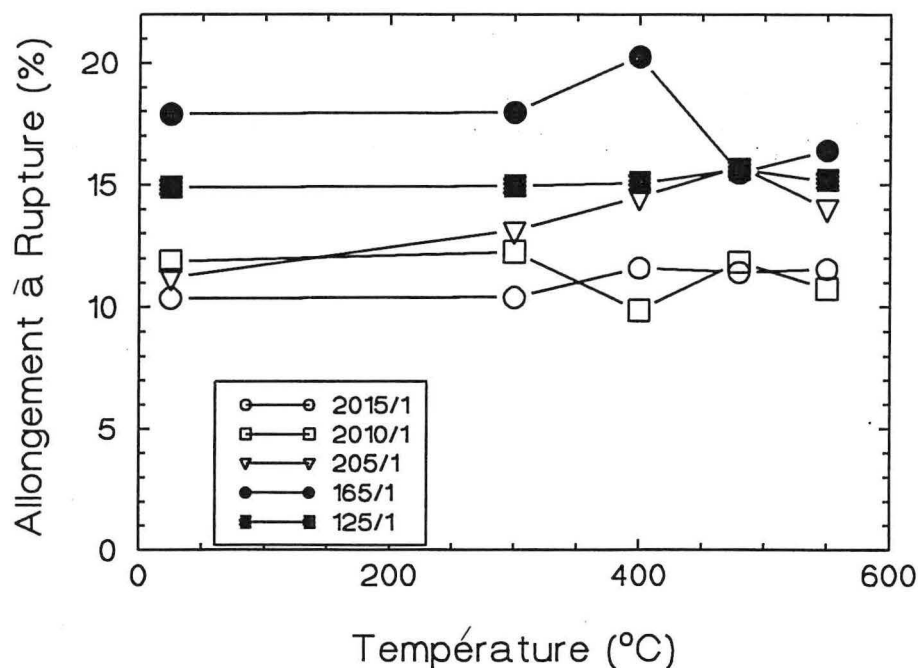


Figure 5.74 - Evolution de l'allongement à rupture mesurée à 20°C sur des éprouvettes maintenues 100 h à différentes températures.

La figure 5.74 représente l'évolution des allongements à rupture. Comme on pouvait s'y attendre, les alliages les moins chargés sont les plus ductiles ; seul l'alliage 165/1 présente une variation sensible de ductilité dans le domaine de température exploré : les observations microstructurales effectuées sur cet alliage indiquent une coalescence des siliciures en bandes continues le long des joints de grains (micrographie 5.61) après maintien à 550°C, qui en bloquant la transmission de la déformation plastique entre grains serait responsable de la chute de ductilité ; cet évolution a déjà été observée sur des compositions voisines [Franck et al, 1989]. Les alliages à forte proportion de siliciure ont une ductilité faible, quasi constante pour

le 2010/1 et le 2015/1, légèrement croissante pour le 205/1 ; la faible limite d'élasticité de cet alliage a été attribuée à l'absence de siliciures fins : au cours des maintiens en température, la plus grande stabilité des siliciures d'une part, la restauration facilitée d'autre part, devraient améliorer la ductilité.

Nous avons effectués quelques observations par MET sur des lames déformées : en général le niveau de déformation est trop élevé pour que l'observation soit aisée. En général on observe une densité de dislocations très élevée au voisinage immédiat des précipités (micrographie 5.75), des arrangements de dislocations ressemblant à des cellules (micrographie 5.76). Le blocage des joints par des dispersoïdes limite la taille du grain et confine la déformation plastique, ce qui est un des éléments importants de la microstructure qui fixe le niveau des propriétés mécaniques (micrographie 5.77).

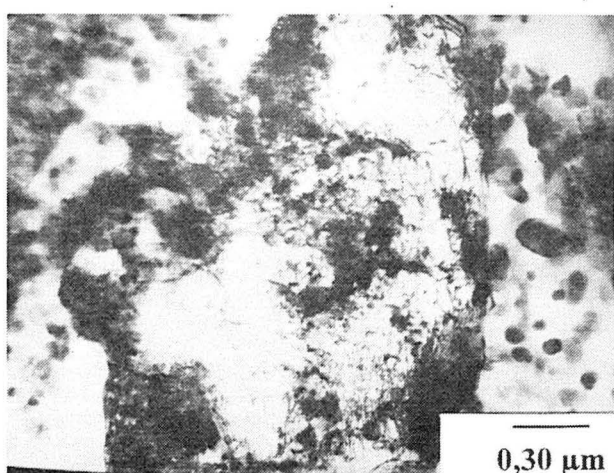


Figure 5.75 - MET : épinglage des dislocations autour des siliciures (alliage 165/1 brut de consolidation)

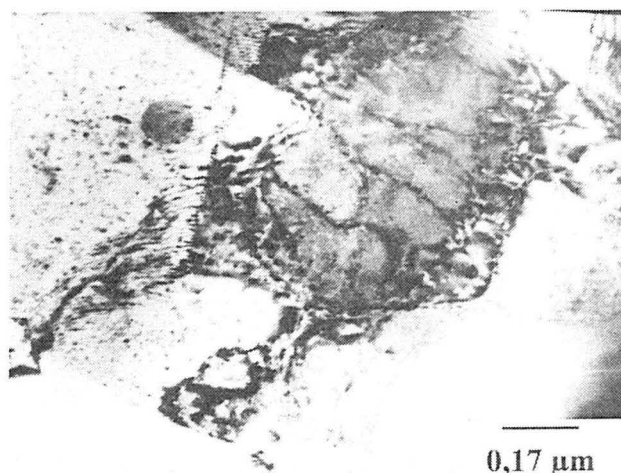


Figure 5.76 - MET : formation de cellules à l'intérieur d'un grain. Même alliage (5.75).

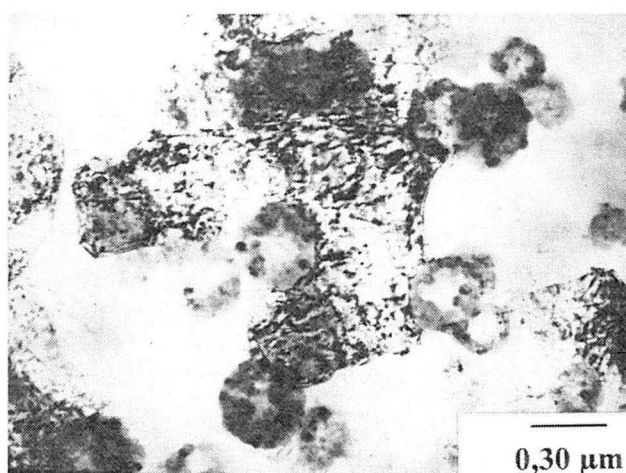


Figure 5.77 - MET : la déformation plastique est confinée dans le grain dont les joints sont bloqués par des précipités composites. Même alliage (5.75 et 5.76).

L'analyse fractographique de l'alliage 165/1 avant traitement thermique (micrographie 5.78) indique un comportement ductile où la taille des cupules est de l'ordre de celle du grain. Après traitement de 100h à 550°C (micrographie 5.79) le faciès n'est pas fondamentalement différent, même si les frontières de cupule semblent mieux marquées ; ceci pourrait être dû à une moindre dispersion de la déformation plastique liée à la restauration et à la coalescence des siliciures.

