



**HAL**  
open science

# Élaboration de composites Al/B4C pour application de protection balistique

Hippolyte Queudet

► **To cite this version:**

Hippolyte Queudet. Élaboration de composites Al/B4C pour application de protection balistique. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0060 . tel-01758247

**HAL Id: tel-01758247**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01758247>**

Submitted on 21 Jun 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

## **THÈSE**

présentée pour l'obtention du titre de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**  
en Sciences des matériaux  
par Hippolyte QUEUDET

---

# Élaboration de composites Al/B<sub>4</sub>C pour application de protection balistique

---

Thèse soutenue le 18 Mai 2017 à NANCY devant un jury composé de :

**Rapporteurs :**

Dr X. SAUVAGE                      Directeur de Recherche CNRS (Université de Rouen)  
Dr Y. CHAMPION                    Directeur de Recherche CNRS (SIMAP, Grenoble)

**Directeur de thèse :**

Dr. E. GAFFET                      Directeur de recherche CNRS (IJL, Nancy)

**Co-directrice de thèse :**

Pr. N. ALLAIN                      Professeur de l'Université de Lorraine (LEM3, Metz)

**Examineurs :**

Dr N. LLORCA-ISERN            Profesora Titular de Universidad (Universitat de Barcelone)  
Pr G. BERTRAND                  Enseignant-Chercheur (CIRIMAT, Toulouse)  
Dr. E. BARRAUD                  Chargé de recherche (ISL, Saint-Louis)  
Dr. S. LEMONNIER                Chargé de recherche (ISL, Saint-Louis)

**Invité :**

Dr. J-L. HEUZÉ                    Direction Générale de l'Armement





## Soutiens financiers

Je remercie la Direction Générale de l'Armement pour m'avoir accordé un financement pour ces travaux de thèse.



Je remercie également l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis pour son soutien financier.



Enfin, ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat Français gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme "Investissements d'avenir" portant la référence ANR-11-LABX-0008-01 (LabEx DAMAS "Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures").





# Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont permis à ces travaux d'être menés à bien, à commencer par les membres du jury de thèse. Merci à Mme Ghislaine Bertrand qui m'a fait l'honneur d'être la présidente du jury. Merci à Mme Nuria Llorca-Isern, venue depuis Barcelone pour juger mon travail. Je remercie également mes deux rapporteurs, Messieurs Xavier Sauvage et Yannick Champion pour leurs retours très constructifs. Enfin, merci à Jean-Loup Heuzé pour avoir manifesté un tel intérêt pour le sujet. De manière générale, je suis reconnaissant envers l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à mon travail et les échanges que nous avons pu avoir lors de la soutenance. J'ai aussi une pensée pour Monsieur Jean-Luc Derep qui a suivi le début de ma thèse.

Je remercie également les membres du jury qui ont été présents dès le début de ces travaux. Je pense bien entendu à mon directeur de thèse, Eric Gaffet, pour m'avoir conseillé continuellement durant ces 3 années. Merci pour m'avoir soutenu ou poussé lorsque cela était nécessaire. Merci à Nathalie Allain pour ses conseils avisés et sa bienveillance. Merci également à Sébastien pour m'avoir encadré au quotidien dans le groupe AMT.

Je souhaite remercier le personnel de l'Université de Lorraine qui a permis à cette thèse de se dérouler jusqu'au bout. À l'IJL, je pense à Jaafar Ghanbaja à qui je dois toutes mes connaissances sur le MET, à Abdelkrim Redjaima, Christine Gendarme ou encore Denis Mangin. Merci à Marie-Anne et Sylviane, principalement pour la soutenance. Au LEM3, je remercie Thierry Grosdidier, pour ses conseils et sa bonne humeur, Julien Guyon, et Toth Laszlo. Je suis particulièrement reconnaissant envers Nathalie Niclas pour s'être chargée de la partie administrative de ma thèse tout ce temps.

À l'ISL, je remercie l'ensemble du groupe AMT pour m'avoir accueilli et soutenu durant mes recherches. Pour certains, vous êtes partis quand je suis arrivé, pour d'autres vous veniez d'arriver lors de mon départ. J'ai une pensée particulière pour Judith, la première à m'avoir fait découvrir Mulhouse. Merci également à Florence pour son soutien en continu. J'ai une pensée pour les (nombreux) autres thésards du groupe, et plus spécialement pour ceux avec qui j'ai partagé le bureau : Robin, Charles, Caro et Caro. Merci aussi à Raffaele l'italien, Tristan le rouquin, François, Yaël, Pierre, Maxime, Aurélie, Laetitia, Camille, Christophe, Georg et tous les autres. Je souhaite également remercier Jean-Claude Schmidt pour la découpe continue de

mes échantillons. Merci également à Christine Dietlin.

Non bien sûr je ne vous oublie pas, vous les collègues qui avec le temps sont devenus plus que ça. Le respect des aînés oblige, je remercie du fond du coeur Philippe et Thierry. Philippe pour ton humour, tes histoires, les fêtes de Saint-Nicolas pour lesquelles tu donnes tant, sans oublier ton aide technique sans faille dès que cela était nécessaire. Thierry pour ton soutien, ta bonne humeur, ton oreille attentive, ta sagesse et tes conseils botaniques. Ce fut un honneur de travailler avec vous, et j'espère que vous resterez les mêmes.

Pour poursuivre avec les aînés, merci au duo qui m'a accueilli à l'ISL et intégré rapidement : Max et Aurélien. Un grand merci à toi Manu à qui je dois tant dans cette thèse. À mes deux co-bureaux exceptionnels, Jiji et Flo : la liste est bien trop longue pour être abordée ici, mais vous savez parfaitement tout ce que je vous dois et c'est pourquoi que je tiens à vous remercier particulièrement.

Une partie spéciale pour celui qui a commencé en même temps sur un sujet aux problématiques similaires, et avec qui j'ai partagé tant : merci à Mathieu pour sa force tranquille. De nos échanges techniques aux conférences passées ensemble à Lisbonne, St-Etienne ou encore en Hongrie, en passant par la double victoire au championnat de foot ISL, ce fut chaque fois avec plaisir.

Je pense enfin à ma famille, vous qui avez été présents à mes côtés pendant tout ce temps, et depuis déjà longtemps. Merci à mes parents de m'avoir soutenu dans tout ce que j'ai entrepris. Merci à ma fratrie, Mathilde, Philémon, Mathurin, ainsi que Nicolas et Odile. C'est auprès de vous que j'ai trouvé les ressources nécessaires pour mener à bien cette thèse. J'ai une pensée également pour mes grands-parents, que j'espère rendre fiers. Je pense à mes oncles et tantes, et encore plus à mes cousines et mes cousins pour qui les études supérieures commencent seulement. Merci aussi à Cécile et Alfred pour votre gentillesse et vos attentions. Enfin je pense, à celle qui m'a supporté au quotidien, celle qui m'a fait découvrir Mulhouse, celle qui m'a fait voyager, celle qui m'a fait rencontrer de nombreux amis : merci à toi, Claire, pour tout ce que tu m'apportes.

Et comme toute partie doit se terminer par une conclusion comme les lecteurs attentifs de ce manuscrit pourront le constater, voici le mot de la fin. De cette thèse je décide de ne garder que le positif : au-delà de tous les apprentissages techniques et professionnels, au-delà de l'expérience, au-delà du diplôme, il restera avant toute chose ces moments partagés avec vous, ces moments importants qui nous permettent de nous construire personnellement et de devenir petit à petit quelqu'un d'autre, quelqu'un de meilleur peut-être.

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Bibliographie</b>	<b>5</b>
A. Renforcements mécaniques par techniques conventionnelles . . . . .	5
A.1. Alliages d'aluminium . . . . .	5
a. Éléments d'addition . . . . .	6
b. États classiques des alliages . . . . .	6
c. Précipitation dans les alliages Al-Zn-Mg . . . . .	9
d. Alliage AA7020 . . . . .	13
A.2. Renforcement par affinement de la taille des grains . . . . .	15
a. Hall-Petch . . . . .	15
b. Procédés d'hyper-déformation (SPD) . . . . .	15
c. Propriétés spécifiques aux matériaux UFG . . . . .	16
A.3. Renforcements particuliers : Composite à matrice métallique (MMC) . .	17
a. Problématique des MMC à renforts particuliers . . . . .	17
b. Interactions aluminium/carbure de bore . . . . .	18
c. Voies d'élaboration des MMC base aluminium . . . . .	19
A.4. Compatibilité des moyens de renforcement . . . . .	20
a. MMC base alliage d'aluminium . . . . .	20
b. Alliages d'aluminium à grains ultrafins . . . . .	20
c. MMC base aluminium élaborés par procédés SPD . . . . .	22
B. Renforcements mécaniques par métallurgie des poudres (MdP) . . . . .	23
B.1. Broyage à haute énergie . . . . .	23
a. Mécanismes de broyage . . . . .	23
b. Nanostructuration par broyage . . . . .	25
B.2. Frittage . . . . .	29
a. Mécanismes de frittage . . . . .	29
b. Consolidation par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) . . .	31
B.3. MMC élaborés par la métallurgie des poudres . . . . .	32
a. Élaboration de composites aluminium/carbure de bore par MdP	32
b. Influence de la quantité de renforts . . . . .	33

c.	Cumul des renforts par MdP . . . . .	35
C.	Conclusion . . . . .	39
<b>II</b>	<b>Métallurgie des poudres appliquée à un alliage Al-Zn-Mg à durcissement structural</b>	<b>41</b>
A.	Consolidation de la poudre d'alliage d'aluminium Al-Zn-Mg . . . . .	41
A.1.	Poudres alliage d'aluminium commerciales . . . . .	41
a.	Composition chimique des poudres d'alliage Al-Zn-Mg . . . . .	42
b.	Taille des particules . . . . .	44
A.2.	Conditions de consolidation . . . . .	45
B.	Influence des propriétés de la poudre initiale sur la microstructure finale . . . . .	46
B.1.	Microstructure des poudres brutes consolidées . . . . .	46
B.2.	Microstructure du matériau consolidé issu de la poudre du lot A . . . . .	49
B.3.	Interprétations . . . . .	50
C.	Effets de la microstructure sur ses propriétés mécaniques . . . . .	53
C.1.	Caractérisations mécaniques . . . . .	53
C.2.	Quantification des renforcements . . . . .	56
a.	Modèles . . . . .	56
b.	Application aux matériaux frittés . . . . .	57
D.	Changement d'échelle . . . . .	59
D.1.	Conditions de consolidation pour le changement d'échelle appliqué au lot B	59
D.2.	Homogénéité du matériau consolidé de diamètre 80 mm . . . . .	59
D.3.	Propriétés mécaniques du matériau consolidé de diamètre 80 mm . . . . .	60
E.	Conclusion du chapitre . . . . .	62
<b>III</b>	<b>Nanostructuration et durcissement structural de l'alliage Al-Zn-Mg</b>	<b>65</b>
A.	Broyage de l'alliage Al-Zn-Mg . . . . .	65
A.1.	Conditions de broyage . . . . .	65
A.2.	Optimisation du temps de broyage . . . . .	66
a.	Microstructure de la poudre . . . . .	66
b.	Morphologie de la poudre . . . . .	69
c.	Homogénéité de la poudre . . . . .	71
B.	Consolidation . . . . .	72
C.	Microstructure de l'aluminium broyé consolidé . . . . .	72
C.1.	Taille des grains . . . . .	72
C.2.	Précipitation au cours de la consolidation . . . . .	73
C.3.	Précipitation des phases $\eta'$ et $\eta$ . . . . .	75
C.4.	Microstructure après post-traitement thermique . . . . .	78
a.	Matériau à l'état W . . . . .	79
b.	Matériau à l'état T6 . . . . .	85
D.	Propriétés mécaniques de l'aluminium broyé consolidé . . . . .	91
D.1.	Caractérisations mécaniques du lot A broyé consolidé . . . . .	91

D.2.	Quantification des renforcements . . . . .	93
D.3.	Comparaison avec la littérature . . . . .	95
E.	Modèle de performance balistique . . . . .	98
E.1.	Modèle de Rosenberg . . . . .	98
E.2.	Application du modèle de Rosenberg . . . . .	99
F.	Conclusion du chapitre . . . . .	100
<b>IV</b>	<b>Composite à matrice métallique</b>	<b>103</b>
A.	Élaboration des composites . . . . .	103
A.1.	Approche . . . . .	103
A.2.	Carbure de bore . . . . .	103
B.	Composites issus de mélange . . . . .	104
B.1.	Consolidation des poudres composites mélangées . . . . .	104
a.	Densification des composites mélangés . . . . .	104
b.	Microstructure des composites mélangés . . . . .	104
B.2.	Propriétés mécaniques des composites issus de mélange . . . . .	107
C.	Composites issus du broyage . . . . .	111
C.1.	Optimisation du cycle de broyage . . . . .	111
C.2.	Consolidation des poudres composites broyées . . . . .	114
a.	Densification des poudres composites broyées . . . . .	114
b.	Microstructure des composites broyés consolidés . . . . .	115
C.3.	Propriétés mécaniques des composites issus du broyage . . . . .	119
D.	Conclusion du chapitre . . . . .	123
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>125</b>
	<b>Annexes</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Caractérisations physiques</b>	<b>131</b>
1.	Mesure de densité . . . . .	131
i.	Méthode d'Archimède . . . . .	131
ii.	Pycnométrie à l'hélium . . . . .	131
2.	Granulométrie . . . . .	132
<b>B</b>	<b>Caractérisations microstructurales</b>	<b>133</b>
1.	Métallographie . . . . .	133
2.	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	134
3.	Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .	135
4.	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	136
5.	Microsondes électroniques . . . . .	136
i.	Spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS) . . . . .	136
ii.	Microsonde de Castaing (EPMA) . . . . .	137

---

6.	Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) . . . . .	137
<b>C</b>	<b>Caractérisations mécaniques</b>	<b>139</b>
1.	Généralités . . . . .	139
2.	Tests en conditions quasi-statiques . . . . .	140
3.	Tests en conditions dynamiques . . . . .	140
4.	Module d'Young . . . . .	142
5.	Dureté . . . . .	143
i.	Macrodureté . . . . .	143
ii.	Microdureté . . . . .	143
<b>D</b>	<b>Analyse quantitative par EDX</b>	<b>145</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>147</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>148</b>
	<b>Références</b>	<b>153</b>
	<b>Valorisation des travaux</b>	<b>165</b>



## Liste des abréviations

ARB	Accumulative Roll Bonding
BPR	Ball to Powder Ratio
DRX	Diffraction aux Rayons-X
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
FESEM	Field emission scanning electron microscope
FFT	Fast Fourier Transform
FSP	Friction Stir Processing
HPT	High Pressure Torsion
MdP	Métallurgie des Poudres
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
MMC	Metal Matrix Composite
PFZ	Precipitate-Free Zone
SIMS	Spectroscopie de masse d'ions secondaires
SPD	Sever plastic deformation
SPS	Spark Plasma Sintering
UFG	Ultrafine-grained



# Introduction

## Objectifs

Dans un contexte actuel de diminution des émissions polluantes, de diminution des coûts de fonctionnement et d'augmentation de l'autonomie des véhicules, l'allègement des structures est devenu un enjeu majeur de l'industrie. Dans le domaine de la défense, les protections balistiques nécessaires pour garantir l'intégrité physique des occupants impliquent un ajout de masse conséquent qui nuit à la mobilité et à l'autonomie des véhicules. Les efforts se portent donc sur le développement de systèmes de protection plus performants et plus légers qui s'accompagnent en général d'un surcoût (FIGURE .1). Les systèmes retenus sont dits « double dureté », composés

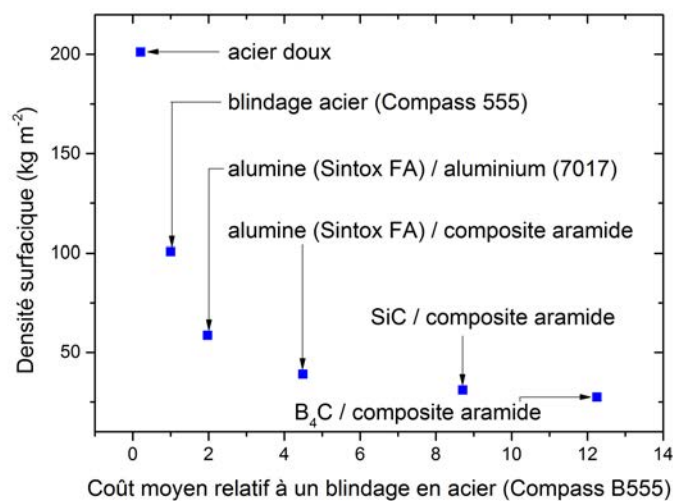


FIGURE .1 – Masses surfaciques de plusieurs systèmes de blindages suffisants pour arrêter une munition perforante 7,62 mm rapportées à leur coût relatif [1]

d'un couche dure sur la face avant ayant pour but de déformer le projectile et une couche plus ductile pour stopper les fragments. Les alliages d'aluminium, dont certains sont actuellement utilisés en protection balistique, s'imposent comme l'un des matériaux métalliques les plus légers et possèdent une bonne capacité de déformation pour absorber l'énergie cinétique de fragments (de projectile et de blindage) par déformation. Le choix de la céramique pour ces travaux de thèse s'est porté sur le carbure de bore B<sub>4</sub>C en raison de sa très grande dureté (3<sup>e</sup> matériau le plus

dur après le diamant et le nitrure de bore BN [2]) et de sa faible masse volumique ( $2,52 \text{ g/cm}^3$ ).

Pour augmenter les propriétés mécaniques d'un aluminium, plusieurs voies sont envisagées : la composition de l'alliage, son état métallurgique, le procédé utilisé et la taille des grains résultant. Enfin, il est également possible d'inclure des particules dures de type céramique.

La composition choisie est de type Al-Zn-Mg car cet alliage appartient à une famille d'alliage à durcissement structural [3]. En ce qui concerne le procédé, la voie des poudres a été retenue car elle permet d'obtenir des grains ultrafins et d'intégrer des renforts sans problème de mouillabilité [4]. Le  $\text{B}_4\text{C}$  étant léger et utilisé dans le domaine de la protection balistique [5], ce sont des particules de cette nature qui seront introduites pour réaliser des composites à matrice métallique.

## Approche

Dans un premier chapitre, les moyens existant pour augmenter la résistance mécanique de l'aluminium seront décrits avec leurs intérêts et leurs limites. La composition des alliages et les états métallurgiques associés permettant d'atteindre des propriétés mécaniques adaptées aux applications visées seront définis. La séquence de précipitation dans les alliages Al-Zn-Mg sera tout particulièrement détaillée. Nous présenterons également les procédés permettant d'obtenir des alliages à base aluminium à grains ultrafins qui confèrent au matériau une limite d'élasticité supérieure à celles mesurées dans les matériaux conventionnels. Les voies d'élaboration des composites à matrice métallique seront également traitées. Après avoir identifié les limites de chaque procédé, nous décrirons les mécanismes qui interviennent dans la voie choisie : la métallurgie des poudres. Elle se décompose en deux étapes : la nanostructuration de la poudre par broyage à haute énergie et le cycle de consolidation par Spark Plasma Sintering (SPS).

Dans un deuxième chapitre, le comportement durant la consolidation par Spark Plasma Sintering de deux lots distincts de poudres d'alliage Al-Zn-Mg seront étudiés. Le cycle de pression/température appliqué sera optimisé pour obtenir des matériaux totalement denses et homogènes. La différence de composition initiale de ces lots qui induit un changement en terme de microstructure, et donc de propriétés mécaniques des matériaux consolidés, sera étudiée. Les propriétés mécaniques seront évaluées en conditions quasistatiques et dynamiques et comparées à celles d'une référence commerciale utilisée en protection balistique, un alliage d'aluminium AA7020 à l'état T651. Afin de corréliser l'état de précipitation et de taille des grains à la limite d'élasticité, des modèles analytiques seront appliqués pour dissocier les contributions des mécanismes de renforcement. Il sera également abordé la problématique de changement d'échelle pour produire des matériaux de plus grande dimension sur lesquels des essais balistiques pourront être réalisés.

Le troisième chapitre traitera en premier lieu de l'optimisation de la durée de broyage d'une poudre Al-Zn-Mg pour obtenir un matériau nanostructuré. Ensuite, nous étudierons les modifications de microstructure induites lors de la consolidation par SPS. Les propriétés mécaniques seront également évaluées en conditions quasistatiques et dynamiques et comparées à celles de la référence commerciale AA7020-T651. Les modèles analytiques permettront de quantifier les contributions au renforcement et de discuter de l'intérêt du broyage durant l'élaboration

d'un matériau métallique par voie des poudres. Enfin, les propriétés de résistance à un impact balistique seront évaluées a priori grâce au modèle de Rosenberg.

Dans le quatrième et dernier chapitre, des renforts seront introduits avant consolidation de la poudre d'alliage Al-Zn-Mg. La première étude portera sur un composite à matrice métallique issu d'un mélange simple des poudres de la matrice et des renforts  $B_4C$ . Dans la seconde étude, nous nous intéresserons à l'intégration des renforts durant le co-broyage des deux poudres. Les modifications de microstructures engendrées par la présence de la céramique seront abordées, ainsi que les propriétés mécaniques de matériaux chargés à 1, 2, 5 et 10 % mass. de  $B_4C$ .



# Chapitre I

## Bibliographie

### Introduction

Le critère principal à considérer lors de l'élaboration des matériaux de structure est la résistance mécanique. Le matériau choisi doit pouvoir supporter un certain niveau de contraintes mécaniques dans le domaine élastique pour préserver l'intégrité de la structure dans les conditions de chargement utile. Le second critère à prendre en compte est la légèreté du matériau, notamment si intégré dans des véhicules ou utilisé pour des structures de grandes dimensions. L'énergie totale que peut absorber le matériau avant rupture est également un critère à considérer lors de la conception de protections balistiques. Le matériau retenu dans cette étude est l'aluminium, métal de structure le plus léger après le magnésium et qui est déjà largement utilisé dans l'industrie.

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes voies permettant d'augmenter la résistance mécanique de l'aluminium, en l'occurrence par l'ajout d'éléments d'alliage, le renforcement par la diminution de la taille des grains et l'ajout de renforts de type céramique. La combinaison de ces différentes approches sera également abordée. Dans un second temps seront considérées les spécificités de la mise en forme par la métallurgie des poudres. Il sera montré comment le broyage à haute énergie et le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) sont en mesure de produire un matériau renforcé de manière optimale en combinant plusieurs mécanismes.

### A. Renforcements mécaniques par techniques conventionnelles

#### A.1. Alliages d'aluminium

Le renforcement de structures cristallines métalliques est basé sur la déformation du réseau cristallin par l'introduction de défauts. Les atomes en solution solide de taille différente ont pour effet d'augmenter la rigidité de la maille cristalline, soit par substitution lorsqu'ils sont plus gros, soit par insertion lorsqu'ils sont plus petits. Les phases secondaires ont plutôt tendance lorsqu'elles sont incohérentes à freiner la propagation des dislocations. Les joints de grains ont également ce rôle de frein à la propagation des dislocations. Finalement, l'apport d'énergie nécessaire pour imposer des déformations augmente, et le matériau s'en trouve renforcé. Dans

cette partie, ces principes seront appliqués à l'aluminium.

### a. *Éléments d'addition*

L'aluminium est un métal très utilisé pour l'allégement de structure, comme nous allons le développer après, en raison de ses bonnes propriétés mécaniques spécifiques – relatives à la masse. De nombreuses nuances d'alliage existent et offrent des propriétés variées qui rendent ce métal éligible à de nombreuses applications. La norme concernant leur désignation tient compte de l'élément d'alliage principal [3, 6] :

- la série des  $1xxx$  est dite non-alliée et contient au minimum 99 % mass. d'aluminium ;
- le cuivre pour la série des  $2xxx$ , souvent associé au magnésium ;
- le manganèse pour la série des  $3xxx$  ;
- le silicium pour la série des  $4xxx$  ;
- le magnésium pour la série des  $5xxx$  ;
- le magnésium et le silicium pour la série des  $6xxx$  ;
- le zinc pour la série des  $7xxx$ , avec d'autres éléments comme le cuivre, le magnésium, le chrome et le zirconium ;
- l'étain et le lithium pour la série des  $8xxx$ .

Les alliages  $1xxx$  ne sont pas réputés pour leurs propriétés mécaniques et sont utilisés principalement dans l'industrie électrique et chimique. Les structures pour l'aéronautique emploient principalement les séries  $2xxx$  et  $7xxx$  car les traitements thermiques permettent d'atteindre de hautes limites d'élasticité. Les aluminiums  $5xxx$  sont eux spécialement dédiés à l'industrie nautique car ils possèdent une bonne résistance à la corrosion en milieu marin [3].

Les éléments d'addition qui permettent de classer les alliages peuvent modifier très nettement les propriétés mécaniques pour un même état métallurgique (décrit dans la partie b.). À l'état recuit par exemple, la dureté Brinell d'un alliage de la série des  $1xxx$  est de 20 HB contre 45 HB pour l'alliage AA7020 et 70 HB pour l'alliage AA5083 [6, 7].

### b. *États classiques des alliages*

Les propriétés mécaniques dépendent de la composition de l'alliage et d'autres caractéristiques telles que notamment la présence de précipités, leur taille ou le taux d'érouissage. Les états métallurgiques de base désignés par des lettres (TABLEAU I.1) possèdent eux-mêmes plusieurs nuances indiquées par des chiffres. Les températures, temps et vitesses de chauffage et refroidissement des traitements thermiques éventuels sont spécifiques à chaque alliage. Ils permettent d'optimiser les propriétés mécaniques pour une application donnée.

Les définitions suivantes sont celles de la norme NF EN 515 [8] :

- déformation à froid (érouissage) : déformation plastique du métal à une température et à une vitesse telles que le métal durcisse ;
- érouissage : ce terme désigne également la modification de structure du métal associée à cette déformation et qui se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et



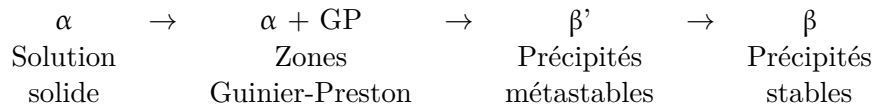
F	État brut de fabrication
O	État recuit
H	État écroui
T	État durci par traitement thermique
W	État mis en solution (trempé)

TABLEAU I.1 – Désignation des états métallurgiques de base (d'après la norme NF EN 515 [8]).

de la dureté et par une perte de ductilité ;

- mise en solution : traitement thermique qui consiste à chauffer les produits à une température appropriée, à les maintenir à cette température suffisamment longtemps pour permettre aux composants d'entrer en solution solide et à refroidir assez rapidement pour maintenir les composants en solution ;
- vieillissement : précipitation à partir d'une solution solide sursaturée entraînant une modification des propriétés de l'alliage, se produisant habituellement lentement à température ambiante (vieillissement naturel ou maturation) et plus rapidement à température élevée (vieillissement artificiel ou revenu) ;
- recuit : traitement thermique pour adoucir le métal en éliminant l'écrouissage ou par coalescence des précipités formés à partir de la solution solide.

Le durcissement structural des alliages pour lesquels cela est possible (séries 2xxx, 6xxx et 7xxx) s'obtient par une mise en solution, suivie d'un revenu. De manière générale, la décomposition de la solution solide sursaturée lors du revenu est décrite de la manière suivante (avec  $\beta$  une notation générique) :



La séquence de précipitation dépend de l'équilibre thermodynamique des phases à la température de traitement. Les phases recherchées ne sont en général pas à l'équilibre à température ambiante. Une trempe permet de figer les précipités qui trouvent alors une certaine stabilité après refroidissement. Il s'agit de phases métastables [9]. Les diagrammes de phase des éléments contenus dans l'alliage permettent de prévoir l'apparition de phases voulues ou non et donc de déterminer les températures de traitement. Mais cette approche se complexifie fortement dès lors que le nombre d'éléments introduit augmente. Les diagrammes binaires (comme illustré en FIGURE I.1) ne suffisent plus à représenter le matériau et il est alors nécessaire d'utiliser des diagrammes ternaires ou plus. La FIGURE I.2 présente la projection du solidus du système Al/Zn/Mg. La température réelle de précipitation de la phase  $\eta$  n'est pas prédite par le diagramme binaire Zn/Mg mais par le diagramme ternaire remplaçant ces éléments dans la matrice aluminium. D'autres diagrammes du même type présentant l'état du matériau à différentes températures sont nécessaires pour estimer les phases présentes.

Selon l'avancement de la séquence de précipitation au moment de l'arrêt du revenu, l'état est

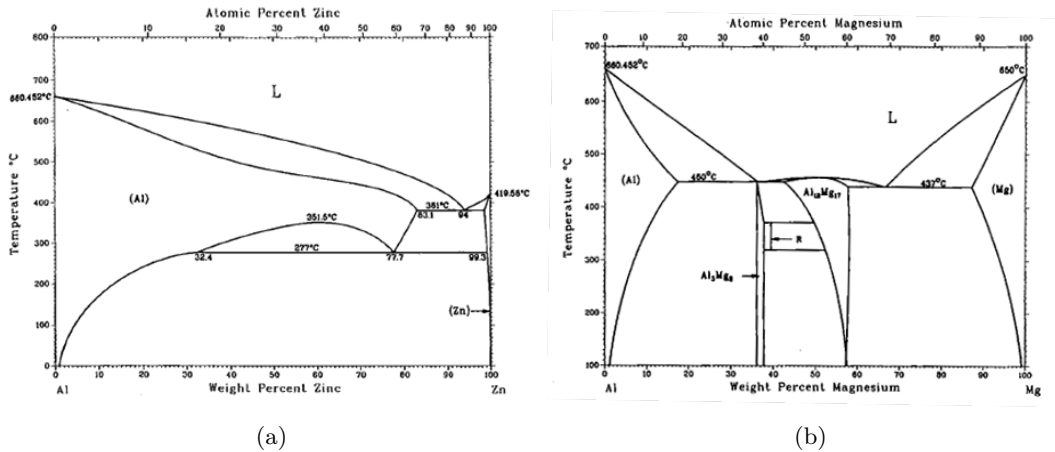


FIGURE I.1 – Diagrammes binaires Al/Zn (a) et Al/Mg (b) (extrait de [3]).

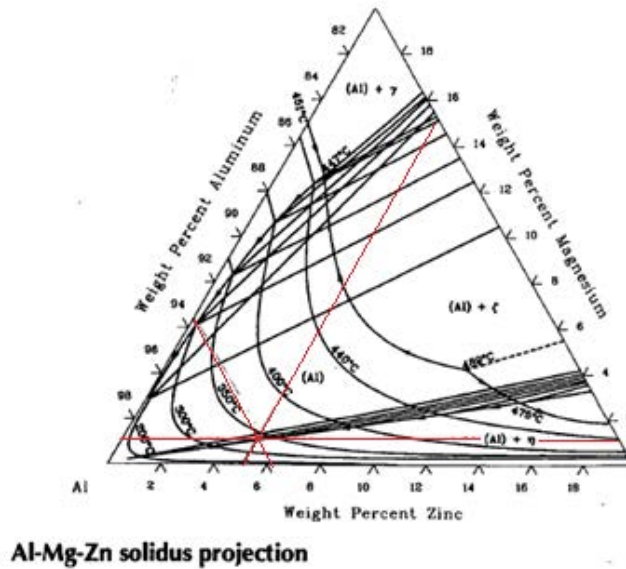


FIGURE I.2 – Diagramme ternaire Al/Zn/Mg, projection du solidus (extrait de [3]).

dit de sous-revenu ou sur-revenu (FIGURE I.3). L'état T6 correspond toujours à l'état optimum, c'est-à-dire à une fraction volumique maximum de précipités les plus fins possible tout en évitant la coalescence. Cet état métallurgique présente d'excellentes propriétés mécaniques en général tant pour la série des 7xxx [10,11] que pour la série des 6xxx [11,12]. Notons que seules les séries 2xxx, 6xxx et 7xxx peuvent subir un durcissement structural par traitement thermique (état T) et seuls les alliages des séries 3xxx et 5xxx peuvent subir un durcissement par écrouissage (état H). Les articles de Bedyk concernant les normes de notation permettent de retrouver la signification des sous-catégories des états H [13] et T [14].

Le traitement de recuit permet de restaurer les dislocations et de recristalliser le matériau tout en ayant des précipités grossiers, limitant ainsi le durcissement structural et le renforcement par solution solide. Ce traitement thermique donne l'état le plus doux du matériau [6].

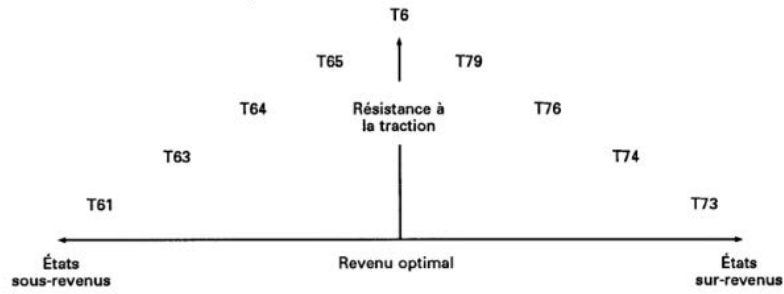


FIGURE I.3 – Résistance à la traction-condition de revenu (extrait de la norme NF EN 515 [8]).

Dans une même famille d'alliages, l'état métallurgique a un impact très fort sur la résistance mécanique, la ductilité ou la résistance à la corrosion du matériau (FIGURE I.4). Ces différences s'expliquent par les variations de la taille de grains, de la quantité et de la taille des précipités, ainsi que des variations de quantité d'éléments en solution solide. L'alliage AA7020 présente une dureté de 45 HB à l'état O, 92 HB à l'état T4 et jusqu'à 105 HB à l'état T6 [7].

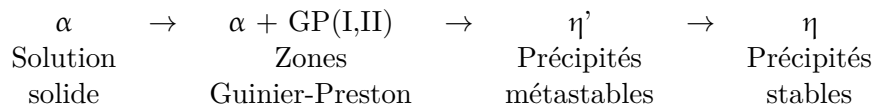
Propriété	T79	T76	T74	T73
Résistance à la traction	→			
Résistance à la corrosion sous contrainte	→			
Ténacité	→			
Résistance à la corrosion exfoliante	→			

FIGURE I.4 – Évolution des propriétés du matériau de l'état T79 à T73 (extrait de la norme NF EN 515 [8]).

*c. Précipitation dans les alliages Al-Zn-Mg*

**Mécanisme**

La phase durcissante dans les alliages Al-Zn-Mg est notée  $\eta$ . Le mécanisme de précipitation, objet d'un article de revue en 1986 par Löffler et al. [15], se résume de la manière suivante :



Des observations par MET ont permis d'établir un mécanisme de précipitation (FIGURE I.5) : les zones de Guinier-Preston cohérentes se forment en premier, puis la phase métastable lorsque leur structure devient semi-cohérente et enfin les précipités stables, qui vont ensuite croître dans des directions préférentielles. Une mise sous contrainte lors du traitement thermique accélère la diffusion atomique et donc la séquence de précipitation. Les zones dénudées de précipités

(PFZ-Precipitate Free Zone) sont également plus épaisses [16]. Les PFZ augmentent également avec la température et le temps de revenu [17]

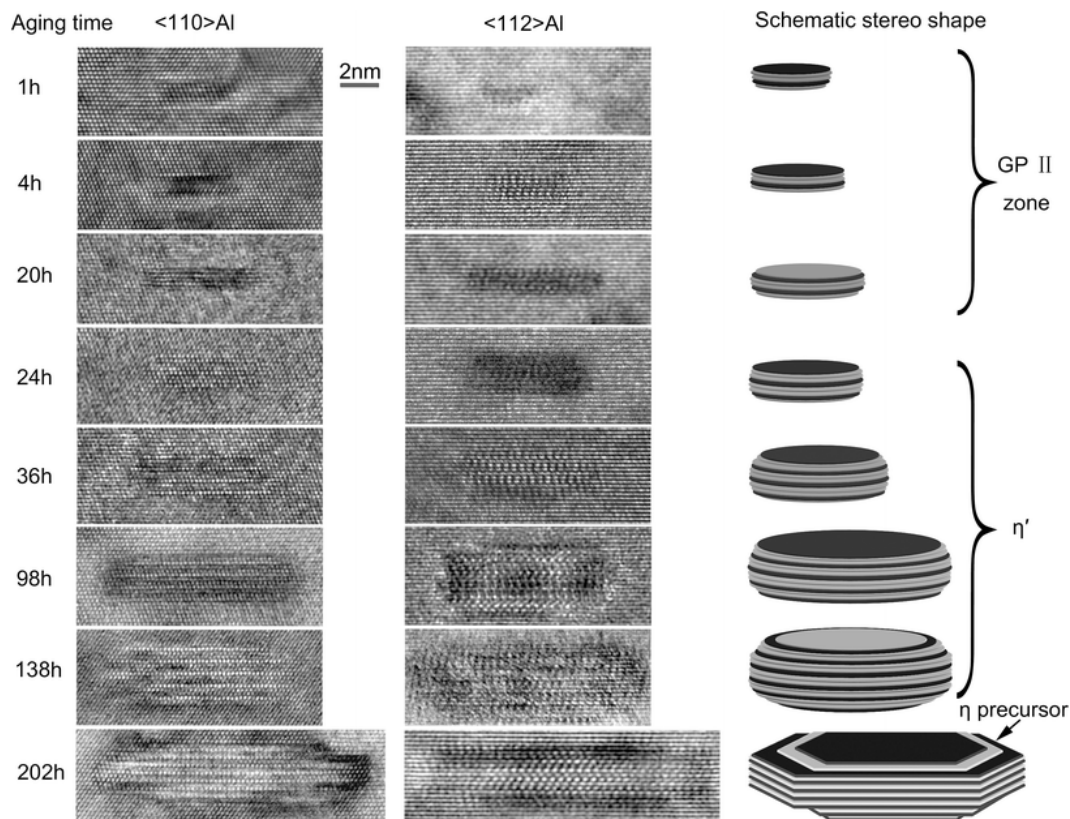


FIGURE I.5 – Schéma de changement de morphologie des précipités en fonction du temps de revenu (extrait de [18]).

Les différentes entités intervenant dans le mécanisme de précipitation sont décrites dans les paragraphes suivants.

### Zones Guinier-Preston

Les zones de Guinier-Preston se forment grâce aux hétérogénéités issues de la trempe. Il en existe deux types :

- les zones GP(I) : elles sont sphériques [18] et totalement cohérentes avec la matrice [19] ; elle sont issues de zones riches en soluté après la trempe [20] et sont composées de couches alternées de zinc et d'aluminium ou de magnésium dans le plan [001] de l'aluminium [21,22].
- les zones GP(II) : en forme de disque, elles apparaissent dans le plan  $[111]_{Al}$  [19] ; elles se forment dans les zones riches en lacunes générées lors de la trempe [23,24].

Les zones GP, d'une taille d'environ 2 nm [25] se forment à la condition de ne pas dépasser une température limite après l'étape de trempe. Au-delà de la température limite, la précipitation de la phase métastable survient sans que des zones GP ne se forment [26,27]. L'apparition de ces phases peut s'accompagner d'une déformation de la matrice ou non, selon leur degré d'avancement et donc de cohérence [28]. Ces zones favorisant une précipitation fine et homogène dans le matériau, une étape de *pré-précipitation* est réalisée lors d'un traitement thermique de

durcissement structural pour former des zones GP à partir desquelles les précipités métastables  $\eta'$  vont se former [25, 29, 30]. Les éléments d'alliage (Cu, Ti, Ag) servent également de sites de nucléations pour les zones GP et donc pour les précipités [31, 32].

### Phase métastable $\eta'$

Les précipités métastables  $\eta'$  se forment en général à partir des zones GP [33]. Ils ont une structure hexagonale de paramètres de maille  $a=0,496$  nm et  $c=1,402$  nm (fiche JCPDS 04-012-3805). Leur composition n'est pas déterminée précisément et peut varier fortement selon les auteurs [34]. Néanmoins, la phase contient les éléments Al, Zn et Mg, probablement dans des proportions similaires à la phase  $Mg_4Zn_{11}Al$  [35]. Ils se forment en plaquettes [30] ou en bâtonnets [21]. Auld et Cousland [35] ont suggéré en 1971 deux relations d'orientation entre la phase  $\eta'$  et la matrice aluminium :

- $[10\bar{1}0]_{\eta'} // [110]_{Al}$
- $[0001]_{\eta'} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$

L'orientation  $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta'} // [112]_{Al}$  est également possible [21]. Yang et al. [21] ont montré qu'il existait 3 axes de zones possibles de la phase  $\eta'$  parallèles à l'axe de zone  $[110]_{Al}$  :  $[2\bar{4}23]_{\eta'}$ ,  $[10\bar{1}0]_{\eta'}$  et  $[\bar{2}423]_{\eta'}$ . La FIGURE I.6 montre deux variants de la phase  $\eta'$  avec leur clichés de microdiffraction issus de la transformation de Fourier rapide (notée FFT par la suite).

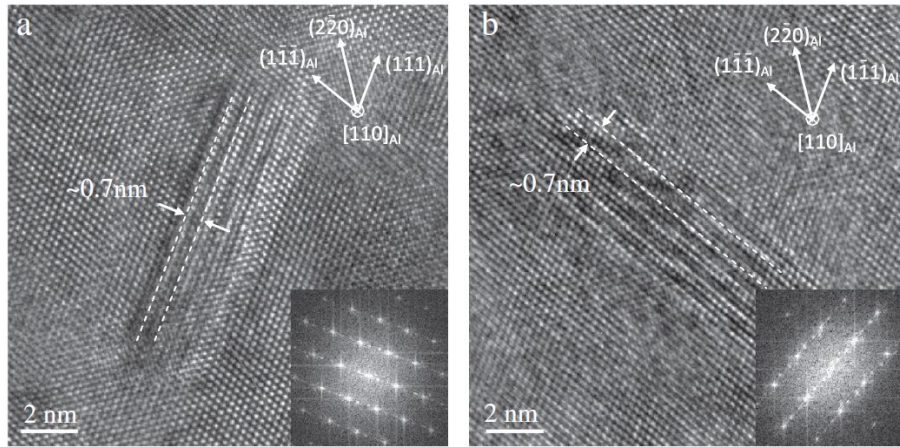


FIGURE I.6 – Micrographies HRTEM de deux variants de la phase  $\eta'$  selon l'axe de zone  $[110]_{Al}$ , qui se situent respectivement dans les plans  $(1\bar{1}\bar{1})_{Al}$  (a) et  $(1\bar{1}\bar{1})_{Al}$  (b). Les FFT correspondantes se trouvent sur les images. L'espacement des franges de Moiré sur les images HRSTEM a été mesuré à environ 0,7 nm (extrait de [21]).

Les précipités  $\eta'$  étant semi-cohérents avec la matrice aluminium, leurs paramètres de maille dépendent de ceux de l'aluminium. Ils obéissent aux relations  $d_{10\bar{1}0} = 3d_{220Al}$  et  $d_{0001} = 6d_{111Al}$  [36].

Les différences de propriétés mécaniques pour les états métallurgiques (FIGURE I.3) s'expliquent par la différence de taille des précipités de cette phase durcissante  $\eta'$  (FIGURE I.7), responsable de la majorité du durcissement structural [30].

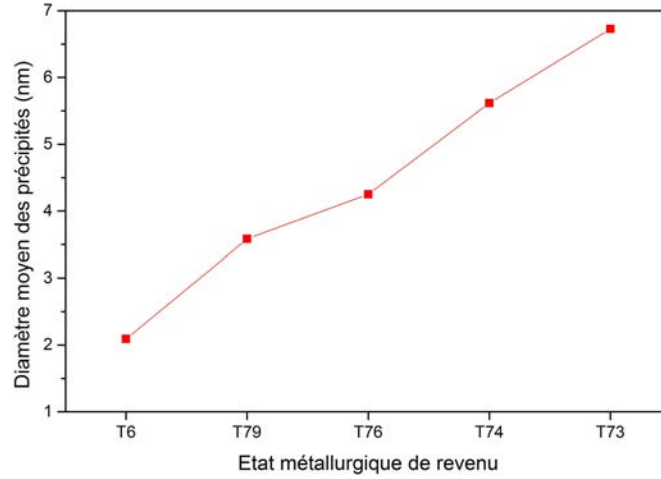


FIGURE I.7 – Taille moyenne des précipités dans des échantillons d'alliage ayant subi différents temps de revenu. Toutes les données sont déduites de l'analyse d'image de micrographies MET en fond clair (extrait de [37]).

