

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté à

l'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité Matériaux et Transformations

Pour obtenir le grade de **Docteur**

Spécialité : **Science des Matériaux**

par **Anghelus Adrian**

Élaboration de Matériaux Multicouches par « Laminage Cumulé Contrôlé »

Soutenue le 7 décembre 2012

Jury

| | | | |
|------------------------|--------------------------------------|--|------------------------|
| Rapporteurs | GLORIAN Thierry, | Professeur, | INSA Rennes |
| | REZAI-ARIA Farhad, | Professeur, | Mines Albi |
| Membre | MARYA Surendar, | Professeur, | Ecole Centrale, Nantes |
| Directeur de thèse | TAILLARD Roland, | Professeur, | Université de Lille 1 |
| Codirectrices de thèse | AVETTAND-FENOEL Marie-Noëlle, | Maître de Conférences, Université de Lille 1 | |
| | CORDIER Catherine, | Maître de Conférences, Université d'Artois | |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| | |
| CHAPITRE I | 3 |
| Etude bibliographique | 3 |
| <i>I-1 : Nanomatériaux</i> | 3 |
| <i>I-2 : Procédés de nanostructuration</i> | 5 |
| <i>I-2-a : Les méthodes électrochimiques</i> | 5 |
| <i>I-2-b : Les méthodes physiques</i> | 7 |
| | |
| <i>I-3 : Généralités sur la nanostructuration par Déformation Plastique Sévère</i> | 10 |
| <i>I-3-a : Procédés par grande déformation</i> | 10 |
| <i>I-3-b : Transformations de phases (recristallisation...)</i> | 12 |
| <i>I-3-c : Stabilisation de la taille des grains</i> | 14 |
| | |
| <i>I-4 : Cas spécifique du laminage cumulé (Accumulative Roll Bonding (ARB))</i> | 19 |
| <i>I-4-a : Paramètres principaux en laminage cumulé</i> | 20 |
| <i>I-4-b : Laminage cumulé (ARB) appliqué à l'aluminium</i> | 30 |
| <i>I-4-c : Laminage des verres métalliques</i> | 30 |
| <i>I-4-d : Laminage des composites</i> | 34 |
| <i>I-4-e : Tableaux de synthèse</i> | 35 |
| | |
| <i>I-5 Matériaux amorphes</i> | 43 |
| <i>I-5-a : Les verres métalliques (Structure, métastabilité)</i> | 43 |
| <i>I-5-b : Mécanismes d'amorphisation et de cristallisation</i> | 47 |
| <i>I-5-c : Cas particulier des alliages Al-Ni-Sm</i> | 52 |
| | |
| Chapitre II | 59 |
| Techniques expérimentales | 59 |
| <i>II - 1 : Procédé d'élaboration</i> | 61 |
| <i>II-1-a : Laminage Contrôlé</i> | 61 |
| <i>II-1-b : Méthode d'élaboration des amorphes : Trempe sur roue</i> | 63 |
| | |
| <i>II - 2 : Techniques de caractérisation</i> | 64 |
| <i>II-2-a : Microscopie optique</i> | 64 |
| <i>II-2-b : Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 64 |

| | |
|--|------------|
| II-2-c : Microscopie Electronique en Transmission (MET)..... | 66 |
| II-2-d : Traitement des images | 67 |
| II-2-e : Diffractométrie X | 68 |
| II-2-f : Calorimétrie différentielle (DSC)..... | 72 |
| II-2-g : La microdureté Vickers..... | 74 |
| II-2-h : Nanoindentation (indenteur Berkovich) | 75 |
| II - 3 : Précision des mesures | 78 |
| II - 4 : Préparation des échantillons..... | 79 |
| CHAPITRE III | 85 |
| Matériaux | 85 |
| III-1 : Aluminium – état de départ | 89 |
| III-1-a : Microstructure de l'aluminium(caractérisation à différentes échelles) .. | 93 |
| III-1-b : Propriétés mécaniques | 94 |
| III-2 : Verres métalliques ($Al_{88}Ni_6Sm_6$, $Al_{88}Ni_4Sm_8$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$)..... | 95 |
| III-2-a : Etude de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ | 97 |
| III-2-b : Transformations de phases des alliages Al-Ni-Sm..... | 102 |
| CHAPITRE IV | 133 |
| Choix des conditions de laminage | 133 |
| IV-1 : Laminage à la température de l'azote liquide..... | 135 |
| IV-1-1 : Traitement thermique de détente | 135 |
| IV-1-2 : Comportement mécanique pendant le laminage cryogénique | 143 |
| IV-2 : Laminage à température ambiante..... | 148 |
| IV-2-1 : Taux de réduction par passe..... | 148 |
| IV-2-2 : Traitement thermique intermédiaire..... | 151 |
| IV-3 : Comparaison entre le laminage à température ambiante et le laminage cryogénique..... | 153 |
| IV-4 : Multicouches en aluminium..... | 155 |
| IV-4-1 : Elaboration des multicouches | 155 |
| IV-4-2 : Caractérisation du multicouche à 36 lamelles | 159 |
| IV-5 : Multicouches aluminium-« verre métallique » à l'état amorphe ou cristallisé | 165 |

| | |
|---|------------|
| <i>IV-5-1 : Protocole d'élaboration</i> | 165 |
| <i>IV-5-2 : Etude de faisabilité</i> | 166 |
| | |
| CHAPITRE V | 171 |
| <i>Matériaux Multicouches</i> | 171 |
| <i>V-1 : Matériaux de départ</i> | 173 |
| <i>V-2 : Multicouches élaborées sans traitement thermique intermédiaire</i> | 178 |
| <i>V-2-1 : Influence du laminage sur la macrostructure des multicouches</i> | 178 |
| <i>V-2-2 : Microstructure du renfort à l'état amorphe</i> | 185 |
| <i>V-2-3 : Microstructure du renfort à l'état cristallin</i> | 189 |
| <i>V-2-4 : Microstructure de la matrice</i> | 191 |
| <i>V-2-5 : Comportement mécanique des renforts</i> | 193 |
| <i>V-2-6 : Comportement mécanique de la matrice</i> | 194 |
| | |
| <i>V-3 : Composites élaborés avec traitement thermique intermédiaire</i> | 196 |
| <i>V-3-1 : Evolution de la structure</i> | 196 |
| <i>V-3-2 : Microstructure du renfort</i> | 200 |
| <i>V-3-3 : Microstructure de la matrice</i> | 201 |
| <i>V-3-4 : Comportement mécanique</i> | 203 |
| | |
| CONCLUSIONS PERSPECTIVES | 207 |
| | |
| ANNEXES | 211 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 229 |

Abréviations

| | |
|--|--|
| ARB – Laminage Cumulé | (Accumulative Roll Bonding) |
| BSE – Electrons Rétrodiffusés | (Backscattered Electrons) |
| EDS ou EDX – Analyse Dispersive en Énergie | (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) |
| MEB – Microscopie Electronique à Balayage | (Scanning Electron Microscopy) |
| SE – Electrons Secondaires | (Secondary Electrons) |
| WDS ou WDX – Microanalyse | (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) |
| | |
| ND – normale au plan de la tôle, ou sens travers court (suivant l'épaisseur) ; | |
| TD – sens travers ; long suivant la largeur ; | |
| RD – direction de laminage. | |

INTRODUCTION

Le présent travail participe à l'exploration de la possibilité de synthétiser des matériaux composites thermiquement stables à taille de grains nanométriques (*ultrafines*) par « laminage cumulé contrôlé ». La stabilité de la microstructure doit être assurée par ancrage des joints de grains au moyen de la dispersion optimisée de particules de secondes phases. Le procédé préconisé est basé sur le laminage cumulé d'un empilement constitué de couches alternées de deux matériaux. Les matériaux doivent être choisis afin que l'un d'entre eux puisse se rompre en cours de laminage, et l'idéal serait qu'ils soient le siège de la formation de secondes phases au cours de traitements thermiques ou thermomécaniques. La succession de phases de laminage accomplies suivant le principe du laminage cumulé, à la différence qu'elles sont espacées par des traitements thermiques justifie la dénomination de « laminage cumulé contrôlé » du présent procédé.

Le travail de thèse a consisté à investiguer la faisabilité du « laminage cumulé contrôlé » appliqué à des couches alternées d'aluminium de pureté commerciale (matrice) et de verre métallique à base d'aluminium pris dans un état plus ou moins cristallisé (renfort). Cette association de matériaux est d'autant plus pertinente qu'elle est inédite à ce jour.

Le Chapitre I, de nature bibliographique, passe en revue les techniques d'élaboration des nanomatériaux les plus courantes. Il détaille le cas du laminage cumulé afin d'en isoler les paramètres importants. La réponse aux sollicitations thermiques et mécaniques des matériaux métalliques, et plus particulièrement de l'aluminium et des verres métalliques est mise en évidence.

Les techniques d'analyse employées pour la caractérisation des matériaux de départ et des multicouches sont discutées dans le Chapitre II.

Le Chapitre III justifie le choix des matériaux de départ retenus pour l'élaboration des échantillons multicouches par l'étude de la stabilité thermique de leur microstructure. L'accent porte plus particulièrement sur la nature et la cinétique des transformations de phases au sein du verre métallique.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'optimisation du procédé a été conduite en plusieurs étapes. Les conditions opératoires requises par l'élaboration de multicouches en aluminium puis de bi-matériaux multicouche à grains ultrafins et avec un bon état des interfaces font l'objet des chapitres IV puis V, respectivement.

Le manuscrit s'achève par quelques pages qui dégagent les conclusions et font état de perspectives inspirées par l'état d'avancement du travail.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I-1 : Nanomatériaux

Le préfixe *nano-* d'origine grecque (*νάνος*) signifie *nain*. En *Physique*, et appliqué à une mesure de dimension, le terme décrit une dimension de 10^{-9} m. Dans la *Science des Matériaux* le terme de *nanomatériaux* définit des solides de taille de grains inférieure à 100 nm [1]. Par comparaison les matériaux à *grains ultrafins* ont une taille de grains comprise entre 100 et 1000nm.

L'intérêt des nanomatériaux réside principalement dans leurs propriétés mécaniques exceptionnelles : c'est-à-dire une limite élastique et une résistance à la rupture élevées. La loi de Hall et Petch (Equation I. 1) [2] exprime l'augmentation de la limite d'élasticité (σ_y) avec la diminution de la taille des grains :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}} \quad \text{Equation I. 1}$$

avec :

σ_y - la limite d'élasticité [MPa];

σ_0 – la contrainte à partir de laquelle les dislocations commencent à changer de position (contrainte de friction du réseau) - pour le monocristal [3] [4] [MPa] ;

K_y – le coefficient d'écroutissage [adimensionné] ;

d – la taille de grains (diamètre des grains) [nm].

L'effet bénéfique de la diminution de la taille de grains sur les propriétés mécaniques a ses limites puisqu'elle se manifeste par un effet néfaste caractérisé par une décroissance de l'allongement à la rupture [5], et de la stabilité thermodynamique du matériau [6]. L'allongement à la rupture peut être augmenté par une distribution bimodale de tailles de grains [5]. La stabilité thermodynamique est discutée dans la section « I-3-c ».

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le domaine correspondant à la loi de **Hall et Petch**, la déformation plastique est gouvernée par le glissement des dislocations dans les grains [2]. Pour des tailles de grains en dessous d'une taille critique de 10 - 20nm [4] [7], la déformation plastique s'effectue dans les joints de grains [8, p.38]. En parallèle des distorsions du réseau cristallin se généralisent. Ces modifications du mécanisme de déformation conduisent à un comportement s'écartant de la loi de Hall et Petch aux très faibles tailles de grains (V. Figure I. 1).

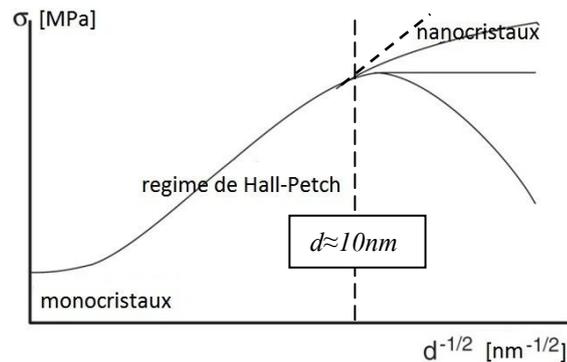


Figure I. 1 - Domaine de validité de la loi de Hall et Petch [3].

Par exemple, pour des matériaux obtenus par des techniques électrochimiques, en dessous de la taille de grain critique ($\sim 10 \text{ nm}$), la limite d'élasticité ne varie plus linéairement en fonction de $d^{1/2}$ (Equation I. 1). Elle chute au contraire brutalement et suit alors la droite de Hall-Petch inverse [9][10].

En dessous de la taille de grain critique, en raison du volume de zones perturbées ou amorphes et de la distorsion du réseau cristallin, les dislocations deviennent mobiles, le désordre augmente alors conduisant à une expansion de volume [11]. La dilatation et la distorsion du réseau cristallin le long des joints de grains accentuent la déformation élastique [12, p.142] [11]. La forte densité de défauts dans les joints de grains et la surface exacerbée de ces joints conduisent à un nanomatériau possédant un excès d'énergie (ΔG élevée) [12, p.142].

L'excès en énergie transforme le matériau en une structure instable du point de vue thermique. La croissance des grains dans les matériaux *nano-structurés* débute dès la température de $0,4 \times T_{\text{fusion}}$, avec T_{fusion} , température de fusion (K), ou pour des températures même plus faibles [12, p.141] [11]. Ces températures sont plus basses que celles rencontrées à l'accoutumée ($\geq 0,5 \cdot T_{\text{fusion}}$).

I-2 : Procédés de nanostructuration

La technologie actuelle permet d'obtenir des nanomatériaux par différentes méthodes *électrochimiques, par déformation plastique sévère, par dépôts en phase vapeur, etc.* La stabilité des matériaux nanostructurés ainsi formés et leur taille de grains dépendent du procédé d'élaboration mis en œuvre [6, p.13].

A titre informatif, il est intéressant de présenter les différents procédés permettant d'obtenir des nanomatériaux et de mettre en évidence leurs avantages et leurs inconvénients. Ce passage en revue va nous permettre de justifier le choix du laminage cumulé contrôlé dans le cadre de cette thèse.

I-2-a : Les méthodes électrochimiques

Il existe plusieurs procédés pour obtenir des nanomatériaux par voie électrochimique [13]. Parmi eux nous pouvons citer :

- le dépôt électrolytique pulsé (Pulsed ElectroDeposition - PED) [13] ;
- le dépôt électrochimique en conditions oxydantes (Electrochemical Deposition under Oxidizing Conditions - EDOC) [13] ;

L'avantage majeur des *méthodes électrochimiques* est qu'elles permettent de contrôler les dimensions des cristallites [13].

I-2-a-1 : Dépôts électrolytiques pulsés (PED)

La littérature fait référence à la synthèse de nanocristaux de : *Pd, Fe, Cu, Co, Cr, Ni, CuNi, Fe_xNi_{1-x}* [13]. Les matériaux nanostructurés élaborés par PED sont caractérisés par une pureté élevée, une porosité réduite et une stabilité thermique accrue par rapport à ceux obtenues par condensation sous gaz inerte [13]. Cette résistance à la croissance des grains est assurée par des particules d'oxydes, de sulfures, de phosphures, de carbures ou par des phénomènes de ségrégation. Les cristallites sont d'autant plus petits que la température est plus faible, ou que des additifs ont été ajoutés pendant le processus [13].

I-2-a-2 : Dépôts électrochimiques en conditions oxydantes (EDOC)

Cette technique est proche de celle des *dépôts électrolytiques pulsés*. L'agent conducteur du courant électrique est un sel (e.g. chlorures ou nitrates) en solution non-aqueuse. La taille de grains, la cristallinité et également l'agglomération des nanocristaux peuvent être contrôlés par différents paramètres opératoires.

Les cristaux obtenus peuvent avoir des tailles allant du nm jusqu'à 30 nm. Ces tailles sont constantes au nomètre près. Un autre avantage majeur est le faible coût des solutions et matériaux employés [14].

Le procédé permet d'obtenir des oxydes nanostructurés, des oxydes dopés ou des mélanges tels que : $CoFe_2O_4$, ZnO , Mn_3O_4 , CuO , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , NiO , Co_3O_4 , PbO_2 , In_2O_3/SnO_2 , etc. [13] [14].

I-2-b : Les méthodes physiques

Les méthodes physiques sont des procédés par lesquels les nanocristaux sont obtenus par déformation plastique sévère du matériau [12].

I-2-b-1 : Déformation par torsion sous haute pression

L'échantillon est placé dans un mandrin et une pression est appliquée sur le piston qui entre dans la cavité du mandrin. Il existe ainsi une grande force de frottement entre les deux faces de l'échantillon et l'outil. Le piston est mis en rotation autour de son axe afin d'occasionner la déformation par torsion de l'échantillon (Figure I. 2). L'échantillon est sujet à un cisaillement radial important.

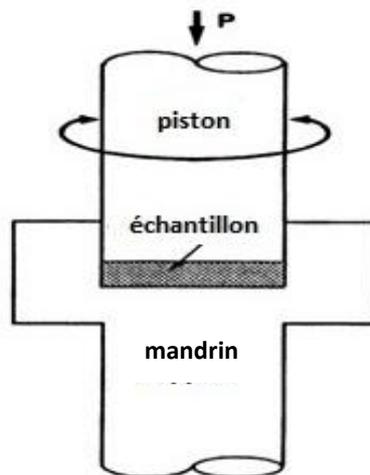


Figure I. 2 - Déformation par torsion sous haute pression [12].

L'utilisation de ce procédé en métallurgie des poudres conduit à une *forte* réduction de la porosité ; ce qui est avantageux [12]. Les inconvénients de cette technique sont :

- la forme et la taille limitées des échantillons (disques de 10 à 20 mm de diamètre pour une épaisseur de 0,2 à 0,5 mm) ;
- une distribution non homogène de la déformation (faible à cœur mais croissante suivant un rayon du cylindre) [12].

I-2-b-2 : Presse angulaire à canaux égaux (ECAP)

La technique, schématisée par la Figure I. 3, permet d'introduire une déformation importante par passage d'un échantillon à travers deux canaux de section constante désorientés d'un angle Φ . La déformation est imposée au moyen d'un piston auquel est appliquée une pression P .

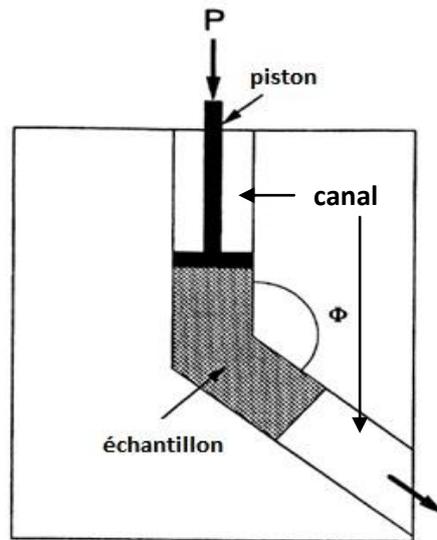


Figure I. 3 - Presse angulaire à canaux égaux (P est la pression imposée ; Φ - l'angle entre les canaux) [12].

La microstructure obtenue est influencée par le nombre de passes et la désorientation entre les canaux. La limite d'écoulement ainsi que la résistance mécanique augmentent simultanément avec le nombre des passes [12]. De nouveau, les échantillons ont une taille limitée : 70 à 100 mm de long pour un diamètre inférieur à 20 mm [12].

I-2-b-3 : Le forgeage multiple

Ce procédé est associé à de la recristallisation dynamique. Le matériau est soumis à plusieurs opérations successives de forgeage. La déformation est obtenue par application d'une charge par l'intermédiaire d'un piston frappant la face supérieure de l'échantillon à nanostructurer. Entre chaque opération de forgeage, une rotation de l'échantillon est opérée pour qu'une nouvelle face soit en contact avec le piston et ainsi modifier la direction de déformation [12].

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La taille de grains peut être optimisée par un choix approprié de la vitesse de déformation et de la température (0,1 à 0,5 fois la température de fusion) [12]. L'inhomogénéité de la déformation est plus importante que par déformation par torsion sous haute pression ou par presse angulaire à canaux égaux [12].

Du titane pur, des alliages à base de titane (VT8, VT30, Ti-6%Al32%Mo), de nickel, ou de magnésium (Mg-6%Zr) nanocristallins ont été obtenus par forgeage multiple [12].

I-2-b-4 : Autres méthodes physiques

D'autres méthodes furent utilisées : le broyage mécanique [15, p.122], les traitements thermiques des verres métalliques [16], la solidification ultra-rapide [17], etc.

I-3 : Généralités sur la nanostructuration par Déformation Plastique Sévère

I-3-a : Procédés par grande déformation

La Figure I. 4 schématise l'évolution des structures de dislocations pendant la déformation plastique sévère. Au delà d'une valeur critique de la densité de dislocations, les dislocations de signe contraire contenues dans les parois engendrées par la déformation (a) s'annihilent. La poursuite de la déformation entraîne un accroissement de la densité des dislocations géométriquement nécessaires dans ces parois dont la désorientation augmente. Les cellules délimitées par les parois deviennent alors des grains (b). Dans le cas particulier de la déformation plastique sévère, les contraintes de longue portée existant entre les dislocations en excès à l'intérieur des grains et les joints de grains conduisent au glissement de ces joints suivant d'autres joints. Cette interaction aboutit à l'affinement des grains (c) [11] [12] (Figure I. 4).

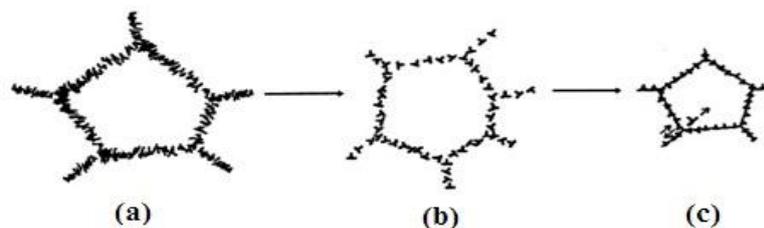


Figure I. 4 - Evolution des dislocations pendant la déformation plastique sévère [12].

La distorsion du réseau atomique et la densité de défauts sont élevées dans les joints de grains des matériaux nanocristallisés [12]. Les joints de grains hors d'équilibre présentent un excès d'énergie et sont soumis à des contraintes élastiques sur de longues distances [12]. La répartition de la déformation n'est pas uniforme et elle passe par un maximum à une distance de l'ordre de quelques nanomètres des joints de grains (Figure I. 5) [12]. Les distorsions des grains sont de type élastique [12, p.128].

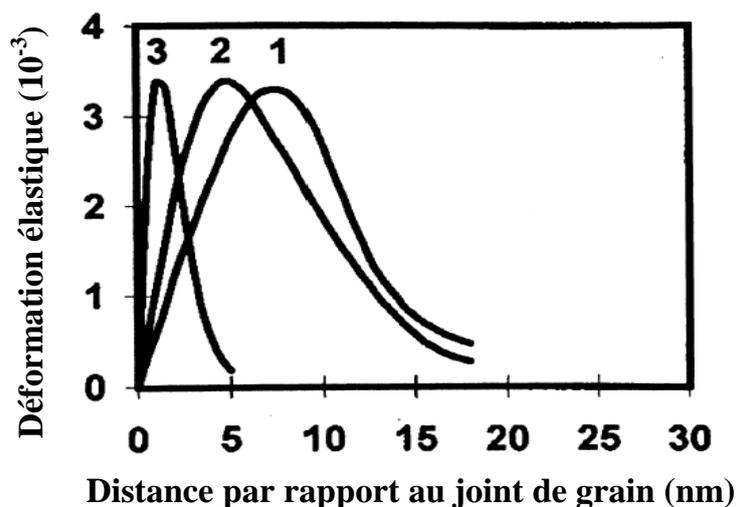


Figure I. 5: Distribution de la déformation élastique en fonction de la distance au joint de grains : (1) courbe expérimentale ; (2) et (3) courbes calculées pour des densités de dislocations respectivement de $2,3 \times 10^7$ et de $1 \times 10^8 \text{ m}^3$ dans des nanograins de cuivre [12].

L'augmentation du taux de déformation engendre une diminution de la température de recristallisation dynamique, en raison de la diffusion sous contrainte et de la sursaturation en défauts ponctuels [18].

La Figure I. 6 répertorie les influences de la déformation plastique sévère (SPD). La SPD engendre une grande quantité de défauts cristallins qui sont synonymes de cumul d'énergie. Cette accumulation d'énergie pourra être dissipée (ou réduite) par l'entremise d'un ou d'une combinaison de phénomènes tels que la recristallisation dynamique, des transformations de phase, de la rupture ou un dégagement de chaleur [18]. La nature des transformations dépend type de matériau [18]. L'amorphisation concerne par exemple les matériaux dans lesquels la mobilité des dislocations est réduite tels que les composés intermétalliques [12, p.120] [19, p.190].

La diminution de la température de déformation affine la microstructure et supprime la restauration dynamique (l'échauffement étant limité pendant la déformation plastique). La taille de grains est encore réduite et la désorientation accrue par une augmentation du taux de déformation [12].

I-3-b : Transformations de phases (recristallisation...)

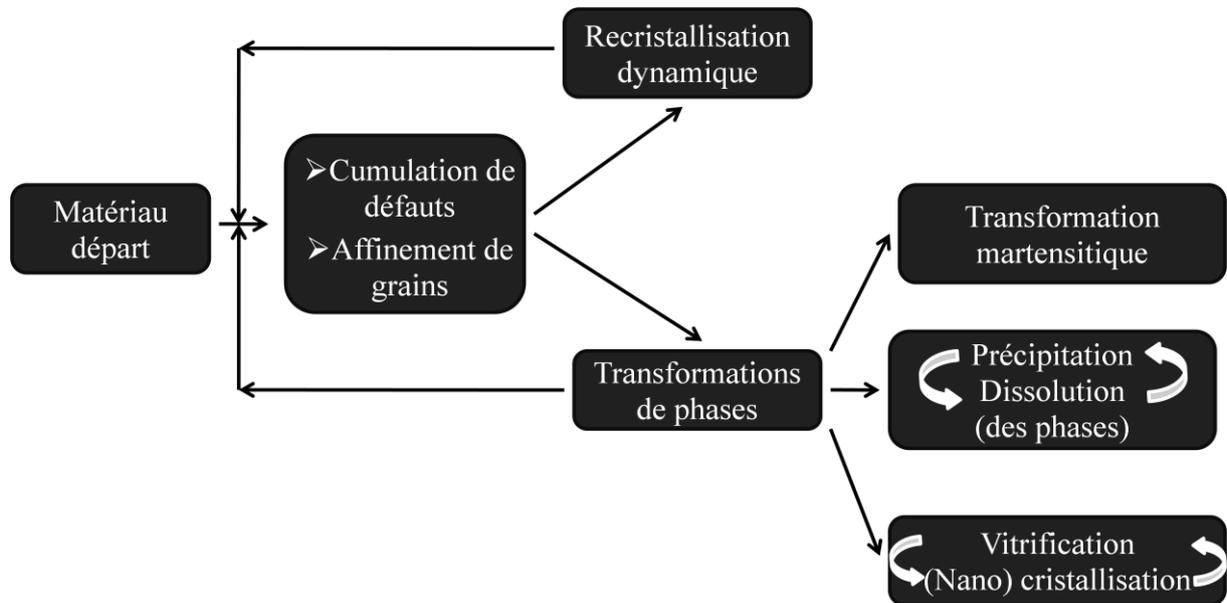


Figure I. 6 : Transformations de phases et de la microstructure susceptibles d'être engendrées par la déformation plastique sévère [18] et Tableau I. 1.

La dissipation de l'énergie stockée par les mécanismes invoqués ci –dessus, ne peut se produire que jusqu'à une certaine limite en cours de déformation. Cette limite atteinte, la prolongation de la déformation entraîne la reprise des processus d'écroutissage dans les nouveaux grains générés par la recristallisation dynamique ou la nanocristallisation dans une phase amorphe [18].

Les matériaux contenant une seconde phase sont prédisposés à la fissuration et à la remise en solution des solutés pendant la *déformation plastique sévère*, cela conduit à une matrice sursaturée en éléments entrant dans la composition de la seconde phase [12] [20]. En continuant la déformation plastique, l'état sursaturé étant métastable, la *précipitation* peut se produire à nouveau [18] [21][22].

Tableau I. 1 - Transformations de phases rencontrées en laminage cumulé*.

| Matériau | Φ_r (mm) | V_1 (m/min) | TRP (%) | Nombre total de passes | T_{hom} | Type de Transformation | Références |
|--|------------------|------------------|------------|------------------------------|-----------|---|------------|
| AA1100 | 175 | 1 | 50 | 8 | 0, 310 | dissolution et reprécipitation de Si | [21] |
| Al 6063 | 110 | 2, 76 | - | - | 0, 083 | précipitation de Mg_2Si , dissolution de particules riches en Cu | [23] |
| Al - Cu (2219) | - | - | 10 | 8 - 9 | 0, 080 | dissolution de précipités (nature inconnue) | [20] |
| AZ91 | - | **DSR (3 : 1) | 65 | 1 | 0, 540 | précipitation de $Mg_{17}Al_{12}$ | [22] |
| Zr50/Ni50 | 140 | 1, 8 | 50 | 100 | 0, 180 | amorphisation (4-6 ^{ème} passe, épaisseur de couche 5-6 nm), 2nm taille de grains critique pour Ni | [24] |
| | | | | | 0, 140 | | |
| Zr50/Ni50 | 140 | 1, 8 | 50 | 100 | 0, 130 | amorphisation 3 – 6 ^{ème} passe | [25] |
| Zr50/Ti50 | - | - | 50 | 85 | 0, 140 | amorphisation pour 80 passes | [26] |
| | | | | | 0, 140 | | |
| Zr50/Ti50 | 140 | 1, 8 | 50 | 100 | 0, 180 | amorphisation (4-6 ^{ème} passe, épaisseur de couche 5-6 nm) | [24] |
| | | | | | 0, 160 | | |
| Cu63/Zr37 | 310 | - | 75 | 10 | 0, 170 | zones amorphes d'un nanomètre épaisseur | [27] |
| | | | | | 0, 220 | | |
| Base Fe 9, 940% Cr 4, 920% Ni 7, 720% Mn 0, 078% C | - | - | 75 | 1 | - | transformation martensitique | [28] |

*Note : Φ_r – diamètre rouleaux ; V_1 – vitesse de laminage ; T_{hom} – température homologue ($T_{hom} = T/T_{fusion}$; avec T – température de déformation [K] et T_{fusion} – température de fusion [K]) ; TRP – Taux de Réduction par Passe ;

**Note : DSR = Laminage à Vitesse Différentielle.

Des alliages d'aluminium, des aciers, des alliages de zirconium (Zr-Ni, Zr-Ti et Zr-Cu) ont été déformés par laminage cumulé. Selon les conditions de déformation (diamètre des rouleaux (Φ_r), vitesse de laminage (V_1), nombre et sévérité des passes) et la composition chimique de ces alliages (température de fusion), la nature des transformations de phase observées change (Tableau I. 1).

Les alliages à base d'aluminium déformés par laminage cumulé (Tableau I. 1) montrent une étape de *dissolution des précipités* suivie par une étape de *formation de nouveaux précipités*. Dans les aciers alliés pauvres en carbone, la déformation sévère est responsable de la transformation, sans diffusion, de l'austénite en martensite [28]. L'acier possède des

propriétés mécaniques exceptionnelles alors que sa taille de grains est de l'ordre de 100 nm [28].

Les alliages à base de zirconium donnent lieu à la formation de zones vitreuses après déformation sévère par laminage cumulé [24][25][26][27]. Des verres métalliques base Al partiellement cristallisés peuvent présenter des transformations cycliques (phase cristalline ↔ phase amorphe) [29]. Des verres métalliques *monophasés* (100% état verre) peuvent encore *cristalliser* partiellement *par déformation* (voir la section I-5-b-2). Dans ce dernier cas, la germination des cristallites se produit préférentiellement dans les bandes de cisaillement [17] [30] [31].

I-3-c : Stabilisation de la taille des grains

La *stabilité des grains* qualifie la capacité des grains à garder leurs dimensions constantes en cas d'élévation de la température. L'énergie de croissance des grains étant plus faible que celle des transformations de phases [6, p.13], la stabilisation des grains est le principal facteur limitant l'utilisation de certains matériaux comme l'aluminium.

Les nanomatériaux sont *instables* étant donné l'importance de la *surface des joints* de grains par rapport au volume du grain [6, p.13]. Par croissance des grains, l'énergie libre en excès au niveau des joints de grains ($\Delta H_{\text{surface}}$) diminue, alors que le nombre de lacunes - et donc l'énergie libre ($\Delta H_{\text{lacunes}}$) stockée sous forme de lacunes - dans le grain augmente. Cela aboutit à un équilibre énergétique entre ces deux évolutions contradictoires synonyme d'arrêt de la croissance des grains [6].

Il est généralement connu et accepté que la *stabilité* des grains dépend :

- de la température homologue du traitement *thermomécanique* : $T_{\text{hom}} = T/T_{\text{fusion}}$ [6]. Elle augmente lorsque la température homologue diminue ;
- du temps et de la température du traitement thermique ;
- de la vitesse de chauffe pendant le traitement thermomécanique ;
- de l'état d'écrouissage (densité de dislocations) [6] ;
- de la distribution géométrique des défauts [6] ;
- de la texture [6] ;
- de la pureté pour les métaux « purs » ;
- **de la présence de précipités** [32] ;

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- de la nature des interfaces cohérents/incohérents (dans le cas des matériaux où plusieurs phases sont présentes) [33] ;
- de la nature et de la distribution des phases ;
- de la ségrégation d'un élément soluté à diffusion en volume lente dans les joints de grains. Ce phénomène augmente la stabilité ;
- dans le cas très particulier des structures composites nanocristaux/phase amorphe, des changements de composition de la phase amorphe qui la stabilisent [16].

En guise d'illustration, après une déformation de l'ordre de 60 à 70% suivie de recuits de 1 à 2 heures, la température de recristallisation (T_x), traduite en température homologue (T_{hom}) : $T_{\text{hom}} = T_x/T_{\text{fusion}}$ [32] vaut :

- $T_{\text{hom}} = 0,25$ à $0,30$ pour des métaux de très grande pureté ;
- $T_{\text{hom}} = 0,30$ à $0,40$ pour des métaux de pureté de l'ordre de 99,99% ;
- $T_{\text{hom}} = 0,40$ à $0,60$ pour les solutions solides ;
- $T_{\text{hom}} = 0,60$ à $0,80$ pour les métaux durcis par précipitation.

La présence d'une fraction volumique importante de particules fines immobilise les joints de grains conformément au *mécanisme de Zener* (Figure I. 7). Pour des *particules incohérentes*, la force opposée au déplacement du joint par une *particule* de rayon « r » est égale à [6] :

$$F_{\text{ancrage}} = \pi r \gamma \cdot 2 \cos(\beta) \sin(\beta) \quad \text{Equation I. 2}$$

avec

γ – énergie du joint de grains ;

β – l'angle entre la direction de déplacement du joint et le rayon de la particule dans le prolongement du joint.

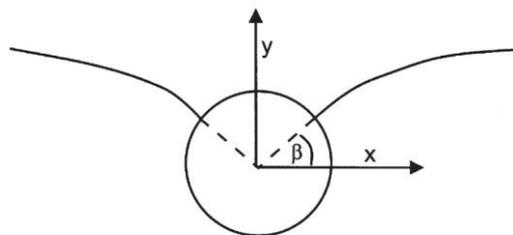


Figure I. 7 – Représentation bidimensionnelle de l'ancrage d'un joint de grains par une particule sphérique [6]. L'axe « y » définit le sens du déplacement du joint de grains. β est l'angle entre la trace du joint de grains au niveau de la particule et l'orientation moyenne du joint.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La force maximale s'opposant au déplacement du joint (F_{max}) est obtenue quand l'angle (β) entre la direction de déplacement du joint et le rayon de la particule dans le prolongement du joint est de 45 degrés :

$$\beta = 45^\circ \Rightarrow F_{ancrage} = \pi r \gamma \quad \text{Equation I. 3}$$

Pour un nombre N de particules de rayon « r » par unité de volume, la fraction volumique des particules est égale à :

$$f_V = V_{sphère} \cdot N = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N \quad \text{Equation I. 4}$$

En considérant leur distribution aléatoire, les particules en contact avec un joint de grains sont situées à une distance égale ou inférieure au rayon de particules. En tenant compte des deux côtés du joint ($2r$), le nombre de particules en contact avec un joint de grains par unité de surface de joint vaut :

$$n = 2r \cdot N = \frac{3f_V}{2\pi r^2} \quad \text{Equation I. 5}$$

où f_V – la fraction volumique des particules.

La force motrice de croissance des grains vaut [34, p.2467] :

$$F_{joint} = \frac{2\gamma}{D} \quad \text{Equation I. 6}$$

où D - la taille de grains.

L'ancrage des joints correspond à l'égalité entre la force d'ancrage et la force motrice de croissance des grains par unité de surface ($n \cdot F_{ancrage} = F_{joint}$), on obtient [34] :

$$n \cdot F_{ancrage} = \frac{2\gamma}{D_{critique}} \quad \text{Equation I. 7}$$

La taille des grains atteint alors une dimension critique constante régie par la distribution des particules de seconde phase. L'introduction des équations I. 5, I. 3 dans l'équation I. 7, conduit à cette valeur critique de la taille des grains :

$$D_{critique} = \frac{2\pi r^2}{3f_V} \cdot \frac{1}{\pi r \gamma} \cdot 2\gamma = \frac{4r}{3f_V} \quad \text{Equation I. 8}$$

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le franchissement d'une particule cohérente par un joint de grains à grande désorientation exige une dépense d'énergie supplémentaire associée à la perte de cohérence de ces particules. Cette dépense d'énergie entraîne une force d'ancrage plus importante qu'avec des particules incohérentes (Figure I. 8) [6] :

$$F_{\text{ancrage}} = 2\pi r\gamma \quad \text{Equation I. 9}$$

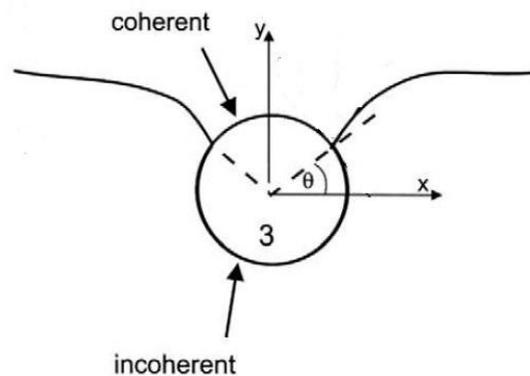


Figure I. 8 – Ancrage d'un joint de grain par une particule initialement cohérente avec la matrice [6].

Une déformation minimale, « l'écroutissage critique », doit être effectuée pour que la recristallisation débute [6]. La cinétique de croissance des grains dépend fortement de la morphologie des grains, de la distribution géométrique des défauts (et partant de la méthode de déformation : compression, laminage ou extrusion...) et surtout de l'amplitude de la déformation [6].

La vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) et la température (T) ont des effets contraires sur la recristallisation dynamique. Cette dualité est décrite par le paramètre Z de *Zener et Hollomon* qui attribue un effet dominant à la température [6] :

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Z – le paramètre Zener – Hollomon ;

Q – l'énergie d'activation ;

R – la constante du gaz.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La présence d'impuretés augmente la température de recristallisation. Les joints de grains étant épinglés par les impuretés ou les précipités, une forte teneur en impureté stabilise la taille des grains. La stabilité de la taille de grains dépend des caractéristiques géométriques de l'état de précipitation (morphologie [6], dimension et distribution des particules [6]).

I-4 : Cas spécifique du laminage cumulé (*Accumulative Roll Bonding (ARB)*)

Le mode opératoire relatif au procédé ARB comporte les étapes suivantes (Figure I. 9)

- tout d'abord une tôle est découpée en deux morceaux (1) ;
- ensuite les deux morceaux de tôles sont soumis à un traitement de surface (dégraissage et brossage) (2) ;
- ces tôles sont alors empilées (3) ;
- le laminage est réalisé (4) avec un taux de réduction de 50% ;
- un recuit de détente (5), pour améliorer la plasticité des tôles, clôturé le premier cycle du laminage ARB.

Par la suite la tôle obtenue est redécoupée en deux morceaux d'égales longueurs (1) et la démarche est répétée jusqu'à obtention des propriétés souhaitées. Les différences de traitements thermiques (durée et température de recuit et température des tôles pendant le laminage) et de vitesse des rouleaux, imposent de distinguer le « laminage cryogénique » du « laminage à vitesse différentielle » (les détails figurent ci-après dans les paragraphes « vitesse de laminage » et « température de laminage »).

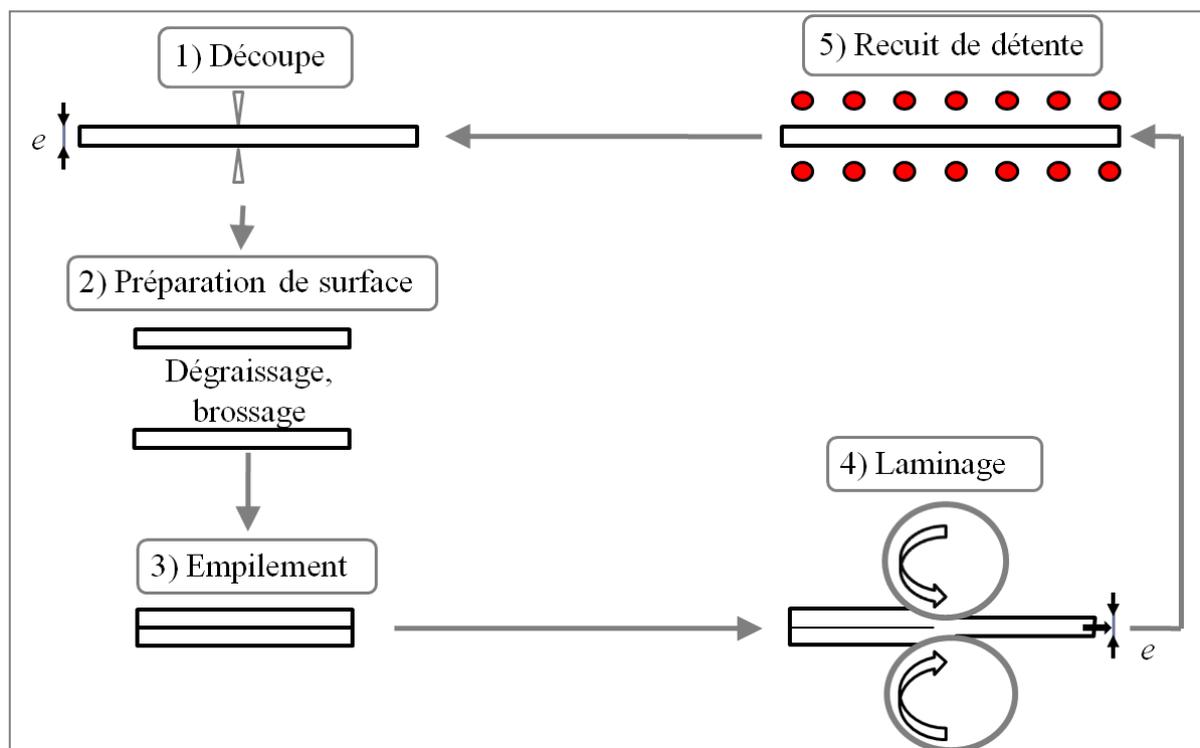


Figure I. 9 - Schéma de principe du procédé de laminage cumulé (ARB).

Le laminage cumulé permet d'obtenir des matériaux multicouches.

I-4-a : Paramètres principaux en laminage cumulé

Les principaux paramètres influant sur la microstructure du produit fini sont : la température de laminage, l'épaisseur initiale des feuillards, la rugosité des tôles, le temps d'attente entre le broissage et le laminage, la vitesse de laminage, le diamètre des rouleaux, le nombre de passes et le taux de réduction par passe, le traitement de détente, le lubrifiant.

La déformation plastique subie des matériaux cristallins, peut provoquer l'introduction des *bandes de cisaillement*, ils se forment indépendamment de la microstructure ou de l'orientation cristallographique. Ces sources d'endommagement sont orientées à $\sim 35^\circ$ par rapport au plan de laminage [6]. Les conditions de déformation et les caractéristiques du matériau telles que sa composition chimique, sa texture et sa microstructure influent sur l'apparition des *bandes de cisaillement* [6].

Concernant les multimatériaux multicouches à l'échelle nanométrique (obtenus par exemple par dépôt en phase vapeur, ou par déformation plastique sévère [35]), l'épaisseur des couches et la structure des interfaces sont les paramètres de la résistance mécanique [35]. Les interfaces peuvent être incohérentes si les matériaux de base ont des paramètres de maille très différents. Il s'agit par exemple des interfaces : *Mo/NbN*, *NbN/W*, *Cu/Ta* ou *Cu/Ag* [35]. Ces multimatériaux ont typiquement des propriétés mécaniques extraordinaires qui ne respectent pas la loi des mélanges. Ils peuvent par exemple présenter une résistance à la traction proche de $E/30$ [35]. Les contraintes résiduelles entre les couches peuvent par ailleurs déstabiliser la structure atomique en donnant naissance à des phases hors d'équilibre ou encore à des dislocations de même signe ou à du maclage [11] [35].

I-4-a-1 : Température de laminage

La *température* des tôles pendant le laminage influe sur les propriétés et la qualité du produit fini. Il est admis que la température homologue de déformation plastique ($T_{\text{homologue}} = T/T_{\text{fusion}}$; avec T – température de déformation [K] et T_{fusion} – température de fusion [K]) doit être inférieure à 0,3 pour limiter ou éviter la recristallisation et la croissance de grains. Cette règle est valable pour tous les métaux [36].

Trois domaines de température sont différenciés [37] en fonction de leur influence sur la microstructure du matériau :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

$T_{\text{déformation}}/T_{\text{fusion}} < 0,3$ – déformation à *froid* : les mécanismes athermiques sont prédominants ;

$0,3 < T_{\text{déformation}}/T_{\text{fusion}} < 0,5$ – déformation à *tiède* ou à *mi-chaud* : les changements structuraux sont générés par la température et la déformation ;

$T_{\text{déformation}}/T_{\text{fusion}} > 0,5$ – déformation à *chaud* : l'agitation thermique est importante, et les mécanismes de diffusion dominant.

Les grains obtenus par *laminage cryogénique* ont généralement une morphologie fortement allongée selon la direction de laminage. Les mesures de résistivité ont révélé la présence d'une grande densité de défauts [38]. La limite de solubilité pour les systèmes formant des intermétalliques peut être décalée par rapport à l'état d'équilibre thermodynamique. Ainsi dans le système Al-Cu, la quantité de cuivre incorporée dans l'aluminium est supérieure à la limite de solubilité [38].

Lors du laminage cryogénique d'alliages d'aluminium, la restauration ou la recristallisation dynamique sont évités [38] et la diminution de la température conduit à une multiplication du nombre de germes de recristallisation après les traitements thermiques à cause de la grande densité en dislocations [23]. Le phénomène a en particulier été observé dans les alliages Al – Cu ; Cu – 1,5 wt% Ti et Al – Mg - Si) [38] [39].

Les phénomènes de maturation sont accélérés dans les échantillons d'alliage à base d'aluminium de la série 6063 (Al-Mg-Si : 0,45%Si et 0,3%Mg (% en masse)) laminés en conditions cryogéniques. Cette rapidité est causée par la présence d'une grande densité de dislocations favorisant la précipitation (les atomes diffusent rapidement suivant les dislocations qui deviennent des chemins de diffusion préférentiels) [23].

La Figure I. 13, établit par ailleurs que l'adhérence entre feuillards d'aluminium de pureté commerciale croît avec la température de laminage par augmentation de la diffusion à l'interface et amélioration de la plasticité [40]. Il convient cependant de se méfier de la formation de couches continues de composés intermétalliques aux interfaces entre multimatériaux.

I-4-a-2 : Epaisseur initiale des feuillards

Plus l'épaisseur des feuillards est faible, meilleure est leur adhérence (Figure I. 10). Cet effet bénéfique est attribué à la diminution de la pression requise pour assurer une certaine réduction d'épaisseur [40].

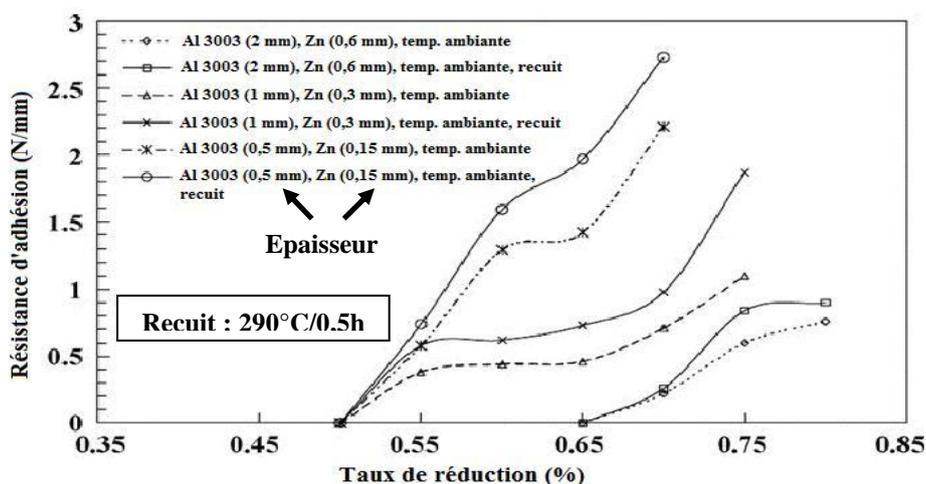


Figure I. 10 - Effets de l'épaisseur initiale des feuillards d'Al-3003/Zn, de la réduction d'épaisseur et des recuits sur l'adhésion entre feuillards laminés à température ambiante, essai de pelage [40].

I-4-a-3 : Rugosité des tôles

La Figure I. 11 [41] montre que la rugosité des tôles est un des facteurs les plus importants de la résistance mécanique des interfaces.

La première étape du procédé de « laminage cumulé » doit donc consister en un traitement de surface par brossage permettant d'améliorer le collage. Ce brossage enlève la couche superficielle contaminée par des impuretés et des oxydes. Le collage à froid sera obtenu alors par contact entre les couches métalliques rayées [42].

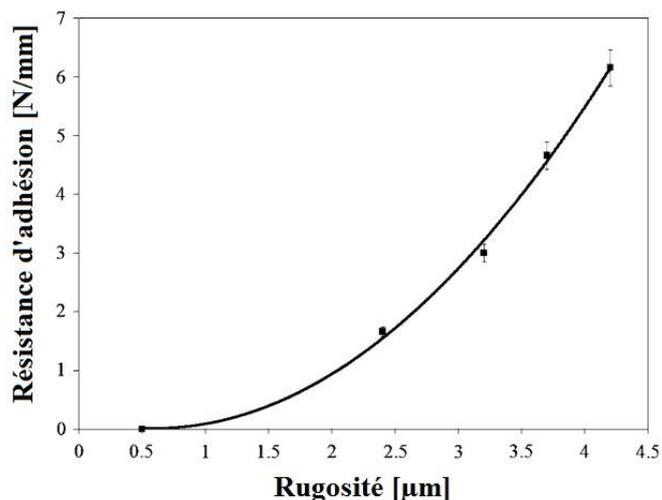


Figure I. 11 - Influence de la rugosité des tôles d'Al sur la résistance mécanique de leur interface après 50 % de taux de réduction en colaminage, essai de pelage [41].

Il est rapporté que le dégraissage avant le brossage donne les meilleurs résultats pour le collage [41] [42]. Un dégraissage aux ultra-sons avant brossage évite d'incruster des impuretés aux interfaces au cours du brossage.

I-4-a-4 : Temps d'attente entre brossage et laminage

Pour éviter qu'une nouvelle couche d'oxyde ne se forme, le temps d'attente entre l'étape de brossage et celle de laminage doit être optimisé. Il a été mis en évidence qu'après le brossage, un temps d'attendre de *10 min* ne nuit pas significativement à l'adhérence entre couches d'aluminium. Cependant, si le temps d'attente atteint *2h*, la résistance mécanique des interfaces diminue de moitié (Figure I. 12) [41].

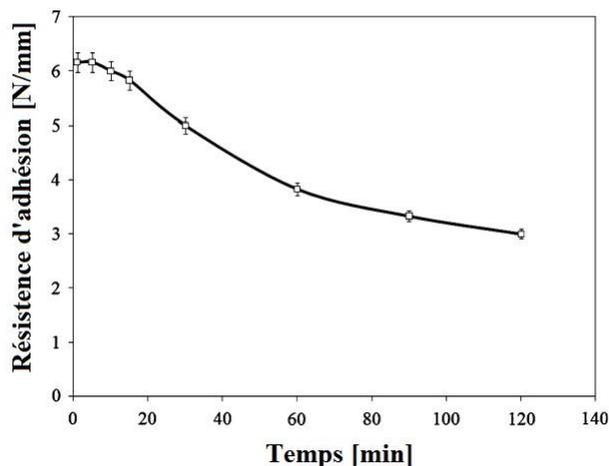


Figure I. 12 : Le changement de la résistance d'adhésion avec le temps d'exposition des tôles d'aluminium à l'air : essai de pelage [41].

I-4-a-5 : Vitesse de laminage

Le temps d'application de la contrainte de compression et son intensité sont des facteurs déterminants pour l'adhérence entre feuillards. Le temps d'application de la pression est directement lié à la vitesse de laminage : plus la vitesse est élevée, plus courte sera l'application de la pression. De même, une application prolongée de la pression (vitesse faible) améliorera l'adhérence des feuillards. Il est cependant impossible d'observer une corrélation entre la résistance des interfaces et la vitesse de laminage dans le cas du laminage cumulé de l'aluminium effectué à la température ambiante (Figure I. 13) [43]. On peut en déduire que la vitesse de laminage n'a pas d'effet marquant sur le collage des tôles. Ceci est dû au chauffage du matériau pendant le laminage.

Les vitesses de laminage usuelles de l'aluminium sont comprises entre 1 et 40 m/min, (Tableau I. 2).

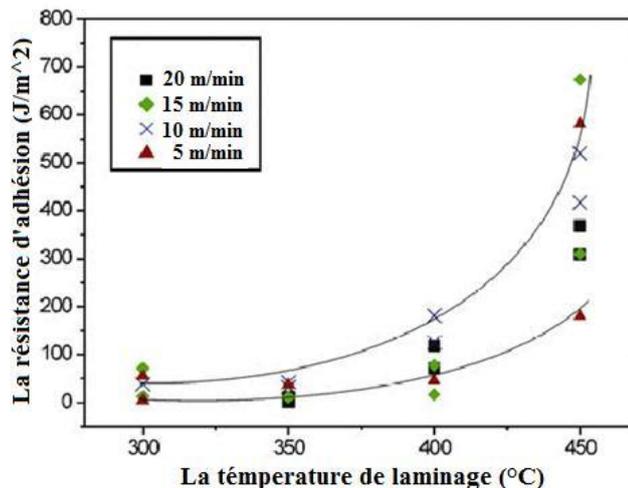


Figure I. 13 - Effet de la température et de la vitesse de laminage sur l'adhésion (tôles Al pureté commerciale), essai de pelage [43].

Dans le cas du *laminage à vitesse différentielle*, les deux rouleaux du laminoir tournent à des vitesses différentes. Comparé au laminage conventionnel, le procédé induit une forte déformation par cisaillement à l'interface entre les couches qui conduit à une diminution marquée de la taille des grains avec des conséquences intéressantes pour le comportement mécanique [22]. A titre d'exemple, l'alliage AZ91 (alliage à base de Mg, avec 9% Al et 1% Zn) soumis à une seule passe de laminage à vitesse différentielle présente une résistance mécanique proche de celle obtenue après 4 passes de laminage cumulé classique. Sa ductilité est par contre plus élevée (allongement à la rupture compris entre 9 et 11% contre 2%) [22].

I-4-a-6 : Diamètre des rouleaux

Un diamètre des rouleaux compris entre 75 mm et 340 mm conduit à des tôles en aluminium constituées de grains ultra-fins (voir Tableau I. 2).

Les deux rouleaux peuvent aussi avoir des diamètres différents, mais cette variante n'est à notre connaissance pas pratiquée en laminage cumulé.

I-4-a-7 : Nombre de passes et taux de réduction par passe

Aux faibles vitesses de déformation l'augmentation du nombre de passes ou du taux de réduction par passe s'accompagne d'une diminution de *la taille de grains minimum* [44] et d'une amélioration de l'adhérence (Figure I. 14) [43] et partant de la résistance à la flexion [40]. Le nombre de germes de recristallisation par unité de volume augmentant avec la déformation, le taux de germination croît avec le nombre de cycles de laminage cumulé [45]. Si la densité de dislocations sature dès le premier cycle de laminage, la poursuite du laminage peut alors provoquer un adoucissement par des phénomènes de restauration et de recristallisation [45]. Ce phénomène se produit au cours du laminage à 200°C de l'alliage AA8006 (Al ; 1,51%Fe ; 0,4%Mn ; 0,16%Si).

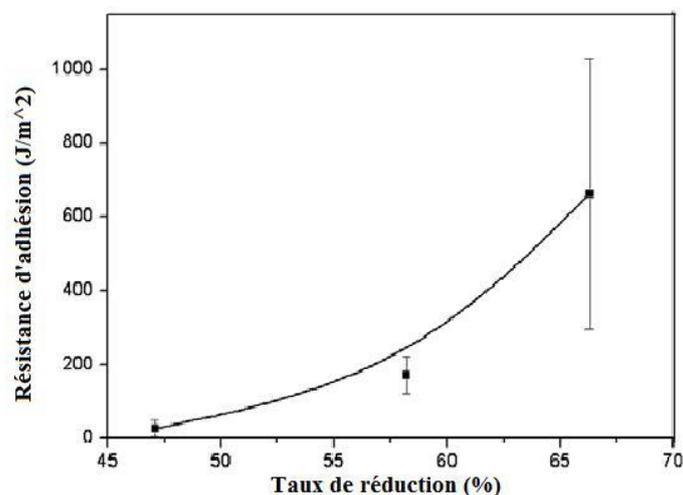


Figure I. 14 - Influence du taux de réduction lors du laminage sur le collage de tôles d'aluminium de pureté commerciale laminées à 300°C à la vitesse de 5m/min, essai de pelage [43].

Les propriétés mécaniques des tôles laminées dépendent des conditions de laminage. En effet, lors du laminage cumulé à la température ambiante, la résistance à la traction et la limite d'élasticité augmentent avec le taux de déformation, alors que l'allongement à la rupture décroît (*Cu – 1,5 wt% Ti* [39]). La limite d'élasticité est plus sensible que la contrainte de rupture à une variation du taux de déformation [38][39].

I-4-a-8: Traitement de détente

Les traitements thermiques intermédiaires favorisent l'adhérence (par diffusion à l'interface) et améliorent la plasticité s'ils ne sont pas responsables de transformations de phases à l'interface et/ou dans les matériaux eux-mêmes (voir Figure I. 15) [40]. Lors du colaminage de tôles de cuivre (C11000) et d'aluminium (AA1050) la formation d'intermétalliques Al_2Cu et Al_4Cu_9 améliore l'adhérence conduisant à une rupture préférentielle dans la couche d'aluminium alors que la formation de couches de $AlCu$ et de Al_3Cu_4 conduit à une rupture fragile des couches intermétalliques. La formation de cavités de type *Kirkendall* conduit à une faible diminution de la résistance mécanique de l'interface [46].

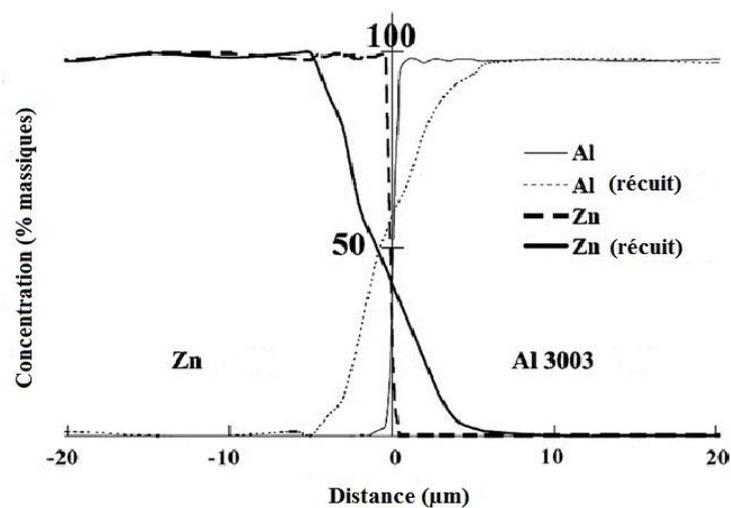


Figure I. 15 : Interdiffusion des atomes de Al et de Zn à l'interface entre feuillards de Al-3003 et de Zn lors d'un revenu [40].

I-4-a-9 : Influence du lubrifiant

En présence de lubrifiant, la déformation décroît relativement linéairement de la surface vers le cœur d'un matériau monolithique. La déformation se concentre plus au voisinage de l'interface en l'absence de lubrifiant (Figure I. 16) [47].

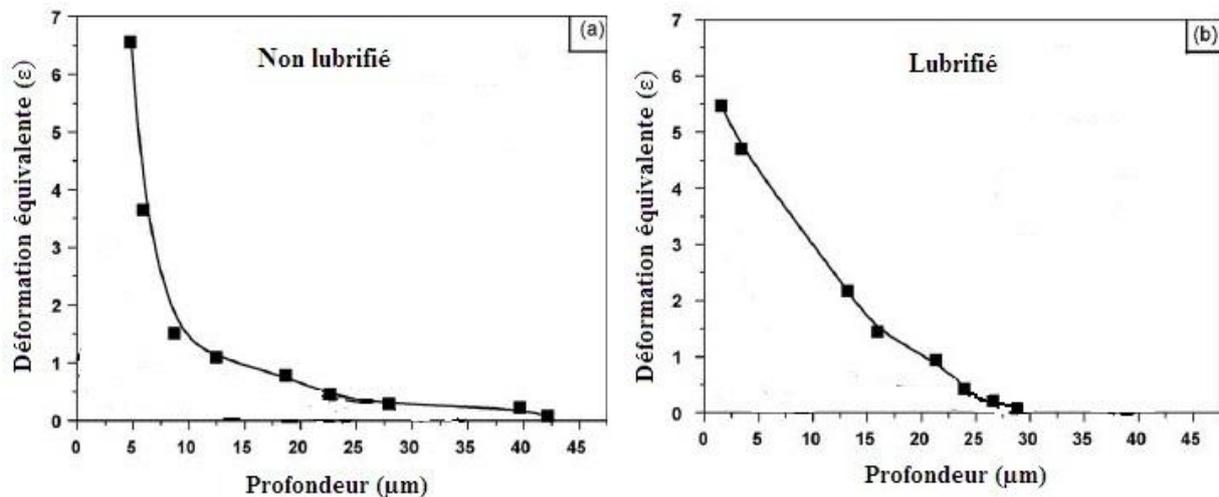


Figure I. 16 : Essai d'usure par glissement. Variation de la déformation équivalente en fonction de la profondeur par rapport à la surface d'échantillons d'alliage Al-4Mg en absence (a) ou en présence (b) de lubrifiant [47].

Trois zones de déformation différentes (notées zones Z1, Z2 et Z3) ont été mises en évidence (Figure I. 17) lors d'essais de déformation par frottement entre deux matériaux épais (usure par glissement) [47]. La déformation croît d'une valeur nulle à l'interface zone 1/zone 2 (déformation 0) à une valeur maximale au niveau de l'interface zone 2/zone 3 (Figure I. 17). Selon le matériau, la dureté dans la zone 2 est plus ou moins élevée par rapport à l'état non déformé. Cette zone 2, qui contient des cavités, est prédisposée à la fissuration. Dans cette zone 2, les cristallites peuvent se réorienter ou se désintégrer. La structure est de plus en plus fine en se rapprochant de la surface (Figure I. 17). La zone 3 est différente en composition et en morphologie des zones 1 et 2. Elle est le résultat d'une friction très homogène et présente une structure plus fine.

L'augmentation de la charge nominale crée plus de défauts en surface et une vitesse de frottement (glissement) croissante a l'effet inverse [47].

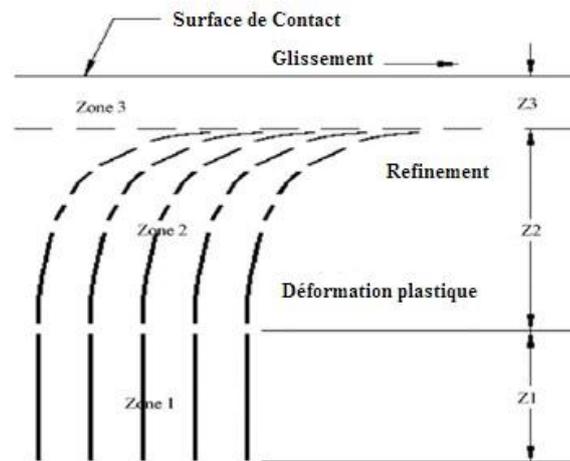


Figure I. 17 - Matériau déformé par essai d'usure par glissement [47].

Le gradient de déformation par cisaillement est à l'origine d'une microstructure hétérogène en laminage cumulé de tôles d'aluminium [48].

I-4-a-10 : Bilan sur les paramètres de laminage

En résumé, le collage des tôles est favorisé par une faible épaisseur de tôles, un taux de réduction par passe important, une rugosité suffisante et la pratique de traitements thermiques intermédiaires. La diminution de la température, le nombre de passes et le taux de réduction par passe, ainsi que le laminage à sec (sans lubrifiant) de tôles de fines épaisseurs permettent d'affiner la taille de grains.

I-4-b : Laminage cumulé (ARB) appliqué à l'aluminium

Le laminage cumulé de l'aluminium a été largement étudié (V. §I.4.e). L'aluminium de structure *CFC* possède de nombreux plans de glissement. Il présente en outre une température de fusion relativement modérée. Ces deux caractéristiques autorisent des taux de déformation suffisamment élevés pour le collage entre plaques d'aluminium.

Pour l'aluminium « pur » (*Al* – 99,1%), le laminage cumulé à température ambiante ($\epsilon_{\text{équivalent}} = 0,8$ par cycle, jusqu'à 12 cycles, diamètre de rouleaux = 310 mm, lubrifié) conduit à une densité moyenne de dislocations invariable, égale à $10^{14} m^{-2}$ quel que soit le nombre des cycles de laminage [49]. Cette densité constante de dislocations peut s'expliquer par l'annihilation des dislocations due à la valeur élevée de l'énergie de faute d'empilement, et à la température homologue relativement élevée ($\sim 0,31$) ou par la formation de nouveaux joints de grains (sous-joints). La taille de grains suivant l'épaisseur de la tôle diminue fortement de $1,7\mu m$ à $0,5\mu m$, après le premier cycle de laminage. Elle décroît beaucoup moins par la suite et finit par se stabiliser à la valeur de $0,2\mu m$ [49].

I-4-c : Laminage des verres métalliques

A notre connaissance, le laminage cumulé des verres métalliques n'a jamais été pratiqué. La littérature est seulement concernée par le laminage des verres à l'état monolithique. Ce paragraphe fait l'état de l'art du sujet après avoir présenté des généralités sur la déformation des verres.

I-4-c- α : Généralités sur la déformation des verres métalliques

Dans les verres métalliques soumis à des contraintes élevées, la déformation plastique est hétérogène et s'effectue par propagation de bandes de cisaillement [50] [51]. Les bandes de cisaillement de largeurs comprises entre 10 et 20 nm se caractérisent par une augmentation du volume libre [52]. Les verres métalliques obtenus par solidification ultra-rapide sont susceptibles de se déformer plastiquement jusqu'à 1% en traction et 30% en compression [53].

La déformation est au contraire homogène sous faibles contraintes. Il en est de même du cas des températures élevées, proches de la température de transition vitreuse, et des vitesses de déformations faibles où l'écoulement est de type visqueux [50].

Aux températures et contraintes faibles, la déformation est seulement élastique [50].

I-4-c-β: Effet de la vitesse de déformation sur les bandes de cisaillement

Le nombre et la finesse des bandes de cisaillement augmentent avec la diminution de la vitesse de déformation [54]. A faible vitesse de déformation ($2,34 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$), plusieurs bandes de cisaillement se forment par rafales. Aux vitesses de déformation plus élevées ($1,87 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le même verre), le nombre de bandes de cisaillement est plus faible mais elles apparaissent de façon beaucoup plus continue. Il en résulte une déformation plus progressive dans le temps, cependant la répartition des déformations est plus hétérogène. Ces observations sont valables sur un large intervalle de température compris entre -196°C et 128°C [54].

I-4-c-γ: Influence de la température sur les bandes de cisaillement

En diminuant la température, la distribution des bandes de cisaillement est plus hétérogène. Moins de bandes de cisaillement participent à la déformation et elles ne sont pas toutes activées en même temps. Pour le cas de l'alliage $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$, la déformation pratiquée en conditions cryogéniques (-78°C) est de ce fait plus continue dans le temps qu'à température ambiante [54]. Des observations semblables ont été effectuées avec l'alliage $(Zr_{0,55}Al_{0,1}Ni_{0,05}Cu_{0,3})_{98}Er_2$ déformé aux températures de $0,1$; $0,45$; $0,6T_g$ [55].

Cet effet peut être attribué à la mobilité réduite des atomes et donc à la différence de résistance mécanique entre les bandes de cisaillement déjà formées et la matrice [55]. Il en résulte que la formation de nouvelles bandes de cisaillement est plus difficile [55].

J. W. Chiao [56] propose une autre explication basée sur le calcul de la dissipation de l'énergie thermique dans l'alliage $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ déformé à -196°C . D'après lui, l'augmentation très rapide et importante de la température (jusqu'à $1,2T_g$ en 2 ns) dans les bandes de cisaillement et la dissipation rapide de l'énergie thermique sont la cause de la disparition des crans sur la courbe contrainte-déformation. Cependant le mécanisme d'activation/passivation des bandes de cisaillement passe d'intermittent à continu sans que cela puisse être expliqué.

I-4-c-δ : Propriétés mécaniques des verres métalliques

Pour les verres métalliques $Al_{86,8}Ni_{3,7}Y_{9,5}$ et $Al_{90}Fe_5Gd_5$, obtenus par refroidissement ultra-rapide puis laminés de 45%, la dureté mesurée par nano-indentation diminue alors que le volume libre augmente [57]. Ce phénomène est attribué dans le premier verre, à la présence conjuguée de bandes de cisaillement et de nano-cavités sans cristallisation par déformation [57]. Dans le second verre, il est dû aux bandes de cisaillement, même si de la cristallisation peut être induite par déformation [58].

La relaxation des verres métalliques correspond à une diminution du volume libre. Le traitement thermique de relaxation ($110^\circ C/1h$) du verre métallique $Al_{86,8}Ni_{3,7}Y_{9,5}$ à l'état déformé augmente sa dureté. Cette valeur est plus élevée que pour l'état non déformé (bien que la densité en nano-cavités reste inchangée) puisque le volume libre dans les bandes de cisaillement diminue [57]. L'existence de crans sur la courbe « vitesse de déformation – déplacement du pénétrateur », obtenue sur un échantillon à l'état déformé et recuit, attribue ce comportement à la déformation par amorçage et propagation de nouvelles bandes de cisaillement [57].