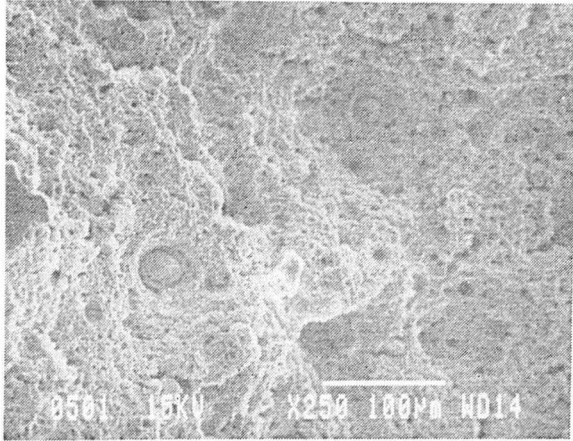


Figure 5.78 - MEB : faciès de rupture de l'alliage 165/1 brut de consolidation.

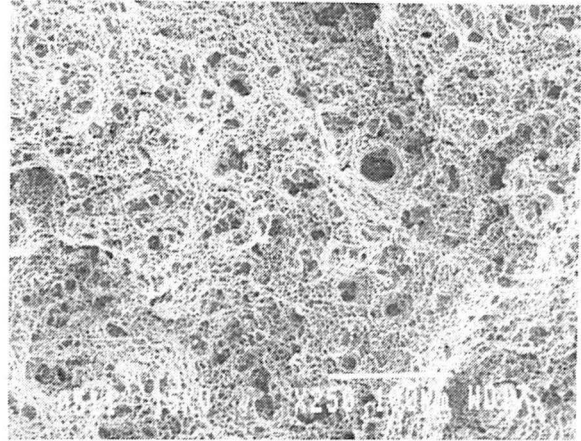


Figure 5.79 MEB : faciès de rupture de l'alliage 165/1 traité 100 h à 550°C.

V.5 - DEFORMATION A CHAUD

Il est important de caractériser la déformabilité à chaud d'un matériau afin de connaître les conditions requises pour sa mise en forme ultérieure ; la température doit être assez élevée pour que i) les efforts sur l'outil soient raisonnables ii) la ductilité soit suffisante iii) la microstructure ne se dégrade pas trop. La figure 5.80 représente l'évolution de la limite d'élasticité de quatre alliages avec la température de l'essai : les alliages chargés en siliciures sont très proches de l'alliage Allied Signal, FVS0611, la limite d'élasticité diminuant fortement avec la température ; si on considère l'allongement à rupture rapporté figure 5.81, on observe que la ductilité reste très correcte même à haute température. On ne devrait pas avoir de difficultés de mise en forme.

En revanche on note des diminutions plus ou moins marquées de ductilité entre l'ambiante et 300°C : l'existence d'un creux de ductilité aux températures d'emploi de l'alliage risquant d'en limiter l'usage il est important d'en connaître l'origine afin d'éventuellement le corriger.

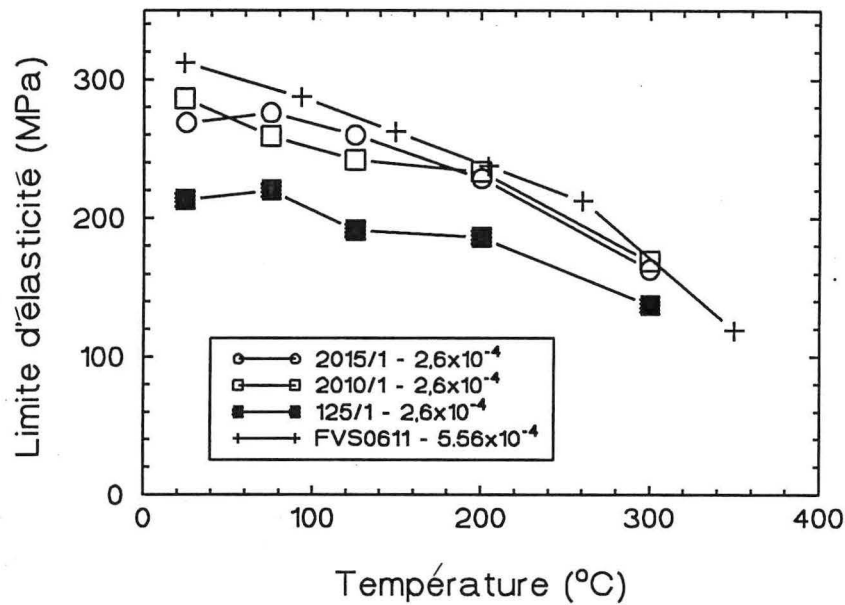


Figure 5.80 - Evolution de la limite d'élasticité avec la température à laquelle est effectué l'essai de traction. Courbes FVS0611 [Skinner et al, 1989].

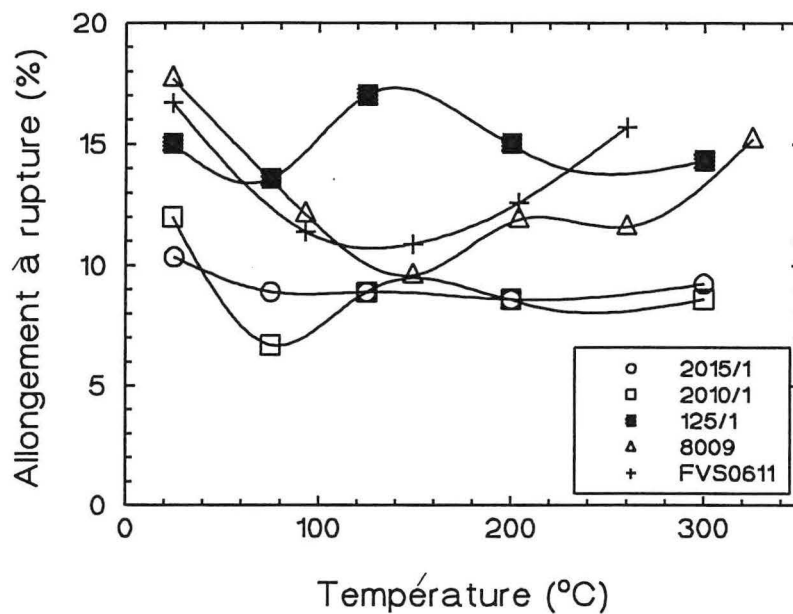


Figure 5.81 Evolution de l'allongement à rupture avec la température à laquelle est effectué l'essai de traction. Courbes FVS0611 et 8009 [Skinner et al, 1989].

V.5.1 Instabilités plastiques

La ductilité d'un matériau est d'autant plus élevée que l'ensemble de la matrice participe à la déformation, i.e. l'apparition de l'instabilité qui en se développant conduit à la localisation de la déformation est retardée. On comprend bien que la microstructure puisse

être à l'origine d'une localisation de la déformation (on sait que la présence de phases grossières introduit de l'hétérogénéité qui se traduit par des décohésions interfaciales donc une rupture rapide), mais on comprend mal comment, pour une microstructure donnée l'homogénéité peut varier avec la température de déformation.

La température intervient par l'activation du glissement des dislocations. L'existence d'un creux de ductilité montre qu'un autre phénomène également activé thermiquement doit rentrer en compétition. Différents critères ont été proposés afin de prédire les conditions de localisation de la déformation ; les premiers étaient fondés sur l'étude de la striction . Le plus ancien, dû à Considere, postule qu'il faut que :

$$h/\sigma < 1 \text{ où } h \text{ définit le taux d'écrouissage } h = \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\epsilon} \right)_\epsilon$$

le suivant, dû à Hart [1967], plus général introduit la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$:

$$(h+S)/\sigma < 1 \text{ où } S \text{ définit la sensibilité à la vitesse } S = \left(\frac{\delta\sigma}{\delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_\epsilon$$

Ce coefficient est normalement positif. Les modèles plus récents se sont affranchis de l'aspect striction en analysant la situation locale. Kocks [1981] déduit d'expériences de fluage la condition :

$$h/S < 0$$

alors que Kubin et al [1988] proposent :

$$(h-\sigma)/S < 0$$

Les critères locaux ne sont pas équivalents : le premier n'est vérifié qu'après la striction (en fait dans certains alliages comme Al-Cr-Zr, elle apparaît d'entrée [Octor et al, 1990], le second est largement vérifié car pour nos alliages le coefficient d'écrouissage est négligeable devant la limite d'élasticité (figure 5.82). En pratique cela signifie que l'instabilité est d'autant moindre que le coefficient S est grand (i.e. si localement la vitesse de déformation croît pour une raison indéfinie, l'instabilité s'atténuera d'autant plus que la matériau s'écrouira, c'est à dire que S est grand). Le développement d'instabilités devrait se traduire par une baisse de ductilité : cette corrélation entre la variation de S et la ductilité a été vérifiée expérimentalement par Woodford [1969].