### Phase stable $\eta$

La phase stable  $\eta$  présente une structure hexagonale de paramètres de maille  $a=0,522$  nm et  $c=0,857$  nm (JCPD01-071-9623). Sa composition est  $MgZn_2$ , mais elle peut également contenir de l'aluminium et du cuivre respectivement jusqu'à 10 % at. et 3 % at. [38], qui se substituent au zinc dans la structure [39]. Le ratio  $Zn/Mg$  peut varier de 1,6 à 2,1 [34]. La phase  $\eta$  est incohérente avec la matrice aluminium et jusqu'à 11 relations d'orientation avec la matrice aluminium ont été rapportées. Elles sont présentées dans le TABLEAU I.2. Les trois orientations les plus observées sont les suivantes [22, 34] :

- $\eta_1$ , qui précipite directement à partir de la solution solide sursaturée ;
- $\eta_2$ , qui provient de la phase métastable  $\eta'$  ;
- $\eta_4$ , qui précipite aux joints de grains et aux dislocations.

N	Relations d'orientation		Forme
$\eta_1$	$[0001]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[10\bar{1}0]_{\eta} // [001]_{Al}$	Plaquette
$\eta_2$	$[0001]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	$[10\bar{1}0]_{\eta} // [110]_{Al}$	Plaquette
$\eta_3$	$[0001]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	$[11\bar{2}0]_{\eta} // [110]_{Al}$	Plaquette
$\eta_4$	$[0001]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Bâtonnet
$\eta_5$	$[30\bar{3}2]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Bâtonnet
$\eta_6$	$[20\bar{2}1]_{\eta} // [1\bar{1}2]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Bâtonnet
$\eta_7$	$[10\bar{1}4]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Bâtonnet
$\eta_8$	$[0001]_{\eta} // [31\bar{1}]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}2]_{Al}$	Bâtonnet
$\eta_9$	$[0001]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\eta} // [001]_{Al}$	Lamelle
$\eta_{10}$	$[0001]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	$[11\bar{2}0]_{\eta} // [1\bar{3}4]_{Al}$	-
$\eta_{11}$	$[0001]_{\eta} // [110]_{Al}$	$[10\bar{1}0]_{\eta} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	-

TABLEAU I.2 – Relations d'orientation entre la phase  $\eta$ - $MgZn_2$  et la matrice aluminium (d'après [15]).

La phase  $Mg_2Zn_{11}$  est également considérée comme une phase stable susceptible de précipiter lors de la séquence de précipitation de la phase  $\eta$  [40].

*d. Alliage AA7020*

Parmi la variété des alliages d'aluminium existants, cette étude portera uniquement sur les nuances proches de l'alliage AA7020. Cet alliage est actuellement utilisé dans certaines protections balistiques et dans le domaine de la défense en général [41–43]. Sa composition est détaillée dans le TABLEAU I.3 et les principales propriétés mécaniques, thermiques et électriques sont rassemblées dans le TABLEAU I.4 pour les deux états métallurgiques O et T6.

Pour l'alliage AA7020, l'état T6 est obtenu par une mise en solution à 450 °C, une trempe à l'eau ou à l'air soufflé, puis un revenu. Ce dernier consiste en un maintien de 5 heures à 100 °C (pour la précipitation des zones GP) puis 25 heures à 140 °C, suivi d'un refroidissement lent de 20 °C/heure. Le traitement de recuit s'effectue entre 345 et 420 °C pendant 1 à 2 heures, avec un refroidissement lent de 20 °C/heure jusqu'à 200 °C.

Al	Zn	Mg	Si	Fe	Mn
Matrice	4,0 - 5,0	1,0 - 1,4	0,35	0,40	0,05 - 0,50
	Cu	Cr	Zr	Zr + Ti	Total autres
	0,20	0,10 - 0,35	0,08 - 0,20	0,08 - 0,25	0,15

TABLEAU I.3 – Composition de l'alliage d'aluminium AA7020, en % mass. (d'après [3]).

Propriétés mécaniques		7020 - O	7020 - T6
Module d'élasticité	[GPa]	70	70
Limite d'élasticité à 0,2 %	[MPa]	80	380
Contrainte à la rupture en traction	[MPa]	180	335
Élongation à rupture	[%]	24	13
Dureté Vickers	[HV]	60	125
Propriétés physiques			
Coefficient de dilatation thermique	$[\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}]$		23,3
Température de fusion liquidus	[°C]		645
Conductivité thermique à 25 °C	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$		140
Résistivité électrique à 20 °C	[ $\Omega\text{m}$ ]		$49 \cdot 10^{-9}$

TABLEAU I.4 – Propriétés de l'alliage d'aluminium AA7020 (d'après [44]).

**Conclusion de la partie A.1.** Les éléments d'alliages permettent en premier lieu d'augmenter les performances mécaniques de l'aluminium. D'une part l'ajout d'éléments en solution solide, qu'ils soient plus petits (Cu) ou plus gros (Mg) que l'élément de la matrice aluminium, déforme le réseau cristallin et freine le déplacement des dislocations. D'autre part, des traitements thermiques adaptés permettent la précipitation de phases semi-cohérentes qui participent au renforcement de la matrice [30].



## A.2. Renforcement par affinement de la taille des grains

### a. Hall-Petch

Les travaux de Hall [45] et Petch [46] au début des années cinquante ont montré que la limite d'élasticité des matériaux cristallins est directement associée à la taille de grains  $D_p$  selon la relation

$$\sigma_{\text{HP}} = \sigma_0 + \frac{k_{\text{HP}}}{\sqrt{D_p}} \quad (\text{I.1})$$

avec :

- $\sigma_{\text{HP}}$  la limite d'élasticité corrigée du matériau ;
- $\sigma_0$  la contrainte nécessaire au mouvement d'une dislocation dans un cristal parfait ;
- $k_{\text{HP}}$  une constante dépendant du matériau et traduisant la contrainte nécessaire à un joint de grain pour qu'il transmette un écoulement plastique [47].

La relation de Hall-Petch est valable jusqu'à une taille de grains critique. Cette limite, qui vaut environ 25 nm pour l'acier, serait due à l'importance que prend le fluage de type Cobble par diffusion aux joints de grains lorsque la quantité de ces joints de grains augmente [48]. La formule traduit une augmentation de la limite d'élasticité lorsque la taille des grains décroît et montre donc l'intérêt de former des métaux avec une microstructure à grains ultrafins (UFG).

Les alliages d'aluminium étant très usités, de nombreuses études portent sur des moyens de contrôler finement leur microstructure notamment par des procédés d'hyper-déformation (section b.) ou par broyage de poudres (section B.1. page 23).

### b. Procédés d'hyper-déformation (SPD)

Les procédés d'hyper-déformation (Severe Plastic Deformation) consistent à appliquer une déformation plastique très importante pouvant être répétée, n'induisant pas de changement fondamental dans la forme ou la dimension du matériau et provoquant un affinement de la taille des grains de manière significative. Cet affinement est dû à la génération de très nombreuses dislocations, généralement par cisaillement, jusqu'à ce que les cellules de dislocation et les sous-grains formés se transforment en grains ultrafins. L'introduction de ces dislocations et la diminution de la taille des grains sont les deux mécanismes de renforcement des matériaux qui rendent le principe intéressant du point de vue des propriétés mécaniques.

L'article de revue d'Estrin et Vinogradov [57] décrit la majorité de ces procédés ainsi que leur taux de déformation équivalent. Elle met de plus en valeur l'étendue des applications aux différents métaux alliés ou non, tels le magnésium, l'aluminium, le titane, l'or, le cuivre ou encore l'acier, en montrant le gain en limite d'élasticité par rapport aux états classiques d'écroutissage et de traitements thermiques. La FIGURE I.8 montre que plusieurs procédés SPD permettent de nanostructurer les alliages d'aluminium et d'obtenir facilement des grains de taille submicronique pour des alliages d'aluminium. Les techniques les plus courantes sont les procédés Equal Channel Angular Pressing (ECAP-utilisé par Horita [49], Zha [50], Zhao [51], Mazilkin [52] et Kim [53]), Accumulative Roll Bonding (ARB) [54], High Pressure Torsion (HPT) [55] et Friction Stir Processing (FSP) [56].

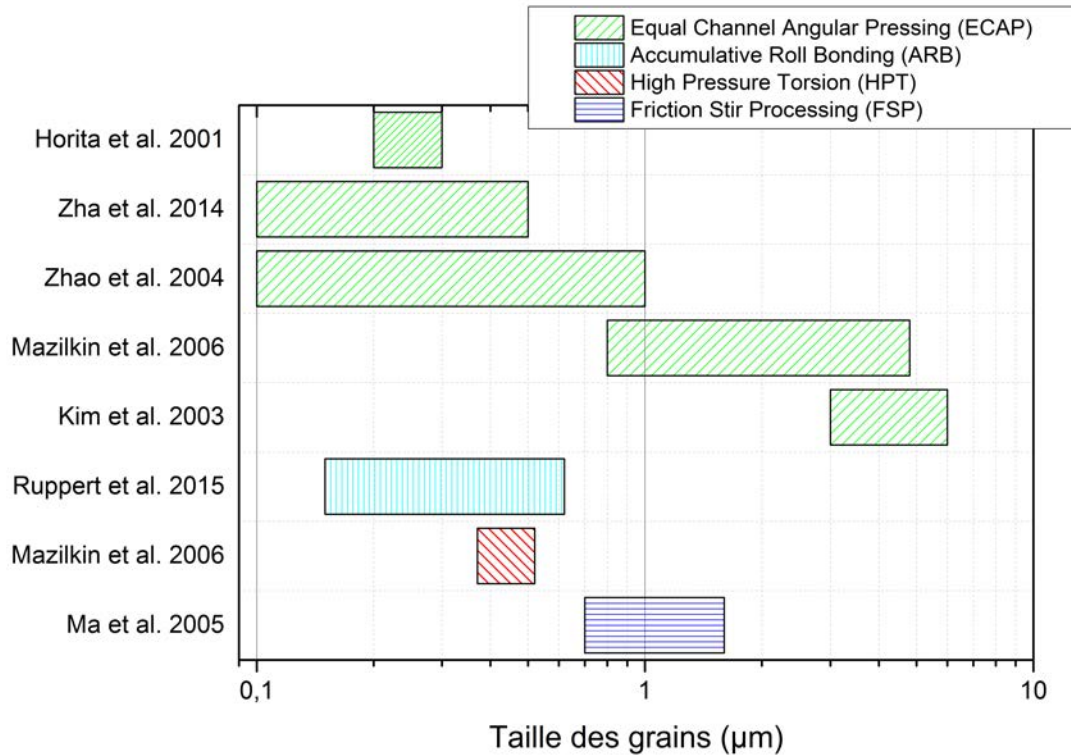


FIGURE I.8 – Taille des grains obtenue dans des alliages d'aluminium par différents procédés SPD (d'après [49–56]).

Une taille de grains submicronique s'accompagne d'une augmentation de la limite d'élasticité de 30 % pour un alliage d'aluminium AA7075 par rapport au même alliage dans l'état T6 [51]. En revanche, l'allongement à la rupture est deux fois plus faible, pouvant le rendre inéligible à des applications nécessitant une certaine ductilité.

### c. Propriétés spécifiques aux matériaux UFG

Les matériaux UFG sont sujets à une mauvaise stabilité thermique, qui se traduit par la croissance anormale de certains grains [58] dont l'origine serait le déplacement de joints de grains hors-équilibre [59]. En revanche, des grains très fins et thermiquement stables ont déjà été rapportés [49, 50, 52]. Cette insensibilité peut être expliquée dans le cas des alliages soit par la ségrégation d'éléments aux joints de grains [58, 60], soit par l'effet dit de « Zener pinning » de précipités aux joints de grains [61, 62]. La diffusion des éléments est favorisée dans ces matériaux et la présence des éléments d'alliage ou de ces précipités rend le déplacement des joints de grains plus difficile.

Les matériaux nanostructurés ont également un comportement à l'oxydation variable. Toujours à cause de l'accélération de la diffusion des éléments, un matériau UFG est plus sensible à l'environnement oxydant mais se passive également plus vite [58]. L'équilibre entre l'oxydation et la passivation dépend alors d'autres paramètres tels que l'état de contrainte.

De même, le fluage de type Coble par diffusion aux joints de grains et le fluage par glissement

des joints de grains sont fortement favorisés [63].

Une autre particularité des matériaux UFG est la propension à un adoucissement plastique. Les grains de petites tailles ne peuvent stocker autant de dislocations que ceux de grande taille ce qui limite fortement l'écroutissage et rend le matériau peu ductile. Bouaziz et al. [64] ont déterminé qu'il existe une taille de grains critique au dessous de laquelle le matériau perd en capacité de stockage de dislocations. Lorsque le matériau saturé en dislocations est déformé, la recristallisation dynamique tend à adoucir le matériau [63]. Wei et al. [65] ont introduit un facteur exponentiel dans l'expression mathématique de l'écroutissage pour tenir compte de cet adoucissement pour les matériaux hyper-déformés. Leur modèle permet une bonne description du comportement mécanique. Hu et al. [66] ont montré que cette instabilité plastique pouvait être corrigée grâce à une précipitation fine dans les alliages à durcissement structural. Ces phases secondaires bloquent davantage les dislocations et la déformation est obtenue par la migration des joints de grain et par rotation des grains : l'écoulement plastique est alors constant.

**Conclusion de la partie A.2.** De nombreuses méthodes de mise en forme ont été développées afin de réduire sensiblement la taille des grains de manière significative jusqu'à une centaine de nanomètres. Parmi ces méthodes, les procédés SPD permettent un renforcement des alliages d'aluminium qui s'accompagne classiquement d'une capacité à l'écroutissage plus faible et donc d'une ductilité plus faible. Il est possible de compenser cette fragilité en réalisant des structures lamellaires ou duales en taille de grains [67]. Le renforcement s'accompagne également d'une propension au fluage plus importante et de la possibilité d'une croissance anormale de grains. L'autre voie que constitue le broyage des poudres sera abordée en partie B.1..

### A.3. Renforcements particuliers : Composite à matrice métallique (MMC)

#### a. Problématique des MMC à renforts particuliers

Cette partie abordera principalement les composites à renforts particuliers céramiques. Le compromis entre la ductilité des alliages métalliques et la dureté des céramiques offre la possibilité de produire des matériaux à propriétés variables, en fonction des besoins en résistance/ductilité spécifiques à l'application visée. L'aluminium est privilégié en tant que matrice pour l'allègement de structure en raison de sa faible densité. En parallèle, le choix de la céramique se porte le plus souvent sur l'alumine ( $Al_2O_3$ ) et le carbure de silicium ( $SiC$ ) ou de bore ( $B_4C$ ).

Pour les MMC, le problème de la cohésion entre les renforts particuliers et la matrice est le principal point à considérer : si les renforts ne sont pas fortement associés à la matrice, l'ensemble se trouve fortement fragilisé. Le transfert de charge de la matrice vers les renforts ne s'effectue que si l'adhésion entre les deux est suffisamment forte. De plus, dans le volume est recherché une répartition homogène des renforts afin d'obtenir une homogénéité des propriétés. Le choix du procédé de fabrication doit donc être défini de telle manière qu'il permette d'optimiser la répartition des renforts et la cohésion du composite. Dans ces travaux de thèse, le choix s'est

porté sur le carbure de bore, de formule  $B_4C$ , car il est le troisième matériau le plus dur et possède une densité plus faible que celle de l'aluminium.

*b. Interactions aluminium/carbure de bore*

Les céramiques sont caractérisées principalement par leur comportement fragile et leur module d'Young élevé. Parmi les céramiques, le choix du carbure de bore comme renfort se justifie par le fait qu'il est le troisième matériau le plus dur, après le diamant et le nitrure de bore, et l'un des plus légers. Il est également utilisé dans les systèmes de protection balistique actuels sous forme de plaques. Les principales caractéristiques du  $B_4C$  sont données dans le TABLEAU I.5.

Mechanical Property	Temperature 20 °C
Density [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	2,52
Bulk modulus [GPa]	245
Elastic modulus [GPa]	360-460
Flexural strength [MPa]	300-500
Fracture toughness [ $Pa/\sqrt{m}$ ]	2,9-3,7
Poisson's ratio [ ]	0,18
Shear modulus [GPa]	158-188
Vickers hardness (1000 g load) [GPa]	30-38
Thermal Expansion coefficient [ $10^{-6} K^{-1}$ ]	3,1

TABLEAU I.5 – Propriétés mécaniques et physiques du  $B_4C$  pur à  $\geq 99$  % mass.,  $\rho = 2,5 \pm 0,1 g cm^{-3}$ , % C=20,0 (extrait de [68]).

Les réactions chimiques qui peuvent se produire à l'interface renforts/matrice peuvent avoir des conséquences sur la tenue des renforts. Aucune réaction n'a lieu entre l'aluminium pur et le  $B_4C$  à température ambiante, même dans des proportions allant jusqu'à 65,5 % mass. de renforts particuliers [69].

En ce qui concerne la métallurgie des poudres, le broyage accélère les réactions entre l'aluminium et le  $B_4C$ . La température, le temps de broyage et le temps de chauffe sont les paramètres responsables de l'accélération. Par exemple, la formation du composé  $AlB_{10}$  débute dès 300 ° C dans un mélange à 12,5 % mass. de  $B_4C$  broyé pendant 4 heures. Dans le cas d'un mélange de poudre fritté par pressage à chaud (60 % atom. de  $B_4C$ ), tant que la température reste inférieure à 660 ° C, les réactions sont très lentes et il peut se former  $Al_3BC$  et  $AlB_2$  en petites quantités. Au delà de la température de fusion de l'aluminium, les réactions s'intensifient. Viala et al. [70] proposent de décrire la dégradation du carbure de bore par l'aluminium liquide comme suit :

1. Les couches d'oxydes autour des particules de  $B_4C$  se dégradent permettant un contact avec l'aluminium ;
2. Le bore et le carbone se dissolvent partiellement dans le métal liquide. À cause de la très faible solubilité de ces deux éléments dans l'aluminium (1 000 ppm et une dizaine de ppm respectivement à 727 ° C), cette étape est très courte ;
3. La nucléation des cristaux des composés  $Al_3BC$  et  $AlB_2$  débute dans la matrice sursaturée.  $Al_3BC$  se forme à la surface du  $B_4C$  et grossit rapidement tandis que  $AlB_2$  présente une

cinétique beaucoup plus lente, et la nucléation survient probablement autour d'oxydes d'aluminium, au sein de la matrice ;

4. Le processus de dissolution-précipitation continue et  $\text{Al}_3\text{BC}$  protège localement  $\text{B}_4\text{C}$ . Les zones non protégées continuent d'être rongées par l'aluminium et forment ensuite des cratères de dissolution (visibles en FIGURE I.9) qui peuvent entraîner la rupture de la particule de  $\text{B}_4\text{C}$ .

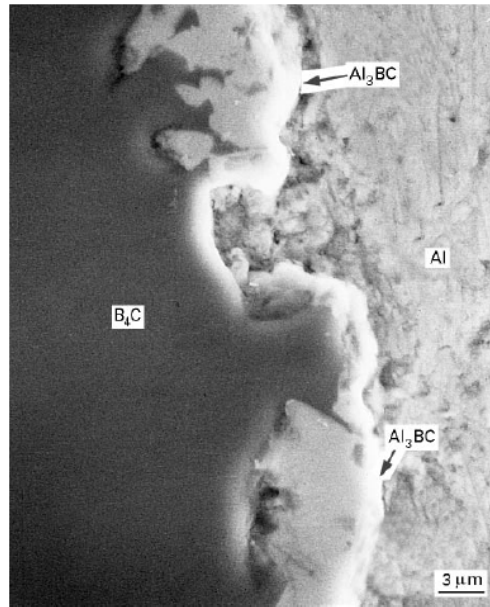


FIGURE I.9 – Vue MEB détaillée de l'interface  $\text{Al}-\text{B}_4\text{C}$  après 15 h de réaction à 1000 K (extrait de [70]).

Il résulte des phénomènes décrits précédemment une possible fragilisation des particules de carbure de bore après plusieurs heures au delà de  $727^\circ\text{C}$ . Si les réactions chimiques proposées peuvent être utilisées pour compenser le manque de mouillabilité du  $\text{B}_4\text{C}$  par l'aluminium liquide [71], il est généralement préférable de limiter le contact avec l'aluminium liquide, sous peine de former des phases secondaires et de fragiliser les renforts particuliers.

### c. Voies d'élaboration des MMC base aluminium

Une première voie de synthèse des composites à matrice aluminium est l'infiltration de l'aluminium pur [72] ou allié [42] sous forme liquide d'une céramique (ici du  $\text{B}_4\text{C}$ ) frittée poreuse. Cette approche appliquée au carbure de bore infiltré par un alliage d'aluminium est décrite dans un brevet [73]. Les inconvénients de cette méthode sont d'une part un taux de renfort nécessairement très élevé et, d'autre part, la nécessité d'atteindre de hautes températures pour le frittage de la céramique ( $\geq 1600^\circ\text{C}$ ). L'aluminium doit atteindre la fusion ( $\approx 660^\circ\text{C}$  mais peut varier selon l'alliage), ce qui augmente les réactions chimiques entre la phase liquide et la céramique (voir partie b.) pour former des phases secondaires telles que  $\text{Al}_3\text{BC}$ ,  $\text{AlB}_2$  ou  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [74], qui ont un effet néfaste sur la résistance mécanique du matériau.

Une autre voie de mise en forme est l'ajout des renforts dans l'aluminium en fusion. Le mélange obtenu est ensuite coulé classiquement. Le défaut de cette méthode d'élaboration est la faible mouillabilité des renforts en général, et du  $B_4C$  par l'aluminium en particulier. Bien que l'utilisation de certains additifs à base de titane limite ce problème de mouillabilité pour une poudre de taille micrométrique [75–77], cette mouillabilité diminue avec la taille de renforts et reste un problème majeur à considérer pour l'élaboration de composites par cette voie, qui nécessite la mise en place d'un processus bien plus complexe que la coulée d'un alliage seul. Par exemple, Poovazhagan et al. [78] ont utilisé le phénomène de cavitation par ultrason du mélange fondu pour détruire les agglomérats de particules nanométriques et augmenter la mouillabilité du carbure de bore.

**Conclusion de la partie A.3.** Outre les problèmes réactionnels liés à l'état liquide de la phase métallique et à la répartition des renforts, l'élaboration de composites par la voie fonderie, même modifiée, ne permet pas la nanostructuration de la matrice.

#### A.4. Compatibilité des moyens de renforcement

Au regard des trois précédentes manières de renforcer un matériau métallique décrites en parties A.1., A.2. et A.3., la question de leur possible combinaison se pose.

##### a. MMC base alliage d'aluminium

La combinaison du renforcement par durcissement structural avec la présence de renforts  $B_4C$  est possible. L'élaboration de composites par métallurgie des poudres sans broyage (grains d'aluminium micrométriques) suivie de traitements thermiques pour obtenir l'état T6 permet effectivement de dépasser les performances de l'alliage seul dans le même état métallurgique, tant pour la série des 6xxx que pour celle des 7xxx [79]. Pour cette dernière, la présence des renforts n'empêche pas la précipitation de la phase  $\eta$  [80] et ne modifie pas le cycle de revenu [81].

##### b. Alliages d'aluminium à grains ultrafins

Cette partie présente des résultats de la littérature portant sur la compatibilité entre traitements thermiques et procédés SPD. La ségrégation aux joints de grains des éléments d'alliages, favorisée dans les matériaux hyperdéformés, peut avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques de l'aluminium [82] mais elle diminue également la ductilité, déjà limitée par une faible taille de grains.

Un traitement de restauration peut être envisagé pour retrouver la ductilité après un procédé SPD [54], mais l'alliage ne bénéficie pas du durcissement structural pour lequel il a été conçu. Jafarlou et al. [83] ont étudié l'influence d'un traitement thermique T6 sur alliage AA6061 après affinement de la microstructure par le procédé ECAP. Une forte croissance des grains a été observée après le traitement de durcissement structural, la taille moyenne augmentant de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . Le traitement T6 a permis d'augmenter la contrainte de cisaillement de 110 à 150 MPa,

ce qui peut être expliqué par le fait que la taille des grains reste relativement élevée et qu'en conséquence la recristallisation n'engendre pas de grosse perte de propriété. La restauration des dislocations n'induit pas non plus de baisse importante des propriétés mécaniques car l'écroutissage est relativement faible au départ, avec une déformation équivalente estimée à 0,6 [57]. En revanche le durcissement structural par précipitation renforce le matériau de manière plus importante, ce qui compense les pertes citées précédemment. Il est important de noter que ces valeurs restent bien inférieures à celle de l'alliage AA6061-T6 standard dont la contrainte de cisaillement est de 207 MPa [3].

Toujours à partir de l'alliage AA6061, Shokuhfar et al. [84] ont réalisé une étude portant sur l'influence du traitement thermique avant transformation par le procédé ECAP. Les résultats sont bien plus concluants, puisqu'ils ont montré que le procédé ECAP permettait d'augmenter la contrainte maximale en traction d'environ 100 MPa par rapport au matériau avant le procédé. L'état final du matériau ne dépend pas de l'état métallurgique initial (qu'il soit O ou T6). Le matériau traité thermiquement et hyper-déformé présente une contrainte maximale de 425 MPa, contre 310 MPa pour un alliage AA6061-T6 classique [3]. En revanche, la taille des grains semble se situer autour de 3  $\mu\text{m}$  ce qui reste élevé pour un procédé SPD et n'induit pas de renforcement important. Il semblerait que l'écroutissage soit à l'origine de l'augmentation de la résistance en traction, la déformation équivalente étant estimée à 2,3. Finalement, bien que les matériaux soient issus de procédés SPD, ils gardent une structure micronique et les différences de propriétés s'expliquent plutôt par la précipitation et l'écroutissage.

Pour un alliage AA7075, Zhao et al. [51] ont appliqué une approche intermédiaire. Le procédé ECAP est appliqué pendant le traitement thermique T6, entre la trempe et la maturation. Le matériau hyperdéformé n'est donc pas soumis à un cycle de température susceptible de le restaurer ou le recristalliser. Un matériau avec une taille de grains située entre 100 et 300 nanomètres a été obtenu. Durant la maturation d'un mois (ou vieillissement naturel) des zones de Guinier-Preston se sont formées mais aucune phase  $\eta'$  n'a été détectée : l'alliage est donc à l'état de pré-précipitation [30]. La précipitation de la phase  $\eta$  est possible avec un revenu (ou vieillissement artificiel) mais s'accompagne d'une croissance des grains et d'une restauration des dislocations, et donc d'une perte de dureté. Le matériau combine donc les renforcements dus aux procédés SPD et à la précipitation. Les auteurs obtiennent une limite d'élasticité de 650 MPa contre 462 MPa en condition T6 classique [3].

La combinaison de la nanostructuration et de l'écroutissage avec le durcissement structural d'un alliage est donc un processus complexe. Les différents types de renforcement évoluent de manière contraire avec la température. Kim et al. ont néanmoins réussi à appliquer l'approche du procédé ECAP entre la trempe et le revenu aux alliages AA2024 [53] et AA6061 [85]. Le traitement de revenu a permis une forte précipitation respectivement des phases S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) et  $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) à l'origine du durcissement structural. Ceci résulte en une augmentation de la limite d'élasticité de 50 à 60 % par rapport aux valeurs obtenues par des traitements thermiques en conditions classiques.

*c. MMC base aluminium élaborés par procédés SPD*

Peu d'études portent sur l'application d'un procédé SPD à l'élaboration d'un MMC. Sudhakar et al. [86] ont abordé le renforcement surfacique d'un alliage AA7075-T6 pour des applications balistiques. Des particules de  $B_4C$  sont dispersées de manière homogène sur une profondeur de 3 mm grâce au procédé de Friction Stir Processing (FSP). Si les résultats balistiques semblent prometteurs, les limites de cette étude sont les suivantes : la quantité de renforts introduite est inconnue et d'après les auteurs le procédé SPD tend à adoucir la matrice par l'échauffement qu'il provoque. Aucun affinement de la taille des grains n'est rapporté et l'augmentation de la dureté Vickers (multipliée par 3) peut résulter tant des dislocations introduites lors du procédé d'hyper-déformation que de l'ajout de renforts.

Une seconde étude, menée par Alizadeh [87,88], concerne un aluminium très faiblement allié de la série 1100 et porte sur l'élaboration d'un composite par un procédé SPD dit Accumulative Roll Bonding (ARB). Une première publication [87] a permis de montrer que l'on peut distribuer 7,5 % mass. de renforts  $B_4C$  de manière homogène en les insérant entre des plaques qui sont colaminées de façon répétée. Une deuxième publication [89] montre que la nanostructuration obtenue par le processus permet un gain considérable de résistance mécanique. La taille des grains est de quelques centaines de nanomètres, bien plus fine que celle d'un composite recuit entre chaque opération de colaminage pour lequel la taille des grains finale est d'environ 9  $\mu\text{m}$ . Enfin, une troisième publication [88] compare les performances d'un aluminium nanostructuré avec et sans renforts. Les résultats rapportés en FIGURE I.10 montrent que le renforcement par nanostructuration (taille de grains faible et introduction de dislocations) est plus important que celui lié à l'ajout des renforts, mais qu'il est possible de les cumuler pour un matériau métallique.



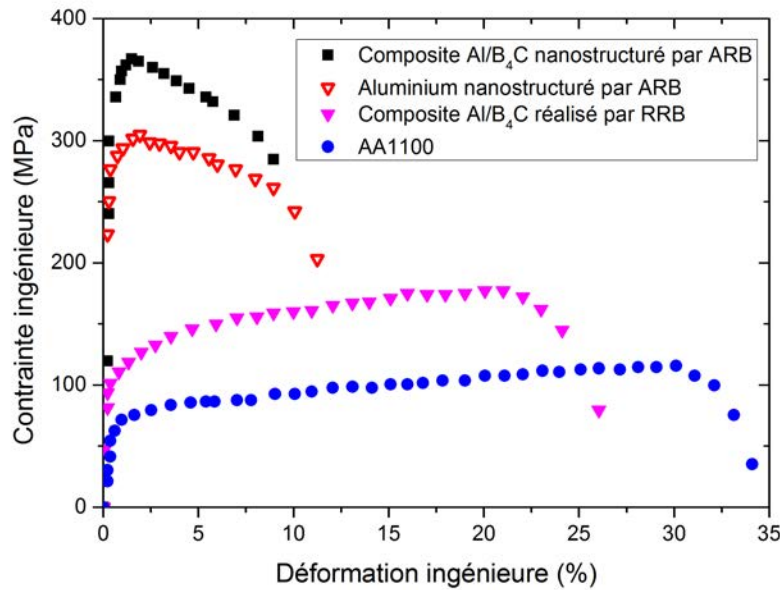


FIGURE I.10 – Courbes de traction en contrainte nominale-déformation nominale pour l'aluminium pur, l'aluminium pur élaboré par Accumulative Roll Bonding et deux composites Al/B<sub>4</sub>C élaborés par ARB et ARB avec recuit – RRB (d'après [88,89]).

**Conclusion de la partie A.4.** La littérature montre que la problématique de l'addition des renforts porte sur la combinaison entre le durcissement structural et la nanostructuration. L'ajout de renforts B<sub>4</sub>C ne modifie ni le comportement lors du traitement thermique, ni le renforcement par la taille des grains ; ils sont compatibles sans pour autant avoir une influence positive l'un sur l'autre.

## B. Renforcements mécaniques par métallurgie des poudres (MdP)

### B.1. Broyage à haute énergie

#### a. Mécanismes de broyage

L'élaboration d'un matériau à partir de poudre impose de prendre en compte en plus de la composition chimique et de la structure interne des particules, leur taille, distribution, forme, surface spécifique et, dans le cas de mélanges, de l'homogénéité des différents constituants. La plupart des poudres métalliques est élaborée par des techniques d'atomisation, qui consistent à solidifier de très fines gouttelettes de métal en fusion. Un schéma de fonctionnement est présenté en FIGURE I.11. Le diamètre moyen (de 10  $\mu\text{m}$  à 1 mm) et la distribution en taille de la poudre obtenue peuvent varier selon les méthodes utilisées et les paramètres d'atomisation.

Le broyage peut être utilisé afin d'atteindre les propriétés de la poudre souhaitée, en taille ou en morphologie. Il est aussi possible de mélanger plusieurs poudres existantes de manière homogène. Les paramètres à prendre en compte sont nombreux et pour la plupart interdépendants :

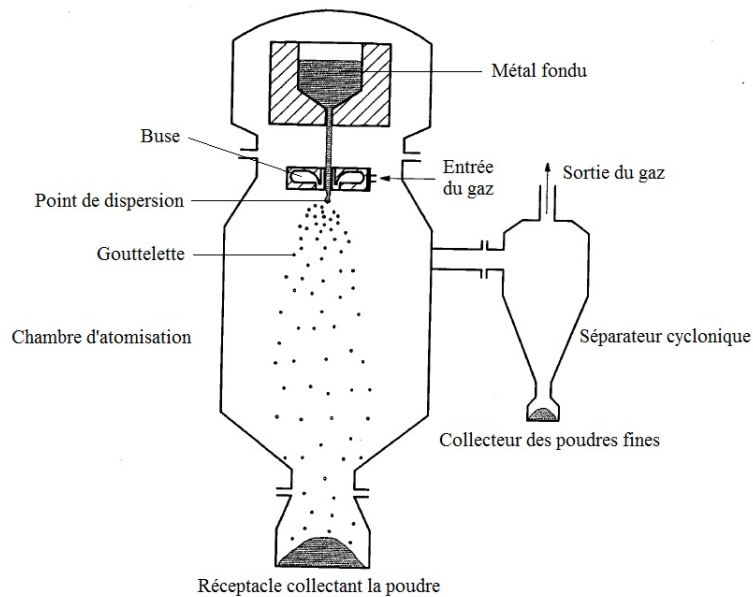


FIGURE I.11 – Schéma d'une tour d'atomisation à gaz verticale (extrait de [90])

- le type de broyeur ;
- le temps de broyage ;
- la vitesse ou fréquence de la machine ;
- les caractéristiques des billes et de la jarre ;
- le ratio de la masse des billes sur celle de la poudre, nommé BPR (Ball to Powder Ratio) ;
- le taux de remplissage total de la jarre ;
- l'atmosphère de broyage ;
- les additifs présents ;
- la température de broyage.

Le procédé est composé d'un régime transitoir et d'un régime stationnaire. Pour un système de matériaux donnés, c'est la puissance transmise par les chocs qui détermine l'état en régime stationnaire du matériau [91, 92]. La FIGURE I.12 illustre les fonctionnements de différents types de broyeurs.

Lors du broyage, trois principaux phénomènes interviennent :

- des fracturations ;
- des déformations ;
- du soudage à froid.

Si ces trois phénomènes surviennent en même temps, leur importance change en fonction des étapes d'avancement du processus. Ces étapes dépendent entre autres choses de la fragilité du matériau broyé, ainsi que de la taille initiale des particules. Pour un matériau ductile la première phase implique majoritairement le phénomène de déformation : les particules sont écrasées entre les billes ou entre une bille et la paroi de la jarre. La matière s'écroute et sa fragilité augmente. L'étape suivante correspond au broyage des matériaux fragiles, c'est-à-dire à la fracturation en particules plus petites. Ces dernières ayant tendance à se souder entre elles, c'est

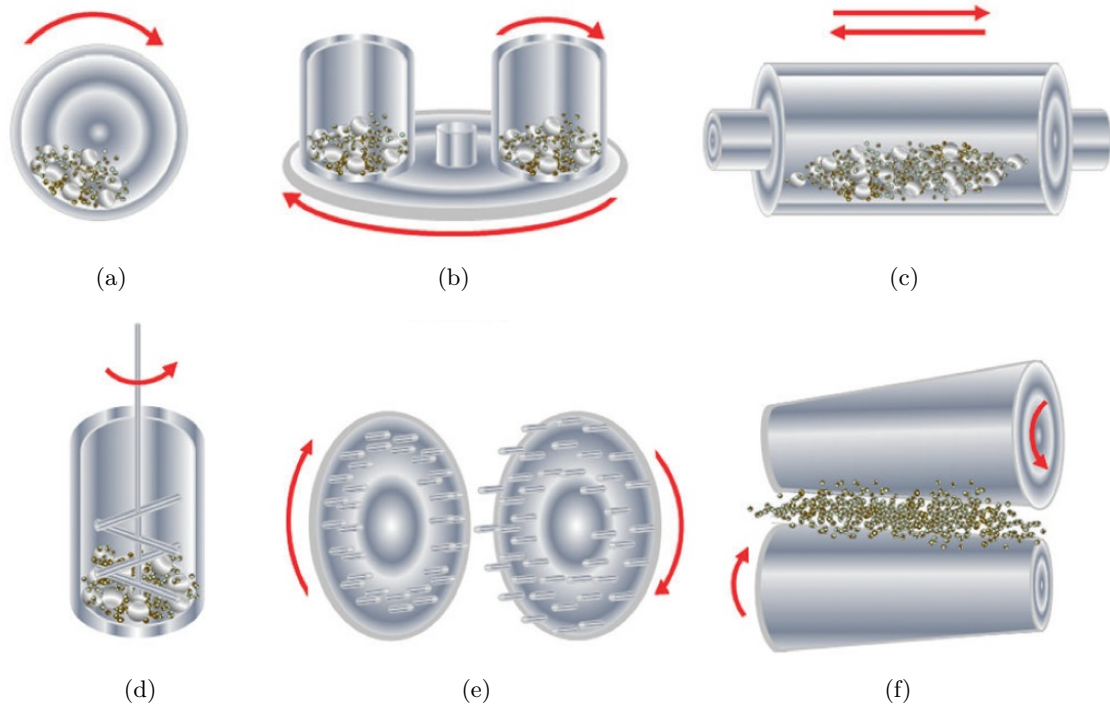
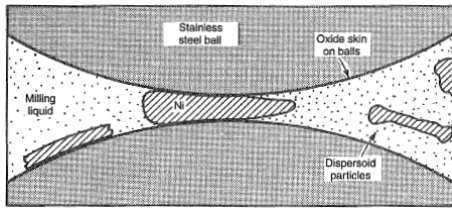


FIGURE I.12 – Types de broyeurs pour le broyage à haute énergie : (a) broyeur à tambour tournant (b) broyeur planétaire (c) broyeur vibrant (d) broyeur attriteur (e) broyeur à broches (f) broyeur à rouleaux (extrait de [93]).

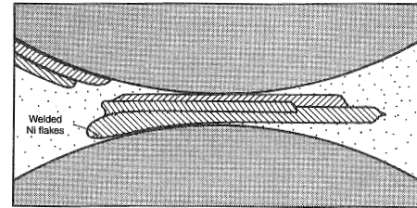
le troisième phénomène qui caractérise la dernière étape lors de laquelle de plus grosses particules se reforment. Le cycle continue jusqu'à ce que l'on atteigne un équilibre entre fracture et soudage. Cet équilibre pour les matériaux ductiles varie avec l'ajout possible d'un agent de contrôle qui limite les soudures et donc empêche l'agglomération de la poudre dans la jarre [4]. Par leur nature, les mécanismes intervenant au cours du broyage permettent de répartir uniformément des renforts particulaires fins dans un matériau ductile comme illustré en FIGURE I.13(a). Les renforts viennent s'insérer entre les particules avant le soudage à froid et sont progressivement intégrés dans les particules broyées. Le choix des outils de broyage (taille et matière) n'est pas anodin. L'augmentation du BPR permet de diminuer le temps de broyage (FIGURE I.14). Un BPR de 10 : 1 est le plus utilisé pour l'élaboration de composites aluminium/céramique [94–98]. La nature chimique des outils de broyage peut aussi être à l'origine d'une contamination de la poudre, pouvant atteindre classiquement de 1 à 4 % mass. en fer s'il s'agit de billes en acier [4]. Choisir un matériau pour les outils similaire à celui à broyer est idéal, mais parfois impossible en pratique à cause des caractéristiques dudit matériau. La pollution dépend du rapport des duretés entre les matériaux et du temps de broyage, qu'il faut donc chercher à limiter [4].

### *b. Nanostructuration par broyage*

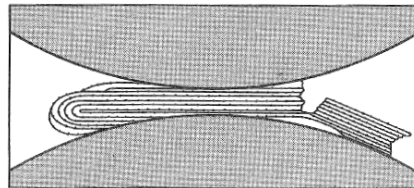
Le broyage à haute énergie, par les processus qu'il implique (déformation plastique, fracturations et soudage successifs des particules entre elles), permet d'une part un affinement de la taille



(a) État initial : le nickel est aplati en formes de pétales ; les renforts s'incrustent dans les particules.



(b) État intermédiaire : les pétales de nickel continuent de se former et se soudent entre elles, les renforts continuent de s'intégrer.



(c) État final : les pétales de nickel multicouche se plient et/ou se brisent et se ressoldent ; tous les renforts sont intégrés dans la matrice

FIGURE I.13 – Broyage non réactif (extrait de [3]).

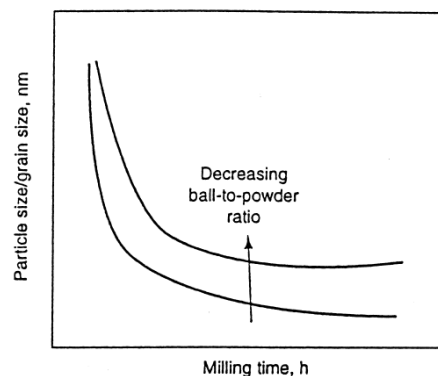


FIGURE I.14 – Diminution de la taille des particules et des grains en fonction du temps de broyage. La décroissance s'accélère avec l'augmentation de l'énergie de broyage, le BPR, une faible température, etc. (extrait de [3]).

des grains (FIGURE I.15) qui tend vers une valeur limite en régime stationnaire, et d'autre part un mélange homogène des matériaux s'il y a plusieurs espèces, voire la synthèse d'une nouvelle phase. Au cours du broyage, la structure lamellaire se tord et perd son orientation préférentielle comme schématisé FIGURE I.16 à l'étape 4. Le processus est illustré par des micrographies FIGURE I.17. Razavi et al. [99] ont observé l'orientation des grains dans la poudre pour différents temps de broyage et ils ont montré que dans un premier temps, ce sont les joints de grains à grands angles qui se forment, leur densité augmentant jusqu'à 36 fois pour 4 heures de broyage. Puis, c'est la recristallisation dynamique et la génération de dislocations qui permettent aux sous-grains de tourner pour s'accommoder, créant ainsi une forte densité de joints de grains à petits angles. Il est également mis en avant l'existence d'un temps limite de broyage dépendant des paramètres

du procédé permettant d'obtenir un matériau homogène. Après cela, la microstructure continue de s'affiner.

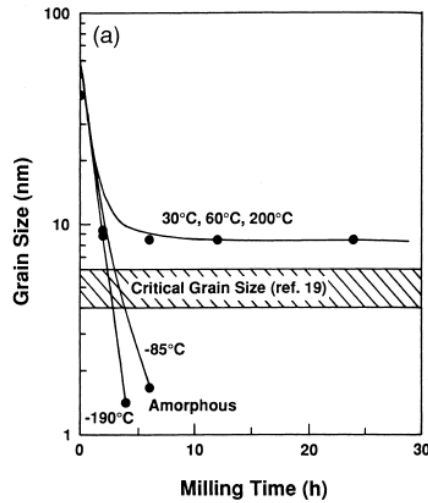


FIGURE I.15 – Taille de grain de CoZr en fonction du temps de broyage à différentes températures dans un broyeur SPEX (extrait de [4]).

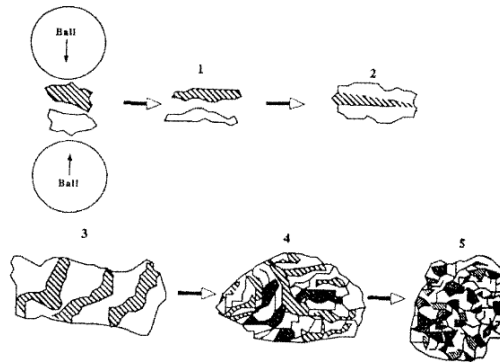


FIGURE I.16 – Évolution classique du mélange d'un mélange de poudre lors de la mécano-synthèse : composants de base (zones blanches et hachurées), composant final produit par le broyage (zones noires) (extrait de [100]).