La ductilité des verres $Al_{90}Fe_5Gd_5$ [31], $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ [56] et $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ [59], déformés par pliage ou compression, augmente faiblement aux températures cryogéniques. Cette augmentation de ductilité s'accompagne d'une augmentation de la charge de rupture pendant les essais de compression sur du $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ et $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ [56]. A titre d'exemple, dans le cas du verre $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$, la diminution de la température de 298 à 77 K augmente à la fois la résistance à compression de ~2100 MPa à ~2380 MPa (soit de 13,3%) et la déformation à la rupture de ~3,55% à ~4%. La relation suivante exprime l'accroissement de résistance mécanique (σ) de l'alliage $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ avec la diminution de la température [59] :

$$\sigma = aE \left(\frac{b - T}{T_g} \right) \quad \text{Equation I. 10}$$

avec :

T - la température ;

T_g - la température de transition vitreuse ;

E - le module de Young ;

a, b - des constantes caractéristiques du verre métallique.

I-4-c-ε : Transformations induites par la déformation

Les matériaux susceptibles de s'amorphiser par refroidissement ultrarapide, le sont aussi par déformation plastique sévère. Inversement, la déformation plastique sévère des matériaux vitreux conduit à leur cristallisation [18].

La cristallisation d'un verre métallique en cours de déformation s'accompagne d'un élargissement des bandes de cisaillement jusqu'à une valeur comprise entre 50 et 100 nm [60]. La cristallisation par déformation est due à la déformation proprement dite qui engendre du volume libre [61] favorable à la mobilité atomique [62] et occasionne par elle-même un déplacement de matière. La déformation s'accompagne en outre d'un échauffement local qui peut générer de la diffusion.

Indépendamment de l'existence ou non de la cristallisation induite par la déformation, les déformations « importantes » propres au laminage des verres à base d'aluminium ($Al_{86,8}Ni_{3,7}Y_{9,5}$ [57] et $Al_{90}Fe_5Gd_5$ [63]), par exemple 45% à température ambiante, ne sont pas assurées par la multiplication des bandes de cisaillement. La déformation se concentre dans les bandes de cisaillement formées aux faibles déformations. La preuve en est que les courbes reliant la vitesse de déformation ou la contrainte d'écoulement au déplacement du pénétrateur sont plus lisses après laminage [63]. Cette explication tend à être confirmée par la transformation cyclique cristallisation↔amorphisation du verre $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ pendant le laminage compte tenu de la localisation du cisaillement dans les verres [50].

Dans $Al_{90}Fe_5Gd_5$, la formation de nanocristaux d'aluminium primaire [63] de dimension comprise entre 4 et 6 nm, ne produit pas d'augmentation de la limite d'écoulement car leurs dimensions sont nettement inférieures à la largeur des bandes de cisaillement, qui est typiquement de 20 à 30 nm. Ceci explique la limite d'écoulement plus faible de l'état déformé par rapport à celle du verre métallique initial [63].

I-4-d : Laminage des composites

L'uniformité de la déformation entre constituants des matériaux composites est régie par la valeur du rapport r_s de leurs contraintes d'écoulement. Des résultats de simulation numérique établissent que la déformation du composite doit être homogène si le rapport des limites d'élasticité conventionnelle du renfort et de la matrice est inférieur à 2 dans l'hypothèse d'une déformation plastique idéale. Ce seuil est reporté à 5 en présence d'écroutissement [64].

$$r_s = \frac{\sigma_r}{\sigma_m} \quad \text{Equation I. 11}$$

avec :

σ_r – limite d'élasticité conventionnelle du renfort ;

σ_m – limite d'élasticité conventionnelle de la matrice.

I-4-e : Tableaux de synthèse

Tableau I. 2 - Conditions de laminage des alliages d'aluminium pris à l'état de monocouche ou de bicouches (1/2).

| Matériau | Φ_r (mm) | V_l (m/min) | Temp. homologue de laminage | TRP (%) | Nombre de passes | Revenu [T(°C) /t (mn)] | Lubrifiant (nature) | Etat de Surface (brossé, poli 180, Ra, Rm) | t_0 (mm) | t_f (mm) | Fixation | Type de laminage | Référence |
|------------------------------|------------------|---------------------|--|------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|--|---------------|---------------|----------|---------------------|-----------|
| Al pur (99, 50%) | 75 | 4, 71 | 0,082 | 25 | 10 | - | - | - | 6 | - | - | Cryogénique | [38] |
| Al pur | 210 | 5 ; 10 ; 15 ; 20 | 0, 610 ; 0, 660 ; 0, 720 ; 0, 770 | 50 | - | - | Non | brossage acier, dégraissage - ultrasons en bain d'acétone, les lignes de brossage parallèle avec les axes des rouleaux | 1 | - | - | ARB | [43] |
| Al pur (JIS 1100) | - | | 0, 310 | 50 | 8 | - | Non | - | 1 | - | - | ARB | [48] |
| Al pur (1100) | 255 | - | 0, 310 | 50 | 6 | - | Non | dégraissage, brossage | 3 | 1, 5 | - | ARB | [65] |
| Al pur (99, 99%) | - | - | 0, 310 | 50 | 5 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage | 1 | - | - | ARB | [66] |
| Al pur (99, 00%) | - | - | 0, 310 | 50 | 5 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage | 1 | - | - | ARB | |
| Al pur (99, 15%) (1100) | 255 | 10 | 0, 500 | 50 | 8 | - | Non | brossage | 1 | - | - | ARB | [67] |
| Al pur (1100) | 255 | 10 | 0, 500 | 50 | 8 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage | 1 | - | brins | ARB | [68] |
| Al (99, 16%) (JIS - 1100) | 310 | 17, 5 | 0, 500, trempe en eau après chaque passe | 50 | 6 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage | 1 | 1 | - | ARB | [69] |

Φ_r – diamètre rouleaux ; V_l – vitesse de laminage ; TRP – taux de réduction par passe ; t_0 – épaisseur initiale ; t_f – épaisseur finale ; - : pas d'information

Tableau I. 2 - Conditions de laminage des alliages d'aluminium pris à l'état de monocouche ou de bicouches (2/2).

| Matériau | Φ_r (mm) | V_l (m/min) | Temp. homologue de laminage | TRP (%) | Nombre de passes | Revenu [T(°C) /t (mn)] | Lubrifiant (nature) | Etat de Surface (brossé, poli 180, Ra, Rm) | t_0 (mm) | t_f (mm) | Fixation | Type de laminage | Référence |
|---|------------------|------------------|--|------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------------|-----------|
| Al (99, 99%) | 310 | 17, 5 | 0,31, trempe en eau après chaque passe | 50 | 6 | - | Non | dégraissage, brossage, laminage unidirectionnel | 1 | - | - | ARB | [70] |
| Al pur (AA1050) | 170 | 2, 67 | 0,314 | 65 | 1 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage brins 0,35 mm | 3 | - | brins d'acier | ARB | [71] |
| Al (92,8%) –Cu(6%) et autres éléments (Al - Cu 2219) | - | - | 0,08 | 10 | 8 - 9 | - | - | - | 15, 5 | 2 | - | Cryogénique | [20] |
| Al – Fe – Mn - Si (AA8006) 1,51 % Fe 0,40 % Mn 0,16 % Si | 340 | 30 | 0,31; 0,51; 0,56 ; 0,62; 0,67 | 50 | 4 – 6 | - | Non | brossage 0,3 mm brins d'acier, | 2 | - | brins Al | ARB | [45] |
| Al – Mg - Si (Al6063) 0, 45 % Si; 0, 30 % Mg | 110 | 2, 76 | 0,083 | - | $\epsilon=3,6$ (97% red.) | - | - | - | 30 | - | - | Cryogénique | [23] |
| Al - Mg 5083 4, 0 - 4, 9% Mg 0,4 – 1,0 % Mn 0,4 % Si 0,4 % Fe | 310 | 43 | 0,52 | 50 | 7 | - | Non | dégraissage (acétone), brossage | 1 | - | brins | ARB | [68] |
| AA1100 (base Al) 99,13 % Al 0,57 % Fe 0,17 % Si | 175 | 1 | 0,31 | 50 | 8 | - | Non | tôle dégraisse et brossé | 1 | - | brins acier | ARB | [21] |
| AA8011 (base Al) 98, 63 % Al 0, 72 % Fe 0, 63 % Si | 175 | 1 | 0,31 | 50 | 12 | - | Non | tôle dégraisse et brossé | 1 | - | brins acier | ARB | [21] |

Φ_r – diamètre rouleaux ; V_l – vitesse de laminage ; TRP – taux de réduction par passe ; t_0 – épaisseur initiale ; t_f – épaisseur finale ; - : pas d'information

Tableau I. 3 - Propriétés physiques des alliages d'aluminium à l'état laminé (1/2)

| Matériau | T _f (°C) | T _{hom} | Coefficient de diffusion (cm ² /s) | Recristallisation [ε, T(°C) /t (mn)] | Intermétalliques (oui/non nature) | Contrainte arrachement | Référence |
|-------------------------|------------------------|--|--|--|---|---|-----------|
| Al pur (99, 50%) | 660 | 0, 08 | - | 75%, <195/15 | non | - | [38] |
| Al pur | 660 | 0, 61 ; 0, 66; 0, 72 ; 0, 77 | - | - | - | 650 J/m ² (15 m/mn, 0,77 T/Tf) | [43] |
| Al pur (JIS 1100) | 660 | 0, 31 | - | - | - | - | [48] |
| Al pur (1100) | 660 | 0, 31 | - | - | - | - | [65] |
| Al pur (99, 99%) | 660 | 0, 31 | - | - | - | - | [66] |
| Al pur (99, 00%) | 660 | 0, 31 | - | - | - | - | |
| Al pur (99, 15%) (1100) | 660 | 0, 50 | - | - | - | - | [67] |
| Al pur (1100) | 660 | 0, 50 | - | - | - | - | [68] |
| Al (JIS – 1100) | 660 | 0, 50, trempe à l'eau après chaque passe | - | - | - | - | [69] |
| Al pur (99, 99%) | 660 | 0, 31 | - | <175°C/0,5h, ε =4,8 | - | - | [70] |
| Al pur (AA1050) | 660 | 0, 31 | - | - | - | 30 N/mm | [71] |
| Al (Al - Cu 2219) | 640 | 0, 08 | - | 175 | - | - | [20] |
| Cu (Al - Cu 2219) | | | - | | | | |
| Al (AA8006) | 650 | 0, 31 ; 0, 51 ; 0, 56 ; 0, 62 ; 0, 67 | - | - | α - Al ₁₂ (Mn, Fe) ; Al ₆ (Mn, Fe) | - | [45] |
| Fe (AA8006) | | | - | | | | |
| Mn (AA8006) | | | - | | | | |
| Si (AA8006) | | | - | | | | |

T_f – température de fusion ; T_{hom} – température homologue de déformation ; ε – amplitude de déformation.

Tableau I. 3 - Propriétés physiques des alliages d'aluminium à l'état laminé (2/2)

| Matériau | T _f (°C) | T _{hom} | Coefficient de diffusion (cm ² /s) | Recristallisation [ε, T(°C) /t (mn)] | Intermétalliques (oui/non nature) | Contrainte arrachement (MPa) | Référence |
|-----------------------------|------------------------|------------------|--|--|--|------------------------------------|-----------|
| Al (Al - Mg - Si) Al6063 | 655 | 0, 08 | - | - | AlFeSi, Mg ₂ Si, Particules riches en Cu | - | [23] |
| Mg (Al - Mg - Si) Al6063 | | | - | | | | |
| Si (Al - Mg - Si) Al6063 | | | - | | | | |
| Al (Al - Mg 5083) | 635 | 0, 52 | - | - | - | - | [68] |
| Mg (Al - Mg 5083) | | | - | | | | |
| Al (AA1100) | 667 | 0, 31 | - | - | Al ₆ Fe, Al ₃ Fe | - | [21] |
| Fe (AA1100) | | | - | | | | |
| Si (AA1100) | | | - | | | | |
| Al (AA8011) | 665 | 0, 31 | - | - | α - AlFeSi (Al ₈ Fe ₂ Si) | - | [21] |
| Fe (AA8011) | | | - | | | | |
| Si (AA8011) | | | - | | | | |

T_f – température de fusion ; T_{hom} – température homologue de déformation, - non renseigné.

Tableau I. 4 – Propriétés physiques et techniques d'analyse des alliages d'aluminium à l'état laminé (1/2)

| Matériau | d_0 (μm) | d_f (nm) | HV | σ_E (MPa) | σ_R (MPa) | A% | Propriétés d'emploi | Techniques de caractérisation | Transformation de phases en cours de laminage (nature) | Référence |
|---|----------------------------|----------------------|---|---------------------|-----------------------|------------------------|---|---|--|-----------|
| Al (99, 50%) | 100 - 120 | 500 (75% red.), | 45 (25% r.), 47 (50% r.), 48 (75% r.) | 175 (75% r.) | 200 (75% r.) | 125 (75% r.) | Conductivité (4 points, méthode linéaire) | MO, TEM, HV 100g, Corrosion, Traction | - | [38] |
| Al pur | 70 | - | - | - | - | - | - | SEM, Traction (arrachement) | - | [43] |
| Al pur (JIS 1100) | - | 250 - 400 (4c.) | - | - | - | - | - | MO, TEM | - | [48] |
| Al pur (1100) | 37 | 260 - 450 | 85 (30 sans ARB) | - | - | - | - | HV, TEM | - | [65] |
| Al pur (99, 99%) | - | 640 | - | 108 | 125 | - | - | TEM, Frottement interne, Essai de traction, | - | [66] |
| Al pur (99, 00%) | - | 250 | - | 145 | 260 | - | - | - | - | |
| Al pur (99, 15%) (1100) | 37 | 670 | - | - | 300 (80 avant ARB) | 8 | - | TEM, figures de pole | - | [67] |
| Al pur (1100) | 37 | 500 - 1000 (fig.) | - | - | 304 (84 avant ARB) | 8 (42 avant ARB) | - | TEM, MO, Essai de traction | - | [68] |
| Al pur (99, 16%) (JIS – 1100) | 37 | 210-700-520 (xyz) | - | 260 | 275 | 8 | - | MO, TEM, Traction | - | [69] |
| Al pur (99, 99%) | 41 | 1100 | - | - | - | - | - | SEM/EBSD, TEM | - | [70] |
| Al pur (AA1050) | - | - | - | - | - | - | - | SEM, Traction (arrachement) | - | [71] |
| Al (92, 8%)/Cu (6%) et autres éléments (Al - Cu 2219) | - | 500 (175°C/3mn) | 165 | 480 | 522 | 6 | Conductivité (4 points, méthode linéaire) | TEM, DSC, HV 5 kg, Traction | Dissolution des précipités | [20] |

d_0 – taille de grains de départ ; d_f – taille de grains finale ; HV – dureté Vickers ; σ_E – limite d'élasticité ; σ_R – résistance à la rupture ; A% - allongement à la rupture ; - non renseigné.

Tableau I. 4 – Propriétés physiques et techniques d'analyse des alliages d'aluminium à l'état laminé (2/2).

| Matériau | d_0 (μm) | d_f (nm) | HV | σ_E (MPa) | σ_R (MPa) | A% | Propriétés d'emploi | Techniques de caractérisation | Transformation de phases en cours de laminage | Référence |
|--|----------------------------|--|---------|---------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|--|---|-----------|
| Al – Fe – Mn - Si (AA8006) | 15 | 500 (5 p.: 0,51 T/T _f) | 45 - 55 | - | - | - | - | MO, TEM, HV (100N, 20s) | - | [45] |
| Al – Mg – Si 0, 45 % Si 0, 30 % Mg | 70 | 100 - 400 | - | - | - | - | - | SEM/EBSD, TEM, Rayons X, DSC | précipitation de Mg ₂ Si (Ta), dissolution de précipités riches en Cu. | [23] |
| Al - Mg 5083 4, 0 - 4, 9% Mg 0, 4 - 1, 0% Mn 0, 4 % Si 0, 4 % Fe | 18 | 400 - 600 (fig.) | - | - | 551 (319 avant ARB) | 6 (25 avant ARB) | - | MO, TEM, Essai de traction | - | [68] |
| AA1100 99, 13 % Al 0, 57 % Fe 0, 17 % Si | 27,5 | 200 | - | - | 360 (8 p.) | 2,5 (8 p.) | - | MO, SEM, TEM, EBSP/FEG – SEM, Essai de traction | dissolution et reprécipitation de Si | [21] |
| AA8011 98, 63 % Al 0, 72 % Fe 0, 63 % Si | 21,7 | 300 (4 p.) | - | - | 200 (4 p.) | 18 (12 p.) | - | MO, SEM, TEM, EBSP/FEG – SEM, Essai de traction, | - | [21] |

d_0 – taille de grains de départ ; d_f – taille de grains finale ; HV – dureté Vickers ; σ_E – limite d'élasticité ; σ_R – résistance à la rupture ; A% - allongement à la rupture

Commentaire sur les tableaux

En raison de son intérêt pour préparer des matériaux à très faible taille de grains à propriétés physiques et mécaniques améliorées, le laminage cumulé des alliages d'aluminium a été largement pratiqué mais dans des conditions et à partir de compositions chimiques très dispersées. Le détail des conditions opératoires, tel le mode de fixation des tôles fait cependant souvent défaut. Pour la plupart des cas, cette étendue limitée des acquis impose de définir des conditions d'élaboration appropriées aux appareillages et aux matériaux considérés. L'absence ou le faible nombre d'études consacrées à l'élaboration respectivement de multicouches métal/amorphe ou de multicouches métal/intermétalliques mérite d'être souligné.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-5 Matériaux amorphes

I-5-a : Les verres métalliques (Structure, métastabilité)

Les méthodes connues pour obtenir des verres métalliques sont :

- ***La solidification ultra-rapide*** - la méthode la plus connue et la plus utilisée est le « melt spinning ». Le métal, composé d'au moins deux éléments chimiques, est trempé à très grande vitesse ($\sim 10^6$ K/s) sur un rouleau de cuivre refroidi et en rotation. Le gradient de température limite les épaisseurs du verre à quelques dizaines de micromètres [72].
- ***Le dépôt en phase vapeur*** – cette technique permet d'obtenir des quantités réduites de verre métallique par dépôt d'éléments métalliques sur un substrat froid [72].
- ***L'implantation d'ions*** – le bombardement d'un substrat par des ions de grande énergie permet de créer de fines lamelles de verre métallique [72].
- ***Le broyage mécanique*** – L'état amorphe est obtenu par délocalisation des atomes pendant la déformation plastique sévère (broyage) de poudres en métal pur (*mechanical milling*) ou d'un mélange de poudres de plusieurs natures (*mechanical alloying*) [72].

La *structure atomique* idéale des verres est une structure icosaédrique avec des orientations relatives aléatoires entre les clusters voisins [73].

I-5-a -1 : Aptitude à la formation des verres métalliques

Cette aptitude est décrite par différents paramètres ayant pour but de prédire ou de caractériser l'aptitude à former des verres métalliques. La plupart des études sont relatives à l'obtention de verres métalliques par refroidissement ultra-rapide.

Pour obtenir des verres métalliques à partir de l'état liquide, il faut figer le liquide par refroidissement très rapide ce qui ne correspond pas à l'équilibre liquide ↔ état cristallisé [74]. La métastabilité du produit obtenu dépend de la possibilité ou non de croiser la

température T_0 du matériau en cours de refroidissement. La formation d'un verre métallique présuppose en effet l'absence de diffusion atomique en cours de trempe (V. Figure I. 18) [75].

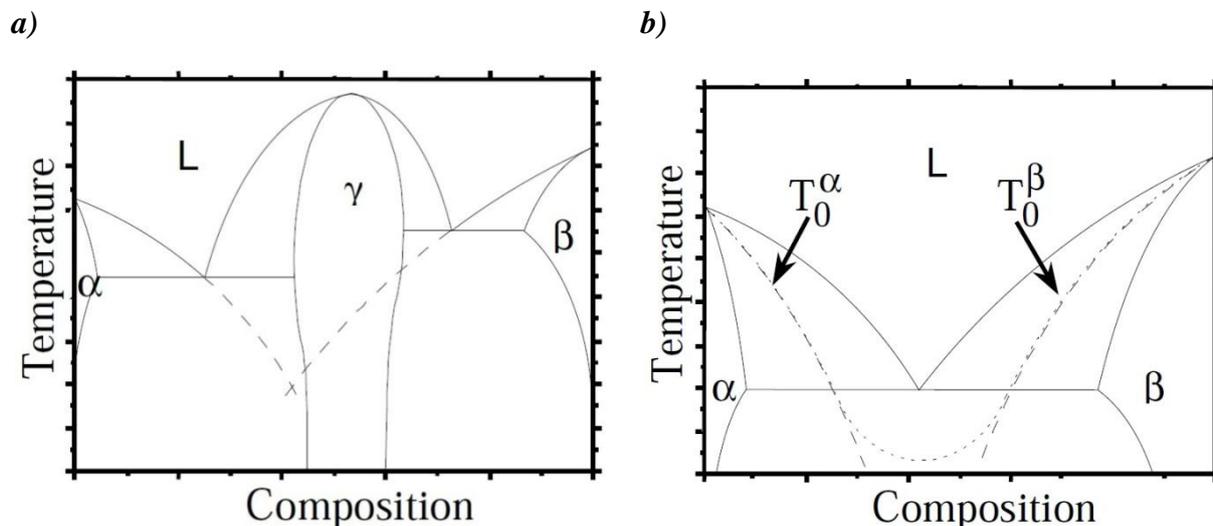


Figure I. 18 : Transformations métastables possibles en refroidissement rapide : a) formation d'un eutectique **métastable** ($\alpha+\beta$) par la suppression de formation de la phase γ (diagramme hors d'équilibre sous forme de ligne interrompue) ; b) Les compositions chimiques conduisant à une intersection avec l'une des courbes T_0^* des solutions terminales α et β donnent la possibilité de former des verres métalliques. Les compositions intermédiaires qui n'interdisent pas la diffusion aboutiront au contraire à des alliages microcristallins par solidification ultrarapide [75].

*A la température T_0 , l'énergie libre de l'état liquide est égale à celle de l'état solide pour une composition d'alliage donnée.

Paramètres opératoires permettant l'obtention de verres métalliques :

La notion de vitesse de refroidissement minimale (vitesse critique (R_c)) découle directement de la nécessité impérieuse de bloquer la diffusion en cours de refroidissement. Cette vitesse qui permet d'ajuster le gradient thermique, est déterminée grâce au diagramme **TTT** (température – temps – transformation) [72].

La vitesse de refroidissement suffisamment élevée pour l'amorphisation ne peut être assurée que sur une certaine profondeur au contact du puits de chaleur. Cette profondeur est connue sous le nom d'épaisseur critique (t_c).

Les critères favorables à l'obtention des verres métalliques par refroidissement ultra rapide sont :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- une augmentation d'entropie à la fusion. Cette augmentation peut résulter du désordre créé par la mise en alliage de plusieurs éléments chimiques de rayons atomiques très différents. Des verres métalliques massifs de quelques centimètres d'épaisseur (*bulk metallic glasses*) ont ainsi été obtenus à de faibles vitesses de refroidissement par exemple supérieures ou égale à 4 K/min [72] ;
- une température de transition vitreuse T_g élevée. Cette température régie par l'agitation thermique, augmente avec la vitesse de refroidissement. Elle est généralement comparée à la température de fusion. Un alliage caractérisé par un rapport $T_g/T_{liquidus}$ élevé est ainsi prédisposé à l'amorphisation, ce qui signifie que le verre métallique se formera à des vitesses de refroidissement moins importantes [72, p.58]. Cette constatation dégage la prédisposition des eutectiques profonds à la transformation vitreuse [72] ;
- nombre de modèles relie l'aptitude à former des verres à d'autres paramètres tel que l'enthalpie de formation des vides, le nombre d'électrons par atome [76][77], l'ordre atomique [78].

En rapport l'influence du désordre précédemment abordée, les verres métalliques *Al-TM-RE* ont été classifiés par Sà Lisboa [79] en trois catégories selon le paramètre d'instabilité topologique (topological instability parameter), λ , défini comme :

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i |(r_i/r_{Al})^3 - 1| \quad \text{Equation I. 12}$$

où :

$B...Z$ – éléments solutés (*terre rare ou métal de transition*) ;

c_i – concentration atomique de l'élément « i » ;

r_i – rayon atomique de l'élément « i » ;

r_{Al} – rayon atomique de l'aluminium.

Si $\lambda < 0,1 \Rightarrow$ le matériau ne peut être obtenu qu'à l'état nanocristallin ;

Si $\lambda > 0,1 \Rightarrow$ le matériau est à l'état vitreux.

Lorsque λ est très proches de 0,1 le matériau est obtenu à l'état nanovitreux lors du refroidissement ultra-rapide. Le verre se sépare sur des domaines nanométriques en deux verres de compositions chimiques différentes [79].

I-5-a-2 : La température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est la température à laquelle les atomes commencent à s'agiter. Elle est inférieure à la température de cristallisation primaire. Pour les verres métalliques obtenus par refroidissement ultra-rapide, le T_g augmente avec la vitesse de refroidissement à composition chimique fixée [72].

Une absence de T_g en analyse DSC ne prouve pas que le matériau se trouve à l'état cristallin. En effet le signal endothermique correspondant à la transition vitreuse peut se superposer à la signature exothermique de la cristallisation primaire. La sensibilité insuffisante de l'appareil DSC ou une vitesse de chauffe inadaptée peuvent aussi masquer le phénomène [72][80].

La variation de la capacité calorifique en fonction de la température est très importante entre l'état cristallin et l'état amorphe (voir Figure I. 19) [72].

L'intervalle de température entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de cristallisation primaire (T_x) correspond au domaine d'existence du liquide à l'état surfondu ($\Delta T_x = T_x - T_g$).

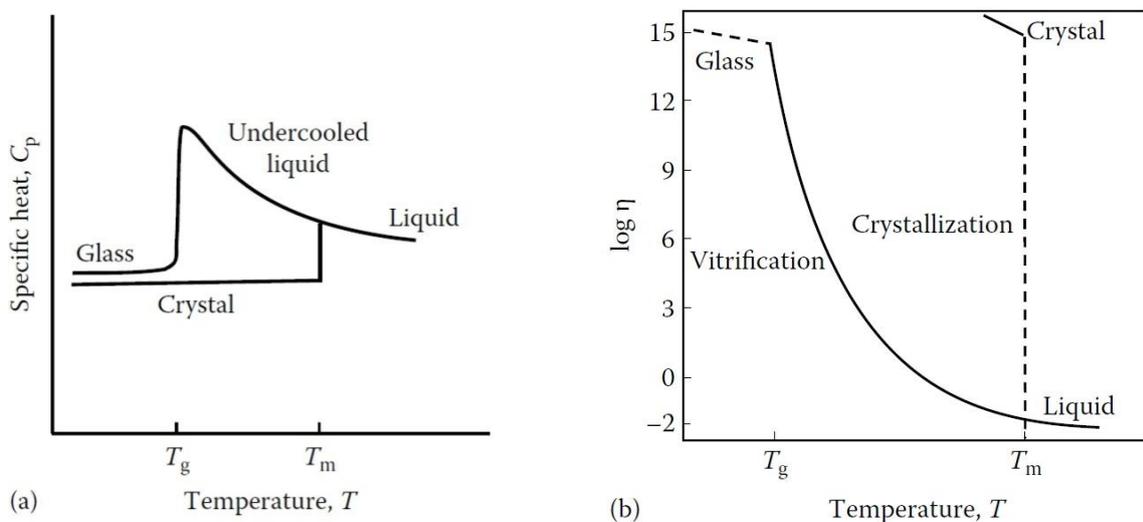


Figure I. 19—Changements avec la température de (a) la capacité calorifique et de (b) la viscosité pour l'état vitreux et cristallin [72].

I-5-b : Mécanismes d'amorphisation et de cristallisation

Comme nous l'avons déjà vu, la cristallisation primaire peut résulter d'une sollicitation de nature thermique ou mécanique. Il en est de même de l'amorphisation.

I-5-b-1: Cristallisation primaire sous sollicitation thermique

Le verre métallique cristallise soit par germination et croissance de nombreux nanocristaux ou soit par la seule croissance de germes formés pendant le refroidissement ultra-rapide. La nature des nanocristaux formés dépend de la composition chimique. Il peut s'agir soit de composés intermétalliques soit de cristaux de l'élément chimique solvant. La cristallisation primaire de l'élément solvant a été étudiée de façon extensive. C'est la constatation inverse qui peut être faite dans le cas de la cristallisation primaire de composés intermétalliques.

Dans les verres métalliques de type *Al-Ni-Y* transformés par cristallisation primaire du solvant, la dureté de la phase vitreuse augmente linéairement avec la concentration totale en solutés. L'enrichissement résulte du rejet des éléments solutés pendant la cristallisation (Figure I. 20) [81]. Cette interprétation ne fait pas l'unanimité. D'autres auteurs attribuent le durcissement à l'effet des nanocristaux.

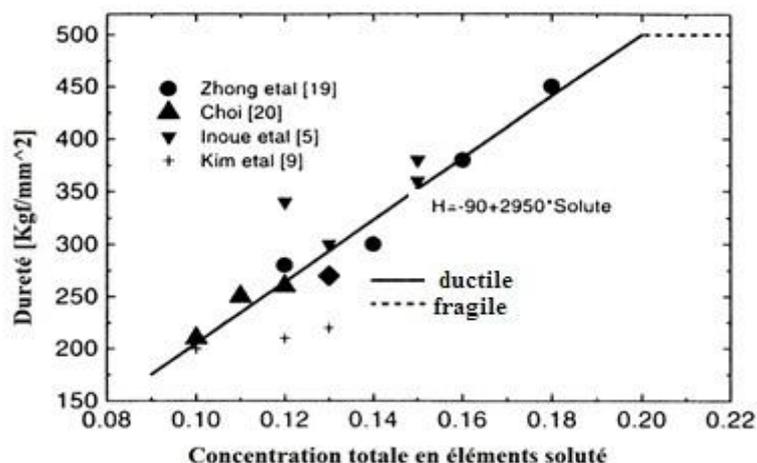


Figure I. 20 : Dureté de la phase vitreuse dans des verres métalliques *Al-Ni-Y* (obtenus par solidification ultra-rapide (*melt-spun*)) en fonction de la concentration totale en éléments soluté (références provenant de l'article source) [81].

Un enrichissement en éléments terre rare (*RE*) à l'interface verre/nanocristaux a par ailleurs été observé suite à la cristallisation primaire des verres métalliques *Al-10Ni-3Ce* et *Al-*

$7Ni-3Cu-3Ce$ [82]. Ce phénomène est expliqué par la faible diffusion des *RE* (de rayon atomique 28% supérieur à celui de l'aluminium) [82]. Les températures de cristallisation primaire et de vitrification des verres $Al_{87}Ni_7RE_6$ augmentent avec le rayon atomique de l'élément terre rare comme illustré par la Figure I. 21 [83]. Le phénomène ralentit aussi la croissance des nanocristaux, et la loi de Johnson-Mehl-Avrami-Komolgorov qui suppose des vitesses de germination et de croissance constantes n'est plus respectée (verres métalliques *Al-TM-RE*) [80].

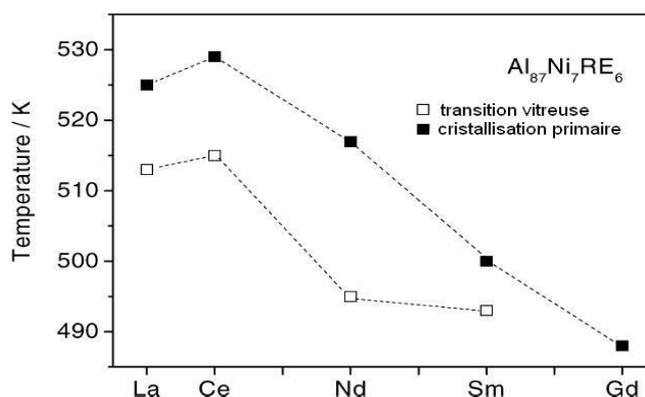


Figure I. 21: Influence du rayon atomique de la terre rare sur les températures de transition vitreuse et de cristallisation primaire des verres métalliques $Al_{87}Ni_7RE_6$ (DSC – 40K/min, 150K/min pour Sm) [83].

Dans le cas du verre métallique $Al_{87}Ni_7La_6$, le remplacement de 1% at. de La par du Ti ou du Zr (éléments qui présentent une enthalpie de mélange positive avec le RE et fortement négative avec les autres éléments) est responsable de la cristallisation primaire de l'aluminium, alors que des intermétalliques sont créés lors de la cristallisation primaire du verre $Al_{87}Ni_7La_6$ [83].

I-5-b-2: Cristallisation primaire sous sollicitation mécanique

H. Chen (1994), a observé de la cristallisation par déformation lors d'essais de flexion sur des feuillards en verre métallique à base d'aluminium [17]. Le phénomène de cristallisation par déformation est fortement dépendant de la composition chimique du verre métallique et principalement de la nature des éléments solutés [17].

Lors de la déformation par flexion du verre $Al_{90}Fe_5Gd_5$ des cristaux d'aluminium primaire ont été observés dans les bandes de cisaillement de la zone en compression [84]. L'absence de cristallisation par déformation dans des alliages à températures de cristallisation proches suggère que ce n'est pas l'augmentation de la température induite par déformation qui est responsable de la cristallisation [84]. Dans des conditions de flexion identiques, les cristaux d'aluminium à la surface des fissures sont plus gros à $-40^{\circ}C$ ($6,3nm$) qu'à $20^{\circ}C$ ($5nm$). Cela indiquerait que la formation des nanocristaux est induite par la création de défauts plutôt que par l'augmentation de la température [31]. Il n'existe cependant à ce jour aucune étude de l'évolution de la déformation par bande de cisaillement avec la température. Le manque d'influence de la température est confirmé par l'observation suivante. Lors d'essais de nano-indentation réalisés à $20^{\circ}C$ des nanocristaux se forment pour une vitesse d'application de la charge de $10nm/s$ [85]. Quand la vitesse d'enfoncement passe de $10nm/s$ à $100nm/s$, la taille des cristallites augmente de $3,8$ à $6,4nm$, alors que la densité de cristallites et la déformation par bande de cisaillement diminuent [85].

Une corrélation entre la sollicitation thermique et la sollicitation mécanique des verres métalliques de type $Al-Y-Ni-Co$, soumis à de la torsion sous haute pression, a été établie par *J.B. Fagagnol et al* [17]. La cristallisation par déformation plastique n'est possible que si la cristallisation primaire de l'aluminium se produit dans ces alliages lors des traitements thermiques [17]. La cristallisation induite par la déformation exige par ailleurs la préexistence de germes formés à la trempe [17].

L'étude expérimentale montre qu'une compression du volume libre, par déformation en compression diminue la température de cristallisation primaire de l'aluminium [84] [17]. L'effet contraire est rencontré avec des alliages non assujettis à ce type de cristallisation primaire [17].

Les conditions de cristallisation du verre par déformation sont :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- l'existence de germes après refroidissement ultra-rapide est requise pour la cristallisation par déformation [17] (à titre d'exemple, le verre $Al_{86,8}Ni_{3,7}Y_{9,5}$ obtenu par refroidissement ultra-rapide, cristallise par laminage [57]) ;
- une déformation plastique du verre métallique sans formation de nano-cavités [17] (la diffusion des lacunes à l'origine des nano-cavités provoque la diminution du volume libre dans les zones en extension, et donc la diminution de la mobilité des atomes) [84]. Le contraire a cependant été montré pour le verre $Al_{90}Fe_5Gd_5$ déformé par flexion, où une répartition uniforme de nano-cavités n'empêche pas le phénomène de cristallisation par déformation [84].

Toutes les hypothèses, posées pour tenter d'expliquer les observations expérimentales montrent qu'il est impossible de dissocier les effets thermiques des effets mécaniques sur la cristallisation des verres métalliques [86].

La pression joue un rôle déterminant sur la cristallisation par déformation. L'énergie d'activation pour la germination diminue avec l'augmentation de la pression. L'augmentation du volume libre au centre des bandes de cisaillement [87] étant responsable de la pression élevée au voisinage des bandes de cisaillement, des nanocristaux se forment avec prédilection dans cette zone ($Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$, laminage à température ambiante) [87]. L'importance de la pression a également été prouvée (*Rayons X in situ*) pour le verre métallique $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ sous *haute pression et température (HP&HT)* : une pression de 10GPa engendre la cristallisation à 523K ($T_g \approx 584\text{K} \Rightarrow T/T_g \approx 0,89$ [88]). De plus, le verre métallique $Ce_{75}Al_{25}$, forme un monocristal à la température ambiante uniquement sous l'effet d'une pression de 25GPa [89].

Quelques exemples de cristallisation du verre métallique, pendant la déformation peuvent être cités :

- $Al_{90}Fe_5Gd_5$ ayant subi 100 passes de laminage à 20°C pour obtenir un taux de réduction de 45,5% [58] [63];
- $Al_{90}Fe_5Gd_5$ déformé par flexion à -40°C [31] ;
- $Al_{90}Fe_5Gd_5$ déformé par flexion à 20°C [84] ;
- $Al_{90}Fe_5Gd_5$ ayant subi des indentations à 20°C [85] ;
- $Zr_{62,5}Fe_5Cu_{22,5}Al_{10}$ qui donne naissance à des nanocristaux de 3 à 5 nanomètres sous sollicitation cyclique (0,05-1Hz) en compression et sous des contraintes de $586 \pm 242\text{MPa}$ (nettement inférieures à sa limite d'élasticité : $\sigma_E = 1580\text{MPa}$).

I-5-b-3. Transformation inverse : Amorphisation par déformation

La formation de l'état amorphe à l'état solide est souvent la conséquence de phénomènes de mise en alliage provoqués par une déformation mécanique sévère [90]. La déformation plastique sévère a permis d'obtenir des verres métalliques, à partir de systèmes pour lesquels il est impossible d'obtenir l'état vitreux par refroidissement ultra-rapide [91] [92]. A titre d'exemple, un alliage $Ag_{40}Cu_{60}$, à enthalpie de mélange positive, a été obtenu avec une structure partiellement amorphe par laminage à température ambiante [93]. Dans nombre de verres métalliques élaborés par déformation plastique, la concentration en solutés excède alors la limite de solubilité d'équilibre.

Un autre mécanisme d'amorphisation est l'introduction, par déformation plastique sévère (Ex : broyage mécanique), d'une grande quantité de défauts. Il s'agit du cas de composés intermétalliques ou d'alliages. En guise d'illustration, des alliages du $Cu-29at.\%Zn$, $Cu-38at.\%Zn$ et $Cu-47at.\%Zn$ sont directement obtenus à l'état vitreux par torsion sous haute pression (HPT) à cause de la densité élevée en défauts créés par HPT [12, p.120] [19, p.190-195] [91]. La condition nécessaire pour l'amorphisation est que l'énergie libre de Gibbs de l'état cristallin soit supérieure à l'excédent d'énergie de l'état amorphe par rapport à l'état cristallin [19, p.190-195][94] :

$$\Delta G^{grains} + \Delta G^{joint\ de\ grains} > \Delta G^{intermétallique-amorphe} \quad \text{Equation I. 13}$$

Les changements d'arrangement atomique induits par la déformation modifient les cinétiques de cristallisation primaire. Des multicouches de composition moyenne $Al_{92}Sm_8$ constituées de feuilles alternées d'aluminium et de samarium et ont été élaborés par laminage cumulé [95]. Ils se singularisent par la présence de verre contenant des nanocristaux dispersés. La température de transition vitreuse est très apparente en *DSC*. Par opposition, la température d'amorphisation de la même composition d'alliage après refroidissement ultra-rapide est masquée par la cristallisation primaire de l'aluminium [95].

L'amorphisation par déformation est encore favorisée par la similitude de comportement mécanique et de structure cristallographique des matériaux mis en contact. L'amorphisation de l'alliage $Zr_{50}Ti_{50}$, caractérisé par taille de grains critique de 2 nm, a été obtenue par laminage cumulé et lors de transformations cycliques entre l'état vitreux et l'état nanocristallin (cristaux de Ni) [24]. Dans les mêmes conditions, la transformation de l'alliage

$Zr_{50}Ni_{50}$ est plus difficile [24]. L'état vitreux se forme directement en dessous de la taille de grains critique. La valeur de cette taille critique dépend de l'énergie totale des joints de grains. Elle est d'autant plus réduite que la transition vitreuse est plus difficile.

La vitrification peut aussi exiger un traitement thermique après déformation. Il s'agit par exemple du cas des systèmes $Cu-29at.\%Zn$ ou $Cu-47at.\%Zn$ obtenus par laminage cumulé qui ne présentent des domaines amorphes que suite à un maintien de 0,5 h à 400°C [91].

I-5-c : Cas particulier des alliages Al-Ni-Sm

Selon l'efficacité du refroidissement ultra rapide, on peut obtenir des verres métalliques de composition $Al_{90}Sm_{10}$ dans des états plus ou moins cristallisés (nanocristaux d'aluminium ou de composés intermétalliques) [96]. Les verres $Al_{89}Ni_1Sm_{10}$, $Al_{90}Ni_5Sm_5$ et $Al_{90}Sm_{10}$ élaborés à la trempe sur roue ont aussi été obtenus à l'état complètement ou partiellement amorphe selon les conditions de refroidissement [97].

L'influence de la composition des alliages est clairement démontrée par des résultats de trempe sur roue avec vitesse de rotation de 50m/s. Les alliages de compositions $Al_{90}Ni_4Sm_6$, $Al_{88}Ni_6Sm_6$, $Al_{88}Ni_4Sm_8$ ont conduit à des états totalement amorphes alors que les compositions $Al_{90}Ni_2Sm_8$ et $Al_{88}Ni_8Sm_4$ ont été obtenues dans des états partiellement amorphes [97][98].

Le critère d'instabilité topologique (λ) a été vérifié par les alliages $Al_{87,5}Ni_4Sm_{8,5}$, $Al_{83,5}Ni_{10}Sm_{6,5}$, $Al_{80,5}Ni_{14,5}Sm_5$ élaborés dans des conditions voisines. Ces alliages, caractérisés par une valeur de λ très proche de 0,1, présentent une température de transition vitreuse (T_g). L'alliage $Al_{76,5}Ni_{20,5}Sm_3$ de structure partiellement amorphe fait au contraire exception à cette règle [99].

J. Wu (2007) a obtenu des verres métalliques totalement amorphes de composition $Sm_{54}Al_{23}Ni_{23}$, $Sm_{56}Al_{22}Ni_{22}$, $Sm_{58}Al_{21}Ni_{21}$ par coulée sous aspiration en moule de cuivre. Il a comparé ses résultats avec le critère de prédiction de la formation des verres d'après le nombre d'électrons par atome ce qui lui a permis de montrer que les alliages $Sm_{60}Al_{20}Ni_{20}$ et $Sm_{52}Al_{24}Ni_{24}$ font exception à la règle [77].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La nature et le nombre des étapes de cristallisation dépend de la composition des alliages. Pour le verre métallique $Al_{87}Ni_7La_6$, en augmentant la vitesse de chauffe, le pic correspondant à la formation des intermétalliques se subdivise en deux. Au contraire, dans le cas de l'alliage $Al_{87}Ni_7Sm_6$, le nombre de transformations de phases est indépendant de la vitesse de chauffe [100].

Les composés intermétalliques riches en aluminium pouvant se former dans les systèmes Al-Sm, Al-Ni et Al-Ni-Sm sont répertoriés dans les Tableaux I. 5 à I. 7.

Cette étude bibliographique s'est restreinte aux aspects dictés par l'application du procédé choisi aux types de matériaux entrant dans la constitution des multicouches visés. Les paramètres opératoires recommandés pour assurer d'une part une petite taille de grains et d'autre part l'adhérence des couches d'aluminium ont été dégagés. Le passage en revue de l'influence des conditions de laminage et de leur retentissement sur la microstructure des alliages d'aluminium a démontré la nécessité de pratiquer ce type d'approche dans le cas présent, compte tenu de la diversité des résultats due aux différences d'appareillage et de compositions d'alliages rencontrées dans la littérature. Le caractère inédit de l'association d'un verre métallique à un métal au sein des multicouches est établi. Cette combinaison est d'autant plus intéressante qu'elle est versatile de par les transformations de phases induites par des paramètres de nature thermique et mécanique au sein des alliages amorphes. Elle tire un intérêt supplémentaire du contraste important entre les mécanismes de déformation des verres et des matériaux cristallins qui est susceptible de conditionner la qualité des interfaces. Un passage en revue de la composition et de la nature cristallographique des principaux composés intermétalliques rencontrés dans les alliages Al/Sm, Al/Ni et Al/Ni/Sm a enfin été effectué. Cet inventaire sera utile à leur identification dans la suite du travail. Quelques considérations relatives à l'uniformité de la déformation des multimatériaux qui est susceptible de participer à la distribution des points d'ancrage des joints de grains ont aussi été abordées.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 5 - système Al-Sm (1/2).

| Intermétallique | Structure | Prototype/ Symbole de Pearson/Ref. | Groupe d'espace | Système | Paramètres de maille [Å] | Observations | Références |
|--|------------------------|---|--|----------------|--|---|--|
| AlSm | - | ErAl <i>oP16</i> | - | Orthorhombique | $a = 5,8990$ $b = 11,6220$ $c = 5,6780$ ----- $a = 5,8990$ $b = 11,6220$ $c = 5,7780$ | - | [101] |
| Al ₂ Sm | C15[102] | Cu ₂ Mg <i>cF24</i> [103] | <i>Fd-3m</i> (No. 227) [104] | Cubique | $a = 7,9420$ [103], ou $a = 7,9430$ [104], ou $a = 7,942(1)$ [105], ou $a = 7,9400$ [Fiche 28-0032] | fusion congruente à 1480°C [103] | [103] [Fiche 28-0032] |
| Al ₃ Sm | D0 ₁₉ [102] | Ni ₃ Sn <i>hP8</i> [106] | <i>P6₃/mmc</i> [fiche 29-0081] | Hexagonal | $a = 6,3800$ $c = 4,5970$ [Fiche 29-0081] et [103] ----- $a = 6,3820$ $c = 4,6000$ [103] ----- $a = 6,388(1)$ $c = 4,607(1)$ [106] ----- $a = 6,380(3)$ $c = 4,597(4)$ [106] ----- $a = 6,375(8)$ $c = 4,590(7)$ [105] | Formation (par transformation peritectique) au 1130°C [103] ou réaction catatectique à 1066°C : $Al_{11}Sm_3(T) \xrightarrow{\text{refroid.}} Al_3Sm(H) + L$ [106] | [102] [103] [106] [Fiche 29-0081] |
| Al ₁₁ Sm ₃ (Al ₄ Sm) | D1 ₃ [102] | Al ₄ Ba <i>tI10</i> [106] [103] | <i>I4/mmm</i> [96] | Tetragonal | $a = 4,281(1)$ $c = 9,906(2)$ [106] ----- $a = 4,2870$ $c = 9,9050$ [106] ----- $a = 4,2800$ $c = 9,9000$ [106] ----- $a = 4,2840$ $c = 9,9000$ [103] ----- $a = 4,284(4)$ $c = 9,9000$ [105] | Al déficient ; fusion congruente à 1380/1450°C [103] réaction catatectique à 1066°C : $Al_{11}Sm_3(T) \rightarrow Al_3Sm(H) + L$ [106] | [102] [103] [106] [96] |

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 5 – système Al-Sm (2/2).

| Intermétallique | Structure | Prototype/ Symbole de Pearson/Ref. | Groupe d'espace | Système | Paramètres de maille [Å] | Observations | Références |
|----------------------------------|-----------|---|-------------------------|----------------|--|--|-------------------------|
| Al ₁₁ Sm ₃ | - | Al ₁₁ La ₃ oI28 [103] | <i>I m m m</i> [107] | Orthorhombique | $a = 4,330$ $b = 12,810$ $c = 9,970$ [103] [108] | métastable [103] | [103] [107] [108] |
| Al ₄ Sm | - | Al ₄ Ba [109] | <i>I 4/m m m</i> | Tetragonal | $a = 4,280$ $c = 9,900$ | - | [Fiche 19-0047] |
| Al ₄ Sm | - | Al ₄ U | <i>I m m a</i> | Orthorhombique | $a = 4,440$ $b = 6,380$ $c = 13,620$ [107] $a = 4,494$ $b = 6,441$ $c = 13,872$ (pour T = 773K) [110] | obtenue par decomposition du H1 (verre Al ₉₀ Sm ₁₀) [110] métastable? [105] | [110] [105] [107] |
| M1 | - | - | - | Hexagonal | $a = 4,597$ $c = 6,358$ | par cristallisation du verre Al ₉₀ Sm ₁₀ | [110] |
| S3 | - | - | - | Orthorhombique | $a = 13,781$ $b = 11,019$ $c = 7,303$ | par cristallisation du verre Al ₉₀ Sm ₁₀ [110] α -Al + Al ₄ Sm(T) (T=594K) → α -Al + S3 [111] ou : α -Al + Al ₄ Sm(T) + M1(ou M2) → α -Al + S3 [111] | [110] |
| MS1 | - | - | - | Cubique | $a = 9,760$ | par cristallisation du verre Al ₉₀ Sm ₁₀ [110] metastable [111] | [110] |
| M2 | - | - | - | Cubique | $a = 19,154$ | par cristallisation du verre Al ₉₀ Sm ₁₀ ; métastable | [110] |
| H1 | - | - | - | Hexagonal | $a = 4,619$ $c = 12,772$ (pour T = 603 K) | MS1 se transforme en H1 et H1 en o-Al ₄ Sm ; métastable | [110] |
| ER | - | - | - | Orthorhombique | $a = 4,160$ $b = 6,340$ $c = 13,280$ [107] | - | [96] [107] |
| MS1 | - | - | - | Cubique | $a = 9,831$ | MS1 se transforme en H1 | [96] |

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 6– système Al-Ni.

| <i>Intermétallique</i> | <i>Structure</i> | <i>Prototype/ Symbole de Pearson/Ref.</i> | <i>Groupe d'espace</i> | <i>Système</i> | <i>Paramètres de maille [Å]</i> | <i>Observations</i> | <i>Références</i> |
|---------------------------------|------------------------------|---|---|----------------|--|--|--------------------------|
| Al ₃ Ni ₂ | - | Al ₃ Ni ₂ hP5 [101] | <i>P -3 m 1</i> | Hexagonal | <i>a = 4, 0400 b = 4, 9000</i> | - | [112] |
| Al ₃ Ni ₂ | - | W | <i>I m -3 m</i> | Cubique | <i>a = 2, 8600</i> | - | [112] |
| Al ₃ Ni (<854°C) | D0 ₁₁ [113] | Fe ₃ C oP16 [114] | <i>P n m a (62) [fiche 02-0416] P m m a [113]</i> | Orthorhombique | <i>a = 6, 6114 b = 7, 3662 c = 4, 8112 [114] a = 6, 5980 b = 7, 3520 c = 4, 8020 [fiche 02-0416] a = 6, 5982 b = 7, 3515 c = 4, 8021 [115] a = 6, 6114 b = 7, 3662 c = 4, 8112 [116]</i> | - | [fiche 02-0416] [116] |
| Al ₄ Ni | | | - | Icosaédrique | <i>a = 4, 0000</i> | Al-Y-Ni dévitrification | [112] |
| Al ₉ Ni ₂ | P2 ₁ /a? [117] | Al ₉ Co ₂ mP22 [117] | - | Monoclinic | <i>a = 8, 685(6) b = 6, 232(4) c = 6, 185(4) β = 96, 505(5) [118]</i> | métastable-se transforme en Al ₃ Ni | [117] [112] |
| Al ₆ Ni | - | - | - | Icosaédrique | <i>a = 16, 0000</i> | Al-Y-Ni dévitrification | [112] |

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 7 – système Al-Ni-Sm.

| <i>Intermétallique</i> | <i>Structure</i> | <i>Prototype/ Symbole de Pearson/Ref.</i> | <i>Groupe d'espace</i> | <i>Système</i> | <i>Paramètres de maille [Å]</i> | <i>Observations</i> | <i>Références</i> |
|--|------------------|---|--|----------------|--|---------------------|--------------------------|
| AlNiSm | - | AlNiZr <i>hP9</i> [102] | <i>P-62m</i> (No. 189) | Hexagonal | $a = 6,9860$ $c = 4,0100$ [fiche 21-0775] <hr/> $a = 6,9860$ $c = 4,0080$ [102] | - | [Fiche 21-0775] [102] |
| Al ₂₃ Ni ₆ Sm ₄ | - | Al ₂₃ Ni ₆ Y ₄ <i>mC66</i> [102] <i>mS66</i> [119] | <i>C2/m</i> [102] <i>C12/m1</i> (No. 12) [119] | Monoclinique | $a = 15,9390$ $b = 4,0967$ $c = 18,3200$ $\beta = 113,09$ | - | [102] |
| Al ₄ NiSm | - | Al ₄ NiY <i>oC24</i> [102] <i>oS24</i> [120] | <i>C m c m</i> (No. 63) | Orthorhombique | $a = 4,0948$ $b = 15,5820$ $c = 6,6100$ | - | [102] [120] |
| Al ₃ NiSm | - | Al ₃ NiY <i>oP20</i> | <i>P n m a</i> | Orthorhombique | $a = 8,1970$ $b = 4,0870$ $c = 10,7130$ [102] <hr/> $a = 8,1871$ $b = 4,0916$ $c = 10,7013$ [121] | - | [102] [121] |
| Al ₃ Ni ₂ Sm | - | Ga _{2,4} Ni _{2,6} Ho <i>hP18</i> | <i>P 6/m m m</i> | Hexagonal | $a = 9,1410$ $c = 4,0390$ | - | [102] |
| Al ₂ NiSm | - | Al ₂ MgCu <i>oC16</i> [102] <i>oS16</i> [101] | <i>C m c m</i> [102] | Orthorhombique | $a = 4,0580$ $b = 10,5190$ $c = 6,9030$ [102] <hr/> $a = 4,025(5)$ $b = 10,462(2)$ $c = 6,868(6)$ [101] | - | [102] |
| AlNi ₄ Sm | - | Cu ₅ Ca <i>hP6</i> | <i>P 6/m m m</i> | Hexagonal | $a = 4,9800$ $b = 4,0500$ | - | [102] |

Chapitre II

Techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| <i>II - 1 : Procédé d'élaboration</i> | 61 |
| <i>II-1-a : Laminage Contrôlé</i> | 61 |
| <i>II-1-b : Méthode d'élaboration des amorphes : Trempe sur roue</i> | 63 |
| | |
| <i>II - 2 : Techniques de caractérisation</i> | 64 |
| <i>II-2-a : Microscopie optique</i> | 64 |
| <i>II-2-b : Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 64 |
| <i>II-2-c : Microscopie Electronique en Transmission (MET)</i> | 66 |
| <i>II-2-d : Traitement des images</i> | 67 |
| <i>II-2-e : Diffractométrie X</i> | 68 |
| <i>II-2-f : Calorimétrie différentielle (DSC)</i> | 72 |
| <i>II-2-g : La microdureté Vickers</i> | 74 |
| <i>II-2-h : Nanoindentation (indenteur Berkovich)</i> | 75 |
| | |
| <i>II - 3 : Précision des mesures</i> | 78 |
| <i>II - 4 : Préparation des échantillons</i> | 79 |

Le procédé d'élaboration employé pour fabriquer les multicouches (à savoir le laminage cumulé) ainsi que les méthodes de caractérisation des produits obtenus en cours de laminage ou lors de traitements thermiques sont présentés.

II - 1 : Procédé d'élaboration

II-1-a : Laminage Contrôlé

Le laminoir utilisé est équipé de deux rouleaux d'un diamètre de 60 mm, tournant à vitesse constante, non réglable, de 6,6 m/min. Le seul paramètre ajustable est le taux de réduction par passe.

L'excentrement des rouleaux par rapport à leur axe de rotation conduit à une variation d'épaisseur de 40-60 μm entre les extrémités d'une tôle de longueur égale à la circonférence des rouleaux. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, le laminage cumulé a été réalisé en engageant les tôles à hauteur d'une génératrice repérée sur les rouleaux, et au centre des rouleaux. Les tôles utilisées sont très courtes, de longueur proche de 3 cm. Cette réduction de longueur limite la variation d'épaisseur à une valeur comprise entre 10 et 20 μm .

Après chaque passe de laminage, les rouleaux sont dégraissés à l'acétone puis à l'alcool, le séchage se fait à l'air libre. Puisque l'utilisation de lubrifiant diminue le cisaillement de la matière au contact des rouleaux (voir Figure I. 16, page 28), et pour éviter le risque de contamination des interfaces dans le cas de multicouches, il a été choisi de réaliser le laminage à sec. Cette façon de procéder fait fi de la rugosité des surfaces des tôles et des rouleaux et de l'importance du taux de réduction susceptibles d'occasionner le collage de la tôle sur les rouleaux. De plus, une différence entre l'état des surfaces « supérieure » et « inférieure » des échantillons peut provoquer un gradient de déformation à l'origine d'un cintrage de la tôle à la sortie du laminoir.

Le laminage à froid provoque un échauffement de plusieurs dizaines de degrés par frottement et déformation plastique, ce qui occasionne une dilatation des rouleaux pendant le laminage des tôles fines. Dans le cadre de cette étude, la répercussion du phénomène sur l'épaisseur des tôles a été évaluée à 40 μm par comparaison entre des résultats obtenus en fonctionnement continu ou discontinu du laminoir.

Compte tenu de l'ensemble de ces défauts il est procédé à une passe préliminaire avant chaque opération de laminage afin de vérifier la réponse de l'outil.

Le laminage a été conduit à deux températures : en condition cryogénique (77K par immersion dans l'azote liquide) ou à l'ambiante. L'optimisation du procédé de laminage cumulé et les détails de la gamme d'élaboration des multicouches sont discutés dans le Chapitre IV.

La vitesse de déformation calculée avec l'Equation II. 1 est comprise entre 20 et 40 s⁻¹. Les vitesses de déformation usuelles en laminage à froid sont comprises entre 20 et 10³ s⁻¹ [37].

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \quad \text{Equation II. 1}$$

où :

L_i, L_f - les longueurs respectivement initiale (avant laminage) et finale (longueur de l'arc de cercle de contact entre la matière et les rouleaux lors du laminage) de la tôle ;

ε - la déformation plastique appliquée ;

t - la durée de laminage, correspondant au parcours de l'arc de cercle au niveau du contact entre la tôle et les rouleaux [secondes].

La longueur finale (après la déformation) est calculée en fonction de l'angle d'attaque α et du rayon R du rouleau :

$$L_f = R \cdot \arccos \left[\frac{R - (t_i - t_f)/2}{R} \right] \quad \text{Equation II. 2}$$

où :

$\alpha = \arccos \left[\frac{R - (t_i - t_f)/2}{R} \right]$ - angle d'attaque [radians] ;

t_i - l'épaisseur initiale de la tôle [mm] ;

t_f - l'épaisseur finale de la tôle [mm] ;

R - le rayon des rouleaux [mm] ;

La déformation vraie (ε), correspondant au taux de réduction $1 - \frac{t_f}{t_i}$, est calculée avec l'équation suivante :

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{t_f}{t_i} \right) \quad \text{Equation II. 3}$$

II-1-b : Méthode d'élaboration des amorphes : Trempe sur roue

Les rubans de verre métallique utilisés dans le cadre de cette étude n'ont pas été élaborés par nos soins. La méthode utilisée est celle de la « Trempe sur roue ». Ce procédé consiste à refroidir de façon ultrarapide un jet de matériau à l'état de liquide surchauffé par contact avec un rouleau en cuivre refroidi et en rotation [98]. Les vitesses de refroidissement peuvent atteindre 10^6K/s [97]. Dans le cadre de ce travail, les alliages de compositions $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ et $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$ ont été trempés à partir d'une température de 930-980°C [97], soit à partir d'une température supérieure d'au moins 50°C à celle du liquidus¹. La vitesse de rotation du rouleau est de 50 m/s [97][98]. Les rubans obtenus ont une largeur de 3mm et une épaisseur de 30µm.

¹ Pour l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$: $T_{\text{liquidus}}=880^\circ\text{C}$ [122] et pour l'alliage $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{Sm}_5$: $T_{\text{liquidus}}\approx 840^\circ\text{C}$ [123].

II-2 : Techniques de caractérisation

II-2-a : Microscopie optique

Les observations en microscopie optique ont été menées au moyen d'un appareil **ZEISS Axiovert 40 MAT** muni d'un filtre polariseur et à des grossissements atteignant $\times 1000$. La résolution théorique d'un microscope optique est de $0,2\mu\text{m}$. La microscopie optique est utilisée pour caractériser la microstructure (taille et morphologie des grains, secondes phases).

II-2-b : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La préparation des échantillons est similaire à celle menée pour l'observation en microscopie optique.

La Figure II. 1 présente les *interactions électron-matière* qui engendrent plusieurs types de radiations différenciées par leur niveau d'énergie. Les techniques d'imagerie ici pratiquées font usage de deux types de radiations : les électrons secondaires (**SE**) et les électrons rétrodiffusés (**BSE**). L'image formée au moyen des électrons secondaires, qualifie l'échantillon sur une profondeur comprise entre 1 et 10nm. Elle est adaptée à l'étude de la topographie des surfaces. L'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés de plus haute énergie concerne

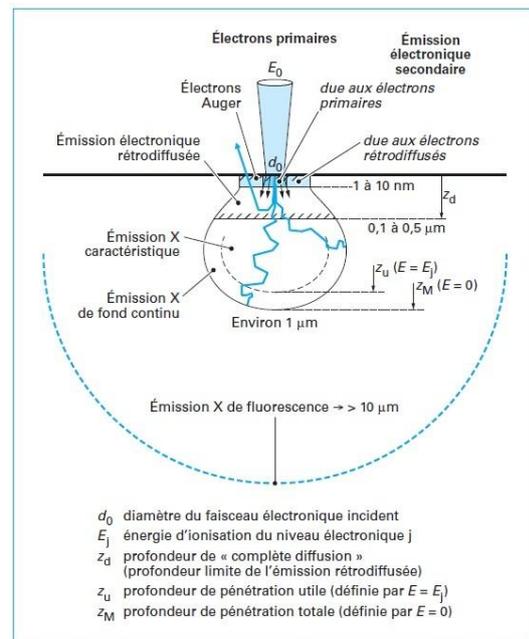


Figure II. 1 – Interactions électrons – matière [124].

une plus grande profondeur dans l'échantillon (100 à 1000nm). Elle peut résulter d'un contraste chimique, la brillance augmentant avec le numéro atomique. Dans le cadre de ce travail, les électrons rétrodiffusés sont encore utilisés pour déterminer l'orientation cristallographique des grains (**EBSD**). L'interaction électrons-matière donne également lieu à l'émission de rayons X (provenant d'une profondeur voisine de $1\mu\text{m}$) qui sont la base des analyses chimiques par spectroscopies **EDX** et **WDX**.

II-2-b- α : Appareillage

La plage de grossissements s'étend de $\times 10$ à $\times 300.000$ avec une résolution maximale de quelques nanomètres [125] si l'appareil est muni d'un canon à émission de champ.

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés selon les besoins en résolution :

- un appareil de type **MEB FEI Quanta 400** assurant des grossissements compris entre $\times 24$ et $\times 100\ 000$ et une résolution spatiale de 3,5nm. Le système est muni de sondes EDX et EBSD.
- un appareil **FEG Hitachi S4700**, avec canon à émission de champ et équipé d'une microanalyse EDX. Ce système offre l'avantage d'une résolution spatiale élevée (1,5nm) et d'une plage de grossissements comprise entre $\times 30$ et $\times 500.000$.

II-2-b - β : Techniques associées

II-2-b - β 1 : Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX : energy dispersive X-ray spectroscopy)

Les électrons incidents éjectent les électrons des couches internes vers les couches externes autour des noyaux des atomes des échantillons. Le retour de ces électrons depuis l'état excité vers les couches internes plus stables provoque l'émission de plusieurs types de radiations et en particulier de rayons X (V. Figure II. 1). Les mesures des énergies, ou ce qui revient au même des longueurs d'ondes de ces Rayons X permettent l'identification des éléments chimiques contenus dans un matériau [125]. On différencie donc deux méthodes d'approche de précisions différentes : la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie par dispersion de longueur d'onde (WDX).

L'EDX permet d'analyser des volumes de dimension supérieure ou égale à $1\ \mu\text{m}^3$ et les éléments chimiques détectables à partir de 1000ppm (mg/Kg) [126] ont un numéro atomique $Z \geq 11$ (sodium) [127].

II-2-b - β 2 : Spectroscopie par dispersion de longueur d'onde (WDX : wavelength dispersive X-ray spectroscopy)

La WDX a été pratiquée au moyen d'une microsonde **CAMECA SX 100**. Elle permet de détecter les éléments chimiques de numéro atomique supérieur ou égal à celui du béryllium

(Z=4) [127] avec une précision proche de 0,01at.% et une limite de détection des éléments chimiques de 100 ppm (mg/Kg) [126][128].

Avec des échantillons massifs, les deux techniques (EDX et WDS) ont une précision spatiale limitée par la dimension de la zone irradiée par le faisceau électronique incident, i.e. par le volume de la poire d'analyse ($1\mu\text{m}^3$) (V. Figure II. 1, page 64).

II-2-b –β 3 : Diffraction des électrons rétrodiffusés

Cette technique permet la détermination de l'orientation cristallographique des grains individuels, soit de façon plus statistique de la texture cristallographique des matériaux polycristallins. Elle peut aussi contribuer à l'identification des phases cristallines connaissant leur cristallographie. Des analyses point par point conduisent à visualiser la taille et la morphologie des grains de dimensions comprises entre quelques dizaines de nanomètres carrés et quelques millimètres carrés [129]. La résolution spatiale augmente avec l'intensité du faisceau d'électrons rétrodiffusés qui dépend du diamètre de la sonde, de la densité de l'échantillon et de la tension d'accélération des électrons incidents [129].

Dans le cadre de ce mémoire, la microscopie électronique à balayage et les techniques associées sont employées pour l'observation de la taille et de la morphologie des grains (et cellules de dislocations), et des phases contenues dans les renforts. Elles servent aussi à identifier la texture cristallographique de l'aluminium (MEB/EBSD) et la composition chimique (MEB/EDX et MEB/WDX) de l'aluminium et des secondes phases, ou à analyser les faciès de rupture des multicouches mono ou multi-matériaux.

II-2-c : Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les études ont été réalisées au moyen d'un microscope *Philips CM30* qui permet des grossissements de 500.000 fois. La tension d'accélération des électrons peut atteindre 300kV ce qui correspond à une faible longueur d'onde, $\lambda=0,019689 \text{ \AA}$, synonyme de pouvoir de résolution élevé (quelques \AA). L'appareil est muni d'un filament de LaB_6 . Des diagrammes de diffraction des électrons, et des images en champ sombre et en champ clair ont été analysés.

Les analyses en MET ont permis de renseigner sur le degré de recristallisation ou de restauration de l'aluminium et sur le niveau de cristallisation du verre métallique dans les multicouches.

II-2-d : Traitement des images

Le logiciel *ImageJ* a été utilisé afin de quantifier les paramètres géométriques des différentes entités microstructurales : *aire*, *facteur de forme*, *périmètre*, longueurs du grand axe et du petit axe etc.. Cette quantification repose sur le comptage d'un nombre de pixels.

Des mesures de tailles de grains, de cellules de dislocations, de particules de composés intermétalliques et de circularités ont été effectuées à différents stades de la mise en forme à partir de micrographies obtenues par microscopie optique ou au microscope électronique à balayage. Les *tailles* de grains, des cellules de dislocations ou des intermétalliques sont déduites de l'aire de ces entités en les assimilant à des cercles pour les formes équiaxes ou à des ellipses caractérisées leur petit et leur grand axe dans les autres cas. Pour des particules convexes, ces deux classes de morphologie se différencient par un indice de circularité respectivement supérieur ou inférieur à 0,7. Ce facteur de forme est défini à partir de l'aire et du périmètre conformément à l'équation :

$$Circularité = 4\pi \frac{Aire}{(Périmètre)^2} \quad \text{Equation II. 4}$$

La *distance moyenne entre particules* est évaluée de la façon suivante. Une première particule est choisie au hasard. La distance entre cette particule et sa voisine la plus proche est alors mesurée. La démarche est reconduite à partir de cette seconde particule, et le processus continue en évitant de repasser entre deux mêmes particules. La méthode permet d'obtenir des moyennes reproductibles à partir de 200 mesures par micrographie. Le nombre de mesures ne doit cependant pas être trop important du fait de l'épuisement des segments entre particules rapprochées.

II-2-e : Diffractométrie X

II-2-e-α : Appareillage

La diffraction des RX a été réalisée au moyen d'un appareil *Philips X'Pert Pro*, muni d'une anticathode en Cobalt qui engendre des faisceaux X de longueur d'onde $\lambda_{k\alpha 1} = 1,78897\text{Å}$ et $\lambda_{k\alpha 2} = 1,79285\text{Å}$, soit de longueur d'onde moyenne $\lambda_{k\alpha} = 1,79026\text{Å}$ ($\lambda_{k\alpha} = (2\lambda_{k\alpha 1} + \lambda_{k\alpha 2})/3$). Les rayons X résultent du bombardement de l'anticathode par un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 40 kV. Le courant de chauffe du filament émetteur des électrons présente une intensité de 20 mA. Les échantillons sont étudiés suivant la configuration de Bragg-Brentano (Figure II. 2). Le domaine angulaire de détection utilisé va de $2\theta = 20^\circ$ à $2\theta = 120^\circ$. La technique permet de détecter des phases occupant une fraction volumique supérieure à environ 0,5%.

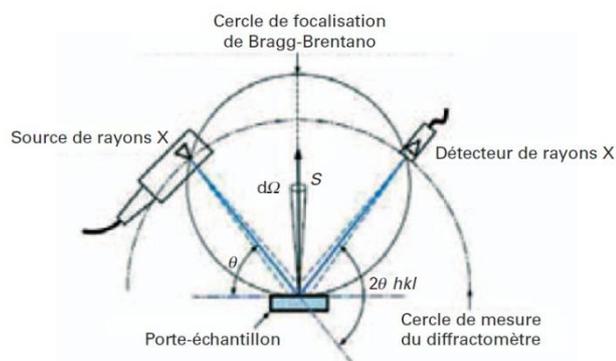


Figure II. 2 – configuration de Bragg Brentano [130].

Cet appareil a été utilisé dans le but d'identifier la cristallographie des phases et ainsi de contribuer à leur identification. Il s'agit aussi de déterminer la déformation de réseau [131] et la taille des cristallites ou de déceler les changements de texture consécutifs à une déformation plastique et/ou à des traitements thermiques.

II-2-e-β : Détermination de la taille des cristallites et des contraintes résiduelles

Plusieurs méthodes d'évaluation de la taille de grains, plus éventuellement des micro-contraintes, par diffraction des Rayons X sont connues [12]. Ces approches consistent par exemple en :

- la méthode de *Scherrer* ;
- la méthode de *Williamson et Hall*.

Ces méthodes sont basées sur la mesure soit de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, ou soit de leur largeur intégrale (définie par l'aire du pic divisée par la hauteur du pic). **Scherrer** a proposé l'équation suivante en 1918 [132] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad \text{Equation II. 5}$$

avec :

k : un facteur sans dimension dont la valeur dépend de la morphologie des domaines de diffraction cohérente (cristallites). Il vaut 1,123 pour des morphologies sphériques, 0,886 pour des plaquettes et 1 pour des morphologies aciculaires [133]. Il est pris égal à 1 dans cette étude.