V.5.2 - Creux de ductilité et sensibilité à la vitesse.

Les comportements des alliages 125/1 et 2010/1 sont identiques (figure 5.81) : il y a peut être un léger creux vers 70°C. L'alliage 2015/1 ne présente pas ce phénomène. A l'opposé l'effet est très marqué dans les alliages 8009 et FVS0611. Compte tenu du fait qu'un seul échantillon a été utilisé pour la mesure de ductilité, nous avons préféré vérifier l'existence d'un creux dans nos alliages en mesurant la sensibilité à la vitesse. Pour ce faire on a effectué des expériences de saut de vitesse (figure 5.82) de $2,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à $2,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à une

déformation $\varepsilon = 2$ ou 6% . La mesure de l'accroissement de la contrainte d'écoulement permet de calculer les coefficients S , défini précédemment ou $m = \left(\frac{\delta \ln \sigma}{\delta \ln \dot{\varepsilon}} \right)_\varepsilon$, (figure 5.83 et 5.84).

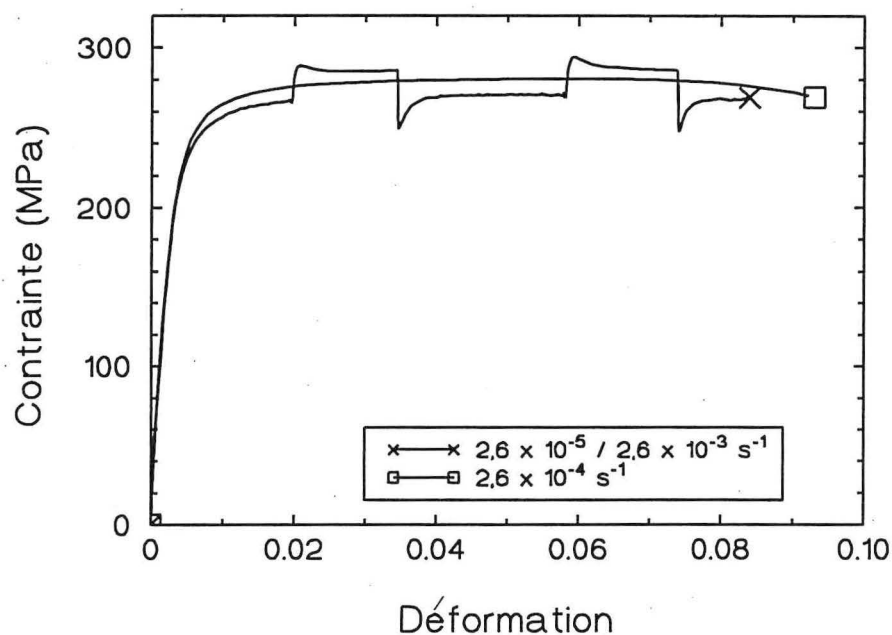


Figure 5.82 - Courbe de traction rationnelle $\sigma(\varepsilon)$ de deux éprouvettes de l'alliage 2010/1 déformé à 125°C , sous les vitesses de déformation signalées.

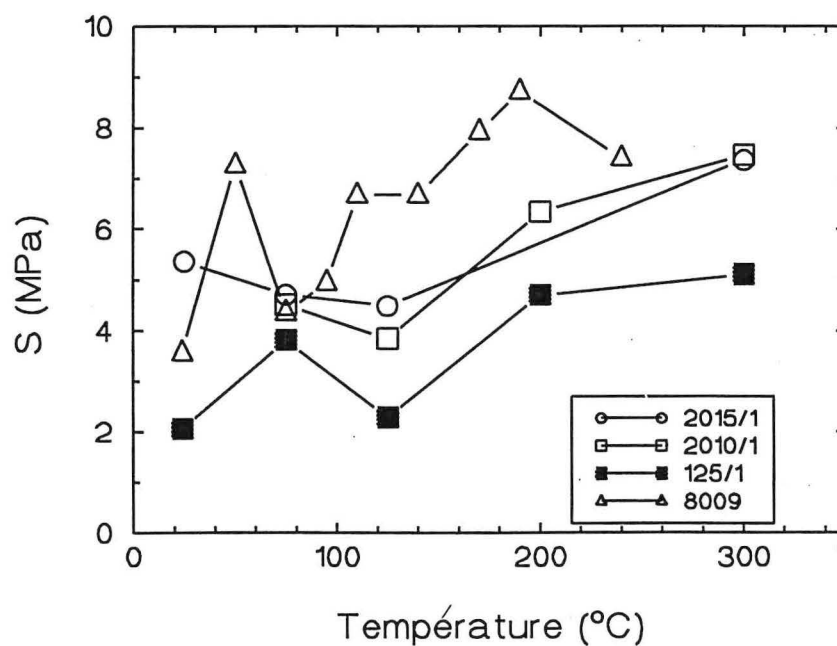


Figure 5.83 . -Evolution de la sensibilité à la vitesse de déformation S , en fonction de la température de l'essai (la référence du 8009 est tirée de [Octor et al, 1990]).

Selon la figure 5.83, il apparaît que seul l'alliage 8009 présente un creux très marqué mais les valeurs de S mesurées restent quasiment toujours supérieures à celles mesurées sur nos alliages. Lequel est le meilleur en terme de ductilité ? Il est difficile de répondre, tout dépend de la réserve de ductilité dont dispose le matériau : cela ne semble guère important pour le 125/1 dont l'allongement à rupture dépasse 15%; cela ne devrait pas non plus être dommageable pour l'alliage 8009 si sa ductilité est bien de 11% (figure 5.81) : cependant Octor et al [1990] rapportent une valeur inférieure à 5%, ce qui fait que cet effet ne peut être ignoré.

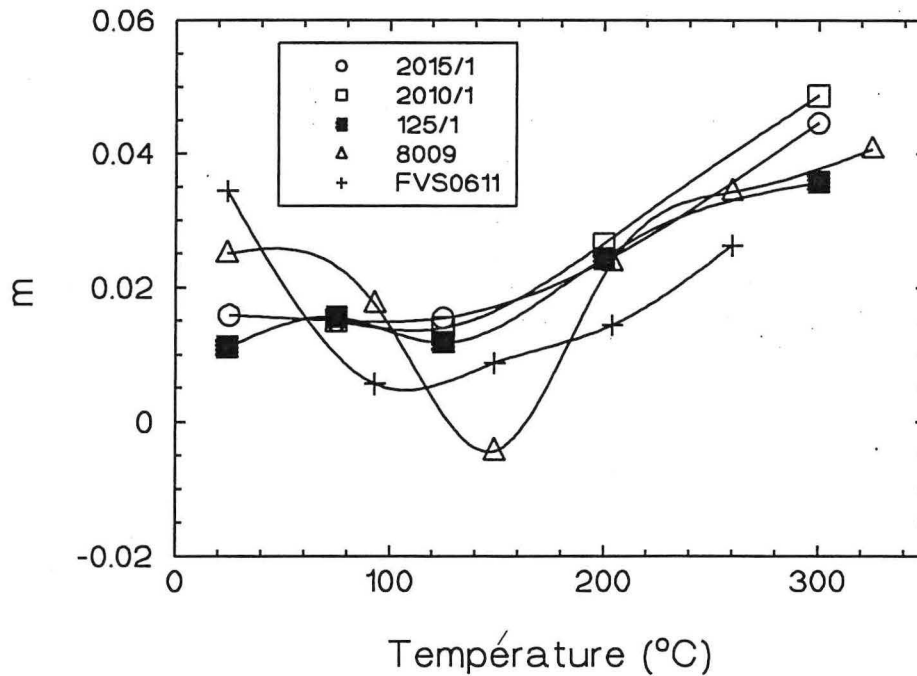


Figure 5.84. - Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation m , avec la température d'essai pour nos alliages et pour le 8009 et le FVS0611 (ces deux références sont tirées de [Skinner et al, 1989]).