Mais cet affinement a une limite. En effet, lorsque l'on atteint des tailles nanométriques les joints de grains représentent une proportion non négligeable du matériau. Quelques dislocations accumulées suffisent parfois pour dissocier un grain en plusieurs sous-grains, mais l'élévation de température lors du broyage accélère les processus de recristallisation [4]. L'équilibre entre ces deux phénomènes impose la taille de grains minimale susceptible d'être obtenue. De plus, l'énergie des chocs durant le broyage est de moins en moins absorbée : les particules écrasées sont renforcées et la déformation imposée se situe dans le domaine élastique [101]. Il a été suggéré que cette taille minimale pour un matériau donné dépendait de la déformation totale imposée à la poudre [102], de la température de fusion et de l'énergie d'activation de diffusion du matériau considéré [103,104]. Le broyage permet en général d'atteindre une taille de grains inférieure à 100 nm [4,105] ce qui entraîne une augmentation de la résistance mécanique comme

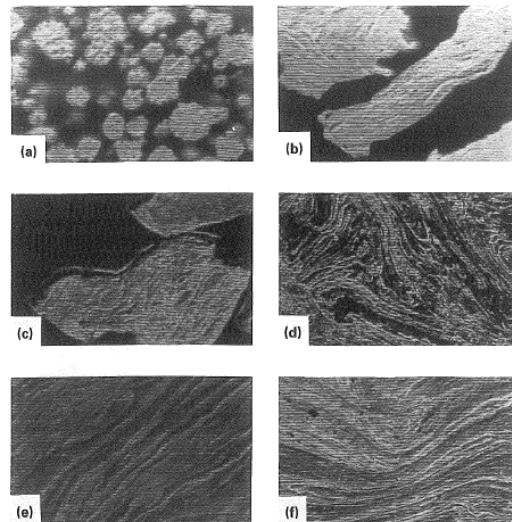


FIGURE I.17 – Coupes de particules de Nickel 123 broyées (a) brutes (b) après 4 h (c) après 8 h. (d) après 16 h (e) après 32 h (f) après 64 h(extrait de [3]).

le décrit la loi d'Hall-Petch. Le broyage cryogénique permet de limiter la recristallisation et permet d'atteindre une taille de grains finale plus petite que celle obtenue par un broyage à température ambiante [103] (FIGURE I.15).

Le broyage permet également de mettre en solution solide les éléments présents dans l'alliage jusqu'à la sursaturation. Suryanarayana explique [4] que les énergies en jeu permettent d'augmenter la solubilité des éléments d'addition dans la matrice. Si l'énergie apportée au système est suffisante, il est possible de réaliser des *mécano-synthèses*, c'est à dire un mélange intime de la matière jusqu'à formation d'un nouveau composé chimique ou d'un matériau amorphe aux hautes températures [92]. L'article *Hallmarks of mechanochemistry* [93], qui présente les mécanismes en détail, la nomme phase 3. La phase 1 correspond à la disparition des composants et la phase 2 correspond à la formation du nanocomposite (illustré en Fig. 27 page 7597 de la revue).

Dans le cas de l'aluminium et de sa propension à s'oxyder facilement, le broyage permet également de briser la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui passive les particules et ralentit le frittage. Le frittage des alliages d'aluminium se fait entre 595 et 525 °C en fonction de la température de fusion réelle du matériau, qui dépend de la composition de l'alliage [3].

**Conclusion de la partie B.1.** Le broyage à haute énergie permet de nanostructurer des poudres métalliques, de mettre en solution solide les éléments d'alliages et d'intégrer de manière homogène des renforts de type céramique lors de l'élaboration de composites particuliers. Il est néanmoins nécessaire de faire attention à la pollution apportée par les outils. Une optimisation du procédé est nécessaire pour atteindre les propriétés souhaitées.

## B.2. Frittage

### a. Mécanismes de frittage

« Le frittage peut être décrit comme passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Au cours de cette transformation, la forme de la pièce est conservée, son volume en général diminue (phénomène de retrait). » [106]. Plusieurs mécanismes de consolidation présentés dans la TABLEAU I.6 entrent en compétition. De manière générale, seuls les transferts volumiques des particules vers les pores permettent la densification du cru (poudre précompactée). Les différentes phases du processus sont schématisées en FIGURE I.18.

Diffusion surfacique	}	Mouvements individuels d'atome
Diffusion volumique via les lacunes		
Diffusion volumique via les espaces interstitiels		
Diffusion aux joints de grains		
Évaporation et recondensation		
Écoulement plastique	}	Mouvements collectifs
Écoulement visqueux		
Glissement des joints de grains		
Rotation des particules		

TABLEAU I.6 – Mécanismes élémentaires de transport de matière pouvant se produire durant le procédé de frittage (extrait de [90]).

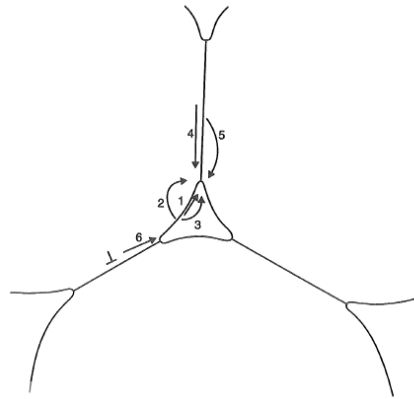
Avant le frittage, une étape de compaction à froid pour former un cru permet de faciliter la manipulation du matériau. Lors de cette étape, on peut distinguer en général trois grandes phases [108] :

1. Un réarrangement des particules, responsable d'environ 10 % de la densification dans le cas de poudres métalliques ;
2. Des déformations élastico-plastiques des particules ;
3. L'écroutissage des particules ou leur fracture.

Cette troisième phase participe à la densification du matériau car les débris qui résultent des fractures peuvent combler les vides existants. Le taux de densification après la précompactation n'est jamais égal au taux maximal théorique. Fritter un cru avec de la porosité ouverte permet aux gaz potentiellement présents de s'échapper, ce qui n'est plus le cas si l'étape de compaction à froid a dissocié les pores (porosité fermée).

Après cette étape de compaction à froid, le processus de frittage a proprement dit peut se décomposer en trois étapes [90] :

1. Les points de contact se soudent pour former des cous de frittage dont la taille augmente de plus en plus rapidement avec le temps. Les particules sont encore dissociées, les pores forment un réseau continu ;
2. Quand le ratio du rayon du cou de frittage sur celui de la particule dépasse une certaine valeur, on considère que le solide est continu. Il en résulte un changement de microstructure. Cette étape est à l'origine de la majorité du retrait ;



(a) Schéma des mécanismes de transport de matière lors d'un frittage en phase solide

Mécanisme	Source	Chemin de diffusion	retrait (Oui/Non)
1	Surface	Surface	Non
2	Surface	Solide	Non
3	Surface	Vapeur	Non
4	Joints de grains	Joints	Oui
5	Joints de grains	Solide	Oui
6	Dislocations	Solide	Oui

(b) Mécanismes de transport de matière lors d'un frittage en phase solide

FIGURE I.18 – La matière se déplace dans les cous de frittage grâce aux diffusions aux joints de grains, à travers le solide et par la phase gazeuse (extrait de [107]).

- Entre 90 et 95 % de la densité théorique, il ne reste plus que les pores fermés, qui prennent progressivement une forme sphérique. La densification peut se poursuivre plus lentement si le gaz peut diffuser dans la matrice.

Dans le cas de poudres broyées, l'élévation de température lors de la mise en forme peut amener à restaurer les dislocations et favoriser la croissance des grains parfois jusqu'à un facteur 3 [105]. Pour limiter cette croissance, certains composés peuvent être ajoutés. Par exemple, l'oxyde de magnésium limite cet effet. La FIGURE I.19 montre que les additifs permettent de conserver la nanostructuration sans empêcher la densification du matériau. Après frittage d'une poudre nanostructurée, les grains ont une taille de quelques centaines de nanomètres [109, 110] et sont donc comparables à ceux issus d'un procédé SPD.

Eldesouky et al. [111] ont montré que le broyage de l'alliage AA2024 permettait d'augmenter sensiblement sa limite d'élasticité pour un processus donné : de 300 à 700 MPa par SPS, de 225 à 590 MPa par presse à chaud. Il a également été mis en avant l'intérêt du procédé SPS, dont les spécificités seront détaillées dans la partie suivante.

Un autre moyen de contrôler la taille des grains est d'optimiser le cycle de chauffage du matériau à fritter. Pour un alliage métallique Fe-Ni il a été montré qu'une rampe élevée lors du frittage par SPS limitait la croissance des grains [112]. Les phénomènes de croissance des



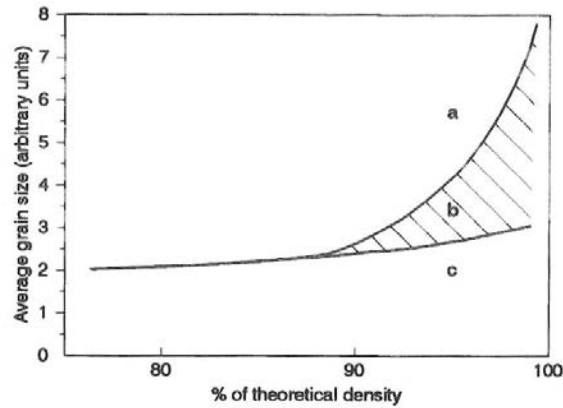


FIGURE I.19 – Dépendance de la taille moyenne des grains sur la densité du fritté (schéma) (a) sans ajout d’inhibiteur à la croissance des grains, (b) avec inhibition partielle, (c) avec une forte inhibition à la croissance des grains (extrait de [90]).

grains dépendant à la fois du temps et de la température ont été analysés pour des matériaux ultra-purs, mais l’influence forte des éléments en solution solide ou des phases secondaires rendent la modélisation bien plus complexe pour un matériau réel comme discuté dans la référence [113].

#### *b. Consolidation par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS)*

La technique de frittage SPS diffère des autres techniques plus conventionnelles par son moyen de chauffe. Le schéma de fonctionnement du dispositif est présenté en FIGURE I.20. De manière classique, les moyens de chauffage se trouvent à l’extérieur de la matrice et apportent la chaleur par conduction. Dans le cas du SPS, un courant de forte intensité traverse la matrice et l’échantillon. La poudre chauffe donc à la fois par effet Joule et par conduction thermique de la matrice (qui chauffe également par effet Joule), ce qui favorise les mécanismes permettant la densification du matériau. En général, le frittage SPS se fait dans une enceinte sous un vide primaire, ou sous une atmosphère contrôlée.

Si la résistance de l’échantillon est plus faible que celle de la matrice, il chauffe principalement par effet Joule ce qui améliore la répartition de la température par rapport aux autres techniques. Un gradient de température subsiste et dépend principalement des caractéristiques suivantes :

- les transferts de chaleur avec l’enceinte et la capacité thermique du système ;
- le temps de montée en température ;
- la pression appliquée ;
- la géométrie et les propriétés électriques du matériau.

Une différence de température induit une différence de microstructure. Pour obtenir un matériau homogène, il faut chercher à limiter au maximum ce gradient. Le frittage SPS nécessite aussi d’appliquer une pression sur l’échantillon par les pistons de manière à maintenir un contact électrique, mais aussi de réarranger et si besoin de désagglomérer des particules. Dans le cas d’un matériau conducteur, les points de contact entre les particules lorsque le taux de porosité est

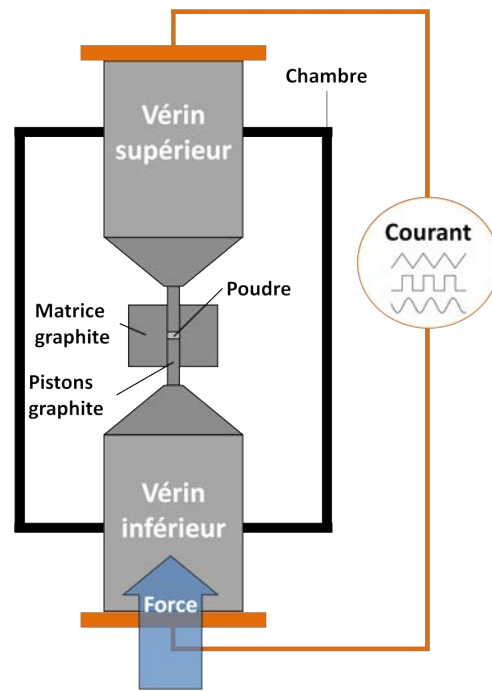


FIGURE I.20 – Représentation schématique d'un appareil de frittage SPS.

élevé augmentent localement la densité de courant. Le matériau peut subir un sur-échauffement local, parfois jusqu'à la température de fusion [114,115].

**Conclusion de la partie B.2.** Après broyage, les matériaux métalliques possèdent des grains de taille nanométrique. Le procédé Spark Plasma Sintering permet d'accélérer le processus grâce à un chauffage direct par effet Joule de l'échantillon. Le cycle thermique nécessaire au frittage la croissance des grains que l'on cherche à limiter. Il est ainsi possible de préserver au mieux la structure fine du matériau et donc d'obtenir des propriétés mécaniques supérieures aux méthodes conventionnelles.

### B.3. MMC élaborés par la métallurgie des poudres

#### a. *Élaboration de composites aluminium/carbure de bore par MdP*

La métallurgie des poudres se présente comme une alternative aux procédés conventionnels d'élaboration des composites décrits en partie c.. Le broyage à haute énergie d'une poudre céramique en présence d'une poudre métallique n'implique pas de problème de mouillabilité et permet d'obtenir une excellente interface renfort/matrice dans le cas du système Al/B<sub>4</sub>C [116]. L'intégration des renforts est homogène (voir FIGURE I.21) pour des quantités inférieures à 7,5 % mass. B<sub>4</sub>C. Lorsque le taux de céramique augmente (ici à 12,5 % mass.) il peut se former des agglomérats néfastes pour les propriétés mécaniques en raison de la porosité qu'ils induisent et de la très faible interface entre les particules individuelles et la matrice. La consolidation de la poudre renforcée et nanostructurée peut être réalisée par presse isostatique à froid (CIP) [2,117]

ou à chaud (HIP) [118, 119], presse à chaud [120], extrusion [121] ou SPS [69, 122].

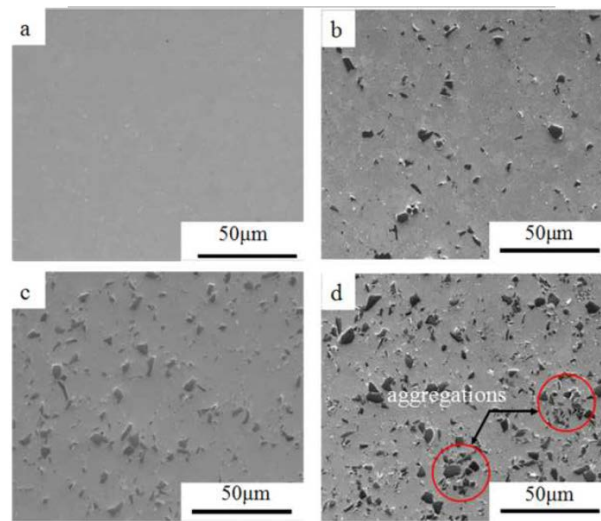


FIGURE I.21 – Micrographies FESEM montrant la répartition des particules dans un composite AA7075-B<sub>4</sub>C pour différentes fractions massiques de renforts : (a) 0 % (b) 2,5 % (c) 7,5 % (d) 12,5 % (extrait de [123]).

Malchere et al. [124] ont obtenu une taille moyenne de microstructure de 5 nanomètres dans une matrice aluminium par broyage à haute énergie. Ils ont également introduit des renforts SiC nanométriques et obtenu une densité relative élevée après consolidation par compaction pseudo-isostatique à 400 °C. La croissance des grains d'aluminium s'est stabilisée à une taille moyenne de 21 nanomètres, ce qui a permis de dépasser 1,1 GPa en contrainte maximale lors de tests de compression.

Un fois la synthèse de MMC maîtrisée, des matériaux composites multicouches peuvent être assemblés pour former des matériaux à gradient de fonction. Par métallurgie des poudres, le cofrittage de plusieurs épaisseurs de matériaux différents n'est pas trivial. Il ressort de la littérature qu'il est difficile de fritter un cru (poudre compactée) sur une céramique déjà frittée, et qu'il est préférable de fritter une poudre non précompactée sur une céramique frittée [125]. Toutefois, la technique la plus utilisée qui semble donner les meilleurs résultats est le co-frittage simultané de deux (ou plus) crus précompactés séparément. La FIGURE I.22 montre une interface propre et continue entre des couches de MMC ayant différents taux de renforts.

#### *b. Influence de la quantité de renforts*

Au-delà de la voie de mise en forme, l'influence de la quantité de renforts sur les propriétés mécaniques est également considérée. Selon le procédé et l'alliage (voir TABLEAU I.7), différents résultats sont reportés en FIGURE I.23 montrant l'évolution de la résistance en flexion.

Pour un alliage AA7075 densifié par PAS (plasma assisted sintering), un maximum de résistance à la flexion en fonction du taux de renforts B<sub>4</sub>C est observé. Pour un aluminium AA1100 fritté sous charge uniaxiale, la résistance à la flexion décroît continûment avec le taux de chargement en B<sub>4</sub>C. Ces différents comportements sont dus à l'augmentation de la porosité et la

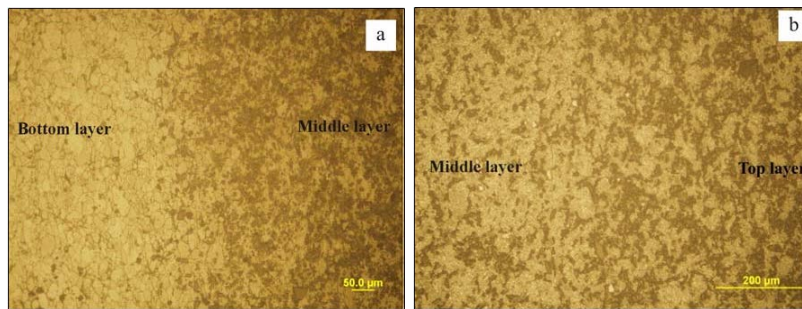


FIGURE I.22 – Interfaces dans un matériau à gradient de fonction  
a) AA7075/composite 10%  $B_4C$ , b) composite 10%  $B_4C$ /composite 20%  $B_4C$ (micrographies optiques, extrait de [126]).

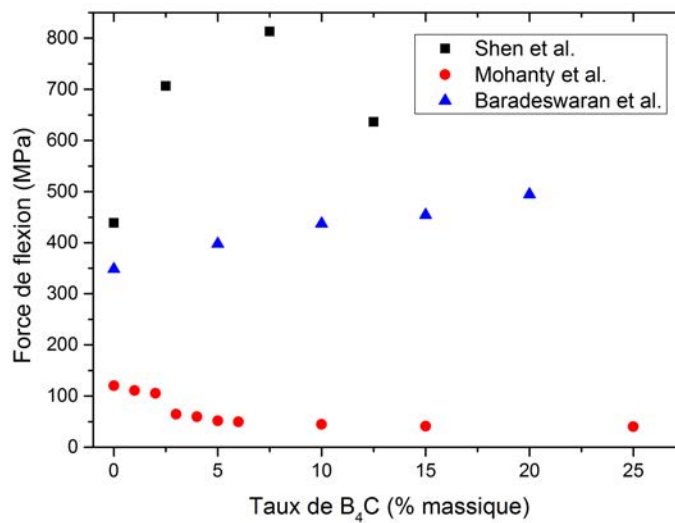


FIGURE I.23 – Variations de la résistance à la flexion moyenne en MPa de composites à matrice aluminium et pour des taux de renforts  $B_4C$  de 0 à 25% (données extraites de [75, 123, 127]).

Auteurs	Alliage	Procédé	Référence
Shen et al.	7075-T6	Broyage et frittage activé par plasma (PAS)	[123]
Mohanty et al.	1100	Broyage et frittage sous charge uniaxiale	[127]
Baradeswaran et al.	7075-T6	Coulée	[75]

TABLEAU I.7 – Matériaux et procédés correspondant aux FIGURES I.23 et I.24

présence d'agglomérats pour un taux de renforts élevé qui compensent l'ajout d'une phase censée renforcer le matériau. Il est également possible d'en déduire que la combinaison des 3 types de renforcement (renforts, alliage et nanostructuration par broyage [123]) permet d'atteindre une résistance mécanique plus élevée que le renforcement par seulement deux moyens (renforts et nanostructuration [127] ou renforts et alliage [75]). En parallèle, la dureté augmente linéairement avec la quantité de renforts céramiques (FIGURE I.24), de même que le module d'élasticité (FIGURE I.25). Pour un alliage nanostructuré et renforcé mécaniquement, la problématique est

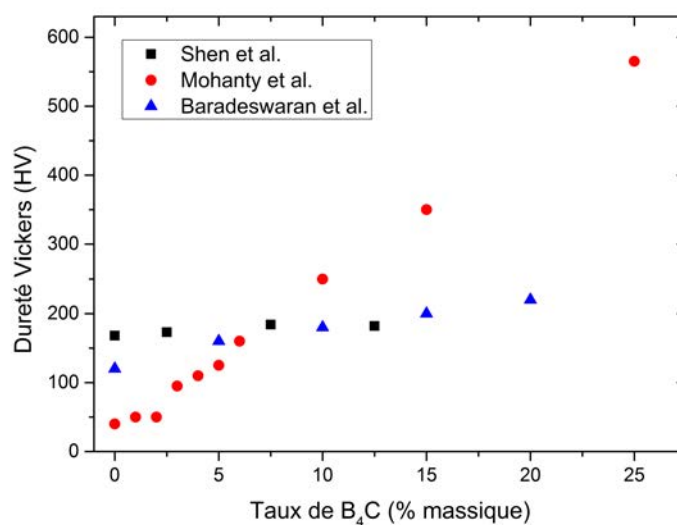


FIGURE I.24 – Variations de la dureté moyenne en HV de composites à matrice aluminium et pour des taux de renforts B<sub>4</sub>C de 0 à 25% (données extraites de [75, 123, 127]).

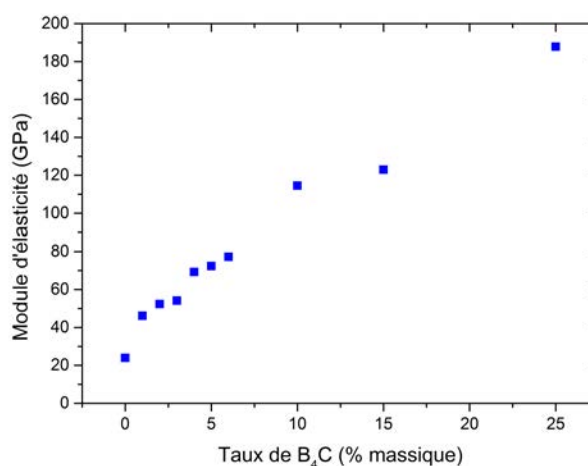


FIGURE I.25 – Variations du module d'Young moyen de composites à matrice métallique AA1100 à renforts B<sub>4</sub>C (0-25% mass.) (extrait de [127]).

l'effet du traitement thermique de durcissement structural sur la croissance des grains de taille submicronique. La partie suivante est consacrée à la littérature sur les composites à matrice alliée et nanostructurée qui permettra d'orienter les choix de cette étude.

### c. Cumul des renforts par MdP

La littérature sur les composites à matrice aluminium et à renfort B<sub>4</sub>C représente une soixantaine d'articles par an depuis 2012<sup>1</sup>. Parmi eux, certains portent sur le cumul des différents types

1. <http://apps.webofknowledge.com> mots clés : composite, aluminum, B<sub>4</sub>C

de renforcement qu'offre la métallurgie de l'aluminium par la voie des poudres. La nanostructuration par le broyage est réalisée à température ambiante ou cryogénique selon les cas, suivie par la mise en forme par frittage, puis parfois d'une extrusion. Comme il a été dit précédemment en partie a., les cycles thermiques qui suivent le broyage doivent être contrôlés minutieusement pour préserver une microstructure submicrométrique.

**Matériaux bruts de procédé** Abdollahi et al. [128] ont eu la même approche qu'Alizadeh [87,88] : ils ont développé un composite à matrice AA2024 avec 5 % mass.  $B_4C$  nanostructuré par broyage, consolidé par pressage à chaud et mis en forme par extrusion. Ils ont observé une prédominance du renforcement par la nanostructuration par rapport à celui de l'ajout des renforts céramiques. La nanostructuration de la matrice simple permet d'augmenter la limite d'élasticité de 206 à 550 MPa et l'ajout de renforts céramique l'augmente davantage jusqu'à 582 MPa. En revanche, la ductilité décroît très fortement, et les matériaux à grains fins ont un comportement élastique fragile.

Également à partir de l'alliage AA2024, Zheng et al. [121] ont introduit plus de 20 % mass. de renforts par broyage. Le composite obtenu après frittage par induction et extrusion présente une limite d'élasticité en compression de 950 MPa. En revanche, la matrice broyée et consolidée seule présente une plus faible résistance mécanique par rapport à Abdollahi et al. [128], mais une ductilité plus importante. La durée du broyage est deux fois moins longue dans le deuxième cas, mais la température d'extrusion est plus faible, à 550 °C contre 750 °C dans le premier. La taille des grains après la consolidation de la matrice seule n'est en revanche pas fournie, et les auteurs ont été dans l'impossibilité de conclure sur les raisons de cette différence de comportement.

**Matériaux avec traitement thermique** Le contrôle de la température est délicat pour les traitements thermiques des alliages des séries 2000, 6000 et 7000 qui nécessitent une mise en solution induisant une restauration et une recristallisation. Oñoro et al. [79] ont réalisé des traitements pour obtenir l'état T6 de deux matrices, des alliages nanostructurés 6061 et 7015 avec 5 % mass. de  $B_4C$ . À l'issue du cycle complet de compaction-extrusion-traitement thermique, les grains ont crû pour atteindre plus de 7  $\mu\text{m}$  pour les deux alliages, avec et sans renforts, soit au moins 10 fois plus que ce que l'on trouve classiquement comme microstructure après broyage et frittage. Les propriétés mécaniques sont directement modifiées par cette croissance, et les composites traités thermiquement ont une résistance mécanique plus faible que celle des mêmes alliages issus de coulée à l'état T6 [7].

Une explication possible avancée par les auteurs est que la présence de dislocations dans un matériau augmente la diffusion des éléments, et donc les phénomènes de précipitation. Ainsi dès 1983, Nieh et Karlak [129] ont conclu que le simple ajout de renforts céramiques entraîne une accélération de la précipitation lors du revenu d'un alliage 6061 après mise en solution ; les dislocations sont introduites par les contraintes générées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la matrice et les renforts. Après la mise en forme d'une poudre broyée, les traitements thermiques conventionnels sont donc difficilement applicables, car le traitement

thermique permettant d'obtenir l'état T6 serait décalé vers des temps plus courts ; il y aurait donc tendance à réaliser un sur-revenu, et donc une diminution des propriétés mécaniques (FIGURE I.3 page 9).

Une équipe de l'université de Wuhan [130] s'est intéressée à l'élaboration d'un composite par Plasma Activated Sintering (PAS), qui aurait l'avantage de nécessiter des temps de frittage très courts (5 minutes), ainsi que des températures plus basses (moins de 550 °C) que par d'autres techniques conventionnelles. Par cette méthode, ils ont réussi à élaborer des matériaux denses, avec une bonne adhésion renforts/matrice jusqu'à un taux de 7,5 % massique. Comme mentionné précédemment, après avoir réalisé un traitement T6 sur la matrice AA7075, le matériau retrouve une certaine plasticité par rapport à des matériaux nanostructurés, avec une limite d'élasticité en compression aux alentours de 500 MPa pour tous les composites (de 0 à 12,5 % mass.), proche du même alliage commercial à l'état T6 sans renforts [7].

Pour autant, les procédés de frittage rapides gardent l'intérêt potentiel de limiter la croissance des grains. Ghasali et al. [131] ont comparé le frittage par micro-ondes et par Spark Plasma Sintering (SPS) d'un aluminium pur AA1056 renforcé par 15 % mass. de renforts B<sub>4</sub>C et 1,5 % mass. Co. Si la première technique ne permet pas d'atteindre la densité totale du composite (< 90 % de la densité théorique) et entraîne une réaction entre la matrice et les renforts, la seconde conduit à un matériau totalement dense, à une température de 500 °C et sans phase secondaire identifiée.

**Matériaux écrouis** Schoenung et al. ont étudié des composites à matrice AA5083 sensible à l'écrouissage [132]. Une poudre composite nanostructurée par cryobroyage (20 % mass. B<sub>4</sub>C) a été produite et mélangée à une poudre commerciale avant la mise en forme. Pour un même procédé de mise en forme (presse isostatique à froid (CIP) puis extrusion à 525 °C), le composite à 5 % mass. de renforts et 20 % mass. de matrice à grains fins (100 à 200 nm) présente une limite d'élasticité en compression de 354 MPa [133], soit presque 3 fois moins qu'un composite à 10 % mass. de renforts et 40 % mass. de matrice à grains fins, dont la limite d'élasticité en compression est de 1065 MPa [117]. Pour ce même dernier mélange de poudre, un procédé de mise en forme par presse à chaud, forgeage puis laminage a conduit à une diminution de la limite d'élasticité aux alentours de 400 MPa [118]. Or, ils ont également montré qu'un traitement de recuit sur le composite densifié par CIP n'avait que très peu d'effets, et qu'il était thermiquement stable. C'est donc la combinaison de la température et de la déformation qui entraîne une restauration de la matrice, la croissance des grains étant quant à elle limitée comme le montrent les mesures de leur taille. Ce procédé a donné lieu à un dépôt de brevet [134]. Il existe deux brevets antérieurs portant respectivement sur la production de poudre métallique nanocristalline par broyage à haute énergie [135] et le frittage rapide de poudres renforcés par des oxydes [136]. Ceci montre l'intérêt de la technique pour obtenir des matériaux à la résistance mécanique supérieure par rapport aux matériaux conventionnels.

**Conclusion de la partie B.3.** L'élaboration de composites à matrice aluminium et à renforts céramiques est possible par la métallurgie des poudres. La nanostructuration par broyage, si elle est suivie d'un cycle de frittage court, permet également de renforcer le matériau pour obtenir une résistance mécanique dépassant tous les alliages dans leurs états conventionnels. Toutefois, le problème de compatibilité entre la nanostructure et le durcissement structural par précipitation des alliages abordé en partie A.4. n'a pas été résolu.



## C. Conclusion

L'aluminium trouve des applications variées du conditionnement alimentaire, à la protection balistique des véhicules militaires. Il se présente comme le métal de structure usuel le plus léger. L'ajout d'éléments d'alliage et les traitements thermo-mécaniques adaptés sont maîtrisés et permettent d'obtenir une haute résistance mécanique pour les applications qui le nécessitent. Le renforcement se fait principalement par la présence d'une solution solide et la précipitation fine et homogène d'une phase secondaire. Pour augmenter les performances mécaniques des alliages traditionnels, la nanostructuration par les procédés SPD apparaît comme une solution efficace, grâce à un l'affinement des grains dans le domaine submicrométrique et aux phénomènes d'écrouissage. Enfin, l'ajout de renforts céramiques très durs permet également d'augmenter la dureté du composite à matrice aluminium.

La métallurgie des poudres semble être le procédé le plus adapté permettant de concilier tous les types de renforcement par broyage. Ce qui semble encore difficile à contrôler et peu étudié jusqu'à ce jour est la compatibilité des propriétés de durcissement structural de certains alliages avec la nanostructuration et la consolidation par frittage de la poudre. Les températures des traitements thermiques après consolidation tendent à restaurer et recristalliser le matériau. Très peu d'articles traitent du durcissement structural lors du frittage d'une poudre broyée et renforcée.

Dans le cadre de notre étude, nous allons élaborer un composite à matrice AA7020, un alliage réputé pour son excellente résistance mécanique et déjà utilisé dans le domaine de la protection balistique. Les renforts particuliers consistent en une céramique,  $B_4C$ , elle aussi intégrée dans les blindages. La nanostructuration et la dispersion des renforts seront réalisées par broyage à haute énergie des mélanges de poudre, et la mise en forme par frittage Spark Plasma Sintering, pour les cycles courts et les températures basses que le procédé permet. La précipitation à l'origine du durcissement structural de cet alliage fera l'objet d'un intérêt particulier.



## Chapitre II

# Métallurgie des poudres appliquée à un alliage Al-Zn-Mg à durcissement structural

### Introduction

Le chapitre bibliographique a permis de mettre en avant les différents types de renforcement d'un matériau métallique : par précipitation, par solution solide, par affinement de la taille des grains et par ajout de renforts céramiques. Il a également été montré l'intérêt que pouvait présenter la métallurgie des poudres, notamment le broyage à haute énergie associé au procédé Spark Plasma Sintering (SPS), pour cumuler tous les bénéfices de ces mécanismes. Les deux premières contributions au renforcement que sont la précipitation et la solution solide sont directement associées à la nuance de l'alliage Al-Zn-Mg à durcissement structural choisie dans cette étude.

Ce second chapitre a pour but d'étudier la consolidation par SPS de l'alliage d'aluminium AA7020 par métallurgie des poudres et de contrôler dans le même temps la précipitation. Les différentes contributions au renforcement seront évaluées à partir de modèles analytiques (modèles d'Orowan, Hall-Petch et de mise en solution solide) afin de valider l'intérêt de la méthode pour l'alliage choisi.

## A. Consolidation de la poudre d'alliage d'aluminium Al-Zn-Mg

### A.1. Poudres alliage d'aluminium commerciales

Au cours des travaux de thèse, deux lots distincts de poudres atomisées d'alliage d'aluminium Al-Zn-Mg, de composition légèrement différentes, provenant de la société TLS Technik Spezialpulver ont été utilisés. Ils seront nommés lots A et B par la suite.

a. *Composition chimique des poudres d'alliage Al-Zn-Mg*

Les compositions chimiques des lots de poudre d'alliage d'aluminium Al-Zn-Mg sont données dans le TABLEAU II.1. Les données transmises par le fournisseur indiquent des compositions théoriquement proches, excepté pour les éléments Cr, Si et Ti. Les analyses quantitatives effectuées dans le cadre de ces travaux de thèse ont été réalisées par microsonde de Castaing (voir annexe B.5.) sur des échantillons frittés. Il apparaît que pour le lot A, le taux de zinc est anormalement haut et celui de magnésium trop bas par rapport aux spécifications présentées dans le TABLEAU I.3 page 13. Pour le lot B, les taux mesurés sont relativement proches de la composition annoncée par le fournisseur.

	en % mass	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	Zr	Ti
lot A	fournisseur	bal.	<b>0,25</b>	0,05	0,13	1,2	0,4	0,16	<b>4,8</b>	0,1	0,07
	mesuré	87,2	<b>0,43</b>	0,08	0,13	1,05	0,59	0,22	<b>9,68</b>	0,11	0,09
lot B	fournisseur	bal.	0,3	0,006	0,12	1,2	0,36	NR	4,72	0,158	0,001
	mesuré	92,4	0,32	0,04	0,13	1,17	0,41	0,16	5,46	0,15	0,004

TABLEAU II.1 – Compositions chimiques des deux lots de l'alliage aluminium Al-Zn-Mg données par le fournisseur TLS Technik Spezialpulver et mesurées par microsonde de Castaing (mesures réalisées par Mme Gendarme à l'Institut Jean Lamour). NR=Non renseigné

Les données présentées TABLEAU II.1 sont confirmées par les mesures réalisées par Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS, mesures réalisées par M. Mangin à l'Institut Jean Lamour, voir Annexe B page 133). La mesure n'est pas quantitative, elle est uniquement comparative entre les lots A et B car l'intensité du signal est proportionnelle à la quantité de l'élément analysé pour une matrice donnée (ici l'aluminium). La FIGURE II.1 représente les résultats de quantification des éléments d'alliage par les deux techniques. Les mesures des deux éléments d'alliage majeurs que sont le zinc et le magnésium sont différentes des données annoncées par le fournisseur. Les autres éléments d'alliage mineurs Mn, Cr, Ti et Cu sont également présents dans des quantités dépassant celles tolérées pour un alliage AA7020.

Les analyses par diffraction des rayons X (FIGURE II.2, méthode décrite en Annexe 2.) montrent, elles aussi, une différence au niveau des phases présentes. Le lot A présente la phase zinc cristallisée dans une proportion importante, tandis que pour le lot B, la phase zinc est à peine détectée, ce qui est en accord avec les analyses chimiques.

La solubilité du zinc dans l'aluminium est seulement de 1 %, mais elle augmente très rapidement avec la température pour dépasser 15 % à 200 ° C [3]. La poudre atomisée est dans un état métastable ce qui peut augmenter la solubilité des éléments d'alliage en solution solide. Mais la fraction massique de zinc dans le lot A est près de 2 fois plus importante que celle dans le lot B et ne peut pas être mise entièrement en solution solide par le procédé d'atomisation.

Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) et spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS) de la poudre brute du lot A sont présentées FIGURE II.3. Le zinc est localisé autour de nombreuses particules d'aluminium sous forme de petits agglomérats. Le

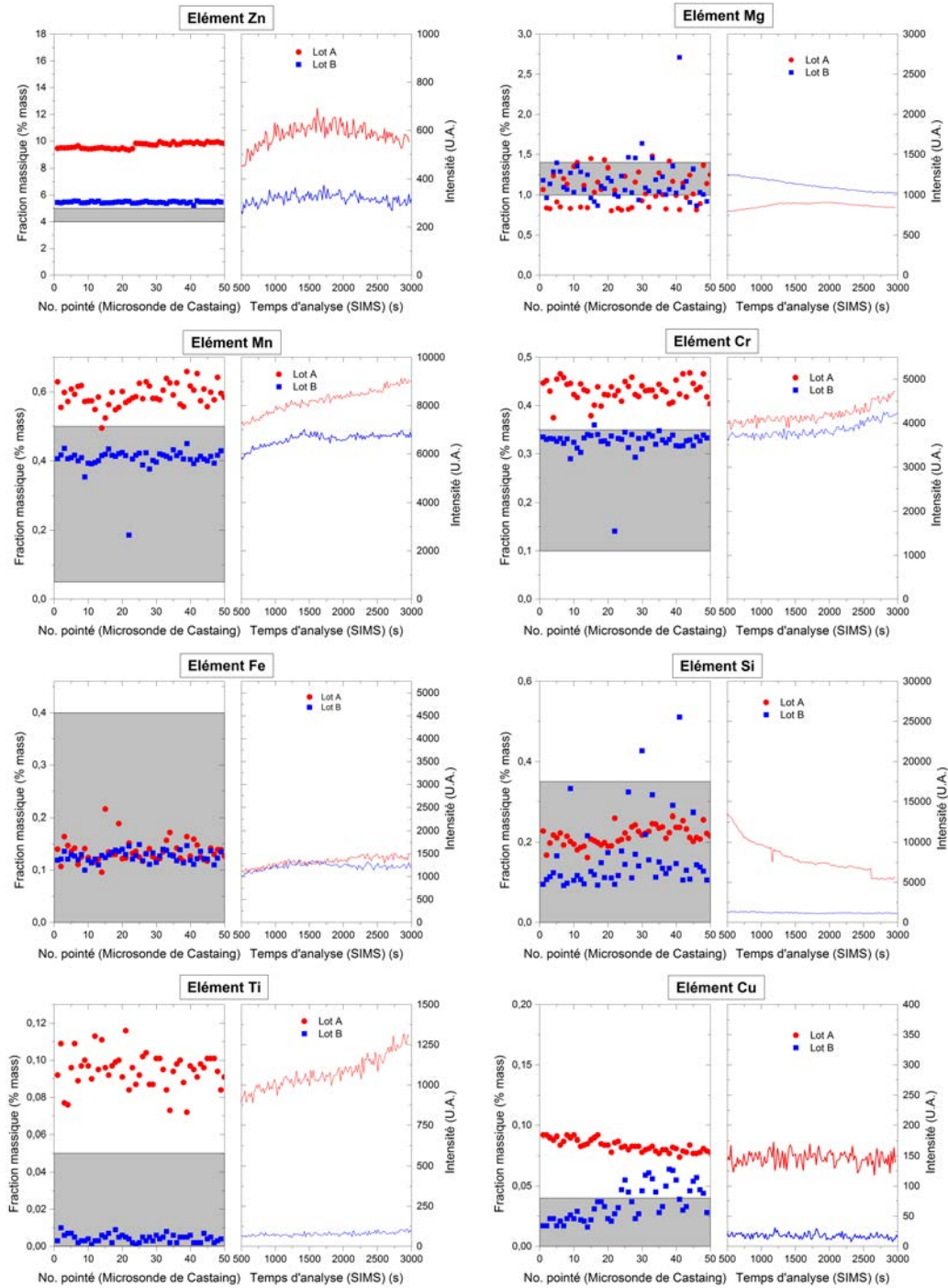


FIGURE II.1 – Quantification des éléments Zn, Mg, Mn,Cr, Fe, Si, Ti et Cu par microsonde de Castaing et SIMS dans les lots A et B. L'intensité du signal des analyses par SIMS est proportionnelle à la quantité de cet élément. La zone grise représente la fraction massique acceptable pour un alliage AA7020.

zinc est partiellement oxydé et très peu allié, contrairement aux éléments Mg et Mn. Les autres éléments sont répartis de la même manière que le manganèse, de manière diffuse. Les joints de grains d'aluminium, indiqués par des flèches blanches, semblent également être riches en zinc dans la particule.

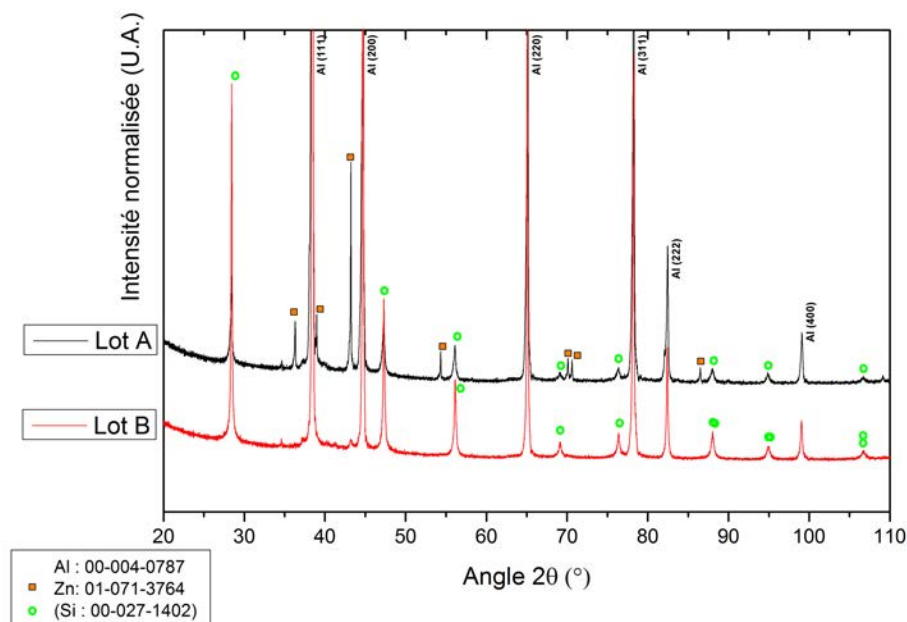


FIGURE II.2 – Diffractogrammes de rayons-X des poudres brutes des lots A et B. De la poudre de Si est utilisée comme référence en  $\theta$  ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm).

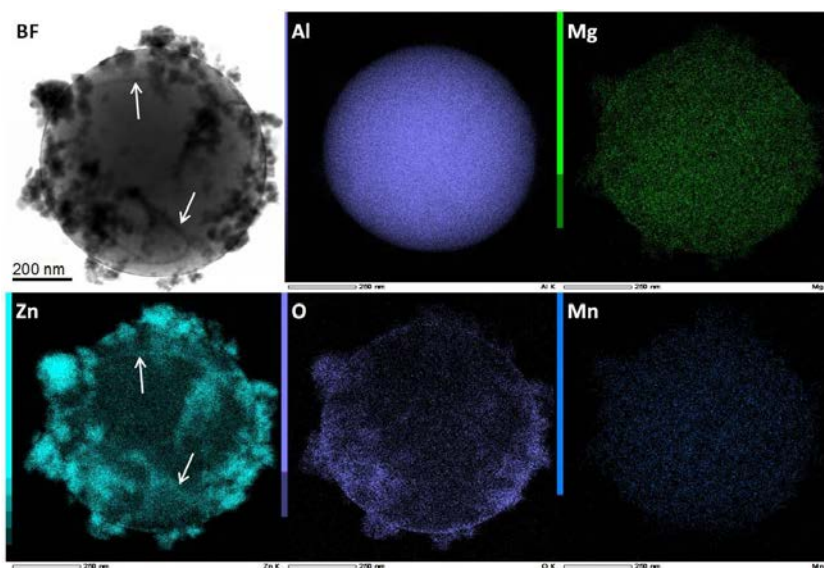


FIGURE II.3 – Cartographie EDS des éléments Al, Mg, Zn, O et Mn à partir d'une image MET en fond clair d'une particule de poudre atomisée provenant du lot A.