λ : la longueur d'onde des Rayons X [Å] ;

θ : l'angle d'incidence du faisceau X sur la surface des échantillons [radians] ;

β_D : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction [radians] ;

D : la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan diffractant [Å] ;

La méthode de **Williamson et Hall** présente l'avantage de pouvoir séparer l'effet de la taille moyenne des domaines de diffraction cohérente de celui de la densité de défauts cristallins isolés à l'intérieur de ces domaines. Deux types de contraintes résiduelles sont généralement distingués :

- **les macro-contraintes** (contraintes uniformes) – sous l'effet de ces contraintes de compression ou de traction les paramètres de mailles peuvent diminuer ou augmenter respectivement, ce qui change la position du pic [134] :
- **les micro-contraintes**, de répartition non uniforme, sont engendrées par des défauts, soit de manière plus générale par des dilatations ou contractions élastiques locales qui se traduisent par une évolution locale et de faible amplitude des distances interatomiques. Cette dispersion élargit le domaine angulaire des intensités diffractées autour de la valeur moyenne de l'angle de diffraction. Au contraire des macro-contraintes, le phénomène ne modifie pas la position des pics alors qu'il accroît leur largeur [134].

L'élargissement du pic dû aux contraintes résiduelles est défini par [131] [134] :

$$\beta_\varepsilon = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan\theta \quad \text{Equation II. 6}$$

avec :

ε : la micro-déformation dans la direction perpendiculaire au plan diffractant [%] ;

β_ε : l'élargissement du pic de diffraction engendré par les microcontraintes [radians] ;

θ : la valeur moyenne de l'angle de diffraction [radians].

On aboutit ainsi à la relation dite de « Williamson&Hall » [135] :

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan\theta \quad \text{Equation II. 7}$$

β est la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale [134, p.4-22] et β_D : la composante de la largeur du pic de diffraction due à la taille des cristallites (domaines de diffraction cohérents).

La relation peut être réécrite sous la forme :

$$\beta \cdot \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equation II. 8}$$

qui correspond à une droite d'abscisse $\sin(\theta)$ et d'ordonnée $\beta \cdot \cos(\theta)$. La taille de cristallite (D) est obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine alors que la micro-déformation (ε) est calculée à partir de la pente de la droite.

En dépit de cet avantage, l'emploi de la méthode de Williamson et Hall est réservé à des tailles de grains inférieures à 100nm pour l'aluminium et en l'absence déformation de réseau. Cela est dû à la précision de la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM). En accord avec la littérature [132], la FWHM est peu sensible à une augmentation de la taille de cristallites au dessus de ~100nm (Figure II. 3. a). Ce seuil est peu modifié par une augmentation de la déformation élastique (micro-contrainte). Pour un aluminium de pureté commerciale présentant la limite d'élasticité relativement élevée de 170MPa, et un module de Young de 69GPa [134], la valeur maximale de la déformation résiduelle $\Delta a/a$ est de $\pm 0,25\%$. Avec cette valeur maximale ($\varepsilon=0,5\%$) la méthode reste insensible à la taille des cristallites de dimension supérieure à 100nm (Figure II. 3. b).

Le niveau maximum de déformation correspond à une dispersion du paramètre de maille de $\pm 0,01\text{\AA}$ qui se traduit par un étalement du pic de diffraction (1 1 1) sur $\Delta 2\theta \approx 0,23^\circ$, entre $2\theta = 44,907^\circ$ (traction) et $2\theta = 45,141^\circ$ (compression), avec une anticathode au cobalt. Cette valeur maximale de l'élargissement du pic causée par les contraintes résiduelles est nettement supérieure aux largeurs de pic à mi-hauteur mesurées qui sont comprises entre $0,088^\circ$ et $0,120^\circ$ en 2θ pour le pic (1 1 1) le plus intense aux différents états de déformation. On peut donc penser que le niveau des contraintes résiduelles est faible dans nos échantillons.

Afin de tracer la droite définie par l'Equation II. 8 les largeurs à mi-hauteur ont été obtenues par ajustement des pics de diffraction avec la fonction mathématique de Lorentz². Le caractère inapplicable de l'équation de Williamson & Hall à l'aluminium étudié pris à l'état recristallisé ou déformé se manifeste par des coefficients de régression linéaire (R^2) très faibles (Figure II. 4).

La relation de Williamson & Hall moyenne la taille des cristallites et les micro-contraintes dans les diverses directions de l'espace. Il en découle de façon implicite qu'elle ne peut se traduire par une bonne qualité de régression linéaire que si les diverses directions de l'espace sont représentées de façon équitable dans le volume diffractant. Ceci exclut donc le cas des matériaux présentant une texture cristallographique prononcée. La dispersion importante des points sur la droite de Williamson & Hall ici rencontrée avec nombre d'échantillons laminés tend à accréditer cette conclusion. Ceci est d'autant plus vrai que l'application de l'équation de Williamson & Hall au cas d'un matériau non texturé, après cristallisation primaire du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$, montre une tendance bien linéaire et une taille des cristallites en très bon accord avec la taille de 20nm mesurée directement au MET (Figure III. 14, page 107 et Figure III. 13, page 107).

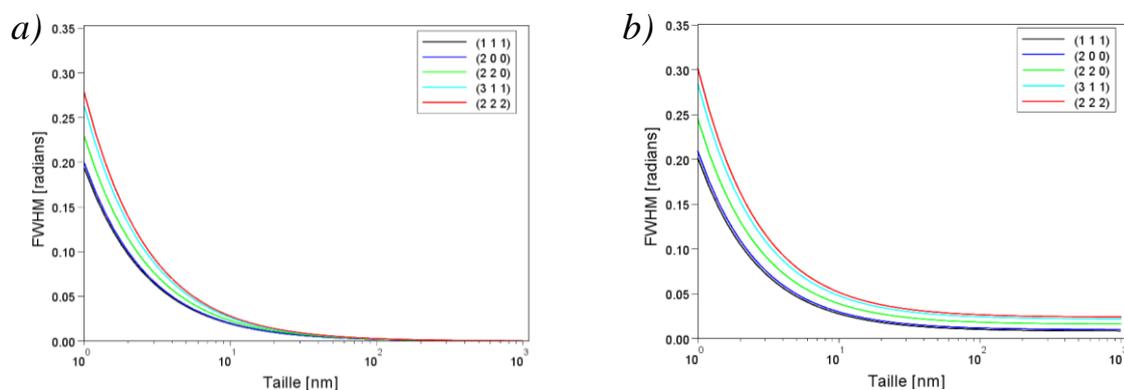


Figure II. 3 –Influence de la taille de cristallites sur la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction : (a) en supposant la déformation de réseau nulle ($\epsilon=0$), (b) en utilisant le maximum de micro-contrainte possible pour l'aluminium ($\epsilon=0,5\%$).

² Outre la fonction de Lorentz, les fonctions de Gauss et Voigt ont été tentées afin de décrire les profils des pics de diffraction de Rayons X et ainsi de déterminer leurs paramètres. La fonction de Lorentz s'est révélée la mieux adaptée pour les états déformés ou recristallisés.

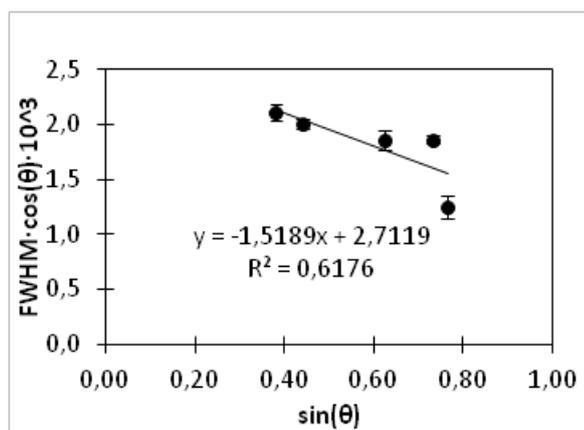


Figure II. 4 – Exemple de droite de Williamson & Hall, échantillon à 36 couches d'aluminium.

II-2-f : Calorimétrie différentielle (DSC)

L'étude a été réalisée au moyen d'un appareil **NETZSCH DSC 404C**, comprenant un four à haute température Pt-Rh. Les creusets sont en Al ou en Al₂O₃. L'atmosphère du four est inerte (Argon). Cette configuration permet des vitesses de chauffe allant de 0,1 à 50 K/min. La détermination des enthalpies est réalisée avec une précision de $\pm 3\%$ avec une reproductibilité supérieure à 88,5%. L'appareil est sensible à 1 μ V, et il garantit la position de la ligne de base à ± 1 mW. Les enregistrements sont reproductibles à moins de 0,3K. La température de l'échantillon est mesurée avec une exactitude inférieure à 0,5K, et la précision du régulateur (**NETZSCH-TA System Controller 414/4**) est de 0,01K. L'échantillon doit toutefois être en bon contact avec la paroi du creuset, et situé en son centre.

La Figure II. 5 est un schéma de principe de la calorimétrie différentielle. Les transformations de phase pendant l'échauffement d'un matériau sont déterminées à partir de la différence (dH/dt) entre la quantité de chaleur émise ou absorbée par unité de temps par un creuset contenant l'« échantillon » et celle absorbée par un creuset de « référence ». L'expérience est conduite avec une vitesse de chauffe constante (ou nulle en cas de maintien isotherme). Elle s'effectue en deux étapes. Une montée en température de référence (creuset « référence » et creuset « échantillon » vides) permet de tracer la ligne de base. Un chauffage avec échantillon (creuset « référence » vide et creuset « échantillon » contenant le matériau à analyser) est ensuite requis pour l'analyse [136]. Des courbes plus précises et qui permettent d'amplifier les phénomènes relatifs aux transformations de phases peuvent être obtenues au moyen d'un montage qui consiste à placer dans le creuset de référence le matériau déjà traité

et dans le « creuset échantillon » le matériau non recuit. L'enthalpie d'une réaction est l'aire sous tendue par le pic $dH=f(t)$ correspondant (V. Figure III. 5, page 96) [136]. Cette aire est définie par la relation [136] :

$$H(T_f) - H(T_d) = \int_{t_d}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt \quad \text{Equation II. 9}$$

où : T_d - température de début de transformation ; T_f - température de fin de transformation ; et t_d, t_f - temps de début et de fin de transformation, respectivement.

La dérivée première (dH/dt) de la courbe, soit la pente du signal, permet de déceler et de positionner une transformation de phases.

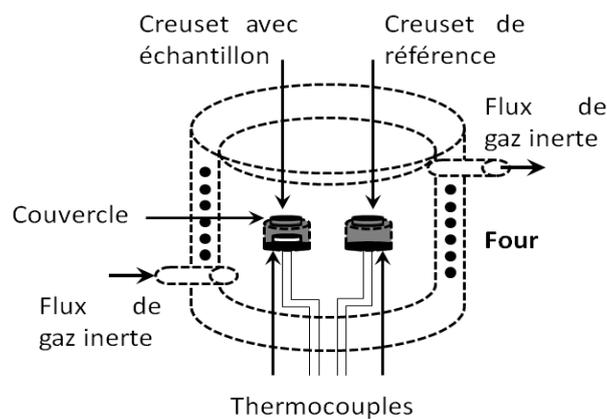


Figure II. 5 – Schéma de principe de la calorimétrie différentielle.

Dans le cadre du présent travail, cette technique est utilisée afin de déterminer les températures de début et de pic des transformations et les enthalpies de ces transformations.

De façon plus précise, les phénomènes étudiés par cette technique sont :

- **la recristallisation** et **la restauration** de l'aluminium (domaines de températures) ;
- **les transformations de phases** du verre métallique dans les états prédéformés (laminés) ou non, par traitement thermique de vieillissement ;
- **les phénomènes induits par la diffusion** dans les verres métalliques : cristallisation primaire d'origine thermique ou mécanique.

II-2-g : La microdureté Vickers

L'essai de microdureté Vickers (HV_x ou DPH =Diamond Pyramid Hardness) a été effectué au moyen d'un appareil **Buehler MICROMET 5114**. Différentes charges : 1,5 et 50 g ont été appliquées pendant 15 secondes, avec une vitesse de descente de la pointe de $10\mu\text{m/s}$.

La dureté Vickers consiste à enfoncer dans un matériau une pointe en diamant en forme de pyramide à base carrée et de 136° d'angle au sommet. La dureté Vickers est décrite par la charge (P [Kgf]) nécessaire pour obtenir une surface latérale d'empreinte (surface de contact entre l'indenteur et la matière) d'un millimètre carré [137]). La valeur de la dureté (HV) exprimée en Kgf/mm^2 est donnée par la relation suivante :

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P \cdot 2 \cdot \sin((\pi/180) \cdot (136/2))}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad \text{Equation II. 10}$$

avec

P – la charge appliquée [Kgf];

A – l'aire de l'empreinte (surface de contact entre l'indenteur et la matière) [mm^2];

$(\pi/180) \cdot (136/2)$: le demi-angle entre deux faces opposées de la pyramide [radians];

d – la diagonale de l'empreinte [mm].

L'enfoncement (h ; Figure II. 6) maximal est donné par avec la formule :

$$h = \frac{d}{2 \cdot \tan((\pi/180) \cdot (136/2))} \quad \text{Equation II. 11}$$

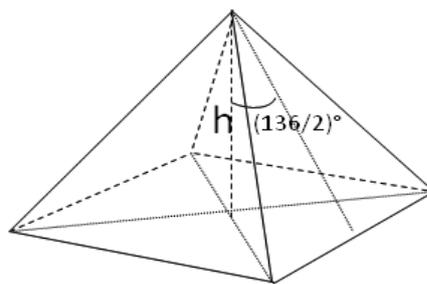


Figure II. 6 – Géométrie de la pointe diamantée utilisée pour les essais de dureté Vickers.

Pour un matériau idéalement plastique (sans écrouissage), la dureté Vickers est proportionnelle à la limite d'élasticité selon l'équation de Tabor [137] :

$$HV \cdot g \cong 3\sigma_e \quad \text{Equation II. 12}$$

où

HV – dureté Vickers $[kg/mm^2]$;

g – accélération de la pesanteur : 9,81 $[m \cdot s^{-2}]$;

σ_e – limite d'élasticité $[MPa]$.

Cette relation a été vérifiée de façon empirique par des matériaux soumis à une déformation plastique sévère à basse température. Ces matériaux se singularisent par une absence de consolidation (Stade IV dans le cas des déformations sévères) [137] [138]. En cas de consolidation, il a été prouvé empiriquement que la valeur de la dureté correspond à la contrainte d'écoulement pour une valeur donnée d'allongement plastique en traction (8% dans les cas du cuivre et des aciers) [137].

L'intérêt des mesures de micro- ou nano-dureté est d'estimer l'évolution de la limite d'élasticité des matériaux à l'état brut ou sous forme de multicouches. Les résultats sont appliqués à la caractérisation des phénomènes de restauration/recristallisation de l'aluminium.

II-2-h : Nanoindentation (indenteur Berkovich)

La machine avec laquelle les essais ont été réalisés est du type *MTS Nano Indenter XP*. La résolution en charge est de 50nN ce qui correspond à une précision de l'ordre de 0,01 nm sur la profondeur de pénétration. La charge maximale vaut 500 mN.

L'indenteur Berkovich est une pyramide trigonale en diamant. Il est utilisé pour la nanoindentation qui est concernée par des détails de dimensions comprises entre 10 et 1000 nm [139]). Il a été choisi car sa géométrie est plus précise que celle de l'indenteur pyramidal Vickers. Le rayon de courbure de sa pointe, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, est en effet plus petit.

La dimension de l'empreinte (d) est reliée à la profondeur de pénétration (h) par l'expression :

$$d = 2\sqrt{3} \cdot h \cdot \tan\left(65,3 \cdot \frac{\pi}{180}\right) \quad \text{Equation II. 13}$$

L'aire (A) de l'empreinte est donnée par l'équation:

$$A = 3\sqrt{3} \cdot h^2 \cdot \tan^2\left(65,3 \cdot \frac{\pi}{180}\right) = 24,56 \cdot h^2 \quad \text{Equation II. 14}$$

avec :

d - la dimension de l'empreinte (la longueur du côté du triangle) ;

h – l'enfoncement du pénétrateur (hauteur de la pyramide) ;

$65,3 \cdot \frac{\pi}{180}$ – l'angle [radians] entre h (la hauteur de la pyramide) et la ligne de plus grande pente sur les faces latérales du pénétrateur (Figure II. 7).

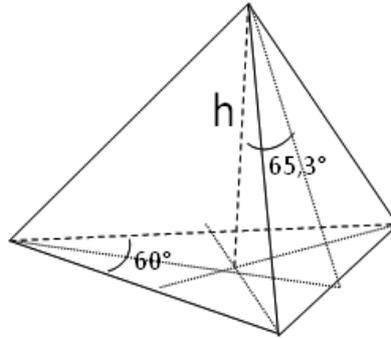


Figure II. 7 – Géométrie de l'indenteur Berkovich utilisée lors des essais de nanoindentation.

La nanoindentation procure une courbe enfoncement (h) en fonction de la charge appliquée (P). Le retrait de la charge permet de mesurer la seule influence de la composante élastique de la déformation, le *module de Young* peut alors être déterminé [140].

Dans le cadre de ce travail, la *nanoindentation* (nanodureté) a été employée pour la caractérisation des multicouches, car c'est la méthode la plus adaptée, pour la caractérisation de couches très fines. Le module de Young est également utile pour l'évaluation des changements du volume libre par déformation (formation des bandes de cisaillement) dans les verres métalliques.

Les mesures de dureté dans les renforts (Figure V. 18. a, page 194) ont dû se limiter à des débris d'épaisseur supérieure ou égale à $18 \mu\text{m}$; ce qui correspond à une valeur locale du taux de réduction inférieure ou égale à 40%. Ce taux de réduction limite a été imposé par la dimension des plages de renfort qui doit être suffisante pour s'affranchir de l'effet adoucissant de la matrice dans le cas du renfort « amorphe ». La Figure II. 8 montre ainsi que les empreintes doivent être séparées du bord des débris « amorphes » par une distance au moins égale à deux côtés d'empreinte afin de se prémunir de cet inconvénient.

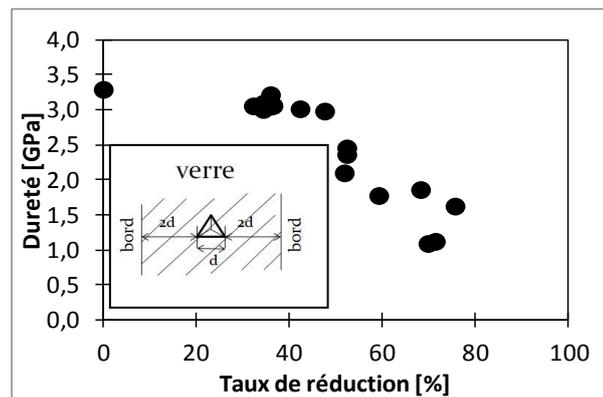


Figure II. 8 – Diminution de la nanodureté (7mN, 10nm/s) du renfort amorphe avec le taux de réduction, i.e. avec la diminution de son épaisseur. Le schéma en insertion précise la dimension minimale de débris à respecter pour obtenir une mesure fiable.

La force nécessaire aux essais de dureté (Vickers et nanoindentation) pratiqués avec les deux types d'appareils utilisés n'est pas appliquée par une charge. Elle résulte de l'expansion dans une direction d'un matériau piézoélectrique.

Par ailleurs, dans le cas des échantillons minces qui nécessitent d'être fixés sur un support, l'influence de la qualité de la fixation (module d'élasticité de la colle; épaisseur du joint) sur la fidélité des essais de dureté est un facteur important à prendre en compte. Cet effet a par exemple été prouvé par des essais d'indentation instrumentée complétés par simulation numérique appliqués à des échantillons de titane (99,8%) de faible épaisseur (0,5mm) collés par de la paraffine ou une pâte d'argent sur un support rigide [141]. Cette étude a démontré qu'un module d'élasticité de la colle trop faible par rapport à celui du matériau analysé modifie significativement la valeur du module d'élasticité déduit de la profondeur d'indentation. En fait l'influence du collage ou du montage de l'échantillon sur la platine aura une répercussion sur la charge appliquée si le retour élastique du collage/montage est important. Cet effet est à l'origine de certains résultats aberrants dans le Chapitre V (Figure V. 19).

II - 3 : Précision des mesures

Les **erreurs** relatives non seulement aux paramètres de la microstructure, mais également aux mesures de micro- et de nano-dureté, sont qualifiées par l'écart-type des mesures :

$$\text{Ecart - type} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Equation II. 15}$$

avec : x_i - mesure discrète ;

\bar{x} - moyenne des mesures ;

n - nombre total de mesures.

La plupart des résultats sont des moyennes des mesures réalisées sur les grains ou cellules de dislocations de l'aluminium (analyse statistique). Ces moyennes concernent 100 à 200 mesures suivant le degré de précision souhaité.

II - 4 : Préparation des échantillons

Ce paragraphe regroupe les méthodes de préparation des échantillons pour chaque technique d'analyse.

Préparation des échantillons pour des observations au Microscope Optique et par Microscopie Electronique à Balayage. La préparation métallographique a été effectuée comme suit.

Pour les **échantillons bruts qui ne nécessitent pas d'enrobage**, le polissage se fait avec des papiers au carbure de silicium de grades P800 (diamètre des particules $\sim 22\mu\text{m}$), P1200 ($\sim 15\mu\text{m}$) puis P2400 ($\sim 9\mu\text{m}$). Les disques ont été enduits au préalable d'une couche de paraffine étalée à chaud sur une plaque chauffante ($100-150^\circ\text{C}$). La paraffine sert de lubrifiant (et évite l'utilisation d'eau pendant le polissage). Cette procédure est préconisée afin d'éviter la formation de rayures, d'empêcher que des particules de SiC restent prisonnières dans l'aluminium, et d'éviter que des particules d'aluminium se recollent sur l'échantillon [142].

Le polissage se poursuit sur des draps recouverts de pâte diamantée de granulométrie $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$. L'utilisation de pâte diamantée à $0,25\mu\text{m}$ est à proscrire car elle provoque la formation des rayures, probablement par l'arrachement des inclusions contenues dans les échantillons d'aluminium. Après chaque étape de polissage, l'échantillon est dégraissé à l'acétone puis placé dans de l'éthanol dans un bac à ultrasons. La finition est effectuée au moyen de feutres recouverts d'alumine colloïdale (de granulométrie 50nm ou 100nm). Le Tableau II. 1 présente de façon plus précise la procédure de polissage des différents matériaux rencontrés dans cette étude.

Une autre méthode a consisté à polir électrolytiquement les échantillons prépolis à la pâte diamantée $3\mu\text{m}$. L'électrolyte choisi est recommandé pour le polissage de l'aluminium pur [143]. Il est constitué en volume de :

70% d'éthanol + 12% d'eau + 10% de 2-butoxy-ethanol + 8% d'acide perchlorique

Les conditions opératoires pour polir l'aluminium sont les suivantes : tension 40V, température 15°C , durée 4-5 secondes, courant $\sim 2,4 \text{ A/cm}^2$ avec appareil **Struers LectroPol-5**.

La microstructure est finalement révélée par attaque chimique ou électrolytique. Le meilleur résultat pour la révélation des grains (MO) et cellules de dislocations (MEB) est obtenu soit après polissage classique et finition à l'alumine pendant 25 minutes, soit après polissage électrolytique suivi d'une attaque de 45 à 120 secondes dans une solution aqueuse à 0,25% de HF en volume.

Dans le cas des *multicouches à plusieurs constituants* de très faible épaisseur (150 μ m), préparés pour observations par MEB ou MO dans le sens long ou dans le sens travers long des tôles, il est recommandé de procéder à un enrobage suivi de tronçonnage avec un disque de précision en alumine (de 0,5 mm d'épaisseur et de 125mm en diamètre) avant le polissage (V. Tableau II.1). Cette procédure permet d'éviter l'endommagement des multicouches par des papiers à forte granulométrie (P800) [144]. Elle conduit à polir avec des papiers de plus fine granulométrie comme le P1200, ou même le P2400. Les démarches décrites précédemment (polissage à la pâte diamantée) peuvent être finalement utilisées, avec la réserve qu'il est préférable d'éviter le polissage électrolytique des matériaux multiphasés constitués de phases présentant des résistances à l'attaque différentes. Toujours pour ce cas particulier d'échantillons fins, le diamètre des masques de polissage électrolytique est trop grand pour isoler la surface des échantillons avec des conséquences indésirables pour le relief des échantillons destinés aux observations par MO.

Tableau II. 1 – Polissage mécanique des échantillons pour observations MO/MEB.

| <i>Matériau</i> | <i>Consommables</i> | <i>Vitesse [tours/min]</i> | <i>Durée [min]</i> | <i>Lubrifiant</i> | <i>Observations</i> |
|---------------------------------|---|--------------------------------|------------------------|----------------------|--|
| <i>Aluminium</i> | papier P800 | 300 | 1 | paraffine | - |
| | papier P1200 | 300 | 2 - 3 | paraffine | - |
| | papier P2400 | 300 | 3 - 5 | paraffine | - |
| | drap DP-DUR (Struers) + pâte diamantée 3µm | 150 ou 300* | 5 | couleur rose (ESCIL) | - |
| | drap DP-NAP (Struers) +pâte diamantée 1µm | 150 | 5 | couleur rose (ESCIL) | - |
| | alumine 50nm (POM8-ESCIL) | 75 | 5 - 25 | eau distillée | 20 - 25 min pour révéler les cellules de dislocations (observations MEB) |
| <i>Multicouches Al/renforts</i> | enrobage à froid (sens travers ou long) | - | - | - | enrobage à froid, une agitation aux ultra-sons est préconisée afin d'éviter la formation de bulles dans la résine avant sa polymérisation. |
| | découpe (disques Struers 50A13 (> HV500)) | 2500-3000 | - | eau + huile | éviter le polissage avec papier de forte granulométrie |
| | papier P1200 | 300 | 3 - 5 | paraffine | - |
| | papier P2400 | 300 | 3 - 5 | paraffine | - |
| | drap DP-DUR (Struers) + pâte diamantée 3µm | 150 et 300 | 5 | couleur rose (ESCIL) | - |
| | drap DP-NAP (Struers) + pâte diamantée 1µm | 150 | 5 | couleur rose (ESCIL) | - |
| | alumine 50nm (POM8-ESCIL) | 75 | 5 - 25 | eau distillée | - |

*La vitesse de 300 tours/min permet d'enlever les dépôts engendrés par le polissage à 150 tours/min.

Préparation des échantillons pour des observations par Microscopie Electronique en Transmission. Les techniques utilisées sont diverses, polissage électrolytique avec double jet, usinage ionique par FIB (Focused Ion Beam ; Figure II. 9), ou même usinage ionique par PIPS (Precision Ion Polishing System). La préparation des lames minces d'aluminium par perçage électrolytique n'implique pas de polissage mécanique préalable car l'épaisseur des tôles laminées est inférieure à 200 μm , qui est l'épaisseur maximale requise pour un amincissement électrolytique réussi [145]. L'amincissement électrolytique des tôles en aluminium pur monocouche ou multicouche, a été mené à l'aide d'un appareil de polissage électrolytique à deux jets de type **TenuPol-5** (Struers). Des disques de 3mm de diamètre et d'une épaisseur maximale de 200 μm ont été estampés puis percés à la température de 15°C, par application d'une différence de potentiel de 40V aux bornes de la cellule de polissage.

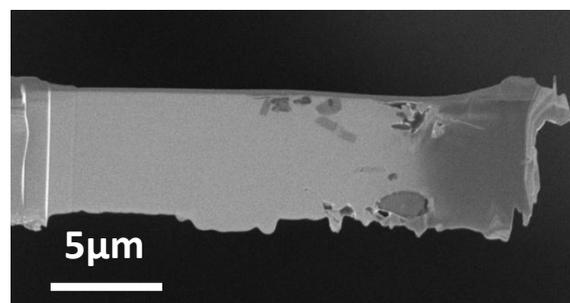


Figure II. 9 – Lames minces préparées par FIB dans un multicouche renfermant 6 couches d'aluminium et 5 couches de $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ amorphe.

L'usinage au FIB a été utilisé pour prélever des lames minces dans des coupes en sens travers long de multicouches multi-matériaux. Cette technique présente cependant l'inconvénient de dimensions réduites des échantillons : 15 μm en longueur sur 5 μm en largeur. Le bombardement ionique est précédé du dépôt d'un masque de protection en platine ou en tungstène. La découpe de la lame est effectuée au moyen d'un faisceau d'ions Ga^+ d'une énergie de 30keV et avec une intensité de 7 nA. Un amincissement à 100nm est ensuite réalisé sous une intensité de 100-1000 pA (30keV). Après amincissement, l'épaisseur d'implantation des ions est réduite par une douche d'ions à 6 keV.

Dans le cas du verre métallique de composition $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ à l'état de départ ou après cristallisation primaire, l'amincissement ionique de précision au moyen d'un **PIPS** a été employé. L'amincissement ionique est conduit sous argon avec une tension d'accélération de 3,5 à 4,5 keV et sous une incidence de 8 à 15° sur la surface de l'échantillon. Il est suivi par un nettoyage à 0,5 keV. Pour le cas particulier du matériau à l'état « amorphe » l'amincissement a été réalisé à la température de -100°C afin d'éviter la cristallisation lors de l'usinage ionique en partant d'une épaisseur de 30 μm . Pour le cas du matériau après

cristallisation primaire, l'usinage réalisé à la température ambiante a été précédé par le polissage électrolytique à double jet (effectué dans les conditions précisées au préalable pour l'aluminium).

Préparation des échantillons pour l'analyse par Calorimétrie Différentielle. La préparation des échantillons consiste en un découpage de plaquettes à faces parallèles suivi de leur dégraissage sous ultra-sons dans l'acétone pur puis dans l'éthanol. La masse des échantillons est d'environ 15mg pour les verres métalliques et de 30 à 40mg pour l'aluminium monolithique et les multicouches.

Le polissage avec finition à l'alumine destiné aux observations en MO ou au MEB convient à la **préparation des échantillons de nanodureté**. Pour la **dureté Vickers** et la **diffraction X** la finition est effectuée à la pâte diamantée de 1 μ m ou à l'alumine de granulométrie 50nm. L'analyse par diffraction X a toujours été réalisée après la dureté Vickers. Il est impératif que le volume d'échantillon endommagé lors de l'indentation soit insignifiant par rapport au volume diffractant, car la nature ou la morphologie (largeur à mi-hauteur) des pics peut être influencée par des modifications de microstructure ou par l'écroutissage induits par la déformation plastique.

CHAPITRE III

Matériaux

| | |
|--|------------|
| <i>III-1 : Aluminium – état de départ</i> | <i>89</i> |
| <i>III-1-a : Microstructure de l'aluminium(caractérisation à différentes échelles) ..</i> | <i>93</i> |
| <i>III-1-b : Propriétés mécaniques</i> | <i>94</i> |
| | |
| <i>III-2 : Verres métalliques (Al₈₈Ni₆Sm₆, Al₈₈Ni₄Sm₈ et Al₉₀Ni₄Sm₆).....</i> | <i>95</i> |
| <i>III-2-a : Etude de l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆.....</i> | <i>97</i> |
| <i>III-2-b : Transformations de phases des alliages Al-Ni-Sm.....</i> | <i>102</i> |

Comme spécifié au préalable, le but de ce travail est de stabiliser la microstructure de l'aluminium de pureté commerciale au moyen de la dispersion homogène d'une phase secondaire. Le procédé utilisé est le laminage cumulé contrôlé et la seconde phase un alliage de composition $Al_xNi_ySm_z$ à l'état amorphe ou totalement cristallisé.

Justification du choix de l'aluminium

La structure cristalline cubique à faces centrées (*cfc*) de l'aluminium a l'avantage de comporter des plans de glissement multiples, favorisant la mise en forme par rapport à d'autres structures cristallines. Etant donné sa symétrie, avec 3 directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ de glissement par plan de glissement $\{1\ 1\ 1\}$ et 4 orientations possibles des plans $\{1\ 1\ 1\}$, 12 directions de glissement sont possibles [146].

La déformation de l'aluminium à température ambiante est encore favorisée à la fois par la valeur significative de la température homologue ($T_h \equiv T(K) / T_{fusion}(K)$) ($T_h = 0,31$) et par son appartenance à la catégorie des matériaux à forte énergie d'empilement (EFE). L'aluminium de haute pureté possède une valeur absolue de l'énergie de faute d'empilement EFE_a de 200mJ/m^2 [147], soit proche de $3 \cdot 10^{-2}$ en « énergie de faute d'empilement réduite » (EFE_r) : $EFE_r = EFE_a / \mu b$ (μ : module de cisaillement, $25,5\text{ GPa}$ [147], b : longueur du vecteur de Burgers, $2,8633\text{ \AA}$).

Cette aptitude à la déformation a présidé au choix de l'aluminium compte tenu de la puissance limitée du laminoir.

Cette particularité confère une grande mobilité aux dislocations et prédispose à leur réorganisation par restauration (sous la forme de parois de polygonisation). A titre d'exemple, pour un aluminium de haute pureté (99,999%) fortement déformé par torsion (amplitude de cisaillement $\gamma = 6,75$) à basse température (-196°C), les observations de DSC montrent que la polygonisation est possible à des températures nettement inférieures à l'ambiante ($\approx -70^\circ\text{C}$) [6, p.15].

Raisons du choix d'un verre métallique à base d'aluminium

Conformément au mécanisme de Zener (V. Chapitre I, p. 15), un ancrage efficace des joints de grains est assuré par une fraction volumique optimale de particules de seconde(s) phase(s) de dimension réduite [148]. Dans l'absolu, ces particules peuvent résulter soit de transformations de phases ou de la fragmentation d'un matériau monolithique en cours de mise en forme, ou encore être introduites à l'état pulvérulent.

Dans le cas où la solution repose sur l'efficacité de la fragmentation de renforts par déformation plastique sévère d'un matériau composite, des composants possédant des limites d'élasticité et des mécanismes de déformation différents sont préconisés [64]. De ce point de vue, les « verres métalliques » à base d'aluminium de composition Al-TM-RE (aluminium - métal de transition - terre rare) ont l'avantage de présenter une limite d'élasticité comprise entre 700 et 1300 MPa [149] et donc nettement supérieure à celle de l'aluminium peu allié ($20 < \sigma_{0,2}(\text{MPa}) < 125$) [150, p.22-3]. Ils sont également susceptibles de présenter des mécanismes de déformation variables selon leur microstructure (agencement des atomes), à savoir :

- à l'état amorphe, déformation par formation et propagation de bandes de cisaillement. Les largeurs des bandes de cisaillement sont comprises entre 10 [52] et 100nm [60], leur vitesse de propagation est très variable suivant les verres métalliques comprise entre 4×10^{-5} et 1400 m/s [151] [152], voire même dans un même matériau (ex : amorphe à base de Zr : vitesse moyenne de 100 m/s pour une vitesse maximale de 1400 m/s [151]) ;
- à l'état de verre partiellement cristallisé (Al cristallin + phase amorphe), déformation par formation et déplacement de dislocations au sein de la phase cristalline et déformation par formation et propagation de bandes de cisaillement dans la phase amorphe [86] ;
- à l'état de verre métallique complètement cristallisé (Al cristallisé + intermétalliques), déformation par formation et déplacement de dislocations au sein de la matrice d'aluminium et rupture intercristalline très probable des intermétalliques. Dans ce cas, les débris engendrés peuvent être mis à profit afin de servir de points d'ancrage aux joints de grains de la matrice d'aluminium.

III-1 : Aluminium – état de départ

Des tôles d'aluminium de 2mm d'épaisseur ont été laminées pour réduire leur épaisseur afin de pouvoir introduire une fraction volumique importante de verre (à l'état amorphe ou complètement cristallisé).

La composition chimique de l'aluminium du commerce utilisé comme matrice a été déterminée par analyse WDS au moyen d'une microsonde *CAMECA SX 100*. Le matériau possède une pureté de 99,9 at.% en aluminium (Tableau III. 1). Les valeurs correspondent à la moyenne de 4 analyses WDX.

Tableau III. 1 : Aluminium - composition chimique de la matrice et des précipités.

| | | <i>Element</i> | | |
|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | | <i>Al</i> | <i>Fe</i> | <i>Si</i> |
| <i>Matrice</i> | <i>% atomique</i> | 99,88 ± 0,03 | 0,03 ± 0,03 | 0,09 ± 0,01 |
| | <i>% massique</i> | 99,85 ± 0,06 | 0,06 ± 0,06 | 0,09 ± 0,01 |
| <i>Particules</i> | <i>% atomique</i> | 87,24 ± 2,90 | 8,74 ± 1,93 | 4,02 ± 1,93 |
| | <i>% massique</i> | 79,70 ± 3,96 | 16,47 ± 3,37 | 3,82 ± 1,82 |

On remarque aussi la présence d'une dispersion relativement homogène (Figure III. 1) de particules essentiellement sphéroïdales (Figure III. 2. B) riches en Fe et en Si. Ces particules de taille moyenne apparente proche de 1,9µm (~200 mesures) recouvrent une fraction surfacique de 1,2 ± 0,1%. La taille réelle (*D*) des particules peut être calculée à partir des tailles apparentes (*D_a*) selon la relation [153, p.34] :

$$D = \frac{D_a}{\sqrt{2/3}} \quad \text{Equation III. 1}$$

La fraction volumique peut être obtenue à partir du nombre des particules par unité de surface ($\frac{n}{A}$) et de leur taille apparente [153, p.34] :

$$f_v = \frac{n}{A} \pi (D_a)^2 \quad \text{Equation III. 2}$$

La distance moyenne entre les particules (*δ*) est donnée par l'expression [153] :

$$\delta = \left(\frac{n}{A}\right)^{-1/2} - 2(D_a) = \left[\left(\frac{\pi}{f_v}\right)^{-1/2} - 2\right](D_a) \quad \text{Equation III. 3}$$

La taille moyenne des particules ainsi obtenue est de $2,3 \pm 0,8 \mu\text{m}$. La distance moyenne entre ces particules est de $12 \mu\text{m}$ et elles occupent une fraction volumique de 4,6%. La distance moyenne entre les particules est peu différente des $11 \mu\text{m}$ obtenus par mesure directe en suivant la procédure exposée dans le paragraphe II-2-d. Les mesures obtenues sont rassemblées dans la Figure III. 2. C montrant que l'espacement des particules dans le plan de la tôle est peu sensible au laminage.

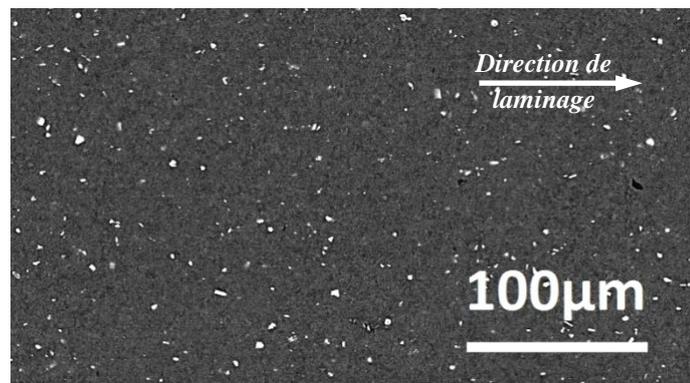


Figure III. 1 – Image MEB - BSE des particules de Al-Fe-Si dans le plan de la tôle (polissage classique, finition à l'alumine).

Compte tenu du rapport de leurs teneurs atomiques en soluté Fe/Si qui est de l'ordre de 2,2, les particules considérées semblent correspondre à la phase hexagonale $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ [154] [155].

Ces particules résistent par ailleurs à la déformation de laminage. Elles ne sont pas remises en solution puisque, d'après les résultats de la Figure III. 2 leur histogramme de tailles, leur circularité ainsi que leur espacement restent invariants à l'issue des différentes passes de laminage. Leur fraction surfacique reste constante avec un écart-type de seulement 0,1%. Cette observation est compatible avec nombre de résultats obtenus par extrusion à section constante [154][156] ou soudage par friction-malaxage [157].

Leur faible fraction volumique jointe à l'aisance de la déformation plastique de l'aluminium ne suffit pas à modifier significativement l'aptitude à la mise en forme de l'alliage.

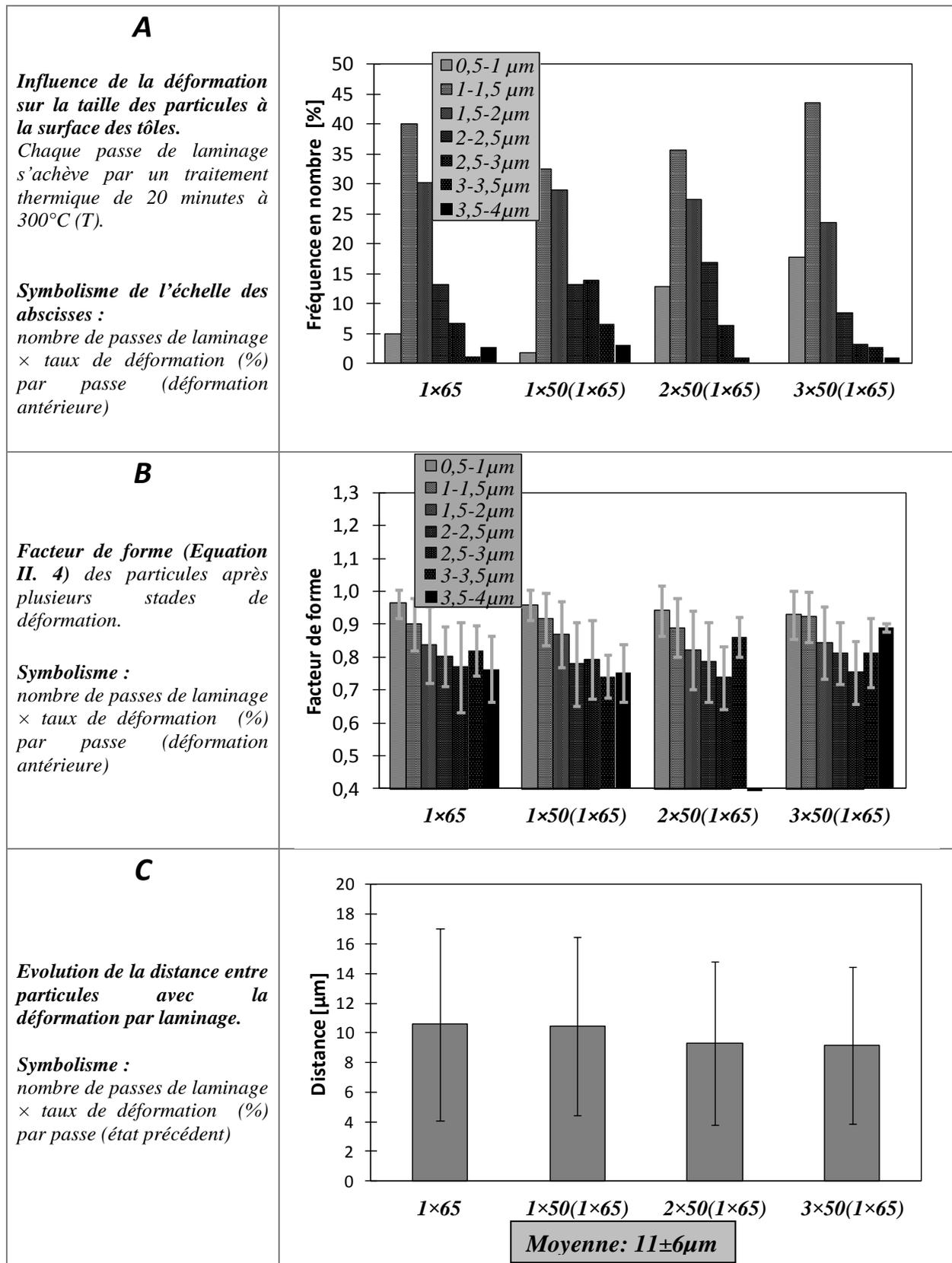


Figure III. 2 : Effet du laminage sur les particules riches en Fer et Silicium. Les intervalles de taille des particules sont définis dans l'insert des Figures A et B*.

*Les intervalles de taille des particules sont définis dans l'insert des Figures A et B.

Dans un autre registre, les dispersoïdes $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ ne peuvent toutefois que participer à l'ancrage des joints de grains puisque leur espacement moyen est de $12\mu\text{m}$, dans le plan de la tôle (Figure III. 2. C). Cette valeur est en effet nettement supérieure à la taille moyenne des grains qui est proche du micromètre dans les états laminés (V. Chapitre IV, page 159). L'application de la relation de Zener à ces particules incohérentes³ (Chapitre I, page 15 ; Equation III. 4) vérifie cette inaptitude à ancrer les joints à elles seules. Conformément à cette équation, leur seule présence conduirait en effet à limiter la croissance des grains à un diamètre proche de $34\mu\text{m}$, dimension beaucoup plus importante que l'espacement moyen entre ces particules étant donné leur faible fraction volumique.

$$D_{\text{critique}} = \frac{4r}{3f_{\text{volumique}}} \quad \text{Equation III. 4}$$

³ Etant donné la méconnaissance des relations d'orientation cristallographique entre les particules et la matrice, les interfaces $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ sont supposées incohérentes du fait de la structure cristalline très différente des deux phases (Al : cubique à faces centrées : $a=4,0494\text{\AA}$; et $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$: hexagonale $P 6_3/m m c$; $a=12,404\text{\AA}$; $c=26,234\text{\AA}$ [158]).

III-1-a : Microstructure de l'aluminium (caractérisation à différentes échelles)

La caractérisation de la microstructure à ses différentes échelles est nécessaire afin d'interpréter l'évolution des propriétés mécaniques au cours du laminage cumulé contrôlé. La caractérisation de l'aluminium utilisé en qualité de matrice pour les composites fera l'objet du Chapitre IV.

Le matériau de départ (tôles de 2mm d'épaisseur) comporte des grains de faible facteur de forme ($0,5 \pm 0,1$; Figure III. 3. a). Cette circularité réduite indique que le matériau a été laminé à froid [159]. Le diamètre des grains (moyenne entre le grand axe $403 \pm 172 \mu\text{m}$ et le petit axe $172 \pm 32 \mu\text{m}$ d'une ellipse) vaut $249 \pm 96 \mu\text{m}$.

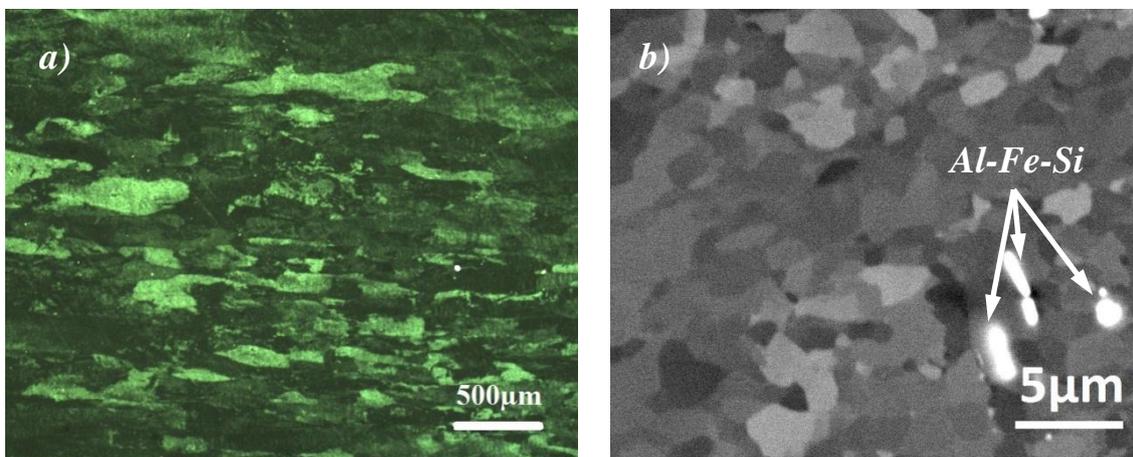


Figure III. 3 : a) Structure de grains visualisée par Microscopie Optique sur la surface de la tôle - polissage conventionnel, attaque chimique 0,5% HF – 100 secondes ; b) Aspect des cellules de dislocations par MEB – direction normale au plan de la tôle - polissage conventionnel suivi de polissage électrolytique.

Les micrographies MEB Figure III. 3. b révèlent la présence de cellules de dislocations au sein des grains (Figure III. 3. a). L'observation de cellules de dislocations par MEB est confirmée par MET et fait l'objet de la discussion de la Figure IV. 15 (page 157). Ces cellules présentent une taille moyenne de $2,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$ et une morphologie équiaxe (circularité: $0,74 \pm 0,10$) dans le plan de la tôle. La présence des cellules de dislocations montre que le matériau se trouve dans un état restauré. Leur dimension est conforme à la taille usuelle de cellules de polyгонisation dans l'aluminium qui est comprise entre $0,7$ et $2,5 \mu\text{m}$ [160].

III-1-b : Propriétés mécaniques

En accord avec un état de départ écroui, la microdureté Vickers de $64 \pm 3 \text{ HV}_{0,001}$ est plus élevée que celle de l'état restauré des feuilles d'aluminium (dites de départ) utilisées pour la fabrication des multicouches ($54 \pm 3 \text{ HV}_{0,001}$) (Figure IV. 20, page 162). Compte tenu de la taille élevée des grains dans le plan de la tôle ($250\mu\text{m}$ vs $22 \pm 9\mu\text{m}$ dans les états écroui et restauré, respectivement) et des cellules de dislocations ($2,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$ vs $1,7 \pm 0,5\mu\text{m}$), le durcissement constaté s'explique par une forte densité de dislocations.

III-2 : Verres métalliques ($Al_{88}Ni_6Sm_6$, $Al_{88}Ni_4Sm_8$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$)

L'étude porte sur trois alliages métalliques à base d'aluminium appartenant au système Al-Ni-Sm. Ces matériaux ont été préparés par solidification ultrarapide au moyen de la méthode de la « trempe sur roue » (melt-spinning ; (Chapitre II, page 63) à la vitesse de 50 m/s et à partir d'un liquide à l'état surchauffé (température de 930-980°C) [98][97]). Les compositions atomiques considérées sont : $Al_{88}Ni_6Sm_6$, $Al_{88}Ni_4Sm_8$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$.

Afin de sélectionner un matériau approprié à l'étude, il a été procédé à des analyses de calorimétrie différentielle (DSC). Les enregistrements de DSC de la Figure III. 4 révèlent l'existence de quatre réactions exothermiques successives qui se manifestent par les pics numérotés de 1 à 4 dans le sens des températures croissantes. Le principe de détermination des températures de début (T_{onset}) et de pic (T_p) de transformation rapportées dans le Tableau III. 2 est illustré par la Figure III. 5. Les températures de début et de fin de réaction correspondent aux intersections entre la ligne de base et les deux tangentes de pentes maximales observées respectivement pendant la croissance et la diminution du dégagement de chaleur.

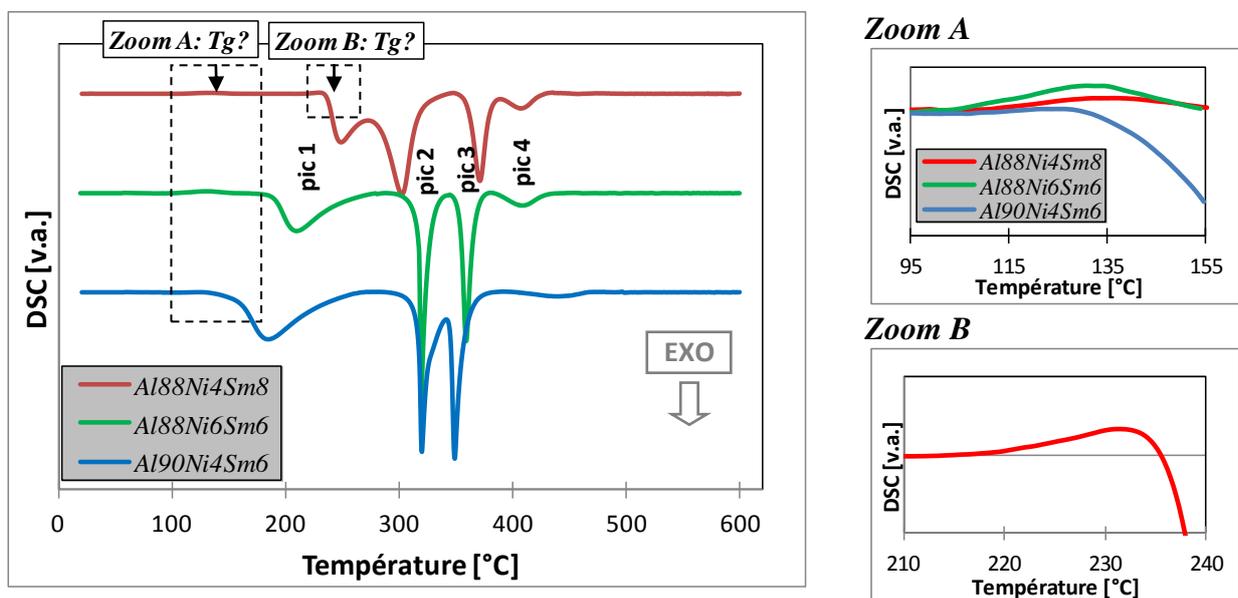


Figure III. 4 : Profils de DSC dynamique des trois alliages Al-Ni-Sm (vitesse de chauffe de 10K/min, domaine de température de 20 à 600°C, creuset Al_2O_3 , atmosphère Ar). Les zooms ont le but de déceler l'éventualité d'une transformation endothermique, à savoir la transition vitreuse.

Tableau III. 2 – Résultats de l’analyse des courbes calorimétriques de la Figure III. 4

| Echantillon | * T_{onset1} [°C] | T_{p1} [°C] | T_{onset2} [°C] | T_{p2} [°C] | T_{onset3} [°C] | T_{p3} [°C] | T_{onset4} [°C] | T_{p4} [°C] |
|-------------------|------------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| $Al_{88}Ni_4Sm_8$ | 236, 6 | 249, 6 | #278, 7 | 303, 0 | 360, 5 | 371, 5 | #384, 1 | 408, 3 |
| $Al_{88}Ni_6Sm_6$ | 189, 2 | 209, 3 | 316, 9 | 318, 6 | 353, 2 | 358, 7 | 384, 4 | 407, 0 |
| $Al_{90}Ni_4Sm_6$ | 156, 4 | 185, 0 | 316, 1 | 318, 9 | #343, 9 | 347, 9 | 403, 3 | 448, 4 |

* T_{onset} – température du début de transformation ; T_p – température du pic ; # valeurs faiblement sous-estimées du fait de la superposition des pics.

La DSC établit que le « verre métallique » $Al_{88}Ni_4Sm_8$ est le plus stable du point de vue thermodynamique puisque le premier pic de transformation se produit à la température la plus élevée (Tableau III. 2). Viennent ensuite par ordre de stabilité décroissante, l’alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ et enfin $Al_{90}Ni_4Sm_6$. Cette échelle de stabilité est en accord avec la paramètre d’instabilité topologique lambda (Equation I. 12, page 45) : $\lambda_{Al_{90}Ni_4Sm_6}(0,073) < \lambda_{Al_{88}Ni_6Sm_6}(0,080) < \lambda_{Al_{88}Ni_4Sm_8}(0,093) \approx 0,1$. Elle vérifie aussi les conclusions d’autres auteurs [97].

Dans l’objectif de pouvoir utiliser un verre dans ses divers états (amorphe, semi-cristallin ou cristallin) pour l’élaboration des multicouches, il semble opportun de sélectionner le matériau qui présente à la fois une de première transformation pas trop faible et des pics de transformation bien séparés. Dans le cadre de cette étude, la Figure III. 4 montre que le verre $Al_{88}Ni_6Sm_6$ présente le meilleur compromis entre l’aptitude à la séparation des transformations de phase et la stabilité thermique de l’état vitreux.

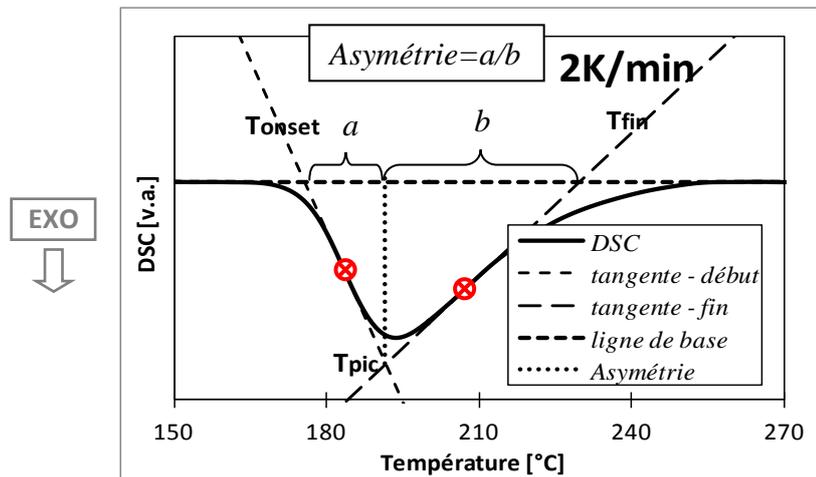


Figure III. 5 – Principe de détermination des paramètres d’un pic de DSC⁴.

⁴ L’asymétrie de pic est discutée dans les sections suivantes (III-2-b-ε).

III-2-a : Etude de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ **Structure de l'état brut de trempe**

L'étude de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ a été approfondie du fait de sa sélection pour la réalisation des multicouches.

Les rubans obtenus présentent une différence de brillance entre leurs deux faces. Ceci peut suggérer l'existence d'un gradient de structure dans l'épaisseur puisqu'il est bien connu qu'un état amorphe se caractérise par un éclat métallique intense. La différence de brillance peut par ailleurs seulement résulter du montage utilisé lors de l'élaboration qui conduit à une modification de l'état de surface entre les deux faces. Une surface de métal à l'état liquide entre en contact avec le rouleau de cuivre refroidi, alors que la face opposée se trouve au contact de l'atmosphère. La face en contact avec le rouleau apparaîtra ainsi plus mate. On peut cependant remarquer que le gradient de température qui en résulte est synonyme d'une différence de vitesse de solidification entre les deux faces du ruban. L'existence d'une valeur critique de la vitesse de solidification (R_c , § I-5-a-1) se traduit par un risque de cristallisation partielle plus prononcé du côté de l'atmosphère [161]. Afin de tester cette éventualité, il s'est avéré nécessaire de pratiquer une étude par diffractométrie des Rayons X des deux faces de l'échantillon. La présence d'un seul pic de diffraction très étendu en angle de diffraction pour les deux faces (Figure III. 6) suggère **une structure majoritairement amorphe** dans toute l'épaisseur du ruban à l'état brut de trempe. La position du large pic est proche de celle associée à la diffraction par le plan cristallographique (1 1 1) de l'aluminium à l'état cristallin.

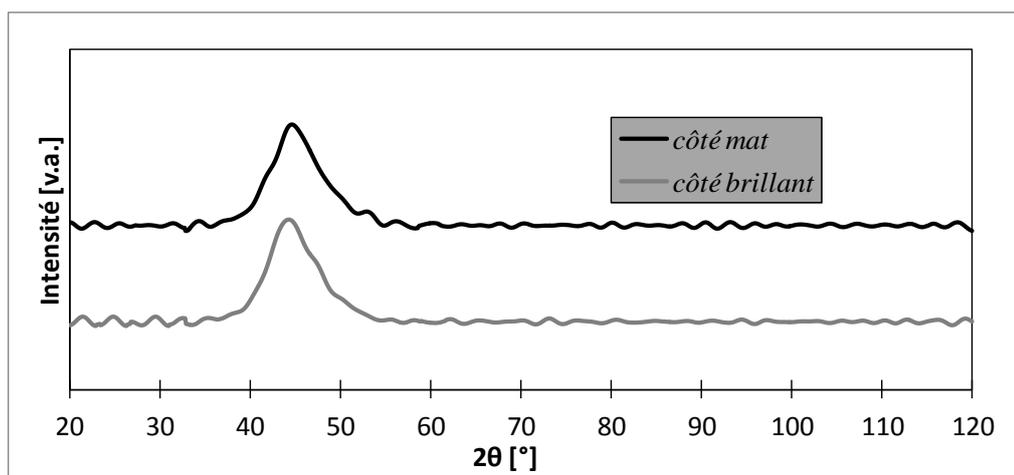


Figure III. 6 : Diffractogrammes X obtenus à partir des deux faces d'un ruban du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$. L'épaule apparente du côté des angles élevés sur le pic de diffraction de morphologie patatoïde est attribué au bruit de fond. Il pourrait aussi trouver son origine dans la formation de nanocristaux d'aluminium très sursaturés en Samarium (~30 at.%). Ce niveau très élevé de sursaturation est jugé peu crédible.

Recherche d'une transition vitreuse

Par ailleurs, l'analyse par DSC à la vitesse de chauffe de 10K/min permet de suspecter la présence de pics endothermiques (synonymes de **transition vitreuse**) dans les domaines de températures encadrés et lieux des zooms A et B (Figure III. 4).

Le zoom A suggère la possibilité d'une transition vitreuse dans l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ au contraire des cas des deux autres verres métalliques. Cette transformation, qui débiterait à une température proche de 105°C, n'a toutefois jamais été constatée dans des alliages de compositions identiques ou voisines [83] [97] [98] [99] [100] [123] [162] [163][164] pourtant étudiés à une vitesse de chauffe même plus importante.

Pour la composition $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$, le zoom B semble témoigner d'une transition vitreuse à une température proche de 215°C. Cette réaction est plus ou moins masquée par la cristallisation primaire de l'aluminium (pic 1 exothermique) qui a été prouvée par DRX et MET (Figure III. 12 et Figure III. 13). Une telle superposition de transformations de phases est rapportée par d'autres auteurs concernés par des alliages de compositions nominales voisines également élaborés par trempe ultrarapide. Une température de transition vitreuse comprise entre 206 et 225°C a été observée à des vitesses de chauffe supérieures à 30K/min dans un alliage $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ [83][100]. Un pic endothermique associé à la transition vitreuse est observé à la température de 235°C pour l'alliage $\text{Al}_{87,5}\text{Ni}_4\text{Sm}_{8,5}$ chauffé à la vitesse de 40K/min [99]. L'extrapolation d'un graphique reliant T_g , déterminée à la vitesse de 10K/min, au rayon atomique de la terre rare RE entrant dans la composition d'un alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{RE}_8$ conduit à une température de transition vitreuse proche de 210°C pour le cas du samarium [165].

Au vu de ces résultats il a été procédé à des changements de vitesse de chauffe en DSC afin d'essayer de mettre plus clairement en évidence la transition vitreuse dans l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ choisi. La température T_g de certains verres métalliques [72] [83] est moins dépendante de la vitesse de chauffe que la température de cristallisation primaire. La méthode envisagée semble donc tout à fait judicieuse. La Figure III. 7 montre que la température du pic de cristallisation primaire augmente avec la vitesse de chauffe (comprise entre 0,5 et 50K/min) conformément à son mécanisme contrôlé par la diffusion. La première dérivée a été calculée au niveau du premier pic de DSC dans le but de déceler d'éventuels changements de pente attribuables à la transition vitreuse aux différentes vitesses de chauffe (Annexe III. 1). Des zooms sur les pics de cristallisation ont été analysés. Toutes ces tentatives de détection de

la température de transition vitreuse se sont révélées vaines. Aucune réaction endothermique ne précède de peu le pic de cristallisation primaire et plus particulièrement aux vitesses de chauffe les plus élevées. **La transition vitreuse est donc absente dans l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$** ici considéré. Ceci est cohérent avec les résultats des Figure III. 8 et Figure III. 9 qui montrent la préexistence de germes dans le verre métallique à l'état trempé.

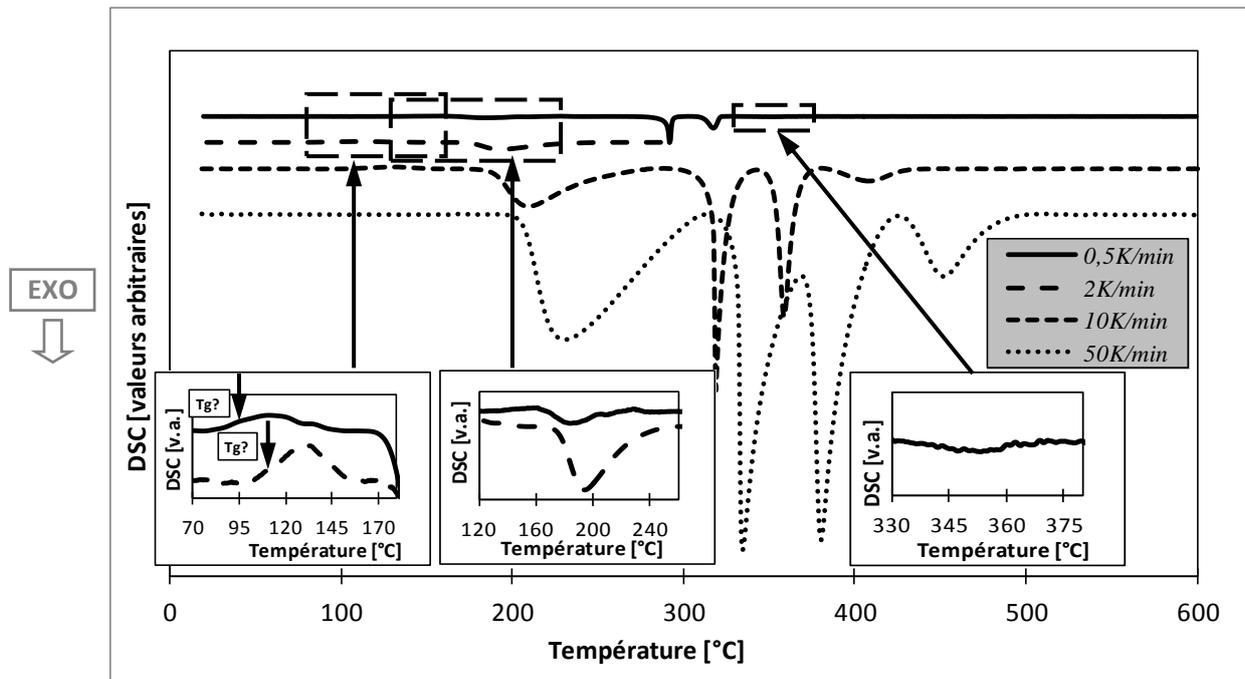


Figure III. 7 : Profils de calorimétrie du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à différentes vitesses de chauffe et sous Ar. L'intensité des pics de transformation diminue avec la réduction de la vitesse de chauffe car la durée des échanges de chaleur augmente. Les résultats des dépouillements sont rassemblés dans l'Annexe III. 2.

L'énergie libre de l'état cristallin étant plus faible que celle de l'état amorphe, un pic exothermique est attendu lors de la germination (la germination intervient fortement au début de la réaction de cristallisation) alors que la seule croissance des germes doit se manifester par une libération plus continue d'énergie [166][167][168][169][170]. En accord avec cette remarque, l'intensité du pic exothermique au cours d'un maintien à la température de début de cristallisation traduit l'importance de la germination de la phase cristalline primaire. L'achèvement du stade de germination dès un premier maintien se manifestera par une absence de pic en cas de second maintien à cette même température. Ce raisonnement a été appliqué afin de déceler l'éventualité d'un phénomène de cristallisation primaire au cours de

trempe ultrarapide des rubans. La faiblesse du dégagement de chaleur observé au cours du premier maintien isotherme de l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ suggère que ce matériau a été le siège d'une cristallisation primaire marquée pendant le refroidissement ultrarapide (voir Figure III. 8). Cette remarque est conforme aux résultats de Gich et al. selon lesquels la composition chimique considérée est thermiquement plus instable que les deux autres [97]. La Figure III. 8 montre effectivement que le dégagement de chaleur au premier maintien est plus important pour l'alliage $Al_{88}Ni_4Sm_8$ que pour l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ où il est encore nettement plus fort qu'avec l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$.

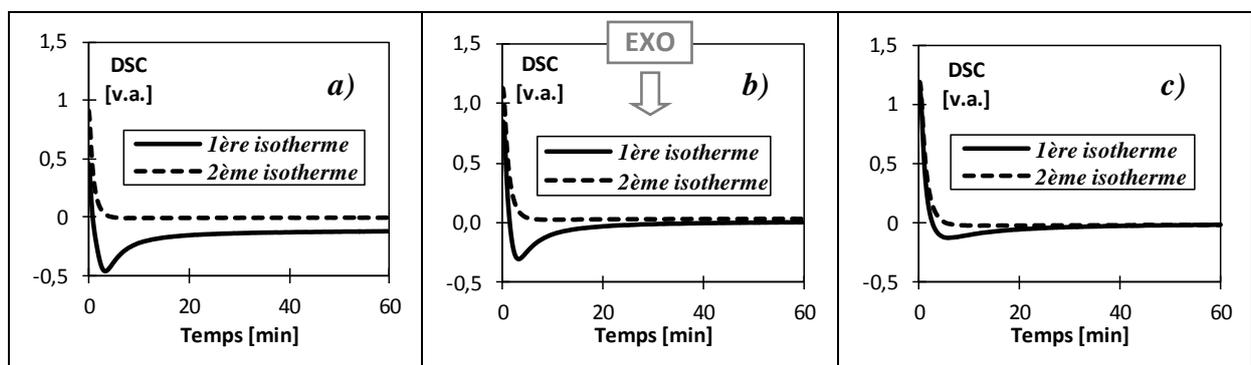


Figure III. 8 - DSC isotherme pendant 1 h à la température de début de cristallisation de l'alliage: a) $Al_{88}Ni_4Sm_8$: 232°C; b) $Al_{88}Ni_6Sm_6$: 190°C; c) $Al_{90}Ni_4Sm_6$: 150°C.

En liaison avec son pouvoir de résolution accru, la diffraction des électrons (MET) a été mise en œuvre afin de préciser la structure de l'alliage à l'état brut de trempe. L'aspect « poivre et sel » observé en champ clair (Figure III. 9. a) est compatible avec la présence d'une dispersion de nanocristaux d'aluminium au sein d'une matrice amorphe. L'existence de cet état biphasé est confirmée par la présence de deux anneaux de diffraction diffus sur les diagrammes de diffraction électronique de la Figure III. 9. b. Le manque de définition de ces anneaux de diffraction suggère le manque de perfection de l'arrangement des atomes dans la maille cristalline dans les stades initiaux de la cristallisation. Le fond diffus du diagramme est par ailleurs compatible avec la persistance d'une phase amorphe.

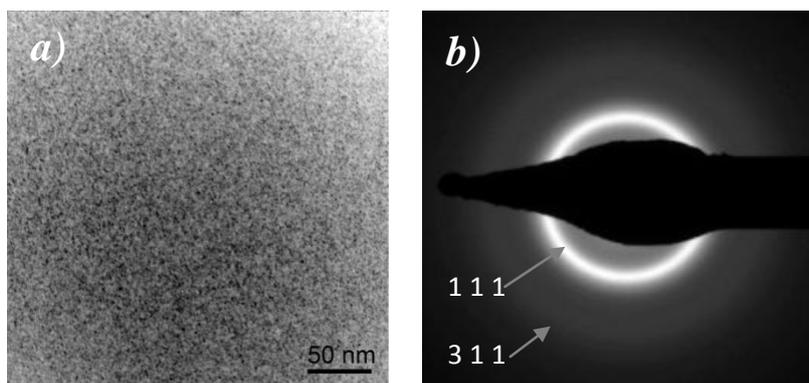


Figure III. 9 : MET – verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$ (polissage électrolytique suivi par amincissement ionique à $-100^{\circ}C$) ; a) champ clair; b) diffraction des électrons.