V.5.3 - Discussion

Pour rendre compte de la diminution de S parallèlement à la ductilité, il fut impliquer un mécanisme de durcissement d'autant plus efficace que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est faible. Dans de nombreux alliages (et en particulier dans des alliages d'aluminium commerciaux) on peut observer le phénomène de vieillissement statique : l'arrêt puis la reprise d'un essai de traction après vieillissement se traduit par l'apparition d'un crochet de traction dont l'importance croît avec le temps d'attente, jusqu'à saturation ; on considère que ceci est dû à la ségrégation des solutés (concentration c) en sursaturation dans la matrice sur les dislocations; l'effet maximum est obtenu lorsque tous les sites possibles le long des

dislocations sont saturés ou lorsque la réserve en soluté est épuisée. Octor et al [1990] ont observé un crochet de 5 à 10 MPa dans des alliages Al-Cr-Zr et Al-Fe-V-Si après quelques dizaines de secondes à 100-200°C. Dans nos expériences le durcissement observé après 600 ou 1800s ne change pas, et ne dépasse pas 1 à 3 MPa.

Il doit exister des conditions ($\dot{\epsilon}$, T , c) telles que cet effet apparaisse en cours de déformation, on parle alors de vieillissement dynamique : si le mouvement des dislocations à travers les obstacles est activé thermiquement, le déplacement n'est pas uniforme, il est caractérisé par un temps d'attente t au cours duquel la diffusion du soluté vers la dislocation peut se faire. Les cinétique de vieillissement doivent inclure une constante de temps τ inversement proportionnelle, au coefficient de diffusion de l'espèce qui migre, D , à l'énergie d'interaction soluté/dislocation W , à la concentration en soluté [Kubin et al, 1990] : pour une vitesse de déformation donnée on doit pouvoir trouver un domaine de température tel que τ soit de l'ordre de t , pour lequel le durcissement est maximum et donc abaisse de façon sensible la valeur de S . A plus basses températures la mobilité des solutés est trop faible pour qu'ils ségrègent de façon appréciable alors qu'à plus hautes températures la saturation des dislocations fixes est immédiate et il ne reste que peu de solutés libres susceptibles d'interagir avec les dislocations mobiles.

Dans les alliages commerciaux le vieillissement dynamique est généralement observé autour de l'ambiante. L'application de la SORA à des alliages contenant des diffuseurs lents comme les métaux de transition, peu solubles, et mis en forme à des températures permettant de maintenir une certaine sursaturation, conduit à un relèvement de la température d'apparition du creux de ductilité [Skinner et al, 1989; Bouchaud et al, 1991 et Mitra, 1992] d'une centaine de degrés environ. Si on veut réduire l'effet de DSA ("dynamical strain aging") il faut d'abord déterminer l'élément diffusant responsable puis envisager de réduire sa sursaturation. Le choix devrait se faire en premier sur la base des valeurs du coefficient de diffusion : ceci apparaît délicat car il n'existe pas de mesure à d'aussi basses températures sur les métaux de transition dans l'aluminium et toute extrapolation serait hasardeuse ; ensuite, les mécanismes de diffusion invoqués pour rendre compte des expériences incorporent des énergies d'activation très inférieures à celles utilisées en volume, ce qui laisse supposer de la diffusion le long des dislocations ou activée par la présence d'une sursaturation en lacunes induite par la déformation plastique. Le choix des mécanismes de départ [Kubin et al, 1990; Sleeswitz, 1958; Mulford et al, 1979 et McCormick, 1972] peut modifier les conclusions. Le second terme à prendre en compte est l'énergie d'interaction soluté/dislocation W : les calculs élastiques doivent être pris avec précaution : la mesure des paramètres donne des informations expérimentales sur l'effet de taille, pas sur l'effet de module, la dissociation des dislocations ; même faible dans l'aluminium peut abaisser sensiblement l'énergie ($W \sim b^2$) ; dans ces conditions, nous limiterons à un raisonnement global.

On élimine d'entrée l'influence du silicium, diffuseur rapide qui donne autour de la température ambiante un creux de ductilité dans les alliages SORA [Skinner et al, 1989] et du Portevin-Lechatelier dans les alliages Al-Si [Niinomi et al, 1986]. Selon la figure 5.83, il n'apparaît de réel creux de ductilité que dans l'alliage fortement sursaturé en molybdène (125/1) vers 125°C : si on utilise la correction proposée par Bouchaud et al [1991] pour tenir compte du décalage de température du creux de ductilité (+50°C) quand la mesure est effectuée à 2% de déformation plutôt qu'à 0.8% on ramènerait le creux à ~ 75°C, c'est à dire à la même que celle observée par Octor et al [1990] dans le 8009 (figure 5.83). Selon Skinner et al [1989] le vanadium devrait agir vers 75°C, le fer vers 150°C : dans ces conditions, à 75°C, la vanadium serait responsable du DSA dans le 8009, et le molybdène dans le 125/1. Le fer n'aurait pas d'influence : ceci est en accord avec l'absence de creux de ductilité dans les alliages Al10Fe5Si (figure 5.85) mais en désaccord avec les conclusions de Bouchaud et al [1991]. Le fer pourrait-il jouer un rôle à plus haute température ? Un creux de ductilité est parfois observé ou deviné autour de 250°C (figure 5.85) : Mitra [1992] l'attribue plutôt à une modification des conditions de relaxation plastique à l'interface siliciure / matrice. Apparemment on manque de données expérimentales microscopiques fiables pour conclure de façon définitive. Comme l'histoire thermomécanique du matériau doit avoir une influence sur la sursaturation de la matrice, il est probable que des différences peuvent apparaître au sein d'un même alliage. Toutes ces remarques font que la conclusion que le molybdène est responsable du DSA dans nos alliages est à prendre avec prudence. De toute façon cet effet n'est pas très important et ceci est probablement dû à la faiblesse de la concentration de départ en molybdène.