### b. Taille des particules

Les poudres ont été tamisées par la société TLS Technik Spezialpulver à moins de  $32\ \mu\text{m}$ . Les résultats des mesures par granulométrie laser (voir Annexe A page 131) reportés FIGURE II.4 présentent également une différence entre les deux lots. La poudre du lot B est environ 4 fois plus fine ( $5,6$  contre  $21,6\ \mu\text{m}$  de taille moyenne) que celle du lot A. Une deuxième population entre  $100$  et  $200$  nanomètres est également détectée dans le lot B.

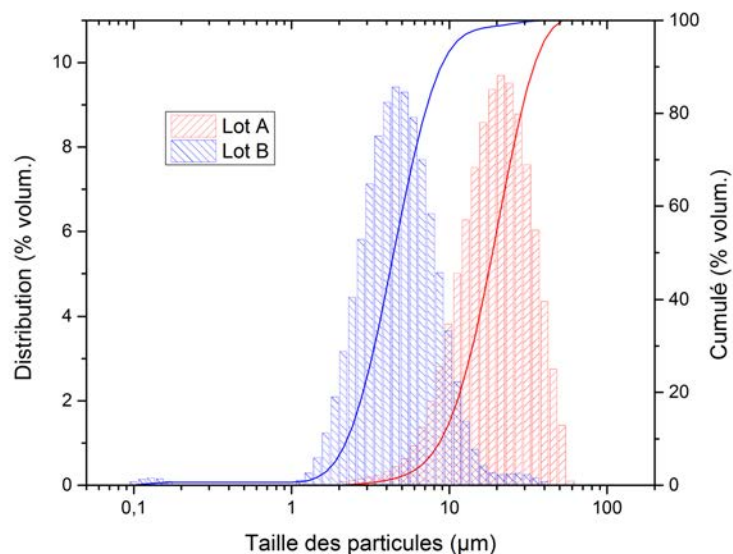


FIGURE II.4 – Distribution granulométrique des poudres d'aluminium.

En conclusion, les deux poudres provenant du même fournisseur et supposées correspondant au même alliage diffèrent au niveau de leur composition, de leur granulométrie et également en ce qui concerne les phases présentes. Dans la partie suivante, l'influence de ces caractéristiques sur la consolidation et la microstructure des matériaux consolidés sera considérée.

### A.2. Conditions de consolidation

La consolidation des poudres a été réalisée à l'aide d'une machine SPS HP D125 de FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Allemagne) illustré en FIGURE II.5, sous vide dynamique, à l'aide d'un outillage en graphite. Une couche de feutrine est ajoutée autour de la matrice afin de limiter les pertes thermiques par rayonnement.



FIGURE II.5 – Dispositif de frittage SPS HP D125 (FCT Systeme GmbH).

Afin d'obtenir des matériaux totalement denses et présentant une microstructure homogène, le cycle de frittage pour la poudre brute du lot A a été réalisé à 450 °C sans maintien à cette température et sous une charge de 80 MPa. La poudre du lot B a été consolidée à 500 °C sans

maintien à cette température et sous une charge de 80 MPa. La vitesse de chauffage est imposée à 50 ° C/min.

## B. Influence des propriétés de la poudre initiale sur la microstructure du matériau consolidé

### B.1. Microstructure des poudres brutes consolidées

Les deux lots A et B de poudre d'alliage d'aluminium Al-Zn-Mg ont été consolidés à 500 ° C sous 80 MPa. Les deux matériaux ainsi obtenus sont denses. Leurs Diffractogrammes de rayons-X sont présentés en FIGURE II.6. Ils révèlent la présence de la phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>. Les pics de diffraction correspondant à la phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> sont plus intenses pour le lot A que pour le lot B. Les pics de zinc qu'il était possible d'observer dans la poudre brute du lot A ont disparu. Les pics de diffraction de l'aluminium sont plus étroits après consolidation qu'avant (TABLEAU II.2). Ils sont également décalés vers les petits angles pour le lot B par rapport au lot A.

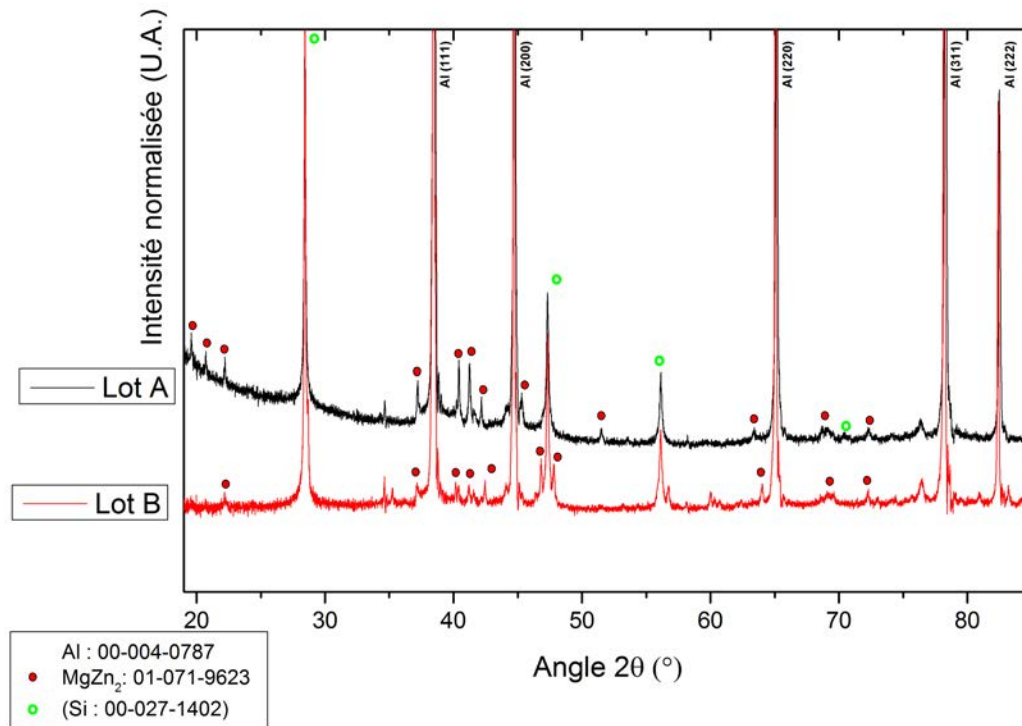


FIGURE II.6 – Diffractogrammes de rayons-X des lots A et B bruts consolidés.  
De la poudre de Si est utilisée comme référence en  $\theta$  ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm).

La différence d'intensité des pics de diffraction laisse supposer que la phase  $\eta$  est présente en quantité plus importante dans le lot A que dans le lot B. Le zinc présent dans le lot A a pu soit réagir avec le magnésium pour former la phase  $\eta$ , soit être mis en solution solide après un traitement thermique à haute température. La largeur à mi-hauteur (LMH) des pics de diffraction donne des informations sur la taille moyenne des grains cristallographiques (la méthode est expliquée en annexe B.2.). Plus le pic est étroit, donc la largeur à mi-hauteur faible,



	LMH ( $2\theta$ °)	Obs. Max ( $2\theta$ °)	Paramètre de maille $a$ (Å)
Poudre brute lot A	0,09	38,49	4,048
Poudre brute lot B	0,09	38,46	4,051
Brut fritté lot A	0,08	38,49	4,048
Brut fritté lot B	0,06	38,45	4,052

TABLEAU II.2 – Largeur à mi-hauteur, position du maximum et paramètre de maille de la phase Al obtenus à partir du pic  $[111]_{\text{Al}}$  des diffractogrammes FIGURE II.2 et FIGURE II.6.

plus le matériau est composé de grains de taille importante. Il y a donc croissance des grains d'aluminium durant la consolidation.

Le décalage du pic  $[111]_{\text{Al}}$  par rapport aux fiches de la base de donnée est mesuré grâce à la référence en silicium. Le paramètre de maille  $a$  de l'aluminium est ensuite évalué à l'aide du logiciel EVA développé par Brucker (TABLEAU II.2). Murray a rassemblé des données de la littérature sur le changement de paramètre de maille de l'aluminium contenant en solution solide du magnésium [137] et du zinc [138] (FIGURE II.7). Le rayon atomique de Mg, beaucoup plus grand que celui de Al tend à augmenter le paramètre de maille, au contraire de celui de Zn, plus petit. À température ambiante, la loi de Vegard linéaire est respectée [92].

Entre les deux lots de poudre, le lot A contient plus de zinc et moins de magnésium que le lot B. Considérons que la poudre atomisée est dans un état métastable avec sursaturation en zinc : le paramètre de maille de la poudre du lot A doit alors être plus petit que celui du lot B, ce qui est vérifié. Après consolidation, la phase  $\eta\text{-MgZn}_2$  a précipité. La stœchiométrie de cette phase  $\eta\text{-MgZn}_2$  indique, d'après la FIGURE II.7, une diminution du paramètre de maille de l'ordre de  $(-4 + 2 \times 0,8) \cdot 10^{-4} = -3,4 \cdot 10^{-4}$  nm par ensemble  $\text{MgZn}_2$ . Or après consolidation, les paramètres de maille de l'aluminium ont augmenté pour les deux lots. Deux mécanismes sont donc à considérer :

- la précipitation d'autres éléments tendant à diminuer le paramètre de maille  $a$  ;
- la mise en solution solide du zinc cristallisé durant la consolidation conduisant à un niveau de sursaturation supérieur à celui dans la poudre.

La présence de la phase  $\eta$  est confirmée par des observations de la microstructure par MEB (voir Annexe B page 133). La FIGURE II.8 présente les micrographies des matériaux en contraste de composition chimique (électrons rétrodiffusés) sur lesquels la quantité de précipités gris clairs apparaît nettement plus importante pour le lot A.

Pour les deux lots de poudre, la fraction massique de précipités est déterminée par une méthode décrite par l'ASM [139] et la taille moyenne des précipités par la méthode de Saltykov [140]. Ces mesures ont été réalisées à partir de micrographies MEB en contraste chimique.

Le matériau issu du lot A brut consolidé présente 2,9 % mass. de précipités de taille moyenne  $66 \pm 53$  nm. Le matériau issu du lot B brut consolidé présente lui 1,1 % mass. de précipités de taille moyenne  $57 \pm 39$  nm. L'écart type important pour la taille des précipités peut provenir de l'hypothèse de sphéricité utilisée dans la méthode de Saltykov qui implique une distribution symétrique des tailles des sections interceptées.

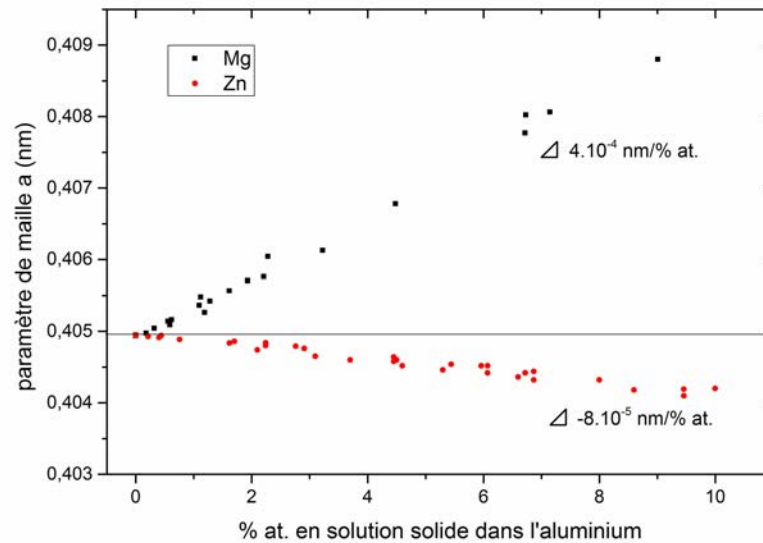


FIGURE II.7 – Évolution du paramètre de maille de la phase Al en fonction du taux de Mg et de Zn en solution solide à température ambiante, d'après la compilation de Murray [137, 138].

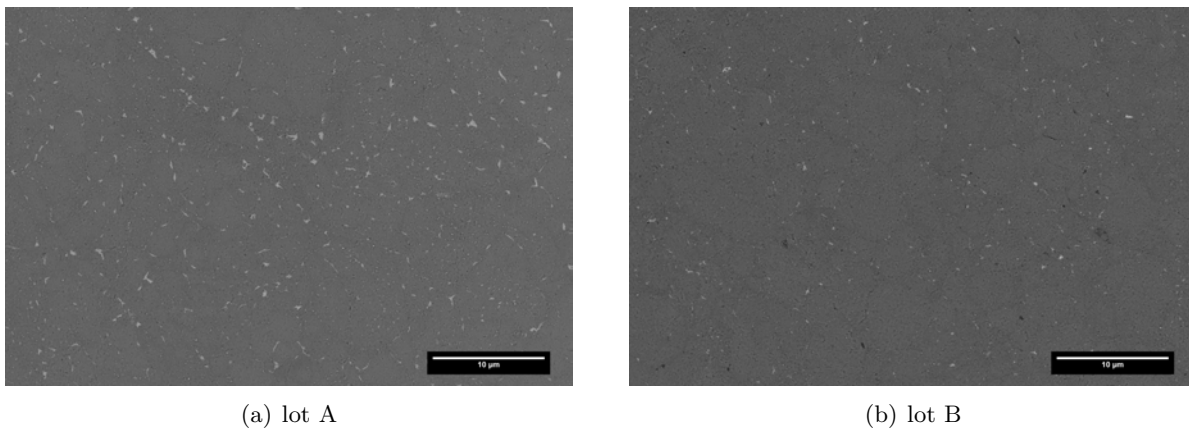


FIGURE II.8 – Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des poudres brutes d'alliage Al-Zn-Mg consolidées.

Les grains d'aluminium ont été révélés par attaque chimique avec la solution de Keller [3] et leur taille moyenne déterminée par la méthode des interceptions linéaires selon la norme ASTM E112-12 [141]. Les lots A et B bruts consolidés présentent respectivement une taille de grain moyenne de  $2,06 \pm 0,52 \mu\text{m}$  et  $3,20 \pm 0,9 \mu\text{m}$ . Ces résultats sont cohérents avec les observations faites à partir de la largeur à mi-hauteur du pic  $[111]_{\text{Al}}$  (TABLEAU II.2). La même approche sur des particules de poudre du lot A brute donne une taille de grains moyenne de  $1,50 \pm 0,12 \mu\text{m}$ , soit une croissance des grains de l'ordre de 30 % lors du cycle de frittage.

### B.2. Microstructure du matériau consolidé issu de la poudre du lot A

Le matériau consolidé issu de la poudre du lot A a été caractérisé par MET et par MEB après découpe par FIB (Focused Ion Beam) permettant d'obtenir une surface extrêmement propre et exempte d'oxyde, car découpée sous vide. Des analyses par spectrométrie X (EDS) ponctuelles ont été réalisées pour identifier les phases présentes (description de la technique en Annexe B), sur les précipités fins et les joints de grains (FIGURE II.9). Elles ont révélé :

- des précipités  $MgZn_2$  à l'intérieur des grains de la matrice (points 12, 17, 18, 21-25, 28-30, 33-36) ;
- une phase Al-Fe-Mn-Si(-Cr) située aux joints de grains d'aluminium (points 3, 11, 37-38, 41-45) et qui peut aussi se trouver à l'intérieur des grains (points 2, 17, 23, 29-32, 34, 36) ;
- une couche d'oxyde de magnésium de composition probable  $MgO$  aux joints de particules (point 14) ;
- une particule de silicium formant probablement  $SiO_2$  et  $Mg_2Si$  (points 5 et 16).

Les quantifications précises des analyses sont rassemblées en Annexe D.1 dans le TABLEAU D.1 page 146.

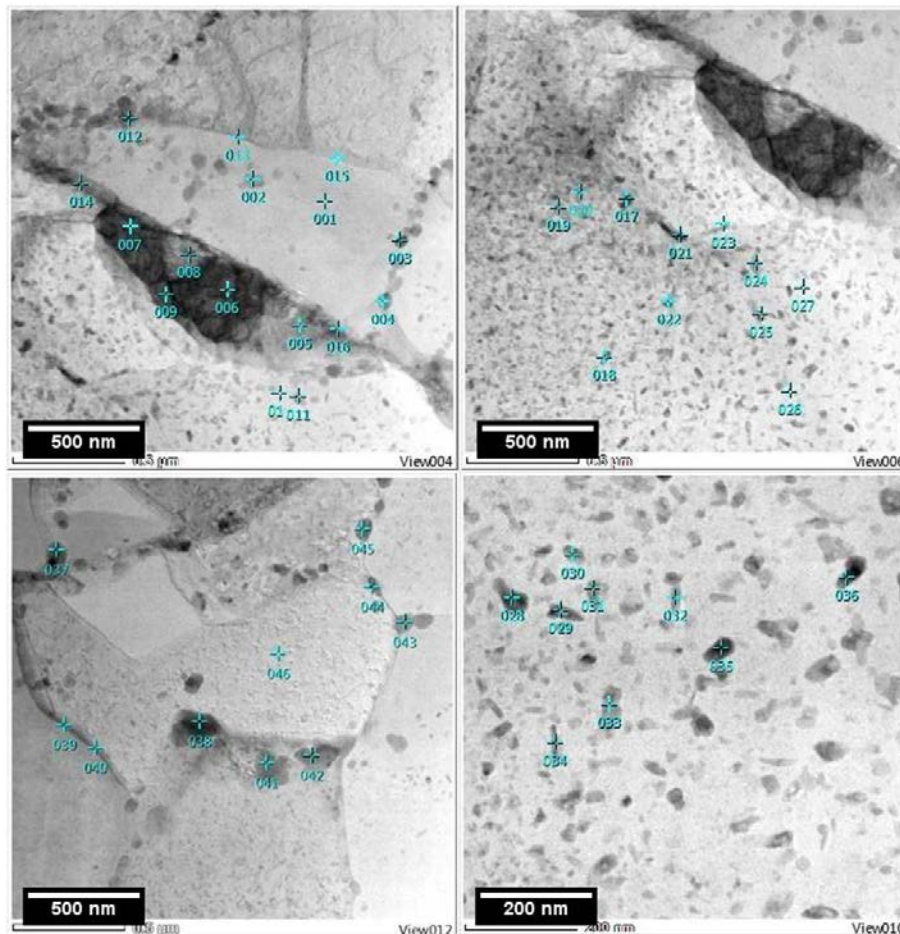


FIGURE II.9 – Micrographies MET en fond clair du lot A brut consolidé avec indication des pointés EDS. Les analyses quantitatives des éléments sont reportées en Annexe D (barre d'échelle : 500 nm).

Les images MET ne révèlent aucune dislocation aux joints de grains ou autour des précipités. La poudre étant mise sous charge, elle subit localement de fortes déformations, mais le traitement de frittage à haute température tend à restaurer le matériau. Une fois l'aluminium densifié, la charge appliquée de 80 MPa se situe sous la limite d'élasticité du matériau. Le relâchement se situe donc dans la zone élastique de l'alliage et il n'y a que peu de dislocations résiduelles.

La FIGURE II.10 montre des particules de poudre frittées, entourées par une couche d'oxyde de magnésium MgO (FIGURE II.11) formée en surface des particules. Deux familles de précipités sont également observées :

- des précipités gris clairs correspondant à la phase  $\text{MgZn}_2$  ;
- des précipités gris à base Al-Fe-Mn-Si et présentant une taille de plusieurs centaines à quelques dizaines de nanomètres (FIGURE II.12).

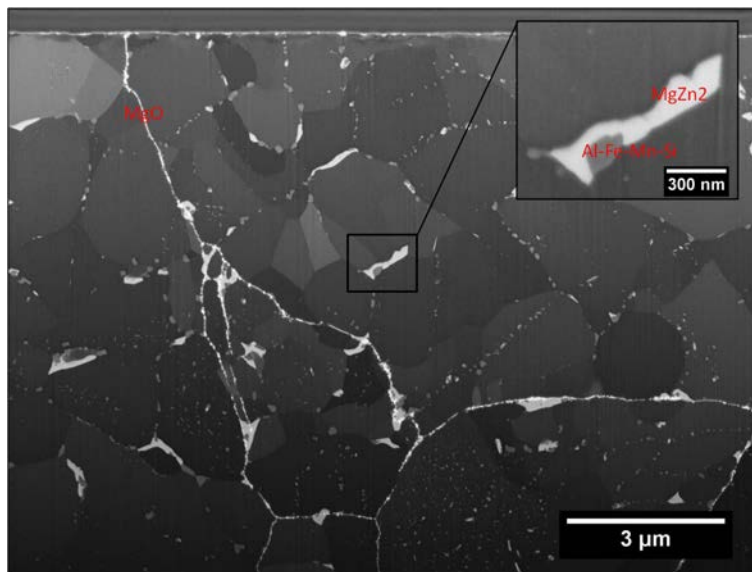


FIGURE II.10 – Micrographie MEB en électrons secondaires du lot A brut consolidé après découpe par FIB.

Certaines phases base Al-Fe-Mn-Si-Cr présentent des pics de diffraction confondus avec ceux d'autres phases. Par exemple, les deux pics majeurs de la phase  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,5}$  (fiche JCPDS 00-045-1205) se situent à  $2\theta = 44,76^\circ$  et  $2\theta = 82,54^\circ$ , soit respectivement au niveau des pics  $[200]_{\text{Al}}$  et  $[222]_{\text{Al}}$  pour  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154 \text{ nm}$ . De même pour la phase  $\text{AlFe}_3$  (fiche JCPDS 00-045-1203), le pic principal coïncide avec le pic  $[200]_{\text{Al}}$ . Les deux pics principaux de la phase  $\text{Al}_{0,89}\text{Mn}_{1,11}$  (fiche JCPDS 03-065-5658) sont très proches des pics (201) et (104) de la phase  $\text{MgZn}_2$ . Ceci peut expliquer pourquoi ces phases n'ont pas été identifiées lors des analyses par diffraction des rayons-X.

### B.3. Interprétations

Les alliages Al-Zn-Mg composés d'une dizaine d'éléments sont réputés pour leur « séquence de décomposition de la solution solide très complexe » [30]. Dans le cadre de ces travaux, le



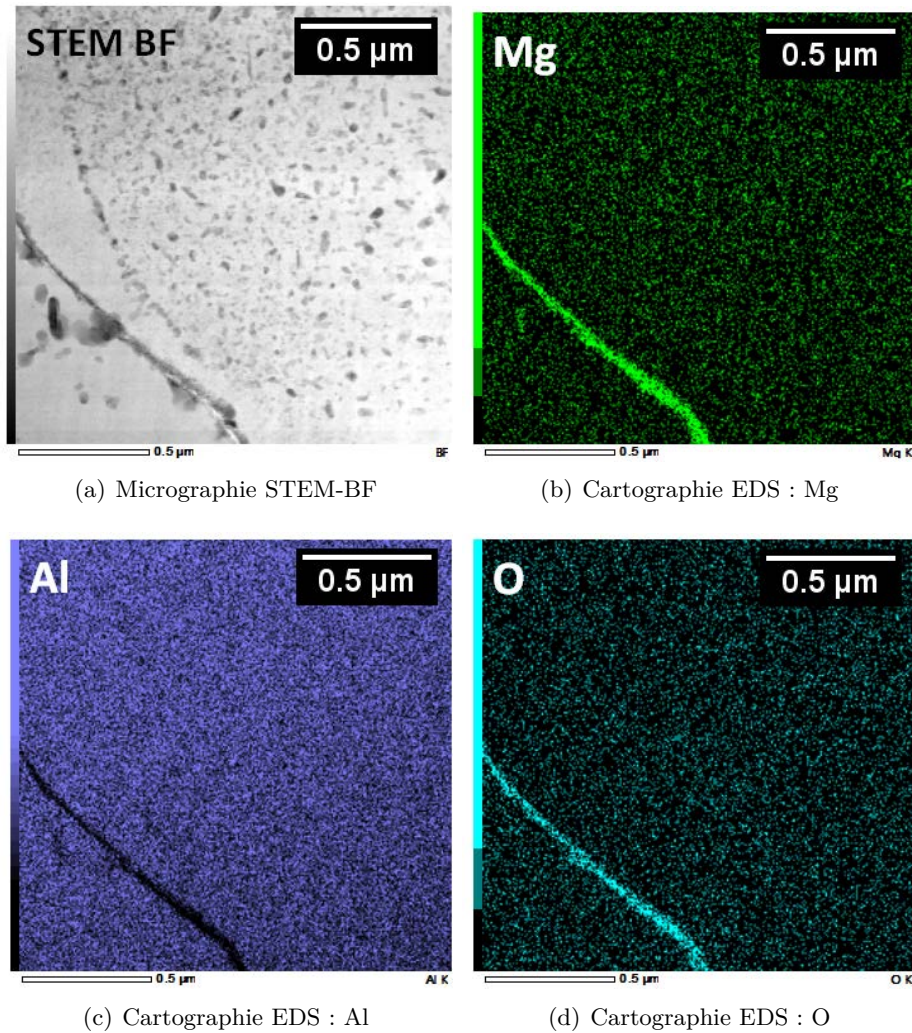


FIGURE II.11 – Cartographie EDS des éléments (b) Mg, (c) Al et (d) O à partir d'une image MET en fond clair du lot A brut consolidé (a).

matériau subit des traitements thermiques très courts lors de l'atomisation et du frittage, plaçant les réactions de précipitation hors équilibre.

La couche d'oxyde MgO détectée précédemment provient probablement d'une exposition à l'oxygène de la poudre de départ au cours de l'une des étapes d'élaboration. La phase Al-Fe-Mn-Si(-Cr) est présente dans la référence AA7020-T651. Sa composition exacte est difficile à évaluer en raison d'une forte solubilité de chaque élément dans les phases possibles que sont  $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_5\text{FeSi}$ ,  $\text{AlCrMgMn}$  et  $\text{Al}_7\text{Cr}$  [41, 142]. La modélisation numérique de l'alliage AA7020 à l'état d'équilibre [41] montre que la phase  $\text{Al}_6\text{Mn}$  peut contenir jusqu'à 12 % mass. de fer ou que  $\text{AlFeMnSi}$  peut contenir du chrome jusqu'à 5 % mass.. Toutes ces phases peuvent exister à une température inférieure à 500 °C, soit la température de frittage; elles sont présentes dans les séries des alliages d'aluminium 1xxx et 3xxx [142], mais n'induisent pas de durcissement structural.

La particule de silicium observée en FIGURE II.9 a probablement réagi avec l'oxygène et le magnésium pour former localement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

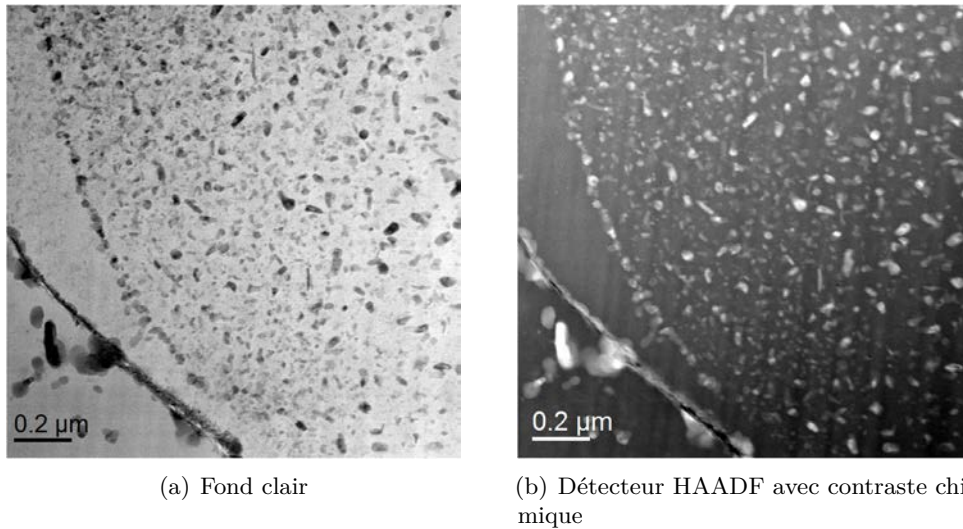
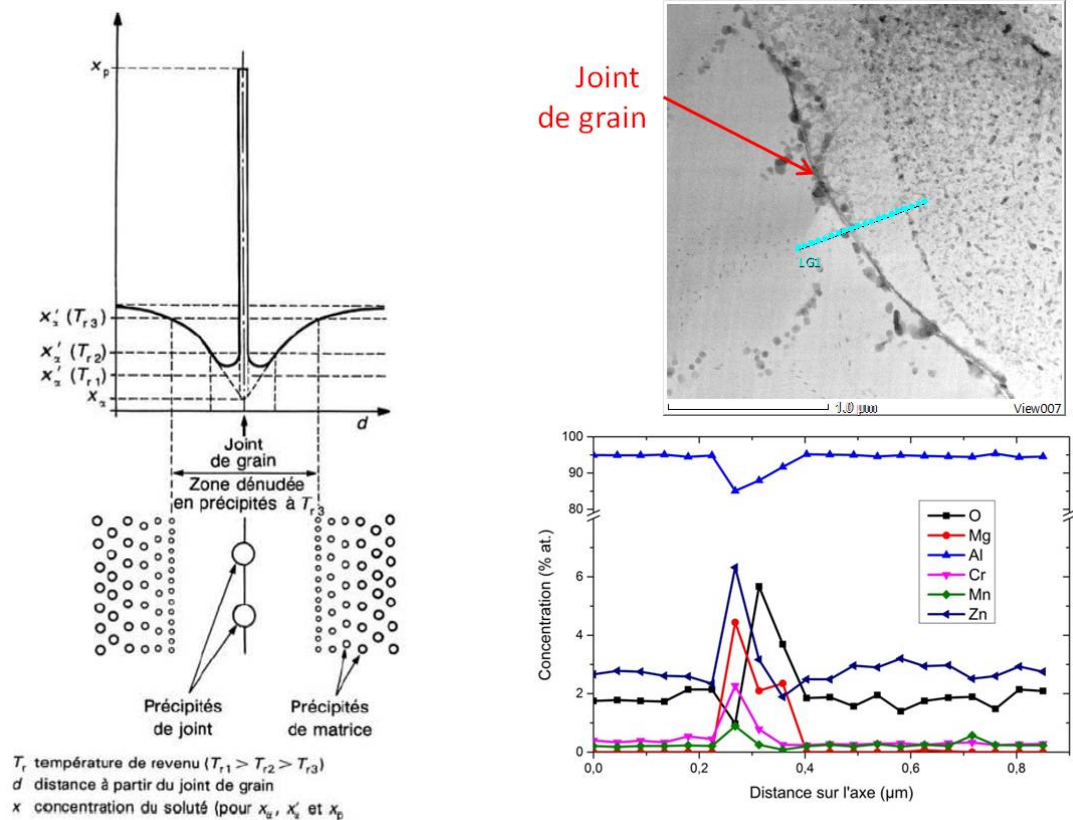


FIGURE II.12 – Micrographies MET du lot A brut consolidé.

En ce qui concerne la phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>, des précipités grossiers croissent aux joints de grains qui favorisent la diffusion des éléments [30] ; les joints de grains agissent comme des puits pour les éléments d'alliage (FIGURE II.13). Les éléments en solution solide sont drainés et les précipités ont une croissance plus rapide que dans le reste du matériau. Certaines zones se retrouvent ainsi appauvries et dénuées de précipités. L'analyse chimique (EDS/MET) par pointés le long d'une ligne traversant un joint de grain met en avant les concentrations en éléments d'alliage plus élevées au niveau du joint que dans les grains.

Il se forme également des précipités plus fins à l'intérieur de certains grains. Ces grains peuvent être plus riches en zinc que le reste de la matrice. La poudre initiale n'étant pas homogène (cf. partie A.1.), le cycle thermique permet au zinc de migrer des zones riches vers les zones plus pauvres via les joints de grain. Un grain présentant des précipités  $\eta$  doit correspondre à une zone initialement riche en zinc.

Un même cycle de frittage a permis de consolider deux poudres aux compositions et granulométries différentes. Le changement de composition entre les lots A et B influe sur la séquence de précipitation de la phase durcissante  $\eta$  que l'on trouve sous forme de précipités grossiers aux joints de grains et sous forme de précipités fins à l'intérieur de ceux-ci. Le nombre d'éléments d'alliage rend la détermination des autres phases secondaires difficile par les techniques d'analyses conventionnelles. L'extraction de ces précipités serait nécessaire pour les caractériser de manière complète [143, 144].



(a) Création de zones dénudées en précipités par appauvrissement en soluté aux joints de grains (ou à toutes autres interfaces incohérentes) en présence d'un précipité d'équilibre (extrait de [30]).

(b) Analyses EDS en pointés le long d'une ligne traversant un joint de grain, image MET en fond clair. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

FIGURE II.13 – Schéma et analyse d'une zone sans précipité (Precipitate Free Zone).

## C. Effets de la microstructure de l'alliage Al-Zn-Mg consolidé sur ses propriétés mécaniques

Cette partie s'attache à déterminer les conséquences des différences microstructurales sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés issus des lots A et B. Les méthodes de caractérisation mécanique sont détaillées en Annexe C.

### C.1. Caractérisations mécaniques

Les courbes issues des essais de compression quasistatique sur les échantillons frittés bruts des lots A et B sont présentées en FIGURE II.14. Les résultats sont comparés à un aluminium commercial AA7020-T651. La limite d'élasticité du lot B (251 MPa) est inférieure à celle du lot A (288 MPa) et à celle de la référence (370 MPa). Les taux d'écrouissage évoluent dans l'autre sens, soit 70 MPa pour le lot A et 90 MPa pour le lot B en régime linéaire, alors qu'il est d'environ 45 MPa pour la référence.

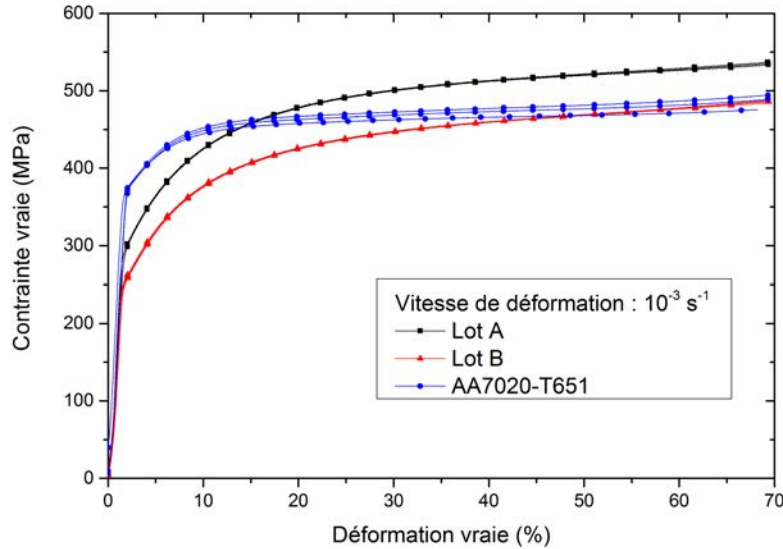


FIGURE II.14 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression quasistatique à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  des échantillons frittés bruts et de la référence AA7020-T651.

L'application visée étant la balistique, les matériaux élaborés ont été caractérisés en compression à des vitesses de déformation élevées, en condition dynamique. Le déroulement de ces essais est développé en Annexe 3. Les courbes issues des essais de compression dynamique sur les échantillons frittés bruts des lots A et B sont présentées en FIGURE II.15 et également comparées à la référence AA7020-T651. Les deux échantillons frittés sont caractérisés par une limite élastique dynamique similaire (325 MPa) mais plus faible que celle de la référence (385 MPa). La pente de l'écroutissage en condition dynamique des matériaux issus de la métallurgie des poudres est plus importante que celle de la référence. En revanche, l'écoulement plastique à 20 % donne le matériau consolidé issu du lot B équivalent (488 MPa) et celui issu du lot A supérieur (537 MPa) à l'alliage commercial (488 MPa). Les niveaux de contrainte sont globalement plus élevés en condition dynamique par rapport aux tests en condition quasistatique pour un même matériau. Cette augmentation des niveaux de contrainte de l'alliage en condition dynamique trouve son origine dans la sensibilité positive de l'aluminium à la vitesse de déformation [145, 146].

Les modules d'Young et de cisaillement sont présentés dans le TABLEAU II.3. Ils sont assez proches pour les deux matériaux frittés et la référence ( $\approx 72$  et  $27 \text{ GPa}$  respectivement). En revanche, la dureté varie de manière importante; la dureté du lot A brut fritté est proche de celle de la référence à  $124 \text{ HV}_5$ , alors que le lot B brut fritté a une dureté Vickers de seulement  $92 \text{ HV}_5$  (TABLEAU II.3).

La phase  $\eta$  est responsable d'un durcissement structural, la quantité présente dans le matériau influe fortement sur les propriétés mécaniques. En effet, des mesures de micro-dureté effectuées sur un matériau inhomogène (FIGURE II.16) mettent en évidence qu'une indentation réalisée sur une zone sombre pauvre en précipités présente une dureté plus faible de près de 15 %, en comparaison à une zone claire à forte densité de précipités.



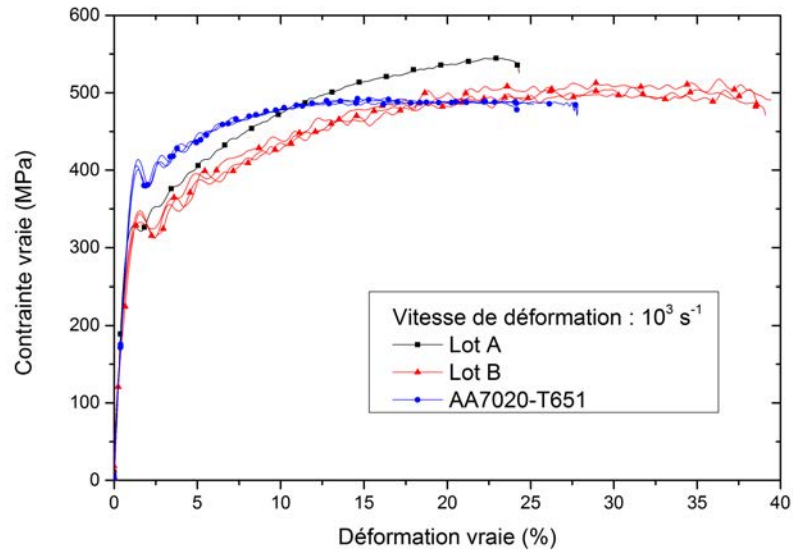
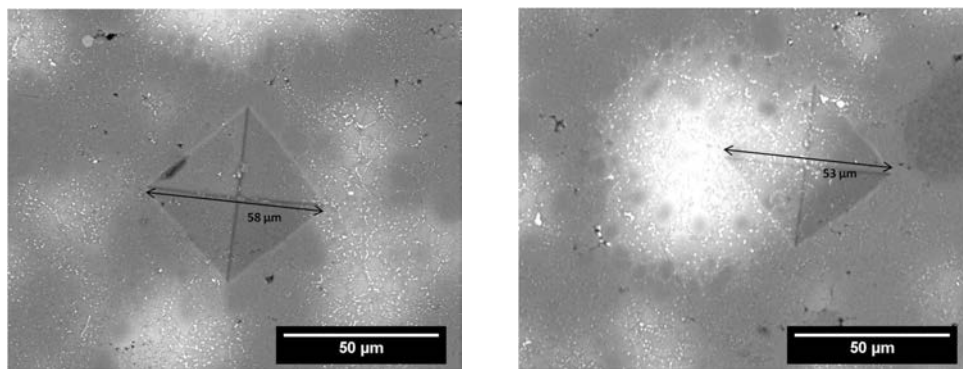


FIGURE II.15 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression dynamique à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  des échantillons frittés bruts et de la référence AA7020-T651.

		lot A	lot B	référence
$Re_{0,2\%}$	limite d'élasticité (MPa)	251	288	370
E	module d'Young (GPa)	70,5	72,5	73,8
G	module de cisaillement (GPa)	26,2	27,1	27,7
$\nu$	coefficient de Poisson	0,35	0,33	0,33
HV <sub>5</sub>	dureté Vickers	$124 \pm 1$	$92 \pm 1$	$129 \pm 3$

TABLEAU II.3 – Propriétés mécaniques des lots A et B bruts frittés et d'une référence AA7020-T651.



(a) Indentation : 112 HV<sub>0,2</sub>

(b) Indentation : 131 HV<sub>0,2</sub>

FIGURE II.16 – Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de deux micro-indentations sur le même matériau sur des zones contenant différentes quantités de précipités.

La différence entre les lots A et B en termes de limite d'élasticité et dureté peut alors s'expliquer par la différence de fraction volumique de précipités  $\eta$  observée au chapitre B.1.. Le

lot A contient 2,9 % mass.  $\eta$  contre seulement 1,1 % mass.  $\eta$  dans le lot B consolidé. Le taux important de zinc dans le lot A semble favoriser la précipitation de la phase  $\eta$ .

La partie suivante s'intéresse à déterminer plus en détail les différents mécanismes responsables des différences de propriétés mécaniques entre les deux lots.

## C.2. Quantification des renforcements

### a. Modèles

De manière générale, tous les défauts cristallins constituent un obstacle plus ou moins important à la propagation des dislocations [30, 147]. L'énergie supplémentaire à fournir pour franchir ces barrières explique le renforcement mécanique macroscopique. Ces défauts peuvent être les joints de grains, les précipités ou inclusions et les éléments d'alliage. Afin de déterminer les contributions des différents types de renforcement, plusieurs modèles ont été développés dans la littérature [148].

La relation d'Hall-Petch déjà décrite chapitre A.2.a. prend en compte la taille des grains  $D$  du matériau. Les joints de grains agissant comme des barrières pour les dislocations [45], en diminuant la taille des grains, la fraction volumique de joints de grain augmente, et donc la fraction volumique d'obstacles à la propagation des dislocations. Le renforcement du matériau est évalué grâce à la relation

$$\sigma_{\text{HP}} = \sigma_0 + \frac{k_{\text{HP}}}{\sqrt{D}} \quad (\text{II.1})$$

avec :

- $\sigma_{\text{HP}}$  la limite d'élasticité corrigée du matériau ;
- $\sigma_0$  la contrainte nécessaire au mouvement d'une dislocation dans un cristal parfait [47] ;
- $k_{\text{HP}} = 0,12 \text{ MPam}^{1/2}$  la constante d'Hall-Petch pour l'aluminium [149].

Le renforcement dit d'Orowan tient compte de la résistance qu'opposent les précipités à la propagation des dislocations. Si elles ne peuvent pas cisailer un précipité incohérent, les dislocations le contournent formant ainsi des boucles de dislocations [150]. Ce mécanisme requiert plus d'énergie qu'en l'absence de précipité, ce qui tend à renforcer le matériau. Le gain ( $\Delta\sigma_{Or}$ ) en limite d'élasticité est évalué selon la relation [151]

$$\Delta\sigma_{Or} = \frac{0.4 \cdot M G b}{\pi \bar{\lambda} \sqrt{1 - \nu}} \ln \left( \frac{\bar{d}}{b} \right) \quad (\text{II.2})$$

avec :

- $M = 3,06$  le facteur de Taylor pour l'aluminium [151] ;
- $G$  le module de cisaillement ;
- $\nu$  le coefficient de Poisson ;
- $b = 0,286 \text{ nm}$  le vecteur de Burger pour l'aluminium [151] ;
- $\bar{d}$  le diamètre équivalent (en nm) ;
- $\bar{\lambda}$  la distance interparticulaire moyenne (en nm).

Les paramètres  $\bar{d}$  et  $\bar{\lambda}$  sont déterminés en fonction du diamètre moyen  $d$  et de la fraction volumique  $f$  des précipités selon :

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{2}{3}}d \quad (\text{II.3})$$

$$\bar{\lambda} = \bar{d} \left( \sqrt{\frac{\pi}{4f}} - 1 \right) \quad (\text{II.4})$$

L'équation II.2 montre également qu'à fraction volumique constante, les précipités de petites tailles sont plus efficaces pour renforcer la matrice que les précipités grossiers.