III-2-b : Transformations de phases des alliages Al-Ni-Sm

Les cas de la structure de trempe, d'une hypothétique transition vitreuse et de la cristallisation primaire viennent d'être abordés dans le paragraphe précédent. La présente section discute de l'ensemble des transformations de phases exothermiques **sur la base des résultats obtenus avec les trois compositions d'alliages métalliques.**

Pour des raisons de résolution spatiale trop limitée, la détermination par MEB – FEG (Figure III. 10) de la morphologie des phases formées n'est possible qu'après le 3^{ème} pic de DSC. Deux morphologies de composés intermétalliques sont formées après le 3^{ème} pic de DSC (Figure III. 11. a) : des particules sphéroïdales et des plaquettes. Après le 4^{ème} pic de DSC (Figure III. 11. b), des bâtonnets cylindriques de plus faibles dimensions sont venus se rajouter à ces deux types de morphologies. Les conditions de chauffage interrompu repérées par les flèches sur la Figure III. 10 ont été mises à profit afin de procéder à des analyses par diffractométrie X (Figure III. 12) et par MET. L'ensemble de ces résultats débouche sur l'interprétation des résultats de DSC obtenus avec les divers alliages ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ et $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$).

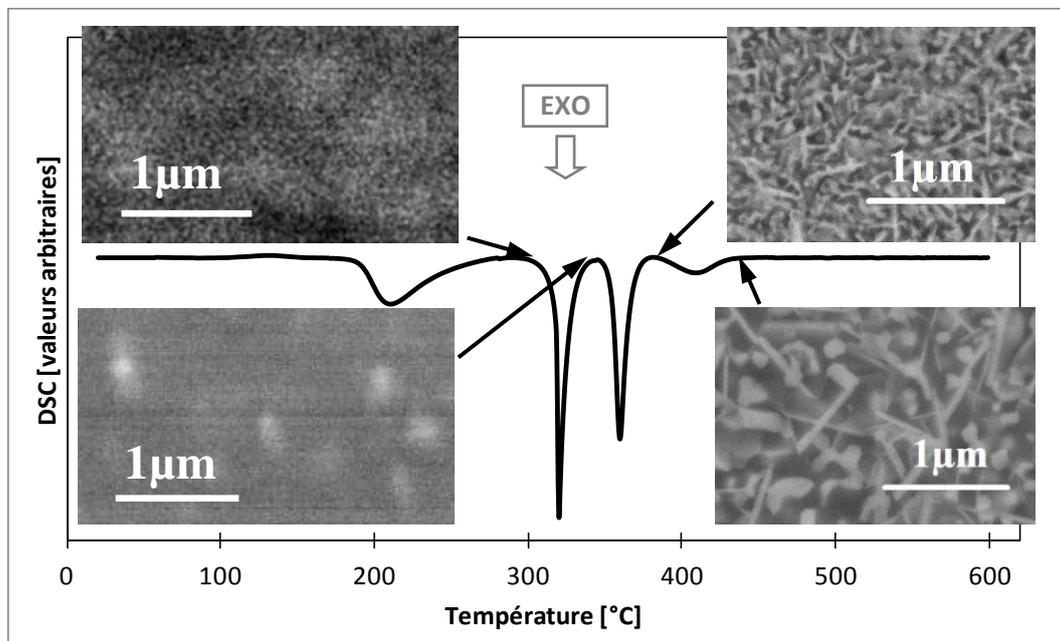


Figure III. 10 : Profil de DSC du verre métallique $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ à une vitesse de chauffe de 10 K/min et sous Ar. Les micrographies de FEG-SEM présentent la microstructure des échantillons aux stades de vieillissement indiqués par les flèches.

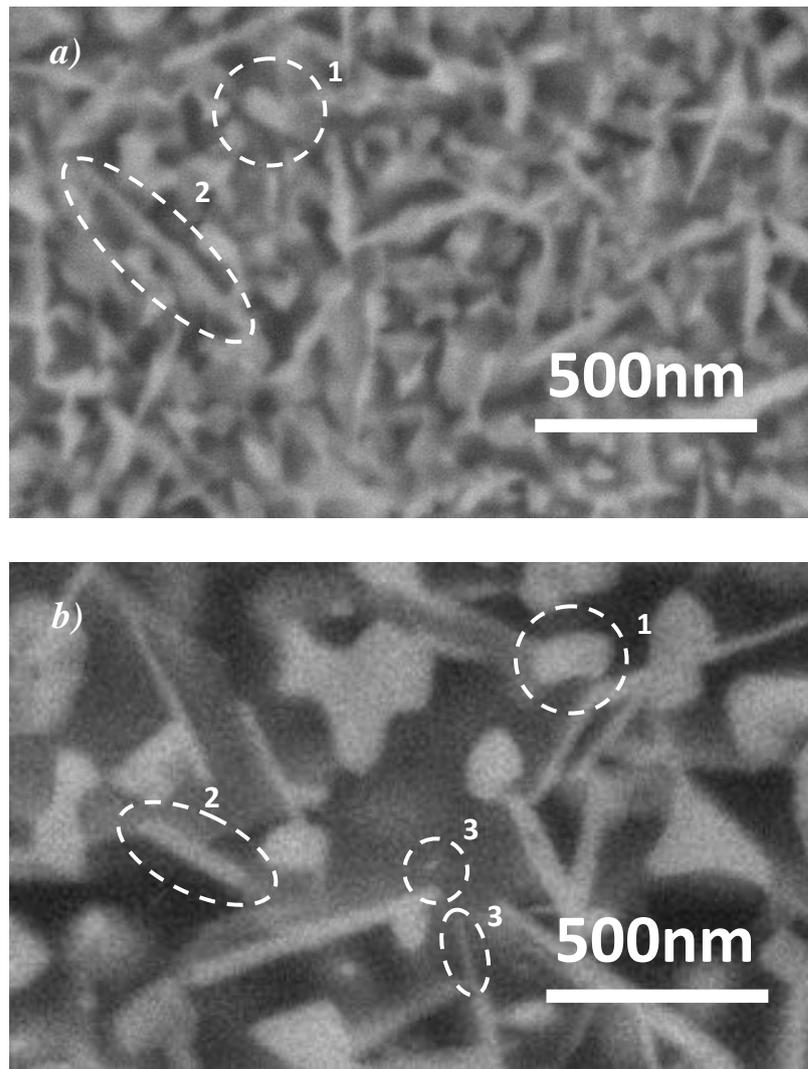


Figure III. 11 – Micrographies MEB – FEG après traitements thermiques interrompus de l’alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$: a) après le 3^{ème} pic DSC (375°C) ; b) après le 4^{ème} pic DSC (430°C). Les composées intermétalliques marquées sont : (1) particules sphériques, (2) sous forme de plaquettes et (3) des bâtonnets cylindriques.

Quel que soit le traitement thermique interrompu (Tableau III. 3), le paramètre de maille de l’aluminium déterminé par rayons X est pratiquement constant mais supérieur à celui de l’aluminium pur (4,0494 Å). Les incertitudes correspondent aux écarts-types définis à partir des valeurs des paramètres de maille calculées pour chaque plan diffractant de l’aluminium. La présence de Sm en solution solide dans l’aluminium pourrait expliquer le paramètre de maille supérieur à celui de l’aluminium pur. Les atomes de Sm doivent augmenter le paramètre de maille de l’aluminium du fait de leur rayon atomique plus important ($r_{Al}=1,432\text{Å}$; $r_{Sm}=1,802\text{Å}$ [164]) alors que la présence du Ni en solution solide est sensé diminuer le paramètre de maille de l’aluminium à cause de son rayon atomique plus faible

($r_{Ni}=1,246\text{\AA}$ [164]). On constate que la valeur moyenne du paramètre de maille tend à diminuer avec la température du traitement thermique jusqu'à 430°C , soit au-delà du pic 4, ce qui semble devoir s'expliquer au moins par la consommation du Sm (V. Annexe III. 3) consécutive à la formation de composés intermétalliques à base de cet élément (Al_xSm_y et/ou $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Sm}_z$).

Tableau III. 3 – Paramètre de maille de l'aluminium suite aux traitements thermiques interrompus correspondant aux différents stades de transformation de l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ (Diffractométrie X).

| <i>DSC</i> | | <i>Rayons X</i> |
|--------------------------|---|------------------------|
| <i>Transformation</i> | <i>Traitement thermique</i> | <i>a (Al) [Å]</i> |
| 1er pic DSC | 20 à 290°C (2K/min) | 4,0614 $\pm 0,0048$ |
| 2 ^{ème} pic DSC | 20 à 335°C (10K/min) | 4,0566 $\pm 0,0035$ |
| 3 ^{ème} pic DSC | 20 à 375°C (10K/min) | 4,0548 $\pm 0,0016$ |
| 4 ^{ème} pic DSC | 20 à 430°C (10K/min) | 4,0515 $\pm 0,0021$ |
| Fin d'analyse DSC | 20 à 600°C (10K/min) | 4,0558 $\pm 0,0007$ |

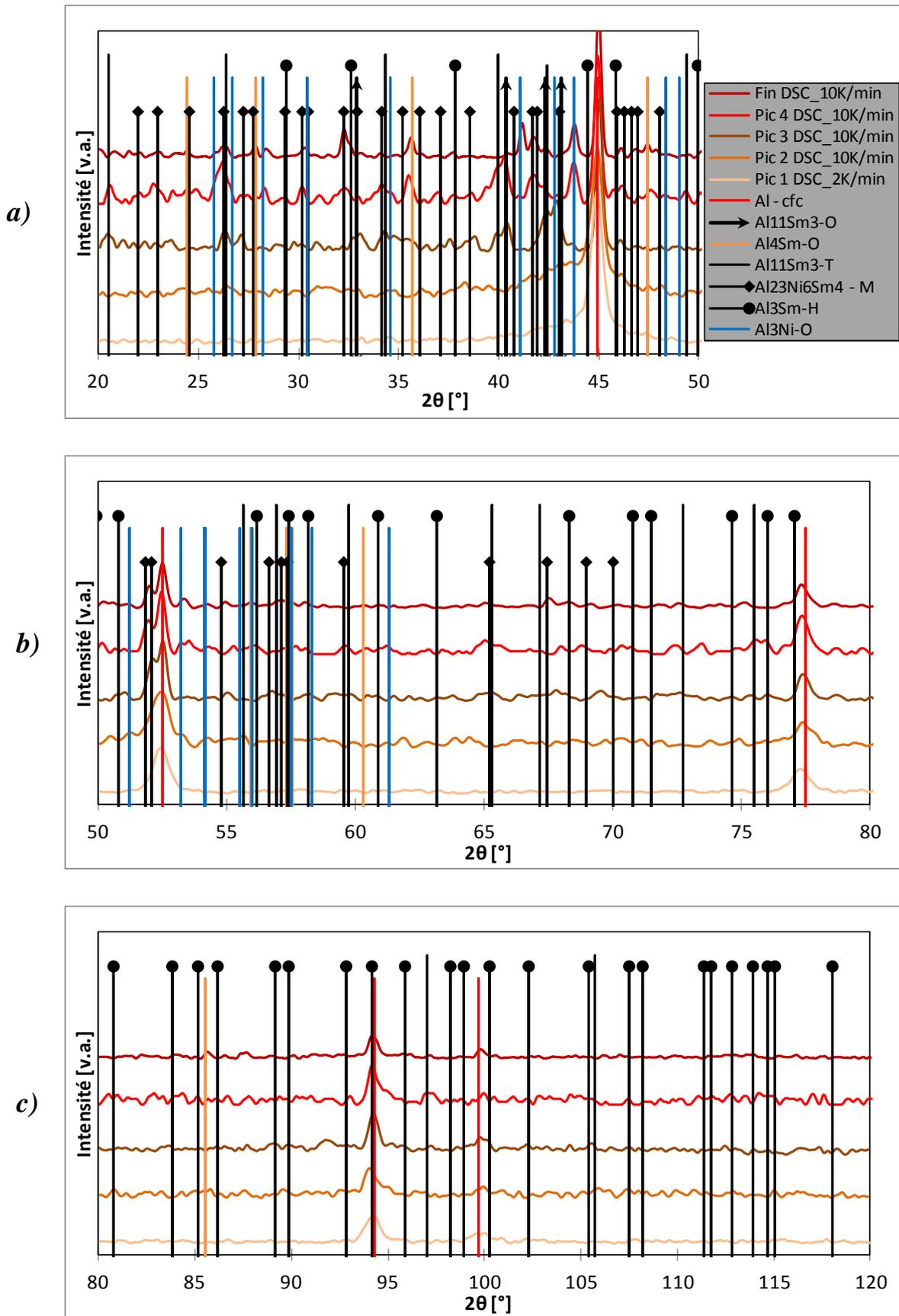


Figure III. 12 – Spectres de diffraction X de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ soumis à des traitements thermiques interrompus au niveau de chaque pic observé en DSC : a) 2θ compris entre 20 et 50°; b) 2θ compris entre 50 et 80° et c) 2θ compris entre 80 et 120°.

α. Pic 1 de DSC (Figure III. 4)

L'étirement préférentiel vers les températures élevées du premier pic exothermique engendré par la cristallisation primaire de l'aluminium est dû à la lenteur du rejet par diffusion du soluté Sm dans la matrice amorphe [100] qui engendre des gradients de concentration en Sm autour des nanocristaux [162]. Le samarium possède en effet un rayon atomique nettement plus important que ceux de l'aluminium et du nickel ($r_{Ni}=1,246\text{Å}$; $r_{Al}=1,432\text{Å}$; $r_{Sm}=1,802\text{Å}$ [164]).

L'interprétation des résultats de Rayons X (Figure III. 12) établit que le **premier pic de DSC** est dû à la **cristallisation primaire d'une solution solide à base d'aluminium**. A ce stade de chauffage (jusqu'à la température de 290°C à la vitesse de 2K/min) la transformation est partielle comme prouvé par MET (Figure III. 13). Le spectre de diffraction des Rayons X est constitué des pics de l'aluminium et du patatoïde caractéristique du verre métallique.

La diffraction des électrons vérifie la cristallisation primaire de l'aluminium (MET ; Figure III. 13). Comparé à l'état brut de trempe (Figure III. 9), la définition des anneaux de diffraction correspondant aux plans cristallins de l'aluminium a considérablement augmenté et des taches de diffraction synonymes d'un degré de cristallisation plus avancé sont apparues.

Les images en champ clair, et en champ sombre centré sur une tache de diffraction de l'aluminium, montrent une dispersion de nanocristaux de diamètre proche de 20nm dans une matrice amorphe (Figure III. 13). Cette dimension est proche de son estimation à partir de la formule de Williamson et Hall (20,4 nm) (V Figure III. 14 et Equation II. 8, page 70). Par ailleurs, le niveau important de la déformation de réseau (+ 0,22%) n'est pas incompatible avec la contraction au niveau des volumes cristallisés. Ceci montre qu'une fraction non négligeable des nanocristaux renferme des dislocations.

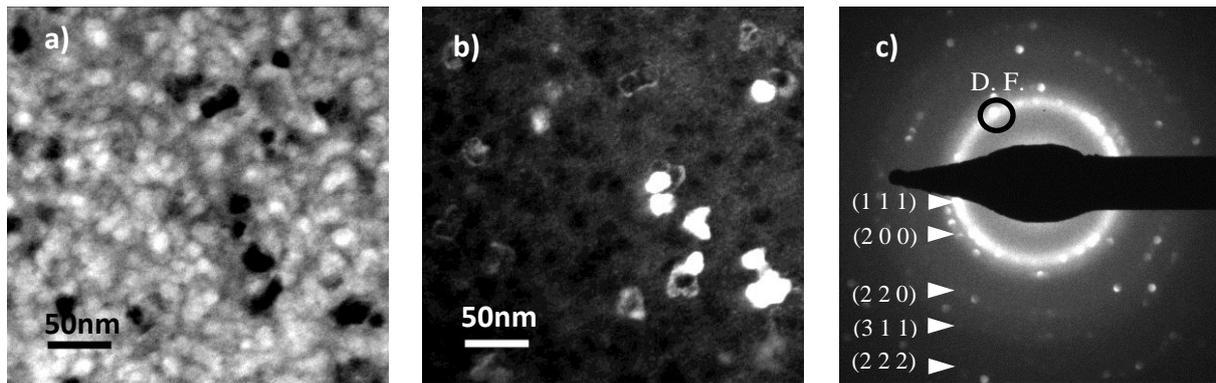


Figure III. 13 – Cristallisation primaire de l'aluminium dans le verre de composition $Al_{88}Ni_6Sm_6$, après chauffage jusqu'à $290^{\circ}C$ à la vitesse de $2K/min$: a) MET : image en champ clair ; b) MET : image en champ sombre centré sur la tâche repérée par le symbole D. F. dans la figure (c) ; c) diagramme de diffraction électronique.

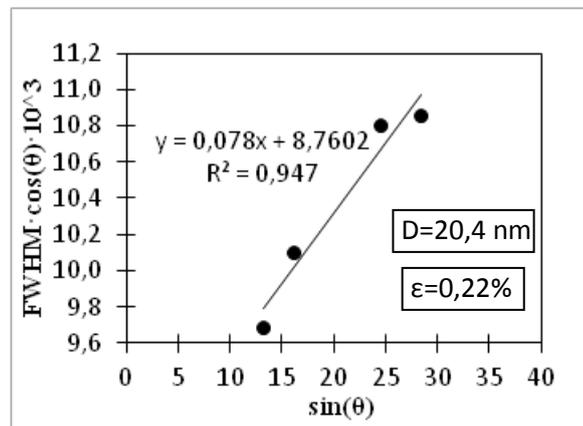


Figure III. 14 – Application de la méthode de Williamson & Hall (Equation II. 8) ([135]) après la cristallisation primaire (formation d'aluminium) du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$. Les paramètres des pics sont obtenus après ajustement et déconvolution des pics de diffraction de Rayons X avec la fonction de Lorentz (V. Annexe III. 4).

La cristallisation primaire de l'aluminium sous forme de nanocristaux est bien connue dans les verres métalliques de type Al-TM-RE (TM – métal de transition; RE - terre rare) (références rassemblées dans le Tableau III. 9, page 129). Par ailleurs, l'application de la loi de Végard (V. Annexe III. 3) aux mesures de paramètres cristallins par rayons X conduit à une concentration moyenne en Samarium comprise entre 0,1 et 0,6 at.% dans une solution solide binaire Al-Sm (ou au plus entre 1,1 et 1,6 at.% en présence de 6 at.% Ni en solution solide) dans les cristaux de α -primaire. Cette faible concentration en soluté est à rapprocher de la pureté absolue mesurée pour le cas d'alliages de compositions voisines [171].

Le Tableau III. 4 montre enfin que l'aire sous-tendue par le pic 1 de DSC est nettement supérieure dans l'alliage $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$ par rapport aux cas des deux autres compositions étudiées dans ce travail ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$ et $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$). Ce résultat suggère que la cristallisation primaire de l'aluminium est nettement défavorisée par une addition de Sm ou de Ni.

β. Pic 2 de DSC (Figure III. 4)

Le diffractogramme X (Figure III. 12) correspondant à la fin du pic 2 de DSC (chauffage jusqu'à 335°C) ne montre pas de changements importants par rapport au pic 1. On constate cependant une certaine augmentation de l'intensité de la base du pic de diffraction (1 1 1) de l'aluminium du côté des faibles angles. Les pics de la phase métastable **$\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ orthorhombique**, clairement identifiée après le 3^{ème} pic de DSC (Figure III. 12 : $20\text{-}375^\circ\text{C}$) semblent pouvoir contribuer à ce renforcement. Ses paramètres cristallins ($a=4,320\text{Å}$; $b=12,770\text{Å}$ et $c=10,078\text{Å}$) sont très proches de ceux trouvés dans la littérature ($a=4,33\text{Å}$; $b=12,81\text{Å}$ et $c=9,97\text{Å}$ [103]). Sa métastabilité annoncée dans la littérature [103][172] est par ailleurs vérifiée puisqu'elle se transforme pendant le 4^{ème} pic de DSC (voir §. Pic 4 de DSC). Selon certains auteurs elle se décompose en Al_3Sm hexagonale +Al [107][172]. Sur le diagramme binaire Al-Sm cette transformation se produit par refroidissement à toute température inférieure à 1060°C [172]. La symétrie orthorhombique, et non tétragonale, de la phase $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ est probablement due à l'efficacité de la trempe. Une augmentation de la vitesse de refroidissement favorise en effet la formation de phases Al_4Sm et ER (Tableau I. 5, page 55) de symétrie orthorhombique au sein d'une matrice amorphe dans des poudres de composition binaire élaborées par atomisation gazeuse [107].

Il est intéressant de remarquer que les intermétalliques ne sont pas identifiés à ce stade de cristallisation des alliages $\text{Al}_{88/90}\text{Ni}_x\text{Sm}_y$, dans la plupart des publications (Tableau III. 9). Dans le cas de l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$ deux phases Al_3Sm de symétries cubique et hexagonale, plus une phase métastable inconnue et la phase $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ de symétrie tétragonale ont toutefois été trouvées. Ces résultats ne se sont pas vérifiés avec des alliages de compositions voisines étudiés par d'autres techniques. L'étude par diffraction électronique (MET) de l'alliage $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{Sm}_5$, a encore conclu à la présence de la phase Al_3Sm de symétrie hexagonale cette fois accompagnée de Al_3Ni orthorhombique de morphologie allongée. L'existence de phase H1 (Tableau I. 5) a été rapportée pour l'alliage $\text{Al}_{90}\text{Sm}_{10}$.

L'influence de la composition des alliages sur les températures du pic 2 (Tableau III. 2, page 96) suggère que cette transformation consiste en la formation de composés intermétalliques riches en Sm. Les températures du pic sont similaires pour les alliages à teneur fixe en Sm ($Al_{88}Ni_6Sm_6$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$) alors qu'elles sont nettement inférieures pour l'alliage le plus riche en Sm ($Al_{88}Ni_4Sm_8$). La réaction 2 est donc nettement accélérée par une addition de Sm mais pratiquement insensible à une modification de la teneur en Ni. Une influence semblable de la composition sur la température du deuxième pic de DSC a été observée pour des alliages de mêmes compositions chauffés à la vitesse plus élevée de 40K/min [97]. En accord avec un mécanisme de réaction contrôlé par la diffusion, la température du pic est supérieure (336,6°C pour $Al_{88}Ni_6Sm_6$, 331,5°C pour $Al_{90}Ni_4Sm_6$ et 324°C pour $Al_{88}Ni_4Sm_8$) de 20°C en moyenne.

Les aires des pics de DSC des trois alliages, rassemblées dans le Tableau III. 4 ont été estimées conformément à la procédure développée dans l'Annexe III. 5. Les résultats sont encore compatibles avec la formation de particules intermétalliques enrichies en Sm pendant le 2^{ème} pic. L'aire de ce pic semble en effet relativement constante pour les alliages à teneur fixe en Sm ($Al_{88}Ni_6Sm_6$: 28,7±0,9 J/g et $Al_{90}Ni_4Sm_6$: 31±0,9 J/g) alors qu'elle augmente nettement avec la teneur en Sm, c'est-à-dire dans le cas de l'alliage $Al_{88}Ni_4Sm_8$ (48±1,4 J/g).

Tableau III. 4 – Comparaison entre l'aire des pics de DSC et les fractions surfaciques (%) couvertes par les différentes morphologies de composés intermétalliques dans les trois alliages Al-Ni-Sm chauffés jusqu'à 600°C à la vitesse de 10 K/min puis maintenus ou non une heure à 600°C.

| Echantillon | Traitement thermique | DSC | | | Micrographie | | Rayons X |
|-------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|---|--|
| | | ΔH_{p1} [J/g] | ΔH_{p2} [J/g] | ΔH_{p3} [J/g] | Fraction surfacique des plaquettes et des bâtonnets [%] | Fraction surfacique des particules sphériques [%] | Paramètre de maille de l'aluminium [Å] |
| $Al_{88}Ni_4Sm_8$ | sans maintien | 23,0 ± 0,7* | 48,0 ± 1,4* | 18,9 ± 0,6 | 4,6 | 39,3 | 4,0545 ± 0,0009 |
| $Al_{88}Ni_6Sm_6$ | sans maintien | 25,4 ± 0,8 | 28,7 ± 0,9 | 23,9 ± 0,7 | 12,9 | 16,3 | 4,0548 ± 0,0005 |
| $Al_{88}Ni_6Sm_6$ | avec maintien | - | - | - | 9,2 | 25,6 | 4,0544 ± 0,0001 |
| $Al_{90}Ni_4Sm_6$ | sans maintien | 41,4 ± 1,2 | 31,0 ± 0,9* | 30,0 ± 0,9* | 9,1 | 25,7 | 4,0542 ± 0,0007 |
| $Al_{90}Ni_4Sm_6$ | avec maintien | - | - | - | 5,1 | 23,8 | 4,0528 ± 0,0009 |

Note : * après séparation des pics conformément à la procédure présentée dans l'Annexe III. 5.

La formation de composés intermétalliques riches en Sm précédant celle de composés riches en Ni est aussi en accord avec les prévisions de simulations par dynamique moléculaire dans des alliages binaires à base d'aluminium [99]. Ces calculs établissent l'existence de clusters entre les atomes d'aluminium et de métaux de transition (TM) plus stables vis-vis de la cristallisation sous la forme de composés Al_xTM_y que les clusters entre les atomes d'aluminium et les terres rares (RE) sous la forme de composés Al_wRE_z .

γ . Pic 3 de DSC (Figure III. 4)

Après le troisième pic de DSC, les analyses par Rayons X (Figure III. 12) peuvent indiquer la coexistence de plusieurs phases : Al et $Al_{11}Sm_3$ de symétrie tétragonale et orthorhombique, $Al_{23}Ni_6Sm_4$ – monoclinique.

La comparaison avec les micrographies de MEB-FEG (Figure III. 10) indique la précipitation de plaquettes au cours de la troisième réaction. Cette morphologie est conforme à celle des particules de $Al_{23}Ni_6Sm_4$ monoclinique [101]. Il est encore intéressant de noter que les analyses par EDX des plaquettes de composé intermétallique contenues dans l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ chauffé jusqu'à 600°C, les révèlent constituées des éléments Al, Ni et Sm, avec un rapport de concentration Ni/Sm de 1,7 (V. Figure III. 17, page 118). Ce rapport est une nouvelle fois compatible avec le rapport de 1,5 propre à la phase $Al_{23}Ni_6Sm_4$.

L'examen du Tableau III. 9 (page 129) révèle que la présence de cette phase $Al_{23}Ni_6Sm_4$ de symétrie monoclinique n'a jamais été envisagée à ce stade de vieillissement dans des alliages de chimie identique ou voisine. Il n'en est pas de même des autres composés intermétalliques ici identifiés. La phase $Al_{11}Sm_3$ -orthorhombique n'a été identifiée que pour l'alliage $Al_{88}Ni_4Sm_8$. La phase $Al_{11}Sm_3$ de symétrie tétragonale a été observée pour les compositions $Al_{88}Ni_7Sm_6$, $Al_{88}Ni_4Sm_8$ et $Al_{89}Ni_6Sm_5$. Les conditions de formation de cette phase, souvent confondue avec Al_4Sm tétragonale, sont cependant méconnues. A la différence du cas présent, certains auteurs [107] [173] ont constaté la formation d'amas de phase $Al_{11}Sm_3$ tétragonale en cours de trempe ultra-rapide. Cette formation qui intervient à des températures hors du domaine d'équilibre [103][174], à des températures supérieures ou voisines du liquidus dans les alliages $Al_{89}Sm_{11}$ ou $Al_{90}Sm_{10}$, n'est pas encore comprise. Les résultats obtenus pour la composition $Al_{90}Sm_8Ni_2$ suggèrent toutefois que la présence de Ni

supprimerait la formation de $Al_{11}Sm_3$ tétragonale pendant la trempe en favorisant la formation de la phase cubique M2 [175] (M2 : Tableau I. 5, page 55).

Compte tenu de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction X (Figure III. 12) le pic 3 semble devoir être attribué à la **croissance des phases $Al_{11}Sm_3$ orthorhombique et $Al_{23}Ni_6Sm_4$ – monoclinique** de même qu'à la **décomposition de la phase $Al_{11}Sm_3$ orthorhombique au profit de la symétrie tétragonale.**

En accord avec la nature des phases incriminées au niveau du pic 3, la teneur nominale en samarium des alliages exerce une influence déterminante sur la cinétique des transformations. Le Tableau III. 5 montre que la température du 3^{ème} pic de DSC augmente avec la teneur en Ni ou en Sm, avec une action très prédominante du Sm. Le remplacement de 2 at.% d'aluminium par 2 at.% de nickel (soit le passage de la composition d'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à $Al_{88}Ni_6Sm_6$) augmente la température du pic de 1,7% (soit de 10,8°C), alors que le remplacement de 2 at % de Sm par 2 at % de Ni (passage de $Al_{88}Ni_4Sm_8$ à $Al_{88}Ni_6Sm_6$) diminue la température du pic de 2% (12,8°C). La substitution de 2% d'aluminium par 2% de samarium (passage de $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à $Al_{88}Ni_4Sm_8$), conduit à une augmentation de la température du pic de 3,8% (23,6°C). Une corrélation identique peut être effectuée à partir des résultats de Gitch et al. [97] obtenus avec des alliages de même composition chauffés avec une vitesse supérieure (40K/min). Ces corrélations sont toutefois critiquables compte tenu de notre méconnaissance de la quantité de soluté (Sm et Ni) en solution solide au niveau du troisième pic.

Tableau III. 5 – Evolution des températures de pics avec la teneur en solutés (vitesse de montée en température = 10K/min).

| | $Al_{90}Ni_4Sm_6 \rightarrow Al_{88}Ni_6Sm_6$ (soit: Al↓ et Ni↑) | $Al_{90}Ni_4Sm_6 \rightarrow Al_{88}Ni_4Sm_8$ (soit: Al↓ et Sm↑) | $Al_{88}Ni_4Sm_8 \rightarrow Al_{88}Ni_6Sm_6$ (soit: Sm↓ et Ni↑) |
|-------------|---|---|---|
| Pic1 | $T_o \uparrow + 32,8 \text{ °C}$ (7, 6%) | $T_o \uparrow + 80,2 \text{ °C}$ (18, 7%) | $T_o \downarrow - 47,4 \text{ °C}$ (9, 3%) |
| | $T_p \uparrow + 24,3 \text{ °C}$ (5, 3%) | $T_p \uparrow + 64,6 \text{ °C}$ (14, 1%) | $T_p \downarrow - 40,3 \text{ °C}$ (7, 7%) |
| Pic2 | $T_o \uparrow + 0,8 \text{ °C}$ (0, 1%) | $T_o \downarrow - 37,4 \text{ °C}$ (6, 3%) | $T_o \uparrow + 38,2 \text{ °C}$ (6, 9%) |
| | $T_p \downarrow - 0,3 \text{ °C}$ (0, 1%) | $T_p \downarrow - 15,9 \text{ °C}$ (2, 7%) Surement | $T_p \uparrow + 15,6 \text{ °C}$ (2, 7%) Surement |
| Pic3 | $T_o \uparrow + 9,3 \text{ °C}$ (1, 5%) | $T_o \uparrow + 16,6 \text{ °C}$ (2, 7%) | $T_o \downarrow - 7,3 \text{ °C}$ (1, 2%) |
| | $T_p \uparrow + 10,8 \text{ °C}$ (1, 7%) | $T_p \uparrow + 23,6 \text{ °C}$ (3, 8%) | $T_p \downarrow - 12,8 \text{ °C}$ (2, 0%) |
| Pic4 | $T_o \downarrow - 18,9 \text{ °C}$ (2, 8%) | $T_o \downarrow - 19,2 \text{ °C}$ (2, 8%) | $T_o \downarrow - -, - \text{ °C}$ (-, -%) |
| | $T_p \downarrow - 41,4 \text{ °C}$ (5, 7%) | $T_p \downarrow - 40,1 \text{ °C}$ (5, 6%) | $T_p \downarrow - 1,3 \text{ °C}$ (0, 2%) Difficile à estimer |

δ. Pic 4 de DSC (Figure III. 4)

La diffraction X montre que suite au pic 4, les phases **Al**, **Al₁₁Sm₃ – tétragonale** et **Al₂₃Ni₆Sm₄ – monoclinique** subsistent. L'intensité des pics de diffraction, et donc la quantité de phase Al₂₃Ni₆Sm₄, a cependant augmenté de façon très sensible. Le composé **Al₃Ni orthorhombique** s'est formé. La phase Al₁₁Sm₃ orthorhombique semble avoir disparu au profit des composés Al₁₁Sm₃ tétragonal et **Al₄Sm orthorhombique** (Figure III. 12).

Au vu de son caractère métastable [172], la formation de la phase Al₄Sm orthorhombique peut sembler curieuse. En accord avec le présent résultat, il convient cependant de remarquer qu'elle a aussi été identifiée à des températures proches de celles du 4^{ème} pic dans un alliage Al₉₀Sm₁₀ [176].

En accord avec la précipitation du Sm et malgré la consommation du Nickel en solution solide, le paramètre de maille de l'aluminium a sensiblement diminué (Tableau III. 3). Cette évolution est parfaitement compatible avec la grande faiblesse de la solubilité d'équilibre du Sm ou du Ni à température ambiante [101] [164]. Elle vaut par exemple 0,1% at. pour le Ni.

Concernant la température du 4^{ème} pic (Tableau III. 5), on constate que conformément à la formation de composés riches en Sm et /ou en Ni, elle diminue avec une augmentation de la teneur nominale en Ni et en Sm des alliages. Ce type de corrélation avec la composition moyenne des alliages est toutefois soumis à caution puisque c'est la composition réelle de la solution solide qui influe en toute rigueur.

ε. Température maximale de chauffe en DSC (600°C)

La montée en température décompose la phase Al₁₁Sm₃ tétragonale. Les phases **Al**, **Al₂₃Ni₆Sm₄ monoclinique**, **Al₃Ni orthorhombique** et **Al₄Sm orthorhombique** persistent. Ce résultat qui s'accorderait avec une transformation invariante dans les conditions d'équilibre peut paraître étonnant. Cet état hors d'équilibre diffère de l'équilibre isotherme à 500°C (Annexe III. 6) qui s'établit entre les phases Al, Al₃Sm hexagonale et Al₂₃Ni₆Sm₄ monoclinique. Il est toutefois intéressant de remarquer que la phase Al₁₁Sm₃ tétragonale obtenue après solidification rapide par atomisation gazeuse se transforme par traitement thermique de 24h à 600°C en un mélange Al + Al₄Sm orthorhombique + Al₃Sm hexagonale, la phase Al₄Sm orthorhombique étant prédominante [107]. Ces résultats se rapprochent de nos

observations. Dans le cas présent, le composé Al_4Sm orthorhombique possède les paramètres de maille : $a=4,449 \text{ \AA}$; $b=6,455 \text{ \AA}$ et $c= 13,660 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec les données de la littérature (Tableau I. 5 (page 55) : $a = 4,44$; $b = 6,38$; $c = 13,62$ [107]).

La présente identification de phases reste cependant soumise à caution dans la mesure où quelques rares pics de diffraction restent non attribués. Cette remarque pourrait suggérer l'existence d'une phase de cristallographie inconnue par ailleurs susceptible de réduire le nombre de composés en présence.

Suite à une montée en température jusqu'à 600°C à la vitesse de $10\text{K}/\text{min}$ (Figure III. 15), les analyses par diffractométrie X ne décèlent pas de changements notables entre la nature des phases contenues dans les trois alliages. Ce résultat s'accorde avec les micrographies MEB-FEG qui montrent les mêmes morphologies d'intermétalliques sous forme de plaquettes, de bâtonnets cylindriques et de sphères dans les trois alliages.

Pour les trois alliages, la taille des intermétalliques arrondis est relativement constante à la vitesse de chauffe de $10 \text{ K}/\text{min}$ (Tableau III. 6), alors que leur fraction surfacique, estimée par MEB-FEG, est nettement plus importante dans le cas de l'alliage le plus riche en Sm ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$). Elle vaut en effet $39,3\%$ contre $16,3\%$ et $25,7\%$ dans les cas respectifs des alliages $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ et $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$. En accord avec ce résultat, l'analyse EDX (Figure III. 17) montre que ces intermétalliques sont des composés binaires Al-Sm. L'addition de $2 \text{ at.}\%$ de Ni diminue significativement leur taux de germination, i.e. la force motrice de précipitation, compte tenu des dimensions très proches des particules arrondies dans les alliages $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$ et $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ alors que leur fraction surfacique chute de 25 à 16% . Dans le cas de l'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$, la comparaison des résultats obtenus à diverses vitesses de chauffe (de $0,5$ à $50\text{K}/\text{min}$) montre une croissance des particules à la plus faible vitesse de chauffe. Cette observation résulte de l'importance de la durée de la chauffe qui est propice à la croissance par diffusion à haute température. Le résultat concerne toutes les particules indépendamment de leur morphologie, et donc de leur composition chimique (Tableau III. 6). De ce dernier point de vue, les analyses EDX de la Figure III. 17 suggèrent que les plaquettes sont des intermétalliques $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Sm}_4$. La promotion de l'étape de croissance par diffusion induite par la diminution de la vitesse de chauffe s'accorde bien avec la réduction de l'asymétrie des pics de DSC (Annexe III. 7).

Tableau III. 6 – Taille et fraction surfacique des intermétalliques dans les alliages complètement cristallisés.

| X | Arrondis | | Plaquettes + Bâtonnets | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | Taille [μm] | Fraction surfactive [%] | Taille | | Fraction surfactive [%] |
| | | | Petit axe [μm] | Grande axe [μm] | |
| <i>Al₈₈Ni₆Sm₆_0,5K/min</i> | 0,98 $\pm 0,25$ | 14,6 | 0,32 $\pm 0,13$ | 2,04 $\pm 1,53$ | 11,5 |
| <i>Al₈₈Ni₆Sm₆_10K/min</i> | 0,50 $\pm 0,13$ | 16,3 | 0,10 $\pm 0,03$ | 0,67 $\pm 0,27$ | 12,9 |
| <i>Al₈₈Ni₆Sm₆_10K/min maintien 1h</i> | 1,03 $\pm 0,31$ | 25,6 | 0,35 $\pm 0,12$ | 1,67 $\pm 0,77$ | 9,2 |
| <i>Al₈₈Ni₆Sm₆_50K/min</i> | 0,51 $\pm 0,13$ | 12,0 | 0,12 $\pm 0,03$ | 0,89 $\pm 0,41$ | 15,8 |
| <i>Al₉₀Ni₄Sm₆_10K/min</i> | 0,50 $\pm 0,12$ | 25,7 | 0,11 $\pm 0,03$ | 0,45 $\pm 0,19$ | 9,1 |
| <i>Al₉₀Ni₄Sm₆_10K/min maintien 1h</i> | 0,95 $\pm 0,28$ | 23,8 | 0,21 $\pm 0,16$ | 1,71 $\pm 1,57$ | 5,1 |
| <i>Al₈₈Ni₄Sm₈_10K/min</i> | 0,59 $\pm 0,16$ | 39,3 | 0,12 $\pm 0,03$ | 0,52 $\pm 0,22$ | 4,6 |

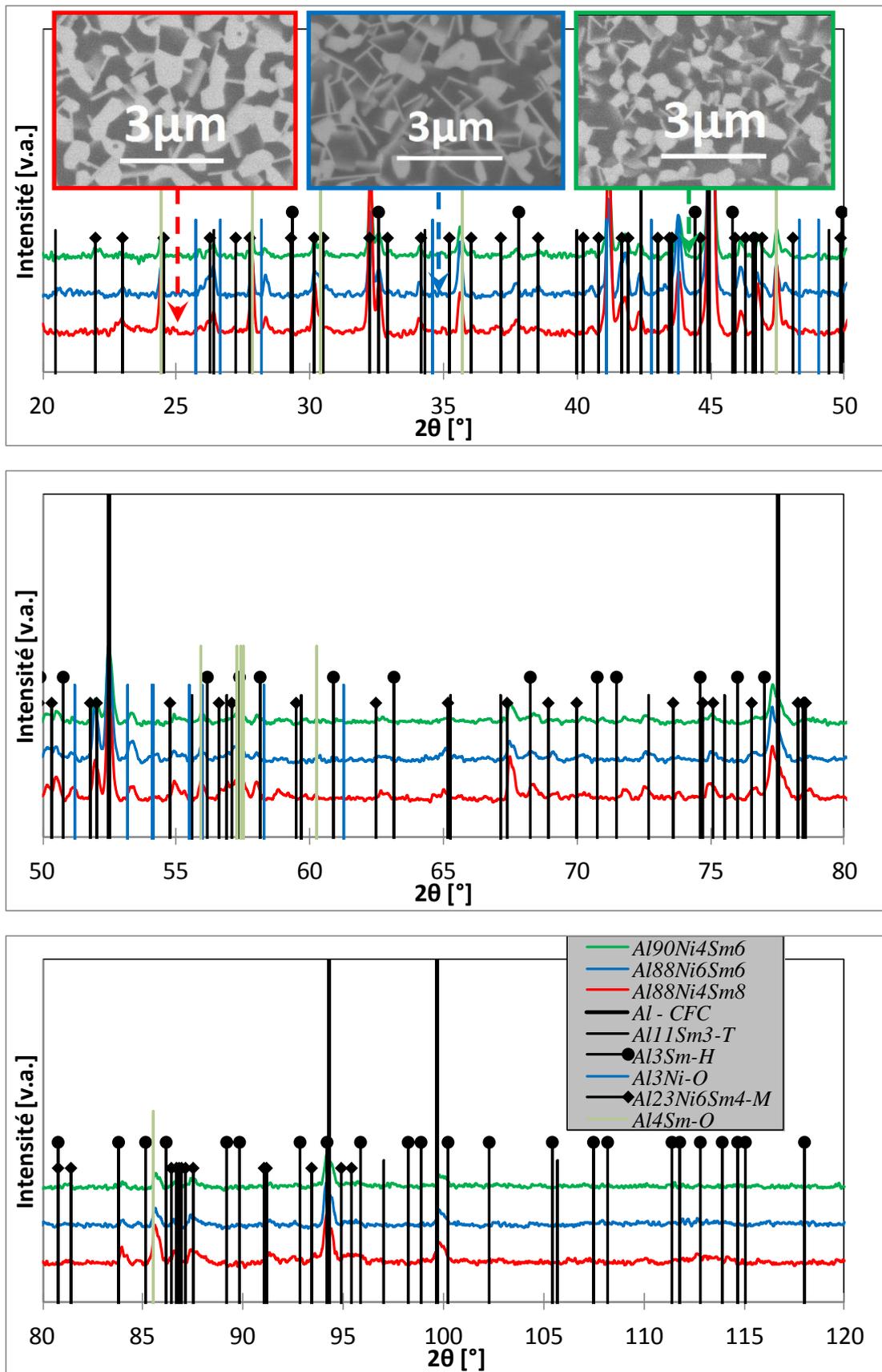


Figure III. 15 – Diffractogrammes X et microstructure des différents alliages cristallisés par chauffage à la vitesse de 10K/min entre 20 et 600°C: $2\theta=20-50^\circ$ (a); $2\theta=50-80^\circ$ (b) et (c) $2\theta=80-120^\circ$.

ζ. Chauffage jusqu'à 600°C suivi d'un maintien de 1 heure à cette température

Ce traitement conduit à l'un des deux états métallurgiques des alliages $Al_{88}Ni_6Sm_6$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$ introduits comme renfort afin d'élaborer des matériaux multicouches. Le maintien de une heure a été employé afin de diminuer le rapport des limites d'élasticité (V. §V.1).

La comparaison des diffractogrammes X (Figure III. 16) avant et après le maintien isotherme ne montre **pas de changements importants concernant la nature des phases contenues** dans les deux alliages.

La croissance des intermétalliques au cours du maintien isotherme (V. Tableau III. 6) autorise par ailleurs leur analyse EDX (Figure III. 17) puisque leur dimension atteint celle de la poire d'analyse ($\approx 1\mu m$). Conformément à la composition plus riche en Ni de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ l'épaisseur des plaquettes et bâtonnets, enrichis en Ni, augmente d'environ 3 fois alors que pour l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ le changement est moins prononcé. L'interprétation de la nature des mécanismes des réactions de précipitation engendrées par le maintien de 1 heure est délicate. Il convient en particulier d'insister sur la limite de fiabilité de l'appréciation des quantités de particules de morphologie non sphéroïdales à partir de la seule mesure de leurs fractions surfaciques. Dans le cas de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$, *la diminution apparente de la fraction surfacique des particules allongées* jointe à l'augmentation marquée, de 16 à 25%, de la quantité de particules sphéroïdales plaide en faveur d'un stade de maturation des plaquettes combiné à leur dissolution au profit des particules sphéroïdales (V. Tableau III. 6). Cette interprétation peut toutefois prêter à caution compte tenu de la valeur souvent nettement beaucoup plus importante d'une force motrice de précipitation proprement dite comparée à une force motrice de maturation (excédent d'énergie d'interface). Le Tableau III. 6 établit par ailleurs que le maintien à 600°C augmente la fraction surfacique des particules sphéroïdales, riches en Sm, contenues dans l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ alors qu'il n'a que peu de retentissement dans l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$. Le Tableau III. 6 montre encore que la croissance des particules sphéroïdales est identique dans les deux alliages. Cette dernière observation vérifie que le nickel ralentit la germination des particules arrondies riches en Sm.

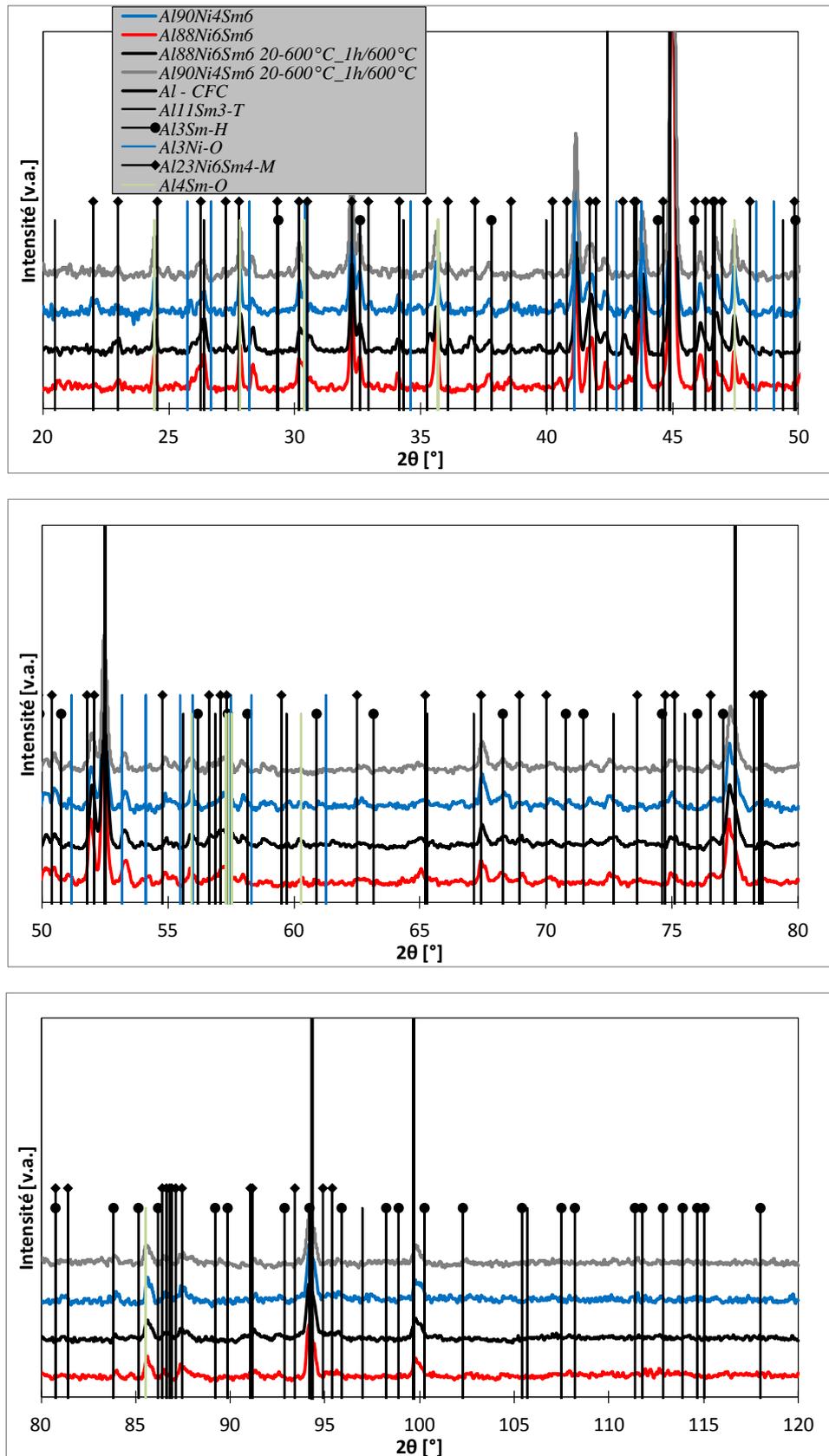
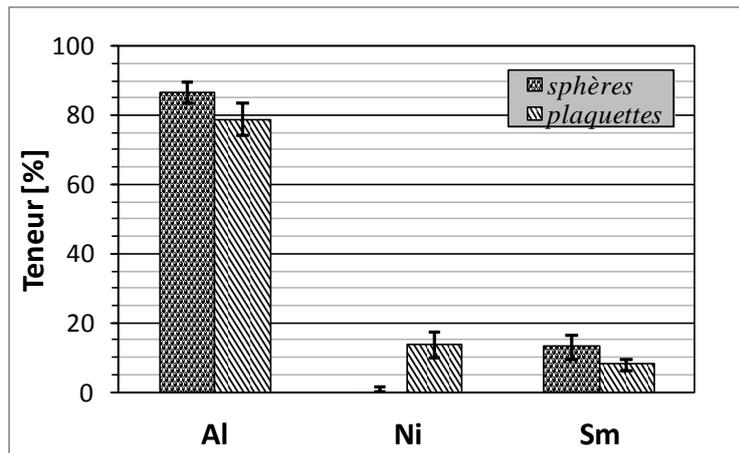


Figure III. 16 – Rayons X, comparaison des alliages $Al_{88}Ni_6Sm_6$ et $Al_{90}Ni_4Sm_6$, influence du maintien de une heure à $600^\circ C$: a) 2θ compris entre 20 et 50° ; b) 2θ compris entre 50 et 80° et c) 2θ compris entre 80 et 120° .



| | Al [at. %] | Ni [at. %] | Sm [at. %] |
|------------|------------|------------|------------|
| plaquettes | 78,7 ± 4,6 | 13,6 ± 3,9 | 7,8 ± 1,8 |
| sphères | 86,5 ± 2,9 | 0,6 ± 0,6 | 12,9 ± 3,4 |

Figure III. 17 – Analyse chimique par EDX (teneur en at. %) de l’alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ chauffé à 10K/min puis maintenu 1h à 600°C (moyenne de 15 valeurs). La dimension de la poire d’analyse en EDX ne permet pas d’analyser la composition chimique des bâtonnets cylindriques (voir chapitre II).

η. Energies d'activation apparente

Les énergies d'activation apparentes (E_a) des réactions rencontrées au cours de la chauffe du verre métallique ont été estimées par application de l'équation de Kissinger aux températures de pic (T_{pic}) et de début (T_{onset}) de chaque transformation. Par comparaison aux données de la littérature, cette forme d'exploitation des résultats mérite d'être considérée afin de confirmer ou d'infirmer notre interprétation précédente de la nature des transformations responsables de chaque pic de DSC.

En écriture conventionnelle, la vitesse d'une réaction dépend de la température par l'intermédiaire d'une énergie d'activation conformément à la loi d'Arrhenius (Equation III. 8). Une augmentation de l'énergie d'activation correspond à une diminution de la vitesse de réaction. La dépendance de la vitesse de réaction en fonction de l'énergie d'activation n'est pas absolue car le facteur de fréquence intervient également.

La méthode de Kissinger est souvent utilisée en calorimétrie différentielle. Elle permet d'obtenir des valeurs d'énergie d'activation en utilisant seulement les températures de pic ou de début de transformation mesurées à différentes vitesses de chauffe.

La loi de Kissinger [177][178] a été obtenue sur la base de la séparation des variables temps (t) et température (T) dans l'expression de la vitesse de réaction :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha(t)) \quad \text{Equation III. 5}$$

avec :

$\alpha(t)$ – fraction transformée à l'instant « t ».

$f(\alpha(t))$ - fonction dépendant du degré de transformation « α ». α est supposée constante pour les températures de pic ou de début de la réaction. La fonction $f(\alpha(t))$ traduit la compétition entre les différents germes au cours de leur croissance et elle peut prendre différents formes [179]. Dans le document original [177] $f(\alpha(t))$ a été définie comme suit⁵:

⁵ D'autres méthodes, appelées « model free methods », et qui ne font aucune hypothèse sur la fonction $f(\alpha(t))$, sont de plus en plus utilisées pour déterminer les énergies apparentes d'activation [180]. L'utilisation de l'équation de Kissinger reste cependant utile, au moins à des fins de comparaison, étant donnée l'utilisation préférentielle de cette méthode dans la littérature.

$$f(\alpha(t)) = (1 - \alpha(t))^n \quad \text{Equation III. 6}$$

n – l'exposant supposé constant ;

$k(T) - [s^{-1}]$ est la constante de vitesse de la réaction. Elle est décrite par une équation d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 7}$$

où :

A – le facteur de fréquence $[s^{-1}]$;

E_a – l'énergie d'activation apparente $[J \cdot mol^{-1}]$;

R – la constante des gaz parfaits, 8,314 $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$;

T – la température $[K]$.

En introduisant les équations **III.6** et **III.7** dans l'équation **III.5**, celle-ci devient :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = (1 - \alpha(t))^n A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 8}$$

Pour les températures des pics ($T=T_p$), la dérivée de la vitesse de la réaction est égale à zéro (accélération nulle) :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha(t)}{dt} \right) = 0 \quad \text{Equation III. 9}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha(t)}{dt} \right) = n(1 - \alpha(t))^{n-1} \frac{d\alpha(t)}{dt} A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) - (1 - \alpha(t))^n \frac{AE_a}{RT_p^2} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \frac{dT}{dt} = 0$$

$$\text{Equation III. 10}$$

Comme spécifié au préalable, la fraction transformée à la température du pic est supposée constante (isoconversional method) quelle que soit la vitesse de chauffe [177].

En réduisant les termes, en remplaçant dans l'équation précédente le $\frac{d\alpha(t)}{dt}$ par son expression (Equation III. 8) et en posant $\frac{dT}{dt} = \beta$, où β représente la vitesse de chauffe, l'Equation III. 10 devient :

$$n(1 - \alpha(t))^{n-1} A e^{-\frac{E_a}{RT_p}} = \frac{E_a}{RT_p^2} \beta \quad \text{Equation III. 11}$$

Cette equation **III.11** peut s'écrire encore :

$$\frac{E_a}{nAR(1-\alpha(t))^{n-1}} \exp(E_a/RT_p) = \frac{T_p^2}{\beta} \quad \text{Equation III. 12}$$

Cette dernière écriture est connue sous le nom d'**équation de Kissinger**.

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{RAn(1-\alpha(t))^{n-1}}\right) + \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{Equation III. 13}$$

La valeur de l'énergie d'activation apparente pour une transformation de phases est déduite de la pente de la droite $\ln \frac{T_p^2}{\beta} = f\left(\frac{1}{T_p}\right)$. Elle augmente avec la stabilité du matériau et est souvent calculée aux températures de début ou de pic de transformation pour lesquelles la fraction transformée est soit réellement, soit supposée, identique.

Dans la plupart des publications le terme $An(1-\alpha(t))^{n-1}$ est noté k ou k_0 . En calculant l'énergie d'activation apparente, il est supposé que les termes A et n sont des constantes au cours de la réaction et également en fonction de la température et de la vitesse de chauffe. On rappelle encore que la fraction transformée correspondant à la température du pic ou du début de transformation est indépendante de la vitesse de chauffe. Ces approximations ne sont pas forcément applicables au cas des verres métalliques, où la variation du volume libre dans le matériau non transformé (enrichissement en soluté) peut modifier les paramètres A et n au cours de la réaction. De plus dans le cas considéré, la fraction transformée $\alpha(t)$ peut changer avec la vitesse de chauffe puisqu'elle dépend des paramètres cinétiques A et n . Malgré ces approximations des tendances linéaires sont obtenues pour le verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$. (Voir Figure III. 18, page 124). Ces constructions conduisent aux valeurs d'énergie d'activation apparente consignées dans l'Annexe III. 2.

L'énergie d'activation calculée est qualifiée d'apparente car à l'image de l'énergie d'activation issue de la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) elle intègre plusieurs phénomènes physiques. De façon plus générale, les cinétiques des transformations de phases sont en effet souvent décrites par une relation JMAK. Dans le cadre de cette dernière approche, l'énergie d'activation apparente « E_a » dépend explicitement des énergies d'activation pour la germination « E_g » et pour la diffusion « E_d » conformément à l'Equation III. 14 [181] :

$$E_a = \frac{(n - 1)E_d + E_g}{n} \quad \text{Equation III. 14}$$

Dans cette expression n est l'exposant de la relation JMAK (différent de « n » de la relation de Kissinger [182]). Il est égal à « d/m » en cas de saturation de la germination ou à « $d/m+1$ » en cas de germination continue. « d » représente la dimension de l'espace (1, 2 ou 3 dimension(s)) et « m » est le paramètre qui qualifie le mécanisme de la réaction. Il vaut 1 pour une réaction contrôlée par l'interface et 2 pour une réaction contrôlée par la diffusion.

L'Annexe III. 8 compare les présents résultats à ceux rapportés dans la littérature pour différents alliages de compositions identiques ou voisines aux nôtres. La comparaison entre les valeurs de l'énergie d'activation apparente des réactions de cristallisation avec les données de la littérature est relativement délicate car E_a dépend de l'efficacité de la trempe qui conditionne la compacité et l'arrangement des atomes dans la phase vitreuse [183]. Les estimations de l'énergie d'activation apparente de la cristallisation primaire varient ainsi du simple au double entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres auteurs pour un alliage de même composition nominale fabriqué par le même procédé, à savoir : 318 ± 19 kJ/mol (à la température de début de cristallisation et de pic) [97] ou 250 ± 12 kJ/mol (à la température du pic) [163] contre 173 ± 5 kJ/mol (à la température du pic) et 160 ± 5 kJ/mol (à la température de début de cristallisation) dans la présente étude (Annexe III. 8). Une énergie apparente plus faible peut signifier une accélération de la réaction associée à un volume libre plus important.

Le Tableau III. 7 indique que la fraction cristallisée à la température du pic diminue légèrement avec la vitesse de chauffe sur l'intervalle [0,5-50K/min]. La différence atteint 13% entre 2 et 50 K/min. L'énergie d'activation apparente diminue continûment de 163 kJ/mol à 125 kJ/mol avec la fraction transformée qui augmente de 0,1 à 0,9 (Figure III. 18). Dans l'équation de Kissinger, l'évolution très probable de l'exposant « n », ou du facteur de fréquence avec la fraction transformée et la température jette un doute sur toute interprétation de l'énergie d'activation apparente. Il paraît cependant logique de supposer que la fréquence de germination diminue dans le temps pour laisser place à la croissance contrôlée par diffusion. La diminution de l'énergie d'activation apparente peut aussi être expliquée par une augmentation du volume libre dans l'amorphe résiduel lors de la cristallisation primaire. Cette évolution est a priori difficile à prédire car elle dépend de plusieurs facteurs contradictoires. Le volume libre de la phase cristalline étant plus faible que celui de l'état amorphe, il est « transféré » dans la phase amorphe résiduelle en cours de cristallisation [78]. La densité du

composant amorphe résiduel devrait donc diminuer. Dans le même temps, l'intervention de la transition vitreuse en simultanéité avec la cristallisation va cependant réduire le volume libre [78]. Le rejet des atomes de nickel et de samarium de rayons atomiques respectivement faible et élevé intervient aussi dans l'évolution du volume libre avec le degré d'avancement de la cristallisation primaire. Il est par conséquent difficile de prédire une évolution du volume libre dans l'amorphe résiduel avec la fraction cristallisée.

L'existence de gradients de concentration en terre rare autour des cristaux primaires tendrait au contraire à augmenter l'énergie d'activation apparente puisqu'ils ralentissent la diffusion de l'aluminium. Ces gradients ont été mis en évidence au moyen d'une sonde atomique tridimensionnelle dans la référence [162] qui traite du cas de l'alliage $Al_{88}Ni_7Sm_4Cu_1$. Un enrichissement en soluté dans la matrice amorphe et au voisinage des cristaux primaires a par ailleurs été détecté par EDX dans un alliage $Al_{90}Sm_{10}$ [107].

Le dégagement de chaleur mesuré pour la cristallisation primaire à différentes vitesses de chauffe montre une diminution de la fraction transformée à la température du pic avec la vitesse de chauffe (Tableau III. 7). Ceci est conforme avec un phénomène contrôlé par l'étape de germination.

Tableau III. 7– Fractions transformées à la température des pics pour l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$.

| Vitesse de chauffe [K/min] | Aires totale des pics [J/g] | Aire à la température du pic [J/g] | Fraction transformée (F.T.) | Différence en taux [%] | Temp. du pic [°C] |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|
| 0,5 | $-15,8 \pm 0,5$ | * | ** | - | - |
| 2 | $-19,5 \pm 0,6$ | $-7,5 \pm 0,2$ | 0,339 | 0 | 193,5 |
| 10 | $-25,4 \pm 0,8$ | $-9,3 \pm 0,3$ | 0,328 | 3 | 209,3 |
| 50 | $-22,9 \pm 0,7$ | $-7,6 \pm 0,2$ | 0,294 | 13 | 231,1 |

* A la vitesse de 0,5K/min, la mauvaise définition de la ligne de base, visible dans l'Annexe III. 1, confère une grande incertitude à l'estimation de l'aire sous-tendue à la température du pic.

** La différence de taux de transformation (D.T.T.) est calculée en référence à la vitesse de 2K/min. A la vitesse X, elle est donnée par la relation : $D.T.T. (X) = 100 \cdot [F.T.(2) - F.T.(X) / F.T.(2)]$.

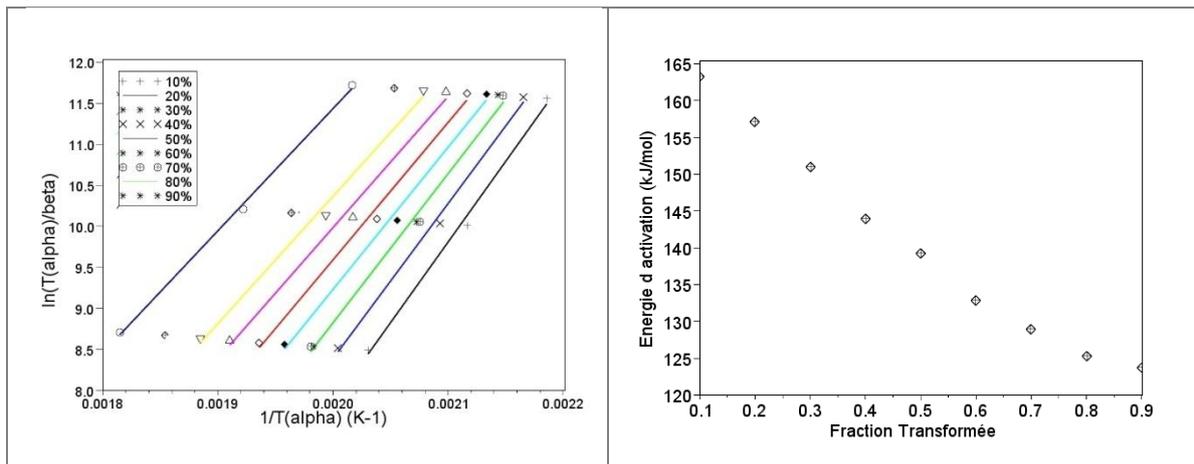


Figure III. 18 – Calcul des énergies d'activation apparentes pour la cristallisation primaire dans l'alliage amorphe $Al_{88}Ni_6Sm_6$: a) représentation graphique de type « Kissinger » ; b) Evolution de l'énergie apparente d'activation avec la fraction transformée.

Les présentes valeurs des énergies apparentes d'activation (Kissinger) du deuxième pic sont très proches de celles trouvées dans la littérature pour des alliages de compositions voisines. Ainsi, pour l'alliage $Al_{89}Ni_6Sm_5$, l'estimation déduite de la température de début de réaction (305 ± 8 kJ/mol) [123] est assimilable aux 291 ± 8 kJ/mol (T_{onset}) de notre étude. La valeur calculée à partir de la température de pic semble par contre un peu supérieure (332 kJ/mol) pour l'alliage $Al_{87}Ni_7Sm_6$ [100] comparée aux 308 ± 9 kJ/mol de la présente étude. Ces comparaisons peuvent suggérer une légère diminution de l'énergie d'activation et donc une faible accélération de la seconde transformation par augmentation de la teneur en Sm, ou par diminution de la teneur en Ni. Cette corrélation est a priori compatible avec les résultats de diffraction X selon lesquels le pic 2 correspondrait à la formation d'un composé intermétallique riche en Sm. Cette conclusion tend à être accréditée par l'énergie d'activation la plus importante enregistrée pour le pic 2 de DSC. De plus, quelle que soit la composition des alliages considérés dans l'Annexe III. 8, l'énergie d'activation la plus importante est enregistrée pour le pic 2 de DSC. Ceci semble prouver l'implication du samarium évoquée dans la section « β . Pic 2 de DSC ». La valeur élevée de l'énergie d'activation résulterait de l'effet ralentissant du samarium, de fort rayon atomique, sur la cinétique de diffusion.

La troisième transformation se caractérise également par des énergies d'activation apparentes très proches pour les alliages $Al_{88}Ni_6Sm_6$ (présent travail) et $Al_{87}Ni_7Sm_6$ [100], à savoir respectivement : 222 ± 7 kJ/mol (T_p) et ~ 220 kJ/mol (T_p). Il en est de même des énergies d'activation de 228 ± 3 kJ/mol et de 249 ± 7 kJ/mol qui sont calculées au moyen de la température de début de transformation (T_{onset}) pour les alliages $Al_{89}Ni_6Sm_5$ [123] et

$\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ (présent travail), respectivement. Ces valeurs très proches des énergies d'activation traduisent des degrés de cristallisation voisins dans ces divers alliages. L'addition de samarium semble donc pouvoir ralentir la réaction.

La quatrième transformation se signale par une énergie d'activation apparente plus élevée que la seule valeur rapportée dans la littérature pour un alliage un peu plus pauvre en samarium (V. Annexe III. 8). Cette comparaison est toutefois délicate compte tenu de la différence de nature des composés formés (V. Tableau III. 9, page 129) et d'autant plus qu'elle semble contredire la diminution des températures de début du pic 4 avec une augmentation de la teneur nominale en nickel ou en samarium (Tableau III. 5, page 111).

La forme du pic de DSC a été dérivée de l'équation de Kissinger (V. Annexe III. 9). Le modèle a été appliqué au cas du verre métallique $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ pour trois vitesses de chauffe différentes (2, 10 et 50K/min). Les énergies d'activation (E_a), le facteur de fréquence (A), et l'exposant « n » ont été modifiés afin de tenter d'approcher la forme des pics expérimentaux (Figure III. 19). L'éventail des valeurs de E_a correspond aux résultats de la Figure III. 18. Afin de respecter la valeur expérimentale de la température de début de réaction, chaque valeur de E_a implique une valeur du facteur de fréquence. La valeur de n (>1), joue sur la morphologie du pic. Elle a été choisie de façon à approcher au mieux de la forme réelle du pic.

La Figure III. 19 présente l'écart le plus faible observé entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle. Le manque de correspondance parfaite montre qu'il est impossible de modéliser la forme du pic 1 de DSC expérimental en conservant les valeurs de E_a et de A constantes dans le modèle. Cet écart est la conséquence des limites du modèle qui font abstraction des variations de la composition chimique du verre et des arrangements atomiques locaux en cours de réaction. Ces modifications régissent la cinétique de la transformation.

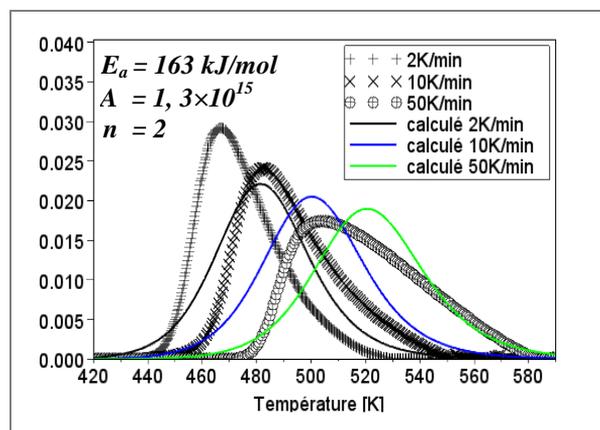


Figure III. 19 – La meilleure superposition.

III-2-d-5 : Bilan des transformations de phases (Tableau III. 9)

Il a été montré par Rayons X (Figure III. 12) et MET (Figure III. 13) que le **premier pic de DSC** correspond à la **crystallisation primaire de α -Al**. L'influence de la vitesse de chauffe sur le degré de cristallisation indique que cette réaction est contrôlée par la germination.

En toute rigueur l'**absence de pics de diffraction X clairement définis pour la 2^{ème} transformation** rend délicate l'identification de la nature de cette transformation de phase. L'intensité accrue du patatoïde, par rapport à l'état précédent, à des angles de diffraction correspondant à la phase **$Al_{11}Sm_3$ orthorhombique**, fait de cette phase le principal responsable. En accord avec cette observation, les comparaisons entre les températures de chaque pic de DSC, les aires sous-tendues par ces pics et les valeurs des énergies d'activation apparentes associées dans les trois alliages suggèrent que le samarium est l'élément favorisant la seconde transformation. Cette réaction semble par contre insensible à la teneur en Ni. La tendance à la diminution du paramètre de maille moyen de l'aluminium est également compatible avec la précipitation du samarium.

Après le **3^{ème} pic DSC**, la diffractométrie X montre que les phases **$Al_{11}Sm_3$ de symétrie quadratique et $Al_{23}Ni_6Sm_4$ monoclinique** sont venues s'ajouter au composé **$Al_{11}Sm_3$ orthorhombique**, dont la présence est devenue manifeste. La température de formation de la phase $Al_{11}Sm_3$ de symétrie quadratique est difficile à évaluer. Les températures du pic de DSC augmentent avec les teneurs nominales en Ni et surtout en Sm des alliages. *Il semble que les deux solutés participent à la transformation.* En accord avec la précipitation du samarium, le paramètre de maille moyen de l'aluminium diminue.

La **4^{ème} transformation** se caractérise par la **disparition de la phase $Al_{11}Sm_3$ orthorhombique et par l'apparition des composés Al_4Sm orthorhombique et Al_3Ni orthorhombique**. Les fractions volumiques de la phase **$Al_{23}Ni_6Sm_4$** et, à un degré moindre, du composé **$Al_{11}Sm_3$ quadratique augmentent** dans le même temps. L'addition de Sm ou de Ni se manifeste par des évolutions en températures de pic quasiment identiques, la réaction étant accélérée par les deux éléments. En accord avec la consommation du samarium, la valeur moyenne du paramètre cristallin de l'aluminium diminue de façon très sensible ($a_{Al}(avant)=4,0548\pm 0,0016$; $a_{Al}(après)=4,515\pm 0,0021$).