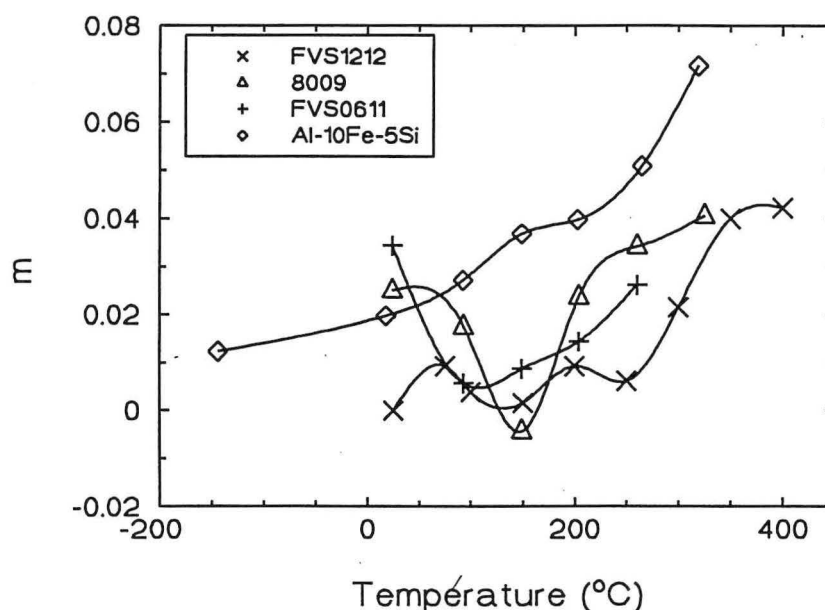


Figure 5.85 - Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse avec la température de l'essai (résultats extraits de la littérature [Skinner et al, 1989 et Mitra, 1992]).

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

VI - CONCLUSIONS

Cette étude qui portait sur la caractérisation d'alliages Al-Fe-Mo-Si élaborés par pulvérisation centrifuge et consolidés par extrusion à chaud avait deux objectifs : d'une part, il fallait vérifier que l'emploi de cette technique, qui évite l'étape de broyage nécessaire lorsque le produit est sous forme de rubans, n'est pas trop pénalisante au niveau de la finesse des microstructures et donc des propriétés mécaniques, en comparant nos résultats à ceux obtenus sur des alliages Al-Fe-V-Si élaborés industriellement par "planar flow casting"; d'autre part il fallait examiner les bénéfices possibles d'une substitution du vanadium par le molybdène dans ces mêmes alliages.

Des progrès importants ont été effectués au niveau de la compréhension du procédé même de pulvérisation. Les hétérogénéités observées dans la poudre sont pour partie liées aux variations de régime thermique entre particules dues au fait que l'écoulement n'est pas stationnaire dans notre dispositif ; la régulation du débit par l'utilisation d'une faible distance buse-coupelle limitant l'effet de la gravité permet de diminuer la largeur de distribution granulométrique. Nous avons mis également en évidence l'influence considérable de la nature du substrat sur le mécanisme de formation des gouttes et nous avons précisé les conditions d'obtention d'une bonne sphéricité. La comparaison des observations microstructurales à l'analyse thermique du procédé montre qu'en général la solidification ne procède pas de façon radiale de l'extérieur vers l'intérieur, mais qu'il y a un ou plusieurs germes à partir desquels se propage le front de solidification : la multiplicité des cas de figures indique que les niveaux de surfusion atteints varient considérablement d'une particule à l'autre ; s'il est possible que la réduction des régimes transitoires uniformise un peu le niveau de surfusion, la germination reste trop aléatoire pour être maîtrisée et peu d'améliorations semblent possibles de ce côté.

Dans un premier temps nous avons choisi d'étudier le cas simple de l'alliage binaire Al-Mo afin de relier les caractéristiques mécaniques aux différents éléments de la microstructure : le molybdène ne précipitant pas pendant l'extrusion, cet alliage est monophasé dans l'état brut de consolidation alors qu'un traitement thermique approprié permet de faire précipiter la phase Al_{12}Mo . Le durcissement de solution solide induit par le molybdène est évalué à 20 MPa / % at : ici la faible solubilité du molybdène limite cet effet. En revanche la faible diffusivité de cet élément joue un rôle considérable sur la stabilisation des joints de grains : sa diffusion en volume est trop faible pour être mise en évidence dans les poudres dans des temps raisonnables alors que dans le produit consolidé elle est accélérée par la présence de dislocations d'écrouissage ("pipe diffusion"). La phase Al_{12}Mo précipite vers 480°C, sa coalescence devient sensible après 100 h à 550°C, ce qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques. On évalue le durcissement de précipitation à ~ 10 MPa par % de fraction volumique de phase Al_{12}Mo pour des particules de 50 nm. Cet alliage a une limite d'élasticité à 20°C qui n'est que de l'ordre de 150 MPa, mais il possède un potentiel de

durcissement d'écrouissage important dans l'état brut de consolidation ou après précipitation de la seconde phase. ($\sim + 150$ MPa).

Dans un second temps nous avons étudié des alliages quaternaires Al-Fe-Mo-Si contenant différentes fractions volumiques de siliciures et/ou teneurs en molybdène dans la matrice. Les microstructures de ces alliages sont très hétérogènes, dans la répartition des phases comme dans leur taille et leur morphologie : ces alliages sont biphasés dans l'état brut de consolidation (matrice α -Al sursaturée ou non en molybdène et siliciures $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Mo})_3\text{Si}$) et parfois triphasés après traitement de précipitation à une température supérieure à 400°C de la phase Al_{12}Mo . Même après maintien de 100 h à 550°C on n'a pas détecté la phase d'équilibre $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ par DRX ce qui témoigne de la forte stabilité des siliciures : cependant la mesure des paramètres montre que leur stoechiométrie évolue continuellement avec la température. Les tailles des siliciures varient de 50 nm à $0,8\ \mu\text{m}$; certains sont massifs, d'autres, composites font apparaître un coeur différent qui peut être de même nature que les cristallites externes ou quasicristallin.

Les caractéristiques mécaniques mesurées à l'ambiante sont bien supérieures à celles obtenues sur des alliages Al-Cr élaborés dans les mêmes conditions : les siliciures plus fins et mieux dispersés, malgré l'inhomogénéité rappelée précédemment, sont plus efficaces que les précipités $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ pour une même fraction volumique. En revanche, la comparaison avec l'alliage Al-Fe-V-Si à 16 % de fraction volumique (FVS0611) est défavorable : il est clair que la technique du "planar flow casting" induit des vitesses de refroidissement plus élevées que la pulvérisation centrifuge, ce qui aboutit à des microstructures plus fines et donc à une limites d'élasticité et une ductilité supérieures. La stabilité thermique des alliages est excellente, la dégradation relative des propriétés mécaniques avec la température de traitement est ralentie par l'introduction du molybdène, la précipitation de la phase Al_{12}Mo compensant la diminution induite par la coalescence des siliciures. Cependant l'accroissement de la teneur en molybdène à fraction volumique constante semble favoriser la formation d'une morphologie de siliciure plus grossière qui fait chuter la limite d'élasticité : un compromis est donc à rechercher.

Ces alliages sont prévus pour travailler à chaud ; ils doivent donc conserver une certaine ductilité à la température d'usage, indépendamment de leur stabilité thermique. L'aspect négatif du creux de ductilité observé dans les alliages Al-Fe-V-Si est ici sensiblement atténué, probablement du fait de la faiblesse conjuguée de la concentration en éléments en solution solide et du coefficient de diffusion du molybdène, cet élément semblant être à l'origine du vieillissement dynamique responsable de ce creux. La limite d'élasticité de nos alliages à chaud est assez proche de celle mesurée sur les alliages au vanadium.