Les éléments d'addition en solution solide dans la matrice, qu'ils soient en insertion ou en substitution, déforment le réseau cristallin par leur différence de rayon atomique ce qui freine le déplacement des dislocations. Plus le réseau cristallin est déformé, plus il contribue au renforcement de la matrice. Le gain en limite d'élasticité est évalué pour un élément  $Z$  selon la relation [152]

$$\Delta\sigma_{ss}(Z) = H \cdot C(Z)^n \quad (\text{II.5})$$

où  $C(Z)$  est la concentration de l'élément  $Z$  dans la matrice,  $H$  et  $n$  sont des constantes propres aux matériaux considérés. Pour le magnésium dans l'aluminium, les constantes  $H$  et  $n$  valent respectivement 23,4 MPa/% atom. et 0,9 [152]. Pour le zinc dans l'aluminium, les constantes  $H$  et  $n$  sont respectivement 6,6 MPa/% atom. et 1 [3]. Il est nécessaire de préciser que le coefficient  $H$  du manganèse dans l'aluminium est égal à 89,2 MPa/% atom. (et  $n=1$ ), ce qui même à un taux relativement faible de 0,4 % mass. conduit à un renforcement de l'ordre de 20 MPa. La concentration atomique d'un élément  $Z$  est déterminée en connaissant la fraction massique initiale et la fraction volumique  $f$  de précipités contenant l'élément  $Z$ .

La contribution de l'écroutissage du matériau est négligée en raison du très petit nombre de dislocations identifiées par MET. La limite d'élasticité globale du matériau peut être estimée grâce aux équations II.1, II.2 et II.5 par une loi additive [153]. En considérant que  $\sigma_0$  est le même pour les deux lots et que les contributions des éléments d'alliage secondaires sont également égales, il existe une contrainte résiduelle de la matrice notée  $\sigma_m$ , supposée identique pour les deux matériaux. La limite d'élasticité s'exprime alors selon la relation

$$\sigma = \sigma_m + \frac{k}{\sqrt{D}} + \Delta\sigma_{Or} + \sum_i \Delta\sigma_{ss}(Z_i). \quad (\text{II.6})$$

Cette démarche est appliquée aux matériaux frittés dans la partie C.2.b..

### *b. Application aux matériaux frittés*

Les paramètres des modèles analytiques de renforcement utilisés sont extraits de la littérature et les variables déterminées grâce aux caractérisations microstructurales et mécaniques. Les teneurs en zinc et magnésium sont rassemblées TABLEAU II.1. Les fractions volumiques et les tailles des précipités, ainsi que les tailles de grains sont données au chapitre B.1.. Les propriétés mécaniques nécessaires sont présentées TABLEAU II.3. La valeur de  $\sigma_m$  est calculée et permet la validation du modèle si elle reste identique pour chaque matériau.

Les limites de cette approche globale sont nombreuses :

- le choix des paramètres du matériau. Shanmugasundaram et al. [154] mettent en avant la variation des paramètres de la relation d’Hall-Petch (équation II.1), avec  $\sigma_0$  prenant des valeurs de 17 à 135 MPa et  $k_{HP}$  de 0,06 à 0,28 MPa $\sqrt{m}$ . Ferguson et al. [151] mettent en avant les disparités dans les paramètres entrant dans l’équation II.2 correspondant au renforcement d’Orowan.
- les variables du matériau peuvent être difficiles à évaluer, entraînant potentiellement une erreur importante, comme la détermination de la taille moyenne des précipités dans cette étude. Le diamètre équivalent d’un précipité irrégulier induit une première erreur. La taille moyenne dépend de la distribution en taille des précipités, ce qui induit également une erreur.
- une erreur intervient pour l’analyse d’image lors du réglage du contraste qui permettra de discriminer les précipités de la matrice. Certains précipités ne sont visibles que par MET ce qui ne permet pas d’estimer précisément ni leur fraction volumique ni leur taille.
- un biais possible survient à cause de la résolution de la méthode d’analyse choisie (ici le MEB), et de la détection par transparence de certains précipités faussant le résultat (voir annexe B.4.).

Ces différentes contributions conduisent à une évaluation du renforcement d’Orowan délicate avec une erreur pouvant atteindre 300 % en ne tenant compte que de l’erreur sur la taille moyenne des précipités ( $66 \pm 53$  nm pour le lot A et  $57 \pm 39$  nm pour le lot B).

Contributions en MPa	Lot A		Lot B	
Hall-Petch	84	$\pm 11$	67	$\pm 10$
Orowan	58	*	39	*
Solution solide en Mg	17	$\pm 5$	27	$\pm 7$
Solution solide en Zn	21	$\pm 1$	13	$\pm 1$
<b>Total</b>	<b>180</b>	<b><math>\pm 17</math></b>	<b>146</b>	<b><math>\pm 18</math></b>
Valeur expérimentale	286	$\pm 4$	251	$\pm 1$
$\sigma_m$ calculé	106		105	

TABLEAU II.4 – Détail des contributions au renforcement des lots A et B bruts frittés. \* L’écart type sur la taille des précipités conduit à des écarts jusqu’à 200 MPa pour Orowan et n’a donc pas été inclus dans l’erreur finale.

Malgré ces nombreuses limitations, la quantification des renforcements pour les lots A et B bruts frittés (TABLEAU II.4) donne une approximation acceptable des limites d’élasticité : l’erreur entre le modèle et l’expérience est inférieure à 10 %, et même proche de 3 % si les écarts-types sont pris en compte. La première différence entre les lots A et B est la taille moyenne de grains qui diffère en raison de la poudre initiale. La granulométrie étant différente, il est probable que les vitesses de refroidissement des gouttelettes d’aluminium en fusion lors de l’atomisation de la poudre ne soient pas similaires. Une seconde différence intervient au niveau de la composition de la poudre. Les renforcements par solution solide dépendent fortement de la teneur initiale en zinc et magnésium, cependant leur somme totale est proche pour les deux lots. En revanche la précipitation de la phase  $\eta$  est trois fois plus importante dans le lot A et confère un gain en

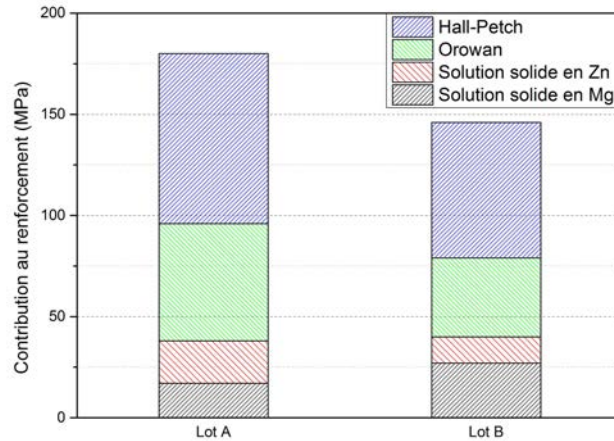


FIGURE II.17 – Représentation des proportions de chaque type de renforcement pour les lots A et B bruts frittés.

limite d'élasticité d'environ 20 MPa par rapport au lot B, à taille similaire. La comparaison des différentes contributions au renforcement pour les deux lots A et B bruts frittés montre qu'aucune n'est négligeable (FIGURE II.17).

## D. Changement d'échelle

L'objectif du changement d'échelle est la réalisation d'échantillons de dimensions suffisantes pour y extraire des éprouvettes de traction, et évaluer ainsi la ductilité des matériaux. Ce changement d'échelle permettra également d'élaborer des cibles pour les évaluations balistiques. La problématique est de s'assurer que le changement d'échelle n'influe pas sur les propriétés mécaniques.

### D.1. Conditions de consolidation pour le changement d'échelle appliqué au lot B

Les tests de changement d'échelle ont été réalisés sur le lot de poudre B et ont permis de réaliser des échantillons de diamètre 80 mm et de hauteur 20 mm (FIGURE II.18). Une fois consolidés, les échantillons sont découpés comme illustré en FIGURE II.19 pour en déterminer les propriétés mécaniques.

### D.2. Homogénéité du matériau consolidé de diamètre 80 mm issu du lot B

Le cycle de consolidation ayant été optimisé pour un diamètre de 30 mm, un cycle thermique proche de celui optimisé est appliqué : montée de 50 °C/min jusqu'à 500 °C, 10 min de maintien. Les deux objectifs visés sont la densification complète du matériau et une homogénéité des propriétés. Des mesures réalisées sur l'échantillon de diamètre 80 mm et de hauteur 20 mm ont permis d'établir une densité de 2,790 g/cm<sup>3</sup>, soit une densité relative de 99,4 % par rapport à la densité de la poudre déterminée par pycnométrie à l'hélium (voir Annexe ii.). L'homogénéité du matériau a été estimée grâce à des mesures de micro-dureté (FIGURE II.20); les valeurs



FIGURE II.18 – Photographie des échantillons de l'alliage Al-Zn-Mg issu du lot B consolidé, de diamètres 30 et 80 mm.

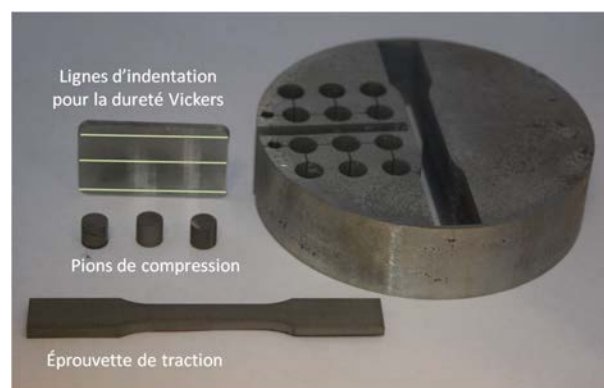


FIGURE II.19 – Illustration de la découpe d'un échantillon de diamètre 80 mm.

diffèrent peu ( $< 5 HV_{0,2}$ ) sur le rayon (du centre vers l'extérieur) ou la hauteur (du bas vers le haut). Le matériau consolidé ne présente pas de gradient de propriété. La valeur moyenne de la micro-dureté de  $111 \pm 1 HV_{0,2}$  est supérieure de près de 20 HV par rapport au matériau consolidé de diamètre 30 mm.

### D.3. Propriétés mécaniques du matériau consolidé de diamètre 80 mm issu du lot B

Les résultats des essais de compression (FIGURE II.21) montrent que les échantillons du lot B consolidé en diamètre 30 et 80 mm ont un comportement proche en conditions quasistatiques. Seule la limite d'élasticité est mesurée à 277 MPa pour le matériau de diamètre 80 mm, alors qu'elle est de 251 MPa pour celui de diamètre 30 mm. En conditions dynamiques, la limite d'élasticité est la même (325 MPa) mais la contrainte d'écoulement à 30 % de déformation vraie est plus faible pour le matériau consolidé de diamètre 80 mm (465 contre 496 MPa).

Le matériau de diamètre 80 mm ayant des propriétés proches du matériau optimisé de diamètre 30 mm, il est envisageable de comparer ses propriétés mécaniques en traction avec celles de la référence commerciale AA7020-T651. Les résultats des essais de traction en conditions quasistatiques sont présentés en FIGURE II.22. Les éprouvettes utilisées (7 pour le lot B consolidé et 6 pour la référence) sont usinées selon le schéma présenté en FIGURE C.1 en Annexe 2..

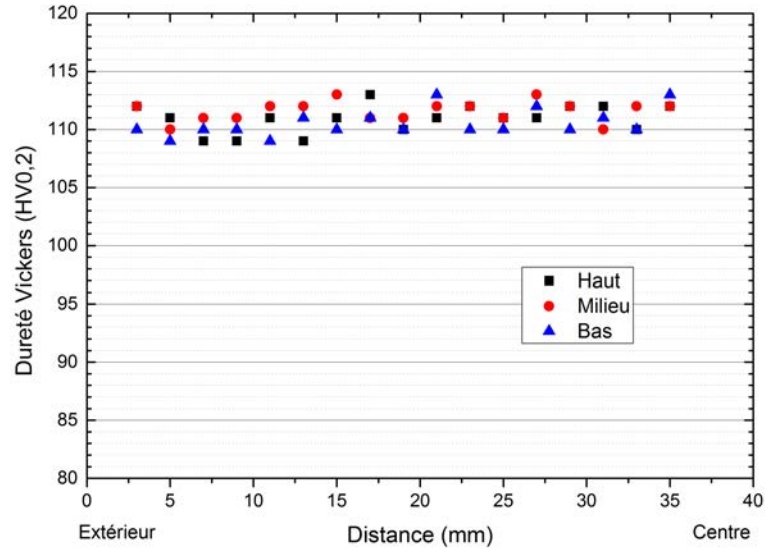


FIGURE II.20 – Indentations de micro-dureté Vickers sur l'échantillon du lot B consolidé en diamètre 80 mm.

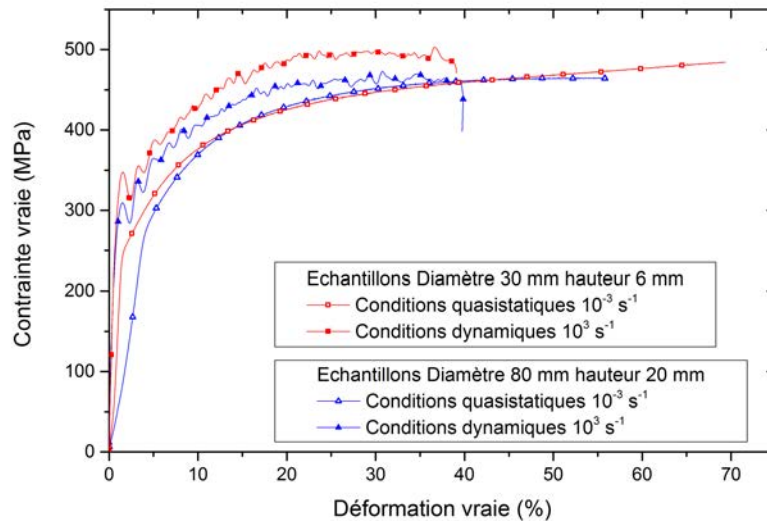


FIGURE II.21 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en conditions de compressions quasistatique et dynamique du lot B consolidé en diamètre 80 mm.

Ces résultats montrent premièrement que le matériau issu de la métallurgie des poudres présente une ductilité moyenne d'environ 14,3 %, équivalente à celle observée pour la référence (14,8 %). En revanche, la limite d'élasticité mesurée à 200 MPa pour le matériau consolidé de diamètre 80 mm est plus faible que celle de la référence (300 MPa). Les essais sont bien reproductibles pour les matériaux testés. Pour le lot B consolidé en diamètre 80 mm et la référence AA7020-T651, la limite d'élasticité en traction est plus faible d'environ 75 MPa par rapport à la limite d'élasticité en conditions de compression (277 à 200 MPa et 370 à 300 MPa respectivement). En revanche, aucune striction n'a été observée pour le lot B consolidé de diamètre 80 mm.

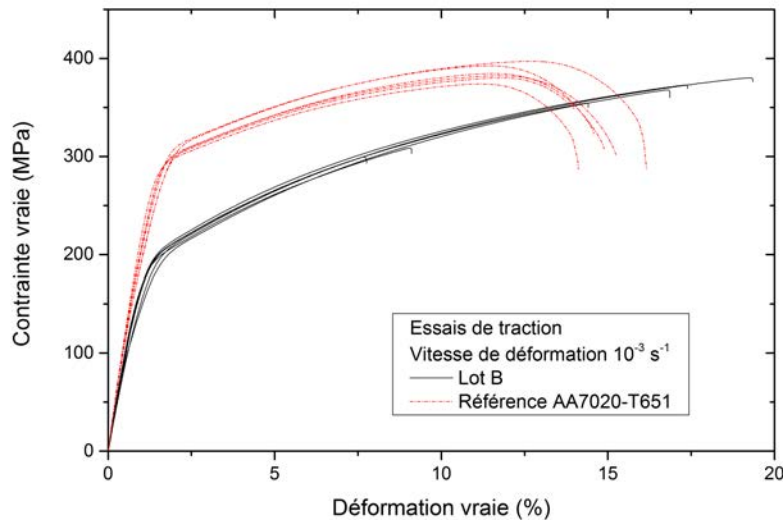


FIGURE II.22 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de traction quasistatique du lot B consolidé en diamètre 80 mm et de la référence AA7020-T651.

## E. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'objectif était d'étudier la compatibilité du renforcement par durcissement structural d'un alliage d'aluminium AA7020 avec le procédé SPS. Il a été mis en évidence que la densification est possible sans maintien en température à 500 °C sous 80 MPa. Des essais mécaniques et l'application de modèles analytiques ont permis de quantifier les différentes contributions au renforcement. Lors du cycle de frittage, la phase  $\eta$  précipite davantage dans le lot A, plus riche en zinc que le lot B. Les matériaux consolidés par SPS sont dans un état probable de sur-revenu, sans avoir subi de traitement thermique supplémentaire long de plusieurs dizaines d'heures.

Un autre avantage de la métallurgie des poudres et du SPS en particulier est que la poudre micrométrique a nécessairement des grains relativement petits par rapport à un aluminium issu de coulée. Le cycle de frittage très rapide d'une vingtaine de minutes permet de limiter la croissance des grains et donc de bénéficier d'un renforcement structural de type Hall-Petch. Enfin, il a été montré qu'il ne faut pas négliger le renforcement par solution solide des éléments n'ayant pas précipité.

Ainsi la technique SPS a permis de consolider une poudre d'un alliage Al-Zn-Mg en moins d'une heure et de produire un massif brut ayant des propriétés mécaniques inférieures (de 22 % en ce qui concerne la limite d'élasticité) à celles d'un aluminium massif obtenu par coulée AA7020-T651, mais possédant une bonne capacité à l'écrouissage.

Le changement d'échelle pour produire un échantillon consolidé de diamètre 80 mm et de hauteur 20 mm a également permis d'obtenir un matériau dense à 99,4 %, possédant



des propriétés mécaniques similaires à l'échantillon de diamètre 30 mm issu du même lot et présentant une ductilité de 15 % comparable à celle de la référence AA7020-T651. Cette ductilité est la preuve d'une bonne cohésion des particules des matériaux issus de la métallurgie des poudres.



## Chapitre III

# Nanostructuration et durcissement structural de l'alliage Al-Zn-Mg

### Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant que la technique de consolidation par SPS est une voie efficace et rapide pour élaborer un alliage Al-Zn-Mg dense tout en induisant un renforcement par durcissement structural. Le matériau ainsi élaboré présente des propriétés mécaniques un peu plus faibles que celles d'un alliage AA7020-T651. Comme le chapitre bibliographique l'a présenté, la nanostructuration de la poudre avant broyage permet, sous réserve de préserver des grains ultrafins, de durcir davantage le matériau.

Ce chapitre a pour but de montrer que le procédé SPS permet de densifier une poudre nanostructurée tout en limitant la recristallisation et en obtenant la précipitation de la phase durcissante. Tout d'abord, le broyage et le cycle de frittage pour une poudre broyée seront optimisés pour obtenir un matériau totalement dense. Les caractérisations microstructurales et mécaniques montreront que les renforcements par la taille des grains et par la précipitation sont tous les deux présents dans le matériau broyé consolidé. Une comparaison à la littérature permettra de situer les performances du matériau ainsi élaboré. Enfin, un modèle analytique permettra d'évaluer les performances balistiques des matériaux élaborés. Dans ce chapitre, seul le lot A de la poudre d'aluminium est étudié.

## A. Broyage de l'alliage Al-Zn-Mg

### A.1. Conditions de broyage

Le broyage des poudres a été réalisé dans deux broyeurs Pulverisette 5 de la marque Fritsch. L'optimisation du broyage de la poudre a été réalisée dans des jarres de 80 mL, tandis que le broyage de la poudre à fritter est mené à une échelle supérieure, dans des jarres de 250 mL. Les conditions de chargement sont décrites dans le TABLEAU III.1. Le nombre de billes a été choisi selon la préconisation de la notice de la machine [155]. Les jarres sont chargées et déchargées

dans une boîte à gants sous argon afin d'éviter toute oxydation et combustion des poudres. Le broyage est réalisé avec une vitesse du plateau réglée à 400 tr/min. Le nombre de cycles, donc le temps total de broyage, varie lors des expériences.

Volume de la Jarre	80 mL	250 mL
Ratio billes sur poudre (BPR)	10 : 1	10 : 1
Agent d'aide au broyage	oui	oui
Atmosphère	Argon	Argon

TABLEAU III.1 – Conditions de broyage des poudres Al.

## A.2. Optimisation du temps de broyage

### a. Microstructure de la poudre

Afin de limiter le temps du procédé et la pollution apportée à l'alliage, le broyage de l'aluminium nécessite de déterminer une durée optimale permettant de stabiliser la microstructure. Pour cela, plusieurs durées de broyage ont été testées.

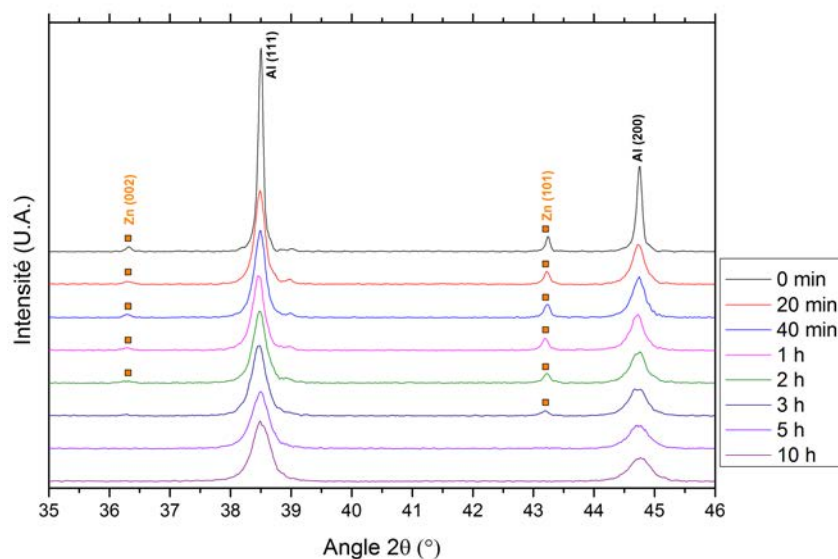


FIGURE III.1 – Diffractogrammes de rayons-X de la poudre d'aluminium du lot A broyée durant 0, 20, 40, 60, 120, 180, 300 et 600 minutes ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm).

La FIGURE III.1 présente les diffractogrammes aux rayons-X des poudres après différentes durées de broyage. Elle montre qu'avec le broyage les pics de diffraction de l'aluminium diminuent en intensité, s'élargissent et se décalent vers les grands angles. Les pics de zinc présents dans la poudre initiale disparaissent totalement au-delà de 3 heures de broyage.

L'élargissement de pics de diffraction est le signe d'un affinement de la microstructure et de l'introduction de déformation. La formule de Scherrer (Annexe 2. page 134) permet d'évaluer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics et de tracer son évolution en fonction de la durée de broyage. Les résultats sont présentés en FIGURE III.2. Ils indiquent une

décroissance de la taille des cristallites jusqu'à atteindre une stabilisation au-delà de 5 heures de broyage.

La disparition du signal de la phase zinc est due à la mise en solution solide de ce dernier dans la matrice d'aluminium, ce qui conduit à l'homogénéisation de la poudre de départ. En utilisant le logiciel de traitement des diffractogrammes EVA pour analyser les décalages des pics de diffraction de l'aluminium, il a été déterminé que la poudre non broyée a un paramètre de maille  $a_0 = 0,4049$  nm et la poudre broyée 10 heures a un paramètre de maille  $a_{10h} = 0,4048$  nm. Si l'on considère uniquement l'effet du zinc comme cause de cette diminution du paramètre de maille, cet écart correspond à une mise en solution solide d'environ 1,5 % at. de zinc (revoir FIGURE II.7), soit 3,6 % mass. dans une matrice aluminium. L'hypothèse est donc plausible.

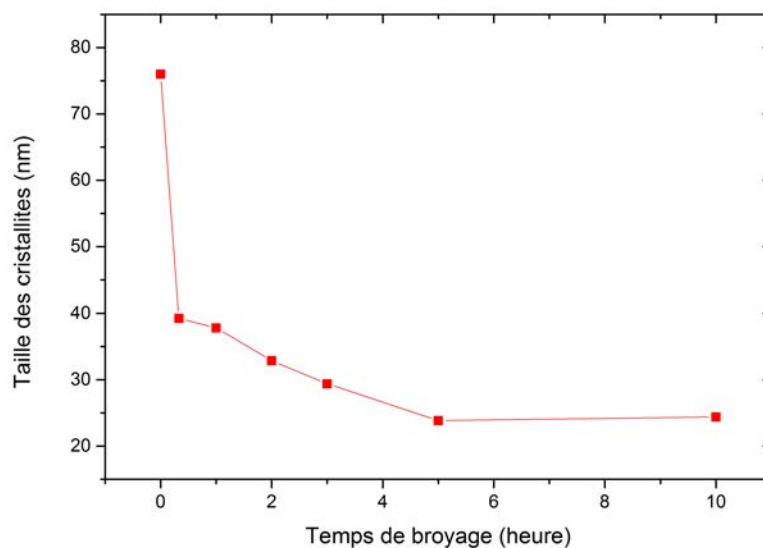


FIGURE III.2 – Évolution de la taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer appliquée au pic  $[111]_{Al}$  en fonction du temps de broyage. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

L'affinement de la microstructure peut être observé par MEB après polissage et attaque chimique à la solution de Keller. La FIGURE III.3 présente les micrographies des particules de poudre à différents temps de broyage. Dans un premier temps, les particules se soudent entre elles pour former des feuillets. Avec l'avancement du procédé de broyage, cette orientation préférentielle des feuillets se tord pour former des structures convolutées. Enfin, à 10 h de broyage, la microstructure n'est plus visible après attaque chimique. Les grains visibles après polissage ionique (FIGURE III.3(f)) permettent d'estimer la taille des grains avant frittage à  $122 \pm 21$  nm (mesure effectuée avec 45 grains). Ces observations rappellent les résultats obtenus sur un alliage de Nickel présentés en FIGURE I.17 page 28.

Des analyses par MET ont été effectuées sur la poudre broyée déposée sur une grille. Les grains d'aluminium observés ont une taille d'environ  $100 \mu\text{m}$  (FIGURE III.4(c)). Le cliché de microdiffraction indique également la présence de phases secondaires. Le cliché en fond sombre FIGURE III.4(d) permet d'estimer leur taille entre 20 et 50 nm.

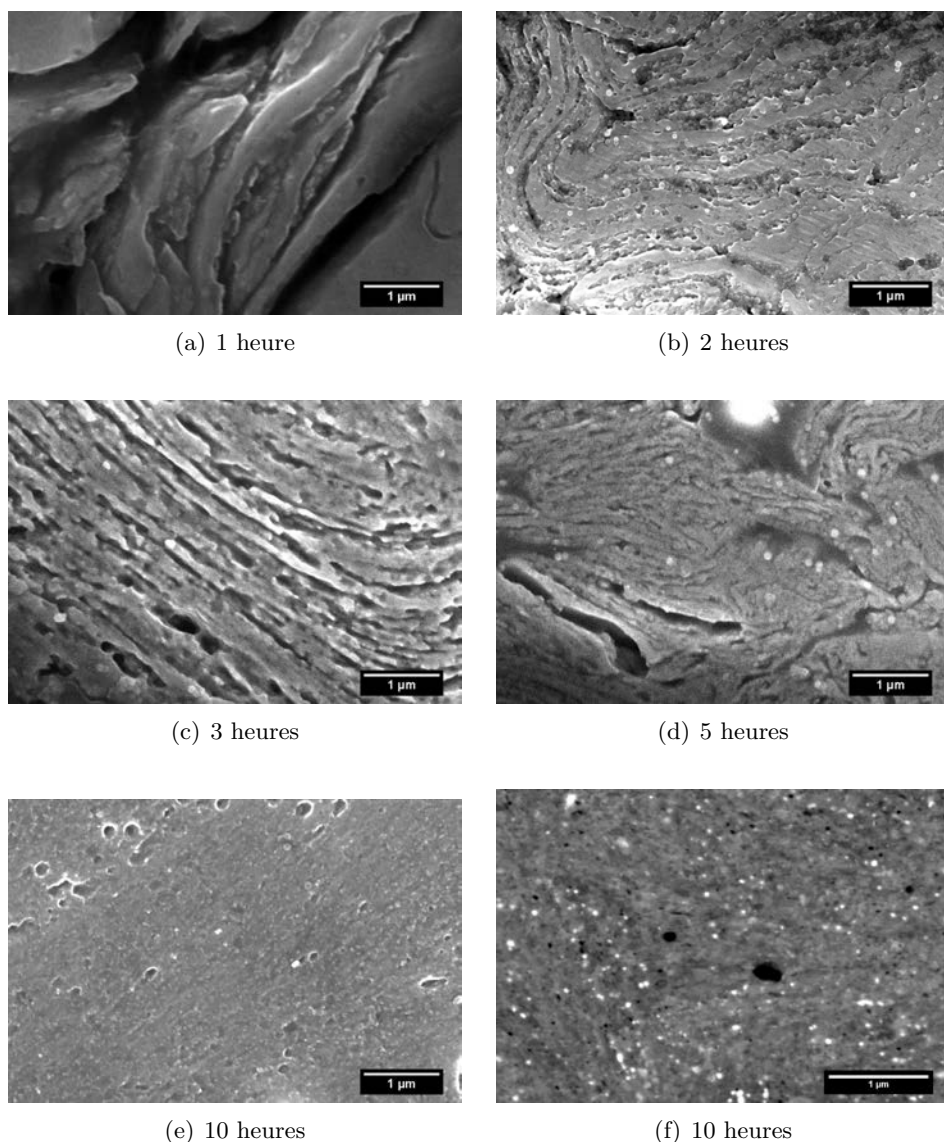


FIGURE III.3 – Micrographies MEB en électrons secondaires des coupes de particules de poudre broyées pendant différentes durées : (a-e) après attaque chimique (f) après polissage ionique .

La FIGURE III.5(a) montre des micrographies MET d'une particule d'aluminium broyée. Les analyses EDS sur l'image en contraste chimique indiquent qu'il s'agit majoritairement de phases riches en zinc et en magnésium (entourées en trait pointillé). Certaines particules de silicium ou de fer ont également été observées ponctuellement. Ces dernières peuvent être apportées par les billes et les jarres en acier lors du broyage.

Les analyses par MET ont également permis de détecter des sous-structures de l'aluminium plus fines que celle estimée auparavant. L'analyse d'image faite sur la FIGURE III.5(b) permet d'estimer la taille des cristallites à 20 nm (analyse sur 48 cristallites). Ce résultat est en accord avec la taille moyenne donnée par la méthode de Scherrer.

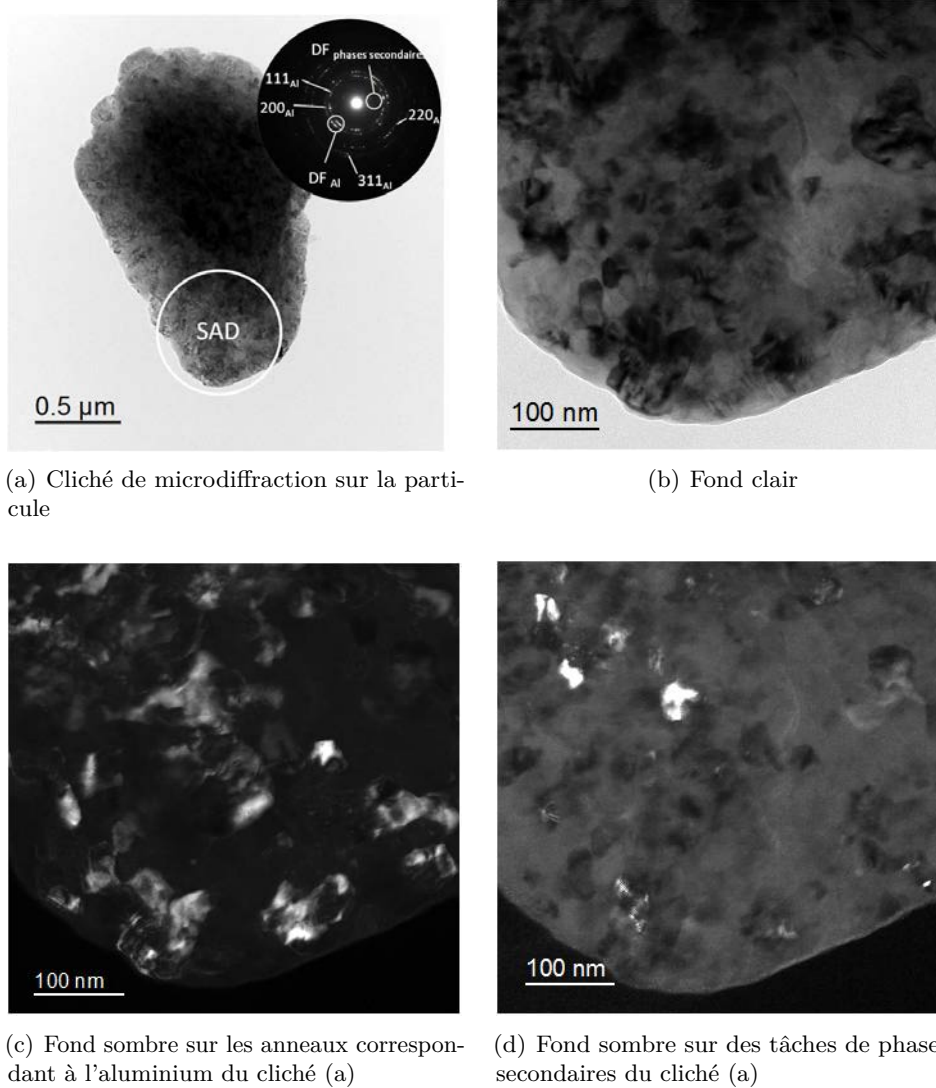
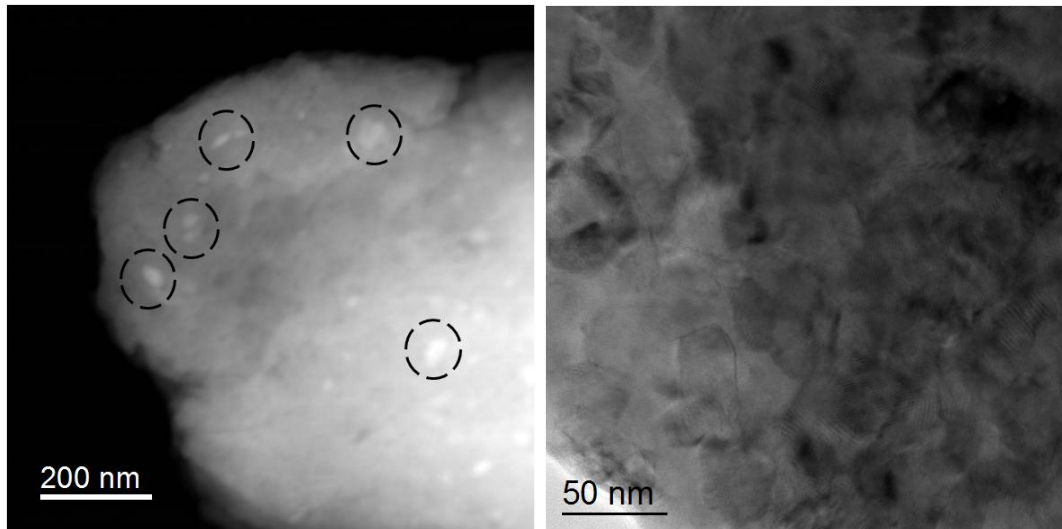


FIGURE III.4 – Micrographies MET d'une particule de poudre du lot A broyée pendant 10 heures en fond clair (a,b) et en fond sombre (c,d) mettant en évidence la présence de phases secondaires.

### b. Morphologie de la poudre

L'évolution de la granulométrie avec le temps de broyage est présentée en FIGURE III.6. Pour la granulométrie, les valeurs D10, D50 et D90 sont définies de la manière suivante : 10 % vol. de la poudre possède une taille inférieure ou égale à la valeur D10, 50 % vol. une taille inférieure à D50 et 90 % vol. une taille inférieure à D90. Durant une première phase à 20 minutes de broyage, la granulométrie décroît fortement, puis les valeurs de D10, D50 et D90 augmentent pour former un pic entre 1 et 2 heures de broyage. Enfin les valeurs se stabilisent et croissent lentement. D90 augmente de manière plus importante après 3 heures de broyage, signe que des particules se soudent pour en former des plus grosses. La FIGURE III.7 illustre l'état des particules de poudre après différentes durées de broyage. La préparation des échantillons est présentée en Annexe 1. La première phase déterminée par les analyses granulométriques correspond à



(a) Détecteur HAADF avec contraste chimique

(b) Fond clair

FIGURE III.5 – Micrographies MET d'une particule de poudre du lot A broyée pendant 10 heures présentant des phases secondaires (a) et la microstructure (b).

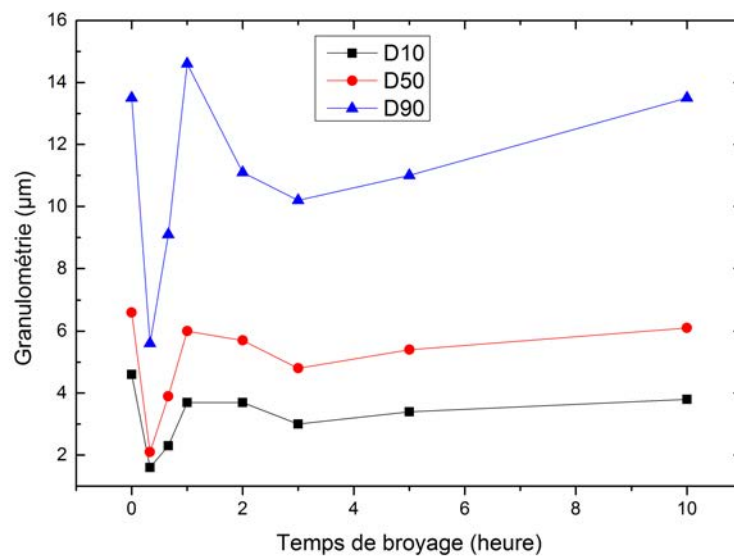


FIGURE III.6 – Évolution de la distribution en taille des particules en fonction du temps de broyage. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

celle durant laquelle les particules sont écrasées (FIGURE III.7(a)), puis elles se soudent entre elles (FIGURE III.7(b) et III.7(c)) ce qui conduit à une augmentation de la taille moyenne des particules. Enfin la granulométrie se stabilise après 3 heures de broyage lorsque les mécanismes de soudure et de cassure se compensent. La distribution granulométrique finale est proche de la distribution initiale, mais la morphologie des particules initialement sphériques est bien plus irrégulière.



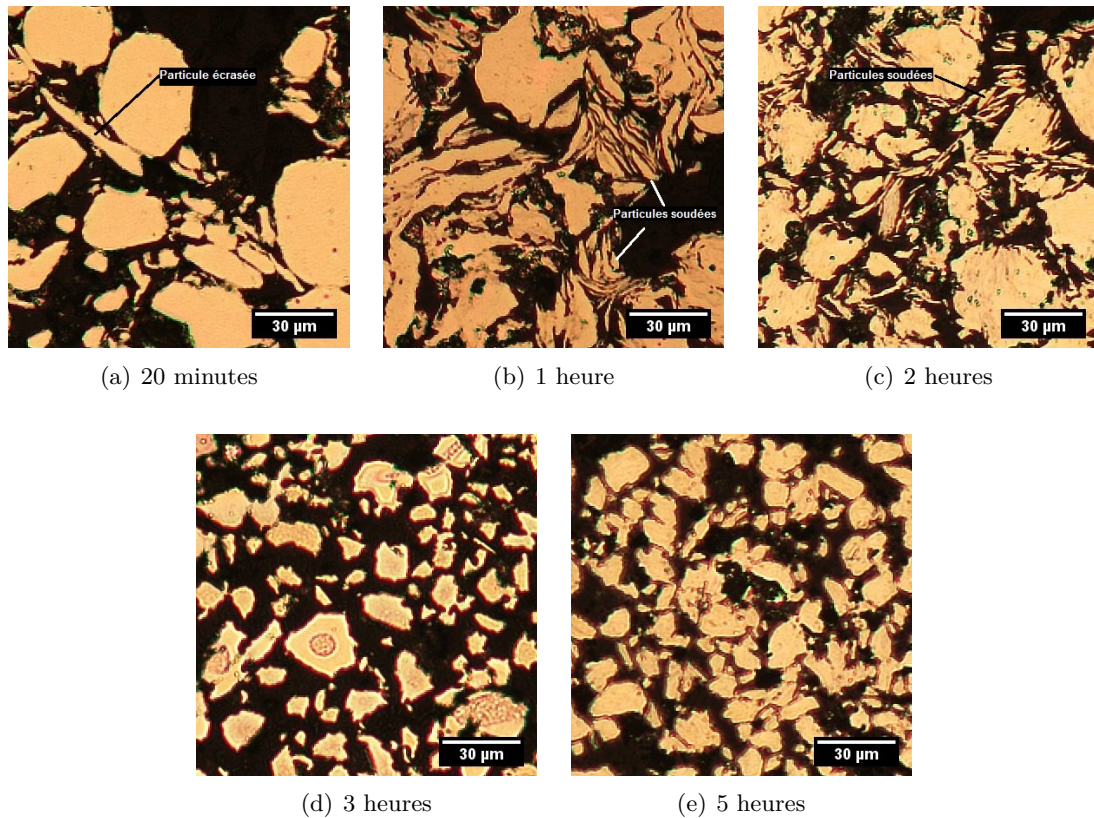


FIGURE III.7 – Micrographies optiques des coupes de particules de poudre broyées pendant différentes durées.

*c. Homogénéité de la poudre*

La distribution en taille des particules de poudre broyées étant large, il n'est pas garanti que la microstructure soit la même dans les petites et dans les grosses particules. Pour vérifier cela, un lot de 103 grammes de poudre broyée a été tamisé à 50 et 20 micromètres sur une table vibrante. À cause de l'agglomération des poudres, les tamis choisis ont une taille plus importante que les valeurs déterminées par granulométrie. La répartition massique obtenue est la suivante :

- $> 50 \mu\text{m}$  : 22,2 g soit 21,6 % mass.
- entre 20 et 50  $\mu\text{m}$  : 57,5 g soit 55,8 % mass.
- $< 20 \mu\text{m}$  : 23,3 g soit 22,6 % mass.

Les 3 populations ainsi récupérées ont été analysées par diffraction des rayons-X. Les diffractogrammes sont présentés en FIGURE III.8. Aucune différence en terme de décalage ou de largeur de pic n'a été observée, suggérant que la microstructure des particules broyées est indépendante de leur taille finale. Ainsi, afin de maximiser le rendement du broyage, la poudre broyée n'est pas tamisée avant frittage dans la suite des essais.

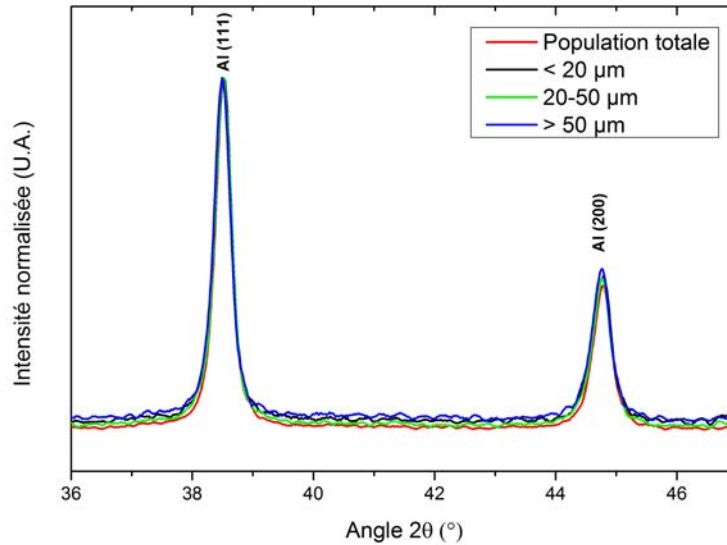


FIGURE III.8 – Diffractogrammes de rayons-X d'une poudre broyée et de ses populations  $> 50 \mu\text{m}$ , entre 20 et 50  $\mu\text{m}$  et  $< 20 \mu\text{m}$ .

## B. Consolidation

Les matériaux sont consolidés par un cycle de température montant à  $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette température maximale est maintenue durant 10 minutes.