Sur l'intervalle de températures compris entre le 4^{ème} pic et 600°C, la phase **Al₁₁Sm₃ quadratique disparaît** sans aucune signature en DSC, alors que la présence des phases **Al₄Sm et Al₃Ni orthorhombiques** reste très nette (Figure III. 15). Indépendamment de la composition des alliages, les Rayons X prouvent que les composés **Al₄Sm orthorhombique, Al₂₃Ni₆Sm₄ monoclinique et Al₃Ni orthorhombique subsistent** à la température de 600°C. Les micrographies de MEB-FEG confirment la présence de trois morphologies d'intermétalliques pour les trois alliages : des particules arrondies, des plaquettes et des bâtonnets cylindriques. En accord avec leur composition Al_xSm_y, déterminée par analyse EDX, la fraction surfacique de particules arrondies est nettement supérieure dans l'alliage le plus riche en cet élément. La diminution de la quantité de nickel de 2 at.% accélère la diffusion du samarium. Le maintien de 1 heure à 600°C est nécessaire pour que la fraction surfacique des particules arrondies dans l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ arrive à la valeur atteinte par simple chauffage à 600°C dans l'alliage Al₉₀Ni₄Sm₆. La phase Al₃Sm hexagonale d'équilibre ternaire est absente ce qui prouve l'écart à l'équilibre.

La nature des phases reste inchangée après maintien d'une heure à 600°C.

Pour des alliages trempés à partir de l'état liquide et de compositions voisines de **Al₈₈Ni₆Sm₆**, des transformations de phases de nature et en nombre variables sont rapportées dans la littérature (V. Tableau III. 9). Le premier pic de DSC du système Al-Ni-Sm correspond à la cristallisation primaire de la phase α -Al (cfc) qui s'accompagne d'un enrichissement en solutés de la matrice amorphe. Pour la 2^{ème} transformation (pic 2), il n'y a au contraire pas de consensus sur la nature de la transformation car elle ne se manifeste pas par des pics de diffraction X supplémentaires. Suite à la 3^{ème} transformation (pic 3), plusieurs composés intermétalliques semblent coexister parmi lesquels, et toujours en accord avec les présents résultats, les phases Al₁₁Sm₃ de symétries quadratique et orthorhombique, pour le système Al-Ni-Sm. La phase Al₂₃Ni₆Sm₄ monoclinique ici présente n'est par contre pas signalée au contraire de la phase Al₄Sm qui nous fait défaut. Concernant le 4^{ème} pic, toutes les phases ici identifiées ont été rencontrées à l'exception toujours du composé Al₂₃Ni₆Sm₄ monoclinique, alors que la phase Al₃Sm n'est pas identifiée dans le présent travail. Le manque de consensus concernant la nature des phases formées est généralisable aux températures supérieures à celle du 4^{ème} pic de DSC et jusqu'à 600°C. Cette divergence s'explique sans doute par l'efficacité variable de la trempe qui conditionne la compacité et l'arrangement des atomes dans la phase mère à l'état amorphe.

A défaut de données aux températures de transformation, et a fortiori de données tenant compte des changements de composition dans l'alliage, le point de vue thermodynamique a été abordé au moyen de la seule enthalpie standard de formation des composés (Tableau III. 8). Pour le cas du composé $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Sm}_4$ aucune valeur d'enthalpie n'a été trouvée. Cette énergie semble cependant assimilable à la valeur mesurée pour des composés $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Er}_4$ (- 48 kJ/mol) et $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ (- 51 kJ/mol) [184]. Cette approximation se justifie par les structures électroniques et des rayons atomiques très proches des terres rares considérées.

L'ordre d'apparition des différents composés intermétalliques n'obéit pas à leur énergie de formation standard (Tableau III. 8). Toutefois il est important de remarquer que la plupart des données du Tableau III. 8 sont relatives à des alliages binaires. Par ailleurs, la nature des phases formées est régie par des facteurs cinétiques liés à l'arrangement local des atomes (teneur en soluté des composés) et à la diffusion réactionnelle des éléments.

Tableau III. 8 – Enthalpies standard de formation des composés intermétalliques. Les phases sont ordonnées par ordre croissant des enthalpies.

| | Système cristallin | $\Delta H_{\text{formation}}$ [-kJ/mol] | Température [K] | Référence | Obs. |
|--|--------------------|---|-----------------|-------------|---------|
| $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ | tétragonal | 25 | 298 | [185] | Calculé |
| Al_4Sm | orthorhombique | 28 | 298 | [185] | Calculé |
| $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ | orthorhombique | 34 | 298 | [185] | Calculé |
| Al_3Ni | orthorhombique | [38 - 41] | 298 | [186] | Mesuré |
| Al_3Sm | hexagonal | 48 ± 2 | 300 | [187] | Mesuré |
| $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Er}_4$ | monoclinique | 48 ± 1 | 300 | [188] | Mesuré |
| $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ | monoclinique | 51 | 298 | [189, p.81] | Calculé |

Tableau III. 9 – Transformations de phases au chauffage des alliages Al-Ni-Sm et Al-Sm obtenus par solidification ultrarapide.

| Alliage | Pic1 | Pic2 | Pic3 | Pic4 | Fin | Technique d'étude | Ref. |
|--|------------------------------------|---|--|--|---|---|----------------|
| Al ₈₈ Ni ₇ Sm ₆ | crystallisation primaire (α) Al | Al + ? | Al + Al ₁₁ Sm ₃ + Al ₇ Ni ₂ Sm | - | Al + Al ₁₁ Sm ₃ + Al ₇ Ni ₂ Sm | Synchrotron à haute température | [122] [100] |
| Al ₈₈ Ni ₇ Sm ₆ | Al + amorphe | Al + amorphe + ? | Al + ? | - | Al + Al ₁₁ Sm ₃ + Al ₇ Ni ₂ Sm (600°C) | RX | [83] |
| Al ₈₈ Ni ₈ Sm ₄ | Al + amorphe | - | - | - | - | RX | [162] |
| Al ₈₈ Ni ₇ Sm ₄ Cu ₁ | Al + amorphe | - | - | - | - | RX | [162] |
| Al ₈₈ Ni ₄ Sm ₈ | Al (dendrites ?) + amorphe | Al + Al ₃ Sm (C+H) + une phase métastable inconnue + Al ₁₁ Sm ₃ – T | Al + Al ₁₁ Sm ₃ (O+T) + une phase inconnue | Al + Al ₁₁ Sm ₃ (O+T) + une phase inconnue | - | RX | [97] |
| Al ₈₉ Ni ₆ Sm ₅ Al ₈₆ Ni ₆ Sm ₅ Pd ₃ | Al (arrondis) | Al + Al ₃ Sm + Al ₃ Ni (morphologie allongée des intermétalliques) | Al + Al ₄ Sm + Al ₁₁ Sm ₃ + Al ₃ Sm? + Al ₃ Ni? | Al + Al ₃ Sm + Al ₃ Ni + Al ₄ Sm + Al ₁₁ Sm ₃ | - | RX MET | [123] |
| Al ₉₀ Ni ₂ Sm ₈ (trempé + TT jusqu'au 200°C) | - | - | - | - | Al + M2* + Al ₃ Sm + Al ₃ Ni | RX | [175] |
| Al ₉₀ Sm ₁₀ (devitrification) | MS1* + phase inconnue | Al + H1* | Al + Al ₄ Sm | pas de pic 4 | - | Haute énergie synchrotron X-ray diffraction | [176] |

*Phases binaires Al-Sm métastables avec stoechiométrie inconnue, leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau I. 5.

En conclusion, ce chapitre a surtout permis de choisir le renfort « amorphe » le plus adapté à l'ancrage des joints de grains de l'aluminium sous divers états métallurgiques. Cette sélection ($Al_{88}Ni_6Sm_6$) a reposé sur la stabilité thermique et la possibilité de séparer les divers stades de cristallisation du verre. Ces informations complétées par la connaissance de la microstructure de départ de l'aluminium (matrice) sont les prémices indispensables à la définition des gammes de laminage et à la compréhension de la réponse des matériaux. Le chapitre suivant traite ainsi du comportement en laminage de l'aluminium à l'état massif ou sous forme de multicouches. Il considère enfin la faisabilité du laminage de multicouches renforcés par des feuilles d'amorphe.

CHAPITRE IV

Choix des conditions de laminage

| | |
|--|------------|
| <i>IV-1 : Laminage à la température de l'azote liquide.....</i> | <i>135</i> |
| <i>IV-1-1 : Traitement thermique de détente</i> | <i>135</i> |
| <i>IV-1-2 : Comportement mécanique pendant le laminage cryogénique</i> | <i>143</i> |
| | |
| <i>IV-2 : Laminage à température ambiante.....</i> | <i>148</i> |
| <i>IV-2-1 : Taux de réduction par passe.....</i> | <i>148</i> |
| <i>IV-2-2 : Traitement thermique intermédiaire.....</i> | <i>151</i> |
| | |
| <i>IV-3 : Comparaison entre le laminage à température ambiante et le laminage cryogénique.....</i> | <i>153</i> |
| | |
| <i>IV-4 : Multicouches en aluminium.....</i> | <i>155</i> |
| <i>IV-4-1 : Elaboration des multicouches</i> | <i>155</i> |
| <i>IV-4-2 : Caractérisation du multicouche à 36 lamelles</i> | <i>159</i> |
| | |
| <i>IV-5 : Multicouches aluminium-« verre métallique » à l'état amorphe ou cristallisé</i> | <i>165</i> |
| <i>IV-5-1 : Protocole d'élaboration</i> | <i>165</i> |
| <i>IV-5-2 : Etude de faisabilité</i> | <i>166</i> |

La mise au point du procédé de laminage cumulé a commencé par l'étude du laminage en condition cryogénique. Comparée au laminage à température ambiante, cette façon de procéder présente l'avantage de réduire le risque de la recristallisation dynamique de l'aluminium [23] [37, p.3] [38] [39]. Les difficultés rencontrées lors de ces nombreux essais nous ont toutefois réorientés vers le laminage cumulé à température ambiante. Le problème majeur consistait en la condensation de l'eau sur la surface de la tôle après immersion dans l'azote liquide, phénomène sensé nuire à la qualité des interfaces. Le laminage à température ambiante présente l'avantage supplémentaire de réduire le nombre des tâches nécessaires à sa mise en oeuvre. A titre d'exemple, les séjours dans l'azote liquide sont supprimés.

IV-1 : Laminage à la température de l'azote liquide

IV-1-1 : Traitement thermique de détente

Le laminage à basse température a été mis en pratique afin de maintenir une importante densité de dislocations dans le matériau grâce à la réduction de l'échauffement en cours de déformation plastique (estimée à environ 100°C pour l'aluminium [190]). Une importante quantité de dislocations est sensée favoriser la multiplication des sites de germination des nouveaux grains qui seront donc de dimension réduite. Le laminage cumulé impose toutefois d'appliquer des traitements thermiques intermédiaires de détente à cause de l'écrouissage important, dicté par la faible épaisseur des feuilles d'aluminium, *dites de départ*, requises pour la fabrication des multicouches. Ces traitements thermiques ne devront donc conduire qu'à la restauration. Une faible taille des grains dans les feuilles de départ est un autre facteur a priori favorable à l'obtention d'une taille de grains minimale dans les échantillons multicouches, puisque à niveau de déformation donné, la densité de dislocations augmente avec la diminution de la taille des grains [146].

La calorimétrie différentielle (DSC) a été mise à profit afin de déterminer les températures de restauration et de recristallisation des échantillons laminés, et ainsi de statuer sur les conditions des traitements thermiques de détente. Les analyses par DSC ont été effectuées à la valeur maximale de la vitesse de chauffe du four sous atmosphère utilisé pour les traitements de détente des monocouches, i.e. 7K/min. Les pics de DSC associés aux

transformations de phases sont en effet d'autant plus nets que la vitesse de chauffe est plus élevée.

La détermination de la température de recristallisation a été effectuée au moyen d'un échantillon d'aluminium de 2mm d'épaisseur laminé en une seule passe à la température de l'azote liquide (77K). Le taux de réduction imposé, proche de 65%, est celui appliqué lors du laminage cumulé⁶.

Des analyses de DSC avec des creusets en alumine ont été comparées à d'autres investigations utilisant des creusets en aluminium (V. Figure IV. 1). Un large pic exothermique, seul susceptible de correspondre à la recristallisation, est décelé aux environs de 220°C. La déviation endothermique de la ligne de base au début de la transformation résulte de la forte inertie thermique du creuset d'alumine ($K = 1,3W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 500°C [134]). La Figure IV. 1 montre au contraire que, en présence d'un creuset en aluminium, à conductivité thermique beaucoup plus élevée ($K = 218W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 100°C [134]), un dégagement de chaleur est observé dès la température ambiante. Ce comportement suggère que la recristallisation/restauration débute en dessous de la température ambiante. Cette éventualité n'est pas impossible compte tenu du bon niveau de pureté de l'aluminium étudié. La recristallisation est facilitée par la pureté. A titre d'exemple, les observations de DSC montrent que la restauration intervient à la température de -70°C alors que la recristallisation est observée à -20°C dans de l'aluminium à 99,999% déformé de 6,9 en torsion à la température de l'azote liquide (77K) [34][6]. Dans le cas présent, la faible amplitude des signaux sensés correspondre aux phénomènes de recristallisation/restauration mérite d'être signalée. L'ordonnée du pic exothermique, obtenu par l'analyse DSC avec creuset en aluminium (et repéré par une flèche sur la Figure IV. 1), est de 0,014 $\mu V/mg$ pour une masse proche de 30mg. L'amplitude de 0,42 μV ($0,014 \times 30$) du signal se trouve à la limite de la résolution de l'appareil (1 μV). L'ensemble de ces observations suggère l'utilité d'une analyse DSC conduite à partir de températures inférieures à l'ambiante afin de vérifier la spontanéité de la recristallisation/restauration dans l'échantillon considéré.

⁶ Cette limite supérieure du taux de déformation est imposée par la durée aussi réduite que possible du pré-laminage indispensable à la préparation des feuilles de 150 μm utilisées pour la fabrication des multicouches. Elle a été définie par une méthode d'essais et d'erreur, l'erreur conduisant à la rupture des coupons.

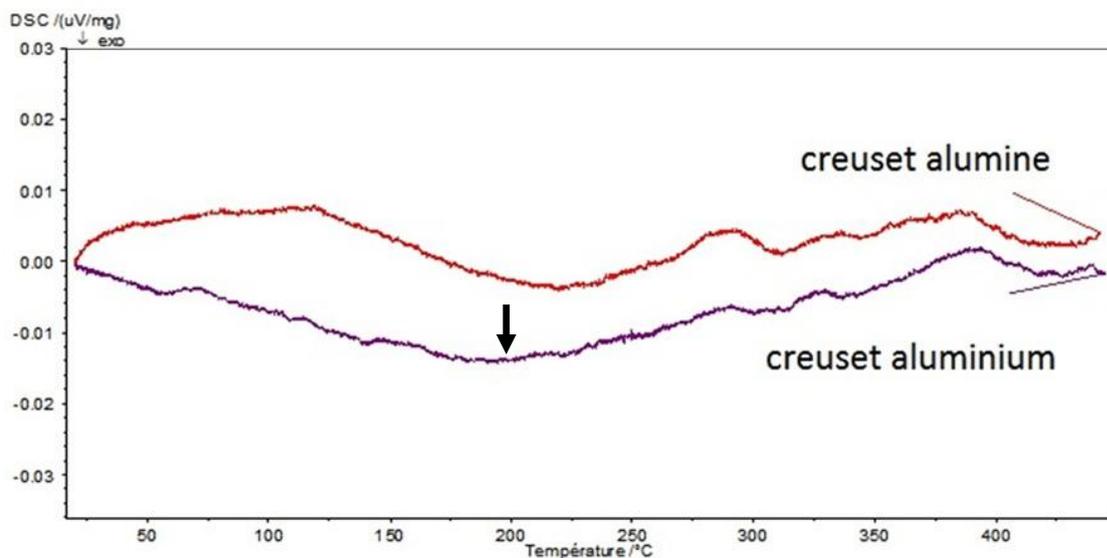


Figure IV. 1 – Influence de la nature du creuset (Al ou Al_2O_3) sur l'analyse par DSC (à la vitesse de chauffe de 7 K/min) de 30mg d'échantillon laminé de 65% en condition cryogénique. Ces manipulations ont été conduites en utilisant comme référence un échantillon ayant déjà subi un cycle identique de DSC⁷.

A défaut de cette dernière manipulation, et toujours dans le but de vérifier (ou au contraire d'infirmer) cette intervention rapide de la « recristallisation », il a été procédé à des traitements thermiques interrompus par une trempe à l'eau ainsi qu'à des maintiens isothermes (à partir de, ou à, différentes températures contenues dans le large pic DSC).

La diffractométrie X en configuration de Bragg-Brentano a été appliquée dans le but de déterminer la température à partir de laquelle des changements de texture, synonymes de recristallisation, prennent place. La micro-dureté a été employée pour qualifier l'efficacité des traitements thermiques de détente.

En référence à l'état laminé, les deux techniques ne décèlent aucun changement jusqu'à la température de 190°C, et ceci, même avec une vitesse de chauffe plus faible (2K/min). Dans ce dernier cas, le faible accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics (311) et (200) par rapport à l'état laminé mérite cependant d'être remarqué car il laisse présager de

⁷ Trois pics de faible amplitude sont visibles sur la courbe DSC à partir de 275°C. Ces pics d'apparence exothermique semblent résulter d'accidents sur la ligne de base. Leur amplitude diminue en effet par l'emploi d'un creuset en aluminium, contrairement à ce qu'on pourrait attendre si une transformation de phase se développait. Leur position en température est de plus insensible à la nature du creuset.

l'apparition de petits domaines de diffraction cohérente. Le phénomène est exacerbé suite à un maintien de 15 minutes à la température de 200°C. A cette température, très proche de celle du maximum du pic de DSC (V. Figure IV. 1) la largeur réduite de la plupart des pics de diffraction a en effet augmenté. La Figure IV. 2. a montré dans le même temps une certaine croissance de l'intensité des pics (200), (220) et (311). Ces modifications, accompagnées par une diminution de dureté d'amplitude réduite (Figure IV. 3) sont attribuées à un début de recristallisation. Des vérifications complémentaires concernées par la taille, l'orientation cristallographique des grains et la sous-structure de dislocations auraient pu être utiles afin de confirmer le phénomène.

La montée en température jusqu'à 240°C à la vitesse de 7K/min conduit à une dureté encore plus faible (Figure IV. 3), sans modification évidente de la texture (Figure IV. 2. a) mais avec une largeur à mi-hauteur plutôt diminuée par rapport à l'échantillon porté à 190°C (Figure IV. 2. b). Cette diminution, au demeurant logique car synonyme de croissance des domaines de diffraction cohérente avec possible élimination des défauts ponctuels et des dislocations, semble cependant peu fiable. Un traitement thermique à une température plus importante (260°C) mené dans les mêmes conditions conduit en effet curieusement à des largeurs de pics systématiquement plus élevées. La dispersion est attribuée à l'incertitude sur la mesure des largeurs à mi-hauteur. Cette observation dégage une nouvelle fois l'intérêt d'investigations complémentaires.

Pour la même vitesse de chauffe, mais jusqu'à la température de 260°C, la recristallisation se confirme. Des changements marquants en intensité relative des pics de diffraction X, et donc de texture cristallographique, sont observés sans que la dureté ne soit modifiée par rapport au traitement thermique précédent (Figure IV. 3). Ces évolutions indiquent la croissance des grains.

Les changements des intensités relatives des pics de diffraction X (Figure IV. 2.a) témoignent de l'accroissement de la fréquence des plans $\{3\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 2\ 0\}$ parallèles au plan de la tôle. Cette approche très sommaire ne correspond cependant qu'à l'exploration de l'orientation des grains suivant un demi-plan de l'espace au maximum. Elle a donc été complétée par une investigation complète de l'espace des orientations par EBSD.

L'étude par EBSD porte sur l'état qui semble manifester le changement de texture le plus important, à savoir l'état chauffé jusqu'à 260°C à la vitesse de 7K/min. La Figure IV. 4 compare la microtexture obtenue à des textures typiques de laminage et de recristallisation des métaux cubiques à faces centrées à forte énergie de faute d'empilement. La distribution des

orientations des grains est plus proche du cas typique de la texture de laminage que de celui de la recristallisation. Cette observation est compatible avec l'amplitude notable de la déformation de laminage qui prédispose à la restauration aux dépens de la recristallisation.

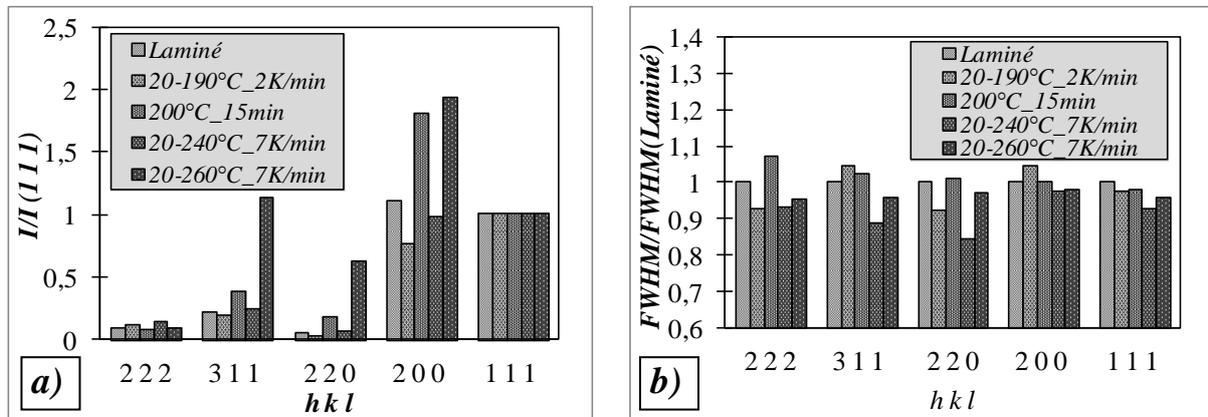


Figure IV. 2 – Traitements thermiques de l'échantillon laminé de 65% en condition cryogénique : a) – intensité réduite des pics de diffraction X; b) – largeur à mi-hauteur réduite. Ce paramètre est égal à la largeur à mi-hauteur d'un état laminé puis vieilli divisée par la largeur du même pic à l'état brut de laminage.

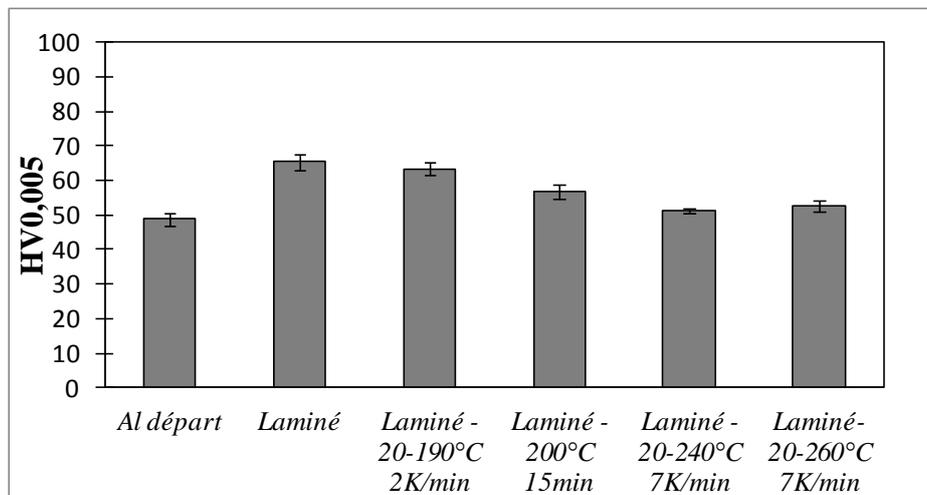
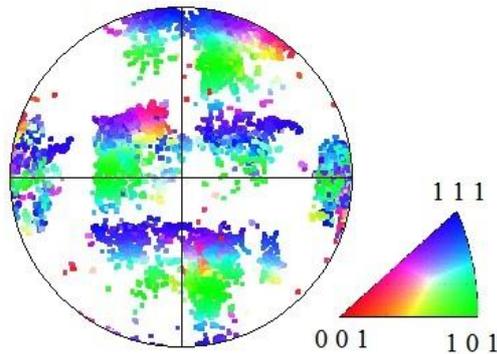
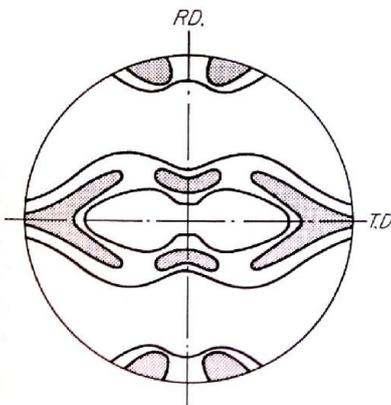


Figure IV. 3 – Microdureté Vickers sous 5 grammes de l'échantillon laminé de 65% à la température cryogénique (77K) puis soumis aux différents traitements thermiques.

a) Cas présent



b) Texture de laminage



c) Texture de recristallisation

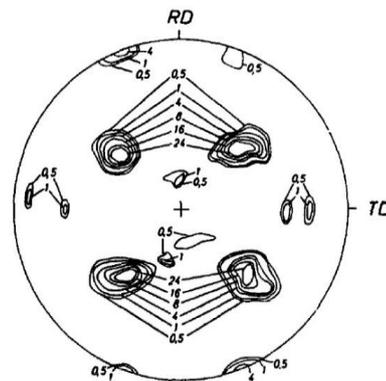


Figure IV. 4 - a) : Figures de pôles de l'échantillon laminé de 65% en condition cryogénique puis porté à 260°C à la vitesse de 7K/min; b) Figure de pôles {111} des métaux c.f.c. à forte énergie de faute d'empilement à l'état laminé [146, p.326] (cas de l'aluminium); c) Figure de pôles {111} de l'aluminium 99,99% laminé puis recristallisé [191].

Correspondance entre les maintiens isothermes et les rampes de température

L'équation empirique de Hollomon et Jaffe, appliquée avec prédilection pour les traitements thermiques de revenu après trempe des aciers, permet de comparer l'efficacité de traitements thermiques isothermes effectués dans des conditions distinctes de durée et de température. Sa dérivation a été dictée par le fait que des traitements thermiques prolongés à des températures plus faibles peuvent avoir la même répercussion sur la dureté que celle de maintiens plus courts à des températures plus élevées. Les transformations de phases sous-jacentes étant contrôlées par la diffusion, les auteurs ont logiquement postulé que le produit de

CHAPITRE IV : CHOIX DES CONDITIONS DE LAMINAGE

la durée du maintien par la cinétique de diffusion doit être une constante pour atteindre une dureté donnée. Soit [192] :

$$t_0 = t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = \text{constante} \quad \text{Equation IV. 1}$$

avec,

t – le temps de maintien [s] ;

Q – l'énergie d'activation pour la diffusion [J/mol] ;

R – la constante des gaz parfaits [8,31 J · mol⁻¹ · K⁻¹] ;

T – la température (du traitement isotherme) [K].

Sous forme logarithmique, cette expression devient :

$$\ln(t_0) = \ln(t) - \frac{Q}{RT} \quad \text{Equation IV. 2}$$

En réarrangeant les termes, l'équation de **Hollomon et Jaffe** est obtenue:

$$\frac{Q}{R} = T(\ln(t) - \ln(t_0)) \quad \text{Equation IV. 3}$$

Sous sa forme originale, en posant $-\ln(t_0) = C$ et $Q/R = H$, avec H : le paramètre de Hollomon et Jaffe, cette équation s'écrit :

$$H = T(\ln(t) + C) \quad \text{Equation IV. 4}$$

En égalant la constante t_0 obtenue à une température isotherme à l'intégrale correspondant à une suite de traitements thermiques isothermes de durée infinitésimale dt' conduits chacun à une température $T(t')$ **il devient possible de comparer un maintien isotherme à une rampe de températures**. Pour ce faire, on suppose que l'énergie d'activation apparente ne dépend pas de la température et on aboutit à l'équation :

$$t_{\text{isotherme}} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_{\text{isotherme}}}\right) = \text{constante} = \int_0^t \exp\left(-\frac{Q}{RT(t')}\right) dt' \quad \text{Equation IV. 5}$$

qui s'exprime sous forme logarithmique :

$$\ln(t_{\text{isotherme}}) - \frac{Q}{RT_{\text{isotherme}}} = \ln\left(\int_0^t \exp\left(-\frac{Q}{RT(t')}\right) dt'\right) \quad \text{Equation IV. 6}$$

En rapport avec le présent travail, cette écriture permet de calculer la température du traitement isotherme de durée $t_{isotherme}$ fixée d'effet équivalent à celui d'un chauffage continu à vitesse constante (β) jusqu'à la température $T(t') = T_0 + \beta t'$ (T_0 est la température au début du chauffage) :

$$T_{isotherme} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{\ln \left[t_{isotherme} / \left(\int_0^t \exp \left(-\frac{Q}{RT(t')} \right) dt' \right) \right]} \quad \text{Equation IV. 7}$$

L'équation est appliquée pour les traitements thermiques de l'aluminium en utilisant le logiciel Opensource « Scilab ». Le Tableau IV. 1 regroupe les températures des traitements thermiques isothermes et isochrones (15 minutes) équivalents aux rampes de chauffage ici pratiquées. Les résultats vérifient la hiérarchie de sévérité des traitements sous-jacente à la présentation des données des figures IV-2 et IV-3 (page 139). Il est par exemple intéressant de remarquer que l'augmentation de la température du traitement isochrone équivalent s'accommode de la faible diminution de dureté Vickers observée sur la Figure IV. 3. Cette corrélation, décrite par la convention d'écriture : « Dureté (température de traitement équivalent) », s'exprime de la façon suivante :

$$65 \pm 2HV_{0,005} (\text{Laminé}) \rightarrow 63 \pm 2HV_{0,005} (179^\circ C) \rightarrow 57 \pm 2HV_{0,005} (200^\circ C) \rightarrow 51 \pm 1HV_{0,005} (211^\circ C) \rightarrow 53 \pm 2HV_{0,005} (230^\circ C).$$

La véracité du classement par sévérité des traitements a été établie en tenant compte de notre méconnaissance de la valeur exacte de l'énergie d'activation apparente. A cette fin, on a fait usage de plusieurs valeurs encadrant celle de l'énergie d'autodiffusion de l'aluminium (1,5 eV [97]). En dépit du caractère exagéré de l'amplitude de variation de cette énergie ($\pm 30\%$), qui conduit à une énergie d'activation apparente comprise entre 1,3 et 1,7eV, ces modifications n'exercent qu'une très faible répercussion sur les températures isothermes équivalentes (Tableau IV. 1). La température du traitement thermique de 15 minutes équivalent à une chauffe jusqu'à 190°C à la vitesse de 2K/min est invariante. Pour la vitesse de chauffe de 7K/min jusqu'à 240°C ou 260°C une augmentation de seulement 4°C de la température du maintien équivalent est calculée en augmentant l'énergie d'activation apparente. La comparaison des températures du maintien équivalent aux deux vitesses de chauffe considérées sur l'intervalle [20-400°C] montre en outre qu'elles se rapprochent de la température de fin de chauffe quand la vitesse diminue. Ceci s'explique par la durée

croissante du maintien au voisinage de la température la plus élevée, qui est aussi la plus efficace sur la diffusion.

Tableau IV. 1 – Application de l'équation de Hollomon et Jaffe à des traitements thermiques non-isothermes.

| Traitement thermique par chauffage continu | Température pour le maintien 15 min, $Q=1,3eV$ [°C] | Température pour le maintien 15 min, $Q=1,5eV$, $Q=1,5eV$ [°C] | Température pour le maintien 15 min, $Q=1,7 eV$, $Q=1,7 eV$ [°C] |
|--|---|---|---|
| 20-190°C_2K/min | 179 | 179 | 179 |
| 20-240°C_7K/min | 209 | 211 | 213 |
| 20-260°C_7K/min | 228 | 230 | 232 |

Le tableau en Annexe IV. 1 dresse le bilan des essais de laminage pratiqués en condition cryogénique. Ces essais se différencient par le nombre de passes, le taux de réduction par passe, les paramètres du traitement de détente, et les conditions de dégraissage. La dernière étape a toujours consisté à imposer un taux de réduction de 66,7% à un empilement de 3 couches d'aluminium. Elle a systématiquement abouti à la rupture du matériau par propagation de criques, même après l'adoucissement significatif de $65HV_{0,005}$ à $35HV_{0,005}$ obtenu par un traitement thermique de 0,5h à 400°C. Face à cette difficulté, aucune tentative d'optimisation du laminage cryogénique n'a été poursuivie plus avant, et nous nous sommes tournés vers le laminage à température ambiante a priori susceptible de conduire à une malléabilité compatible avec la pratique du laminage cumulé (section suivante : IV.2).

IV-1-2 : Comportement mécanique pendant le laminage cryogénique

La Figure IV. 5 présente la dureté de coupons laminés à partir d'une épaisseur de 2mm. Ce laminage a été conduit par passes successives de 20 à 50% en taux de réduction sans aucun traitement thermique de détente afin de déterminer le taux d'écrouissage maximal tolérable en condition cryogénique. L'aluminium supporte une déformation vraie (Equation II. 3) cumulée de -3 (95% en taux de réduction). Au delà de ce seuil, la déformation devient non uniforme. En relation avec l'absence de lubrification, l'allongement est plus important au centre des feuilles qu'en périphérie. Le coupon se cambre dans les sens long et travers long de façon semblable aux échantillons laminés à température ambiante (Figure IV. 7, page 149).

La Figure IV. 5 montre que la tôle d'aluminium se consolide continûment en cours de laminage.

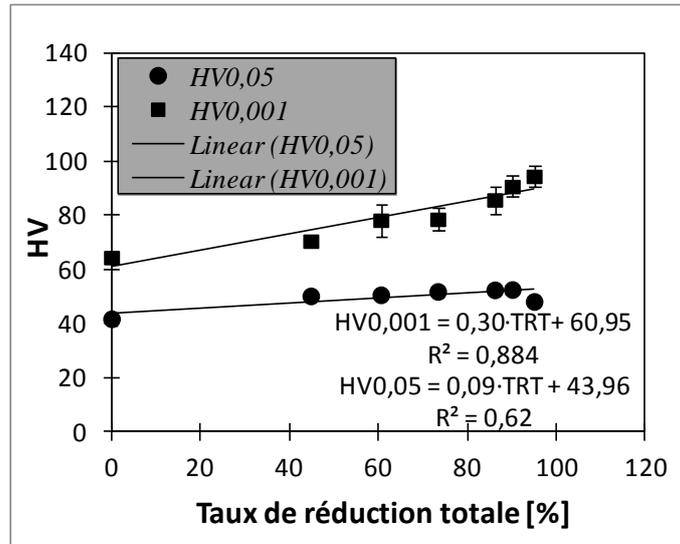


Figure IV. 5 – Evolution de la dureté des échantillons laminés à une température initiale de 77 K en fonction du taux de réduction total (TRT).

En conformité avec l’usage nous avons utilisé une loi de **Hollomon** afin de paramétrer le stade de consolidation. Sous sa forme originelle la loi d’Hollomon s’écrit [193] :

$$\sigma = K\varepsilon^n \quad \text{Equation IV. 8}$$

où :

σ – la contrainte d’écoulement correspondant à la déformation plastique ε ;

et K - le coefficient de résistance mécanique qui correspond à la contrainte d’écoulement pour une déformation vraie $\varepsilon=1$,

n est l’exposant de consolidation. Ce paramètre peut avoir des valeurs comprises entre 0 et 1. Une valeur de 0 correspond aux matériaux dits « parfaitement plastiques » dont l’existence n’est que théorique. Une valeur nulle n’autorise en effet aucune déformation homogène. La valeur extrême de 1 décrit un écoulement uniquement élastique.

La relation de Tabor (Equation II. 12) établit la proportionnalité entre la limite d’élasticité conventionnelle à 0,2% d’allongement plastique et la dureté Vickers. L’application de cette relation aux états déformés de ε par laminage n’est cependant qu’une première approximation car elle n’est rigoureusement applicable qu’aux solides à déformation plastique idéale. Dans le cadre de cette approximation, le remplacement de la limite d’élasticité par la dureté Vickers conduit à la version logarithmique de l’Equation IV. 8 :

$$\ln(HV) = \ln(3 \cdot K) + n \cdot \ln(\epsilon) \quad \text{Equation IV. 9}$$

En accord avec ce développement, la représentation graphique de $\ln(HV)$ en fonction de $|\ln(\epsilon)|$ correspond raisonnablement bien à une droite de pente « n » (V. Figure IV. 6. a). Conformément à l'augmentation de la microdureté aux faibles charges, on obtient un coefficient de résistance mécanique qui varie avec la charge appliquée : $K=15 \text{ kgf/mm}^2$ à partir des mesures de $HV_{0,05}$ et $K=21,7 \text{ kgf/mm}^2$ avec $HV_{0,001}$. Pour la même raison, la valeur de n dépend de la charge appliquée. Elle est proche de $0,08$ pour $HV_{0,05}$ et de $0,14$ pour $HV_{0,001}$. Ces valeurs a priori un peu faibles de l'exposant de consolidation pour un métal de structure c.f.c. semblent devoir s'expliquer par l'importance des déformations prises en compte. L'existence d'un stade IV de consolidation aux plus grandes déformations considérées n'est pas à écarter.

Les courbes de traction apparentes de la Figure IV. 6. b sont utilisées dans le modèle suivant pour calculer l'échauffement lors de la déformation plastique.

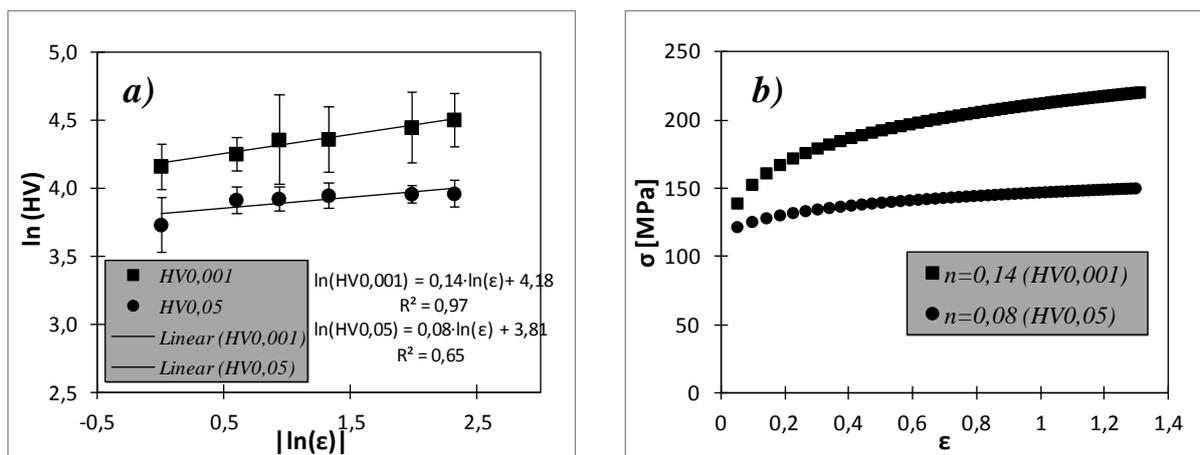


Figure IV. 6 – a) La consolidation des échantillons laminés en condition cryogénique vérifie une loi de type Hollomon ; b) Courbe contrainte-déformation déduite des equations IV. 8 et II. 12.

Echauffement en cours de laminage

L'énergie consommée par unité de volume lors de la déformation W_d correspond à l'aire située en dessous de la courbe contrainte-déformation [190] [194, p.71] :

$$W_d = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_t} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon' = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_t} K \varepsilon^n d\varepsilon' = \left[K \frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1} \right]_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_t} \quad \text{Equation IV. 10}$$

avec :

$\sigma(\varepsilon)$ – contrainte dépendant de la déformation vraie ε , exprimée en $[N/m]$;

ε_0 – déformation précédemment supportée par le matériau ;

ε_t – déformation vraie totale du matériau ;

K – coefficient de résistance mécanique, exprimé en $[N/m^2]$.

En l'absence de prédéformation ($\varepsilon=0$) :

$$W_d = K \frac{\varepsilon_t^{n+1}}{n+1} \quad \text{Equation IV. 11}$$

L'augmentation de température causée par la dispersion de l'énergie de déformation sous forme de chaleur peut être calculée conformément à l'équation [194, p.71] :

$$\Delta T = \frac{\alpha W_d}{\rho C_p} \quad \text{Equation IV. 12}$$

où :

α – fraction d'énergie perdue sous forme de chaleur, usuellement 0,95 [190] ;

ρ – densité du matériau déformé, pour l'aluminium 2700 $[Kg \cdot m^{-3}]$;

C_p – capacité calorifique, pour l'aluminium 900 $[J \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}]$ [134].

En introduisant l'Equation IV. 11 dans l'Equation IV. 12 on aboutit à l'équation :

$$\Delta T = \frac{\alpha W_d}{\rho C_p} = 9,81 \cdot \alpha \cdot K \frac{\varepsilon_t^{n+1}}{\rho \cdot C_p \cdot (n+1)} \quad \text{Equation IV. 13}$$

L'échauffement causé par la déformation en supposant un taux de réduction de 50% (déformation vraie $\varepsilon_t = 0,69$) est seulement de 36 K (HV_{0,05}) ou de 48 K (HV_{0,001}). Ces valeurs approximatives paraissent très satisfaisantes sachant que certains auteurs ont calculé une élévation de température de 50K en appliquant le même taux de réduction à un aluminium

1100 par laminage cumulé à sec [190]. Pour la déformation $\varepsilon \approx -1,84$ correspondant à un cycle de laminage complet d'un empilement à 6 couches d'aluminium (83% de taux de réduction total décomposé en 1 passe à 50% suivie de 4 passes à 25%;) (V. § IV-5-1, page 165) l'échauffement calculé à partir de $HV_{0,05}$ ⁸ est proche de 100K.

Il convient cependant de remarquer que les prévisions obtenues font abstraction des effets contradictoires sur la contrainte d'écoulement de divers facteurs. L'intervention de la recristallisation dynamique (V. § IV-4-2, page 159) et du frottement au contact des rouleaux peuvent diminuer la contrainte d'écoulement par opposition à la vitesse de déformation. La contrainte d'écoulement est par ailleurs surestimée à partir des estimations de dureté Vickers qui reposent sur la mesure des diagonales d'empreintes et négligent de ce fait l'effet porteur des bourrelets⁸.

⁸ Les calculs faisant usage des mesures de dureté sous fortes charges (50g contre 1g dans notre cas) sont préférables puisque l'influence de la formation des bourrelets sur les valeurs de dureté est accrue à faibles charges.

IV-2 : Laminage à température ambiante

IV-2-1 : Taux de réduction par passe

Pour obtenir un collage optimal des couches pendant le laminage cumulé, des déformations importantes doivent être imposées à chaque passe. Une déformation importante provoque la rupture de la couche d'oxyde et favorise le contact entre les surfaces des tôles d'aluminium ([195] et Figure I. 14). Le taux de réduction est le seul moyen de changer l'amplitude et la vitesse de déformation ainsi que d'augmenter la pression pendant le laminage. De plus, une augmentation de la déformation favorise l'affinement des grains (Chapitre I, page 26). Une grande déformation induit une forte densité de dislocations qui se réorganisent rapidement sous la forme de cellules de dislocations de dimension d'autant plus faible que la déformation est plus importante [6]. Ces cellules sont délimitées par des parois de polyгонisation constituées de dislocations. L'énergie par dislocation de paroi diminue avec la densité de dislocations dans la paroi. Il en résulte que la densité de dislocations dans les parois les plus riches tend à augmenter aux dépens du cas des parois les moins riches qui ont tendance à se décomposer. Les augmentations consécutives et simultanées de la taille des cellules, et au moins dans un premier temps de la désorientation entre ces cellules, transforment ces cellules en entités stables à nouvelles orientations cristallographiques, i.e. en nouveaux grains de faible dimension primitive (Chapitre I, page 10). Un taux de réduction par passe trop élevé (> 60%) présente cependant des inconvénients liés aux hétérogénéités de déformation qui deviennent très sensibles aux faibles épaisseurs d'échantillons (Figure IV. 7).

Afin de fabriquer des multicouches l'épaisseur de l'état de réception (2mm) a été réduite à 250µm par deux passes de laminage de 65% chacune suivie par un traitement thermique de 20 minutes à 300°C sous air⁹ achevé par une trempe à l'eau. La température de ce traitement thermique de détente est supérieure aux 260°C appliqués entre les passes de laminage cryogénique. Cette augmentation de température s'accompagne d'une diminution de dureté, 40 HV_{0,005} (Figure IV. 8) contre ~50 HV_{0,005}, sensée être profitable à la malléabilité. L'amplitude maximale du taux de réduction par passe pour l'élaboration des multicouches a été définie à partir de l'étude du laminage cumulé d'échantillons constitués par l'empilement de deux couches. Ce taux de réduction critique est compris entre 50 et 60% (déformation vraie comprise entre 0,69 et 0,92), tout en remarquant que la plupart des tôles se rompent à 60% de taux de réduction. La présente estimation de valeur critique de la déformation au

⁹ Un traitement thermique effectué sous atmosphère n'est pas forcément nécessaire en cours de laminage cumulé puisque le brossage précédant l'empilement des tôles élimine la couche d'oxyde.

moyen d'un bicouche est justifiée par l'influence favorable de la multiplication des couches sur l'aptitude à la mise en forme. A titre d'exemple, la Figure IV. 8 montre que la dureté, reflet de l'état de déformation, est la même ($\approx 60 \pm 2 \text{ HV}_{0,005}$) pour un bicouche [échantillon 3_50%(2c.)] écroui de 50% que pour un monocouche ayant subi une passe de laminage plus importante ($\sim 65\%$) [échantillon (2_65%)]. Les deux échantillons étant élaborés à partir de tôles de même dureté ($39 \pm 2 \text{ HV}_{0,005}$). Dans les mêmes conditions, la taille des cellules de dislocations diminue faiblement de $1,70 \pm 0,59$ (Figure IV. 10) μm à $1,50 \pm 0,45 \mu\text{m}$ dans le cas de la monocouche, et de $2,40 \pm 0,76 \mu\text{m}$ à $1,70 \pm 0,49 \mu\text{m}$ dans le cas de l'empilement à deux couches (V. Figure IV. 9). Ces observations s'expliquent par l'introduction de cisaillements au niveau des interfaces dans le cas du laminage cumulé [196]. Il est donc préférable de multiplier le nombre des couches dans les empilements lors du laminage cumulé. L'empilement de plus de deux couches augmente l'aptitude à la mise en forme du fait de l'accommodation de la déformation aux interfaces qui réduit les hétérogénéités d'écoulement plastique. En guise d'illustration, les empilements constitués de deux couches de $250\mu\text{m}$ d'épaisseur unitaire laminés avec un taux de réduction par passe (TRP) de 50% et traitement thermique intermédiaire de $300^\circ\text{C}/20\text{min}$, ne peuvent subir que deux cycles de laminage, correspondant à une déformation totale de $\epsilon = -1,38$. Avec le même TRP, les échantillons à six couches de $150\mu\text{m}$ d'épaisseur initiale, peuvent endurer la déformation plus importante de $\epsilon = -1,84$ malgré l'absence de recuit de détente. Cette observation vérifie que la déformation tolérable augmente avec le nombre des couches en laminage cumulé.

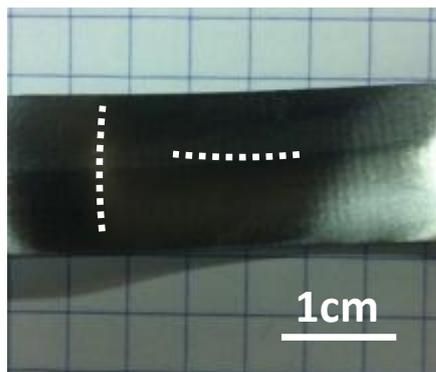


Figure IV. 7 – Les échantillons de faible épaisseur soumis à un taux de réduction exagéré par passe de laminage présentent de fortes courbures, marquées par des arcs de cercle.

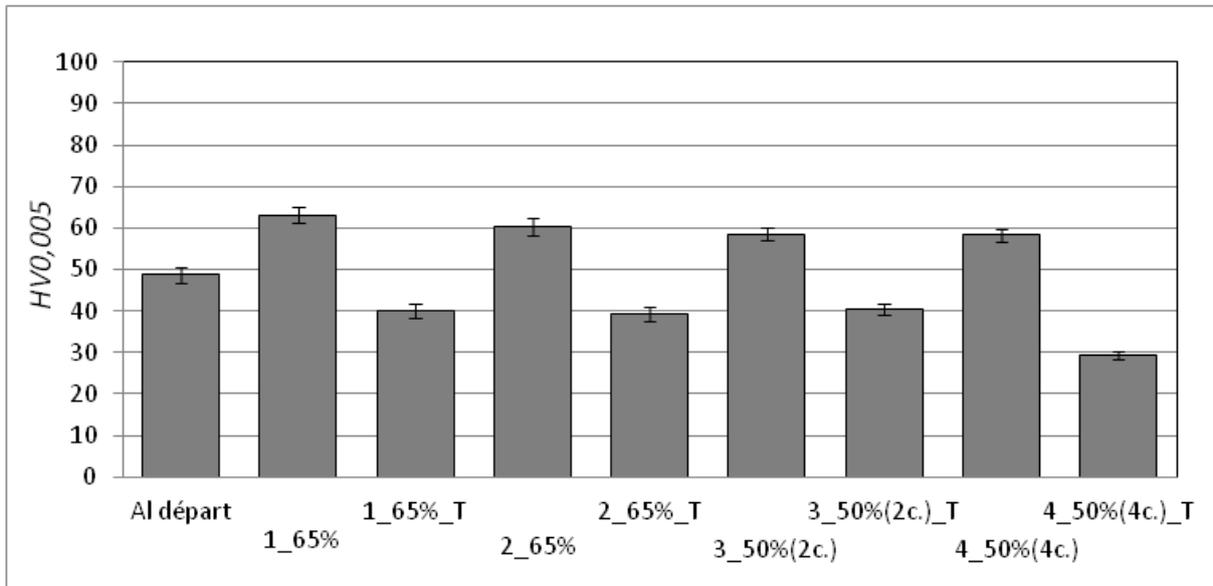


Figure IV. 8 –Evolution de la microdureté aux différents stades de laminage définis dans l'Annexe IV. 2.

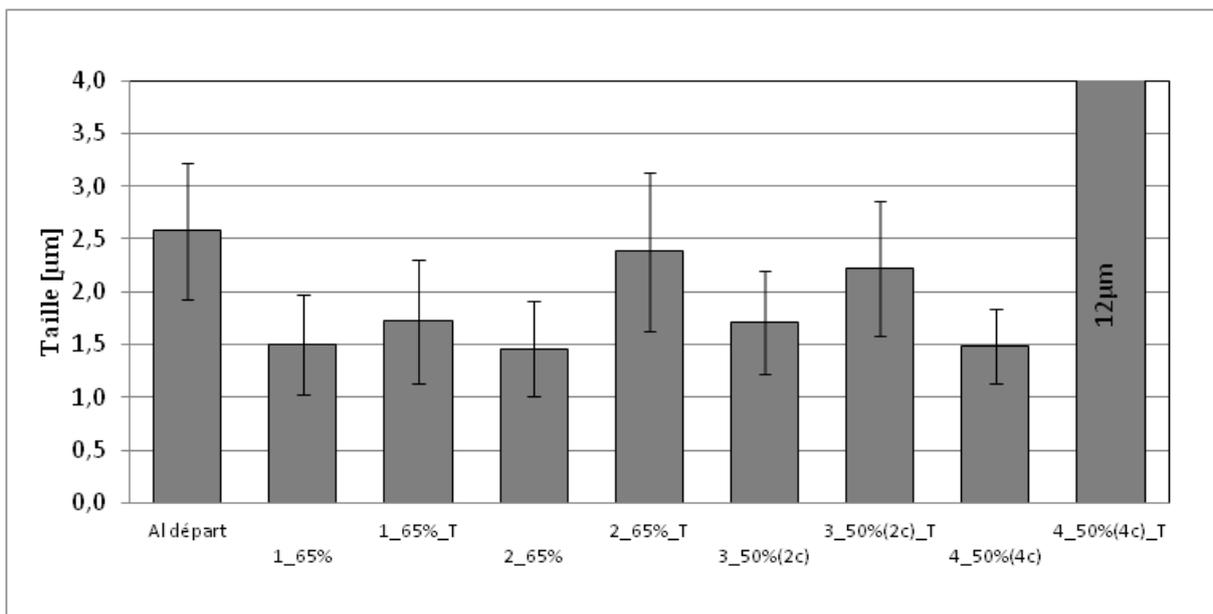


Figure IV. 9 –Evolution de la taille de cellules de dislocations aux différents stades de laminage définis dans l'Annexe IV. 3. Cette dimension est mesurée dans le plan de la tôle au moyen de micrographies du type de celle présentée à la Figure IV. 10.

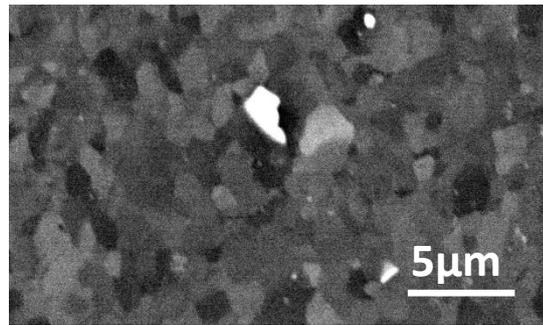


Figure IV. 10 - Echantillon 1_65%_T (soumis à une passe de laminage de 65% suivi d'un traitement de détente de 20 minutes à 300°C) – Aspect des cellules de dislocations dans le plan de la tôle.

L'étude se poursuit par la définition des conditions du traitement thermique de détente.

IV-2-2 : Traitement thermique intermédiaire

Soumis à un traitement de détente de 20 minutes à 300°C entre les passes, les empilements constitués de deux couches ne peuvent subir que deux cycles de laminage avec un taux de réduction par passe de 50% ($\epsilon = -0,69$; $\dot{\epsilon} = 40s^{-1}$). L'échantillon 3_50%(2c) (Annexe IV. 2) se casse lors du 3^{ème} cycle. Sur la base des figures IV. 8 et IV. 9, ceci démontre que la restauration ou le faible degré de recristallisation de l'aluminium dans l'échantillon 2_65%_T ne suffit pas pour élaborer des multicouches.

Dans le cas des bicouches, la taille et la morphologie (circularité moyenne de 0,7) des cellules de dislocations dans la direction normale au plan des tôles n'évolue pas beaucoup pendant les passes successives du premier cycle de laminage avec recuit de détente de 20 minutes à 300°C (Echantillons 3_50%./Annexe IV. 3 et Figure IV. 9). La Figure IV. 9 indique au contraire une forte croissance des cellules au cours du traitement de détente faisant suite au deuxième cycle de laminage (échantillon à 4 couches, 4_50% (4c.)_T). L'importance des dimensions atteintes ($11,7 \pm 4,70\mu m$) plaide en faveur de la formation de nouveaux grains. Cette microstructure ne permet pas de poursuivre le laminage cumulé. L'échantillon casse par propagation suivant la largeur des tôles des criques formées pendant le 3^{ème} cycle de laminage cumulé (8 couches d'aluminium). Des analyses par microdureté Vickers et diffractométrie X ont par ailleurs été pratiquées aux différents stades de laminage (V Figure IV. 8 et IV-11). L'intervention de la recristallisation au cours du recuit de l'échantillon à 4 couches est confirmée par les diminutions importantes de dureté Vickers, de $58 \pm 2 HV_{0,005}$ à $30 \pm 1 HV_{0,005}$, et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X (Figure IV. 11). En conformité avec

l'importance de la croissance des domaines de diffraction cohérente (zones de cristal parfait), cette diminution de la largeur à mi hauteur est nettement plus prononcée qu'à la suite des précédents traitements de détente, sans doute plutôt concernés par l'annihilation des défauts au sein des cellules.

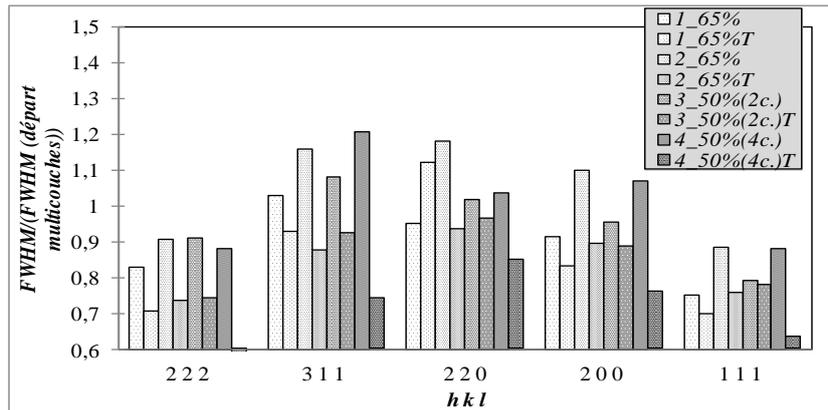


Figure IV. 11 – Influence de la gamme de laminage sur la valeur réduite de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X.

Un autre aspect important est le comportement des multicouches pendant le maintien de 20 minutes à 300°C. Les produits de dégraissage (acétone ou alcool) restés sur la surface des tôles se vaporisent ce qui engendre des bulles à l'interface. Un simple dégazage de quelques heures avant le traitement thermique supprime cet effet néfaste (Figure IV. 12).

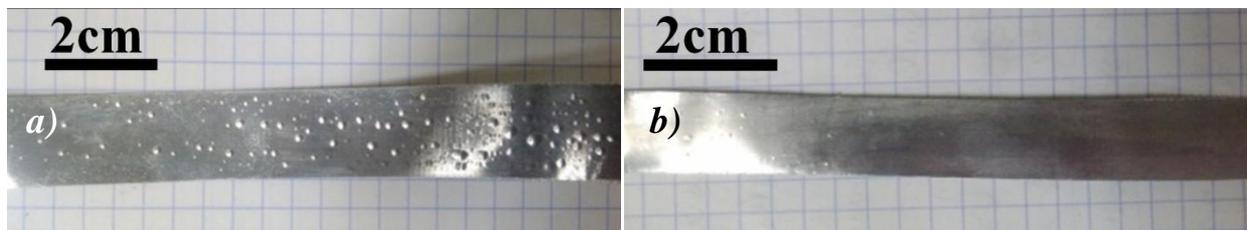


Figure IV. 12 – Influence du dégazage sur l'aspect des multicouches après un traitement thermique de 20min à 300°C [Echantillon 3_50%_T(2c.) ; brosse P240] : a) sans dégazage ; b) avec dégazage sous vide primaire pendant 2h.

IV-3 : Comparaison entre le laminage à température ambiante et le laminage cryogénique

A l'état de réception, les plaques d'aluminium ont 2mm d'épaisseur. Elles sont laminées en deux passes avec un taux de réduction d'environ 65% par passe. Le traitement thermique intermédiaire consiste en une montée en température de 20 à 260°C (Tableau IV. 2) à la vitesse de 7K/min. En condition cryogénique, ce traitement conduit à des prémices de recristallisation (Figure IV. 4, page 140). La Figure IV. 13. a témoigné d'une variation plus faible de l'intensité réduite des pics de diffractométrie X engendrée par la montée en température pour l'échantillon laminé à température ambiante. Cette observation jointe à la réduction moins marquée de la largeur des pics (Figure IV. 13. b) laisse présumer d'un stade de recristallisation encore moins avancé. La différence démontre que la force motrice de la recristallisation est plus élevée en cas de laminage en condition cryogénique. La température ambiante favorise la réorganisation dynamique des défauts cristallins (et ceci d'autant plus que la conductivité thermique est plus élevée, et en conséquence le transfert de l'énergie perdue sous forme de chaleur pendant le laminage (Equation IV. 12, page 146) plus rapide à basse température). Le laminage cryogénique prédispose de ce fait à une densité accrue de défauts, qui sert de force motrice à la recristallisation.

Tableau IV. 2 – Gammes de préparation des échantillons en laminage cryogénique et à la température ambiante.

| Nr. Ech. | t_i (mm) | t_f (mm) | TRP [%] | Temps d'attendre entre les passes (min) | Recuit de détente (température maximale, vitesse de chauffe, atmosphère) | Observations |
|-------------|---------------|---------------|---------|---|--|--------------|
| 1_65%_cryo. | 2, 03 | 0, 6 | 70 | - | - | dégraissage |
| 2_65%_cryo. | 0, 60 - 0, 70 | 0, 23 - 0, 24 | 62 - 66 | 15 | 260°C, 7K/min, argon | dégraissage |
| 1_65%_amb. | 2, 03 | 0, 60 - 0, 70 | 65 - 70 | - | - | dégraissage |
| 2_65%_amb. | 0,60 - 0,70 | 0, 23 - 0, 25 | 61 - 64 | 3 | 260°C, 7K/min, argon | dégraissage |

En accord avec cette faible différence de taux d'avancement de la recristallisation, la Figure IV. 14 établit l'absence d'effet marqué de la température de laminage (ambiante ou cryogénique) sur la microdureté de l'aluminium aux diverses étapes de la gamme d'élaboration.

De façon plus générale, dans les conditions présentes, le laminage en condition cryogénique n'apporte qu'un faible bénéfice par rapport au laminage à température ambiante. Le laminage à l'ambiante, à nombre d'opérations réduit, lui a donc été préféré pour la fabrication des multicouches.

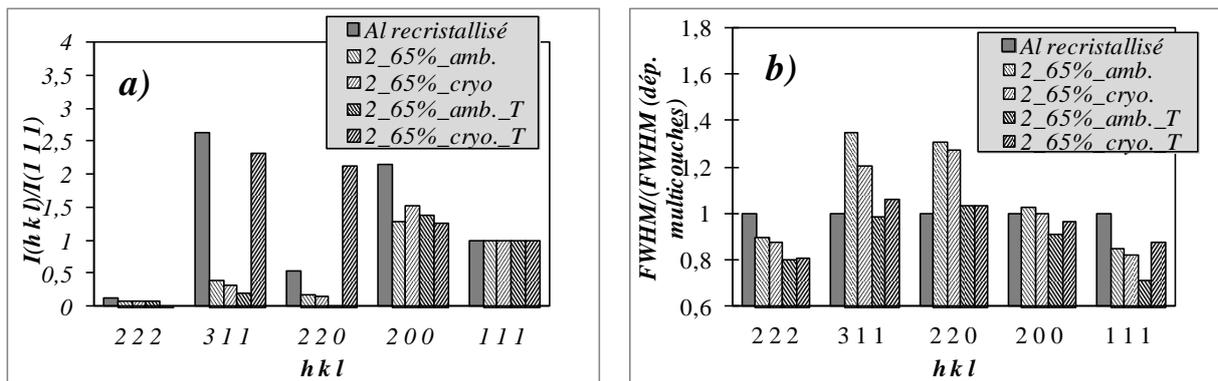


Figure IV. 13 – Influences de la température de laminage et d'un chauffage de 20 à 260°C à la vitesse de 7K/min sur l'intensité réduite (a) et la largeur à mi hauteur (b) des pics de diffraction X de plaques d'aluminium préalablement soumises à deux passes. La nomenclature des échantillons est conforme à sa définition préalable en note des annexes IV. 1 et IV. 2.

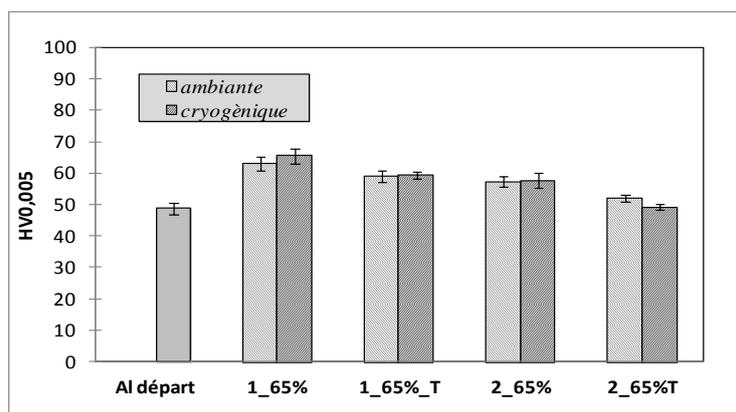


Figure IV. 14 – Influences de la température de laminage et d'un chauffage de 20 à 260°C à la vitesse de 7K/min sur la microdureté de plaques d'aluminium.

IV-4 : Multicouches en aluminium

IV-4-1 : Elaboration des multicouches

La formation des multicouches en aluminium sans traitement thermique intermédiaire a été dictée par la nécessité de colaminer des couches intercalées d'aluminium et de phase amorphe. Un recuit intermédiaire de recristallisation de la matrice d'aluminium présente en effet l'inconvénient de provoquer la cristallisation du verre métallique (~160°C, V. Figure III. 7, page 99). La gamme de laminage adoptée doit par ailleurs être directement transposable à la fabrication des multicouches composées d'aluminium et de $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état amorphe.

Les couches d'aluminium de 150µm d'épaisseur, préparées par laminage à partir de l'état de réception, sont d'abord dégraissées à l'acétone puis rincées à l'alcool. Ce dégraissage est suivi par un brossage destiné à enlever la couche d'oxyde défavorable à l'adhérence des futures interfaces. La préparation se poursuit par un nouveau dégraissage sous ultra-sons dans l'acétone puis dans l'alcool. Afin d'enlever les résidus des produits de dégraissage susceptibles d'occasionner la décohésion ou une mauvaise cohésion des interfaces (V. Figure IV. 12, page 152) les tôles sont ensuite dégazées dans un évaporateur sous vide pendant au moins 2 heures.

Les tôles sont empilées par six. La multiplication du nombre de couches d'aluminium permet d'augmenter la productivité [196], tout en assurant une déformation plus grande du multicouche liée à l'accommodation de la déformation entre les couches. Le dimensionnement des empilements devrait par ailleurs respecter la règle suivant laquelle le rapport largeur/épaisseur des tôles ne doit pas excéder 10 [68] afin d'éviter la formation des criques en cours de laminage à sec. Les tôles de départ ayant une largeur maximale de 15mm, et une épaisseur de 900µm (6×150µm), un rapport raisonnable de 16 est obtenu. En accord avec ce dimensionnement légèrement excessif, des criques se forment parfois sur les rives longitudinales des échantillons en cours de laminage. Afin d'éliminer le risque de propagation des fissures, ces criques sont éliminées par découpage du bord des tôles.

Le taux de réduction des passes de laminage requises pour élaborer les multicouches doit être déterminé avec soin. Une déformation trop faible (avec multiplication du nombre de passes) est défavorable à l'adhérence entre les couches alors qu'un taux de réduction trop important conduit à la formation de criques. Le laminage débute par une première passe de 50% en taux de réduction qui solidarise les couches et réduit de ce fait les risques de

fissuration. Les rouleaux sont nettoyés de l'aluminium resté du laminage précédent par polissage léger avec un papier au SiC, P 2400. Ils sont ensuite dégraissés par frottement avec des papiers imbibés d'acétone puis d'alcool. Les tôles sont uniquement dégraissées avec des papiers non abrasifs imbibés d'acétone puis d'alcool. L'immersion des multicouches dans des produits à dégraisser est à proscrire car elle peut provoquer la décohésion des couches lors de la poursuite du laminage. Le premier cycle de laminage s'achève par 4 passes successives caractérisées chacune par un taux de réduction de 25%. Les feuilles obtenues sont découpées et à nouveau superposées sous la forme d'un empilement à 6×6 couches de même épaisseur totale que celle de l'empilement de départ, et le cycle de laminage peut être reconduit suivant le principe de la Figure IV. 23 (page 165) (la seule différence étant la nature unique des couches empilées).

L'épaisseur de départ des feuilles d'aluminium a été choisie de manière à introduire une fraction volumique convenable de verre métallique. L'épaisseur de départ des verres métalliques à notre disposition est de 30µm. Le matériau pris à l'état de réception est d'abord laminé de manière à réduire son épaisseur de 2 à 0,15mm en 3 passes. Le taux de réduction imposé au cours des deux premières étapes est de 60 à 70%, alors qu'il ne vaut que de 40 à 45% dans la dernière. Ces phases de laminage sont espacées par un traitement thermique intermédiaire de 20min à 300°C sous air. Les 150 µm d'épaisseur finale des feuilles obtenues sont adaptées afin d'assurer par empilement de 6 couches d'aluminium et de 5 couches de verre métallique une fraction volumique de verre d'environ 14,3% au premier cycle de laminage (V. § IV.5, page 165).

Différents recuits ont été étudiés afin de conférer à la feuille d'aluminium la capacité de déformation élevée indispensable à la fabrication des multicouches en l'absence de traitement thermique intermédiaire. Ces traitements ont consisté en un maintien de 1 heure à 400°C, ou de 1 heure ou 2 heures à 450°C.

Les tailles de grains et des cellules de dislocations de ces échantillons sont estimées à partir de leur aire et en assimilant leur section à des cercles. Les observations sont uniquement effectuées suivant la direction normale au plan de la tôle. La distinction entre les grains et les cellules de dislocations est difficile par MEB (V. Figure IV. 15. c). Le MET et des attaques chimiques conventionnelles suivies par des observations en Microscopie Optique conduisent à la solution. La preuve en est fournie par la Figure IV. 15.

L'échantillon recuit 1h à 400°C possède une dureté Vickers relativement faible (37 ± 1 HV_{0,005}). Il se compose de grains équiaxes (circularité 0,81) de $22 \pm 9\mu\text{m}$ de taille moyenne (Figure IV. 15. a). Cette taille de grains non excessive va permettre une déformation relativement importante des échantillons composés de 6 couches. Les grains renferment des cellules de dislocations plutôt équiaxes (circularité $0,77 \pm 0,11$) d'une taille de $1,8 \pm 0,6\mu\text{m}$ (Figure IV. 15. c). La présence de ces cellules de polygonisation est probablement engendrée par une déformation liée à la manutention de ces échantillons très malléables.

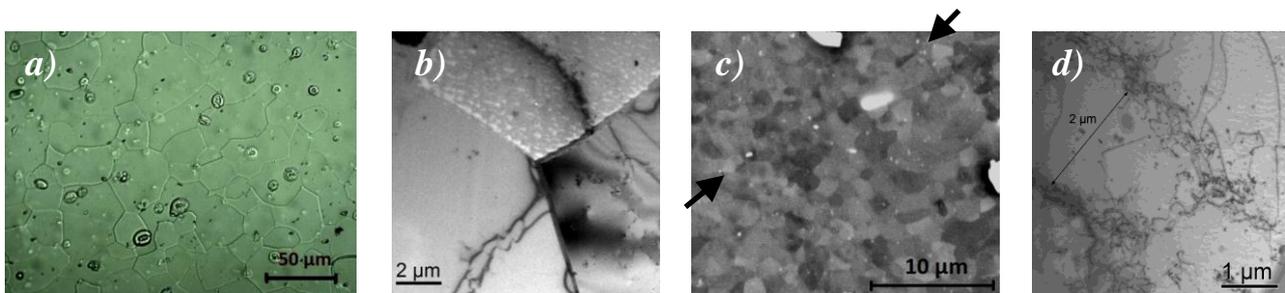


Figure IV. 15 – Microstructure de la feuille d'aluminium de 150 μm d'épaisseur après recuit de 1 heure à 400°C : a) Microscopie Optique après polissage électrolytique ; b) MET – joints de grains ; c) MEB – cellules de dislocations, joint de grains peu visible marqué par les flèches; d) MET – cellules de dislocations. Les observations sont effectuées dans le plan de la tôle.