En conclusion il apparaît qu'augmenter la teneur en molybdène, en fixant un rapport Fe / Mo de ~ 10 (c'est à dire en augmentant la fraction volumique de siliciures) et utiliser des poudres plus fines (de diamètres inférieurs à $50\ \mu\text{m}$) devrait conduire à des caractéristiques

intéressantes. Ceci suppose d'une part, d'être capable d'élaborer des alliages chargés en molybdène, d'autre part de centrer la granulométrie autour de 30-40 μm , ce qui demandera des améliorations du procédé.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- [Adam et al, 1980] - C.M. Adam and R.G. Bourdeau, Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies II, Eds. R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen, Claitor's, Baton Rouge, La., (1980), pp. 246-259.
- [Adam, 1982] - C.M. Adam, Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, Eds. B.H. Kear, B.C. Giessen and M. Cohen, Elsevier, New York, (1980), p. 411.
- [Al-Haidary, 1983] - J.T. Al-Haidary, Phil. Mag., (1983), pp. 869-890.
- [Angers et al, 1986] - L. Angers, Y. Chen, M.E. Fine, J.R. Weertman and M.S. Zedalis, Aluminum Alloys, Physical and Mechanical Properties, Eds. E.A. Starke and T.H. Sanders Jr, EMAS, (1986), p. 321.
- [Arcade et al, 1993] - P. Arcade, M. de Macêdo, G. Michot, International Conference on Materials by Powder Technology, 1993, Dresden, Alemanha. Materials by powder Metallurgy, PTM93, DGM, (1993), pages. 157-160.
- [Armand, 1954] - M.Armand, Congrès International de l'Aluminium, Paris, (1954), 1, p. 305.
- [Bancel et al, 1986] - P.A. Bancel and P.A. Heiney, Phys. Rev. B, 33, n° 12, (1986), pp. 7917-7922.
- [Bendersky et al, 1989] - L.A. Bendersky, J.W. Cahn et D. Gratias, Phil. Mag. B, 60, n° 6, (1989), pp. 837-854.
- [Benson et al, 1986] - R.B. Benson, J. Bentley and L.D. Stephenson, Mechanical Properties and Phase Transformations in Engineering Metals, Eds. S.D. Antolovitch, R.O. Ritchie and W.W. Gerberich, (1986), p. 355.
- [Black I, 1955] - P.J. Black, Acta Cryst., 8, (1955), pp 43-48.
- [Black II, 1955] - P.J. Black, Acta Cryst., 8, (1955), pp 175-181.
- [Brewer et al, 1980] - L. Brewer and R.H. Lamoreaux, Bull. Alloy, 1, n° 2, (1980), in Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1986), pp. 133-135.
- [Boettinger et al, 1985] - W.J. Boettinger and J.H. Perepezko, Rapidly Solidified Crystalline Alloys, Eds. S.K. Das, B.H. Kear and C.M. Adam, (1985), pp. 21-58
- [Bouchaud et al, 1991] - E. Bouchaud, L. Kubin et H. Octor, Met. Trans. A, 22A, (1991), pp. 1021-1028.
- [Cahn et al, 1964] - J.W. Cahn, W.B. Hillig and G.W. Sears, Acta Met., 12, (1964), p. 1421-1439.
- [Carney et al, 1989] - T.J. Carney, J.E. Castle, P. Tsakirooulos, M. Waldron and J.F. Watts, Key. Eng. Materials, Trans. Tech. Publications, 29, (1989), p. 291.
- [Carrard et al, 1991] - M. Carrard, M. Gremaud et M. Pierantoni, Scripta Met., 25, n° 4, (1991), pp.925-930.

- [Champagne et al, 1980]** - B. Champagne et R. Angers, Moderns Developments in Powder Metallurgy, **12**, Proc. Conf. Washington, (1980), p. 83.
- [Champagne et al, 1984]** - B. Champagne et R. Angers, Powder Metall. Int., vol. 16, n° 32, p. 125, 1984.
- [Chang et al, 1987]** - C.P. Chang and M.H. Loretto, Scripta Met., **21**, n° 2, (1987), pp. 113-116.
- [Chang et al I, 1988]** - C.P. Chang and M.H. Loretto, Phil. Mag. A., **57**, n° 4, (1988), pp. 593-603.
- [Chang et al II, 1988]** - C.P. Chang and M.H. Loretto, Acta Met., **36**, n° 4, (1988), pp. 805-810.
- [Chang et al III, 1988]** - C.P. Chang and M.H. Loretto, Mater. Sci. Eng., **98**, (1988), pp. 185-189.
- [Chattopadhyay et al, 1985]** - K. Chattopadhyay, S. Lele, R. Prasad, S. Ranganathan, G.N. Subbanna et N. Thangaraj, Scripta Met., **19**, n° 11, (1985), pp. 1331-1334.
- [Clare, 1960]** - J.W.H. Clare, J. Inst; Met., **89** (1960-61), p.232.
- [Cooper, 1967]** - M. Cooper, Acta Cryst., **23**, (1967), p. 1106-1107.
- [Coriell et al, 1980]** - S.R. Coriell and R.F. Sekerka, Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies II, Eds. R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen, Claitor's, Baton Rouge, La., (1980), pp. 35-49.
- [Daloze, 1995]** - D. Daloze, Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine, (1995).
- [Das et al, 1988]** - S.K. Das et L.A. Davis, Mater. Sci. Eng., **98**, (1988), pp. 1-12.
- [Davis et al, 1994]** - L.A. Davis, S.K. Das, J.C.M. Li et M.S. Zedalis, Int. J. Rap. Solid., **8**, n° 2, (1994), pp. 73-131.
- [Dudzinski, 1952]** - N. Dudzinski, J. Inst. Metals, **81**, (1952-1953), pp. 49-55.
- [D.Y. Lee et al, 1988]** - D.J. Skinner, Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, Ed. Y.-W. Kim et W.M. Griffith, TMS, (1988), pp. 265-281.
- [Elliot, 1965]** - R.P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill Book Company, (1965), pp. 45-46.
- [Elser et al, 1985]** - V. Elser et C. L. Henley, Phys. Rev. Lett., **55**, n° 26, (1985), pp. 2883-2886.
- [Fernandez Rivera]** - C. Fernandez Rivera, Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine, (1990).
- [Fleischer, 1961]** - R.L. Fleischer, Acta Met., **9**, (1961), pp. 996-1000.
- [Foote, 1973]** - G. B. Foote, J. of Computational Physics, **11**, (1973), pp. 507-530.
- [Forsyth et al, 1962]** - J.B. Forsyth and G. Gran, Acta Cryst., **15**, n° 1 (1962), p. 100.
- [Franck et al, 1989]** - R.E. Franck and J.A. Hawk, Scripta Met., **23**, n°1, (1989), pp.113-118.