## C. Microstructure de l'aluminium broyé consolidé

### C.1. Taille des grains

La microstructure de l'aluminium broyé consolidé est analysée. Comme il est difficile de révéler les grains ultrafins par des attaques chimiques, les observations sont réalisées par MEB après découpe au FIB (Annexe 4.)

La FIGURE III.9 présente la microstructure obtenue après consolidation de la poudre broyée. Il est mis en évidence qu'il existe trois populations de grains d'aluminium. La première, très fine, possède une taille moyenne de  $152 \pm 10 \text{ nm}$ , déterminée par la méthode des interceptions linéaires selon la norme ASTM E112-12 [141]. La deuxième population est de taille sub-micrométrique (400-700 nm). Elle se situe aux joints des particules, adjacents aux grains micrométriques. La dernière population, de taille micrométrique ( $> 1 \mu\text{m}$ ), est localisée à la place des porosités entre les particules de poudre.

Les grains ultrafins sont issus de la nanostructuration par le broyage. Leur taille correspond à une croissance d'environ 25 % par rapport à la poudre broyée, soit un peu moins que la croissance observée pour la poudre brute de l'ordre de 30 %. Les sous-structures d'une vingtaine de nanomètres, présentes initialement dans la poudre, ont été totalement restaurées. La stabilité en température des matériaux nanostructurés décrite en partie c. page 16 peut être à l'origine

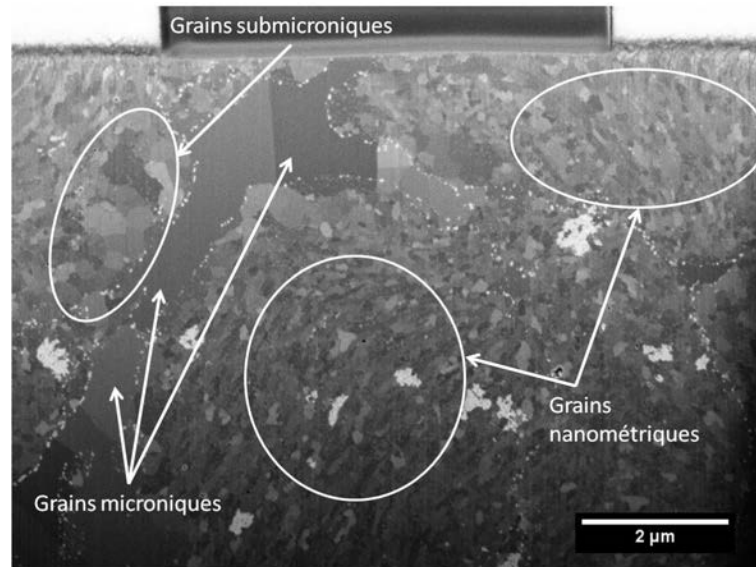


FIGURE III.9 – Micrographies MEB en électrons secondaires après découpe FIB du lot A broyé consolidé.

d'une recristallisation limitée du matériau ce qui permet d'obtenir des grains ultrafins malgré un traitement thermique de consolidation à haute température.

Les grains sub-micrométriques correspondent au début de recristallisation des particules nanostructurées. La recristallisation des matériaux conducteurs lors du frittage SPS peut être due à une augmentation locale de la densité de courant aux points de contact entre les particules au début du frittage, la température pouvant augmenter parfois jusqu'à atteindre le point de fusion [114,115].

Les grains micrométriques peuvent être des grains recristallisés qui se situent au bord des particules : la FIGURE III.9 montre un grain micrométrique qui comble la zone inter-particulaire et englobe une portion d'une particule dont le contour est dessiné par des précipités. Ils peuvent également provenir de la fusion partielle de l'aluminium qui viendrait combler les porosités inter-particulaires.

### C.2. Précipitation au cours de la consolidation

Des analyses par diffraction des rayons-X du matériau consolidé permettent de mettre en évidence les phases présentes. La FIGURE III.10 montre d'une part les pics de diffraction de l'aluminium, plus étroits par rapport à ceux de la poudre broyée, et d'autre part les pics de la phase secondaire  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>. Le diffractogramme n'a pas permis de déceler une texture particulière (intensité relative des pics conforme à la fiche 00-004-0787).

Des observations par MEB après découpe au FIB ont mis en évidence trois familles de précipités (FIGURE III.11). Premièrement, des précipités fins de quelques dizaines de nanomètres dessinent le contour des particules de poudre. Une deuxième catégorie des précipités en forme de flocons irréguliers apparaissent plus clairs en contraste chimique sur l'image en électrons rétrodiffusés. Ils sont assez grossiers et répartis indifféremment dans les particules ou entre elles.

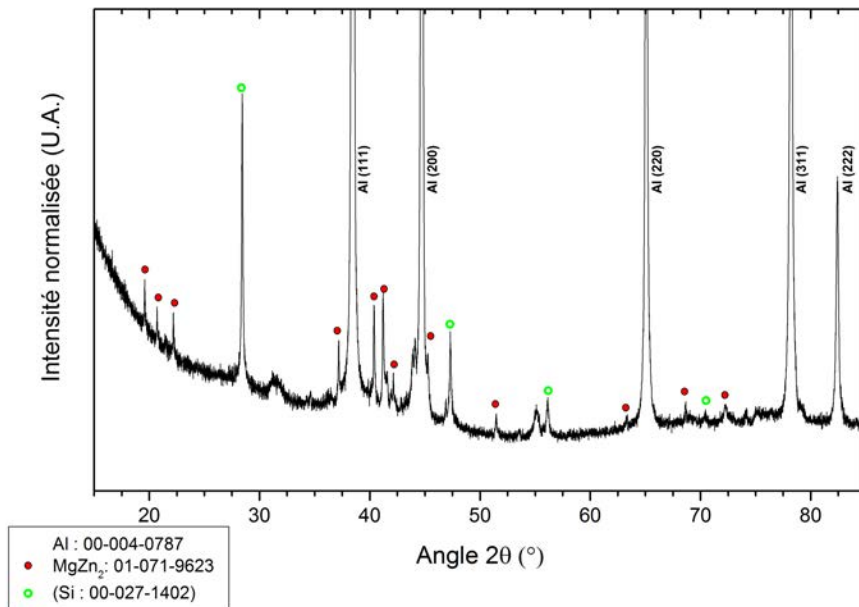


FIGURE III.10 – Diffractogrammes de rayons-X du lot A broyé consolidé à 500 °C sous 80 MPa avec un maintien de 10 minutes ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm).

Enfin, une dernière famille de précipités est visible uniquement en contraste chimique et sont répartis de manière homogène dans le matériau.

Une cartographie EDS présentée en FIGURE III.12 a été réalisée lors des analyses par MET pour aider à l'identification de ceux-ci.

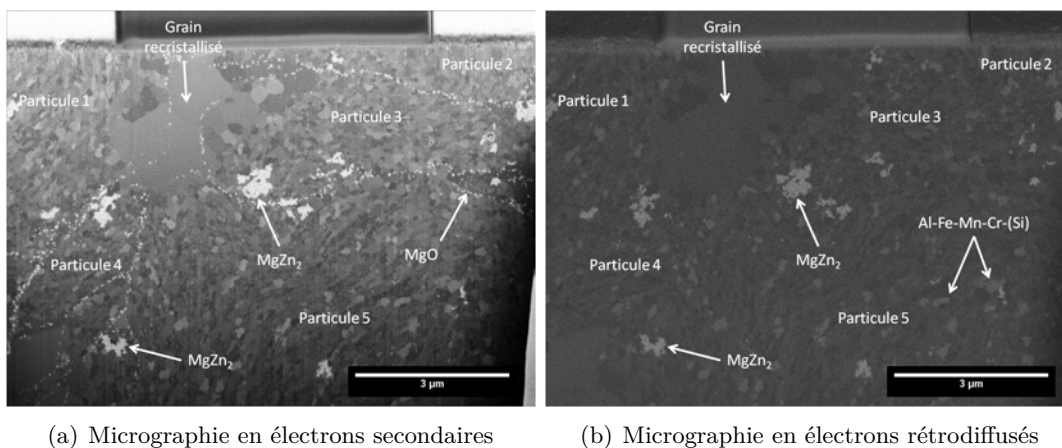


FIGURE III.11 – Micrographies MEB après découpe au FIB du lot A broyé consolidé.

Les précipités de quelques dizaines de nanomètres présents autour des particules pourraient correspondre, comme dans le cas de la poudre brute, à des précipités MgO dus à l'oxydation de la surface des particules. Cette oxydation des particules de poudre avant frittage a en effet été mise en évidence par des analyses EDS présentées en FIGURE III.13. Ces précipités n'ont pas pu être observés par MET. En ce qui concerne la deuxième famille de précipités, l'analyse EDS



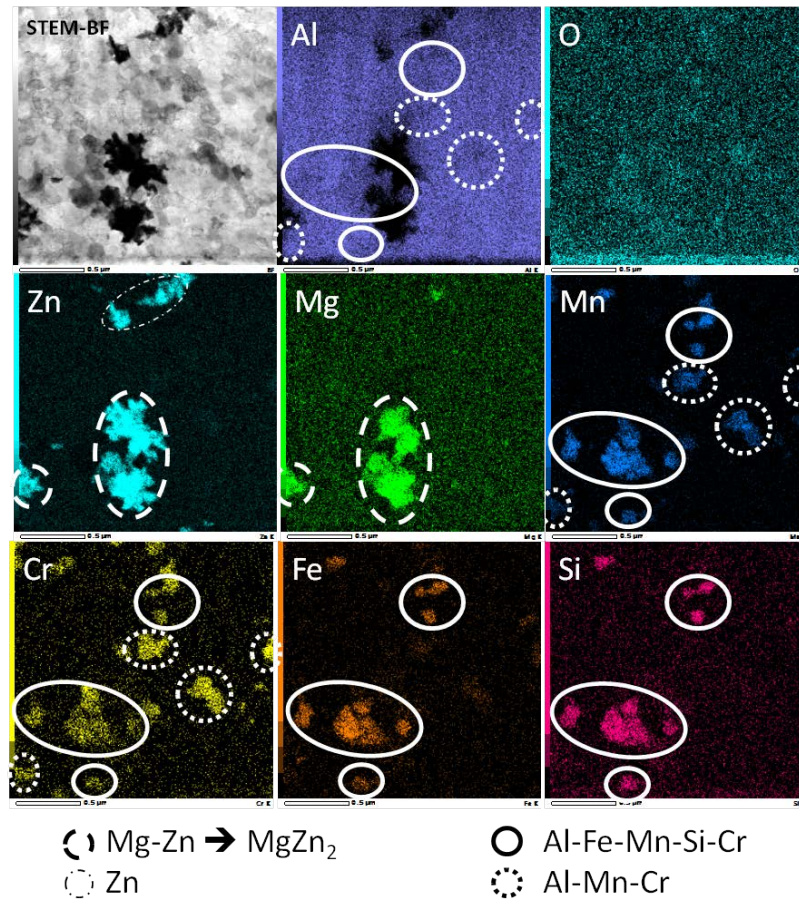


FIGURE III.12 – Micrographie MET en fond clair et cartographies EDS/MET du lot A broyé consolidé.

montre que ces précipités en forme de flocons sont constitués de zinc et de magnésium : il s'agit de la phase  $\eta$ - $\text{MgZn}_2$  détectée par DRX. Enfin, le 3<sup>e</sup> type de précipité correspond à une phase Al-Fe-Mn-Si-Cr ou Al-Mn-Cr, elle aussi déjà présente dans la poudre brute broyée (partie B.2.). Du zinc seul est également observé ponctuellement.

### C.3. Précipitation des phases $\eta'$ et $\eta$

Dans les alliages Al-Zn-Mg, le durcissement structural est majoritairement dû à la phase métastable  $\eta'$ . La présence de la phase stable  $\eta$  déterminée par DRX suppose une transition par  $\eta'$  comme cela a été décrit dans le chapitre c.. La phase  $\eta$  durcit le matériau moins efficacement que dans sa forme métastable. Il est donc important de déterminer quelles sont les phases présentes pour connaître l'état métallurgique du matériau après consolidation.

Tout d'abord, un cliché de micro-diffraction a été réalisé sur un précipité en forme de flocon (FIGURE III.14). La structure cristallographique correspond à une phase hexagonale en axe de zone [010] dont les paramètres de maille correspondent à ceux de la phase  $\eta$ . Le précipité est monocristallin sur la zone analysée. On distingue également des précipités en forme de bâtonnet pouvant correspondre à la phase métastable  $\eta'$  au sein de ces précipités stables. Comme le

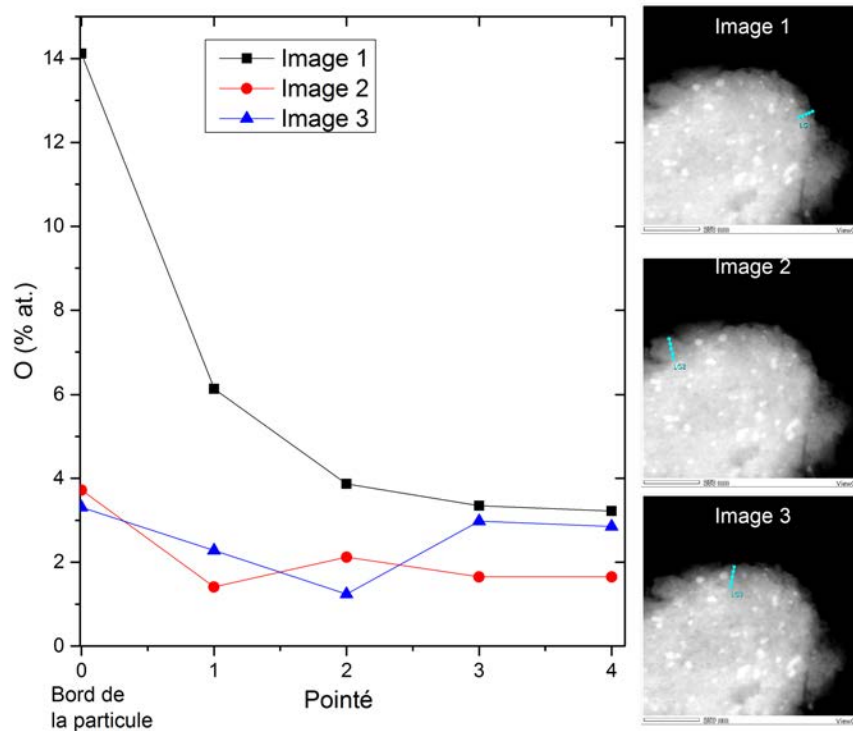


FIGURE III.13 – Évolution du taux d'oxygène en fonction de la distance à la surface d'une particule de poudre broyée pendant 10 heures. Données déterminées à partir de pointés EDS sur image MET en détecteur HAADF. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

précipité est monocristallin, il s'agirait plutôt de la croissance d'un précipité que de la coalescence de plusieurs précipités.

Afin d'analyser la forme, la taille et la quantité des précipités clairs  $\eta$  présents dans le matériau consolidé, des analyses en FIB-3D ont été réalisées (voir Annexe 4.). Cette méthode a permis de reconstituer les précipités  $\eta$  (FIGURE III.15) et MgO dans un volume d'environ  $8,8 \times 5,8 \times 5 \mu\text{m}^3$ . Des calculs ont ensuite permis de déterminer le diamètre équivalent des précipités clairs (diamètre de la sphère de volume égal à celui des précipités) ainsi que leur fraction volumique (rapport de volumes de précipité sur le volume total analysé). Les résultats sont donnés dans le TABLEAU III.2. Les précipités de la phase  $\eta$  ont un diamètre équivalent moyen de 186 nm pour une fraction volumique de 1,42 %. La phase MgO possède une taille moyenne de 26 nm pour une fraction volumique de 1,52 %. Des précipités  $\eta$  de cette forme en flocon et de cette taille sont en accord avec les observations de Chen et al. [62] d'un alliage Al-10,0Zn-3,0Mg-1,8Cu à grains ultrafins consolidé par SPS. Par rapport à la poudre non broyée du même lot A, les précipités sont environ 3 fois plus gros (186 contre 66 nm) tandis que la fraction volumique est deux fois plus faible (1,42 % contre 2,94 %).

La phase  $\eta'$  n'a pu être détectée que par des analyses MET. La FIGURE III.16 indique la présence de précipités dans les grains micrométriques. La fraction volumique de la phase  $\eta'$  est importante dans les grains micrométriques et aucune PFZ n'a été observée : la présence

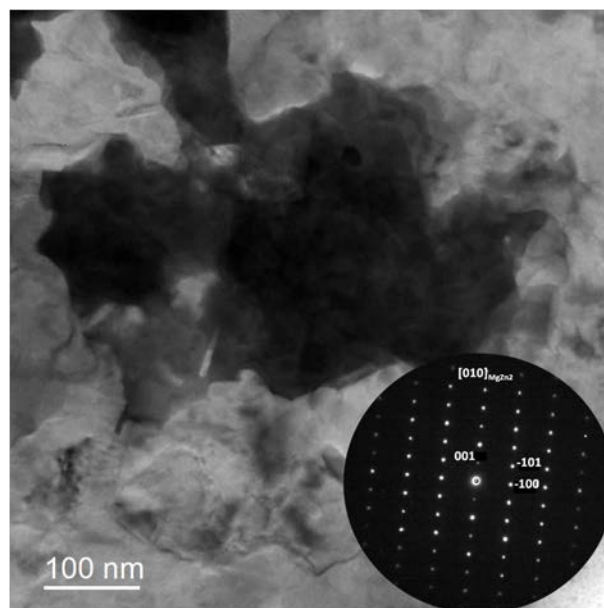
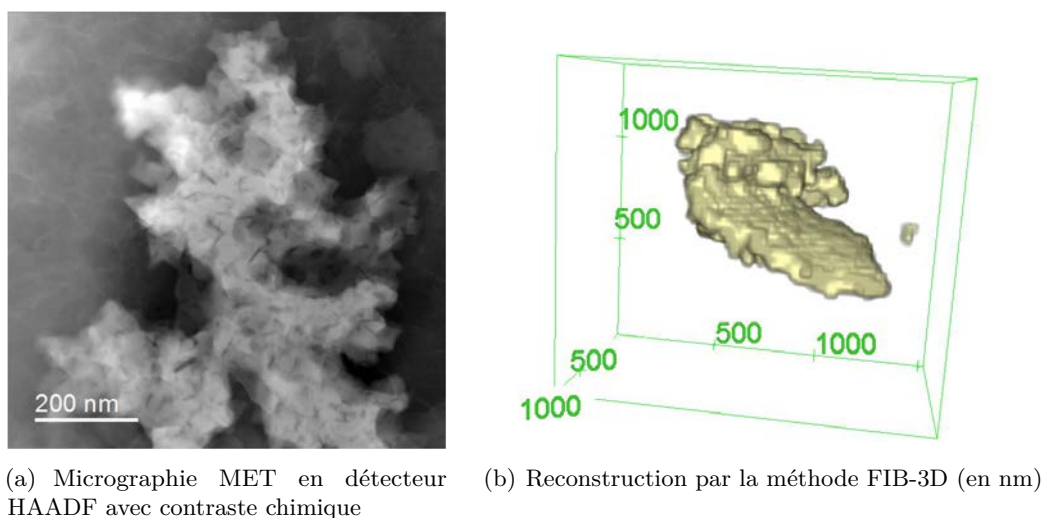


FIGURE III.14 – Cliché de micro-diffraction sur un précipité  $\eta$ - $\text{MgZn}_2$  selon l'axe  $[010]$ .



(a) Micrographie MET en détecteur HAADF avec contraste chimique (b) Reconstruction par la méthode FIB-3D (en nm)

FIGURE III.15 – Micrographie MET et reconstruction par la méthode FIB 3D d'un précipité  $\eta$  de forme irrégulière.

Phase	Diamètre équivalent	Fraction volumique
$\eta$ - $\text{MgZn}_2$	$186 \pm 65$ nm	1,42 % volum.
MgO	$26 \pm 14$ nm	1,52 % volum.

TABLEAU III.2 – Données sur les précipités clairs déterminées par analyses d'images réalisées sur le volume reconstruit par la méthode FIB-3D.

des précipités ne dépend pas de la proximité d'un joint de grains. Ces précipités sont moins nombreux dans les zones à grains ultrafins et présents essentiellement aux joints des grains ultrafins. La FIGURE III.17 montre les précipités  $\eta'$  dans une région à grains ultrafins. Ils sont

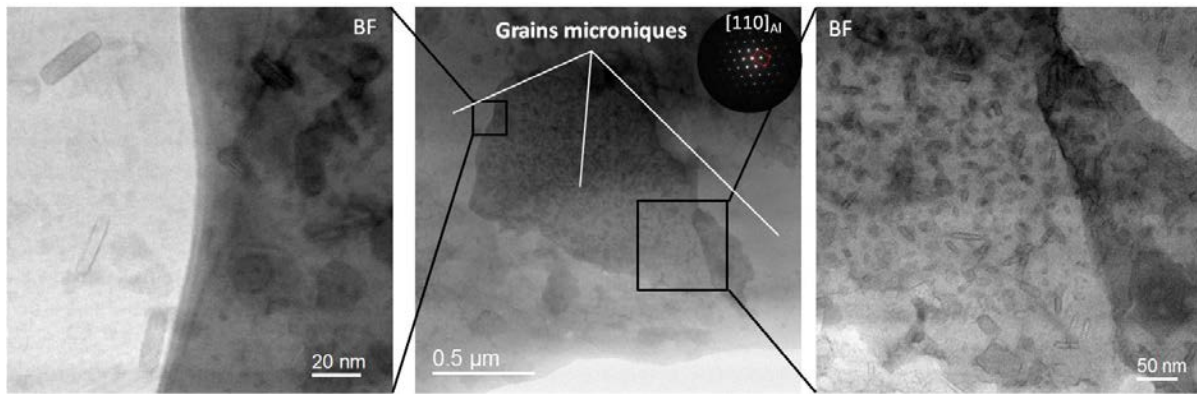


FIGURE III.16 – Micrographies MET en fond clair des grains micrométriques présents dans le lot A broyé consolidé.

présents essentiellement aux joints de grains.

La phase  $\eta'$  se présente sous forme de bâtonnets dont la longueur varie de 30 à 40 nm. En raison de l'inhomogénéité de leur répartition ainsi que du caractère local des observations, la quantification de la fraction volumique de ces précipités n'est pas réalisable.

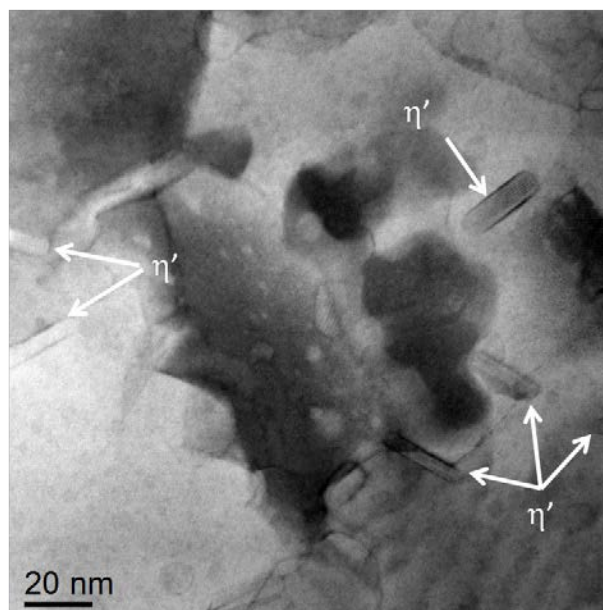


FIGURE III.17 – Micrographie MET en détecteur HAADF avec contraste chimique de précipités  $\eta'$ .

#### C.4. Microstructure après post-traitement thermique

L'alliage AA7020 étant à durcissement structural, le matériau broyé consolidé a subi un traitement thermique de trempe et de revenu comme schématisé en FIGURE III.18. Pour étudier les phénomènes de précipitation dans l'alliage à grains ultrafins, le matériau a été caractérisé aux états W (état de mise en solution suivie d'une trempe) et T6 (état de mise en solution suivie d'une trempe, puis d'un revenu).



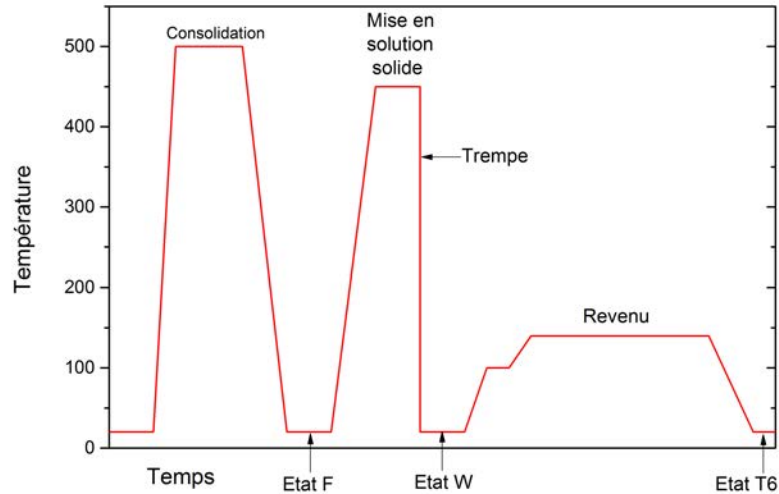


FIGURE III.18 – Schéma des cycles thermiques appliqués au matériau.

La FIGURE III.19 montre la microstructure observée par MET des matériaux après les différents traitements thermiques. Aucune croissance de grain significative n'a été observée. Ceci est dû à la stabilité en température de l'aluminium à grains ultrafins [156].

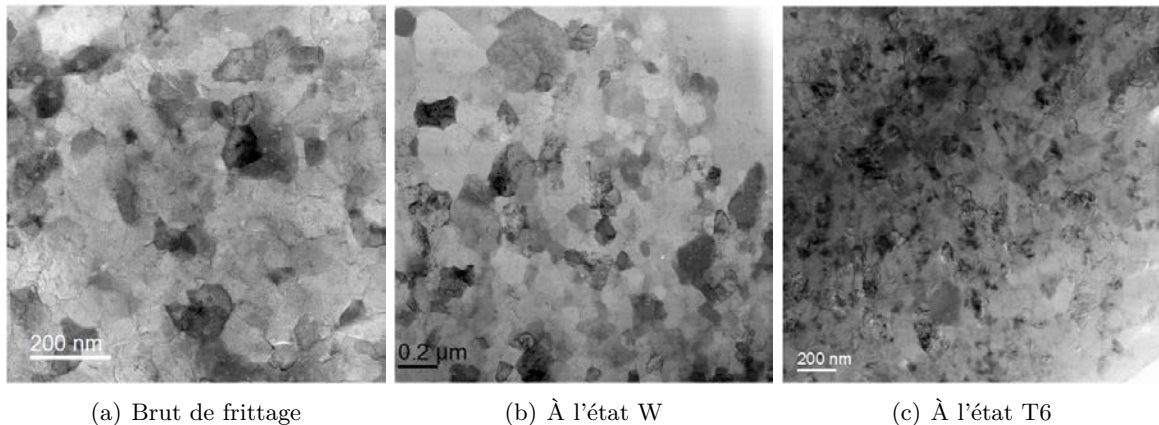


FIGURE III.19 – Micrographies MET en fond clair du lot A broyé consolidé dans différents états métallurgiques montrant l'évolution de la taille des grains.

#### a. Matériau à l'état W

Un traitement thermique de mise en solution solide (1 h 30 à 450 °C) suivi d'une trempe à l'eau a été effectué sur le lot A broyé consolidé afin d'obtenir l'état W. Les précipités grossiers de la phase  $\eta$  observés en FIGURE III.11 ont été dissous dans la matrice. Ceci est confirmé par une analyse par diffraction des rayons-X (FIGURE III.20) : les pics de la phase  $\eta$  ne sont plus visibles sur le diffractogramme. Les précipités MgO qui entourent les particules et les phases Al-Fe-Mn-Si-Cr et Al-Mn-Cr sont toujours présents après le traitement de mise en solution solide.

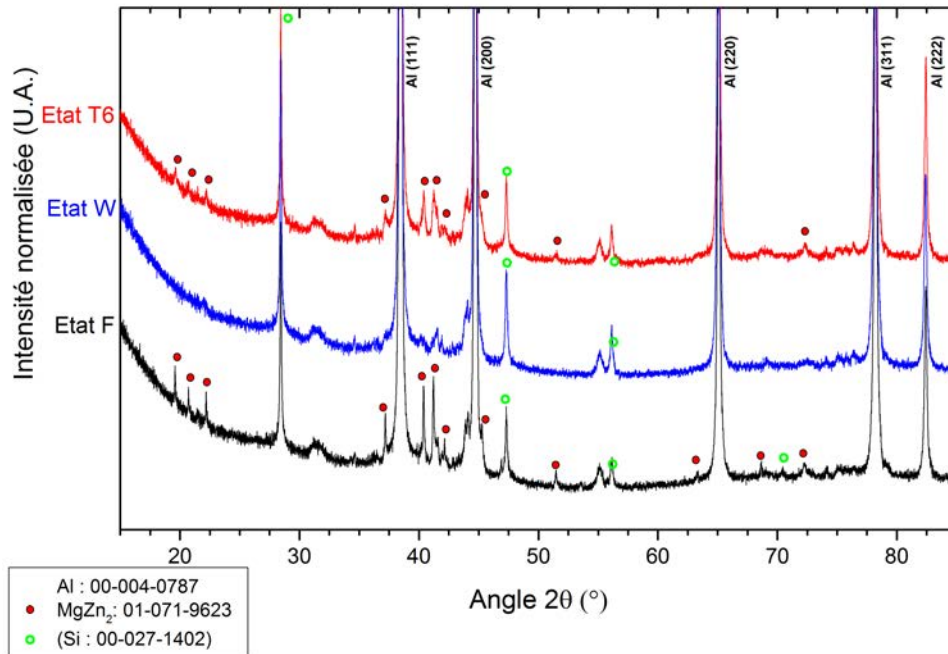


FIGURE III.20 – Diffractogrammes de rayons-X du lot A broyé consolidé aux états F (brut de frittage), W et T6.

Des analyses microstructurales par MET ont été réalisées sur le matériau à l'état W pour déterminer les phases présentes impliquées dans le durcissement structural.

**Zones Guinier-Preston de type 1 (GP-I)** Des précipités de forme sphérique sont observés en FIGURE III.21(a) dans certains grains. Leur taille est d'environ 2 nm de diamètre. Ces précipités correspondent aux zones GP-I [157–160]. Leur taille correspond à ce qui a été observé dans un alliage AA7075 à grains ultrafins [149].

Les zones GP-I sont constituées de plans parallèles au plan  $(001)_{Al}$  enrichis en zinc et en magnésium. Sur la FIGURE III.22, trois zones GP sont représentées. Les clichés de microdiffraction sur ces zones permettent de déterminer leur structure. Une zone GP-I contient un plan atomique parallèle au plan  $(010)_{Al}$  (FIGURE III.22(b)) et une zone GP-I de même orientation (FIGURE III.22(c)) semble constituée de plusieurs plans atomiques. La dernière FFT (FIGURE III.22(c)) correspond à une zone GP-I parallèle au plan observé. Le motif observé pour cette zone GP peut être obtenu en projetant la zone GP-I// $(010)_{Al}$  de la FIGURE III.22(b) sur l'axe  $[100]_{Al}$ .

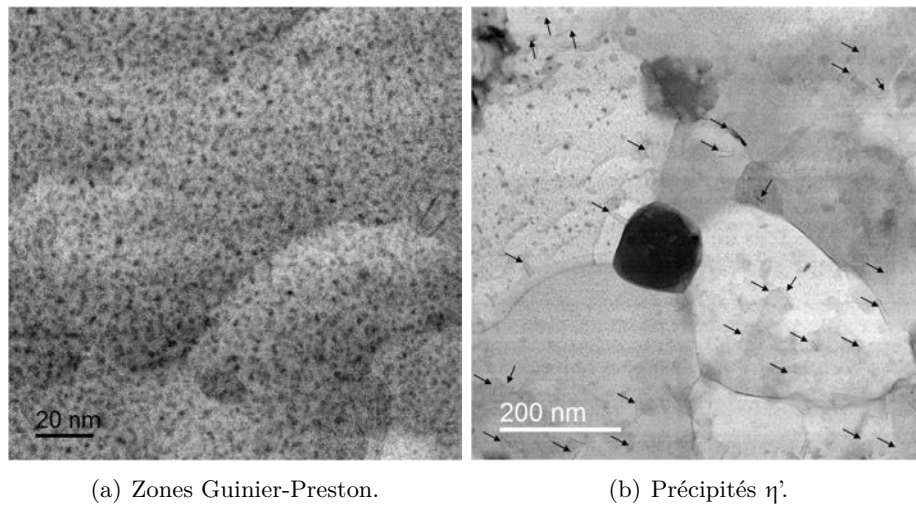
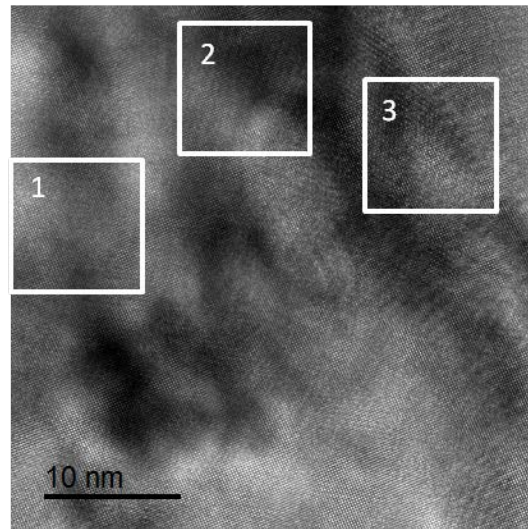


FIGURE III.21 – Micrographies MET en fond clair du lot A broyé consolidé à l'état W. Les flèches noires indiquent les précipités  $\eta'$ .



(a) Micrographie HRTEM

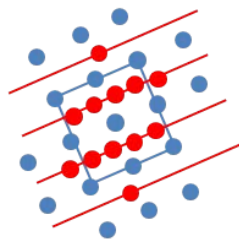
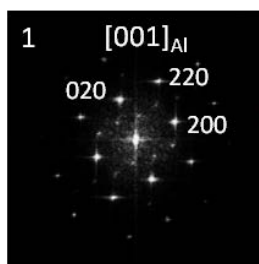
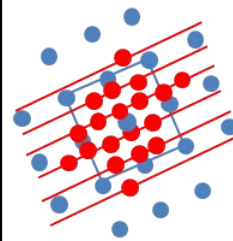
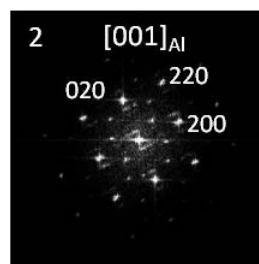
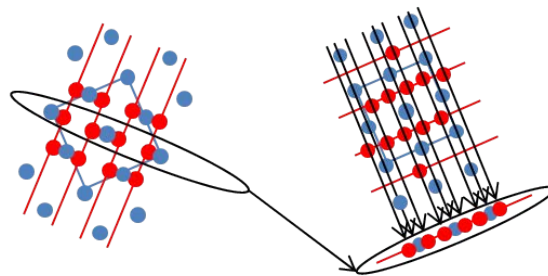
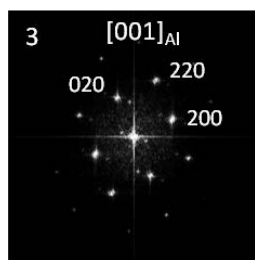
(b) Zone GP-I parallèle au plan  $(010)_{Al}$ (c) Zone GP-I parallèle au plan  $(010)_{Al}$ (d) Zone GP-I parallèle au plan  $(001)_{Al}$  et projection du cliché de microdiffraction de l'image (b) selon sur l'axe  $[001]_{Al}$ 

FIGURE III.22 – Micrographie HRTEM et FFT de zones Guinier-Preston dans le matériau broyé consolidé à l'état W.

**Zones Guinier-Preston de type 2 (GP-II) et précipités  $\eta'$**  Les précipités  $\eta'$  croissent dans la direction  $[111]_{Al}$  et proviennent des zones Guinier-Preston [20], et préférentiellement des zones GP de type 2 (GP-II) [161]. Les analyses par MET ont permis de détecter des précipités  $\eta'$  en forme de bâtonnets, similaires à ceux observés pour le matériau brut de consolidation (FIGURE III.17). Ils sont également présents en grande quantité dans toute la zone observée (FIGURE III.21(b)) et se forment dans les alliages AA7020 [157, 160], AA7075 [149, 159] et les alliages Al-Zn-Mg-Cu [162].

La FIGURE III.23 présente trois zones GP-II et une possible transition vers la phase  $\eta'$  d'après les FFT réalisées. Les zones sombres sont attribuées au champ de contrainte généré par le précipité [161]

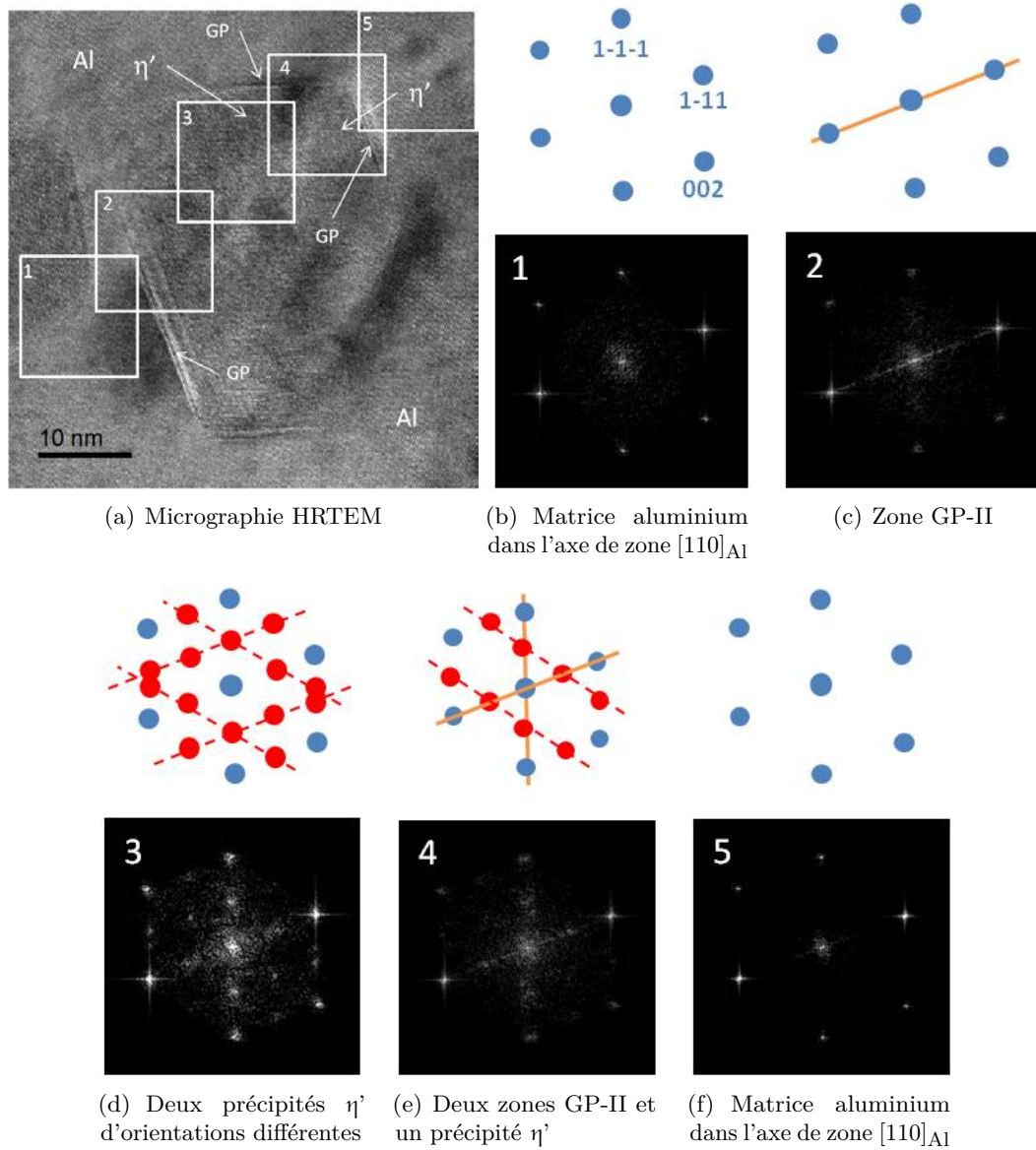
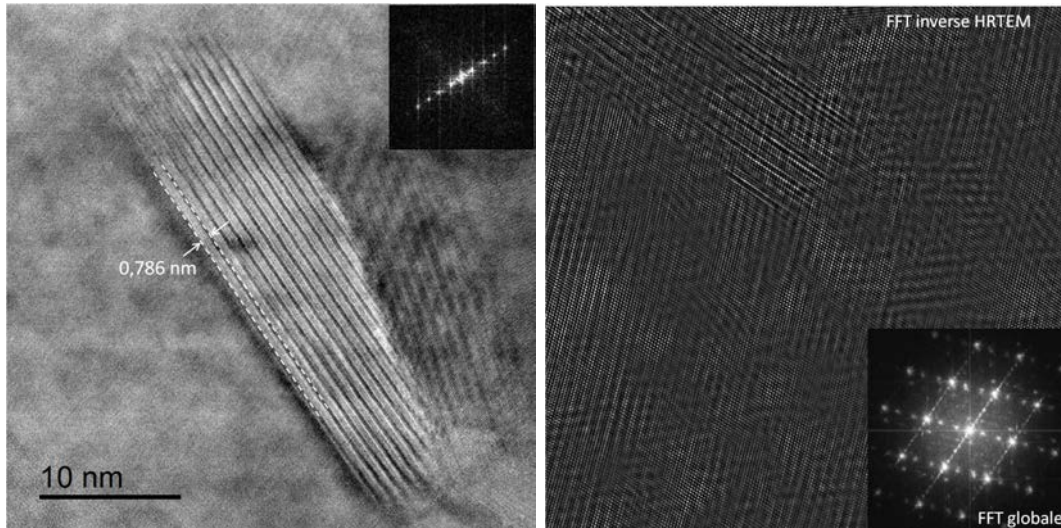


FIGURE III.23 – Micrographie HRTEM du lot A broyé consolidé et à l'état W et FFT des zones 1 à 5. Transition possible de zones GP-II en phase  $\eta'$ .



La FIGURE III.24 montre deux précipités  $\eta'$  en forme de bâtonnet parfaitement formés. Le cliché de micro-diffraction de la FIGURE III.24(a) correspond à celui qu'ont déterminé Yang et al. par simulation pour cette phase, et présenté en FIGURE III.25. Il s'agit donc des variants 3 ou 4 de la phase  $\eta'$ . La FFT inverse permet de distinguer la structure lamellaire des précipités  $\eta'$ . La FIGURE III.26 illustre la structure de la phase  $\eta'$  formée de couches de Zn et Mg proposée par Yang et al..



(a) Micrographie MET en fond clair et cliché de microdiffraction (b) FFT et FFT inverse d'une image HRTEM

FIGURE III.24 – Précipités  $\eta'$  dans le lot A broyé consolidé à l'état W.

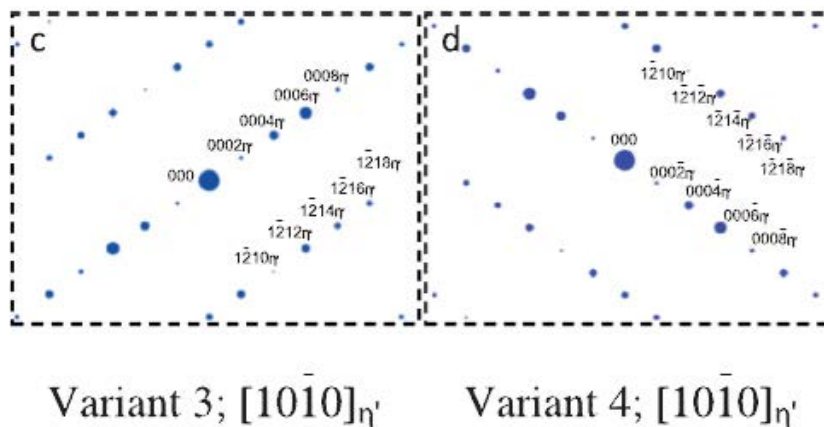


FIGURE III.25 – Clichés de microdiffraction simulés de 2 variants de la phase  $\eta'$  basés sur les calculs de matrice de transition (c)  $[10\bar{1}0]_{\eta'}$ , (d)  $[10\bar{1}0]_{\eta'}$  dans l'axe de zone  $[100]_{Al}$  (d'après [21]).