Observés au MEB, les échantillons recuits une ou deux heures à 450°C sont par contre dépourvus de cellules de dislocations. Toujours dans le plan de la tôle, ils ne contiennent que des grains de $35 \pm 14\mu\text{m}$ de taille moyenne suite au maintien de 1h contre $39 \pm 16\mu\text{m}$ après 2h de traitement. La dureté de ces échantillons est quasi-invariante et proche de 35 HV_{0,005} (ce qui correspond à une profondeur d'empreinte de $3,3 \pm 0,1\mu\text{m}$). En dépit de ce faible niveau de dureté, cet état métallurgique n'autorise qu'un seul cycle de laminage des empilements à 6 couches d'aluminium en l'absence de traitement de détente contre deux cycles avec l'échantillon recuit 1 heure à 400°C. Cette moindre malléabilité semble résulter du grossissement des grains et plus curieusement a priori de l'adoucissement induits par la sévérité accrue des conditions de recuit. L'analyse par MEB de l'empilement à 36 couches (6×6 couches) élaboré à partir de tôles recuites 1 heure à 450°C et rompu en laminage est très instructive de ce point de vue. Elle montre que la rupture est amorcée par des criques sur les rives en sens long des échantillons (Figure IV. 17). Ces criques résultent du gradient des déformations dans la direction de laminage suivant la largeur des pièces [197, p.149]. Cette

hétérogénéité de déformation est en effet susceptible d'être amplifiée par l'adoucissement du matériau qui favorise l'élargissement au niveau des rives de la pièce. L'examen de ces rives révèle par ailleurs la présence de bandes de cisaillement inclinées d'environ 35° suivant l'épaisseur de l'échantillon. L'une de ces bandes, rédhibitoire pour la mise en forme, est repérée par des flèches sur la Figure IV. 16. L'augmentation de la taille de grains favorise la formation des bandes de cisaillement [6] aux grandes déformations. Ce mécanisme de rupture par cisaillement est typique du laminage de l'aluminium [6] et son existence est favorisée par une vitesse de déformation importante. A vitesse de rotation des rouleaux imposée, la vitesse de déformation est limitée par leur diamètre (Equation II. 1, page 62). Elle augmente également avec le taux de réduction et avec la diminution de l'épaisseur de départ de tôles. Pour l'empilement à 6 couches de $150\mu\text{m}$ d'épaisseur unitaire la vitesse de déformation est de 30 s^{-1} pour la première passe de 50% et elle varie entre 20 et 31 s^{-1} pour les 4 dernières passes de 25% à cause de la diminution de l'angle d'attaque. Ces vitesses sont usuelles en laminage [37].

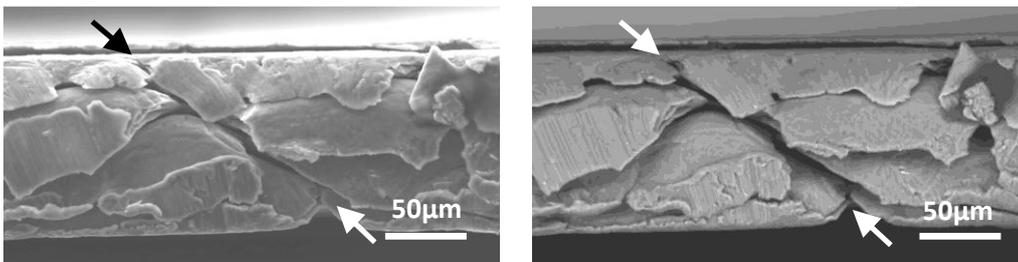


Figure IV. 16 – Empilement de 6×6 couches élaboré à partir de tôles recuites 1 heure à 450°C - Aspect des rives en sens long au moment de sa rupture au deuxième cycle de laminage : a) SE, b) BSE.

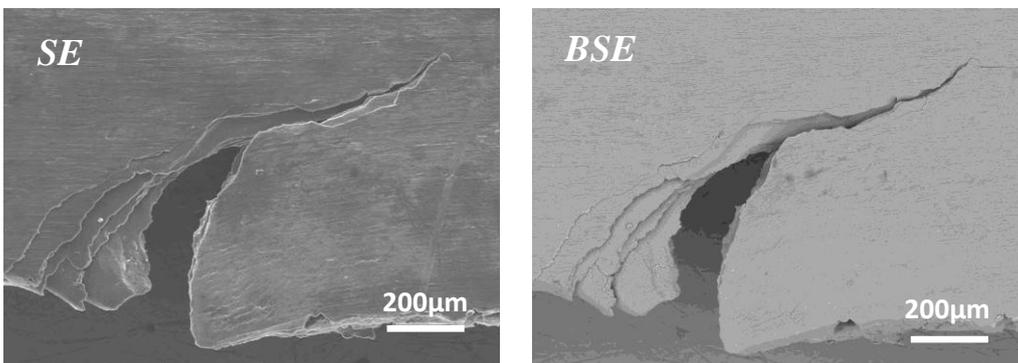


Figure IV. 17 – Empilement de 6×6 couches élaboré à partir de tôles recuites 1 heure à 450°C – Faciès de rupture vu dans la direction normale à la tôle. Le laminage est appliqué sans traitement thermique (TT) intermédiaire à des feuilles initialement traitées 1 heure à 450°C .

Afin de pouvoir poursuivre le laminage cumulé au-delà du deuxième cycle on choisit donc de recuire à 400°C pendant 1 heure les feuilles de 150µm d'épaisseur. L'état métallurgique correspondant sera dénommé « départ multicouches » dans la suite de ce rapport. Il convient cependant de noter que ce traitement thermique peut encore être amélioré.

IV-4-2 : Caractérisation du multicouche à 36 lamelles

La gamme de fabrication des échantillons figure dans le Tableau IV. 3 (page 164). Comme justifié au préalable, l'état « départ multicouches » a été soumis à un recuit de 1 heure à 400°C. Les multicouches sont élaborées à partir d'empilements de 6 couches, elles-mêmes composées de 6 couches, et d'une épaisseur totale de 150µm au début de chaque cycle. Ils sont caractérisés par MEB, MET, HV, et RX. Leur taille de grains n'a été estimée que sur le plan de la tôle à partir de micrographies MEB-SEM (Figure IV. 18), comme dans le cas des monocouches de départ elle a été calculée à partir des aires de grains en assumant une forme de cercle. Comme dans le cas des monocouches, elle a été calculée à partir des aires des grains dont la morphologie est assimilée à des cercles.

La taille de grains (D) diminue de $22 \pm 9\mu\text{m}$ (Figure IV. 15. a, page 157) dans l'état « départ multicouches » à environ $0,63 \pm 0,20\mu\text{m}$ après le premier cycle de laminage (Figure IV. 19. a), suite à quoi, elle reste constante ($0,66 \pm 0,15 \mu\text{m}$) dans l'échantillon à 36 couches (Figure IV. 19. b). La stabilité de la taille de grains et la dureté similaire (Figure IV. 20) des 6 et 36 couches laminés sans traitement thermique intermédiaire, et surtout la quasi-invariance de l'histogramme des tailles de grains (Figure IV. 19. c) suggèrent l'intervention de la **recristallisation dynamique**. Pour plus de précisions, la dureté augmente après le premier cycle de laminage puis reste invariante après le deuxième (Figure IV. 20). En accord avec l'intervention d'un phénomène de recristallisation, la circularité des grains n'évolue quasiment pas au terme de chaque étape du laminage. Elle vaut $0,80 \pm 0,08$ dans l'état « départ multicouches », $0,79 \pm 0,08$ à la fin du premier cycle, et $0,81 \pm 0,08$ à la fin du deuxième cycle.

L'intervention de la recristallisation dynamique a déjà été rapportée dans l'aluminium de pureté commerciale déformé par laminage cumulé à température ambiante [196] ou par torsion sous haute pression (HPT) sur un large intervalle de températures [159]. Dans le cas de l'ARB, la taille de grains suivant l'épaisseur reste invariante à $0,62\mu\text{m}$ pour des niveaux de déformation équivalente compris entre 6,2 et 12,4 [196]. D'après les auteurs [196], la restauration/recristallisation dynamique serait causée, au moins en partie, par l'énergie

dissipée sous forme de chaleur, qui occasionne une augmentation de température pendant le laminage (V. Chapitre IV, page 146). L'étude, plus détaillée en HPT, a été conduite à des températures homologues comprises entre 0,1 et 0,8. Elle montre que, à des températures inférieures à l'ambiante, la recristallisation dynamique intervient de la même façon qu'aux hautes températures, mais à la différence que la migration des joints est induite par des discontinuités de déformations locales [159]. Aux faibles températures, la taille critique de grains (taille à partir de laquelle la recristallisation dynamique commence) est peu influencée par la température et la vitesse de déformation. Ces grains présentent des morphologies allongées (dans les directions normale et tangentielle des échantillons en forme de disque). Aux plus hautes températures, les grains sont au contraire équiaxes du fait de la recristallisation dynamique contrôlée par la température [159].

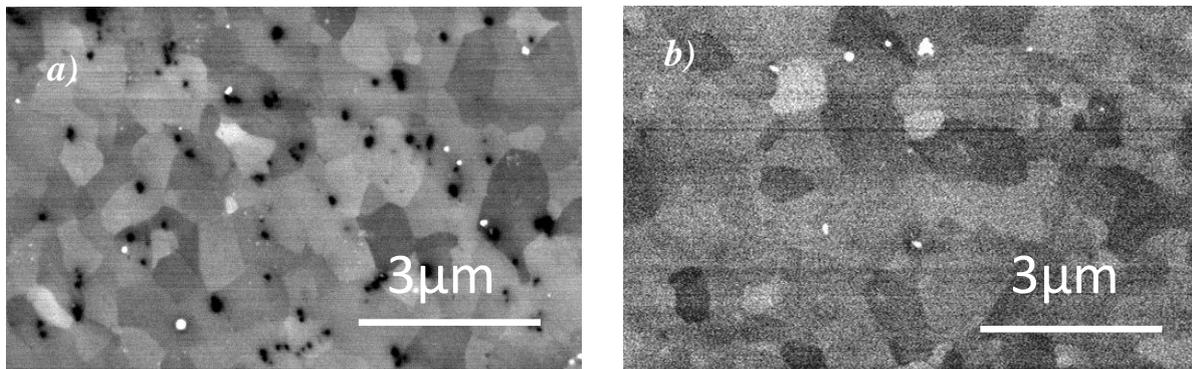


Figure IV. 18 – Micrographies MEB-FEG des échantillons multicouche, direction normale sur le plan de la tôle : a) 6 couches Al (déformation vraie $\varepsilon=1,84$) ; b) 36 couches Al (déformation vraie $\varepsilon=3,69$).

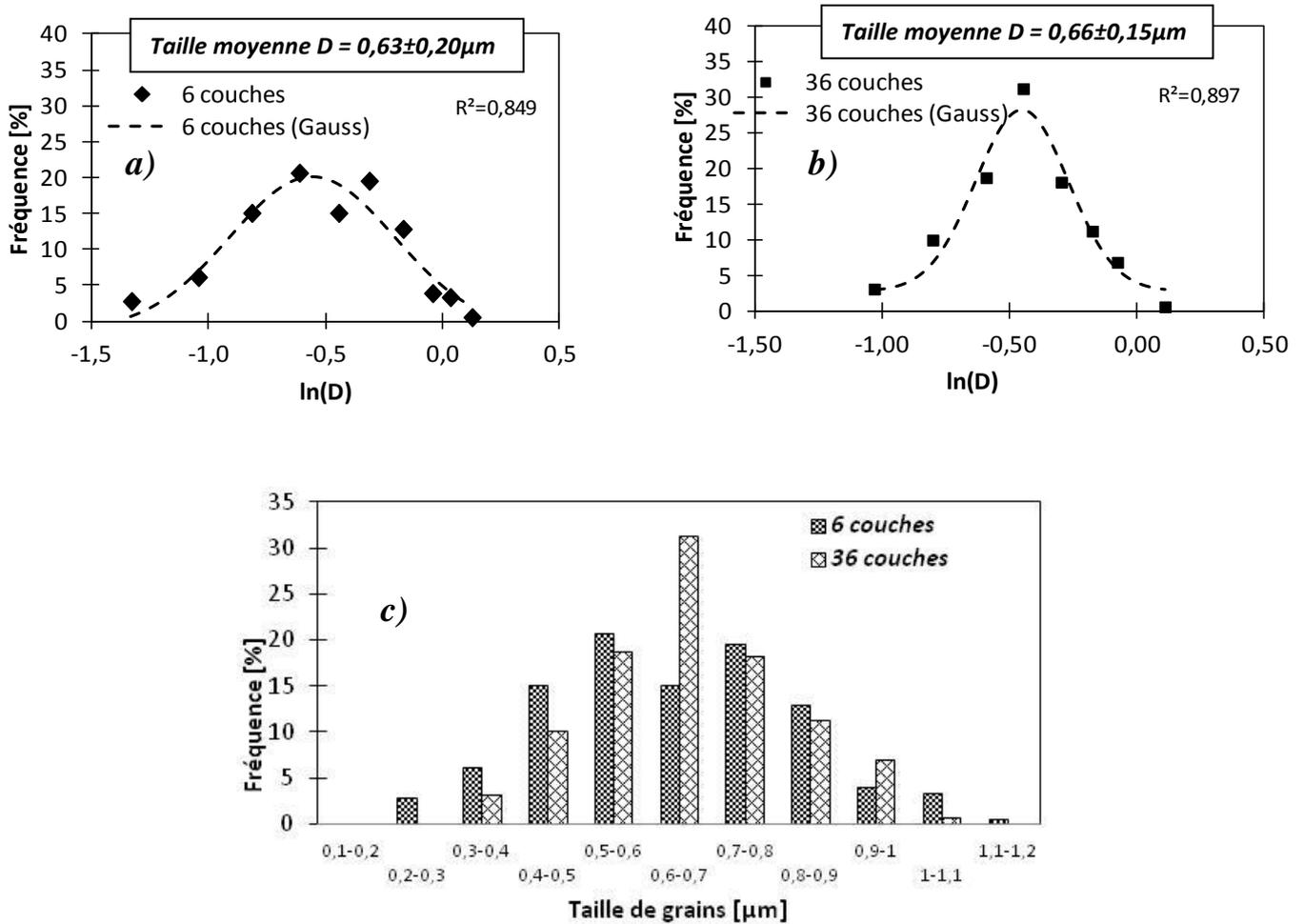


Figure IV. 19 – Echantillons à 6 et 36 couches : a et b – log-normalité des distributions de tailles des grains après le premier et le deuxième cycle de laminage ; c – Histogramme des tailles de grains (micrographies MEB).

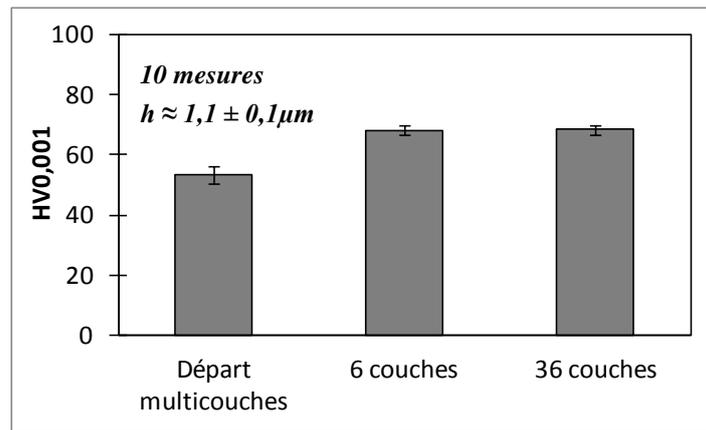


Figure IV. 20 – Comparaison de la dureté Vickers des multicouches (empilement de 6 couches par cycle de laminage) à celle de l'état de départ, h - est la profondeur de l'empreinte.

Selon la diffractométrie X (Figure IV. 21), la texture évolue seulement après le premier cycle de laminage, alors que les changements ne sont pas significatifs pendant le deuxième.

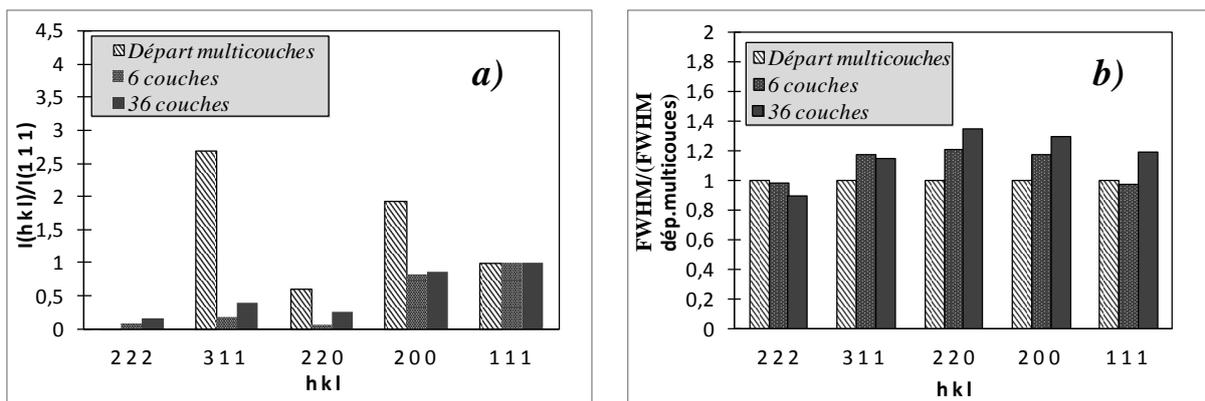


Figure IV. 21 – Dépouillement des diffractogrammes X des multicouches en aluminium (sans traitement thermique intermédiaire : a) intensité réduite ; b) largeur à mi-hauteur réduite.

Après 2 cycles de laminage, l'échantillon à 36 couches a été analysé au MET. Les images de la Figure IV. 22 présentent des grains de morphologie majoritairement équiaxe dans le plan de la tôle et à une profondeur de $75\mu\text{m}$ (mi-épaisseur de la tôle) ce qui constitue une nouvelle preuve de l'intervention de la recristallisation dynamique.

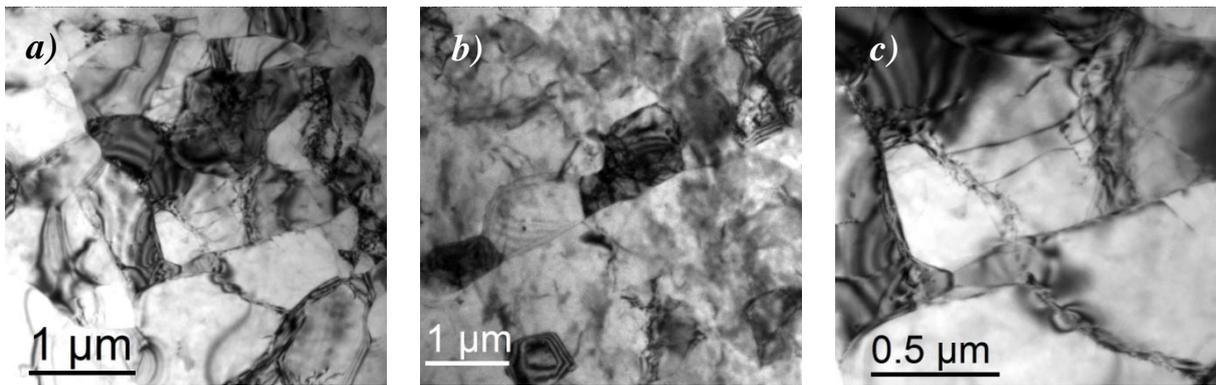


Figure IV. 22 – Images MET – Microstructure de l'échantillon à 36 couches d'aluminium, laminé sans traitement thermique intermédiaire.

Tableau IV. 3 - essais de laminage cumulé – empilement de 6 couches par cycle, toutes les tôles sont brossées dans la direction de laminage*.

| Echantillon | Numéro du passe | t_i (mm) | t_f (mm) | TRP [%] | Etat de Surface (brossage) | Recuit de détente (température, durée, atmosphère) | Observations |
|----------------------------|-----------------|----------------------------|---------------|---------|----------------------------|--|--|
| <i>Départ multicouches</i> | 3 | 0, 24 - 0, 26 | 0, 16 - 0, 18 | 31 - 43 | - | 300°C/20min | dégraissage |
| <i>6 couches</i> | 4 | $6 \times (0, 16 - 0, 18)$ | 0, 48 - 0, 5 | 48 - 55 | P240 (58µm) | 400°C/1h | dégraissage, ultra-sons, collage partiel des interfaced, criques |
| | 5 | 0, 48 - 0, 5 | 0, 33 | 31 | - | - | dégraissage, amélioration du collage, criques |
| | 6 | 0, 33 | 0, 28 | 15 | - | - | dégraissage, amélioration du collage |
| | 7 | 0, 28 | 0, 22 | 21 | - | - | dégraissage, amélioration du collage, criques |
| | 8 | 0, 22 | 0, 14 | 36 | - | - | dégraissage, criques |
| <i>36 couches</i> | 9 | 6×6 couches | 0, 45 | 46 | P240 (58µm) | - | dégraissage, ultra sons, criques |
| | 10 | 0, 45 | 0, 35 | 22 | - | - | dégraissage, amélioration du collage, criques |
| | 11 | 0, 35 | 0, 28 | 20 | - | - | dégraissage, ultra-sons, amélioration du collage, criques |
| | 12 | 0, 28 | 0, 19 | 32 | - | - | dégraissage, amélioration du collage, criques |
| | 13 | 0, 19 | 0, 14 | 26 | - | - | dégraissage |

*Notations : t_i , t_f : épaisseur initiale et finale des tôles ; TRP : taux de réduction par passe, - : absence de brossage.

IV-5 : Multicouches aluminium-« verre métallique » à l'état amorphe ou cristallisé

IV-5-1 : Protocole d'élaboration

Les empilements destinés à l'élaboration des multicouches Al/verre métallique consistent en 6 couches d'aluminium intercalées avec 5 couches de verre.

La fabrication comporte 5 étapes principales, qui sont illustrées par la Figure IV. 23. Des essais de laminage ont montré que le taux de réduction par passe des multicouches en aluminium ne doit pas dépasser 50 à 60%. Un autre facteur déterminant est la fraction volumique de verre métallique introduite à chaque cycle de laminage. Compte tenu des 150 μ m d'épaisseur de chaque couche d'aluminium la fraction volumique de verre métallique est proche de 14%.

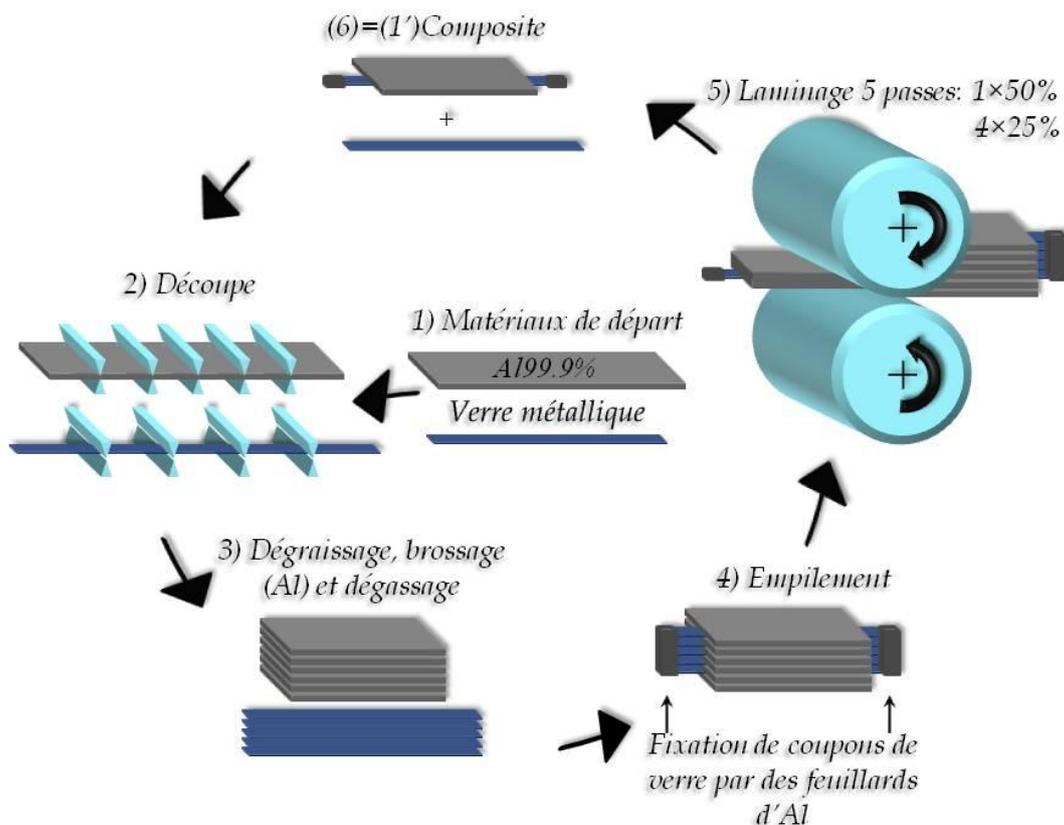


Figure IV. 23 – Procédé d'élaboration des composites multicouches Al/verre métallique.

La gamme de laminage se caractérise par un taux de réduction important à la première passe (50%) qui est destinée à solidariser les couches entre elles. Cette première passe est suivie par quatre passes de moindre amplitude ($\approx 25\%$) afin d'atteindre sans rupture aux déformations importantes requises par la fabrication. Dans ce cas aucun traitement thermique de détente n'a été pratiqué.

Des essais de laminage, antérieurs à cette thèse [198], caractérisés par des traitements thermiques de détente de 0,5h à 400°C ont permis d'élaborer un échantillon de 128 couches du même matériau à partir de bicouches par 7 cycles de laminage de 50 % en taux de réduction. Ce succès nous a conduit à l'application systématique de ces conditions de maintien pour l'élaboration des multicouches avec renfort à l'état cristallin.

IV-5-2 : Etude de faisabilité

La faisabilité de l'élaboration des multicouches Al/ verre métallique a été testée au moyen d'empilements constitués d'une couche de verre métallique de composition $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ et de deux couches d'aluminium d'épaisseur unitaire proche de 250 μm (Figure IV. 24). Les coupons d'aluminium ont été préparés suivant la gamme 2_65%_T, i.e. par deux passes de laminage avec un taux de réduction de 65% chacune accompagnée d'un traitement thermique respectivement intermédiaire et final de 20 minutes à 300°C. Juste avant le montage, ils ont été brossés avec du papier abrasif P240. Trois types de multicouches ont été analysés : un échantillon de référence (Test) fabriqué à partir de deux couches d'aluminium, un second (Test 1) constitué d'un ruban de verre inséré entre deux tôles d'aluminium et un troisième (Test 2) composé d'un ruban de verre métallique disposé à la surface d'un empilement de deux plaques. Toutes ces fabrications ne comportent qu'une passe avec un taux de réduction de 50% ($\varepsilon = -0,69$). Elles ont été conduites à la vitesse de déformation de 40 s^{-1} .

Les multicouches ont été caractérisées au MEB et par dureté Vickers. Les essais de dureté ont été effectués sous une charge de 1g pour le ruban de verre avant et après la déformation ainsi que pour la matrice d'aluminium. Les empreintes effectuées dans les portions de $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ ont toujours engendré des bourrelets présentant les bandes de cisaillement spécifiques à la déformation des verres métalliques.

Suite au Test 1, la dureté Vickers du verre métallique diminue d'environ 28% contrairement au cas du Test 2, où elle reste égale à celle de l'état de départ du verre, quoique avec un écart-type un peu plus important. Cette différence de réponse s'explique par un changement de mécanisme de déformation.

Dans le cas du Test 2, le verre métallique disposé à la surface des deux tôles s'est peu déformé. En accord avec sa nature amorphe, il n'a fait que se rompre de manière fragile suivant quelques bandes de cisaillement (V. Figure IV. 24 et IV.25). Les débris de verre, de dimensions diverses, se sont plus ou moins incrustés dans l'aluminium. La Figure IV. 24 présente ainsi une empreinte laissée dans l'aluminium par une écaille de verre métallique. Cette empreinte établit que l'espacement entre les bandes de cisaillement contenues dans le verre métallique est comprise entre 5 et 10 μm . Cet espacement, supérieur à la longueur de la diagonale de l'empreinte de dureté Vickers, à savoir $2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, est compatible avec le faible effet des bandes de cisaillement sur la dureté du verre. La Figure IV. 24 montre par ailleurs que, en bon accord avec sa moindre dureté, l'aluminium a tendance à « tartiner » les débris de verre [199].

Dans le cas du test 1, en parfait accord avec la forte différence de dureté des deux matériaux [64], le ruban de verre enserré entre les deux couches d'aluminium s'est rompu par striction multiples (V. Figure IV. 24). Cette aptitude accrue du verre à la déformation est la conséquence de la pression hydrostatique exercée par la matrice d'aluminium. En relation directe avec cette importante déformation, la phase amorphe est sensée contenir une densité notable de bandes de cisaillement qui font chuter la dureté en accroissant le volume libre.

Dans le cas de la matrice d'aluminium, le laminage dépourvu de recuit de détente a entraîné un durcissement notable par rapport à l'état de départ (V. Figure IV. 24). En accord avec le manque de finesse de la répartition du verre métallique, ce durcissement ne dépend ni de la présence, ni de la disposition du verre dans les états considérés.

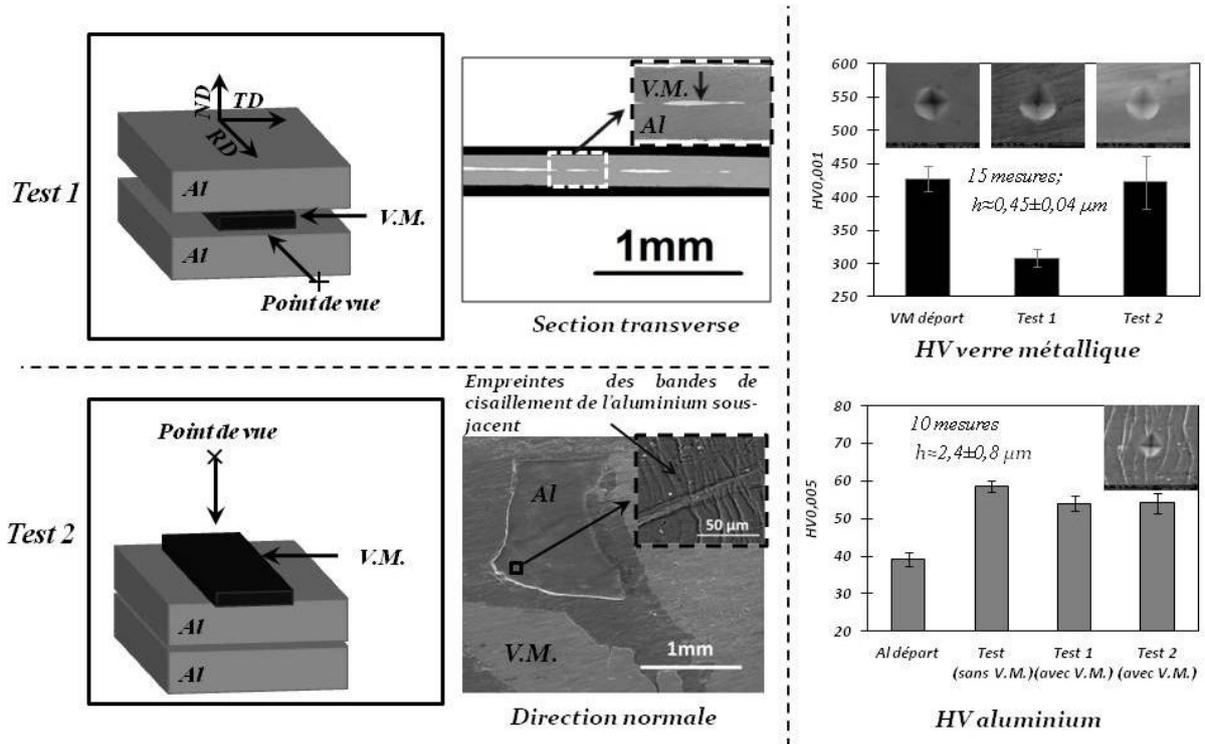


Figure IV. 24 – Essais de faisabilité du laminage Al/Al₈₈Ni₆Sm₆*.

* Notations : RD – direction de laminage; TD – sens travers; ND – normale au plan de la tôle ; V.M. – verre métallique. Les mesures de dimension d’empreinte sont effectuées au MEB pour le verre métallique et par microscopie optique pour l’aluminium. h – profondeur de pénétration de l’indenteur.

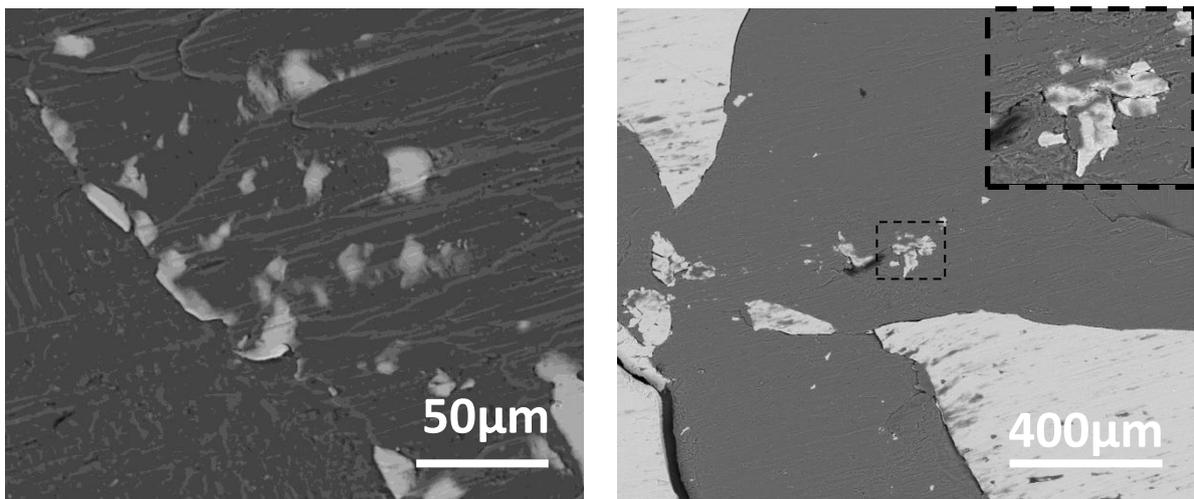


Figure IV. 25 – Images MEB – Aspect de la surface des échantillons du Test 2 : débris de verre métallique incrustés dans la matrice d’aluminium.

Bilan du chapitre IV :

La prédisposition marquée de l'aluminium à la recristallisation a présidé au choix du colaminage en conditions cryogéniques afin d'atteindre à une faible taille de grains. Les difficultés pratiques engendrées par ces conditions ne s'étant pas traduites par une amélioration marquée de la microstructure, le laminage cryogénique a été abandonné au profit de l'élaboration à température ambiante. Le taux de réduction par passe a été optimisé afin de coller les couches sans les rompre. Le brossage de la surface des tôles favorise leur adhérence. L'épaisseur des tôles a été réduite à 150 μ m afin d'atteindre à une fraction volumique raisonnable de renfort au sein des empilements. La réduction de la taille des grains dans les tôles de départ accroît le seuil de déformation en laminage. Cet aspect peut être mis à profit afin de réduire la sévérité des traitements de détente et par tant de préserver un constituant métastable tel qu'un alliage à l'état amorphe. La faisabilité d'élaboration de multicouches avec renfort à l'état amorphe a finalement été testée. L'importance de la pression hydrostatique est évidente. Les rubans de verre interposés entre deux couches d'aluminium subissent une déformation plastique marquée qui s'oppose à la rupture fragile du verre disposé à la surface des couches d'aluminium.

La somme des enseignements pratiques issus de ce chapitre essentiellement dévolu à la définition de conditions de laminage appropriées à l'élaboration de multicouches en aluminium est un prérequis à l'élaboration de multicouches multimatériaux. Ce dernier point fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE V

Matériaux Multicouches

| | |
|---|------------|
| <i>V-1 : Matériaux de départ.....</i> | <i>173</i> |
| <i>V-2 : Multicouches élaborées sans traitement thermique intermédiaire.....</i> | <i>178</i> |
| <i>V-2-1 : Influence du laminage sur la macrostructure des multicouches</i> | <i>178</i> |
| <i>V-2-2 : Microstructure du renfort à l'état amorphe</i> | <i>185</i> |
| <i>V-2-3 : Microstructure du renfort à l'état cristallin</i> | <i>189</i> |
| <i>V-2-4 : Microstructure de la matrice</i> | <i>191</i> |
| <i>V-2-5 : Comportement mécanique des renforts</i> | <i>193</i> |
| <i>V-2-6 : Comportement mécanique de la matrice</i> | <i>194</i> |
| | |
| <i>V-3 : Composites élaborés avec traitement thermique intermédiaire</i> | <i>196</i> |
| <i>V-3-1 : Evolution de la structure.....</i> | <i>196</i> |
| <i>V-3-2 : Microstructure du renfort</i> | <i>200</i> |
| <i>V-3-3 : Microstructure de la matrice</i> | <i>201</i> |
| <i>V-3-4 : Comportement mécanique</i> | <i>203</i> |

V-1 : Matériaux de départ

Le procédé d'élaboration des composites multicouches Al/Al_xNi_ySm_z est décrit dans le Chapitre IV, page 165. Le présent chapitre est dévolu à deux de ses variantes qui se différencient par l'application ou non d'un traitement thermique intermédiaire de détente. En l'absence de traitement thermique, les multicouches sont élaborées à partir de l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ à l'état amorphe ou complètement cristallisé. Les matériaux soumis à des traitements thermiques sont fabriqués à partir des alliages Al₈₈Ni₆Sm₆ et Al₉₀Ni₄Sm₆ pris à l'état complètement cristallisé. Ce changement de composition chimique d'alliage a été dicté par la quantité trop limitée de Al₈₈Ni₆Sm₆ restant à notre disposition. Il repose sur les caractéristiques de ses transformations de phases qui sont les plus rapprochées de celles de l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ sur l'éventail des trois compositions d'alliages à notre disposition. Le choix a reposé sur l'espacement en température des différentes transformations (Figure III. 4) et sur la fraction volumique totale des composés intermétalliques dans les plages cristallisées (Tableau III. 4). En dépit de son intérêt certain, la réalisation des multicouches contenant un alliage ayant subi soit la cristallisation primaire, ou soit les réactions 1 puis 2 (V. Figure III. 4) n'a pas été tentée du fait de la fragilité exacerbée de ces états semi-cristallins. Au contraire du cas de l'état « amorphe » (Figure V. 1. a), les échantillons sièges de la cristallisation primaire se fissurent pendant les essais de dureté (Figure V. 1. c). En accord avec cette observation, les échantillons de cristallisation primaire se cassent facilement lors des manipulations. Il en est de même des échantillons ayant subi la deuxième transformation. Cette fragilité extrême nous a empêchés de réaliser les montages nécessaires au colaminage.

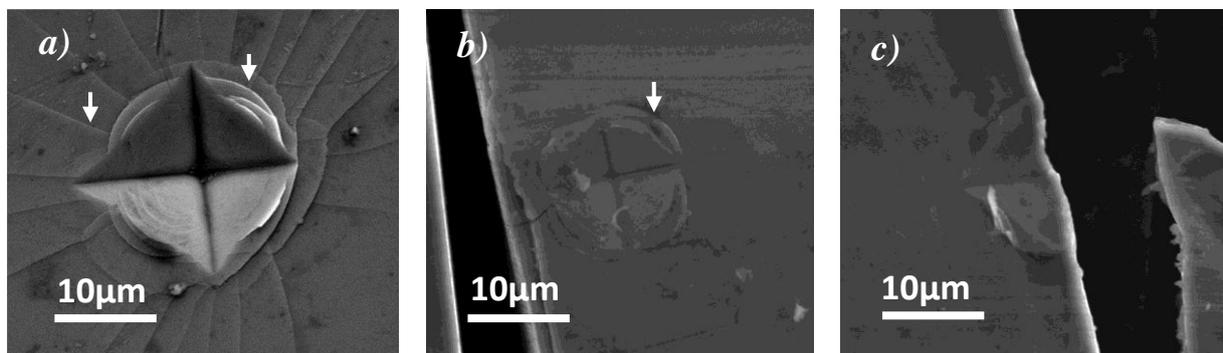


Figure V. 1 – Aspect des empreintes de dureté Vickers (sous une charge de 50g) dans l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ à : l'état « amorphe » (a) et après cristallisation primaire (20-290°C ; 2K/min) (b et c). Quelques bandes de cisaillement sont indiquées par les flèches.

Le besoin de préserver la structure majoritairement amorphe de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ en cours de laminage impose de respecter une température inférieure à la température de début de cristallisation primaire, soit $160^{\circ}C$. Cette valeur de $160^{\circ}C$ est conservative puisqu'elle a été mesurée par DSC à la faible vitesse de chauffage de $0,5K/min$ (Annexe III. 2). La présente estimation ne tient cependant pas compte d'une accélération de la transformation induite par la déformation. Une température aussi basse présente l'inconvénient d'être insuffisante comparée aux $400^{\circ}C$ requis pour la recristallisation de l'aluminium aux niveaux d'écroutissage appliqués (V. Chapitre IV, pages 151 et 166). Par suite, le traitement thermique de détente n'a pu être pratiqué qu'avec des alliages à l'état complètement cristallisé.

Les couches d'aluminium utilisées pour synthétiser les composites lamellaires ont une épaisseur unitaire de $150 \mu m$ en début d'assemblage. Elles résultent du schéma de laminage $3_{50\%}_T^{10}$ et présentent une taille moyenne des grains de $22 \pm 9 \mu m$ et de cellules de dislocations de $1,7 \pm 0,5 \mu m$ dans la direction normale au plan de la tôle. La nature restaurée du matériau est consécutive à la déformation engendrée par la trempe à l'eau en fin de recuit de recristallisation. Cette trempe est sensée améliorer l'aptitude à la mise en forme puisqu'elle prévient la croissance des grains d'aluminium en cours de refroidissement.

Un empilement est constitué de 6 couches d'aluminium et de 5 couches d'alliage $Al_xNi_ySm_z$, ce qui correspond à une fraction volumique d'alliage voisine de 14% compte tenu des dimensions et de la disposition des rubans issus de la solidification ultra-rapide (V. Chapitre IV, page 165).

L'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ est considéré à différents degrés de cristallisation afin d'une part d'assurer un rapport entre les limites d'élasticité des composants plus ou moins favorable à sa fragmentation et d'autre part d'étudier l'influence d'un changement de nature du mécanisme de déformation des constituants sur l'aptitude à l'élaboration des multicouches. Les traitements thermiques employés sont réalisés par chauffe continue à une vitesse de $2K/min$ jusqu'à $290^{\circ}C$ pour la cristallisation primaire et de $10K/min$ jusqu'à $600^{\circ}C$ pour la cristallisation totale. Dans ce dernier cas, la rampe de température est complétée par un maintien d'une heure à $600^{\circ}C$ afin de diminuer le rapport des limites d'élasticité. Ce traitement de cristallisation totale a aussi été étendu à l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ utilisé comme renfort (V. Chapitre III, page 116).

¹⁰ $3_{50\%}_T$ est un échantillon laminé en trois passes. Les deux premières caractérisées par un taux de réduction de $\sim 65\%$ s'achèvent chacune par un recuit de détente de 20 minutes à $300^{\circ}C$. La troisième passe à $\sim 50\%$ est suivie par un recuit de 1 heure à $400^{\circ}C$. (la gamme de laminage figure dans l'Annexe IV. 3).

La cristallisation primaire du verre $Al_{88}Ni_6Sm_6$ est responsable d'une augmentation de 70% de sa dureté Vickers. La Figure V. 2 établit que la dureté augmente de $339 \pm 5 HV_{0,005}$ pour l'état brut de solidification à $578 \pm 20 HV_{0,005}$ après cristallisation primaire. Un adoucissement jusqu'à $195 \pm 15 HV_{0,005}$ est observé après la cristallisation totale. Une évolution similaire a été observée par d'autres auteurs concernés par la cristallisation primaire du verre $Al_{88}Ni_4Sm_8$ [98]. Le durcissement par cristallisation primaire est associé à l'enrichissement en soluté de la matrice amorphe [81] et à la modification du mécanisme de déformation. La formation des nanocristaux multiplie le nombre des bandes de cisaillement [200] et en conséquence la dureté. La cristallisation totale de l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ conduit à une dureté plus faible que celle de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ ($156 \pm 13 HV_{0,005}$ vs $195 \pm 15 HV_{0,005}$). Cette différence de dureté semble résulter de la fraction volumique plus élevée des composés intermétalliques dans l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ (Tableau III. 6, page 114).

La dureté des plaquettes d'aluminium à l'état recuit utilisées en tout début d'élaboration des multicouches ($37 \pm 1 HV_{0,005}$), conduit à des rapports de limites d'élasticité égaux à 9, 16, 5 (Figure V. 2) dans les cas respectifs des associations $Al + Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état amorphe, $Al + Al_{88}Ni_6Sm_6$ après cristallisation primaire, et $Al + Al_{88}Ni_6Sm_6$ complètement cristallisé, ou même à un rapport de 4 pour l'association $Al + Al_{90}Ni_4Sm_6$ complètement cristallisé. Compte tenu de cette importante différence en limite d'élasticité, **la fracture des rubans est à prévoir en cours de laminage** (Chapitre I, page 34).

La bonne tenue mécanique des interfaces entre les composés intermétalliques et la matrice d'aluminium contenue dans les plages de renfort cristallisé ($Al_{88}Ni_6Sm_6$: Figure V. 14. b ; $Al_{90}Ni_4Sm_6$: Figure V. 25. b) semble témoigner de la continuité des déformations au niveau de ces interfaces. La loi des mélanges (Equation V. 1) a donc été appliquée aux états complètement cristallisés des deux alliages afin d'estimer la dureté des composés intermétalliques. Pour ce faire, la fraction volumique

$$HV_{mélange} = \sum_{i=1}^n HV_i \cdot f_i \quad \text{Equation V. 1}$$

avec n – nombre de phases dans le mélange ;

et f_i – fraction volumique de phase « i ».

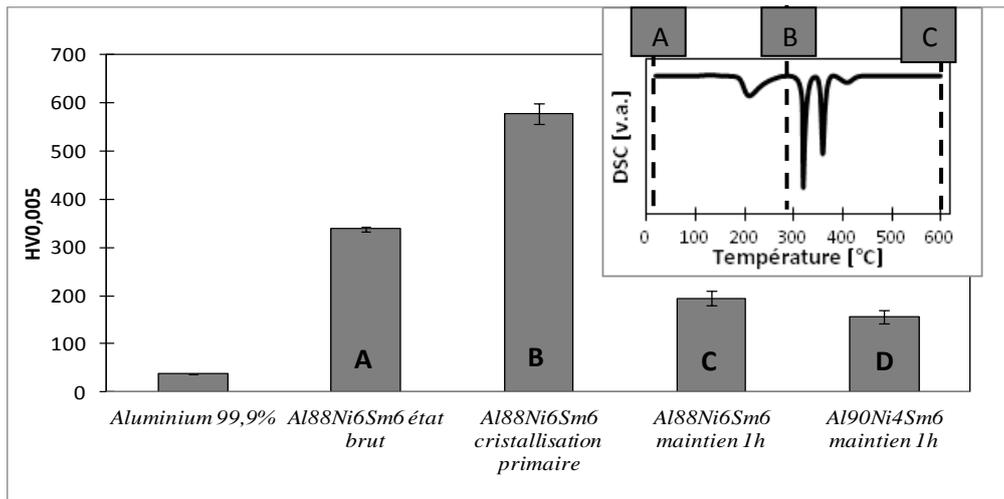


Figure V. 2 - Dureté Vickers de l'aluminium (au tout début de la fabrication des multicouches) et du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$: 1) à l'état brut de solidification [échantillon A], 2) après cristallisation primaire (vitesse de chauffe de 2K/min) [échantillon B] et 3) (obtenue par chauffage à 600°C à la vitesse de 10K/min et un maintien de 1 heure) [Echantillon C]. L'échantillon D correspond à du verre $Al_{90}Ni_4Sm_6$ après cristallisation totale¹¹.

des composés intermétalliques a été assimilée à leur fraction surfacique, à savoir 26% de particules sphériques et 9% de plaquettes pour l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ et 24% de particules sphériques et 5% de plaquettes pour $Al_{90}Ni_4Sm_6$. La dureté de l'aluminium contenu dans les plages transformées a été confondue avec celle des plaques d'aluminium A9 (99,9%) soumises à un traitement thermique de recuit de recristallisation suivi par une trempe à l'eau. Cette hypothèse néglige toutefois l'influence d'une différence de microstructure (taille de grains, défauts). Elle fait aussi abstraction d'un éventuel durcissement de solution solide de la matrice d'aluminium, au demeurant très limité compte tenu de la limite de solubilité d'équilibre très réduite du Ni et du Sm dans l'aluminium (V. Chapitre III, page 107, références [101] et [164]). La validité de ce dernier raisonnement strictement applicable à l'état d'équilibre reste cependant questionnable compte tenu des changements des quantités de composés intermétalliques observées au cours du maintien de 1 heure à 600°C (Tableau III. 6, page 114).

¹¹L'insert situe les états considérés sur la courbe d'analyse calorimétrique de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ correspondant à la vitesse de chauffe de 10K/min.

Sans différenciation de leur nature (plaquettes ou sphères), la relation V.1 estime la dureté Vickers des intermétalliques à une valeur de 450 à 500 HV_{0,005} après cristallisation totale. Ce niveau de dureté élevé, au demeurant très réaliste pour un composé intermétallique [201] à liaisons atomiques covalentes, est de 7 fois à 14 fois plus important que celui rencontré pour l'aluminium dans ses différents états laminés (37±1 à 65±2 HV_{0,005}). L'estimation d'une valeur de dureté très vraisemblable des composés intermétalliques tend à accrédi-ter la continuité des déformations au niveau des interfaces entre les constituants des plages d'alliage à l'état cristallin.

L'observation MEB (Figure V. 1. a et b) des empreintes de dureté Vickers dans l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ à l'état « amorphe » ou partiellement cristallisé démontre par ailleurs la nature au moins partiellement amorphe de l'état de départ par la présence des bandes de cisaillement caractéristiques de la déformation de l'état vitreux [202]. Après cristallisation primaire le matériau présente encore des bourrelets semblables à ceux rencontrés avec l'état amorphe (Figure V. 1. b).

V-2 : Multicouches élaborées sans traitement thermique intermédiaire

A cause du manque de ductilité en l'absence de traitement thermique intermédiaire, le laminage cumulé pratiqué en ajoutant des couches de renfort entre chaque cycle a dû se limiter à deux cycles pour le cas du renfort à l'état amorphe, et seulement à un cycle pour le renfort à l'état totalement cristallisé. Les fractions volumiques d'alliage sont proches de 14% pour un premier cycle et de 26% pour un deuxième (12% proviennent du 1^{er} cycle et 14% du 2^{ème}).

V-2-1 : Influence du laminage sur la macrostructure des multicouches

Cette étude des transformations subies par les matériaux lors du laminage débute par la description des mécanismes de déformation des multicouches. Elle se poursuit par l'examen de la macrostructure des produits obtenus avec l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état amorphe ou à l'état cristallisé et se termine par le rapprochement entre ces deux types d'analyse.

Quelle que soit la microstructure initiale (état amorphe ou cristallisé) des rubans d'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ dans la matrice d'aluminium, ils se rompent par striction en cours de laminage (Figure V. 4 et Figure V. 8). Ce manque d'uniformité de la déformation vérifie le modèle de Ö. Yazar [64], qui prédit qu'un rapport entre les limites d'élasticité renfort/matrice supérieur à 5 (avec écrouissage de la matrice) et à 2 (en l'absence d'écrouissage de la matrice) induit la fragmentation du renfort en cours de mise en forme. Comme montré précédemment, le rapport des duretés est en effet voisin de 9 pour le renfort « amorphe » et de 5 pour le renfort complètement cristallisé. En accord avec le synoptique de la Figure V. 3, l'épaisseur et la morphologie variables des constituants, sources de concentration des contraintes, ainsi que le manque d'uniformité de leur répartition, sont des facteurs aggravant l'hétérogénéité de déformation. Dans le cas du renfort à l'état majoritairement amorphe, la présence de deux modes de déformation radicalement différents peut encore amplifier les choses. La phase amorphe se déforme par formation et propagation de bandes de cisaillement (Figure V. 1. a et b et Figure V. 5), connues comme sources de déformation hétérogène, alors que l'aluminium se plastifie par glissement de dislocations pendant le laminage. Les Figure V. 4 et V.8 vérifient aussi que l'occurrence des ruptures est plus faible suivant la largeur des produits du fait de la plus faible déformation dans cette direction [197, p.501].

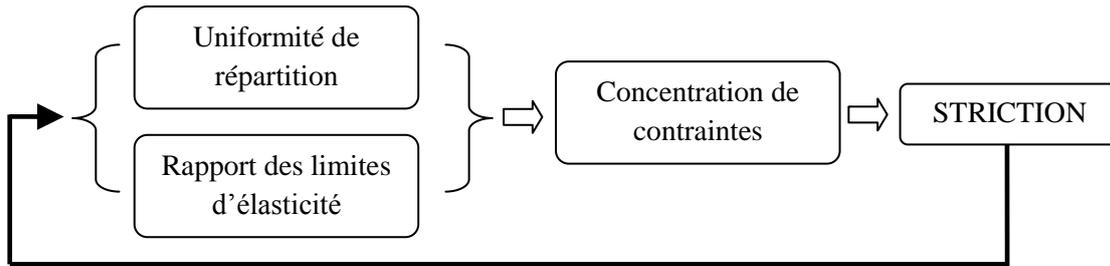


Figure V. 3 – Paramètres de la déformation hétérogène au cours de la mise en forme des matériaux composite.

Dans la section précédente, nous avons montré que le matériau composé de 6 couches d'aluminium et de 5 couches d'alliage à l'état cristallisé contient des intermétalliques de dureté élevée (450-500 HV_{0,005}). Ce niveau élevé de résistance mécanique les rend peu malléables. En accord avec cette remarque et en dépit de la bonne ductilité de l'aluminium au contact des particules d'intermétalliques (Figure V. 14. b), les multicouches à renforts cristallisés se rompent dès le deuxième cycle de laminage, au contraire de celles avec renfort à l'état amorphe.

Les micrographies de la Figure V. 4 montrent que les interfaces de l'échantillon avec renforts de nature amorphe présentent des décohésions. Ces défauts de collage se rencontrent au niveau de certaines des interfaces les moins anciennes entre couches d'aluminium. Les dites interfaces sont générées au dernier montage. Ceci signifie que les décohésions visibles au premier cycle de laminage ont disparu après le deuxième cycle. A ce dernier stade de la mise en forme, les décohésions ne concernent plus que les interfaces entre les empilements à 6 couches solidarisées au premier cycle. La résistance mécanique élevée des portions de renfort (V. Figure V. 2) occasionne un pliage des couches plus malléables d'aluminium à leur contact (V. Figure V. 4. a). La sinuosité résultante des interfaces favorise leur ouverture. Il est aussi édifiant de constater que en accord avec la faible déformation dans le sens travers long [197, p.501], les défauts de collage sont beaucoup plus prononcés dans ce sens (Figure V. 4 b et d) que dans le sens long (Figure V. 4 a et b).

Le manque d'adhérence entre les couches est au contraire inexistant et ceci dès le premier cycle dans les composites renforcés par des rubans de verre cristallisé (V. Figure V. 8). Il est également intéressant de remarquer que la forme du renfort complètement cristallisé est plus allongée que celle du renfort majoritairement amorphe. Ceci diminue l'amplitude des discontinuités d'écoulement aux extrémités des fragments et défavorise de ce fait la décohésion par cisaillement au niveau des interfaces.

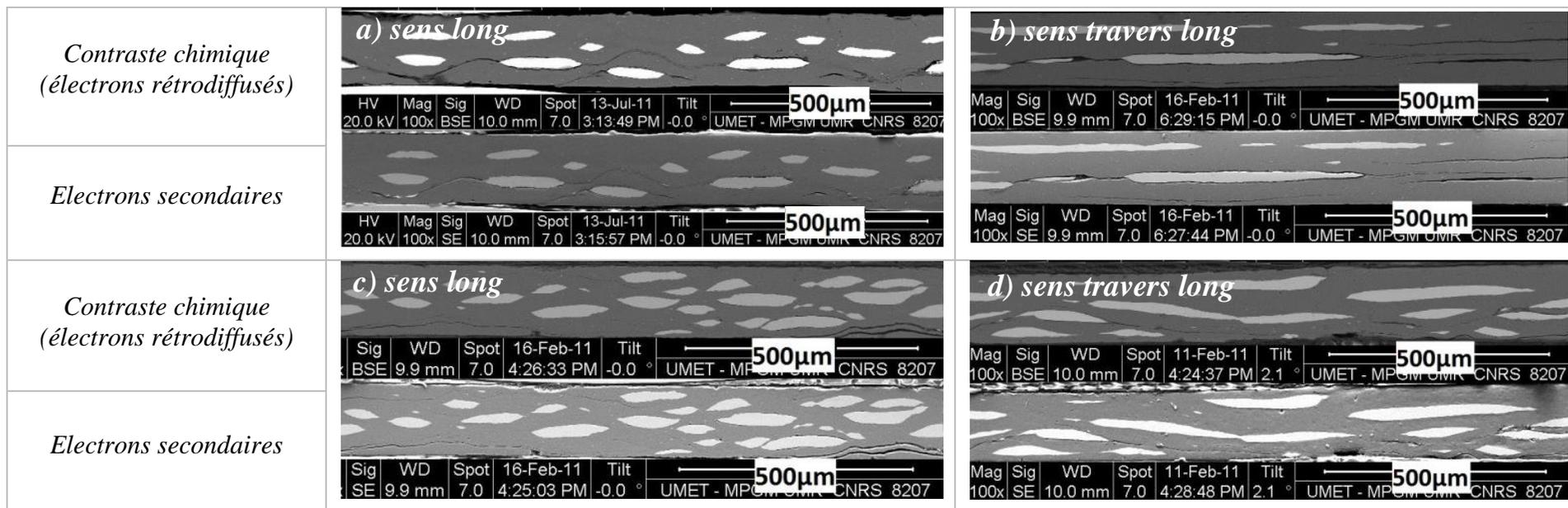


Figure V. 4 – Images MEB suivant l'épaisseur du multicouche Al/Al₈₈Ni₆Sm₆ amorphe: a) et b) matériau constitué de 6 couches de Al et de 5 couches de Al₈₈Ni₆Sm₆; c) et d) échantillon à 36 couches de Al et 35 couches de Al₈₈Ni₆Sm₆.

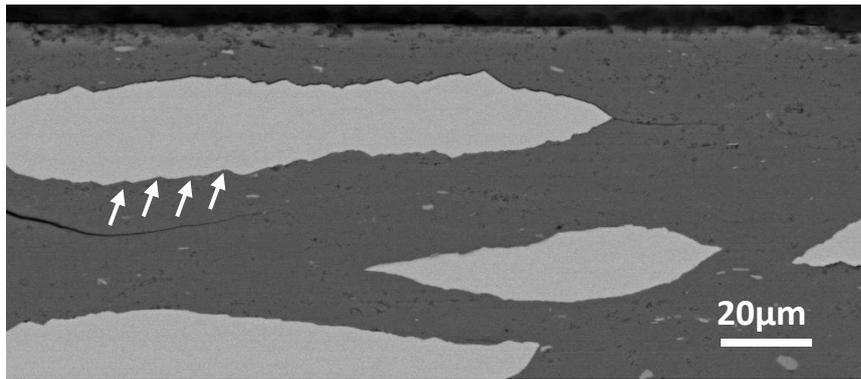


Figure V. 5 – Echantillon composé de 36 couches de Al et de 35 couches de $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état « amorphe ». Les flèches repèrent des marches sur les interfaces. Ces reliefs sont créés par des bandes de cisaillement.

Cette meilleure réponse à la déformation des rubans à l'état cristallisé est retrouvée à partir de la mesure des dimensions des débris de renfort. Après le premier cycle de laminage, caractérisé par un taux de réduction total de 83% l'épaisseur maximale des fragments d'alliage à l'état amorphe est de $24 \pm 6\mu m$, ce qui correspond à un taux de réduction minimal du renfort de 20 %. Dans les mêmes conditions, l'épaisseur maximale des portions de renfort à l'état cristallisé est plus réduite ($13 \pm 5\mu m$), ce qui conduit à un taux de réduction nettement plus important (57%). Cette déformation plus importante de l'état cristallisé se manifeste par ailleurs par la longueur des portions de renfort dans le sens long qui est nettement plus courte pour l'état cristallisé, i.e. $78 \pm 42\mu m$, que pour l'état amorphe ($123 \pm 60\mu m$). En accord avec ces constatations, la comparaison des Figure V. 4 a et b à la Figure V. 8 montre que les débris des renforts à l'état cristallin sont plus rapprochés et distribués de façon plus homogène.

La déformation plus homogène du multicouche à l'état cristallin s'accorde avec la vraisemblance de la plus grande continuité de la déformation au niveau des interfaces des renforts. La présence d'aluminium au sein du renfort cristallisé est sensée favoriser la compatibilité des déformations de part et d'autre des interfaces avec la matrice d'aluminium. La forte diminution de 9 à 5 (V. Figure V. 2) du rapport des limites d'élasticité entre les constituants va également dans le bon sens, et ceci d'autant plus que ce rapport chute à 3 suite au premier cycle de laminage en présence de renfort à l'état cristallisé (Figure V. 18 et Figure V. 19). La Figure V. 6 montre aussi que les particules de composés intermétalliques occasionnent un relief important des interfaces des débris. Ce relief renforce l'ancrage des renforts dans la matrice en limitant les cisaillements qui constituent une origine possible de la décohésion des interfaces en cours de laminage.

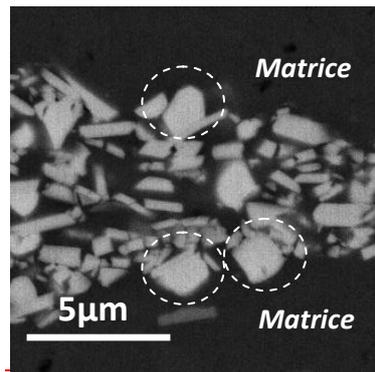


Figure V. 6 – Image MEB-FEG – Vue à fort grossissement d’une interface renfort/matrice au sein d’un échantillon renfermant 6 couches d’Aluminium et 5 couches d’alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l’état complètement cristallisé.

La malléabilité des renforts à l’état amorphe est accrue par le nombre de cycles, puisque à taux de réduction imposé, leur déformation minimale passe de 20% au premier cycle à 43% au second. Cette réponse à la déformation est d’autant plus importante que la plupart des débris formés au premier cycle deviennent difficilement décelables à l’échelle de la microscopie à balayage après le second cycle. Ces fragments « d’amorphe » qui ont subi une déformation exacerbée ne sont plus visibles qu’en faible quantité, sous la forme d’îlots très isolés de 0,5 à 1 μ m d’épaisseur (Figure V. 7). L’amélioration de l’aptitude à la mise en forme avec le nombre de cycles de laminage semble devoir être attribuée à l’accroissement de l’adhérence entre la matrice et les renforts qui améliore la transmission des contraintes. D’autres facteurs peuvent intervenir tels que 1) l’écrouissage de la matrice d’aluminium (Figure V. 19 et Figure IV. 6, page 145), 2) la transmission des contraintes par « effet composite » ; 3) la morphologie toujours plus allongée des débris et/ou 4) la diminution de la limite d’élasticité du renfort (Figure V. 18). Cet adoucissement du renfort semble devoir être relié à sa déformation préférentielle suivant certaines bandes de cisaillement [203].

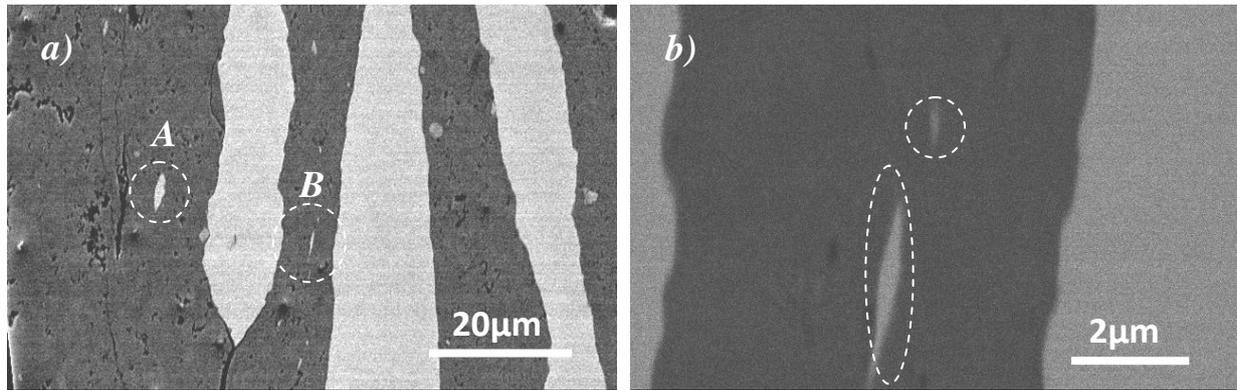


Figure V. 7 – Echantillon composé de 36 couches de Al et de 35 couches de $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état « amorphe ». Les cercles encadrent des débris de $Al_{88}Ni_6Sm_6$ provenant du premier cycle de laminage : a) vue macroscopique ; b) agrandissement de la zone B.

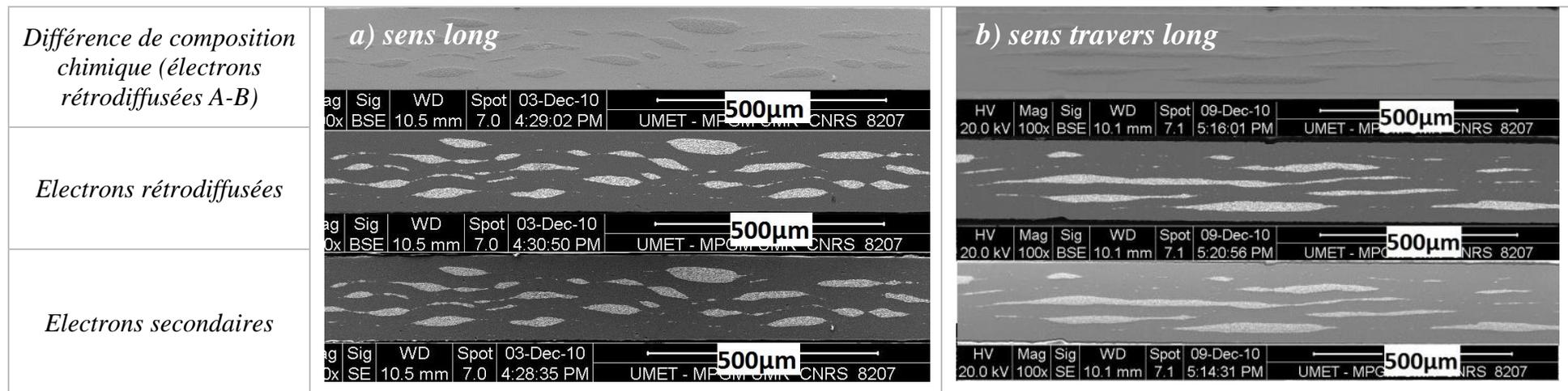


Figure V. 8 - Images MEB du matériau renfermant 6 couches de Al et 5 couches du verre $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état cristallisé.

V-2-2 : Microstructure du renfort à l'état amorphe

Des lames minces ont été découpées par FIB (V. Chapitre II), à différents taux de déformation, au sein d'un même fragment de renfort (Figure V. 9). Le but de cette manipulation consistait à déceler d'éventuels changements de microstructure pendant le laminage cumulé.

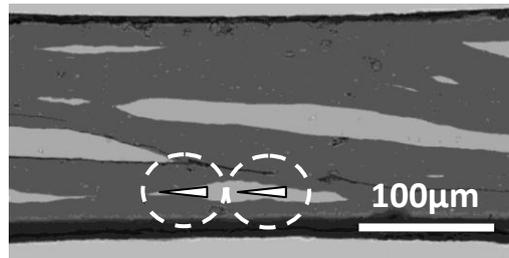


Figure V. 9 – L'extrémité des flèches localise les lames minces prélevées dans un fragment de l'amorphe $Al_{88}Ni_6Sm_6$ soumis au deuxième cycle de laminage - sens travers long.

Les deux lames minces, localisées sur la Figure V. 9, ne présentent des nanocristaux qu'au niveau de leurs surfaces libres (V. Figure V. 10 et Figure V. 11).

En référence, un contraste submicroscopique est observé dans l'état brut de trempe (V. Figure III. 13, page 107). Ceci suggère la croissance des nanoparticules d'aluminium présentes à l'état trempé par échauffement pendant l'usinage ionique des lames.

Par ailleurs, la croissance des particules d'aluminium primaire peut aussi être favorisée par la concentration de déformation au niveau des bandes de cisaillement. Ce phénomène est d'autant plus plausible qu'il a été constaté dans des verres à base d'aluminium [17][30].

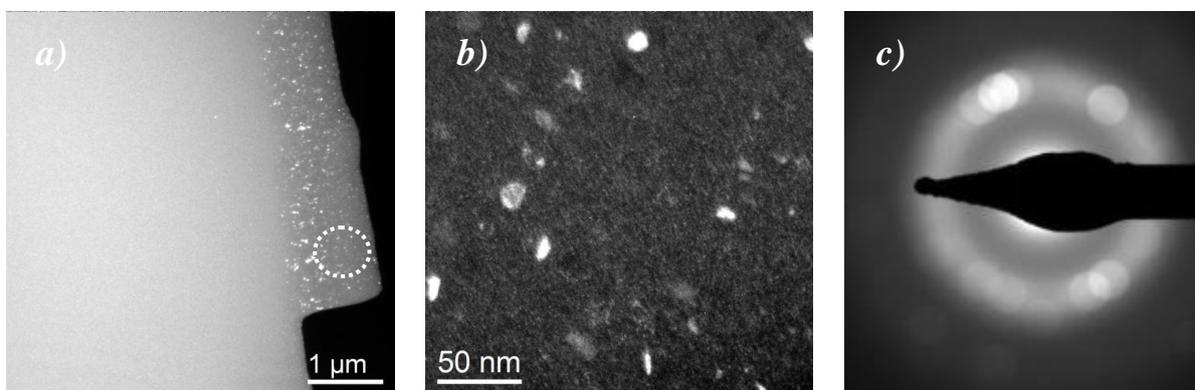


Figure V. 10 – Observation au MET de la partie la plus mince, et donc la plus déformée, de l'îlot de verre métallique considéré à la Figure V. 9 : champ sombre (b) et diagramme de diffraction des électrons (c) sur la zone encadrée sur le champ sombre de la figure (a).