- [Friedman et al, 1952] - S.J. Friedman, F.A. Gluckert and W.R. Marshall, Chem. Eng. Prog., **48**, (1952), p.181.
- [Gilman et al, 1987] - P. Gilman et S.K. Das, P.M. Aerospace Materials, Metal Powder Report, Luzern, (1987), pp. 27.1-27.12
- [Gilman, 1990] - P. Gilman, Defence & Aerospace, (1990), pp. 504-507
- [Grant et al, 1993] - P.S. Grant, B. Cantor, L. Katgerman, Acta Metall. Mater., **41**, n° 11, (1993), pp. 3097-3108.
- [Guest et al I, 1986] - E.A. Guest, J.N. Pratt and M.H. Loretto, Science and Technology of the Undercooled Melt, (1986), p. 257.
- [Guest et al II, 1986] - E.A. Guest, C.P. Chang, J.N. Pratt and M.H. Loretto, Int. J. Rap. Solid., **2**, n° 2, (1986), pp. 83-92.
- [Hansen, 1958] - M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Metallurgy and Metallurgical Engineering series, Second Edition McGraw-Hill Book Company, (1969), pp. 114-116.
- [Hart, 1967] - E.W. Hart, Acta Met., **15**, n° 2, (1967), pp. 351-355.
- [Hatch, 1984] - J.E. Hatch, Aluminum : Properties and Physical Metallurgy, ASM, (1984).
- [Hawk et al, 1988] - J.A. Hawk, L.M. Angers and H.G.F. Wilsdorf, Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, Ed. Y.-W. Kim et W.M. Griffith, TMS, (1988), pp. 337-354.
- [Hildemann, 1983] - G.H. Hildeman, U.S. Patent n° 4,379,719, (1983).
- [Hinojosa, 1984] - J. Hinojosa-Torres, Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine, (1984).
- [Hughes et al, 1984] - I.R. Hughes, G.J. Marshall and W.S. Miller, Rapidly quenched Metals, vol. II, Eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1984), p. 1743
- [Iida et al, 1988] - T. Iida, R.I.L. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press-Oxford, (1988).
- [Jackson et al, 1967] - K.A. Jackson, R. Uhlmann and J.D. Hunt, J. Crystal Growth, **1**, (1967), p. 1.
- [J.C.Lee et al, 1991] - J.C. Lee, S. Lee, D.Y. Lee et N.J. Kim, Met. Trans. A., **22A**, (1991), pp. 853-858.
- [Jones, 1969] - H. Jones, Mater. Sci. Eng., **5**, (1969), p. 1.
- [Jones, 1982] - H. Jones, Rapid Solidification of Metals and Alloys, monograph n° 8, The Institut of Metallurgists, (1982), p. 7.
- [Kim et al, 1987] - Y.-W. Kim, W.M. Griffith and F.H. Froes, J.Met., **32**, (1987), p. 27.
- [Kim, 1991] - N.J. Kim, Int. J. Rap. Solid., **6**, n° 3/4, (1991), pp. 175-184.
- [King, 1966] - H. W. King, J. Mat. Sci., **1**, (1966), pp. 79-90.
- [Kirchoff et al, 1987] - S.D. Kirchoff and J.Y. Adkins, Metallography, **20**, (1987), p. 75.
- [Kittilsen, 1992] - B. Kittilsen, Magnesium Alloys and their Applications, Eds. B.L. Mordike and Hehmann, DGM Informationsgesellschaft, (1992), p. 85.

- [Kocks, 1981] - U.F. Kocks, Progress in Materials Science, Chalmers Anniversary, 19, Pergamon Press, Oxford, (1981), p. 185.
- [Koskenmaki et al, 1986] - D. C. Koskenmaki, H. S. Chen et K. V. Rao, Phys. Rev. B, 33, n° 8, (1986), pp. 5328-5332.
- [Kozlov et al, 1981] - V.A. Kozlov and V.G. Golubkov., Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 20, (1981), p. 159.
- [Kubin et al, 1988] - L.P. Kubin, K. Chihab et Y. Estrin, Acta metall., 36, n° 10, (1988), pp. 2707-2718.
- [Kubin et al, 1990] - L.P. Kubin et Y. Estrin, Acta metall. Mater., 38, n° 5, (1990), pp. 697-708.
- [Lawley, 1992] - A. Lawley, Atomization : the production of metal powders, Metal Powder Industries Federation, 1992.
- [Legresy et al, 1986] - J.M. Legresy, M. Audier, J.P. Simon et P. Guyot, Acta Metall., 34, n° 9, (1986), pp. 1759-1769.
- [Levi et al, 1980] - C.G. Levi, R. Mehrabian, Met. Trans. B, 11B, (1980), pp. 21-27.
- [Levi et al, 1982] - C.G. Levi and R. Mehrabian, MET. Trans. A, 13A, (1982), pp. 221-234.
- [Logan et al, 1989] - E.A. Logan, J.N. Pratt and M.H. Loretto, Mater. Sci. Tech., 5, (1989), pp. 123-130.
- [Maret et al, 1994] - M. Maret, F. Lançon, L. Billard, J. Phys : condens. Matter, 6, (1994), pp. 5791-5804.
- [Mandal et al, 1991] - R.K. Mandal, G.V.S. Sastry, S. Lele et S. Ranganathan, Sriptra Met., 25, (1991), pp. 1477-1482.
- [Maret et al, 1994] - M. Maret, F. Lançon, L. Billard, J. Phys : condens. Matter, 6, (1994), pp. 5791-5804.
- [Marshall et al, 1986] - G.J. Marshall, I.R. Hughes and W.S. Miller, Mater. Sci. Techonol., 2, (1986), p. 394.
- [Massalski, 1986] - T.B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams, ASM, (1986), p. 112.
- [McCormick, 1972] -P.G. McCormick, Acta metall., 20, n° 3, (1972), pp.351-354.
- [Mitra, 1992] - S. Mitra, Scripta Met., 27, (1992), pp. 521-526.
- [Mondolfo I et II, 1979] - L.F. Mondolfo, Aluminum Alloys, Structures and Properties, Butterworths eds, (1979), I p. 330 et II p. 188
- [Mulford et al, 1979] - R.A. Mulford et U.F. Kocks, Acta metall., 27, n° 7, (1979), pp. 1125-1134.
- [Munson, 1967] - D. Munson, J. Inst. Metals, 95, (1967), pp. 217-219.
- [Niinomi et al, 1986] - M. Niinomi, T. Kobayashi et K. Ikeda, J. of Mat. Sci. Lett., 5, (1986), p. 847.
- [Nye, 1961] - J.F. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux, Dunod, (1961).

- [Pearson, 1967]** - W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals, vol. 2, Pergamon Press, (1967), p. 125.
- [Octor et al, 1990]** - H. Octor, E. Bouchaud, M. Marty et T. Khan, Rapport technique n° 4/3683 M (ONERA), (1990), pp. 16-22.
- [Octor et al, 1991]** - H. Octor, E. Bouchaud, F. Zozime et M. Marty, Rapport technique n° 6/3683 M (ONERA), (1991) pp. 9, 37 et 38.
- [Octor et al, 1992]** - H. Octor, E. Bouchaud et M. Marty, Rapport technique n° 8/3683 M (ONERA), (1992), pp. 10, 13, 33 et 37.
- [Palmer et al, 1989]** - I.G. Palmer, M.P. Thomas and G.J. Marshall, Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, Ed. Y.-W. Kim et W.M. Griffith, TMS, (1988), pp. 217-241.
- [Paul et al, 1967]** - A.R. Paul and R.P. Agarwala, J. Appl. Phys., **38**, (1967), p. 3790.
- [Perepezko et al, 1978]** - J.H.H Perepezko and D.H. Rasmussen, TMS-AIME, **9A**, (1978), p. 1490.
- [Phragmén, 1950]** - G. Phragmén, J. Inst. Metals, **77**, (1950), p. 489.
- [Polesya et al, 1969]** - A.F. Polesya and A.I. Stepina, Phys. Met. Metallogr., **27**, n° 5, (1969), p. 122.
- [Polesya et al, 1970]** - A.F. Polesya and A.I. Stepina, Phys. Met. Metallogr., **30**, n° 5, (1970), pp. 35-41.
- [Porter et al, 1981]** - Porter D.A. et Easterling K.E., Phase Transformations in Metals and Alloys, (1981), p. 316, Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd.
- [Ramanan et al, 1988]** - V.R.V. Ramanan, D.J. Skinner et M.S. Zedalis, Mater. Sci. Eng., **A134**, (1991), pp. 912-916.
- [Rivollet et al, 1987]** - I. Rivollet, D. Chatain et N. Eustathopoulos, Acta Metall., **35**, n° 4, (1987), pp. 835-844.
- [Rodriguez et al, 1990]** - M.A. Rodriguez et D.J. Skinner, J. Mat. Sci. Lett., **9**, (1990), pp. 1292-1293.
- [Schubert et al, 1960]** - K. Schubert et al, Naturwissenschaften, **47**, (1960), p. 303. Fiche JCPDS 29-51, (1988).
- [Shechtman et al, 1984]** - D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett., **53**, n° 20, (1984), pp. 1951-1953.
- [Shunk, 1969]** - F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill Book Company, (1969), pp. 29-31.
- [Skinner et al, 1986]** - D.J. Skinner, R.L. Bye, D. Raybould et A.M. Brown, Scripta Met., **20**, (1986), pp. 867-872.
- [Skinner et al, 1987]** - D.J. Skinner, R.L. Bye, D. Raybould, A.M. Brown et M.S. Zedalis, Processing of Structural Metals by Rapid Solidification, Eds. F.H. Froes et S.J. Savage, (1987), pp. 291-295.