La FIGURE III.27 schématise le déroulement temporel de la séquence de précipitation. Les états théoriques et expérimentaux y sont également indiqués. Après l'étape de trempe, tous les éléments sont supposés être en solution solide dans la matrice. Si les zones GP-II se forment normalement durant l'étape de trempe [163], la présence de la phase  $\eta'$  indique que le matériau

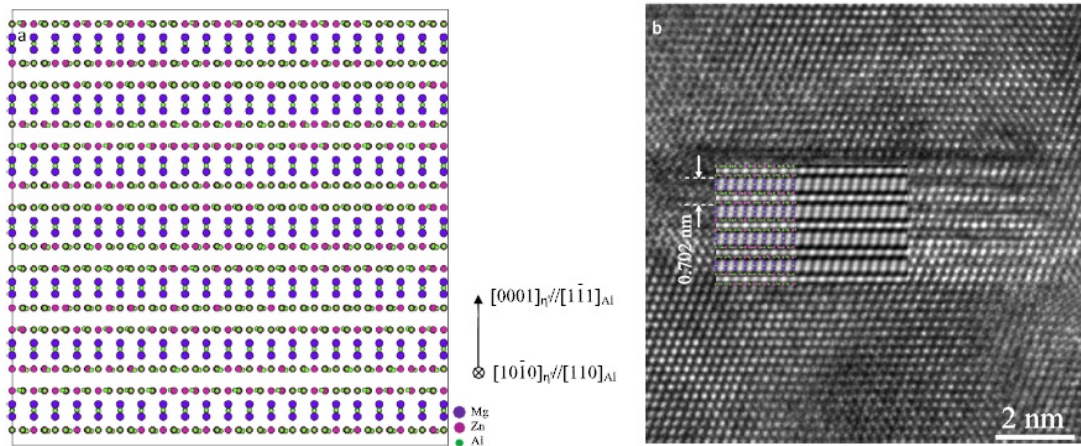


FIGURE III.26 – (a) Superposition de modèles de la phase  $\eta'$  et de la matrice aluminium d'après la relation d'orientation  $[10\bar{1}0]_{\eta'} // [1\bar{1}1]_{Al}$ ;  $[0001]_{\eta'} // [1\bar{1}1]_{Al}$  (b) Micrographie HRTEM expérimentale avec insertion d'une image simulée des franges de Moiré à partir du modèle (a), l'image simulée des franges de Moiré est réalisée à l'épaisseur  $t = 4$  nm et un défocus  $\Delta f = -50$  nm (extrait de [21]).

est déjà dans un état sous-revenu. Ceci peut s'expliquer par l'accélération des mécanismes de précipitation dans les matériaux à grains ultrafins. La maturation de l'état trempé métastable est très rapide et le matériau se trouve dans un état sous-revenu peu de temps après la trempe.

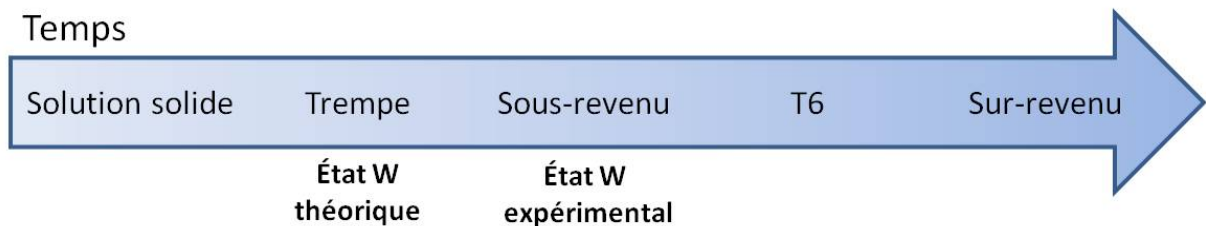


FIGURE III.27 – Comparaison de l'état expérimental observé par rapport à l'état théorique après le traitement thermique de mise en solution solide suivi d'une trempe.

### b. Matériau à l'état T6

Un traitement thermique de revenu (5 h à 100 ° C puis 25 h à 140 ° C) a été effectué sur le matériau à l'état W afin d'obtenir l'état métallurgique T6.

Le diffractogramme du matériau à l'état T6 présenté en FIGURE III.20 montre la présence de la phase  $\eta$ . Les observations MET en FIGURE III.28 indiquent que la phase  $\eta'$  et les zones GP-II sont toujours présentes. Deux orientations distinctes sont écartées d'un angle d'environ 70,5 °. Certaines zones GP-II dans le plan  $[111]_{Al}$  ne font que quelques atomes d'épaisseur.

Les FIGURE III.29 et III.30 montrent également la présence de zones GP pouvant être de type 1. Sur la FIGURE III.30, deux réseaux peuvent être identifiés sur le cliché de microdiffraction. En isolant ces réseaux et en reconstruisant la FFT inverse pour chacun d'eux, des défauts de microstructure pouvant correspondre à des zones GP-I d'orientations différentes sont révélés.



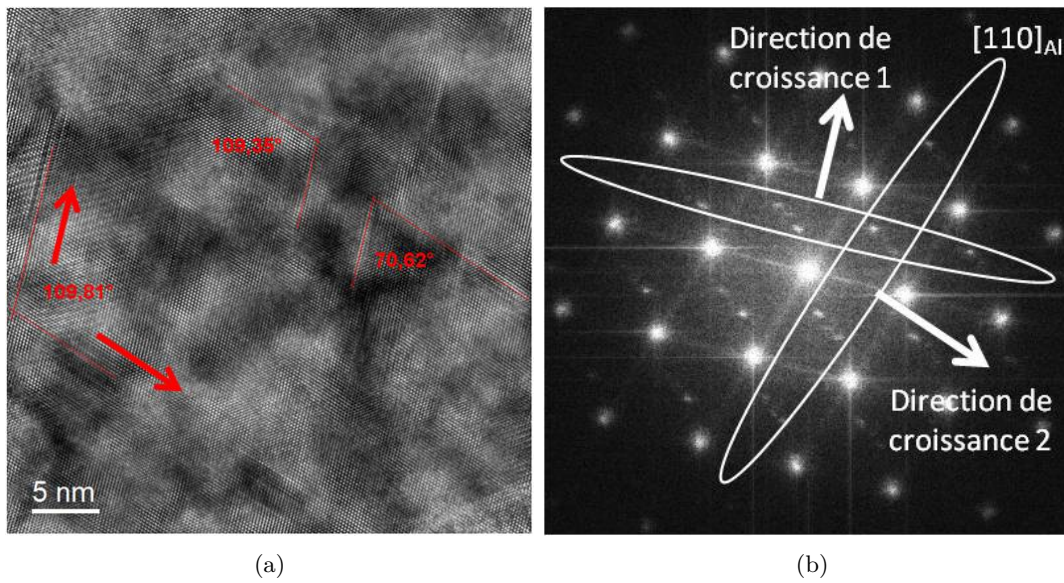


FIGURE III.28 – Micrographie HRTEM en axe de zone  $[110]_{Al}$  (a) des zones GP-II et précipités  $\eta'$  dans le lot A broyé consolidé à l'état T6 et FFT globale correspondante (b).

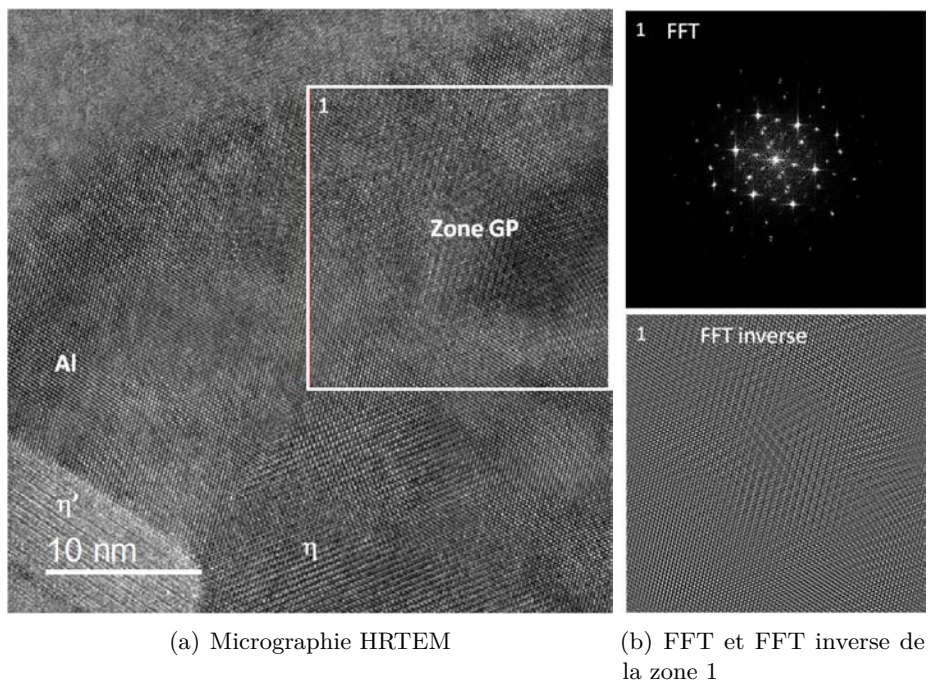
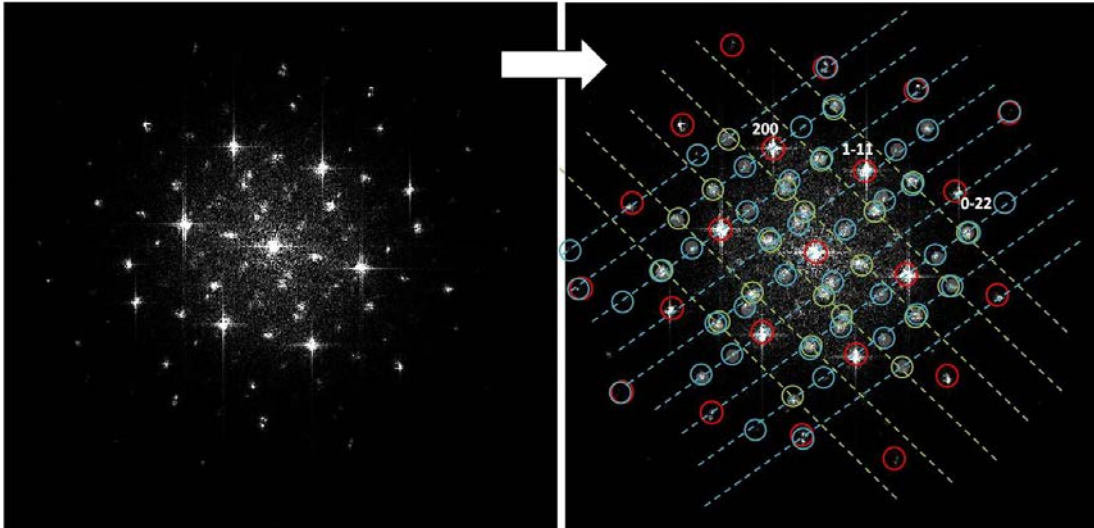
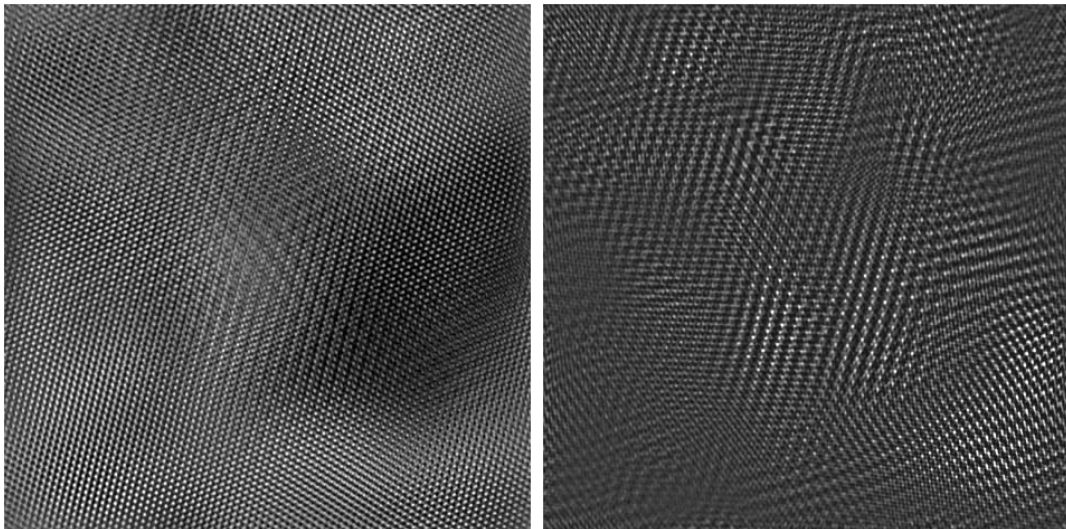


FIGURE III.29 – Micrographie HRTEM (a) FFT et FFT inverse de la zone 1 (b) indiquant la présence probable de zones GP dans le lot A broyé consolidé à l'état T6.





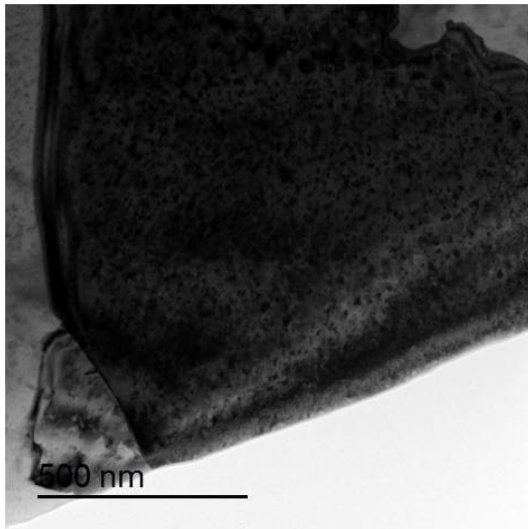
(a) FFT avec schématisation de 3 réseaux distincts (aluminium + 2 zones GP possibles)



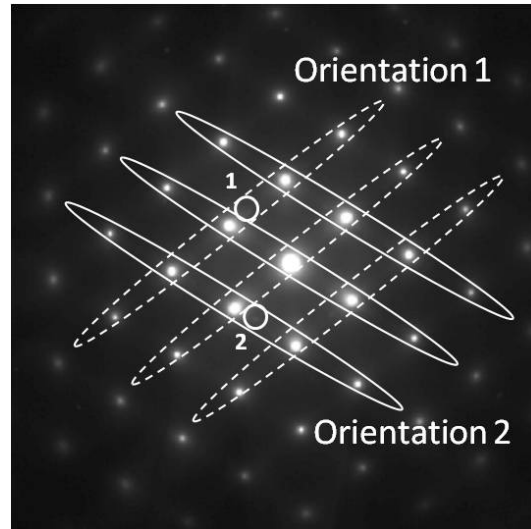
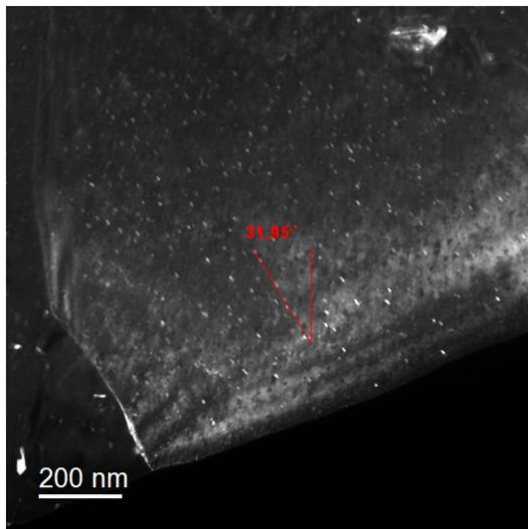
(b) FFT inverse correspondant au réseau bleu      (c) FFT inverse correspondant au réseau vert

FIGURE III.30 – FFT de la FIGURE III.29 sur laquelle deux réseaux distincts (bleu et vert) peuvent être identifiés.

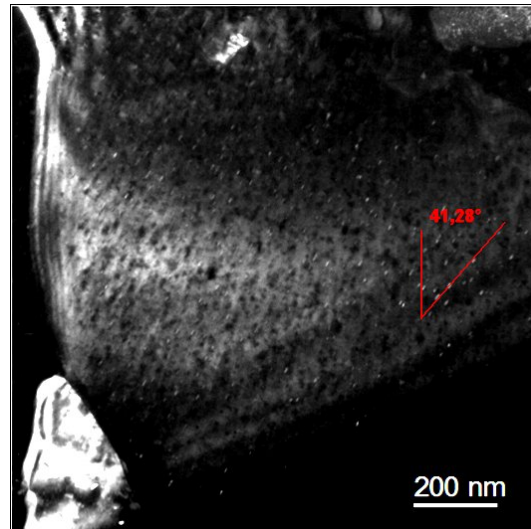
La FIGURE III.31 montre la présence des deux variants de la phase  $\eta'$  identifiés en FIGURE III.25. La sélection des taches 1 et 2 permet d'éclairer indépendamment les précipités d'orientation 1 ou 2. L'angle mesuré entre ces deux variants est d'environ  $73,2^\circ$ .



(a) Micrographie en fond clair

(b) Cliché de micro-diffraction en axe de zone  $[110]_{Al}$ 

(c) Micrographie en fond sombre de la zone 1 correspondant à l'orientation 1



(d) Micrographie en fond sombre de la zone 2 correspondant à l'orientation 2

FIGURE III.31 – Illustration de deux orientations des précipités  $\eta'$  décrites par Yang et al. [21] dans un grain micrométrique du lot A broyé consolidé et à l'état T6. L'angle entre les deux orientation est mesuré par rapport à la verticale de chaque image et vaut environ  $73,2^\circ$ .

En axe de zone  $[110]_{Al}$ , les axes  $[\bar{1}11]_{Al}$  et  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{Al}$  sont dans le plan. L'angle entre les deux axes se calcule de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \cos(\theta)\sqrt{3}\sqrt{3} \Leftrightarrow \theta = \arccos\left(\frac{1}{3}\right) = 70,5 \text{ ou } 109,5^\circ \quad (\text{III.1})$$

Il correspond aux angles observés entre les zones GP-II/précipités  $\eta'$  en FIGURE III.28 et III.31. Les relations d'orientation de ces phases avec la matrice aluminium sont donc respectées.

La FIGURE III.32 montre un précipité  $\eta$  de forme polygonale. Les angles entre les côtés sont les mêmes que ceux entre les zones GP-II et entre les précipités  $\eta'$  en bâtonnets. La forme et la taille du précipité correspondent à la géométrie observée en FIGURE III.23 page 83. Les précipités  $\eta$  semblent donc délimités par les zones GP-II initialement à l'origine des précipités  $\eta'$ .

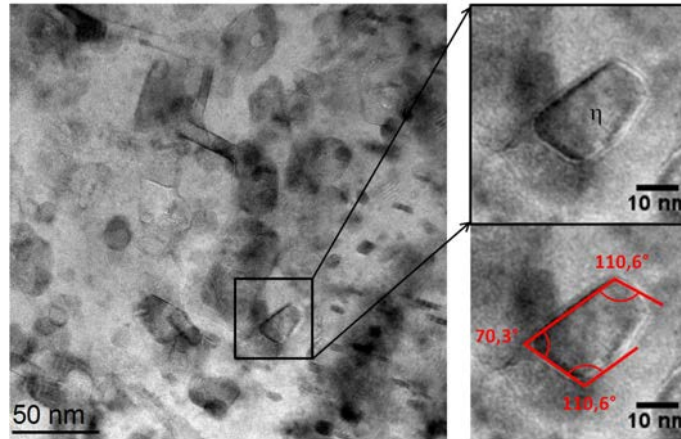


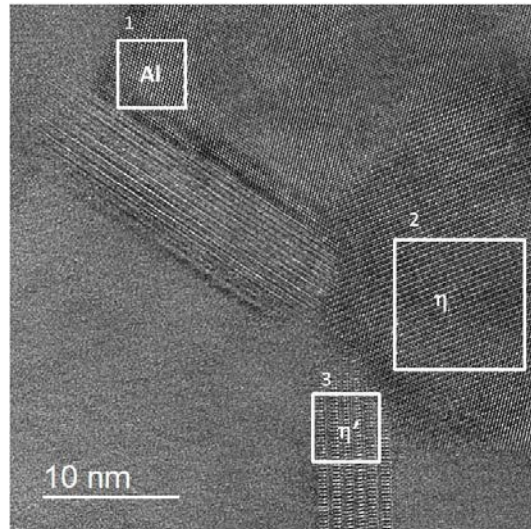
FIGURE III.32 – Micrographies MET en fond clair du lot A broyé consolidé à l'état T6.

La FIGURE III.33 présente un précipité  $\eta$  et deux précipités  $\eta'$  dans la matrice aluminium. Les clichés de microdiffractions sur plusieurs zones correspondant à différentes phases permettent de déterminer les relations d'orientation suivantes :

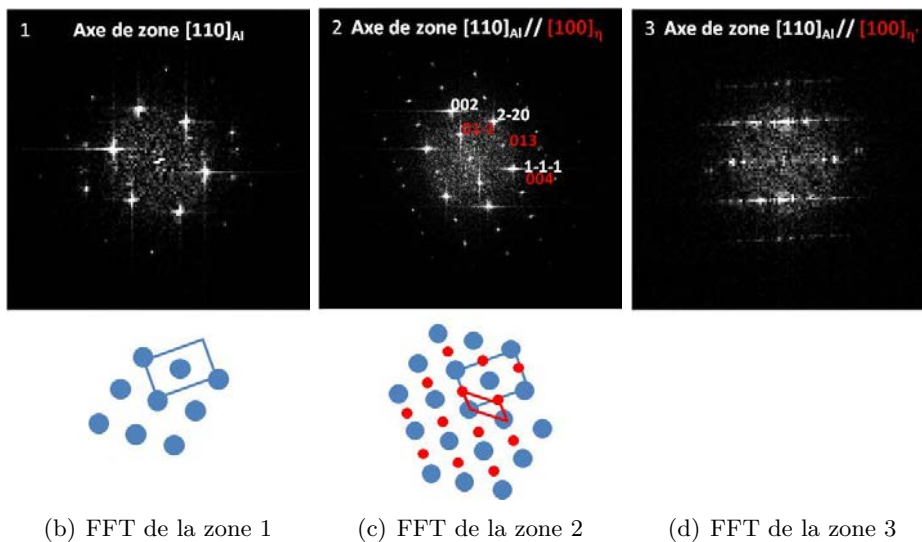
- $[110]_{Al} // [100]_{\eta'} ; [1\bar{1}\bar{1}]_{Al} // [001]_{\eta'}$  ;
- $[110]_{Al} // [100]_{\eta} ; [1\bar{1}\bar{1}]_{Al} // [001]_{\eta}$  : relation d'orientation correspondant à la variante  $\eta_2$ .

Elles sont les mêmes pour les phases  $\eta_2$  et  $\eta'$  avec la matrice, ce qui est en accord avec le fait que la variante  $\eta_2$  provient de  $\eta'$  [34]. La FIGURE III.34 compare les états théoriques et expérimentaux par rapport au déroulement des traitements thermiques. La présence simultanée de la phase stable  $\eta$  avec la phase métastable  $\eta'$  et les zones GP est caractéristique d'un état de sur-revenu. En se comparant aux microstructures présentées dans l'étude de Wen et al. [37] sur la taille des précipités  $\eta'$  en fonction de l'avancement de la maturation, l'état expérimental du matériau semble proche de l'état T74 (voir chapitre b.).





(a) Micrographie HRTEM en axe de zone  $[110]_{Al}$



(b) FFT de la zone 1

(c) FFT de la zone 2

(d) FFT de la zone 3

FIGURE III.33 – Micrographie HRTEM du lot A broyé consolidé à l'état T6 et FFT de la matrice, des précipités  $\eta'$  et des précipités  $\eta$ .

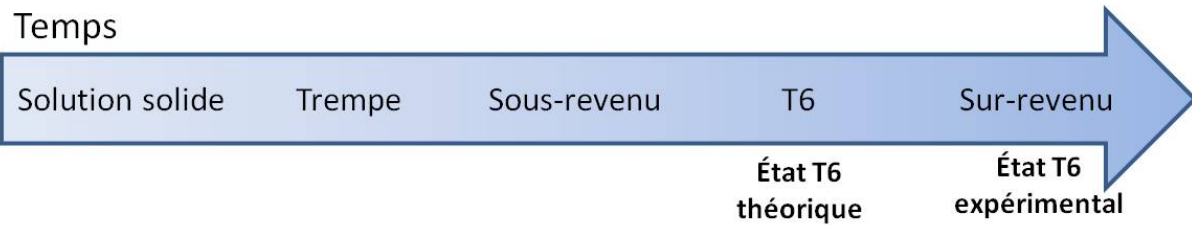


FIGURE III.34 – Comparaison de l'état expérimental observé par rapport à l'état théorique après le traitement thermique de mise en solution, trempe et revenu de l'état T6.

## D. Propriétés mécaniques de l'aluminium broyé consolidé

### D.1. Caractérisations mécaniques du lot A broyé consolidé

Les courbes des essais de compression quasistatique sont reportées en FIGURE III.35. Après broyage, le lot A consolidé présente une limite d'élasticité à 0,2 % plus de deux fois supérieure à celle du lot A brut consolidé (616 MPa contre 286 MPa). Ces performances dépassent de 66 % celles de l'alliage issu de la métallurgie classique dans son état optimisé (370 MPa). Pour le lot A broyé consolidé, l'écrouissage est limité et suivi d'un adoucissement plastique, mais le niveau de la contrainte d'écoulement reste proche de 700 MPa. Enfin, l'échantillon s'est écrasé à 70 % de déformation sans rupture. À l'état W, le matériau présente une limite d'élasticité de 670 MPa, une contrainte d'écoulement plastique constante à 785 MPa et atteint la rupture en essais de compression à 23 %. Le matériau à l'état T6 possède une limite d'élasticité de 575 MPa et s'adoucit plastiquement.

L'augmentation de la limite d'élasticité du matériau à l'état W s'explique par la mise en solution solide des précipités  $\eta$  et la précipitation de la phase  $\eta'$  responsable de l'essentiel du durcissement structural. Ces précipités sont plus fins dans le matériau à l'état W que dans le matériau brut de frittage ce qui implique une plus haute résistance. La diminution de la résistance mécanique après le traitement de revenu, pour obtenir l'état théorique T6, est due à l'état réel expérimental de sur-revenu. Des précipités  $\eta'$  se sont transformés en  $\eta$  et il y a donc moins de renforcement de type Orowan.

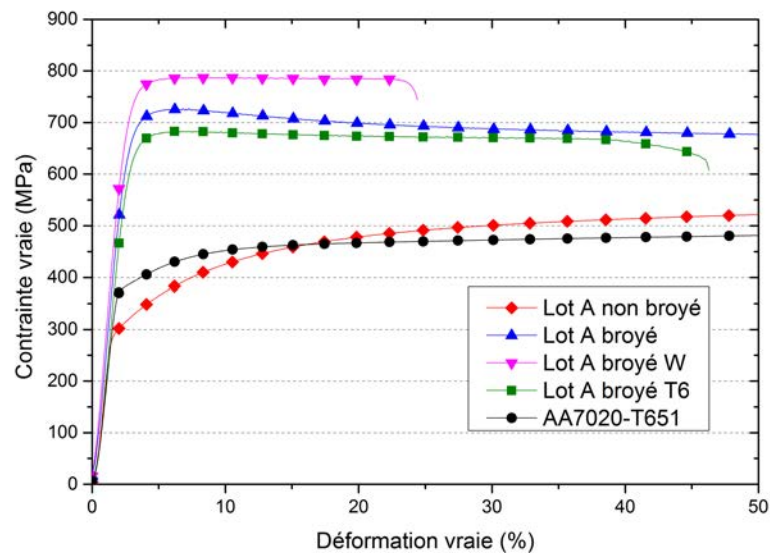


FIGURE III.35 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression quasistatique à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  du lot A consolidé et de la référence AA7020-T651.

Les comportements mécaniques observés en FIGURE III.35 sont propres aux matériaux nanostructurés et décrits en partie c.). L'adoucissement plastique observé pour le lot A broyé consolidé peut être modélisé grâce à un facteur correctif noté  $X_s$  proposé par Wei et al. [65] afin

de tenir compte de la recristallisation dynamique dans les matériaux hyper-déformés. Il s'écrit

$$X_s = 1 - \exp\left(-r \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_p}\right)^q\right) \quad (\text{III.2})$$

avec dans ce cas  $r = 0,114$ ,  $q = 1,339$ ,  $\epsilon_p = 4,12\%$ . Les résultats présentés en FIGURE III.36 montrent que ce modèle développé pour les matériaux métalliques élaborés par hyperdéformation s'applique également à l'alliage broyé consolidé. En revanche, la précipitation fine de la phase  $\eta'$  dans le matériau à l'état W permet également de stabiliser la déformation plastique conformément à ce qu'ont montré Hu et al. [66] : il n'y a pas d'adoucissement avec la déformation. À l'état de sur-revenu (après traitement T6), l'adoucissement plastique revient, probablement à cause de la croissance de la taille des précipités et la diminution de leur nombre. Mais la cohérence des précipités avec la matrice est peut-être un facteur à prendre en compte dans les mécanismes de stabilisation de la plasticité des matériaux à grains ultrafins.

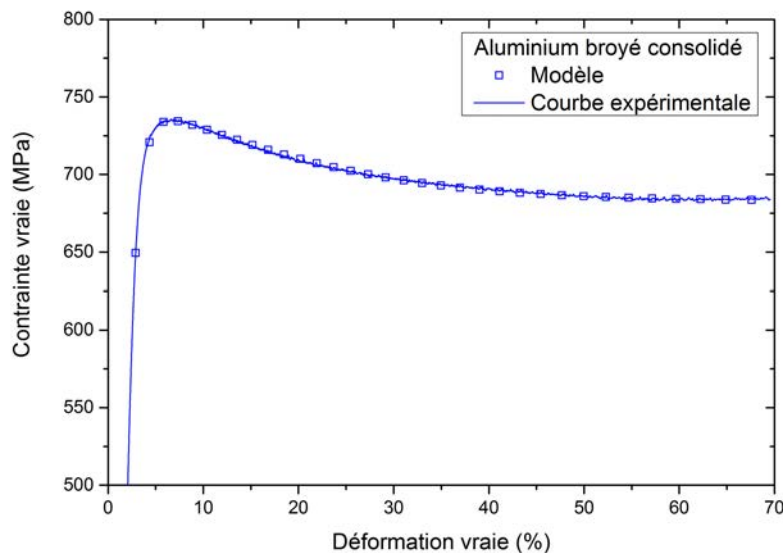


FIGURE III.36 – Courbe expérimentale en compression quasistatique et application du modèle d'adoucissement plastique proposé par Wei et al. [65].

Les courbes de compression dynamique (FIGURE III.37) indiquent que le lot A broyé consolidé est sensible à la vitesse de déformation : sa contrainte d'écoulement est supérieure de 100 MPa à celle obtenue en condition quasistatique. Aux états W et T6, les courbes de compression sont similaires en quasistatique et en dynamique.

Les autres propriétés mécaniques du lot A broyé consolidé indiquées dans le TABLEAU III.3 montrent que le broyage renforce le matériau sur tous les points. La dureté du lot A broyé fritté est plus élevée de 45 % par rapport à celle de la référence AA7020-T651. Les modules d'Young et de cisaillement augmentent également dans une moindre mesure.

L'augmentation du module d'Young pour un matériau métallique à grains ultrafins a déjà été observée. Elle a été attribuée à une texturation durant le procédé SPD [164] (étude sur du cuivre) et à un changement de paramètre de maille [165] (étude sur un acier) : plus le paramètre

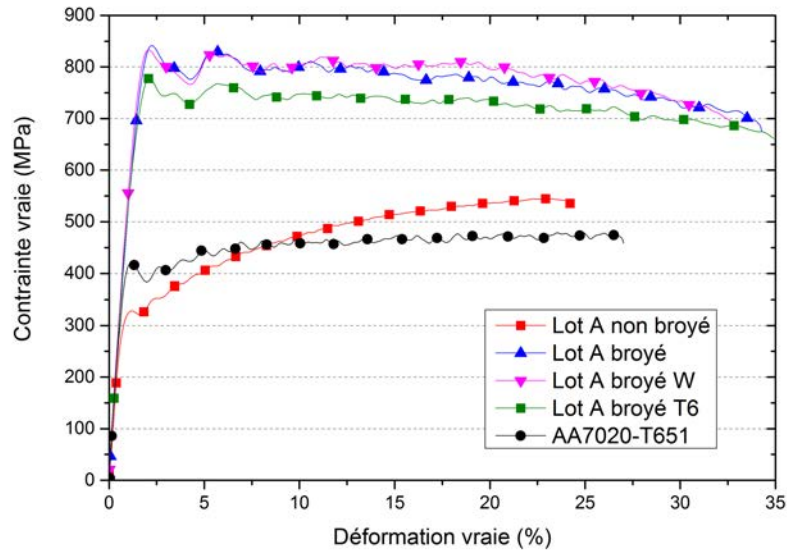


FIGURE III.37 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression dynamique à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  du lot A consolidé et de la référence AA7020-T651.

		lot A	lot A F	lot A W	lot A T6	référence
E	module d'Young (GPa)	70,5	77,5	76,7	76,5	73,8
G	module de cisaillement (GPa)	26,2	28,8	28,8	28,8	27,7
$\nu$	coefficient de Poisson	0,35	0,35	0,33	0,33	0,33
HV <sub>5</sub>	dureté Vickers	124 ± 1	196 ± 3	196 ± 2	170 ± 3	129 ± 3

TABLEAU III.3 – Propriétés mécaniques du lot A (brut fritté et broyé fritté aux états F, W et T6) et de la référence AA7020-T651.

de maille augmente, plus le module d'Young diminue. Dans le cas de cette étude, aucune texture particulière, ni aucun changement de paramètre de maille n'ont été observés.

## D.2. Quantification des renforcements

L'application des modèles décrits en partie a. page 56 permet de quantifier les différentes contributions des mécanismes de renforcement pour le lot A broyé fritté pour les comparer au lot A brut. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU III.4 et comparés à ceux du lot A sans le broyage.

La valeur de  $\sigma_m$ , par hypothèse constante pour le matériau considéré, est plus élevée que pour le lot A brut fritté (127 contre 106 MPa). L'application des modèles montre que le mécanisme de Hall-Petch est prédominant. Toutefois, le renforcement d'Orowan est également nettement supérieur à celui de l'équivalent non-broyé (FIGURE III.38). Ma et al. [149] ont conclu dans leur étude que les oxydes pouvaient être intégrés dans le renforcement d'Orowan. La quantification du renforcement est la somme des contributions des précipités des phases  $\eta$  (estimée à 25 MPa à partir de l'eq. II.2) et MgO (estimée à 129 MPa à partir de l'eq. II.2). La phase durcissante  $\eta$  n'a qu'un apport limité en raison de la taille moyenne grossière de ses précipités. La phase

Contributions en MPa	Lot A brut consolidé	Lot A broyé consolidé
Hall-Petch	84 ±11	308 ±10
Orowan	58 *	154 *
Solution solide en Mg	17 ±5	8 ±6
Solution solide en Zn	21 ±1	22 ±1
<b>Total</b>	<b>180 ±17</b>	<b>492 ±17</b>
Valeur expérimentale	286 ±4	616 ±1
$\sigma_m$ calculé	106	127

TABLEAU III.4 – Détail des contributions au renforcement du lot A brut fritté et broyé fritté.

\* L'écart type sur la taille des précipités donne des écarts jusqu'à 200 MPa pour Orowan et n'a donc pas été inclus dans l'erreur finale.

$\eta'$  n'a pas pu être prise en compte en raison des difficultés à quantifier la fraction volumique et l'espacement moyen des précipités. Le renforcement d'Orowan est donc sous-évalué. Au contraire, le renforcement de Hall-Petch est sur-évalué en raison de la présence de grains sub-micrométriques et micrométriques dans le matériau, qui ne renforce pas le matériau autant que les grains ultrafins.

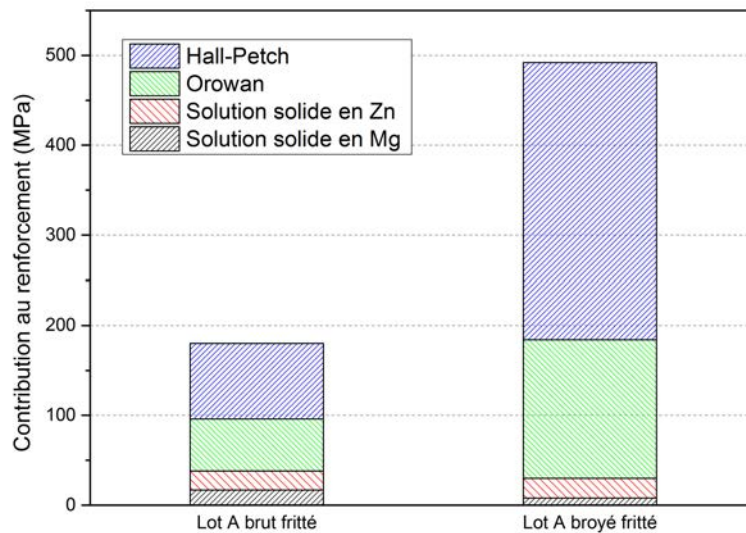


FIGURE III.38 – Représentation des proportions de chaque type de renforcement pour le lot A brut consolidé et broyé consolidé.

Pour le lot A broyé fritté, la contribution des éléments en solution solide devient négligeable devant celles de type Hall-Petch et de type Orowan.



### D.3. Comparaison avec la littérature

La dureté et la limite d'élasticité du lot A broyé consolidé sont supérieures à celles de la majorité des alliages dans leurs conditions classiques de synthèse (voir FIGURE III.39 et III.40). En ce qui concerne les matériaux issus de procédés d'hyper-déformation dans la littérature, la comparaison est plus délicate. L'augmentation de propriété doit être rapportée à celle de l'alliage dans un état classique. Le TABLEAU III.5 montre le gain en propriétés d'études portant sur des matériaux hyper-déformés. La consolidation par SPS d'une poudre nanostructurée est l'une des voies les plus prometteuses, certaines équipes ayant réussi doubler la limite d'élasticité de l'alliage AA6061 par broyage ou HPT. En revanche, dans toutes les études ce durcissement s'accompagne d'une diminution de la ductilité. L'obtention de matériaux nanostructurés ductiles est au cœur de nombreuses études, et ceci a été réalisé sur du titane [67] et de l'aluminium en réalisant des composites à taille de grains multimodale, les grains micrométriques servant à retrouver la ductilité.

Alliage	Procédé	Re0,2% (MPa)	Gain	Réf.
AA7075	ECAP	610	+21 %	[51]
AA5083	Cryobroyage + HIP + extrusion	429	+52 %	[109]
AA6061	ECAP	428	+55 %	[85]
AA7075	Cryobroyage + HIP + TT	734	+46 %	[149]
AA2024	ECAP	632	+60 %	[53]
AA2124	Broyage + SPS	703	+60 %	[111]
AA7020	Broyage + SPS	616	+66 %	cette étude
AA6061	Broyage + SPS + TT	625	+126 %	[105]
AA6061	HPT	660	+139 %	[167]

TABLEAU III.5 – Gain en limite d'élasticité de matériaux hyper-déformés par rapport au même alliage dans son état métallurgique classique optimisé.

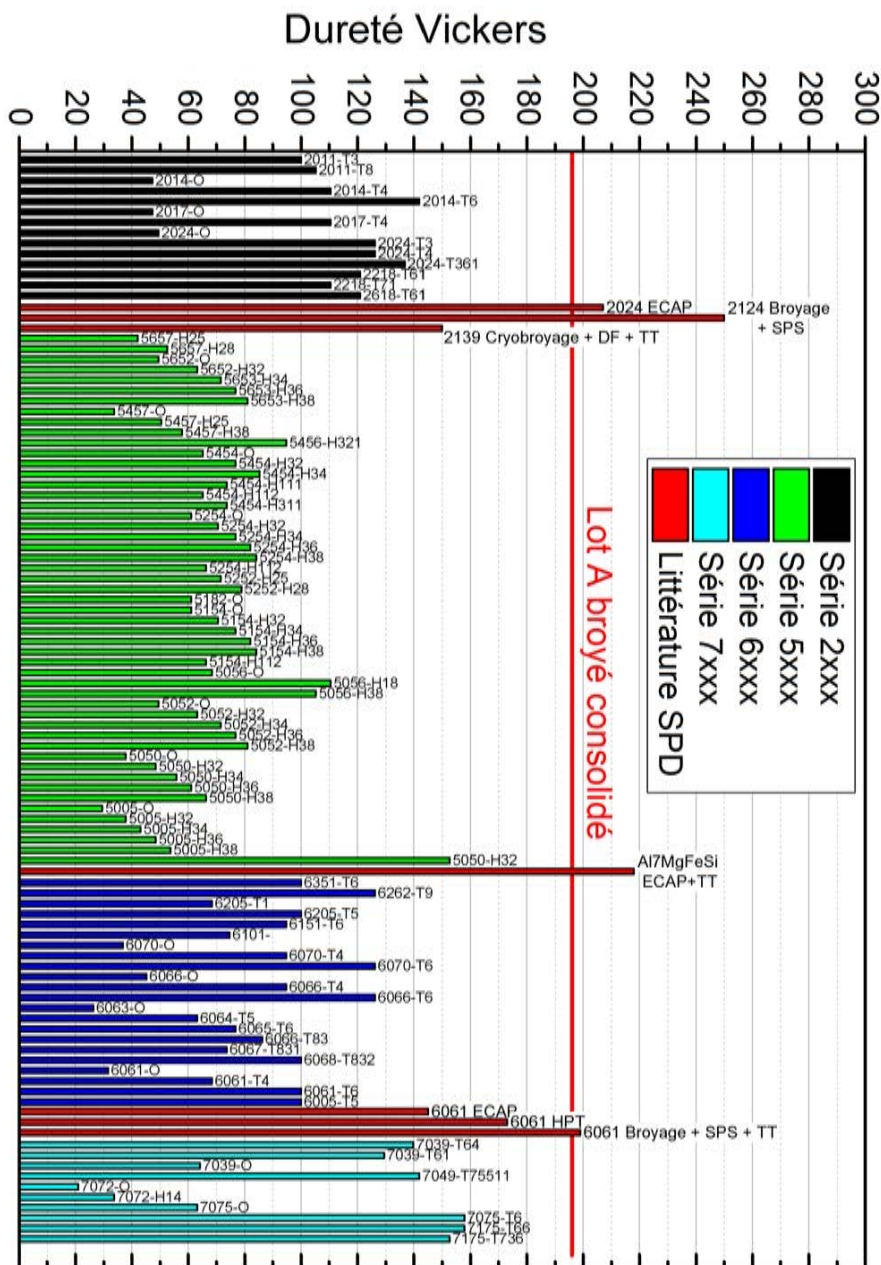


FIGURE III.39 – Dureté Vickers équivalente de certains alliages des séries 2xxx, 5xxx, 6xxx et 7xxx dans différents états métallurgiques classiques (données extraites de [3]) et après mise en forme par procédés d'hyperdéformation (données extraites de [50, 51, 53, 59, 85, 105, 109, 111, 149, 154, 158, 166, 167]).