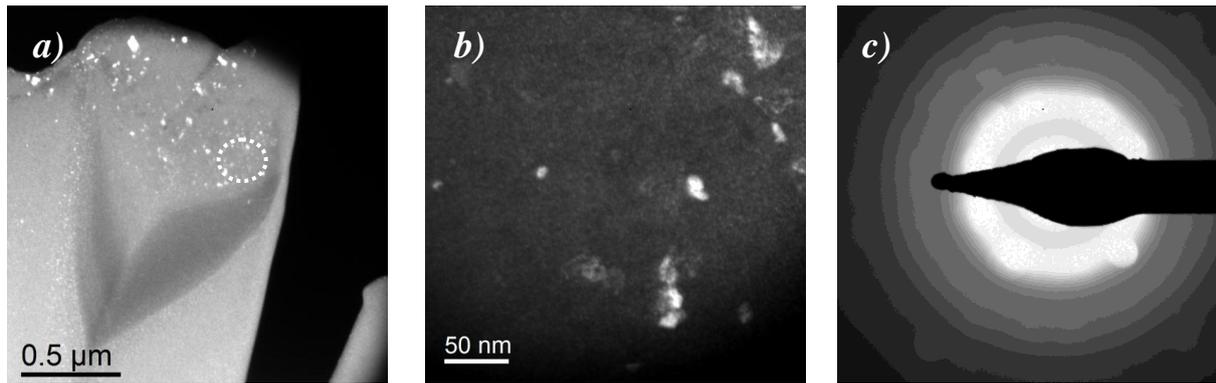


Figure V. 11 – Étude au MET dans la partie la plus large, et donc la moins déformée, de l’îlot de verre métallique considéré à la Figure V. 9 : champ sombre (b) et diagramme de diffraction des électrons (c) sur la zone encerclée sur le champ sombre de la figure (a).

En accord avec cette dernière remarque, la diminution de densité des nanocristaux en passant de la Figure V. 10. b. à la Figure V. 11. b. suggère que la cristallisation de l’aluminium primaire puisse être favorisée par la déformation. Ce résultat tend à être prouvé par la comparaison entre les résultats d’analyse DSC du verre à l’état brut de trempe et des matériaux multicouches, et donc laminés (V. Figure V. 12). La fraction d’amorphe transformée ($f_{transformée}$) pendant le laminage est déduite du rapport des enthalpies apparentes de cristallisation primaire dans chacun de ces cas :

$$f_{transformée} = \frac{\Delta H_{initiale} - \Delta H_{déformée}}{\Delta H_{initiale}} \quad \text{Equation V. 2}$$

avec $\Delta H_{initiale}$ et $\Delta H_{déformée}$: dégagement de chaleur correspondant à la cristallisation primaire du verre brut de trempe et du verre laminé, respectivement.

La principale source d’incertitude pour l’application de cette équation réside dans la méconnaissance de la quantité de verre métallique effectivement présente dans un échantillon multicouche. L’invariance des températures de la troisième transformation avec le niveau du laminage (Tableau V. 1) suggère cependant que cette réaction n’est pas influencée par la déformation¹². Fort de ce résultat, et de données bibliographiques qui tendraient à l’accréditer (§I-5-b-2), l’intensité du premier pic de DSC a été normalisée au moyen d’un facteur qui rend

¹²De manière plus générale, le tableau V.1 montre que les températures des pics sont peu influencées par la déformation de laminage, compte tenu de la résolution de 0,3°C de l’appareil de DSC et malgré la nature « composite » des échantillons.

les aires des troisièmes pics identiques pour les trois types d'échantillons (Figure V. 12 et Tableau V. 1).

Les aires des pics ainsi obtenues permettent d'estimer que à peu près 28% de la quantité d'aluminium primaire a précipité au cours du premier cycle de laminage. La transformation ne se poursuit pas au cours du deuxième cycle de laminage.

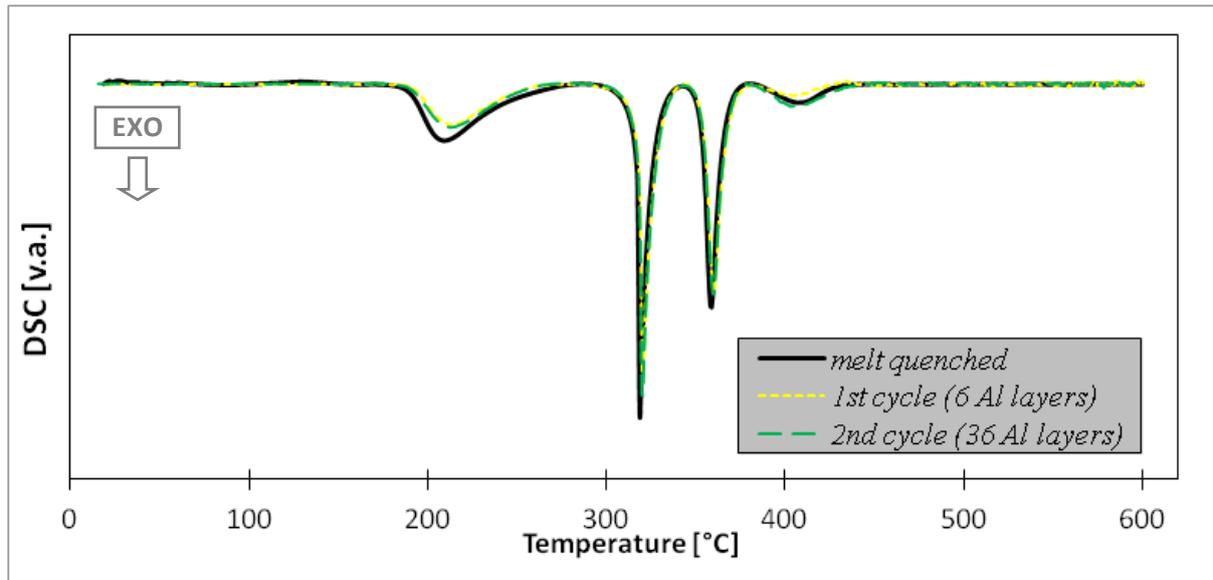


Figure V. 12 – Profils de DSC normalisés des composites Al/verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$.

Tableau V. 1 – Données DSC obtenues avec le verre métallique de départ et les multicouches, dans l'hypothèse où l'intensité du 3^{ème} pic de DSC n'est pas affectée par la déformation de laminage.

| No. Pic | Echantillon | Paramètres | | | | |
|---------|------------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|-----------|
| | | ΔH [J/g] | T_{onset} [°C] | T_{pic} [°C] | T_{fin} [°C] | Asymétrie |
| Pic1 | Etat de départ | -27, 1 ± 0,8 | 189, 0 | 209, 3 | 252, 6 | 0, 38 |
| | 1 ^{er} cycle | -18, 1 ± 0,5 | 191, 3 | 211, 8 | 252, 9 | 0, 43 |
| | 2 ^{ème} cycle | -20, 7 ± 0,6 | 189, 4 | 212, 7 | 255, 0 | 0, 47 |
| Pic2 | Etat de départ | -29, 1 ± 0, 9 | 316, 9 | 318, 6 | 324, 6 | 0, 28 |
| | 1 ^{er} cycle | -29, 0 ± 0, 9 | 317, 7 | 319, 1 | 327, 2 | 0, 29 |
| | 2 ^{ème} cycle | -30, 5 ± 0, 9 | 316, 8 | 320, 3 | 326, 5 | 0, 47 |
| Pic3 | Etat de départ | -24, 2 ± 0,7 | 353, 5 | 358, 6 | 367, 0 | 0, 83 |
| | 1 ^{er} cycle | -24, 2 ± 0,7 | 353, 5 | 358, 6 | 367, 0 | 0, 83 |
| | 2 ^{ème} cycle | -24, 2 ± 0,7 | 353, 0 | 359, 5 | 367, 3 | 0, 78 |
| Pic4 | Etat de départ | - 5, 9 ± 0, 2 | 385, 1 | 407, 0 | 427, 9 | 1, 23 |
| | 1 ^{er} cycle | -3, 4 ± 0, 1 | 380, 8 | 404, 7 | 424, 9 | 1, 18 |
| | 2 ^{ème} cycle | -8, 6 ± 0, 3 | 382, 0 | 405, 0 | 436, 7 | 0, 72 |

F.B. Fogagnol [17] souligne que la préexistence de germes d'aluminium dans les verres Al-TM-RE à l'état trempé est une condition sine qua non à la cristallisation induite par déformation. Ceci suggérerait que seule la croissance des germes est possible par déformation. En contradiction avec cette remarque, la comparaison des profils de DSC obtenus par maintiens isothermes répétés à la température de début de cristallisation du verre pris à l'état de réception (Figure V. 13. a) suggère que la germination des cristaux primaires d'aluminium intervient au moins au cours du premier cycle de laminage. La faible différence entre la première et la deuxième isotherme DSC de la (Figure V. 13. b) peut aussi laisser penser que la germination n'est pas achevée à l'issue de la première phase d'élaboration. La prudence de notre conclusion relative à l'intervention ou non de la cristallisation primaire en cours de laminage s'explique par la faible fraction volumique de verre dans un multicouche qui est à même d'occasionner un dégagement de chaleur très réduit en cas de cristallisation. Enfin, le volume de matière élaboré au cours du second cycle de laminage étant trop réduit, il n'a été procédé à aucun test du caractère incomplet ou non de la cristallisation à ce stade de

déformation par analyse DSC en condition isotherme à la température de début de cristallisation primaire.

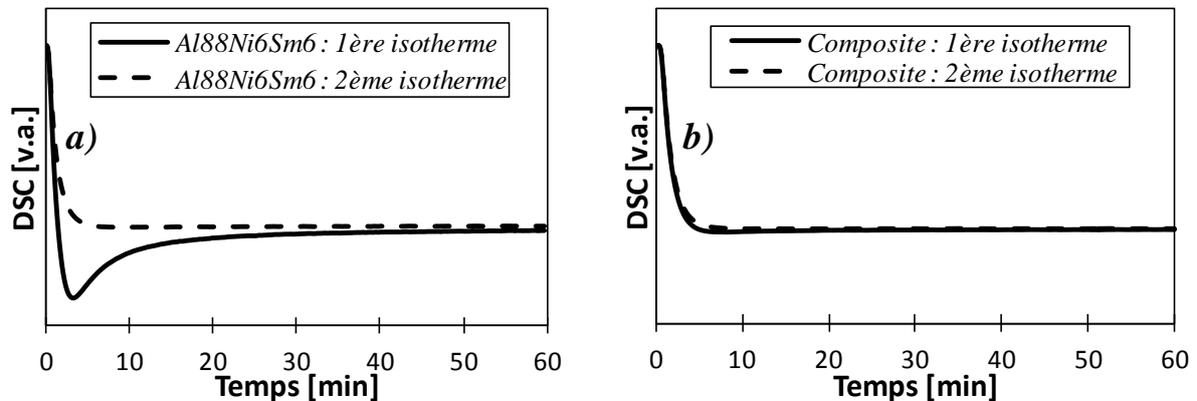


Figure V. 13 – Comparaison des profils d’analyse DSC obtenus par maintiens isothermes à la température de début de cristallisation primaire du verre $Al_{88}Ni_6Sm_6$ pris à l’état brut de trempe (a) ou après le premier cycle de laminage (6 couches Al et 5 couches $Al_{88}Ni_6Sm_6$) (b). Les détails nécessaires à l’interprétation des isothermes se trouvent dans les commentaires de la Figure III. 8.

V-2-3 : Microstructure du renfort à l’état cristallin

Le présent paragraphe est concerné par l’évolution du renfort lors du colaminage d’un échantillon constitué de 6 couches d’aluminium et de 5 couches de verre $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l’état totalement cristallisé. Soumis à une déformation totale de 83%, soit à une déformation vraie proche de 1,84 par cycle, le renfort se déforme de manière non uniforme. Il a été montré dans le Chapitre III que, à l’état cristallin, l’alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ contient des composés intermétalliques de trois morphologies, des particules sphériques, des plaquettes et des bâtonnets (Figure III. 11). La Figure V. 14 illustre la fracture préférentielle des intermétalliques en forme de plaquettes en cours de mise en forme. Ce comportement mécanique est conforme à la nature covalente des liaisons atomiques, à la valeur élevée, 450-500 $HV_{0,005}$, de la dureté moyenne des composés intermétalliques rencontrés et à la géométrie des plaquettes. Ce niveau de dureté est nettement supérieur à celui de l’aluminium ($37 \pm 1 HV_{0,005}$) à température ambiante.

La taille des intermétalliques a été mesurée à l’issue du premier cycle de laminage au sein d’un îlot de renfort d’épaisseur relativement constante. Cette épaisseur de $12\mu m$ correspond à une déformation de 60%. La longueur moyenne des plaquettes a diminué de 1,7

$\pm 0,8 \mu\text{m}$ à l'état de départ à $1,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (Figure V. 15. a) alors que leur largeur est restée constante à $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$. La taille moyenne des particules arrondies s'est maintenue à $1,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$. En conformité avec la rupture des intermétalliques sous forme de plaquettes pendant le laminage, la circularité moyenne de ces plaquettes augmente dans le même temps de $0,46 \pm 0,12$ à $0,69 \pm 0,14$ (Figure V. 15. b). Ce résultat suggère l'intérêt d'une modification de la composition chimique du renfort, et éventuellement des traitements thermiques afin de favoriser la précipitation de plaquettes de faible épaisseur sources d'une multiplication des points d'ancrage par rupture en laminage prolongé.

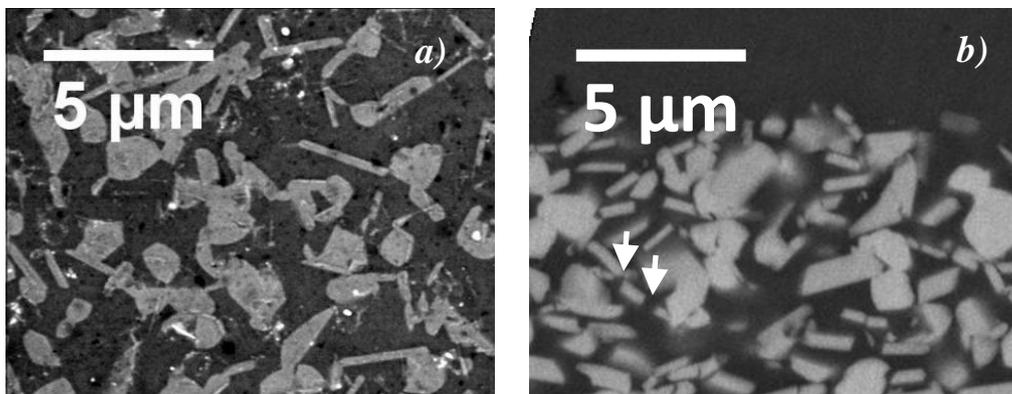


Figure V. 14 – Echantillon à 6 couches d'aluminium et 5 couches de verre $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ à l'état cristallisé. Images MEB suivant l'épaisseur et dans le sens long d'une plage de renfort : (a) avant et (b) après le premier cycle d'élaboration. Les flèches indiquent des zones de rupture des plaquettes.

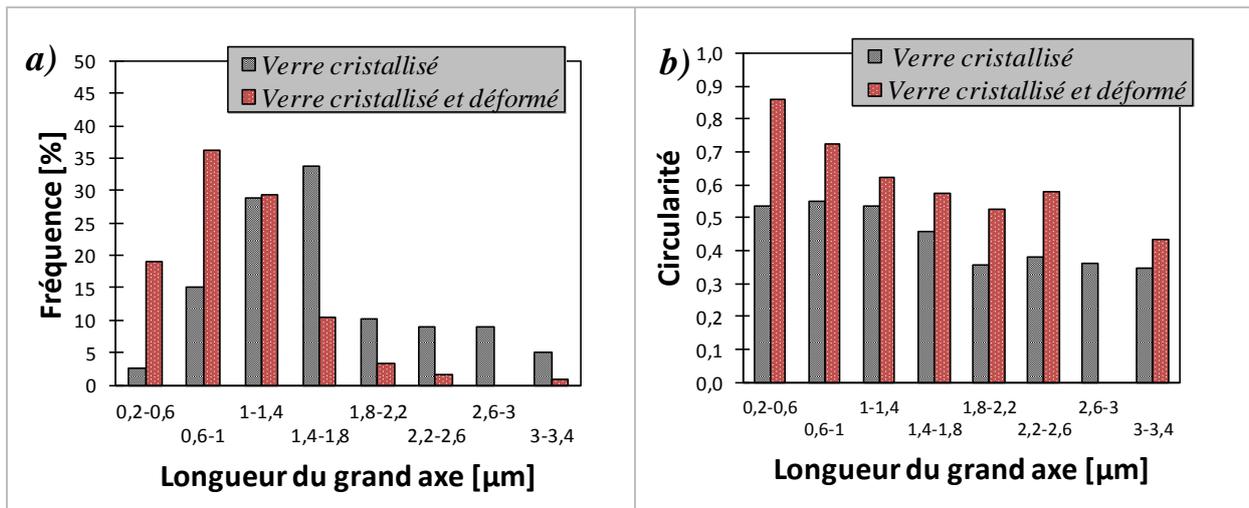


Figure V. 15 - Influence du premier cycle de laminage ($\epsilon = 1,84$) sur la morphologie des plaquettes contenues dans les plages d'alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ à l'état cristallin) : a) histogramme des longueurs ; b) circularité. Les mesures sont effectuées suivant l'épaisseur et dans le sens long de l'échantillon.

L'amorphisation des intermétalliques a priori possible sous certaines conditions (§I-5-b-3) a par ailleurs été étudiée au moyen de l'analyse DSC, sans évidence de transformation de phases en cours de déformation.

V-2-4 : Microstructure de la matrice

Les échantillons considérés sont des multicouches élaborés sans traitement thermique intermédiaire avec renfort de composition $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ à l'état amorphe ou cristallisé. La taille moyenne des grains de la matrice n'a été mesurée que sur des coupes suivant l'épaisseur et dans le sens long des tôles. Compte tenu des spécificités du laminage (déformation plane et influence des surfaces libres sur la croissance des grains...), ces mesures sont plus représentatives de la morphologie des grains que celles effectuées dans le plan de la tôle ou suivant l'épaisseur en sens travers court. Pour effectuer les mesures, les grains ont été assimilés à des ellipses, et leur dimension correspond à la moyenne du grand et du petit axe.

La taille de grains évolue très peu entre le premier et le deuxième cycle de laminage pour le composite avec renfort « amorphe », à savoir $0,66 \pm 0,18 \mu\text{m}$ suite au premier cycle et $0,78 \pm 0,26 \mu\text{m}$ suite au deuxième (Figure V. 16). Ces valeurs ne sont pas différentes des tailles mesurées pour le multicouche sans renfort, i.e. $0,65 \pm 0,19 \mu\text{m}$ après le premier cycle et $0,68 \pm 0,15 \mu\text{m}$ après le deuxième (Figure IV. 19. c, page 161). Cette taille de grains quasi-constante, jointe à la morphologie relativement équiaxe des grains suivant l'épaisseur des tôles (Figure V. 16) suggère l'intervention de la recristallisation dynamique en cours de laminage. En accord avec cette observation, et selon la littérature (Chapitre IV, page 159) il a été prouvé que l'aluminium pur présente une taille critique de grains à partir de laquelle il n'y a plus d'affinement de grains.

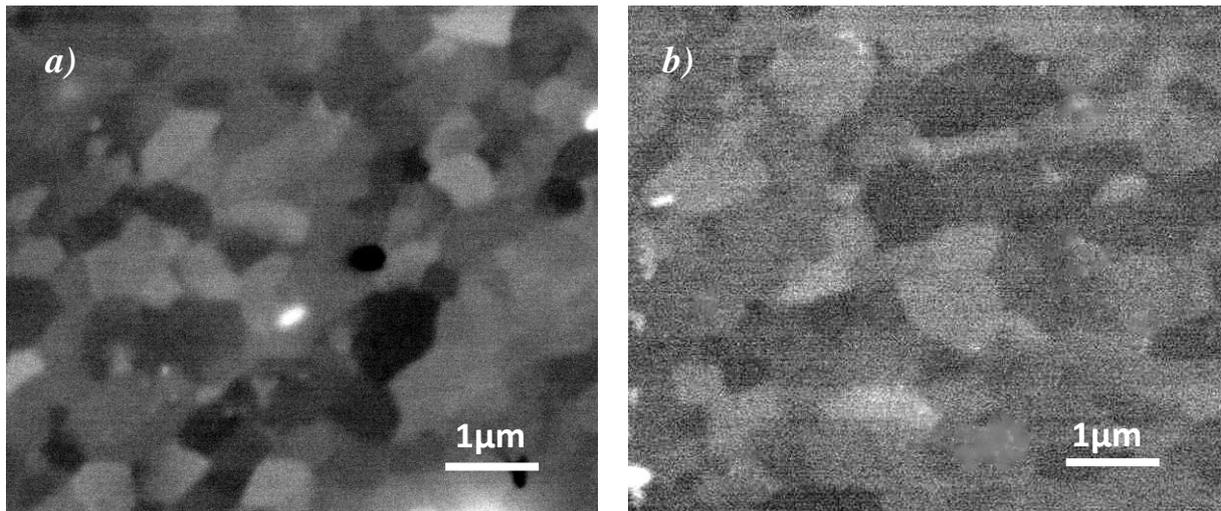


Figure V. 16 – Morphologie des grains suivant l'épaisseur et dans le sens long des multicouches Al/ $Al_{88}Ni_6Sm_6$ à l'état « amorphe » : a) échantillon à 6 couches d'aluminium et 5 couches de $Al_{88}Ni_6Sm_6$; (b) échantillon à 36 couches d'aluminium et 35 couches de $Al_{88}Ni_6Sm_6$.

La Figure V. 17 présente les tailles de grains dans la matrice des « six couches » avec renfort à l'état « amorphe » ou cristallisé à l'issue du premier cycle de laminage. La taille moyenne des grains avec renfort à l'état amorphe est de $0,66 \pm 0,18 \mu m$ contre $0,79 \pm 0,20 \mu m$ avec renfort cristallisé. La taille plus réduite des grains dans le cas du renfort amorphe doit être mise en parallèle avec la déformation exacerbée de la matrice d'aluminium due à la moindre déformation du renfort amorphe, i.e. 20% en taux de réduction minimal contre 57% pour le renfort à l'état cristallisé (V. § V-2-1).

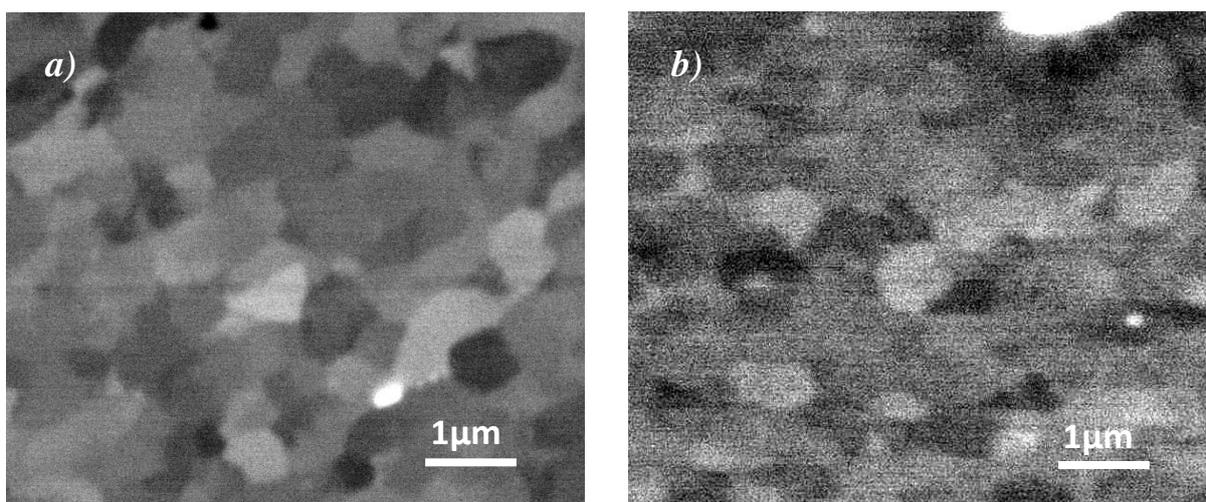


Figure V. 17 – Micrographies MEB de la matrice d'aluminium suivant le sens long et dans l'épaisseur des « six couches » avec renfort $Al_{88}Ni_6Sm_6$: a) de structure « amorphe » ; b) à l'état cristallisé.

Aux stades d'élaboration considérés, les débris de renfort ne gouvernent pas la taille des grains de la matrice d'aluminium. Cette taille de grains ($0,7\mu\text{m}$) est nettement inférieure aux distances entre les îlots de renfort ($10\text{-}50\mu\text{m}$) dans les deux cas étudiés (renfort « amorphe » ou à l'état cristallisé). L'utilisation d'un renfort à l'état amorphe ne permettra pas d'atteindre la finesse de dispersion requise pour l'ancrage des joints par les débris puisque deux cycles de colaminage sont seulement possibles en présence de rubans à l'état « amorphe ». Il est en conséquence impératif de pratiquer des traitements thermiques intermédiaires, synonymes de renforts à l'état cristallisé, afin de pouvoir atteindre une dispersion efficace des débris de renforts par laminage cumulé (§ V-3).

V-2-5 : Comportement mécanique des renforts

La nanoindentation a été pratiquée au niveau des renforts (V. Figure II. 8, page 77) et sur des coupes prélevées dans l'épaisseur des multicouches. Il s'est agi d'appréhender de façon plus précise que par dureté Vickers, les changements des propriétés mécaniques du renfort à l'état « amorphe » ou cristallisé ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$) au sein d'échantillons élaborés sans traitement thermique intermédiaire.

La Figure V. 18. a montré que, indépendamment de la nature des renforts et compte tenu de la dispersion des mesures, la dureté évolue peu après la déformation de laminage.

Dans le cas du renfort amorphe, la diminution de la dureté moyenne est modeste (9%, $0,3\text{GPa}$). Un adoucissement similaire quoique plus important ($\sim 28\%$; $\text{HV}_{0,001}$) a été mesuré en dureté Vickers dans un ruban « amorphe » enserré entre deux couches d'aluminium et déformé de $58\pm 7\%$. Ce comportement mécanique des amorphes est bien connu, la déformation se concentre dans quelques bandes de cisaillement de volume libre plus élevé où la mobilité des atomes est accrue (§I-4-c- α). L'adoucissement lié aux bandes de cisaillement l'emporte sur l'action durcissante éventuelle des nano-cristaux de $\alpha\text{-Al}$ formés pendant la déformation (Figure V. 10). L'augmentation du volume libre est compatible avec la diminution de 30% du module de Young dans l'amorphe (Figure V. 18. b).

Une diminution moyenne de $0,3\text{ GPa}$ (9%) peut à la rigueur être proposée pour la dureté du renfort à l'état complètement cristallisé (Figure V. 18. a). Le manque d'assurance de cette remarque s'explique par la dispersion des mesures, les écarts-types étant superposés. La faible amplitude de la variation de dureté est compatible avec l'absence de transformation vitreuse

des composés intermétalliques aux faibles taux de déformation imposés dans le cadre de ce travail. Cette inexistence de la ré-amorphisation est confirmée par l'absence de pics en analyse DSC des multicouches soumis au premier cycle de laminage. La déformation de laminage n'a pratiquement aucun effet sur le module de Young du renfort à l'état complètement cristallisé (Figure V. 18. b). Cette remarque est compatible avec le manque d'endommagement des constituants et des interfaces aluminium/intermétalliques au sein de la plage de renfort à ce stade de laminage (Figure V. 14. b). Elle prouve aussi que la nature des composés intermétalliques n'est pas modifiée par le laminage.

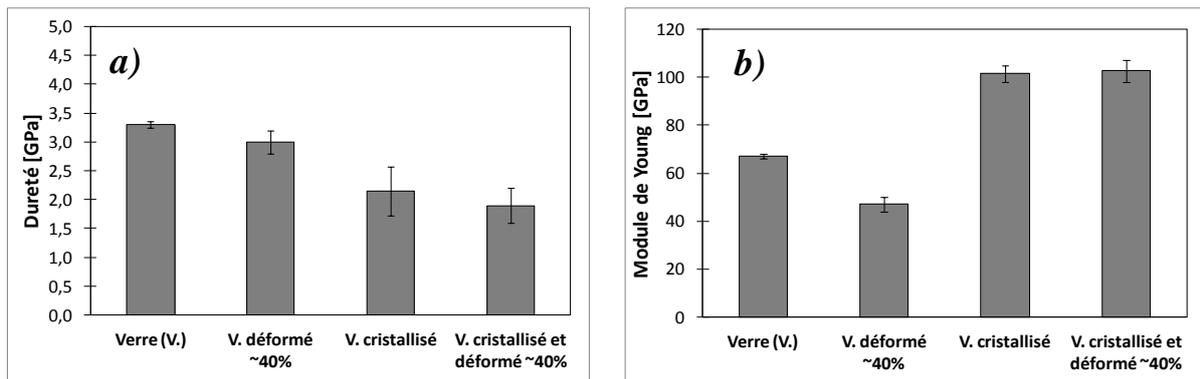


Figure V. 18 – Essais de nanoindentation : 7mN, 10nm/s : a) Dureté et (b) Module de Young de l'alliage Al₈₈Ni₆Sm₆ dans ses différents états.

V-2-6 : Comportement mécanique de la matrice

Le premier stade d'élaboration, entraîne une augmentation de la dureté de la matrice d'aluminium (Figure V. 19) de 50% (0,2GPa par rapport à l'état de départ) en présence d'un renfort à l'état amorphe contre 75% (0,3GPa) avec le renfort à l'état cristallisé. Cette différence ne s'accommode pas avec les différences de taille de grains et de déformation dans les deux types de multicouches. La taille des grains mesurée suivant l'épaisseur et dans le sens long de l'échantillon est légèrement plus élevée en présence de renfort à l'état cristallisé : 0,79±0,20µm contre 0,66±0,18 µm. La déformation de la matrice est en outre plus importante avec un renfort à l'état amorphe. Le dilemme rencontré semble devoir résulter d'une estimation incorrecte de la dureté due à la décohésion entre l'enrobage et l'échantillon consécutive à la rétraction de la résine d'enrobage au cours de sa polymérisation. L'application de la charge est pilotée par un contrôleur de force. Il ne s'agit donc pas d'une application vraie de la charge ce qui peut sous-estimer la charge appliquée suite au

déplacement élastique de l'échantillon au sein de la résine. Cette explication semble judicieuse puisque le module de Young de la matrice d'aluminium mesuré lors des mêmes essais est surélevé. La valeur de 82GPa du multicouche avec renfort à l'état cristallin est à comparer aux 76GPa du multicouche avec renfort amorphe et aux 73GPa de l'aluminium à l'état de départ.

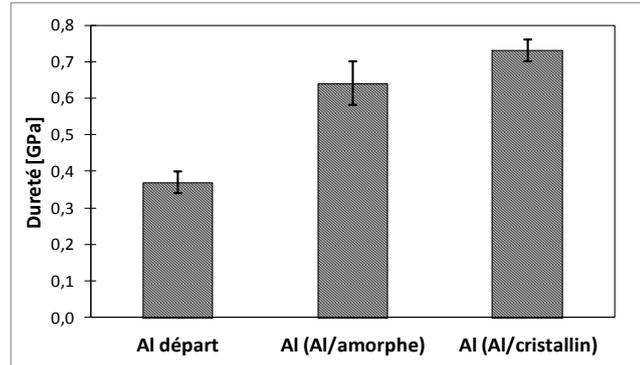


Figure V. 19 – Nanodureté de la matrice d'aluminium contenue dans les « six couches » Al/Al₈₈Ni₆Sm₆ à l'état amorphe ou Al/Al₈₈Ni₆Sm₆ complètement cristallisé. Comparaison avec l'état de départ (Al départ).

V-3 : Composites élaborés avec traitement thermique intermédiaire

V-3-1 : Evolution de la structure

Des traitements thermiques intermédiaires doivent être employés afin de poursuivre le laminage cumulé des matériaux multicouches à renfort cristallisé au delà du deuxième cycle. A cette fin, un traitement thermique de 0,5h à 400°C a été pratiqué après chaque cycle de laminage. Les matériaux obtenus suivant cette gamme de fabrication ont été élaborés en utilisant comme renfort l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ complètement cristallisé par chauffage de 20 à 600°C à la vitesse de 10 K/min suivi par une heure de maintien à 600°C. Ce maintien isotherme a été effectué dans le but d'améliorer l'uniformité de la déformation en cours d'élaboration sur la base d'un rapprochement entre la contrainte d'écoulement du renfort et celle de la matrice [64]. A titre indicatif, le maintien s'accompagne d'une chute de dureté significative puisque supérieure à 120HV_{0,005} pour l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$. Cette diminution de dureté est à rapprocher de l'accroissement important de la distance entre composés intermétalliques au sein du renfort (V. Figure A - III. 5. 1).

Dans une première tentative, et dans le but d'introduire une fraction volumique importante de renfort, des rubans d'alliage à l'état cristallisé, et de 30µm d'épaisseur unitaire, ont été intercalés entre les segments de 150µm d'épaisseur du matériau à 11 couches (6 couches Al et 5 de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$) élaboré dans la première étape du procédé. Ce montage a conduit à la rupture de l'assemblage dès la première passe du deuxième cycle de laminage. Le multicouche s'est fracturé au contact immédiat et suivant le sens long des renforts (Figure V. 20. a). Ce mode de rupture semble résulter des concentrations de contraintes engendrées par l'importante surépaisseur créée par la superposition des cinq nouveaux rubans au milieu de l'assemblage (Figure V. 20. a). Comme pour le cas des multicouches préparés sans traitement thermique de détente, les interfaces matrice/renforts créées au dernier montage (avant le deuxième cycle) présentent de la décohésion au contraire des plus anciennes qui sont plus adhérentes puisque préalablement soumises au premier cycle de laminage (Figure V. 20 b et c).

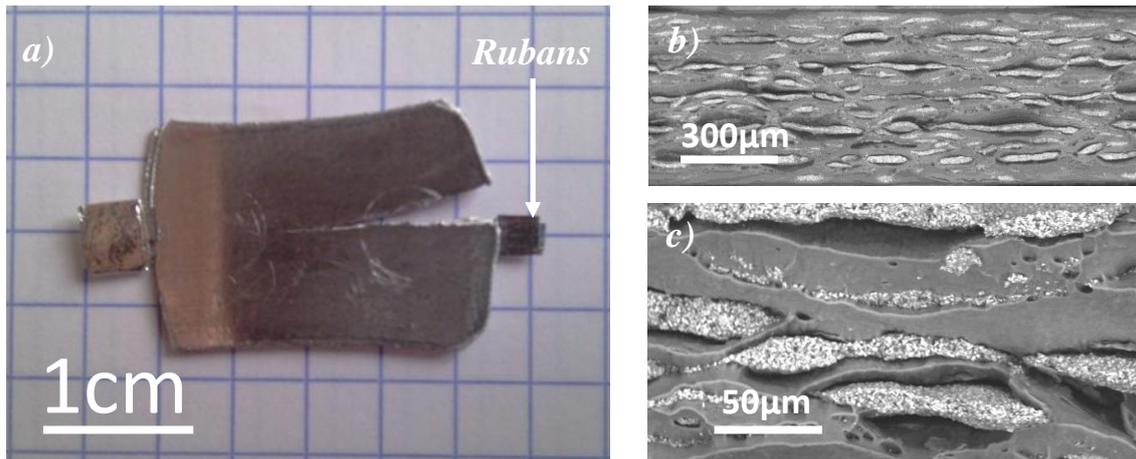


Figure V. 20 – Rupture du multicouche à fraction volumique élevée de renforts dès le début de deuxième cycle de laminage en dépit du traitement thermique de détente (0,5h à 400°C) : a) vue macroscopique de l'échantillon ; b) et c) Micrographies MEB de la surface de rupture long : b) à faible grossissement, c) à plus fort grossissement.

La Figure V. 21 (a et b) illustre la bonne adhérence entre les couches de renfort et la matrice. Elle présente une rupture de renfort induite par l'écoulement plus marqué de la matrice adjacente. Ce bon niveau de collage résulte de la bonne accommodation des déformations au niveau de l'interface entre les deux constituants. Cette accommodation est favorisée par la malléabilité élevée de l'aluminium qui est propice à l'ancrage mécanique des intermétalliques du renfort dans la matrice. La présence d'aluminium de chaque côté de l'interface peut aussi être évoquée.

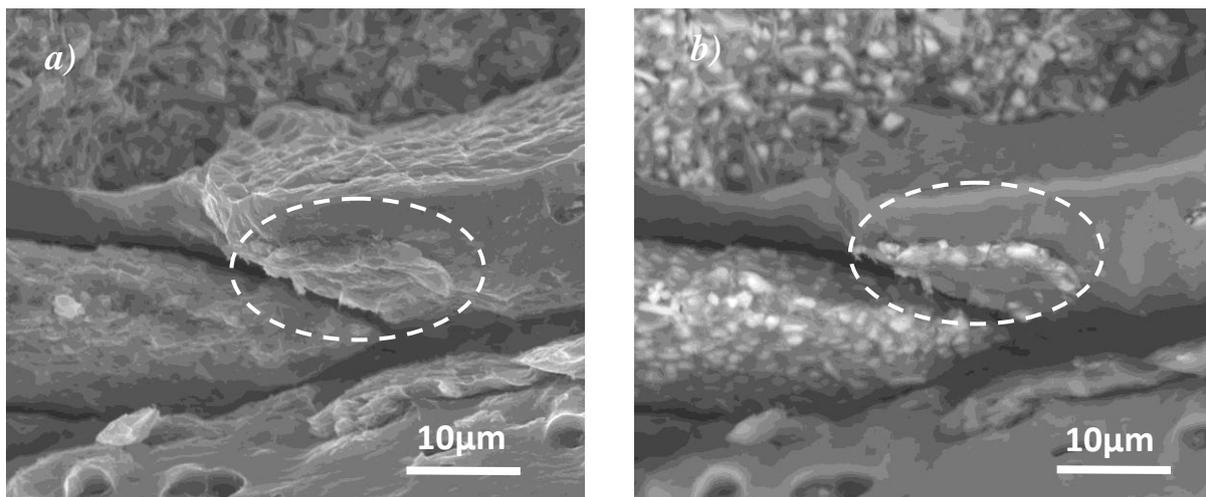


Figure V. 21 – Images MEB : Détails du faciès de rupture du multicouche à fraction volumique élevée de renforts : a) - électrons secondaires et b) électrons rétrodiffusés.

Afin d'améliorer l'aptitude à la mise en forme, un nouveau type d'assemblage constitué par le simple empilement de 6 portions du matériau multicouche élaboré dans l'étape précédente du procédé, a été laminé. Cet assemblage se différencie du précédent par l'absence d'ajout de nouvelles couches d'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à l'état complètement cristallisé entre les étapes de laminage. Cette pratique a permis d'obtenir un composite à 216 couches d'aluminium et 180 couches d'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à la suite de 3 cycles de laminage (Figure V. 22). Au stade actuel de l'étude, le laminage cumulé n'a pas été poursuivi plus avant compte tenu des dimensions réduites de l'échantillon. Sa faible largeur résulte de la découpe des rives des plaques pour enlever les criques (marquées par des flèches dans la Figure V. 22) après chaque passe de laminage, alors que sa longueur finale réduite est consécutive à des prélèvements d'échantillons.

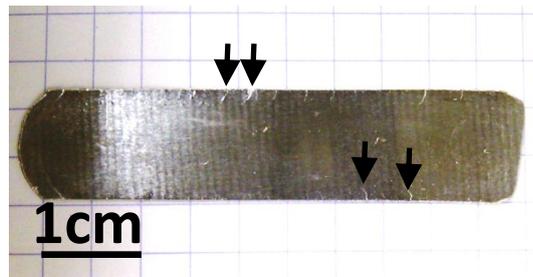


Figure V. 22 – Vue macroscopique de l'échantillon composé de 216 couches d'aluminium et de 180 couches de $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à l'état complètement cristallisé. Les flèches repèrent des criques sur les rives en sens long.

L'observation par MEB de coupes dans les sens travers long (Figure V. 23 a et b) et long (Figure V. 23 b et c) révèle la bonne adhérence entre les constituants de l'échantillon à « 216 couches ». Les interfaces entre les renforts et la matrice présentent peu de décohésions et cette absence de défauts est curieusement plus marquée dans le sens long (Figure V. 23. b et d) au regard de l'état de déformations planes propre au laminage. La courbure plus prononcée des strictions des débris de renfort dans le sens long est responsable d'un écoulement moins laminaire et donc moins uniforme des couches d'aluminium qui se manifeste par un manque de contact local entre les couches. Un exemple de ce type de défaut est signalé par une flèche sur la Figure V. 23. d. Le bon niveau d'adhérence entre les débris et la matrice se retrouve sur les faciès de rupture du multicouche occasionnés par la flexion répétée d'un échantillon entaillé dans l'azote liquide (Figure V. 24). La rupture du

multicouche a été amorcée par la fracture des plages d'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$. Ces zones à faciès mésoscopiquement plan occupent le fond de cupules allongées dans le sens travers long. Ces cupules résultent de la striction en ciseau des couches d'aluminium qui les séparent.

Les figures V.23 et V.24 montrent par ailleurs que le renfort est très morcelé, nombre de particules intermétalliques isolées sont en particulier observées. La distribution des débris de renfort souvent alignés sous forme de strates est aussi non uniforme, qu'il s'agisse de leur longueur ou de leur épaisseur. De façon globale, les débris tendent à être plus amincis à l'intérieur des échantillons qu'à proximité de leurs surfaces (Figure V. 23 a et c). Compte tenu de l'importance de la déformation appliquée ($\epsilon = 5,5$) le faible niveau de déformation de certaines parties de débris plutôt proches des surfaces au contact des rouleaux mérite d'être mis en exergue. La disparité des déformations dans l'épaisseur des tôles s'explique à la fois par l'intensité locale des contraintes hydrostatiques et par les forces de frottement élevées sur les rouleaux.

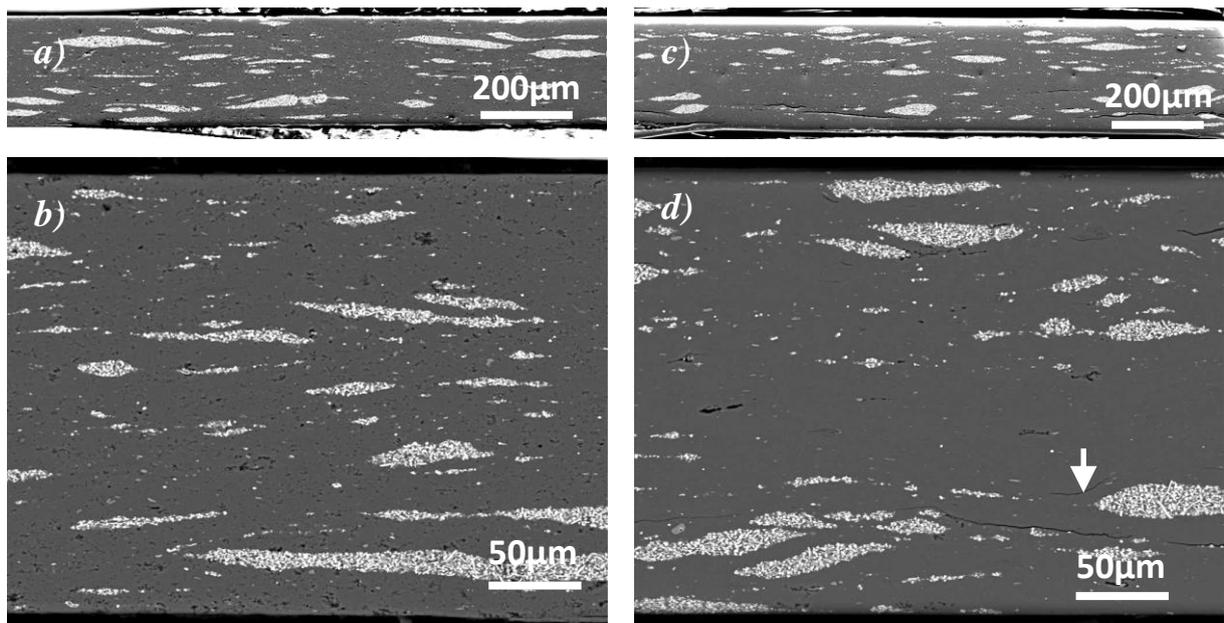


Figure V. 23 – Coupe polie de l'échantillon composé de 216 couches d'aluminium et de 180 couches d'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à l'état cristallisé : a) et b) micrographies en sens travers long, c) et d) vues en sens long.

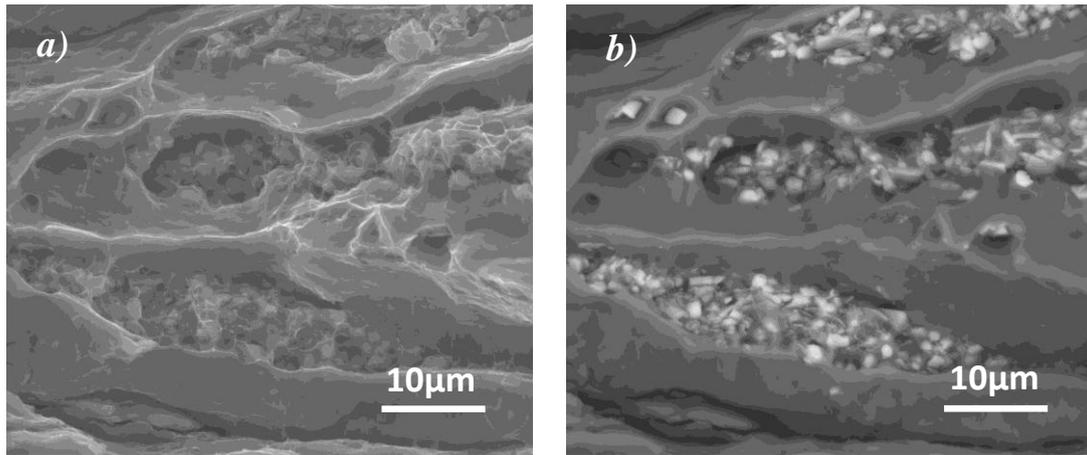


Figure V. 24 – Images MEB en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b) du faciès de rupture en sens travers long du « 216 couches » obtenu par flexion répétée dans l’azote liquide.

V-3-2 : Microstructure du renfort

Cet alinéa traite de l’influence du laminage cumulé sur la dimension des composés intermétalliques au sein des renforts à l’état cristallisé. La comparaison des micrographies de la Figure V. 25 établit que les particules en forme de plaquettes sont rompues en cours de laminage, au contraire des particules arrondies et des bâtonnets. La rupture des plaquettes diminue leur longueur alors que les traitements thermiques intermédiaires provoquent une légère croissance des particules arrondies (Tableau V. 2). Il peut être intéressant de signaler que en dépit des conditions thermomécaniques différentes, au même taux de réduction de 60% de l’épaisseur du renfort cristallisé de composition différente ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$) mais soumis à un seul cycle de laminage la longueur des plaquettes diminue de façon quasi-identique entre $1,7\pm 0,8\mu\text{m}$ et $1,0\pm 0,5\mu\text{m}$. Par contre, du point de vue ancrage, il est préférable d’utiliser l’alliage $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ plutôt que $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$ car la fraction surfacique des plaquettes est plus importante de 4% (9,2 vs 5,1% ; Tableau III. 6, page 114). En accord avec cette fraction volumique plus élevée les renforts en $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ ont aussi l’avantage de posséder une dureté globale plus élevée que ceux en $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$ à l’état cristallisé: $195\pm 15\text{HV}_{0,005}$ contre $156\pm 13\text{HV}_{0,005}$. Ceci implique en effet une co-déformation moins uniforme du multicouche.

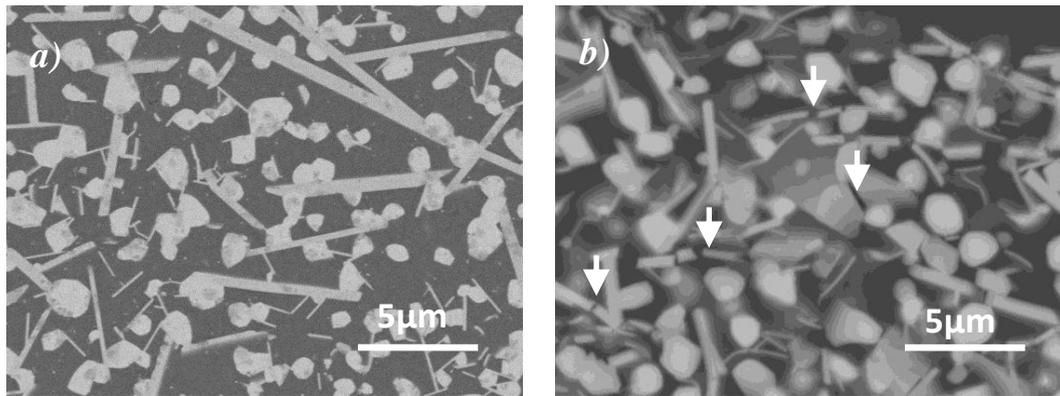


Figure V. 25 – Micrographies MEB du renfort à l'état cristallin dans l'état de départ (a) et dans l'échantillon composé de 216 couches d'aluminium et de 180 couches de renfort (sens long de la tôle) (b). Les flèches introduites dans la figure (b) repèrent des ruptures fraîches.

Tableau V. 2 – Taille des intermétalliques contenus dans quelques plages de l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$ à l'état cristallisé (sens long).

| Echantillon | Epaisseur de renfort | Déformation locale [%] | Longueur des plaquettes [μm] | Taille des particules sphéroïdales [μm] |
|----------------|----------------------|------------------------|---|--|
| Etat de départ | 30 μm | 0 | 1, 71 \pm 1, 57 | 0, 95 \pm 0, 28 |
| Multicouche | 17 μm | 43 | 1, 41 \pm 0, 81 | 1, 19 \pm 0, 38 |
| | 12 μm | 60 | 0, 99 \pm 0, 54 | 1, 13 \pm 0, 30 |

V-3-3 : Microstructure de la matrice

La microstructure de la matrice d'aluminium de l'échantillon à 216 couches est observée dans les trois directions de la tôle (Figure V. 26 et Tableau V. 3). Les figures V. 26 a, b, c et d montrent que la taille et la morphologie des grains ne sont pas uniformes dans toute l'épaisseur de la tôle. Il est toutefois impossible de déceler un gradient de microstructure de la surface vers le cœur de l'échantillon, ou une variation systématique de la microstructure en fonction de la densité locale des renforts. Au sein des tôles, les grains sont particulièrement allongés dans la direction de laminage (V. Figure V. 26 a et b). Cette morphologie anisotrope est au contraire indécélable au niveau de la surface libre des tôles (V. Figure V. 26 e et f). En corrélation directe avec des dispersions et de morphologie, les calculs de taille moyenne du Tableau V. 3 sont trompeurs. Il est toutefois indéniable que les traitements thermiques de détente occasionnent une croissance des grains. Les figures V.26 a et b prouvent que la

longueur des grains du 216 couches est nettement supérieure à sa valeur de $0,7\ \mu\text{m}$ dans les matériaux élaborés sans traitement thermique intermédiaire (V. Figure V. 16 et Figure V. 17).

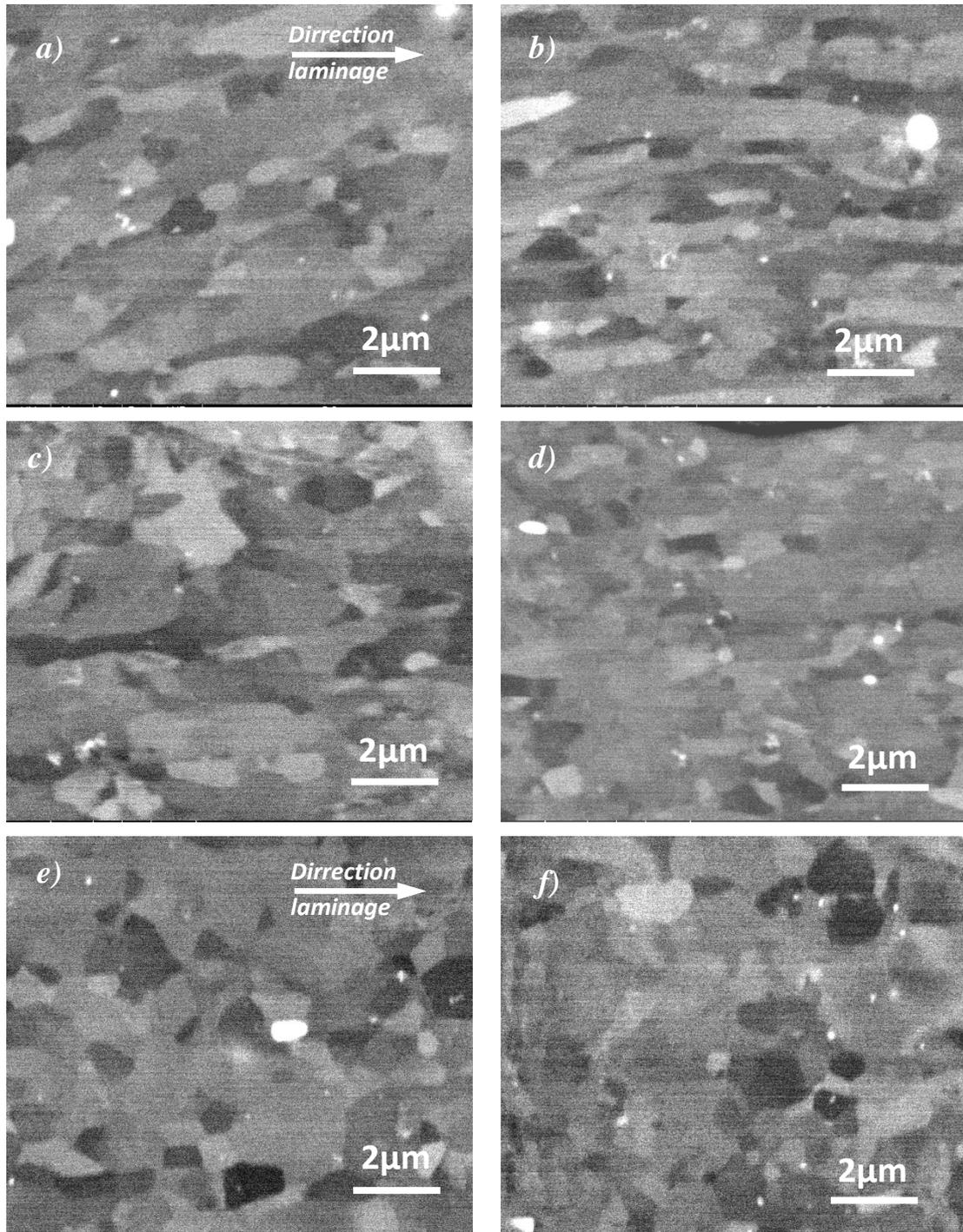


Figure V. 26 – Microstructure de la matrice du matériau contenant 216 couches d'aluminium et 180 couches d'alliage $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Sm}_6$: a) et b) Sens Long ; c) et d) Sens Travers ; e) et f) Plan de la tôle.

Tableau V. 3 – Taille de grains assimilés à un ellipsoïde (petit et grand axe).

| Taille de grains dans | grand axe | petit axe |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| le plan de la tôle | $1,20 \pm 0,50$ | $0,80 \pm 0,30$ |
| l'épaisseur en sens long | $1,59 \pm 0,68$ | $0,69 \pm 0,22$ |
| l'épaisseur en sens travers long | $1,51 \pm 0,52$ | $0,67 \pm 0,24$ |

V-3-4 : Comportement mécanique

La dureté Vickers de l'échantillon à 216 couches est double de celle de l'aluminium à l'état de départ ($52 \pm 2 \text{ HV}_{0,025}$ contre $26 \pm 1 \text{ HV}_{0,025}$). Cette augmentation de dureté est causée par l'effet cumulé de plusieurs facteurs : présence des renforts, diminution de la taille de grains de la matrice, augmentation de la densité en dislocation de la matrice. L'effet des renforts est très difficile à appréhender car il dépend de leur distribution qui est à la fois non uniforme et présente un caractère multi-échelle (V. Figure V. 23).

Bilan du chapitre :

L'utilisation de renforts de natures différentes influe non seulement sur l'uniformité de la déformation par l'entremise du rapport des limites d'élasticité des constituants, mais également sur l'adhérence entre les couches et les composants à cause de leur différence de ductilité. Les différences de comportement mécanique entre l'état amorphe et l'état cristallin, et plus particulièrement la consolidation plus importante de l'état cristallin, se traduisent par une striction plus diffuse du renfort à l'état cristallin. Ce raisonnement est basé sur la modélisation de Bridgman [197] de la triaxialité des contraintes dans une zone de striction. La striction peu étendue des renforts à l'état amorphe jointe à leur résistance mécanique élevée conduit à des courbures très importantes des couches d'aluminium. Cet écart à l'écoulement laminaire parfait ne favorise pas leur collage. Toujours dans le cas des renforts à l'état amorphe, le changement brusque de ductilité au franchissement d'une interface matrice/renfort est à l'origine de décohésions dans ces interfaces et plus particulièrement aux extrémités des débris de renfort. Cet effet est amplifié par le durcissement engendré par la cristallisation primaire du renfort amorphe en cours de déformation. Dans le cas renfort à l'état complètement cristallisé, l'ancrage de la matrice dans les interfaces associé à la plus grande similitude des mécanismes de déformation de chaque côté de ces interfaces est responsable de la meilleure résistance mécanique de ces dernières.

L'obtention d'un échantillon multicouche à grains ultrafins composé de 216 couches d'aluminium et de 180 couches de verre à l'état cristallisé est une première étape de bonne augure pour la poursuite du laminage cumulé contrôlé en vue de garantir une stabilité thermique accrue de la microstructure. Quelques modifications de la gamme de fabrication seront cependant nécessaires afin d'atteindre à la finesse de dispersion requise pour les débris de renforts.

CONCLUSIONS PERSPECTIVES

Les paramètres du laminage cumulé contrôlé (taux de réduction par passe, déformation totale, existence ou non des recuits de détente...) ont été définis à partir de l'étude de la stabilité des composants des multicouches.

En liaison avec la mobilité élevée des dislocations et l'importance des déformations appliquées, l'aluminium de pureté commerciale recristallise à partir d'une température inférieure à la température ambiante. Par ailleurs, la résistance à la cristallisation des alliages Al-Ni-Sm est relativement faible. En relation avec la composition des verres considérés, la température de transition vitreuse n'a pu être décelée par DSC. La cristallisation se produit en trois étapes successives. Dans l'ordre des températures croissantes, elle débute par la cristallisation primaire d'une solution solide d'aluminium et se poursuit aux plus hautes températures par la précipitation de composés intermétalliques de trois morphologies différentes. Certains de ces composés métastables se transforment à plus haute température en phase solide. Leur identification délicate ne fait pas l'unanimité dans la littérature en liaison avec les fluctuations des arrangements locaux d'atomes dus à la trempe. La cristallisation du verre métallique en cours de laminage a également été démontrée.

De façon plus pragmatique, le laminage à température ambiante a été préféré au laminage en conditions cryogéniques car il conduit à une réduction du nombre d'étapes dans la fabrication et à un meilleur collage des interfaces. L'emploi de renforts à l'état cristallin est préférable à celui de renforts à l'état amorphe afin de conduire à une finesse et une homogénéité de la dispersion de renforts nécessaire à l'ancrage des joints de grains par prolongation du laminage. Cette aptitude accrue à la mise en forme s'explique par la réduction de la différence de limites d'élasticité entre la matrice et les constituants et par la morphologie des débris de renforts. Ces paramètres jouent sur la continuité des couches, l'uniformité des déformations et le caractère laminaire de l'écoulement, et en conséquence sur l'adhérence des couches et des interfaces. La nécessité d'assurer une fraction volumique notable de renforts impose de réduire l'épaisseur des feuilles d'aluminium et partant des multicouches. Cette obligation présente l'inconvénient d'exacerber le rôle néfaste des hétérogénéités de déformation sur la morphologie des produits. Une attention particulière doit aussi être apportée à la géométrie des empilements de manière à contrôler les concentrations de contraintes réductrices pour la mise en forme.

Au stade actuel du travail, cet apprentissage a conduit à la réalisation d'un échantillon composé de 216 couches d'Al et de 180 couches de verre à l'état cristallisé. Le matériau à taille de grains micrométrique présente cependant l'inconvénient d'une distribution très hétérogène des débris de renforts. L'échelle de cette distribution semble insuffisante pour assurer l'ancrage des joints de grains.

Les limites des travaux actuels débouchent sur un grand nombre de perspectives.

La nécessité d'améliorer la distribution des renforts en vue d'une réduction éventuelle de la taille de grains impose de multiplier le nombre de cycles de laminage. A cette fin, il pourrait également être intéressant d'augmenter la fraction volumique de verre métallique. L'emploi d'un verre métallique massif pourrait être une solution.

L'estimation de la stabilité thermique et du comportement mécanique global des multicouches devient alors primordiale. De ce dernier point de vue, la mise en œuvre d'essais de small punch test devrait s'avérer fructueuse. Elle permettra non seulement de déterminer les lois de comportement du matériau mais également d'apprécier la résistance à la décohésion des différents types d'interfaces.

Afin d'optimiser l'aptitude à la mise en forme, il pourrait être intéressant de suivre de manière systématique l'évolution des grains et de la texture cristallographique par diffraction des électrons rétrodiffusés. (EBSD). Ces analyses devront être complétées par l'investigation essentiellement par MET des mécanismes fins de déformation au sein des composants et plus particulièrement au niveau des interfaces. Cette dernière investigation semble d'autant plus pertinente compte tenu des différences de structure cristalline entre les constituants. L'ensemble de ces résultats doit conduire à une compréhension de l'adhérence aux interfaces et de la résistance à la rupture des matériaux.

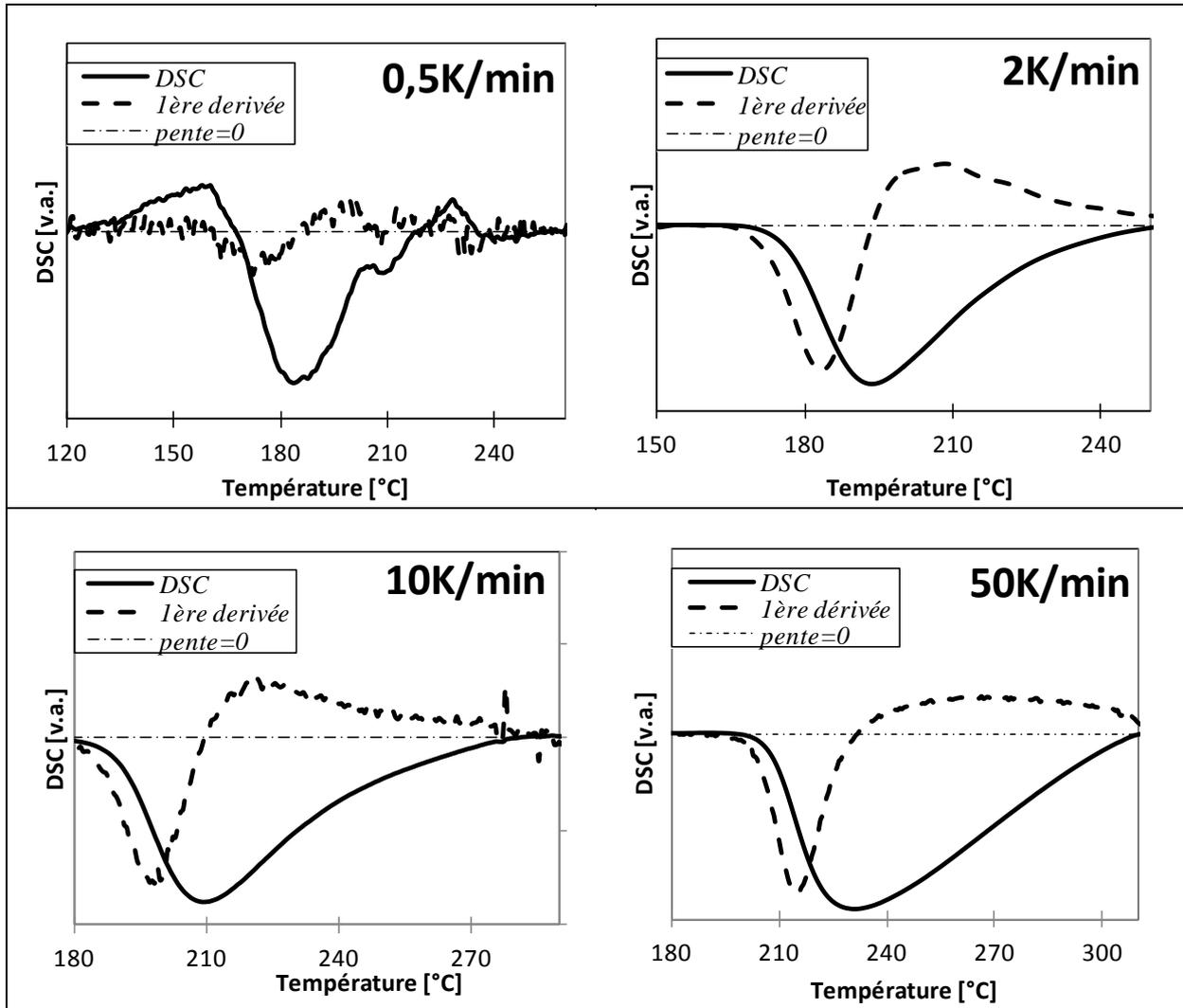
D'un point de vue plus fondamental, l'identification précise de la nature des phases cristallines au sein des renforts amorphes mériterait d'être approfondie par une investigation fine au MET (diffraction électronique, EELS, EDX) ou analyse aux gros instruments. Ces derniers appareils présentent l'avantage supplémentaire d'appréhender la distribution volumique des secondes phases, avec ses conséquences sur les mécanismes d'écoulement et sur la taille de grains.

Afin de raffiner la distribution des renforts, il peut paraître intéressant d'employer des verres métalliques présentant un état surfondu sur une gamme étendue de températures. Cette opportunité est susceptible de conduire à un écoulement du verre dans les joints de grains favorisant une déformation superplastique pour aboutir à la fin à une cristallisation dans ces joints.

La pratique du laminage à haute température mériterait d'être aussi considérée dans les premières étapes de la fabrication de composites renforcés par du verre à l'état cristallin. La haute température accroît le seuil de formabilité conduisant à une déformation plus importante des renforts tout en améliorant le collage. Cette première phase d'élaboration serait achevée par du laminage en conditions cryogéniques sans ré-empilement afin de réduire la taille des grains.

ANNEXES

Annexe III. 1 - Profils de DSC à différentes vitesses de chauffe pour le verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$ – Cas de la cristallisation primaire (α -Al)*.



*Les changements de pente (dérivée première) du signal DSC dans le domaine de températures correspondant au pic de cristallisation primaire sont représentés superposés au signal DSC et la droite de la pente nulle. Quelle que soit la vitesse de montée en température, la dérivée première ne révèle aucun signe de transition vitreuse juste avant la cristallisation primaire.

Annexe III. 2 – Influence de la vitesse de chauffe 1) sur les résultats d’analyse DSC des transformations de phase du verre métallique $Al_{88}Ni_6Sm_6$ et 2) sur la fraction surfacique occupée par les des différentes morphologies de composés intermétalliques*.

| Technique d’analyse | | | Vitesse de chauffe [K/min] | | | | E_a [kJ/mol] |
|---------------------|--|------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|----------------|
| | | | 0,5 | 2,0 | 10,0 | 50,0 | |
| DSC | Pic 1 | T_x [°C] | 159,0 | 175,6 | 189,0 | 207,2 | 160 ± 5 |
| | | T_p [°C] | 182,7 | 193,5 | 209,3 | 231,1 | 173 ± 5 |
| | | T_f [°C] | 228,0 | 229,6 | 252,6 | 301,6 | - |
| | | Aire [-J/g] | 15,8 ± 0,5 | 19,5 ± 0,6 | 25,4 ± 0,8 | 22,9 ± 0,7 | - |
| | Pic 2 | T_{onset} [°C] | 288,9 | - | 316,9 | 332,1 | 291 ± 9 |
| | | T_p [°C] | 293,0 | - | 318,6 | 334,6 | 308 ± 9 |
| | | T_f [°C] | 294,2 | - | 324,6 | 353,5 | - |
| | | Aire [-J/g] | 32,7 ± 1,0 | - | 28,7 ± 0,9 | - | - |
| | Pic 3 | T_{onset} [°C] | 311,3 | - | 353,2 | 373,9 | 249 ± 7 |
| | | T_p [°C] | 317,5 | - | 358,7 | 380,8 | 222 ± 7 |
| | | T_f [°C] | 321,4 | - | 365,3 | 397,5 | - |
| | | Aire [-J/g] | 27,0 ± 0,8 | - | 23,9 ± 0,7 | - | - |
| | Pic 4 | T_{onset} [°C] | 329,0 | - | 385,1 | 432,6 | 152 ± 5 |
| | | T_p [°C] | 351,8 | - | 407,0 | 452,2 | 168 ± 5 |
| | | T_f [°C] | 362,0 | - | 427,9 | 480,0 | - |
| | | Aire [-J/g] | 3,0 ± 0,1 | - | 6,0 ± 0,2 | 6,9 ± 0,2 | - |
| MICROGRAPHIE | Fraction surfacique d’intermétalliques [%] | Arrondis | 14,6 | - | 16,3 | 12 | - |
| | | Plaquettes + bâtonnets | 11,5 | - | 12,9 | 15,8 | - |

*Notations : T_x – température de cristallisation ; T_{onset} – température de début de transformation ; T_p - température du pic ; T_f – température du fin de transformation ; E_a - énergie apparente d’activation de Kissinger.

Annexe III. 3 – Estimation de la concentration en samarium après traitements thermiques interrompus par application de la loi de Vegard.

La concentration volumique en samarium dans une solution solide Al-Sm (C_{volSm}^{Al-Sm}) peut être calculée à partir du paramètre de maille observé (a_{obs}^{AlSm}) selon la loi de Vegard [204] [205] :

$$C_{volSm}^{Al-Sm} = \frac{a_{obs}^{AlSm} - a_{Al}}{a_{Al}} \cdot \frac{r_{Al}}{r_{Sm} - r_{Al}} \quad \text{Equation III. 15}$$

où

a_{Al} – le paramètre de maille de l'aluminium ;

r_{Al} ; r_{Sm} – rayon atomiques respectivement de l'aluminium et du samarium.