- [Skinner, 1988] - D.J. Skinner, Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, Ed. Y.-W. Kim et W.M. Griffith, TMS, (1988), pp. 181-197.
- [Skinner et al, 1988] - D.J.Skinner, V.R.V. Ramanan, M.S. Zedalis et N.J. Kim, Mater. Sci. Eng., **99**, (1988), pp. 407-411.
- [Skinner et al, 1989] - D.J.Skinner, M.S. Zedalis et P. Gilman, Mater. Sci. Eng., **A119**, (1989), pp. 81-86.
- [Skinner et al, 1991] - D.J.Skinner et M.S. Zedalis, U.S. Patent n° 5,073,215 , (1991).
- [Skjerpe,1987] - P. Skjerpe, J. of Microscopy, **148**, (1987), pp.33-50.
- [S.Lee et al ,1991] - S. Lee, D.Y. Lee et N.J. Kim, Mater. Sci. Eng., **A147**, (1991), pp. 33-44.
- [Sleeswyk, 1958] - A.W. Sleeswyk, Acta metall., **6**, (1958), p. 598.
- [Sperner, 1959] - F. Sperner, Z. Metallk., **50**, (1959), pp. 588-591. Fiche JCPDS 29-1132, (1988).
- [Srivastava et al, 1992] - A.K. Srivastava et S. Ranganathan, Scripta Met., **27**, (1992), pp.1241-1245.
- [Sun et al, 1967] - C.Y. Sun and L.F. Mondolfo, J. Inst. Metals, **95**, (1967), p. 384.
- [Thomas et al, 1987] - M.P. Thomas, I.G. Palmer and C. Baker, Processing of Structural Metals by Rapid Solidification, Eds. F.H. Froes et S.J. Savage, (1987), pp. 337-345.
- [Thursfield et al, 1974] - G. Thursfield and M.J. Stowell, , J. Mater. Sci., **9**, (1974), p. 1644.
- [Tunca et al, 1990] - N. Tunca, G.W. Delamore and R.W. Smith, Met. Trans. A, **21A**, (1990), pp. 2919-2928.
- [Turnbull, 1949] - D. Turnbull, Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, Metals Park, OH, (1949).
- [Van Tandeloo et al, 1975] - G. Van Tandeloo, J. Van Landuyt and S. Amelinckx, Mater. Res. Bull., **10**, (1975), p. 941.
- [Varich et al, 1963] - N.I. Varich, L.M. Burov, K.Ye. Kolesnichenko and A.P. Maksimenko, Phys. Met. Metallogr., **15**, n° 2, (1963), pp. 111-113.
- [Vasudevan et al, 1987] - V.K. Vasudevan et H.L. Fraser, Scripta met., **21**, n° 8, (1987), pp. 1105-1110.
- [Walford, 1964] - L.K. Walford, Acta Cryst., **17**, (1964), pp. 57-59.
- [Wang et al, 1994] - Y. Wang, G.W. Lorimer et F.R. Sale, Scripta met., **31**, n° 10, (1994), pp. 1337-1342.
- [Warr, 1975] - B.D. Warr, G.W. Delamore and R.W. Smith, Met. Trans. B, **6B**, (1975), pp. 625-629.
- [Woodford, 1969] - D.A. Woodford, Trans. ASM, **62**, (1969), p. 291.
- [Zaïdi, 1991] - A. Zaïdi, Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine, (1991).
- [Ziani, 1992] - A. Ziani, Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine, (1992).
- [Zedalis, 1985] - Ph.D. Thesis, Northwestern University, (1985), p. 193.
- [Zedalis et al, 1987] - M.S. Zedalis, D. Raybould, D.J. Skinner and S.K. Das, Processing of Structural Metals by Rapid Solidification, Eds. F.H. Froes et S.J. Savage, (1987), pp. 347-354.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur BOUCHAUD, Ingénieur de Recherche, ONERA Chatillon,
Monsieur FERNANDEZ-RIVERA, Ingénieur de Recherche, INSEPAL
LAMINCAION SA, Alicante (Espagne),
Monsieur SOLORZANO, Professeur, P.U.C., Rio de Janeiro (Brésil).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CAMARGO SEVERO de MACEDO Marcelo

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Elaboration par pulvérisation centrifuge d'alliages Al-Fe-
Mo-Si pour applications à haute température. Analyse
microstructurale et mécanique"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

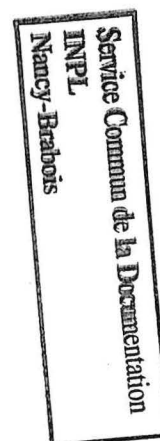
Fait à Vandoeuvre le, **8 Juin 1995**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX



RESUME

Certaines parties des aéronefs supersoniques sont soumises à des températures de l'ordre de 150°C pendant les milliers d'heures du fonctionnement de l'appareil. Le choix d'un alliage d'aluminium pour des questions d'allègement de structure se heurte au problème de la faible stabilité thermique des alliages classiques. La solidification rapide a permis d'élaborer industriellement des alliages Al-Fe-V-Si à forte fraction volumique de fins siliciures (caractéristiques mécaniques élevées) stabilisés par la faible diffusivité des éléments de transition dans la matrice. L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel d'un alliage de cette famille où on a substitué du molybdène au vanadium : selon le rapport Fe/Mo et le traitement thermique on peut maintenir une solution solide sursaturée en molybdène ou faire précipiter en plus du siliciure la phase $Al_{12}Mo$.

Afin d'évaluer les contributions des différents mécanismes de durcissement, un alliage binaire Al-Mo a été préalablement étudié : on note une excellente stabilité thermique mais l'effet durcissant du molybdène est limité par sa faible solubilité. Cinq compositions quaternaires Al-Fe-Mo-Si ont ensuite été étudiées : les caractéristiques mécaniques à froid sont légèrement en dessous de celles des alliages Al-Fe-V-Si du fait d'une fraction volumique inférieure et d'une taille de précipités plus élevée ; en revanche à chaud on note des limites d'élasticité comparables et un creux de ductilité très atténué. La stabilité thermique relative est améliorée par le molybdène.

ABSTRACT

Creep mechanism is a limitation to development of aluminium alloys for applications at ~150°C in aerospace industry. However, good mechanical properties are achieved with alloys like Al-Fe-V-Si for which a high volume fraction of stable dispersoids is obtained through the rapid solidification route and the choice of elements with low diffusivities. The purpose of this study is to design an alloy of the same family through substitution of molybdenum to vanadium : depending on the Fe/Mo ratio and the thermal treatments a solid solution or a precipitation hardening can be expected from molybdenum, in addition to the silicide hardening.

In order to evaluate the different contributions to yield stress, a binary Al-Mo alloy was studied : the thermal stability is very good but the hardening effect is limited by the low molybdenum solubility. From the test of the five quaternary compositions considered here, it appears that the room temperature tensile properties are slightly lower than those of the Al-Fe-V-Si alloys because of a smaller volume fraction of dispersoids of larger sizes ; on the other hand, high temperature yield stresses are equivalent and the ductility dip is smoothed. Molybdenum improves the relative thermal stability.

MOT-CLES

ALLIAGES D'ALUMINIUM - TENUE A CHAUD - PULVERISATION CENTRIFUGE
- Al-Fe-Mo-Si - MICROSTRUCTURES - STABILITE THERMIQUE