Pour estimer l'influence de la teneur en Ni sur le paramètre cristallin de la solution solide, et donc sur les teneurs en Sm déduites de la loi de Vegard, on raisonne successivement sur une solution binaire Al-Sm qui ignore l'effet du Nickel, et sur une solution solide ternaire Al-Ni-Sm dans laquelle on suppose que le nickel reste entièrement en solution solide, soit une solution à 6at% Ni pour l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$. La teneur en Sm peut être calculée en considérant d'abord la solution solide Al-6%atNi pour laquelle on estime le paramètre de maille :

$$a_{calc}^{AlNi} = a_{Al} - \frac{r_{Al} - r_{Ni}}{r_{Al}} \cdot a_{Al} \cdot C_{volNi}^{AlNi} \quad \text{Equation III. 16}$$

La concentration en Sm à partir du paramètre de maille observé pour la solution solide Al-Ni-Sm (a_{obs}^{AlNiSm}) peut être calculé en utilisant le paramètre de maille pour Al-6%atNi de l'Equation III. 16 :

$$C_{volSm}^{AlNiSm} = \frac{a_{obs}^{AlNiSm} - a_{calc}^{AlNi}}{a_{calc}^{AlNi}} \cdot \frac{r_{calc}^{AlNi}}{r_{Sm} - r_{calc}^{AlNi}} \quad \text{Equation III. 17}$$

, où r_{calc}^{AlNi} - le rayon atomique moyen dans la solution solide Al-Ni :

$$r_{calc}^{AlNi} = \frac{a_{calc}^{AlNi} \cdot \sqrt{2}}{4} \quad \text{Equation III. 18}$$

La concentration atomique en samarium peut être obtenue selon le nombre total d'atomes de Sm et Al-Ni dans l'unité de volume (Tableau A - III. 3. 1) :

$$N_{atSm}^{AlNiSm} = \frac{C_{volSm}^{AlNiSm}}{V_{atSm}} \quad \text{Equation III. 19}$$

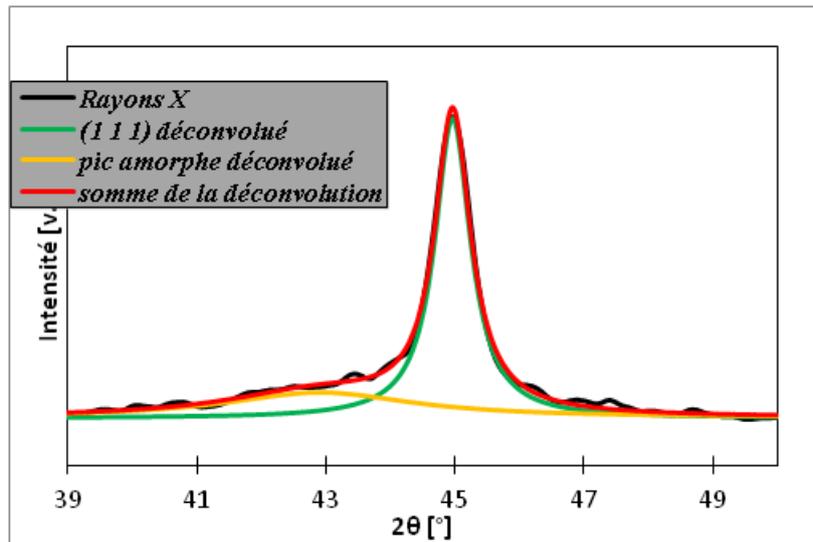
$$N_{tot}^{AlNiSm} = \frac{1 - C_{volSm}^{AlNiSm}}{V_{atAlNi}} + \frac{C_{volSm}^{AlNiSm}}{V_{atSm}} \quad \text{Equation III. 20}$$

Par contre le modèle de Vegard suppose que les constantes élastiques comme le module de cisaillement et de compressibilité sont égales pour le soluté et le solvant, approximation qui reste à prouver dans le cas présent car les valeurs sont très différentes (module de compressibilité $\chi_{Sm}(0,0264\text{GPa}^{-1}) > \chi_{Al}(0,0123\text{GPa}^{-1}) > \chi_{Ni}(0,0055\text{GPa}^{-1})$; le module de cisaillement $\mu_{Sm}(0,0264\text{GPa}) > \mu_{Al}(0,0123\text{GPa}) > \mu_{Ni}(0,0055\text{GPa})$) [206][207]. Une autre limite de la présente approche réside dans la différence de structure cristallographique entre l'aluminium (cubique à faces centrées) et le samarium (trigonal). En effet la loi de Vegard ne devrait s'appliquer en toute rigueur qu'à des éléments présentant la même cristallographie.

Tableau A - III. 3. 1 – teneurs en Sm dans la solution solide Al-Sm, et Al-6%at.Ni-Sm, obtenues à partir des paramètres de maille.

| | <i>a</i> (Al) [Å] | <i>Teneur en Sm</i> (Al-Sm) [%] | | | <i>Teneur en Sm</i> (Al-6%at.Ni-Sm) [%] | | |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------------------|------------|------------|---|------------|------------|
| | | <i>Moyenne</i> | <i>Max</i> | <i>Min</i> | <i>Moyenne</i> | <i>Max</i> | <i>Min</i> |
| 1er pic DSC | 4, 0614 ± 0, 0048 | 0, 58 | 0, 81 | 0, 36 | 1, 58 | 1, 82 | 1, 35 |
| 2^{ème} pic DSC | 4, 0566 ± 0, 0035 | 0, 35 | 0, 51 | 0, 18 | 1, 35 | 1, 52 | 1, 18 |
| 3^{ème} pic DSC | 4, 0548 ± 0, 0016 | 0, 26 | 0, 34 | 0, 18 | 1, 26 | 1, 34 | 1, 18 |
| 4^{ème} pic DSC | 4, 0515 ± 0, 0021 | 0, 10 | 0, 20 | 0, 00 | 1, 10 | 1, 20 | 1, 00 |
| Fin analyse DSC | 4, 0558 ± 0, 0007 | 0, 31 | 0, 34 | 0, 27 | 1, 31 | 1, 35 | 1, 28 |

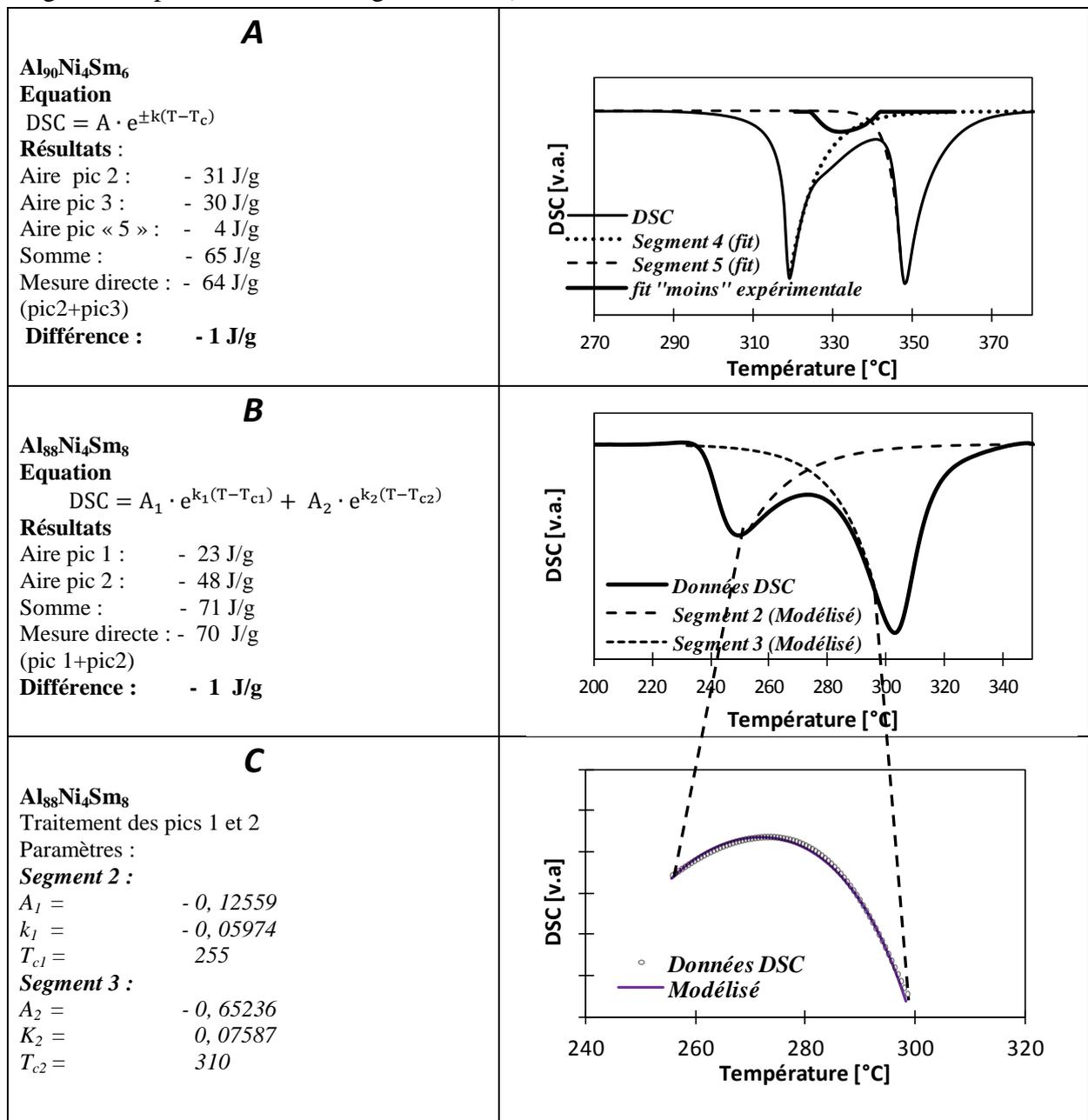
Annexe III. 4 – Alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$ – Déconvolution du pic de diffraction (1 1 1) de l'aluminium primaire et du patatoïde de la phase amorphe.



Les pics sont décrits par une Lorentzienne.

Annexe III. 5 - Analyse des pics de DSC*

Une fonction du type $A \cdot e^{\pm k(T-T_c)}$ est utilisée pour décrire les portions respectivement décroissante et ascendante des pics de DSC. Cette forme d'écriture a été déterminée à partir des portions descendantes des pics 1, 2 et 3 et des portions montantes des pics 1 et 2 de l'alliage $Al_{88}Ni_6Sm_6$. Ces pics sont en effet isolés les uns des autres pour le seul cas de cet alliage. Une fonction descendante est additionnée à une fonction ascendante dans le domaine de superposition de deux pics successifs. Les valeurs optimales des constantes entrant dans chacune des équations sont alors déterminées de façon à rendre compte de l'expérience (figure C). Cette démarche conduit à séparer les pics partiellement superposés (figure B) et il est fondamental de vérifier que la somme des aires de ces pics correspond toujours de façon très satisfaisante à l'aire sous-tendue par la combinaison des deux pics (Pics 2 et 3 sur la Figure A et pics 1 et 2 sur les figures B et C).



* Appliquée au cas de l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$, la procédure découvre l'existence d'un 5^{ème} pic de faible intensité entre les pics 2 et 3. L'existence de ce 5^{ème} évènement exothermique est à rapprocher de la présence après un maintien de 1 heure à 600°C, de deux familles de plaquettes de dimensions nettement différentes dans ce seul alliage (Figure A - III. 5. 1). Cette observation diffère du cas des deux autres alliages qui ne contiennent qu'une seule famille de plaquettes.

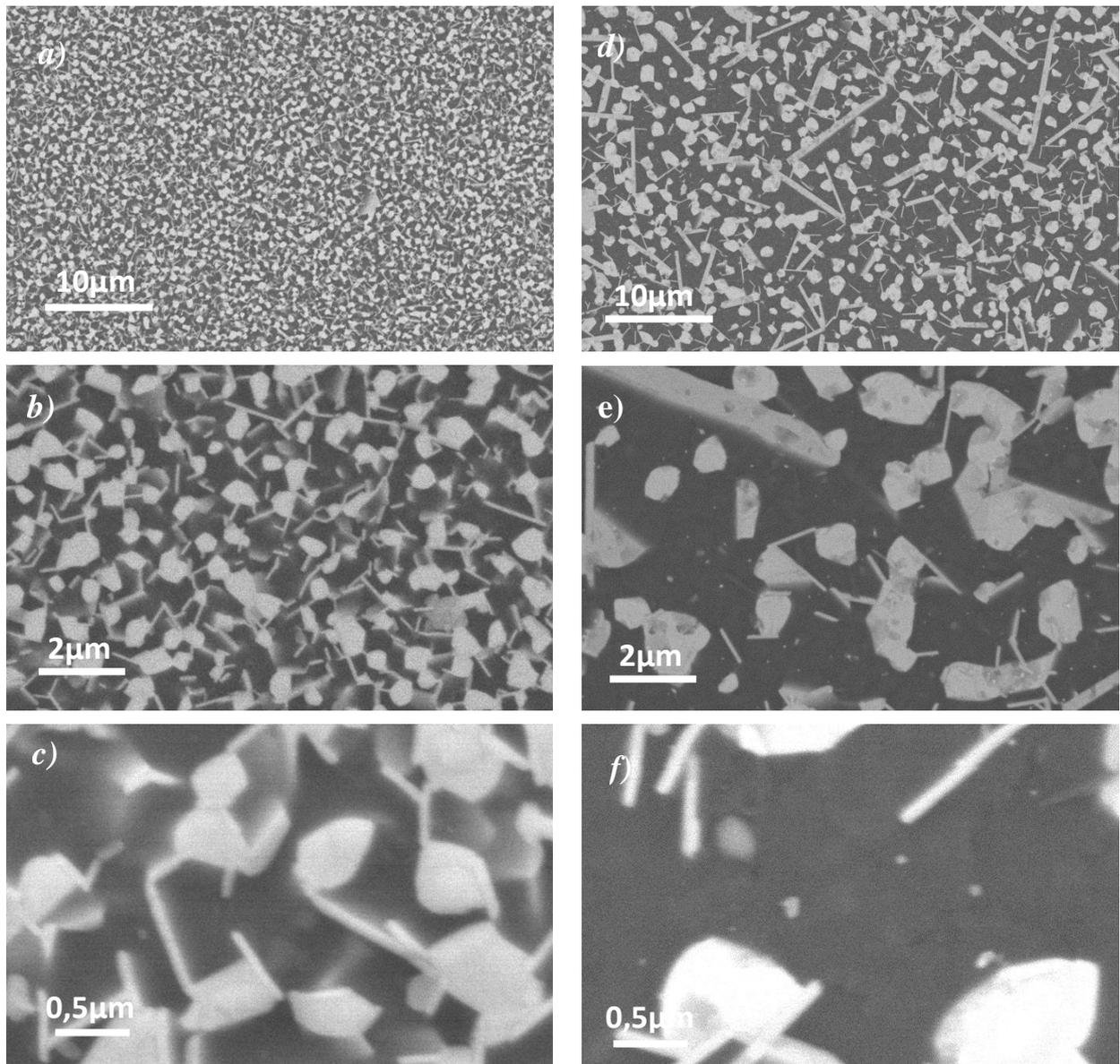
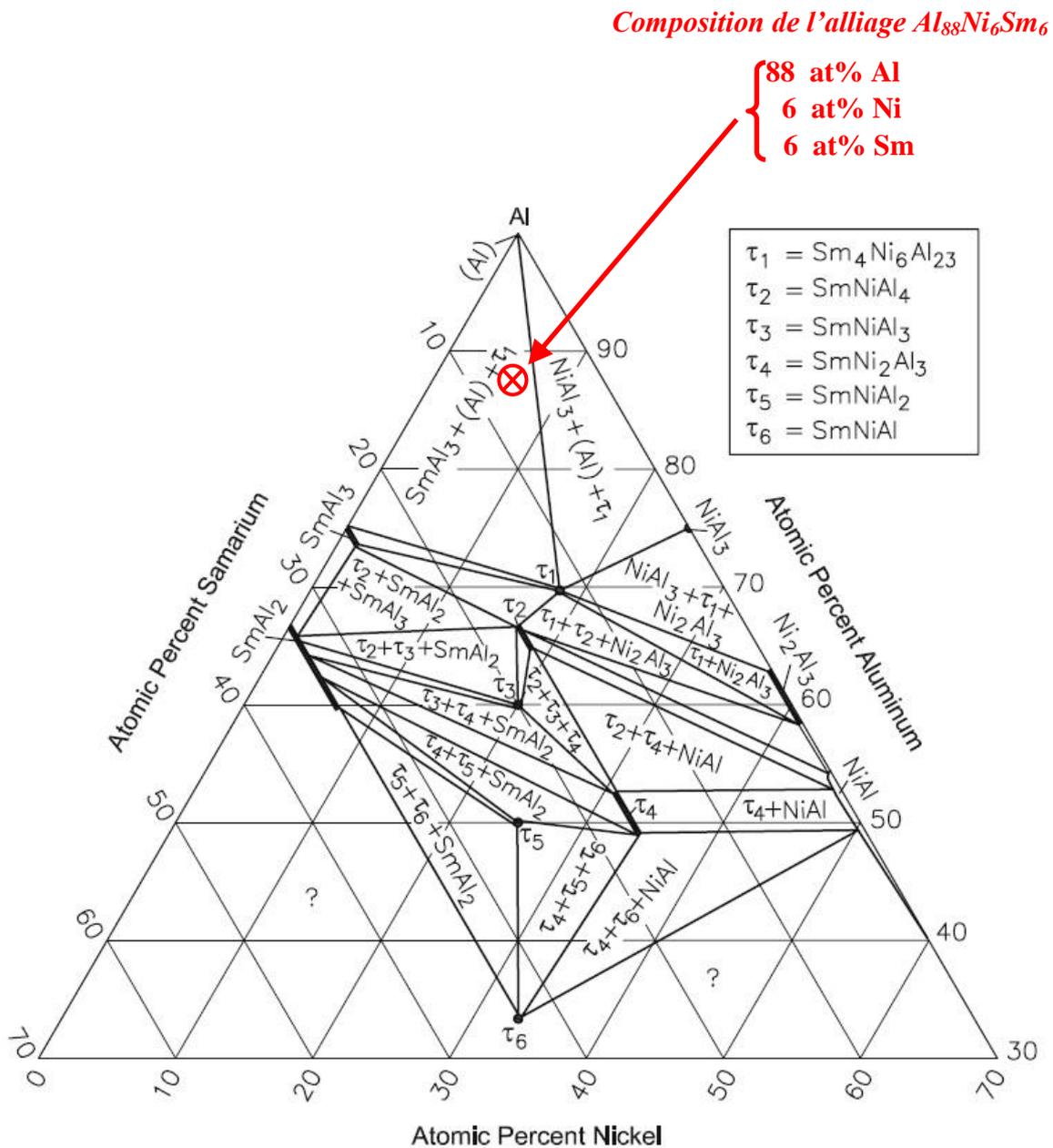
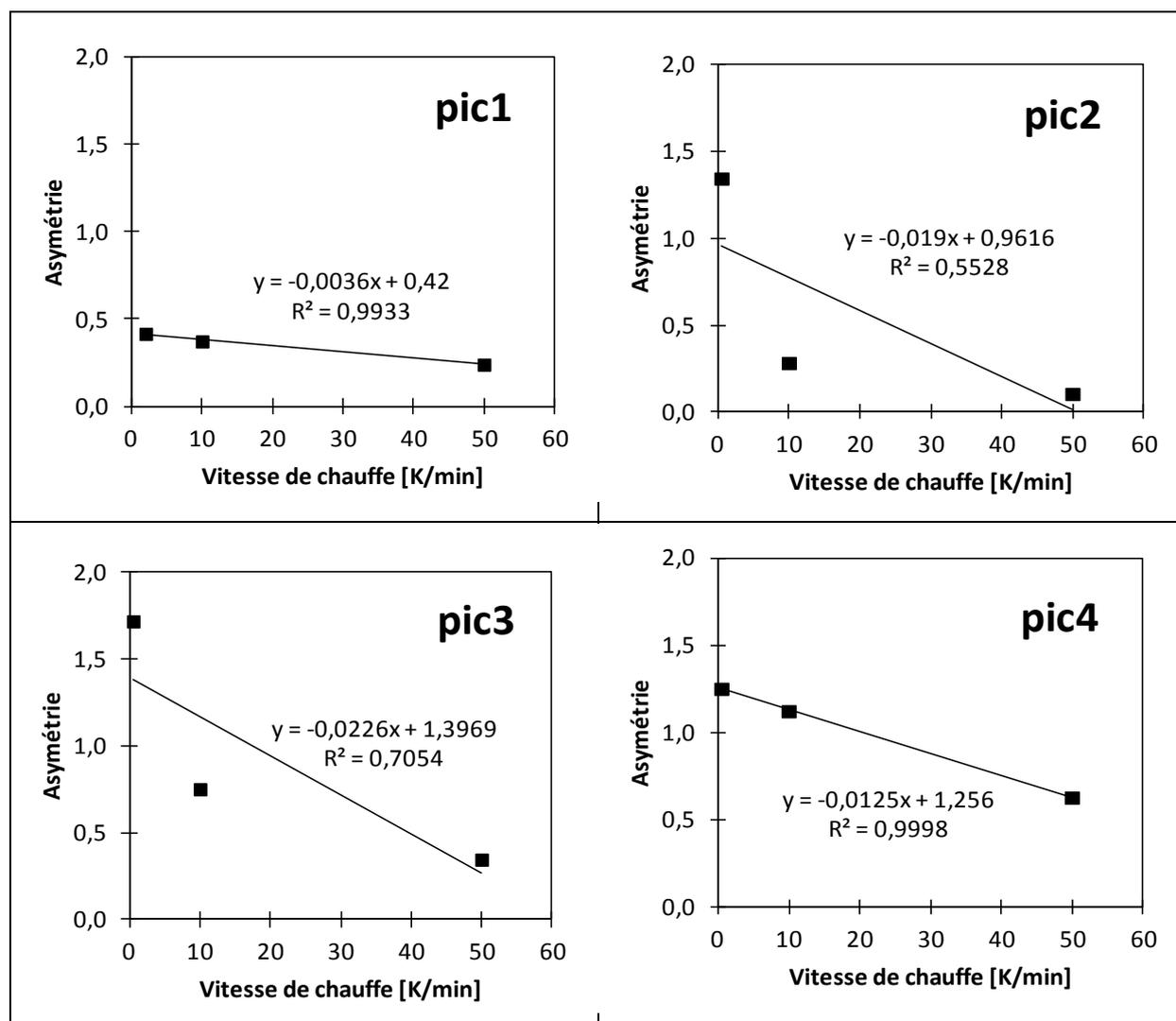


Figure A - III. 5. 1 – micrographies MEB (électrons rétrodiffusées) à différents grossissements, de l'alliage $Al_{90}Ni_4Sm_6$, (a), (b), (c) après chauffage jusqu'à la température de 600°C (10K/min) ; et (d), (e), (f) en ajoutant un maintien de une heure à cette température.

Annexe III. 6 – diagramme de phase ternaire Al-Ni-Sm (microscopie optique et MEB/EDX, déterminé par Rayons X sur des poudres) : coupe isotherme 500°C, 20 jours [102] ;



Annexe III. 7 – Variation de l'asymétrie des pics DSC avec la vitesse de chauffe*.



*L'asymétrie est définie dans la Figure III. 5, p. 96. Sa diminution avec la vitesse de chauffe s'explique par la favorisation de la croissance par rapport à la germination.

**Annexe III. 8 - Comparaison des énergies apparentes d'activation (Kissinger)
avec les données de la littérature.**

| Alliage | Pic 1 | | Pic 2 | | Pic 3 | | Pic 4 | | V _{chauffe} [K/min] | Réf. |
|--|--|-----------------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|---------------------------------|--------------------|
| | E _a [kJ/mol] | Aire [-J/g] | E _a [kJ/mol] | Aire [-J/g] | E _a [kJ/mol] | Aire [-J/g] | E _a [kJ/mol] | Aire [-J/g] | | |
| Al ₈₈ Ni ₆ Sm ₆ | 160±5 (T _x) 173±5 (T _p) | 25,4±0,8 [10K/min] | 291±9 (T _o) 308±9 (T _p) | 28,7±0,9 | 249±7 (T _o) 222±7 (T _p) | 23,9±0,7 | 152±5 (T _o) 168±5 (T _p) | 6±0,2 | [0,5-50] | <i>cette étude</i> |
| Al ₈₈ Ni ₆ Sm ₆ | 318±19 (T _x et T _p) | 22,6±1,1 [40K/min] | - | - | - | - | - | - | [2,5-60] | [97] |
| Al ₈₈ Ni ₆ Sm ₆ | 250±12(T _p) | - | - | - | - | - | - | - | [2-20] | [163] |
| Al ₉₀ Ni ₄ Sm ₆ | 222±19 (T _x et T _p) | 13,7±0,7 [40K/min] | - | - | - | - | - | - | [2,5-60] | [97] |
| Al ₈₈ Ni ₄ Sm ₈ | 357±19 (T _x et T _p) | 24,5±1,2 [40K/min] | - | - | - | - | - | - | [2,5-60] | [97] |
| Al ₉₉ Ni ₆ Sm ₅ | 138±7(T _x) | 75±2 [10K/min] | 305±8 (T _o) | 30±2 | 228±3 (T _o) | 42±2 | 106±5 (T _o) | 2±2 | [2-80] | [123] |
| Al ₉₇ Ni ₇ Sm ₆ | 260(T _p) | - | 332 (T _p) | - | 220 (T _p) | - | - | - | [1-170] | [100] |

Annexe III. 9 - Modélisation des pics de DSC en utilisant l'équation de Kissinger.

En regroupant les termes contenant la fraction transformée dans un membre de l'Equation III. 8 (page 120), et en remplaçant « dt » par $\frac{dT}{\beta}$, on obtient :

$$\frac{d\alpha(T)}{(1 - \alpha(T))^n} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{dT}{\beta} \quad \text{Equation III. 21}$$

Par intégration entre T_0 et T , le premier membre s'écrit :

$$\begin{aligned} \int_{\alpha(T_0)}^{\alpha(T)} \frac{d\alpha(T)}{(1 - \alpha(T))^n} &= \int_0^{\alpha(T)} (1 - \alpha(T))^{-n} d\alpha(T) = - \left[\frac{(1 - \alpha(T))^{-n+1}}{-n + 1} \right]_0^{\alpha(T)} \\ &= - \left[\frac{(1 - \alpha(T))^{-n+1}}{-n + 1} - \frac{1}{-n + 1} \right] = - \frac{(1 - \alpha(T))^{1-n} - 1}{1 - n} \end{aligned} \quad \text{Equation III. 22}$$

D'où l'égalité :

$$\frac{1 - (1 - \alpha(T))^{1-n}}{1 - n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad \text{Equation III. 23}$$

L'expression de la fraction transformée $\alpha(T)$ en découle :

$$\alpha(T) = 1 - \left[1 - (1 - n) \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \right]^{1/(1-n)} \quad \text{Equation III. 24}$$

Dans l'hypothèse d'une simple transformation, la variation de la fraction transformée avec la température reflète la forme du signal DSC. Soit, en tenant compte de l'Equation III. 21 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} (1 - \alpha(T))^n A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 25}$$

où $\alpha(T)$ provient de l'Equation III. 24.

Annexe IV. 1 – essais d’élaboration des multicouches à la température cryogénique*.

| Nr. Ech. | Recuit déteinte (température, temps, atm.) | t _i (mm) | t _r (mm) | TRP [%] | Etat de Surface (poli) | Des lignes de polissage par rapport à la direction de laminage (°) | | | | Désorientations entre les lignes | | | | Temps d'attendre entre les passes [min] | Observations (dégraissage, etc..) |
|----------------|--|---------------------|------------------------|------------|------------------------------|---|----|----|---|-------------------------------------|----|----|----|--|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 6 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 240°C, 7K/min, maintien 10 min, argon | 0, 6 | 0, 22 - 0, 23 | 62 - 63 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50min | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 240°C, 7K/min, maintien 10 min, argon | 3 × (0, 22 - 0, 23) | 0, 2 cassé | 70 - 71 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 min | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 6 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 240°C, 7K/min, maintien 30 min, argon | 0, 6 | 0, 2 - 0, 24 | 60 - 67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 240°C, 7K/min, maintien 30 min, argon | 3 × (0, 2 - 0, 24) | - cassé | 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 6 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | - | 0, 6 | 0, 24 | 60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 260°C, 7K/min, argon | 3 × 0, 24 | - cassé | 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 6 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 400°C/30min, air | 0, 6 | 0, 23 - 0, 25 | 58 - 62 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 240°C/7K/min, argon | 3 × (0, 23 - 0, 25) | - cassé | - 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |

Annexe IV. 1 – essais d'élaboration des multicouches à la température cryogénique (suite)*.

| *Nr. Ech. | Récuit detente (température, temps, atm.) | t _i (mm) | t _f (mm) | TRP [%] | Etat de Surface (poli) | Des lignes de polissage par rapport à la direction de laminage | | | | Désorientations entre les lignes | | | | Temps d'attendre entre les passes [min] | Observations (dégraissage, etc..) | |
|----------------|---|------------------------|------------------------|---------|------------------------------|--|----|----|---|-------------------------------------|----|----|----|---|--------------------------------------|--|
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 60 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 400°C/30min, air | 0, 6 | 0, 23 - 0, 25 | 58 - 62 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 250°C/20min, air | 3 × (0, 23 - 0, 25) | - cassé | 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | - | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |
| 1_65% | - | 2, 03 | 0, 60 - 0, 70 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 250°C/20min, air | 0, 6 - 0, 7 | 0, 27 - 0, 29 | 55 - 58 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 3_15% | 250°C/20min, air | 0, 27 - 0, 29 | 0, 23 - 0, 25 | 14 - 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 4_66,(6)%(3c.) | 250°C/20min, air | 3 × (0, 23 - 0, 25) | - cassé | 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 1_65% | 400°C/30min, air | 2, 03 | 0, 63 - 0, 70 | 65 - 69 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | 270°C/20min, air | 0, 63 - 0, 7 | 0, 23 - 0, 24 | 63 - 66 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 3_66,(6)%(3c.) | 270°C/20min, air | 3 × (0, 23 - 0, 24) | - cassé | 66, 7 | P80 | 0 | 90 | 90 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | - | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |
| 1_65% | 400°C/30min, air | 2, 03 | 0, 63 - 0, 70 | 65 - 69 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | dégraissage acétone et alcool |
| 2_65% | - | 0, 63 - 0, 7 | 0, 25 - 0, 26 | 60 - 63 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | dégraissage acétone et alcool |
| 3_50%(2c.) | 250°C/20min, air | 2 × (0, 25 - 0, 26) | - cassé | 50 | - | 0 | 90 | - | - | 90 | 90 | - | - | 80 | - | dégraissage acétone et alcool, ultra-sons |

* *Symbolisme : nombre de passes de laminage, dernier taux de réduction (nombre des couches empilées), dans les graphiques est suivi par le symbole « T » si l'état est recuit ;*

***Note : t_i – épaisseur initiale ; t_f – épaisseur finale ; TRP – taux de réduction par passe ; Etat de Surface : type de papier abrasif utilisé ; Orientation des lignes de polissage par rapport à la direction de laminage : angle entre les lignes de polissage (sur les 4 faces des 3 tôles générant les interfaces au sein du multicouche) et la direction de laminage ; Désorientations entre les lignes : angle entre les lignes de polissage sur une interface.*

Annexe IV. 2 - laminage à la température ambiante*.

| Echantillon | Numéro du passe | t_i [mm] | t_f [mm] | TRP [%] | Etat de Surface (brossé, poli) | Angles entre les lignes de polissage | Temps d'attendre entre les passes | Recuit détente précédant le laminage (température, temps, atm.) | Observations (dégraissage, etc..) |
|--------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------|---------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| 1_65% | 1/4 | 2, 03 | 0, 60 - 0, 70 | 65 - 70 | - | - | - | - | dégraissage |
| 2_65% | 2/4 | 0, 6 - 0, 7 | 0, 23 - 0, 25 | 61 - 64 | - | - | - | 300°C/20min, sous air | dégraissage |
| 3_50% (2couches) | 3/4 | 2 × (0, 24 - 0, 26) | 0, 24 - 0, 27 | 48 - 50 | poli P240 | 90 | ~3h | 300°C/20min, sous air | échantillon collée, dégraissage, ultrasons, 1 heure sous vide |
| 4_50% (4couches) | 4/4 | 2 × (0, 24 - 0, 27) | 0, 25 - 0, 26 | 48 - 52 | poli P240 | 90 | ~3h | 300°C/20min, sous air | échantillon collée, dégraissage, ultrasons, 1/3 cassé, 1 heure sous vide |
| 3_50% (<i>départ multicouches</i>) | 3 | A2 | 0, 14 - 0, 16 | 38 - 44 | - | - | - | 300°C/20min, sous air | Dégraissage, ultrasons |

* Symbolisme : nombre de passes de laminage, dernier taux de réduction (nombre des couches empilées), dans les graphiques est suivi par le symbole « T » si l'état est recuit ;

*Note : papier abrasif P240, taille de particules de 60µm ; t_i – l'épaisseur initiale ; t_f – l'épaisseur finale ; TRP – taux de réduction par passe ; Etat de Surface : le type de papier abrasif utilisé ou brosse ; Des lignes de polissage par rapport à la direction de laminage : l'angle entre les lignes de polissage (pour les 2 faces des 2 tôles constituant des interfaces à la fin du laminage) et la direction de laminage ;

Annexe IV. 3 – taille de cellule de dislocations – laminage à la température ambiante.

| *Echantillon | départ | 1_65% | 1_65%_T | 2_65% | 2_65%_T | 3_50%(2c.) | 3_50% _ (2c.)_T | 4_50% (4c.) | 4_50% (4c.)_T | 3_50% (monocouche) | 3_50%_T -400°C 1h (départ multicouches) |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|--|
| Moyenne [µm] | 2, 6 ± 0, 64 | 1, 5 ± 0, 48 | 1, 7 ± 0, 59 | 1, 5 ± 0, 45 | 2, 4 ± 0, 76 | 1, 7 ± 0, 49 | 2, 2 ± 0, 64 | 1, 5 ± 0, 35 | 11, 7 ± 4, 70 | - | 1, 8 ± 0, 6 |
| Mode (intervalle) [µm] | 2, 0 - 2, 5 | 1, 0 - 1,5; 1, 5 - 2, 0 | 1, 5 - 2, 0 | 1, 0 - 1, 5 | 2, 0 - 2, 5 | 1, 5 - 2, 0 | 2, 0 - 2, 5 | 1, 0 -1, 5; 1, 5 - 2, 0 | 10 - 15; 15-20 | - | 1, 5 - 2, 0 |
| Mode (moyenne) [µm] | 2, 2 | 1, 5 | 1, 7 | 1, 2 | 2, 2 | 1, 7 | 2, 2 | 1, 4 | 13, 5 | - | 1, 7 |
| Médiane [µm] | 2, 6 | 1, 5 | 1, 7 | 1, 4 | 2, 3 | 1, 7 | 2, 2 | 1, 5 | 11, 4 | - | 1, 6 |
| Variance | 0, 41 | 0, 20 | 0, 30 | 0, 20 | 0, 60 | 0, 20 | 0, 40 | 0, 12 | 22, 10 | - | 0, 3 |
| Coeff. de variable [%] | 25 | 32 | 34 | 31 | 32 | 28 | 29 | 24 | 40 | - | 33 |
| Circularité | 0,74 | 0, 71 | 0, 70 | 0, 71 | 0, 70 | 0, 67 | 0, 77 | 0, 67 | 0, 70 | - | 0, 81 |
| TRP [%]** | 0, 00 | 72 | - | 56 | - | 49 | - | 50 | - | - | - |
| Effectif total | 130 | 105 | 83 | 86 | 86 | 97 | 121 | 94 | 99 | - | 132 |
| Etendue (d max - d min) [µm] | 2, 8 | 2, 7 | 2, 8 | 2, 2 | 3, 0 | 2, 7 | 3, 6 | 1, 5 | 20, 4 | - | 3, 5 |

* Symbolisme : nombre de passes de laminage, dernier taux de réduction (nombre des couches empilées), dans les graphiques est suivi par le symbole « T » si l'état est recuit ;

**TRP [%] – taux de réduction par passe ; T – traitement thermique 300°C/20 min ; les paramètres définis dans la colonne de gauche sont décrits dans la page suivante.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \mu)^2}{n}$$

Equation IV. 14

N - nombre des grains (mesures) ;

i - le numéro du grain ;

μ - la moyenne du X (taille de grains moyenne) ;

σ^2 - la variance.

$$C.V. = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100$$

Equation IV. 15

C.V. [%] – coefficient de variabilité - il permet de comparer facilement la dispersion des variables différentes.

$$\text{Circularité} = 4\pi S/P^2$$

Equation IV. 16

S - la surface du grain ;

P - le périmètre du grain.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Loevestam G., Rauscher H., Roebben G., et al., Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. *Publications Office of the European Union*. 2010;(JRC58726):1-36.
- [2] Hall E. O., The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1951;64:747-753.
- [3] Louchet F., Weiss J., Richeton T., Hall-Petch Law Revisited in Terms of Collective Dislocation Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* 2006;97(7):075504.
- [4] Carlton C.E., Ferreira P.J., What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Materialia*. 2007;55(11):3749-3756.
- [5] Zhao Y. H., Liao X. Z., Cheng S., Ma En, Zhu Y. T., Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Nanostructured Alloys. *Advanced Materials*. 2006;18:2280-2283.
- [6] Humphreys F. J., Hatherly M., *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 2^e éd. Elsevier; 2004.
- [7] Jakob S., Atomic-scale modeling of plastic deformation of nanocrystalline copper. *Scripta Materialia*. 2004;51(8):837-841.
- [8] Sun C. Q., Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Progress in Solid State Chemistry*. 2007;35(1):1-159.
- [9] Trelewicz J. R., Schuh C. A., The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation. *Acta Materialia*. 2007;55(17):5948-5958.
- [10] Schuh C. A., Nieh T. G., Yamasaki T., Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*. 2002;46(10):735-740.
- [11] Romanov A. E., Continuum theory of defects in nanoscaled materials. *Nanostructured Materials*. 1995;6(1-4):125-134.
- [12] Valiev R. Z., Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. In: *Progress in Materials Science*. Vol 45.; 2000:103-189.
- [13] Natter H., Hempelmann R., Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*. 2003;49(1):51-61.
- [14] Dierstein A., Electrochemical deposition under oxidizing conditions (EDOC): a new synthesis for nanocrystalline metal oxides. *Scripta Materialia*. 2001;44(8-9):2209-2212.
- [15] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001;46(1-2):1-184.
- [16] Inoue A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*. 2000;48(1):279-306.

- [17] Fogagnolo J. B., Sa Lisboa R. D., Bolfarini C., Kiminami C. S., Botta W. J., Correlation between heat-and deformation-induced crystallization of amorphous Al alloys. *Philosophical Magazine Letters*. 2008;88(12):863-870.
- [18] Glezer A. M., A new approach to a description of structural-phase transformations under a very severe plastic deformation. *Russian Physics Journal*. 2008;51(5):480-491.
- [19] Bakker H., Zhou G. F., Yang H., Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Progress in Materials Science*. 39:159-241.
- [20] Shanmugasundaram T., Murty B., Subramanyasarma V., Development of ultrafine grained high strength Al-Cu alloy by cryorolling. *Scripta Materialia*. 2006;54(12):2013-2017.
- [21] Kim H., Kang S., Tsuji N., Minamino Y., Elongation increase in ultra-fine grained Al-Fe-Si alloy sheets. *Acta Materialia*. 2005;53(6):1737-1749.
- [22] Kim W. J., Park J. D., Kim W. Y., Effect of differential speed rolling on microstructure and mechanical properties of an AZ91 magnesium alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2008;460(1-2):289-293.
- [23] Panigrahi S. K., Jayaganthan R., Chawla V., Effect of cryorolling on microstructure of Al-Mg-Si alloy. *Materials Letters*. 2008;62(17-18):2626-2629.
- [24] Hsieh P. J., Lo Y. C., Wang C. T., Huang J. C., Ju S. P., Cyclic transformation between nanocrystalline and amorphous phases in Zr based intermetallic alloys during ARB. *Intermetallics*. 2007;15(5-6):644-651.
- [25] Hsieh P. J., Lo Y. C., Huang J. C., Ju S. P., On the latest stage of transformation from nanocrystalline to amorphous phases during ARB: Simulation and experiment. *Intermetallics*. 2007;14(8-9):924-930.
- [26] Hsieh P.J. et al., Transformation into nanocrystalline or amorphous materials in Zr-X binary systems using ARB route. *Scripta Materialia*. 2003;49:173-178.
- [27] Ohsaki S., Kato S., Tsuji N., Ohkubo T., Hono K., Bulk mechanical alloying of Cu-Ag and Cu/Zr two-phase microstructures by accumulative roll-bonding process. *Acta Materialia*. 2007;55(8):2885-2895.
- [28] Ma Y., Jin J., Lee Y., A repetitive thermomechanical process to produce nano-crystalline in a metastable austenitic steel. *Scripta Materialia*. 2005;52(12):1311-1315.
- [29] Hebert R. J., Perepezko J. H., Deformation-induced crystallization and amorphization of Al-based metallic glasses. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 2003;740:267-272.
- [30] Gao M., Hackenberg R., Shiflet G., Deformation-Induced Nanocrystal Precipitation in Al-Base Metallic Glasses. *Mater. Trans*. 2001;42(8):1741-1747.
- [31] Jiang W. H., Pinkerton F. E., Atzmon M., Deformation-induced nanocrystallization in an Al-based amorphous alloy at a subambient temperature. *Scripta Materialia*. 2003;48(8):1195-1200.

- [32] Belov N. A., Aksenov A. A., Eskin D. G., *Iron in Aluminium Alloys: Impurity and Alloying Element*. 2002.
- [33] Priester L., *Les Joints de Grains de la Théorie à l'Ingénierie*. EDP Sciences; 2006.
- [34] Cahn R. W., Haasen P., *Physical Metallurgy (vol 3)*. 1996.
- [35] Misra A., Kung H., Embury J. D., Preface to the viewpoint set on: deformation and stability of nanoscale metallic multilayers. *Scripta Materialia*. 2004;50(6):707-710.
- [36] Valiev R. Z., Paradoxes of Severe Plastic Deformation. *Adv. Eng. Mater.* 2003;5(5):296-300.
- [37] Montheillet F., *Métallurgie en mise en forme*. Ecole des mines de Saint-Etienne: URA CNRS 1884; 1996. Available at: <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [38] Rangaraju N., Raghuram T., Vamsi Krishna B., Prasad Rao K., Venugopal P., Effect of cryo-rolling and annealing on microstructure and properties of commercially pure aluminium. *Materials Science and Engineering A*. 2005;A 398(1-2):246-251.
- [39] Nagarjuna S., Chinta Babu U., Ghosal P., Effect of cryo-rolling on age hardening of Cu-1.5Ti alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2008;A 491(1-2):331-337.
- [40] Movahedi M., Madaah-Hosseini H. R., Kokabi A. H., The influence of roll bonding parameters on the bond strength of Al-3003/Zn soldering sheets. *Materials Science and Engineering A*. 2008;487(1-2):417-423.
- [41] Jamaati R., Toroghinejad M. R., The Role of Surface Preparation Parameters on Cold Roll Bonding of Aluminum Strips. *J. of Mat. Eng. and Perf.* 2010;20(2):191-197.
- [42] Li L., Nagai K., Yin F., Progress in cold roll bonding of metals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008;9(2):1-11.
- [43] Quadir M. Z., Wolz A., Hoffman M., Ferry M., Influence of processing parameters on the bond toughness of roll-bonded aluminium strip. *Scripta Materialia*. 2008;58(11):959-962.
- [44] Dinda G. P., Rösner H. R., Wilde G., Synthesis of bulk nanostructured materials by repeated cold-rolling. *Materials Science and Engineering A*. 2005;410-411:328-331.
- [45] Slamova M., Homola P., Karlík M., Thermal stability of twin-roll cast Al-Fe-Mn-Si sheets accumulative roll bonded at different temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;462(1-2):106-110.
- [46] Chen C. Y., Chen H. L., Hwang W. S., Influence of Interfacial Structure Development on the Fracture Mechanism and Bond Strength of Aluminum/Copper Bimetal Plate. *Materials Transactions*. 2006;47(4):1232-1239.
- [47] Menezes P. L., Kishore, Kailas, Satish V. K., Role of surface texture of harder surface on subsurface deformation. *Wear*. 2009;266(1-2):103-109.

- [48] Lee S. H., Saito Y., Tsuji N., Utsunomiya H., Sakai T., Role of shear strain in ultragrain refinement by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta Materialia*. 2002;46(4):281-285.
- [49] Miyajima Y., Mitsuhara M., Hata S., Nakashima H., Tsuji N., Quantification of internal dislocation density using scanning transmission electron microscopy in ultrafine grained pure aluminium fabricated by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*. 2010;528(2):776-779.
- [50] Yan Z., Li J., Zhou Y., Wu Y., Phase transition in the Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk metallic glass subjected to rolling at room temperature. *Science in China Series E: Technological Sciences*. 2006;49:655-662.
- [51] Chinh N. Q., Gubicza J., Kovács Zs., Lendvai J., Depth-Sensing Indentation Tests in Studying Plastic Instabilities. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):31-45.
- [52] Zhang Y., Greer A. L., Thickness of shear bands in metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2006;89(7):071907.
- [53] He Y., Shiflet G. J., Poon S. J., Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995;43(1):83-91.
- [54] Jiang W. H., Jiang F., Liu F. X., et al., Temperature dependence of serrated flows in compression in a bulk-metallic glass. *Applied Physics Letters*. 2006;89(26):261909-261909-3.
- [55] Jiang W. H., Liu F. X., Qiao D. C., et al., Effects of Temperatures on Inhomogeneous Plastic Flows of a Bulk-Metallic Glass. *Adv. Eng. Mater.* 2008;10(11):1016-1019.
- [56] Qiao J. W., Jia H. L., Chuang C. P., et al., Low-temperature shear banding for a Cu-based bulk-metallic glass. *Scripta Materialia*. 2010;63(8):871-874.
- [57] Jiang W. H., Pinkerton F. E., Atzmon M., Mechanical behavior of shear bands and the effect of their relaxation in a rolled amorphous Al-based alloy. *Acta Materialia*. 2005;53(12):3469-3477.
- [58] Jiang W. H., Atzmon M., Mechanical strength of nanocrystalline/amorphous Al₉₀Fe₅Gd₅ composites produced by rolling. *Appl. Phys. Lett.* 2005;86(15):151916 - 151916- 3.
- [59] Huang Y., Shen J., Sun J., Zhang Z., Enhanced strength and plasticity of a Ti-based metallic glass at cryogenic temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;498(1-2):203-207.
- [60] Hajlaoui K., Yavari A. R., Doisneau B., et al., Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis. *Scripta Materialia*. 2006;54(11):1829-1834.
- [61] Jing Li, Spaepen F., Hufnagel T. C., Nanometre-scale defects in shear bands in a metallic glass. *Phil. Mag. A*. 2002;82(13):2623-2630.

- [62] Perepezko J. H., Hebert R. J., Tong W. S., et al., Nanocrystallization reactions in amorphous aluminum alloys: Nano-Hetero Structures in Advanced Metallic Materials. 2003;44(10):1982-1992.
- [63] Jiang W.H., Atzmon M., Plastic flow of a nanocrystalline/amorphous Al90Fe5Gd5 composite formed by rolling. *Intermetallics*. 2003;14(8-9):962-965.
- [64] Yazar Ö., Ediz T., Öztürk T., Control of macrostructure in deformation processing of metal/metal laminates. *Acta Materialia*. 2005;53(2):375-381.
- [65] Sato Y. S. et Al., Friction stir welding of ultrafine grained Al alloy 1100 produced by accumulative roll-bonding. *Scripta Materialia*. 2004;50:57-60.
- [66] Koizumi Y. et Al., High damping capacity of ultra-fine grained aluminium produced by accumulative roll bonding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;355:47-51.
- [67] Saito Y., Tsuji N., Utsunomiya H., Sakai T., Hong R. G., Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta materialia*. 1998;39(9):1221-1227.
- [68] Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T., Novel ultra-high straining process for bulk materials-development of the Accumulative Roll Bonding (ARB) process. *Acta mater*. 1999;47(2):579-583.
- [69] Tsuji N., Ito Y., Saito Y., Minamino Y., Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing. *Scripta Materialia*. 2002;47(12):893-899.
- [70] Kamikawa N., Tsuji N., Huang X., Hansen N., Quantification of annealed microstructures in ARB processed aluminum. *Acta Materialia*. 2006;54(11):3055-3066.
- [71] Alizadeh M., Paydar M. H., Study on the effect of presence of TiH₂ particles on the roll bonding behavior of aluminum alloy strips. *Materials & Design*. 2009;30(1):82-86.
- [72] Suryanarayana C., Inoue A., *Bulk Metallic Glasses*. CRC Press; 2011.
- [73] Shimono M., Onodera H., Criteria for glass-forming ability accessible by molecular dynamics simulations. *Materials Transactions*. 2004;45(4):1163-1171.
- [74] Vierke J., Processing and Consolidation of Amorphous and Nanocrystalline Aluminum-Nickel-Lanthanum Alloys. 2008.
- [75] Perepezko J. H., Nucleation-controlled reactions and metastable structures. *Progress in Materials Science*. 2004;49(3-4):263-284.
- [76] Wang Y., Zhang X., Qiang J., et al., Composition optimization of the Al-Co-Zr bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*. 2004;50(6):829-833.
- [77] Wu J., Wang Q., Chen F., et al., Ternary Sm-Al-Ni bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2007;15(5-6):652-654.
- [78] Cahn R. W., Haasen P., *Physical Metallurgy*. Third edition. 1983.

- [79] Sá Lisboa R. D., Bolfarini C., Botta F. W. J., Kiminami C. S., Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2005;86(21):211904.
- [80] Wilde G., *Thermodynamic and kinetic aspects of the nanocrystallization reaction in metallic glasses*. Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Nanotechnology, P.O.Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany; 2000.
- [81] Greer A. L., Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties. *Materials science & engineering. A.* 2001;304-06:68-72.
- [82] Hono K., Zhang Y., Tsai A. P., Inoue A., Sakurai T., Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses. *Scripta metallurgica et materialia.* 1995;32(2):191-196.
- [83] Battezzati L., Kusy' M., Rizzi P., Ronto' V., Devitrification of Al-Ni-Rare earth amorphous alloys. *Journal of Materials Science.* 2004;39(12):3927-3934.
- [84] Jiang W. H., Atzmon M., The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous Al₉₀Fe₅Gd₅: a high-resolution transmission electron microscopy study. *Acta Materialia.* 2003;51(14):4095-4105.
- [85] Jiang W. H., Pinkerton F. E., Atzmon M., Effect of strain rate on the formation of nanocrystallites in an Al-based amorphous alloy during nanoindentation. *J. Appl. Phys.* 2003;93(11):9287.
- [86] Hebert R. J., *Nanocrystals in Metallic Glasses*. 2011.
- [87] Yan Z. J., Yan J., Yong Hu, Dang S., Crystallization in Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk metallic glass subjected to rolling at room temperature. *Science in China Series E: Technological Sciences.* 2010;53:278-283.
- [88] Hu X., Ng S., Feng Y., Li Y., Cooling-rate dependence of the density of Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ bulk metallic glass. *Physical Review B.* 2001;64.
- [89] Zeng Q., Sheng H., Ding Y., et al., Long-Range Topological Order in Metallic Glass. *Science.* 2011;332(6036):1404 - 1406.
- [90] F. Bordeaux, A. R. Yavari., Amorphization by solid-state reaction of crystalline aluminum and platinum multilayers prepared by cold rolling. *J. Appl. Phys.* 1990;67(5):2385-2389.
- [91] Sun YF, Todaka Y, Umemoto M, Tsuji N., Solid-state amorphization of Cu + Zr multi-stacks by ARB and HPT techniques. *Journal of Materials Science.* 2008;43:7457-7464.
- [92] Ma E., Amorphization in mechanically driven material systems. *Scripta Materialia.* 2003;49(10):941-946.
- [93] Sheng H. W., Wilde G., Ma E., The competing crystalline and amorphous solid solutions in the Ag-Cu system. *Acta Materialia.* 2002;50(3):475-488.

- [94] Schwarz R. B., Koch C. C., Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Applied Physics Letters*. 1986;49(3):146-148.
- [95] Wilde G., Sieber H., Perepezko J. H., Glass formation in Al-rich Al-Sm alloys during solid state processing at ambient temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999;250-252(Part 2):621-625.
- [96] Kalay Y. E., Yeager C., Chumbley L. S., Kramer M. J., Anderson I. E., Initial crystallization in a nanostructured Al-Sm rare earth alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010;356:1416-1424.
- [97] Gich M., Gloriant T., Suriñach S., Greer A. L., Baró M. D., Glass forming ability and crystallisation processes within the Al-Ni-Sm system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001;289(1-3):214-220.
- [98] Gloriant T., Greer A. L., Al-based nanocrystalline composites by rapid solidification of Al-Ni-Sm alloys. *Nanostructured Materials*. 1998;10(3):389-396.
- [99] Aliaga L. C. R., Danez G. P., Kiminami C. S., Bolfarini C., Botta W. J., Topological instability and glass forming ability of Al-Ni-Sm alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509, Supplement 1(0):S141-S144.
- [100] Battezzati L., Rizzi P., Rontó V., The difference in devitrification paths in Al₈₇Ni₇Sm₆ and Al₈₇Ni₇La₆ amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2004;375-377:927-931.
- [101] Delsante S., Raggio R., Borzone G., Phase relations of the Sm-Ni-Al ternary system at 500 °C in the 40-100 at.% Al region. *Intermetallics*. 2008;16(11-12):1250-1257.
- [102] Raghavan V., Al-Ni-Sm (Aluminum-Nickel-Samarium). *J. Phase Equilib. Diffus.* 2009;30(3):279-280.
- [103] Saccone A., Cacciamani G., Macciò D., Borzone G., Ferro R., Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals. *Intermetallics*. 1998;6(3):201-215.
- [104] Gotsis H. J., Mazin I. I., Ferromagnetism and spin-orbital compensation in Sm intermetallics. *Phys. Rev. B*. 2003;68(22):224427.
- [105] Gschneidner K. A., Calderwood F. W., The Al-Sm (Aluminum-Samarium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989;10(1):37-39.
- [106] Delsante S., Raggio R., Borzone G., Ferro R., A Revision of the Al-rich Region of the Sm-Al Phase Diagram: The Sm₃Al₁₁ Phase. *J. Phys. Equil. and Diff.* 2007;28(3):240-242.
- [107] Kalay Y. E., Chumbley L. S., Anderson I. E., Characterization of a marginal glass former alloy solidified in gas atomized powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;490(1-2):72-80.
- [108] Azad S., Mandal A., Mandal R. K., On the parameters of glass formation in metallic systems. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;458(1-2):348-354.

- [109] Sieber H., Wilde G., Sagel A., Perepezko J. H., Amorphous phase formation during cold rolling of Al-Sm and Zr-Cu-Ni-Al multilayer structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999;250-252(2):616-620.
- [110] Kalay Y. E., Chumbley L. S., Anderson I. E., Crystallization behavior in a highly driven marginal glass forming alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(26):3040-3048.
- [111] Guo J. Q., Ohtera K., Kita K., Nagahora J., Kazama NS., Crystallization behavior of Al_{100-x}Sm_x (x = 8-14 at%) amorphous alloys. *Materials Letters*. 1995;24(1-3):133-138.
- [112] Vasiliev A. L., Aindow M., Blackburn M. J., Watson T. J., Phase stability and microstructure in devitrified Al-rich Al-Y-Ni alloys. *Intermetallics*. 2004;12(4):349-362.
- [113] Knipling K., *General Considerations for Developing Creep-Resistant Al-Based Alloys*. 2005:16.
- [114] Qiang J., Wang Y., Wang D., Dong C., Quasicrystals in as-cast Al-Ni-Fe alloys. *Chinese Journal of Materials Research*. 2003;17(1).
- [115] Yamamoto A., Tsubakino H., Al₉Ni₂ precipitates formed in an Al-Ni dilute alloy. *Scripta Materialia*. 1997;37(11):1721-1725.
- [116] Villars P., Calvert L. D., *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic*. ASM International; 1985.
- [117] Grushko B., Velikanova T. Y., Formation of Quasicrystals and Related Structures in Systems of Aluminum with Transition Metals. Part 1. Binary Systems Formed by Aluminum with 3d Metals. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2004;43(1/2):72-86.
- [118] Pohla C., Ryder P. L., Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al--Ni alloys. *Acta Materialia*. 1997;45(5):2155-2166.
- [119] Fornasini M. L., Raggio R., Borzone G., Crystal structure of samarium nickel aluminide, Sm₄Ni₆Al₂₃. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*. 2004;219(2):77-78.
- [120] Fornasini M. L., Raggio R., Borzone G., Crystal structure of samarium nickel tetraaluminide, SmNiAl₄. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*. 2004;219(2):75-76.
- [121] Pukas S., Matselko O., Gladyshevskii R., New compounds RNiAl₃ (R = Gd, Tb, Dy). *Chem. Met. Alloys*. 2010;3:35-41.
- [122] Rontó V., Battezzati L., Yavari A. R., et al., Crystallization behaviour of Al₈₇Ni₇La₆ and Al₈₇Ni₇Sm₆ amorphous alloys. *Scripta Materialia*. 2004;50(6):839-843.
- [123] Illeková E., Duhaj P., Mrafko P., Svec P., Influence of Pd on crystallization of Al-Ni-Sm-based ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;483(1-2):20-23.
- [124] Paqueton H., Ruste J., Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. www.techniques-ingenieur.fr. 2006:1-16.

- [125] Brundle R. C., Charles A. E., Jr, Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Elsevier; 1992.
- [126] Sieber J. R., X-rays in research and development at the National Institute of Standards and Technology. *X-Ray Spectrometry*. 2000;29(5):327–338.
- [127] Morse D. H., Bench G. S., Freeman S. P. H. T., Pontau A. E., Microbeam PIXE analysis using wavelength dispersive spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1995;99(1-4):427-430.
- [128] Kuisma-Kursula P., Accuracy, precision and detection limits of SEM–WDS, SEM–EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. *X-Ray Spectrometry*. 2000;29(1):111–118.
- [129] Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. 2^e éd. Springer; 2009.
- [130] Esling C., Bunge H. J., *Texture et anisotropie des matériaux polycristallins - Définitions et techniques expérimentales*. 2012. Available at: www.techniques-ingénieur.fr.
- [131] Stokes A. R., Wilson A. J. C., The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society*. 1944;56(3):174-181.
- [132] Cullity B. D., *Elements Of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.
- [133] Smilgies D.-M., Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *Journal of Applied Crystallography*. 2009;42(6):1030-1034.
- [134] Brandes E. A., Brook G. B., *Smithell's Metals Reference Book*. 7^e éd. 1992.
- [135] Williamson G. K., Hall W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953;1(1):22-31.
- [136] O'Neill M. J., Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *The Perkin-Elmer Corp*. 1966;38(10):1331-1336.
- [137] Tabor D., The hardness of solids. *Reviews of Physics in Technology*. 1970;1(3):145-179.
- [138] Sonmez F. O., Demir A., Analytical relations between hardness and strain for cold formed parts. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;186(1-3):163-173.
- [139] Gilman J. J., *Chemistry and physics of mechanical hardness*. New Jersey: John Wiley&Sons; 2009.
- [140] Oliver W. C., Pharr G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 2011;7:1564-1583.

- [141] Crawford G. A., Chawla N., Koopman M., Carlisle K., Krishan K. C., Effect of Mounting Material Compliance on Nanoindentation Response of Metallic Materials. *Adv. Eng. Mater.* 2009;11(1-2):45-51.
- [142] Struers., Metallographic preparation of aluminium and aluminium alloys. *www.struers.com*. 2008;(62140407).
- [143] Cao W. Q., Godfrey A., Hansen N., Liu Q., Annealing Behavior of Nanostructured Aluminum Produced by Cold Rolling to Ultrahigh Strains. *Metall and Mat Trans A*. 2008;40(1):204-214.
- [144] Struers., Préparation métallographique des composants microélectroniques. Available at:
http://www.struers.com/default.asp?doc_id=866&admin_language=6&top_id=5&main_id=24&sub_id=183.
- [145] Ünlü N., Preparation of high quality Al TEM specimens via a double-jet electropolishing technique. *Materials Characterization*. 2008;59(5):547-553.
- [146] Honeycombe R. W. K., *The Plastic Deformation of Metals*. Edward Arnold Ltd. 1968.
- [147] Landau P, Shneck RZ, Makov G, Venkert A., Evolution of dislocation patterns in fcc metals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2009;3:012004.
- [148] Humphreys F. J, Prangnell P. B., Priestner R., Fine-grained alloys by thermomechanical processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2001;5(1):15-21.
- [149] Battezzati L., Pozzovivo S., Rizzi P., Nanocrystalline Aluminum Alloys. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004;6(1):341-364.
- [150] Brandes EA, Brook GB, Smithells CJ., *Smithells metals reference book*. Butterworth-Heinemann; 1998.
- [151] Zhao Ming, Li Mo, Zheng Yu-Feng., Assessing the shear band velocity in metallic glasses using a coupled thermo-mechanical model. *Philosophical Magazine Letters*. 2011;91(11):705-712.
- [152] Vinogradov A., On shear band velocity and the detectability of acoustic emission in metallic glasses. *Scripta Materialia*. 2010;63(1):89-92.
- [153] Kelly A., Nicholson R. B., *Strengthening methods in crystals*. London: Elsevier; 1971.
- [154] Korchef A., Kolsi A. W, Njah N., Mechanical behaviour of ultrafine grained aluminium containing Al₈Fe₂Si precipitates. *Physica Status Solidi (a)*. 2006;203(8):1920-1926.
- [155] Taylor J. A., The effect of iron in Al-Si casting alloys. In: Australian Foundry Institute (AFI); 2004:148-157.
- [156] Korchef A., Champion Y., Njah N., X-ray diffraction analysis of aluminium containing Al₈Fe₂Si processed by equal channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;427(1-2):176-182.

- [157] Simar A., Bréchet Y., B. de Meester, et al., Integrated modeling of friction stir welding of 6xxx series Al alloys: Process, microstructure and properties. *Progress in Materials Science*. 2012;57(1):95-183.
- [158] Pontevichi S., Bosselet F., Barbeau F., Peronnet M., Viala J., Solid-liquid phase equilibria in the Al-Fe-Si system at 727 °C. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25(6):528-537.
- [159] Bachmaier A., Hafok M., Pippin R., Rate Independent and Rate Dependent Structural Evolution during Severe Plastic Deformation. *Materials Transactions*. 2010;51(1):8-13.
- [160] Hansen N., Leffers T., Microstructures, textures and mechanical properties after large strain. *Revue de Physique Appliquée*. 1988;23(4):13.
- [161] Rizzi P., Antonione C., Baricco M., et al., Crystals and nanocrystals in rapidly solidified Al-Sm alloys. *Nanostructured Materials*. 1998;10(5):767-776.
- [162] Zhang Y., Warren P. J., Cerezo A., Effect of Cu addition on nanocrystallisation of Al-Ni-Sm amorphous alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2002;327(1):109-115.
- [163] Sun F., Gloriant T., Primary crystallization process of amorphous Al₈₈Ni₆Sm₆ alloy investigated by differential scanning calorimetry and by electrical resistivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;477:133-138.
- [164] Révész Á., Varga L.K., Nagy P.M., Lendvai J., Bakonyi I., Structure and thermal stability of melt-quenched Al_{92-x}Ni₈(Ce,Sm)_x alloys with x=1, 2 and 4. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;351(1-2):160-165.
- [165] Gangopadhyay A. K., Kelton K. F., Effect of rare-earth atomic radius on the devitrification of Al₈₈RE₈Ni₄ amorphous alloys. *Philosophical Magazine A*. 2000;80(5):1193-1206.
- [166] Stratton W. G., Medium range order in high aluminum content amorphous alloys measured by fluctuation electron microscopy. 2008.
- [167] Perepezko J. H., Amorphization and devitrification reactions in metallic glass alloys. *Materials Science & Engineering A*. 2007;449(1):84.
- [168] Perepezko J. H., *The Analysis of Thermal Stability and Crystallization of Structural Amorphous Alloys*. 2006.
- [169] Ye F., Lu K., Crystallization kinetics of Al-La-Ni amorphous alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 262(1-3):228-235.
- [170] Spowart J. E, Miracle D. B., Mullens H. M., The influence of solute distribution on the high nucleation density of Al crystals in amorphous aluminum alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;336(3):202-211.
- [171] Gloriant T., Ping D. H., Hono K., Greer A. L., Baró M. D., Nanostructured Al₈₈Ni₄Sm₈ alloys investigated by transmission electron and field-ion microscopies. *Materials Science and Engineering: A*. 2001;304-306:315-320.

- [172] Zhou S. H., Napolitano R. E., The Stability of Al₁₁Sm₃ (Al₄Sm) Phases in the Al-Sm Binary System. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007;38(6):1145-1151.
- [173] Kalay Y. E., Chumbley L. S., Kramer M. J., Anderson I. E., Local structure in marginal glass forming Al-Sm alloy. *Intermetallics*. 2010;18(8):1676-1682.
- [174] Okamoto H., Al-Sm (Aluminum-Samarium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2008;29(2):200-200.
- [175] Rizzi P., Baricco M., Borace S., Battezzati L., Phase selection in Al-TM-RE alloys: nanocrystalline Al versus intermetallics. *Materials Science and Engineering: A*. 2001;304-306(0):574-578.
- [176] Kalay Y. E., Chumbley L. S., Anderson I. E., Crystallization behavior in a highly driven marginal glass forming alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(26):3040-3048.
- [177] Kissinger H. E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 1957;29(11):1702-1706.
- [178] Kissinger H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956;57(4):217-221.
- [179] Kanervo J., *Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reactions*. Helsinki University of Technology; 2003.
- [180] Starink M. J., The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*. 404(1-2):163-176.
- [181] Kempen A. T. W., Sommer F., Mittemeijer E. J., Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth. *Journal of Materials Science*. 2002;37(7):1321-1332.
- [182] Augis J. A., Bennett J. E., Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*. 1978;13:283-292.
- [183] Boswell P. G., The effect of thermal history on the crystallization kinetics of a liquid-quenched metallic glass. *Journal of Materials Science*. 1980;15(8):1926-1938.
- [184] Borzone G., Raggio R., Delsante S., Ferro R., Chemical and thermodynamic properties of several Al-Ni-R systems. *Intermetallics*. 2003;11(11-12):1217-1222.
- [185] Zhou S. H., Napolitano R. E., Modeling of thermodynamic properties and phase equilibria for the Al-Sm binary system. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2008;39 A(3):502-512.
- [186] Chen H. L., Doernberg E., Svoboda P., Schmid-Fetzer R., Thermodynamics of the Al₃Ni phase and revision of the Al-Ni system. *Thermochimica Acta*. 2011;512(1-2):189-195.

- [187] Borzone G., Cardinale A. M., Saccone A., Ferro R., Enthalpies of formation of solid Sm-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;220(1-2):122-125.
- [188] Illinois Institute of Technology., Table of enthalpies of formation and melting points results. *Illinois Institute of Technology*. 2010. Available at: http://tptc.iit.edu/index.php?option=com_content&view=article&id=290&Itemid=124.
- [189] Golombfskie W. J., Modeling of the Al-rich region of the Al-Co-Ni-Y system via computational and experimental methods for the development of high temperature Al-based alloys. 2006.
- [190] Lee S. H., Saito Y., Sakai T., Utsunomiya H., Microstructures and mechanical properties of 6061 aluminum alloy processed by accumulative roll-bonding. *Materials Science and Engineering A*. 2002;325:228–235.
- [191] Doherty R. D., Recrystallization and texture. *Progress in Materials Science*. 1997;42:39-58.
- [192] Thomas G. A., Speer J. G., Matlock D. K., Krauss G., Hackenberg R. E., Time-Temperature Equivalence in Martensite Tempering. *International Conference on Martensitic Transformations, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale*. 2008:595-600.
- [193] Howard Kuhn et al., *ASM Handbook - Mechanical Testing and Evaluation*. 2000.
- [194] Hasford W. F., Caddell R. M., *Metal forming, Mechanics and Metallurgy*. 3^e éd. Cambridge University Press; 2007.
- [195] Jamaati R., Toroghinejad M. R., Effect of friction, annealing conditions and hardness on the bond strength of Al/Al strips produced by cold roll bonding process. *Materials & Design*. 2010;31(9):4508-4513.
- [196] Lee S. H., Inagaki H., Utsunomiya H., Saito Y., Sakai T., Ultra grain refinement of commercial purity aluminum by a multi-stack ARB process. *Materials Transactions*. 2003;44(7):1376-1381.
- [197] Dieter G. E., *Mechanical metallurgy*. New York, McGraw-Hill; 1961.
- [198] Holtzmann R., Ismaili Alaoui A., Masquelier N., *Elaboration de matériaux nanocristallins par laminage cumulé*. VILLENEUVE D'ASCQ: UMET; 2007:1-23.
- [199] Taillard R., Bruzek.C.E., Foct.J., Hoang-Gia-Ky., Formation and Effects of Intermetallic Compounds in NbTi Superconductors. *Low temperature Engineering and Cryogenics Conference, Southampton, UK*. 1990;07.4.
- [200] Das J., Tang M. B., Kim K. B., et al., « Work-Hardenable » Ductile Bulk Metallic Glass. *Phys. Rev. Lett*. 2005;94(20):205501.
- [201] Bruzek C.-E., Taillard R., Optimisation de la microstructure de composites supraconducteurs Nb-Ti. 1993.
- [202] Ramamurty U., Jana S., Kawamura Y., Chattopadhyay K., Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass. *Acta Materialia*. 2005;53(3):705-717.

- [203] Bhowmick R., Raghavan R., Chattopadhyay K., Ramamurty U., Plastic flow softening in a bulk metallic glass. *Acta Materialia*. 2006;54(16):4221-4228.
- [204] Novion C. H., Lesueur D., *L'état métallique - Propriétés atomiques*. 1979:35. Available at: www.techniques-ingenieur.fr.
- [205] Vegard L., Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*. 1921;5(1):17-26.
- [206] Anon., MatWeb, Material Property Data. Available at: www.MatWeb.com.
- [207] The University of Sheffield., WebElements, the periodic table on the web. *WebElements*. Available at: <http://www.webelements.com/>.

Résumé

Cette étude porte sur la faisabilité de l'élaboration de matériaux multicouches à grains ultrafins par un procédé original de métallurgie douce : le **laminage cumulé contrôlé**.

Les multicouches à base d'aluminium sont renforcés par des alliages de compositions Al-Ni-Sm pris dans des états amorphe ou cristallisés. Cette combinaison à ce jour inédite est originale compte tenu de la différence marquée de comportement mécanique et de mécanisme de déformation des constituants.

Les paramètres du procédé sont d'abord définis à partir de la caractérisation de la stabilité microstructurale des constituants et de leur comportement mécanique. Plusieurs types de traitement thermique et mécanique, ainsi que différents nombres de couches ont été testés afin d'optimiser la microstructure et par tant l'aptitude à la mise en forme. Les transformations de phases (recristallisation dynamique ou non de l'aluminium, changements de phases au sein des alliages Al-Ni-Sm...) ont été analysées par diffractométrie X, microscopies et calorimétrie différentielle.

Parmi les principaux résultats, la cristallisation du verre métallique induite par déformation est démontrée. En relation avec la modification de propriétés mécaniques induite par le changement de microstructure des renforts, les multicouches élaborées à partir de renforts à l'état cristallin sont plus malléables que celles obtenues au moyen d'alliages à l'état amorphe. La différence est reliée à la fois à la morphologie des débris et à l'accommodation des déformations au niveau des interfaces matrice/renfort. Au stade actuel du travail, un multimatériau a été synthétisé à partir de 216 couches d'aluminium et de 180 feuilles de renfort à l'état cristallin. Ce matériau à grains ultrafins présente encore une distribution non uniforme de fragments de renforts.

Abstract

This study of feasibility deals with the development of ultrafine grained (UFG) multilayers by an original process i.e. controlled accumulative roll bonding.

Aluminium based multilayers are reinforced by Al-Ni-Sm alloys taken either in the amorphous or crystallized state. This association of materials is particularly interesting according to the significant difference of mechanical behavior and mechanism of deformation of both constituents.

The definition of the process parameters arises from the study of both the stability and the mechanical behaviour of the constituents. Numerous thermal and mechanical treatments as well as various numbers of stacked layers have been considered in order to optimize the microstructure and therefore workability of the multilayers. The phase transformations (dynamical or static recrystallization of Al, crystallization of amorphous alloys...) have been investigated by X-ray diffractometry, various kinds of microscopy and differential scanning calorimetry.

Among the main results, the crystallization of the metallic glass due to deformation has been proved. Due to the modification of the mechanical properties induced by the change of microstructure of the reinforcements, the multilayers bearing crystalline reinforcements are more deformable than those containing amorphous alloys. The difference is explained by the morphology of the fragments of reinforcements as well as by the accommodation of deformation at their interfaces. Finally, a multimaterial has been prepared from 216 Al layers and 180 layers of crystalline reinforcements. This UFG material presents a heterogeneous distribution of reinforcements.