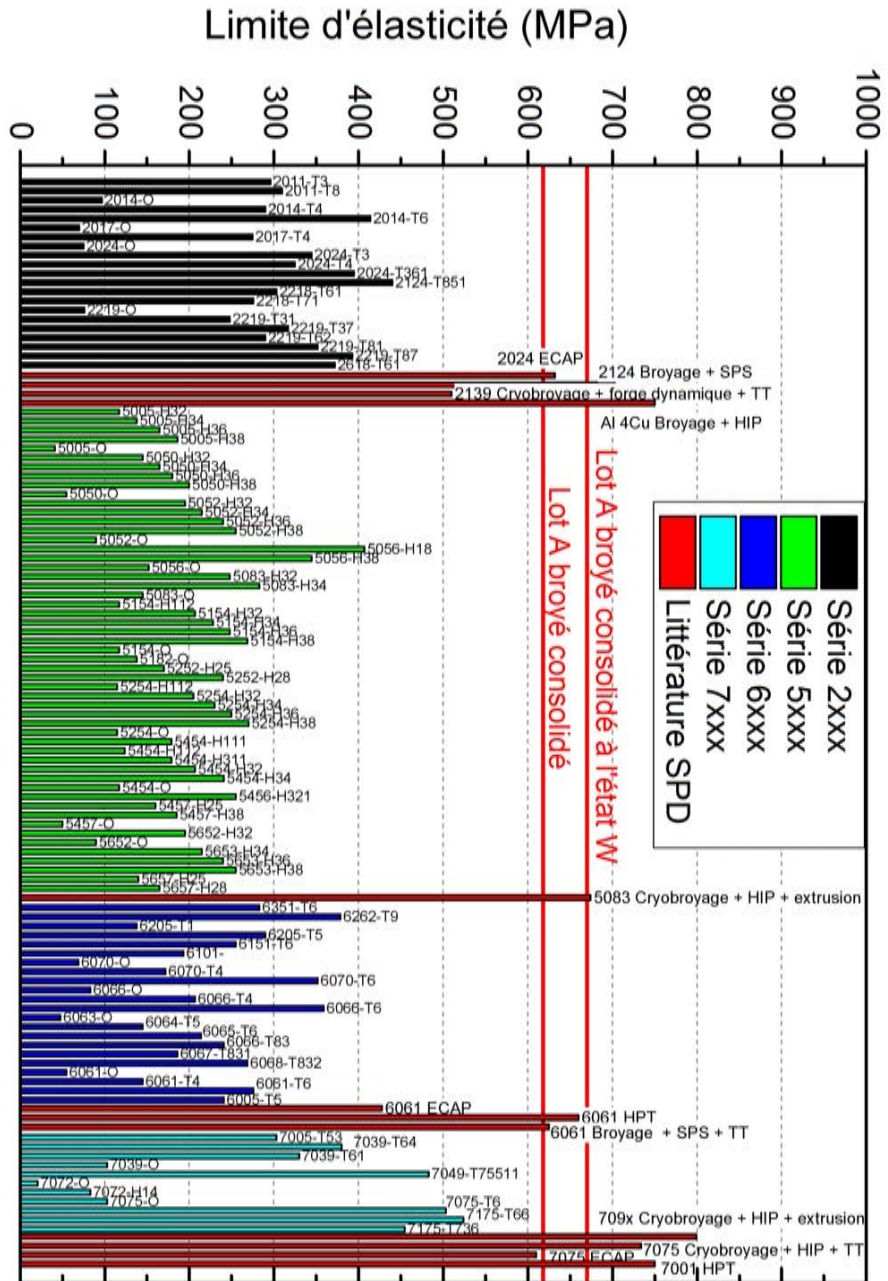


FIGURE III.40 – Limite d'élasticité de certains alliages des séries 2xxx, 5xxx, 6xxx et 7xxx dans différents états métallurgiques classiques (données extraites de [3]) et après mise en forme par procédés d'hyperdéformation (données extraites de [50, 51, 53, 59, 85, 105, 109, 111, 149, 154, 158, 166, 167]).

## E. Modèle de performance balistique

### E.1. Modèle de Rosenberg

Afin d'évaluer les performances balistiques, plusieurs méthodes normées existent telles que la profondeur de pénétration dans un massif considéré comme semi-infini [86] ou le test V50 [168] qui permet de déterminer la vitesse limite à laquelle un projectile possède 50 % de probabilité de traverser le matériau. Un autre test, non normalisé mais courant [11, 12, 169, 170], consiste à mesurer la vitesse résiduelle du projectile après perforation d'un système donné. Il est bien moins coûteux en matière que le test V50, car il ne nécessite pas une multiplication trop importante d'essais. Une barrière optique mesure la vitesse d'impact  $V_0$ , tandis que la vitesse résiduelle  $V_r$  en sortie de blindage est déterminée par imagerie. Le but reste de déterminer la vitesse balistique limite, équivalant à la vitesse V50, à partir de ces deux mesures.

Les essais balistiques étant difficiles à mettre en place et coûteux en matière, Rosenberg et De- kel [171] ont mis au point un modèle permettant d'évaluer la vitesse balistique limite d'un matériau en ne considérant que la contrainte d'écoulement plastique en conditions dynamiques [172]. Face à une menace de type munition perforante de calibre 7,62 mm avec cœur en acier, la vitesse balistique limite s'écrit [172]

$$V_{bl} = \sqrt{\frac{2H\sigma_r}{\rho_p L_{eff}}} \quad (\text{III.3})$$

où

- $\rho_p L_{eff} = 17,57 \text{ g/cm}^2$  est le produit de la masse volumique équivalente et de la longueur effective du projectile [172];
- $H$  est l'épaisseur du matériau;
- $\sigma_r$  une contrainte effective de résistance déterminée dans les équations III.4, III.5 et III.6.

La contrainte effective de résistance est calculée à partir de la contrainte d'écoulement plastique en conditions dynamiques  $\sigma_d$  et du rapport de l'épaisseur du matériau  $H$  sur le diamètre du projectile  $D$  :

$$\text{si } \frac{H}{D} < \frac{1}{3}; \quad \frac{\sigma_r}{\sigma_d} = \frac{2}{3} + 4\frac{H}{D} \quad (\text{III.4})$$

$$\text{si } \frac{1}{3} < \frac{H}{D} < 1; \quad \frac{\sigma_r}{\sigma_d} = 2 \quad (\text{III.5})$$

$$\text{si } 1 < \frac{H}{D}; \quad \frac{\sigma_r}{\sigma_d} = 2 + 0,8 \ln \frac{H}{D} \quad (\text{III.6})$$

Toujours dans le cas d'une munition de calibre 7,62 mm avec cœur en acier,  $D=6,17 \text{ mm}$  [172].

Si le projectile n'est pas altéré, l'énergie absorbée par la cible est égale à la différence d'énergie cinétique avant et après impact. L'équation de la forme du modèle de Recht-Ipson [12, 171] permet de prédire la vitesse résiduelle

$$V_r^2 = V_0^2 - V_{bl}^2. \quad (\text{III.7})$$

Cette équation permet également d'évaluer la vitesse balistique limite d'après un test de mesure de vitesse résiduelle.

### E.2. Application du modèle de Rosenberg

Les deux matériaux sur lesquels le modèle de Rosenberg est appliqué sont la référence AA7020-T651 et l'alliage broyé consolidé à l'état F (sans post-traitement thermique), dont les contraintes d'écoulement plastique à 10 % de déformation valent respectivement 480 et 804 MPa. La FIGURE III.41 présente l'évolution de la vitesse balistique limite d'une munition de calibre 7,62 mm avec cœur en acier en fonction de l'épaisseur des deux matériaux considérés. Pour valider ces valeurs, l'étude de Lemonnier et al. [173] donne la vitesse résiduelle d'une munition 7,62 mm avec cœur en acier après perforation de 30 mm d'un alliage AA7020-T6. Pour une vitesse initiale  $V_0 = 844$  m/s, la vitesse résiduelle est  $V_r = 437$  m/s. L'équation III.7 permet de déterminer  $V_{bl} = 722$  m/s, ce qui est très proche de la valeur indiquée sur la FIGURE III.41 (environ 730 m/s).

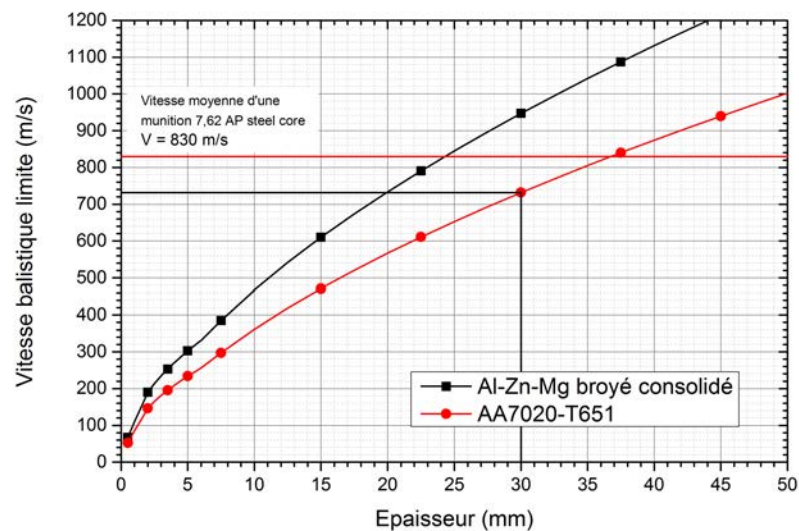


FIGURE III.41 – Évolution de la vitesse balistique limite d'une munition de calibre 7,62 mm avec cœur en acier en fonction de l'épaisseur des matériaux testés, déterminée par le modèle de Rosenberg.

Le matériau à grains ultrafins issu de la métallurgie des poudres posséderait selon cette approche numérique une meilleure résistance à la pénétration que l'alliage AA7020 à l'état métallurgique T651. La vitesse moyenne d'impact d'une munition perforante de calibre 7,62 mm avec cœur en acier est d'environ 830 m/s. Pour arrêter un tel projectile, environ 37 mm de la référence commerciale AA7020-T651 sont nécessaires, tandis que seulement 25 mm de l'alliage Al-Zn-Mg à grains ultrafins pourraient être suffisants d'après le modèle.

L'objectif final étant l'allégement de structure, le modèle de Rosenberg est appliqué à d'autres matériaux dont les contraintes d'écoulement dynamique sont extraites de la littérature. L'épaisseur de matériau est multipliée par la masse volumique pour comparer les masses surfaciques. Les résultats issus des données du TABLEAU III.6 sont reportés en FIGURE III.42.

Matériau	Contrainte d'écoulement plastique à 10 % en conditions dynamique	$\rho$ (kg/cm <sup>3</sup> )	Référence
Al-Zn-Mg broyé consolidé	804 MPa	2900	cette étude
AA7020-T651	480 MPa	2800	cette étude
Ti 55531	1800 MPa	4650	[174]
Ti-6Al-4V	1400 MPa	4430	[175]
Acier ARMOX 500T	1800 MPa	7850	[176]
Magnésium AZ31B	500 MPa	1770	[177]

TABLEAU III.6 – Contrainte d'écoulement plastique en conditions dynamiques et masse volumique de plusieurs systèmes de blindage permettant d'évaluer la vitesse balistique limite selon le modèle de Rosenberg.

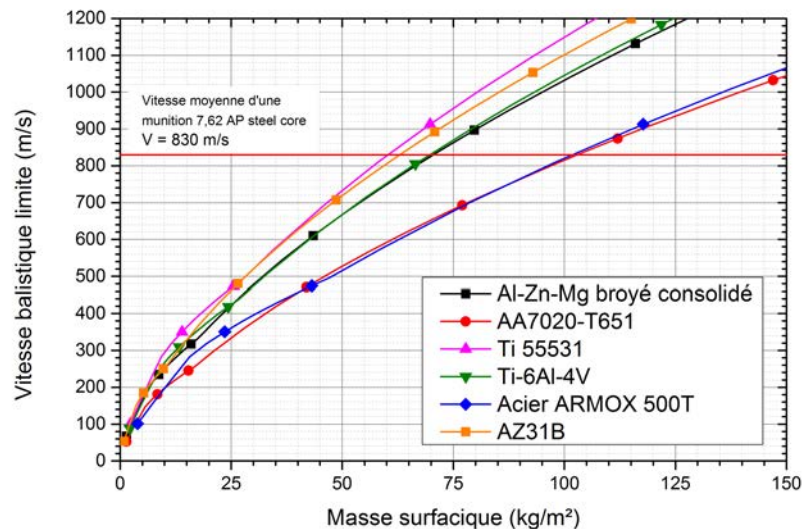


FIGURE III.42 – Évolution de la vitesse balistique limite d'une munition de calibre 7,62 mm avec cœur en acier en fonction de la masse surfacique, déterminée par le modèle de Rosenberg appliqué sur un alliage Al-Zn-Mg (cette étude), un alliage AA7020-T651 (cette étude), un Ti 55531 [174], un Ti-6Al-4V [175], un acier ARMOX 500T [176] et un alliage de magnésium AZ31B [177].

L'alliage Al-Zn-Mg à grains ultrafins élaboré dans cette étude affiche une performance proche de celle du Ti-6Al-4V. Par rapport à un alliage proche AA7020-T651, le gain en masse obtenu grâce au procédé est d'un peu plus de 30 %. En revanche, l'alliage de titane Ti 55531 et l'alliage de magnésium AZ31B gardent un avantage certain. Ces comparaisons ne tiennent pas compte du coût des matériaux qui diffère fortement entre un acier et un alliage de titane.

## F. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'objectif était de déterminer si le procédé SPS permettait de combiner les renforcements dus au durcissement structural et à une faible taille de grain obtenue par broyage. Il a été déterminé qu'au delà de 10 heures de broyage, la microstructure et les

propriétés de la poudre étaient stables. Le cycle de frittage a été optimisé pour obtenir un alliage totalement dense. Enfin, les caractérisations microstructurales et mécaniques ont permis de montrer que le matériau broyé consolidé bénéficiait des deux modes de renforcement recherchés.

En un seul cycle, l'alliage a été complètement densifié et les grains ultrafins d'environ 150 nm ont été préservés. De plus, les phases  $\eta$  et  $\eta'$  ont précipité durant la consolidation. Un post traitement de mise en solution suivi d'une trempe à l'eau a permis d'augmenter davantage les propriétés mécaniques en favorisant la phase métastable  $\eta'$  à l'origine du durcissement structural. Un revenu pour arriver à l'état théorique T6 a conduit à un état sur-revenu avec la transformation de  $\eta'$  en  $\eta$ , provoquant une baisse de résistance mécanique.

Par la combinaison du broyage à haute énergie et du procédé SPS, il a été possible de réaliser un matériau à haute dureté et haute limite d'élasticité, supérieures aux alliages classiques, et proches des alliages élaborés par procédés d'hyper-déformation. Les performances balistiques théoriques de l'alliage Al-Zn-Mg à grain ultrafins évaluées par le critère de Rosenberg permettraient un gain en masse d'un peu plus de 30 % par rapport à la référence AA7020-T651.





## Chapitre IV

# Composite à matrice AA7020 nanostructurée avec renforts $B_4C$

### Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant l'intérêt du broyage à haute énergie pour nanostructurer un alliage d'aluminium. La consolidation rapide par SPS a conduit à la réalisation d'un matériau dense à grains ultrafins dans lequel la phase  $\eta'$  durcissante s'est formée. Les propriétés mécaniques du matériau élaboré sont supérieures à la plupart de celles des alliages d'aluminium de la littérature.

Ce chapitre a pour objectif d'établir l'intérêt de l'ajout de particules de céramique lors de la phase de broyage sur le renforcement du matériau. Le couplage des renforcements dus aux grains ultrafins et aux renforts  $B_4C$  sera étudié en élaborant des composites par mélange simple et par broyage à haute énergie. La difficulté principale rencontrée pour ce type de matériaux est la fragilité induite par la céramique.

### A. Élaboration des composites

#### A.1. Approche

Afin de dissocier les mécanismes de renforcement et de mettre en avant des couplages éventuels, deux types de composites ont été testés. Le premier type de composite est issu du lot de poudre d'aluminium B. La poudre de renforts ( $B_4C$ ) est uniquement mélangée à celle de la matrice avant la consolidation. Le deuxième type de composite est issu du lot A. La poudre d'aluminium et celle de  $B_4C$  sont mélangées puis broyées. Les taux de chargement étudiés sont de 1, 2, 5 et 10 % massiques.

#### A.2. Carbure de bore

La poudre de carbure de bore ( $B_4C$ ) intégrée à la matrice provient de la société Neyco. Elle est caractérisée par une pureté de 99,8 % at. et une distribution granulométrique  $D_{10} = 1 \mu\text{m}$ ,

$D_{50} = 1,8 \mu\text{m}$  et  $D_{90} = 4,5 \mu\text{m}$  (FIGURE IV.1).

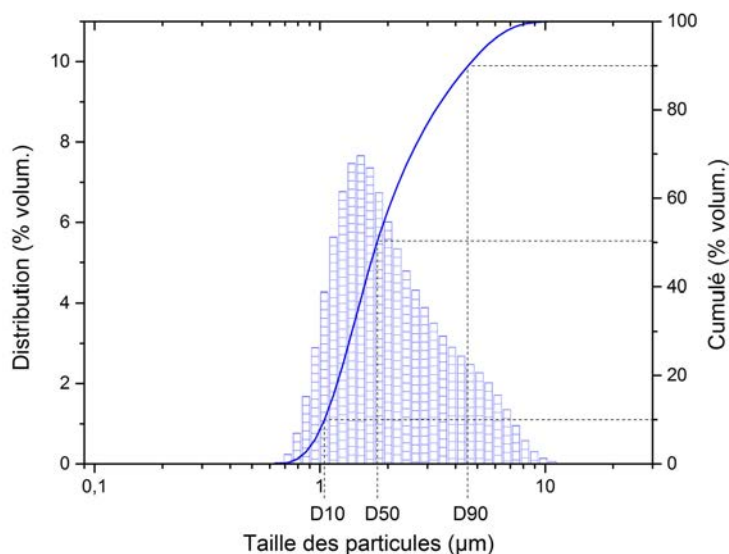


FIGURE IV.1 – Distribution granulométrique de la poudre de  $B_4C$  déterminée avec un granulomètre Laser.

## B. Composites issus de mélange

### B.1. Consolidation des poudres composites mélangées

#### a. Densification des composites mélangés

Le premier objectif de la consolidation est l'obtention d'un matériau dense. Suite à l'étude présentée en partie II.A., deux cycles ont été testés sur la poudre du lot B :

- cycle 1, comprenant une montée jusqu'à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et un maintien de 10 minutes ;
- cycle 2, comprenant une montée jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sans maintien.

Ces cycles sont représentés en FIGURE IV.2.

Les résultats des mesures de densité par la méthode d'Archimède sont reportés en FIGURE IV.3 et comparés à la densité théorique maximale. La densité relative à la densité théorique diminue fortement avec le taux de renforts pour les deux cycles de consolidation, particulièrement à partir de 5 % mass. Le cycle 2 permet une meilleure densification et le matériau possède une densité relative supérieure à 99,8 % pour des taux de renforts de 1 à 5 % mass.  $B_4C$ .

#### b. Microstructure des composites mélangés

Des observations par MEB permettent de caractériser la répartition des particules de  $B_4C$ . La FIGURE IV.4 présente la microstructure des composites issus du mélange consolidé par le cycle 2. Les observations et les conclusions seront similaires pour le cycle 1. Comme cela a déjà été observé [178,179], les particules de  $B_4C$  (entités sombres sur la FIGURE IV.4) sont réparties

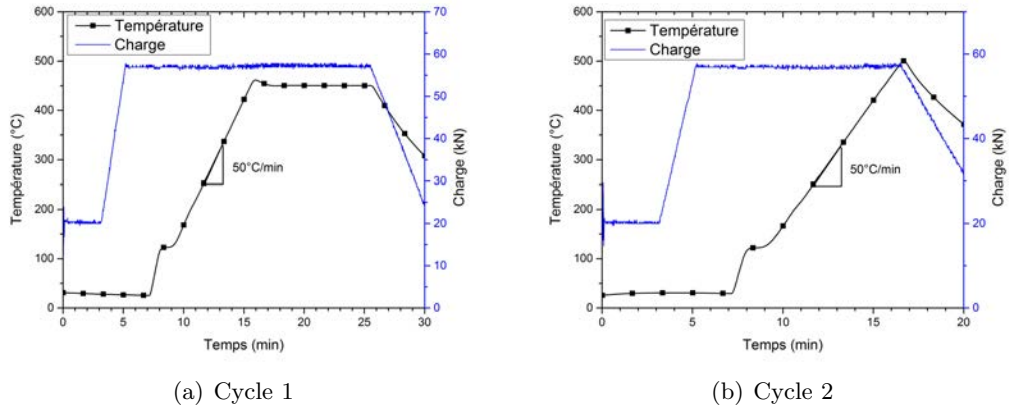


FIGURE IV.2 – Courbes de la température et de la charge appliquée durant les cycles de consolidation 1 et 2.

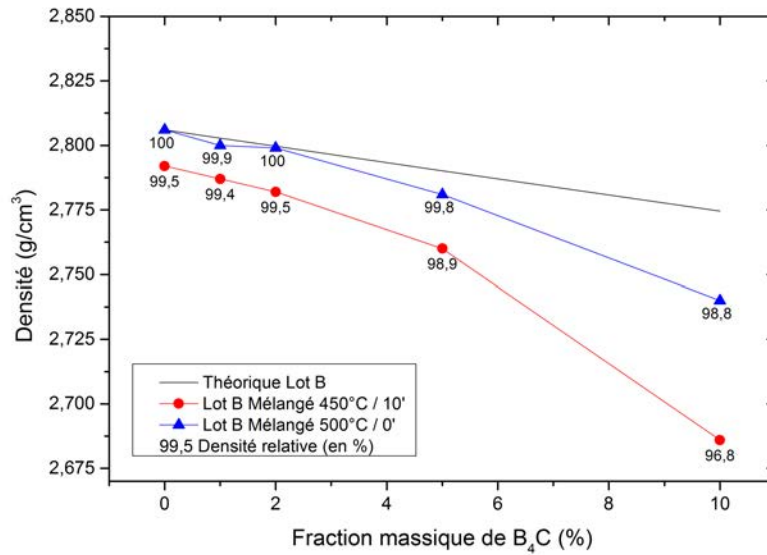


FIGURE IV.3 – Densité des composites issus de mélange en fonction du taux de B<sub>4</sub>C obtenus par la méthode d’Archimède. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

autour de celles d’aluminium. Pour 1 et 2 % mass. B<sub>4</sub>C le contact entre les particules d’aluminium est effectif et aucune porosité n’est détectée. Au-delà de 2 % mass., la quantité de B<sub>4</sub>C est telle que la surface de la poudre de la matrice est totalement recouverte par les particules de céramique et que des agglomérats se forment. Il en résulte un mauvais contact entre les particules (illustré en FIGURE IV.5(a)) et la présence de porosité (illustré en FIGURE IV.5(b)).

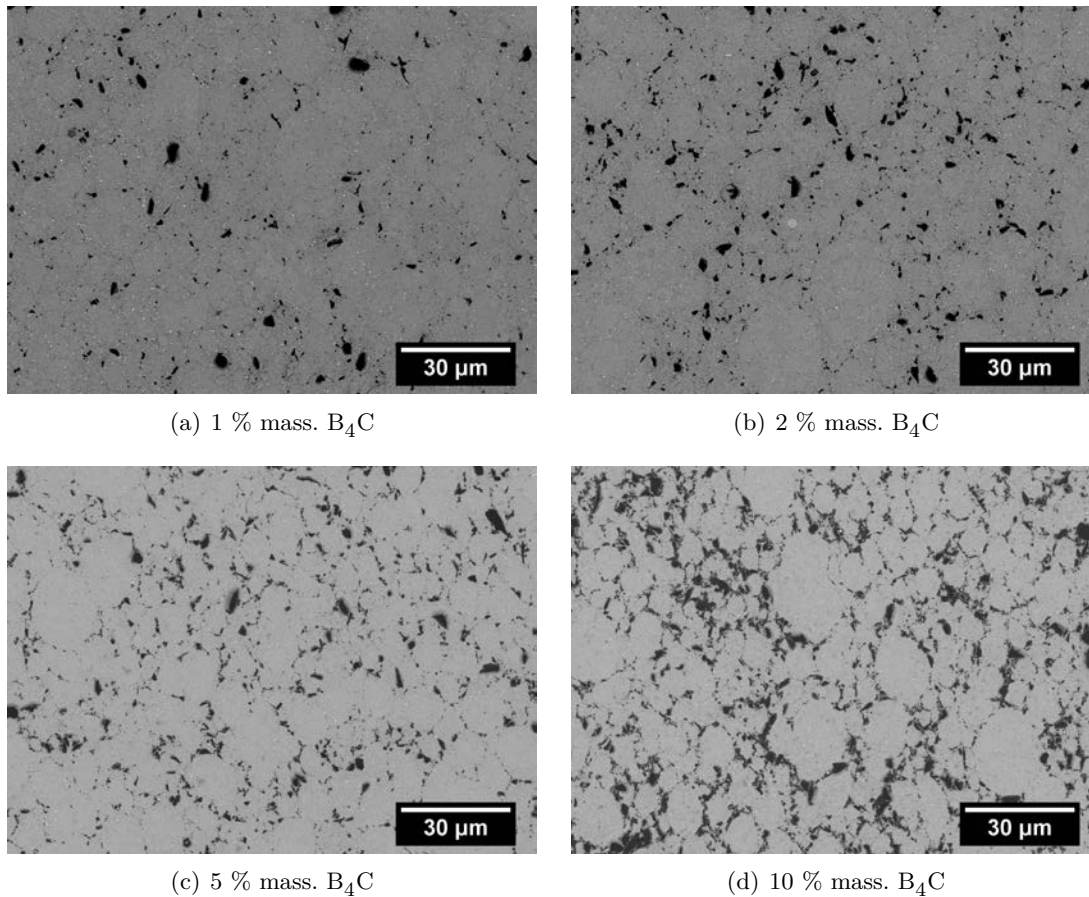


FIGURE IV.4 – Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des composites issus de mélange frittés à 500 °C sans maintien (cycle 2).

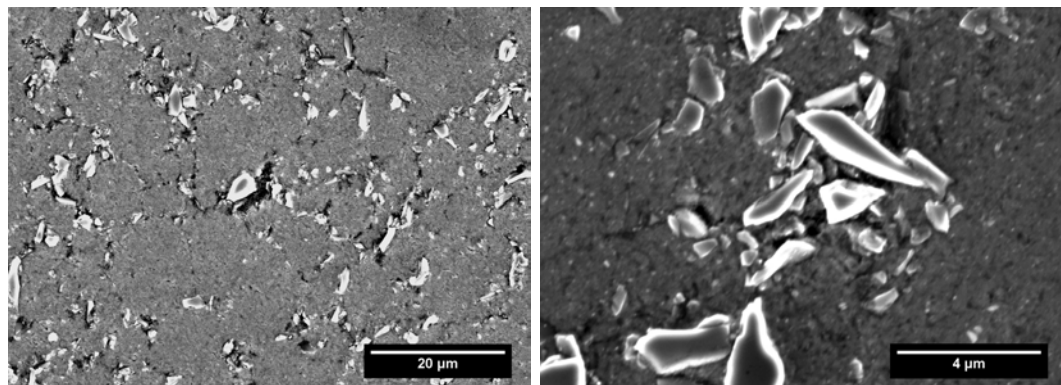


FIGURE IV.5 – Micrographies MEB en électrons secondaires de défauts de consolidation dans un matériau composite chargé à 10 % mass.  $B_4C$ .

Les diffractogrammes des composites (FIGURE IV.6) présentent les phases aluminium,  $MgZn_2$  et  $B_4C$ . Aucune autre phase secondaire qui aurait pu se former (de type  $Al_3BC$  ou  $AlB_2$ ) n'a été détectée. Les pics correspondant au  $B_4C$  sont de plus en plus intenses avec le taux de céramique introduit. Les pics correspondant à la phase  $\eta$  ont la même intensité pour tous les matériaux,

quel que soit le cycle pression/température dont ils sont issus ou le taux de  $B_4C$ . L'introduction des particules de  $B_4C$  ne perturbe donc pas la séquence de précipitation. Une différence notable est la largeur du pic  $[111]_{Al}$  qui augmente avec le taux de renforts (voir TABLEAU IV.1). Les particules de  $B_4C$  semblent donc freiner la croissance des grains. Le changement de cycle de consolidation n'affecte que légèrement la taille des cristallites.

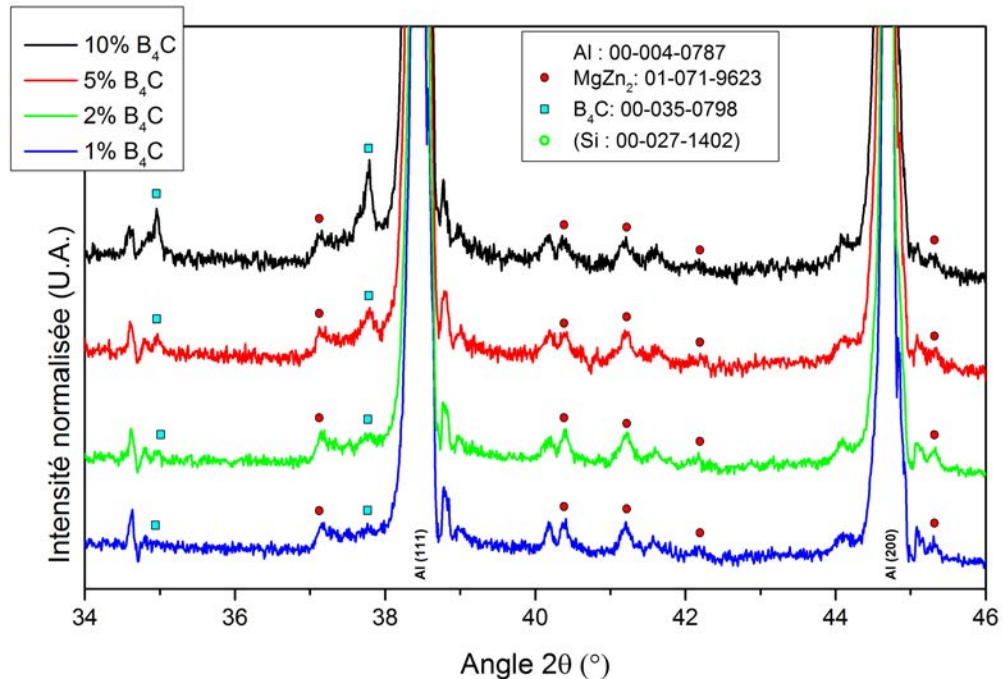


FIGURE IV.6 – Diffractogrammes de rayons-X des composites chargés à 1, 2, 5 et 10 % mass.  $B_4C$  issus du mélange consolidés à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous 80 MPA avec un maintien de 10 minutes ( $\lambda = 0,154\text{ nm}$ ).

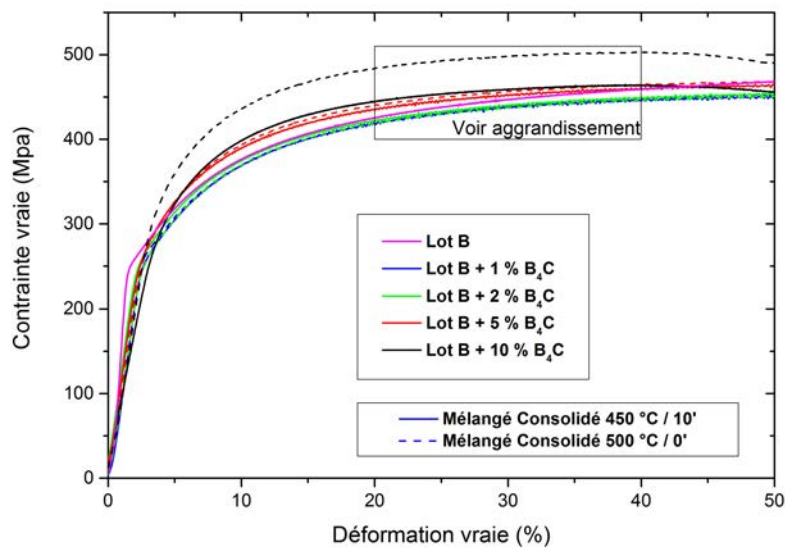
Taux de $B_4C$	LMH ( $2\theta\text{ }^{\circ}$ )			
	1 % mass.	2 % mass.	5 % mass.	10 % mass.
$450\text{ }^{\circ}\text{C} / 10\text{ minutes}$	0,071	0,074	0,081	0,086
$500\text{ }^{\circ}\text{C} / 0\text{ minute}$	0,068	0,068	0,079	0,088

TABLEAU IV.1 – Largeur à mi-hauteur du pic  $[111]_{Al}$  des composites issus du mélange.

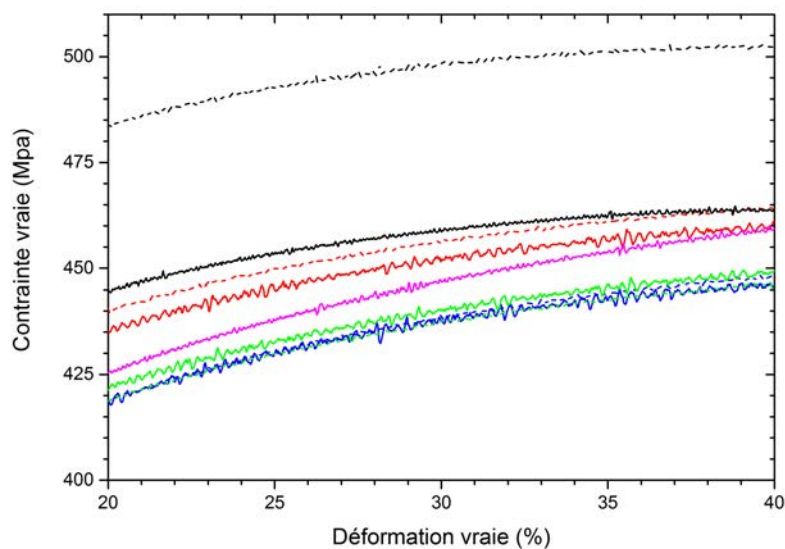
## B.2. Propriétés mécaniques des composites issus de mélange

Les résultats des essais de compression quasistatique, dont la méthode est décrite en Annexe C.2. page 140, sont reportés en FIGURE IV.7. Le taux de particules de  $B_4C$  ne modifie pas la limite d'élasticité, mais l'écroutissage augmente avec le taux de chargement en  $B_4C$ . Enfin, les différences microstructurales induites par les deux cycles de consolidation pour un même matériau ne sont pas significatives pour les composites chargés à 1, 2 et 5 % mass.  $B_4C$ . L'écroutissage

du matériau chargé à 10 % mass.  $B_4C$  est plus important dans le cas du cycle 2 par rapport au cycle 1.



(a)



(b) Aggrandissement de la zone plastique

FIGURE IV.7 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression quasistatique à  $10^{-3} s^{-1}$  des composites issus de mélange.

La constance de la limite d'élasticité peut s'expliquer par la mauvaise cohésion entre les particules de  $B_4C$  et la matrice. Les mécanismes de type transfert de charge ou génération de contraintes dues à la différence de coefficient de dilatation thermique ont un effet limité si les particules ne sont qu'à moitié intégrées dans la matrice et aux bords des porosités. L'écroutissage important observé aux faibles déformations peut être un effet de la fermeture des porosités avec la déformation. Enfin, l'ajout des particules de  $B_4C$  permet de bloquer les dislocations et d'en

stocker un plus grand nombre.

Les résultats des essais de compression dynamique (voir Annexe C.3. page 140) reportés en FIGURE IV.8 sont similaires à ceux obtenus lors des essais en condition quasistatique. Les matériaux ont une sensibilité positive à la vitesse de déformation de la même manière que la matrice seule. Une différence notable est la supériorité en résistance mécanique—jusqu'à 60 MPa de différence pour le composite chargé à 10 % mass.— des matériaux consolidés par le cycle 2 par rapport à ceux consolidés par le cycle 1. La plus grande densité relative des matériaux issus du cycle 2 (FIGURE IV.3) est probablement à l'origine de cette meilleure résistance.

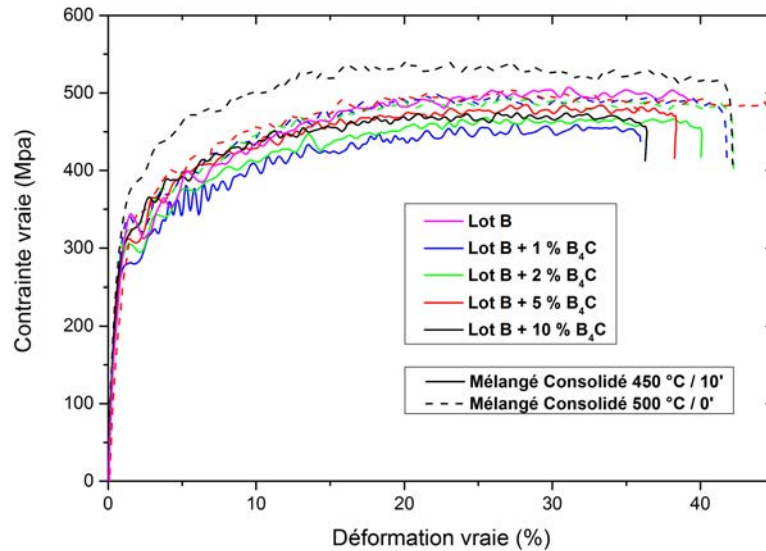


FIGURE IV.8 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression dynamique à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  des composites issus du mélange.

Les modules de cisaillement, d'Young et les duretés mesurés pour les composites de cette étude sont reportés dans le TABLEAU IV.2. Le module d'Young, le module de cisaillement et la dureté augmentent avec le taux de  $B_4C$ . La dureté est également plus élevée pour les matériaux issus du cycle 2. L'augmentation des valeurs des modules d'Young (FIGURE IV.9) en fonction du taux de chargement est cohérente avec les modèles de Voigt [180] ( $E \leq fE_{B_4C} + (1-f)E_{Al}$ ) et Reuss [181] ( $\frac{1}{E} \leq \frac{f}{E_{B_4C}} + \frac{(1-f)}{E_{Al}}$ ). En revanche, la porosité tend à abaisser ces modules pour les charges de 5 et 10 % mass. La porosité est également responsable de la baisse du coefficient de Poisson en dessous de 0,33 : la déformation radiale tend à comprimer les porosités plus qu'à déformer les bords de l'échantillon.

La dureté plus importante des MMC issus du cycle 2 s'explique par une consolidation plus complète. Il est remarquable de noter que dès l'ajout de  $B_4C$  (< 1 % mass.), la dureté augmente de près de 15 %, alors que 10 % mass. de  $B_4C$  ne l'augmentent que de 30 % au maximum. C'est encore une fois la porosité résiduelle qui est à l'origine de la dégradation des performances.



Charge en B <sub>4</sub> C(% mass.)	1 %	2 %	5 %	10 %
Consolidation 450 ° C / 10 minutes				
E Module d'Young (GPa)	76,3	76	79	81,4
G Module de cisaillement (GPa)	28,7	28,6	29,9	31,4
$\nu$ coefficient de Poisson	0,33	0,33	0,32	0,30
HV <sub>5</sub> dureté Vickers	106	106 ± 1	111 ± 1	115 ± 0,4
Consolidation 500 ° C / 0 minute				
E Module d'Young (GPa)	74,5	74,9	76,9	81
G Module de cisaillement (GPa)	27,9	28,1	28,9	30,6
$\nu$ coefficient de Poisson	0,33	0,33	0,33	0,32
HV <sub>5</sub> dureté Vickers	108 ± 1	108 ± 1	114 ± 1	122 ± 2

TABLEAU IV.2 – Propriétés mécaniques des composites issus de mélange.

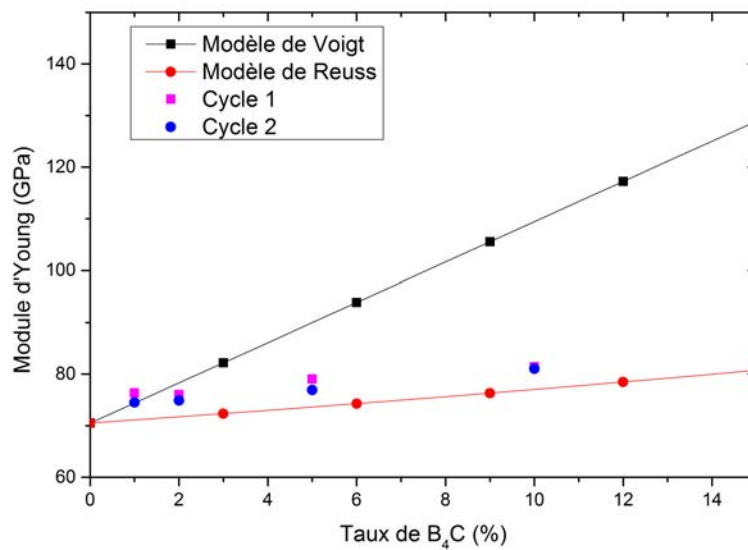


FIGURE IV.9 – Comparaison des modules d'Young expérimentaux avec les modèles de Voigt et Reuss.

**Conclusion de la partie B.** Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la consolidation par SPS d'un mélange de poudre aluminium-B<sub>4</sub>C. Les problèmes de cette approche sont multiples. Premièrement, seul un faible taux de renfort peut être intégré. Au delà de 5 % mass. de B<sub>4</sub>C, les renforts empêchent le contact entre les particules d'aluminium et donc leur cohésion. Deuxièmement, des agrégats se forment également et induisent des porosités néfastes à la bonne tenue mécanique. À l'échelle de la centaine de micromètres, la répartition des renforts n'est pas homogène car le B<sub>4</sub>C se fixe autour des particules d'aluminium.

La limite d'élasticité des composites ne change quasiment pas avec l'ajout de renforts et l'endommagement des matériaux débute à partir de 15 % de déformation. Seule la dureté augmente avec les particules de B<sub>4</sub>C mais l'ajout de plus d'1 % mass. n'a pas une grande incidence. Finalement, l'approche d'un mélange simple des deux poudres ne permet pas l'obtention de matériaux aux propriétés satisfaisantes.



## C. Composites issus du broyage

### C.1. Optimisation du cycle de broyage

L'optimisation du cycle de broyage a été réalisée de la même manière pour le composite que pour la matrice seule (lot A). Pour le broyage de l'aluminium, l'objectif unique était la nanostructuration. Pour le mélange aluminium/ $B_4C$ , le second objectif de la répartition homogène des renforts doit également être atteint. Les essais de broyage ont été effectués avec 5, 10, 15 et 20 % mass.  $B_4C$ .

Le broyage des poudres a été réalisé dans deux broyeurs Pulverisette 5 de la marque Fritsch. L'optimisation du broyage de la poudre a été réalisée dans des jarres de 80 mL. Les conditions de chargement sont décrites dans le TABLEAU III.1. Le nombre de billes a été choisi selon la préconisation fournie par Fritsch [155]. Les jarres sont chargées et déchargées dans une boîte à gants sous argon afin d'éviter toute oxydation et la combustion des poudres. Le broyage est réalisé avec une vitesse du plateau réglée à 400 tr/min. Le nombre de cycles, donc le temps total de broyage, varie lors des expériences.

La FIGURE IV.10 présente l'évolution de la répartition des particules de  $B_4C$  durant le broyage. Après 20 minutes de broyage, les particules de  $B_4C$  se trouvent réparties autour et entre les particules d'aluminium écrasées. Après une heure de broyage, les particules de  $B_4C$  sont majoritairement incorporées dans la matrice mais certaines particules d'aluminium dénuées de céramique subsistent. Au-delà de 2 heures de broyage, la répartition des particules de  $B_4C$  apparaît homogène dans toutes les particules d'aluminium observées. Les observations par microscopie optique sont cohérentes avec celles de Fogagnolo et al. [182].

La nanostructuration de la matrice par le broyage a également été étudiée. Des diffractogrammes d'une poudre composite chargée à 20 % mass.  $B_4C$  sont réalisés après plusieurs temps de broyage (FIGURE IV.11). Les pics de diffraction de l'aluminium s'élargissent et sont décalés vers les grands angles. Les pics de diffraction de la phase zinc diminuent et disparaissent avec la durée de broyage. Ce comportement est le même que celui observé pour la matrice seule : l'élargissement des pics traduit une diminution de la taille des cristallites et leur décalage vers les grands angles associé à la disparition du zinc est interprété comme la mise en solution solide du zinc dans la matrice aluminium.

L'analyse du pic  $[111]_{Al}$  en utilisant la méthode de Scherrer permet d'estimer la vitesse de décroissance de la taille de cristallites. La tendance d'élargissement et de diminution de l'intensité des pics est la même pour les différents taux de chargement mais la vitesse de décroissance de l'intensité est plus importante lorsque le taux de  $B_4C$  est élevé (voir FIGURE IV.12). À 20 % mass.  $B_4C$ , le palier qui correspond à un état stationnaire est atteint dès 3 heures de broyage.

En pratique, le broyage des poudres à 15 et 20 % mass.  $B_4C$  implique le collage des poudres sur les parois des jarres et sur les billes. D'une part, le mouvement des billes est perturbé rendant le procédé de broyage non reproductible, d'autre part le rendement du broyage chute drastiquement en raison de la faible quantité de poudre récupérée à la fin du cycle (moins de 2 g

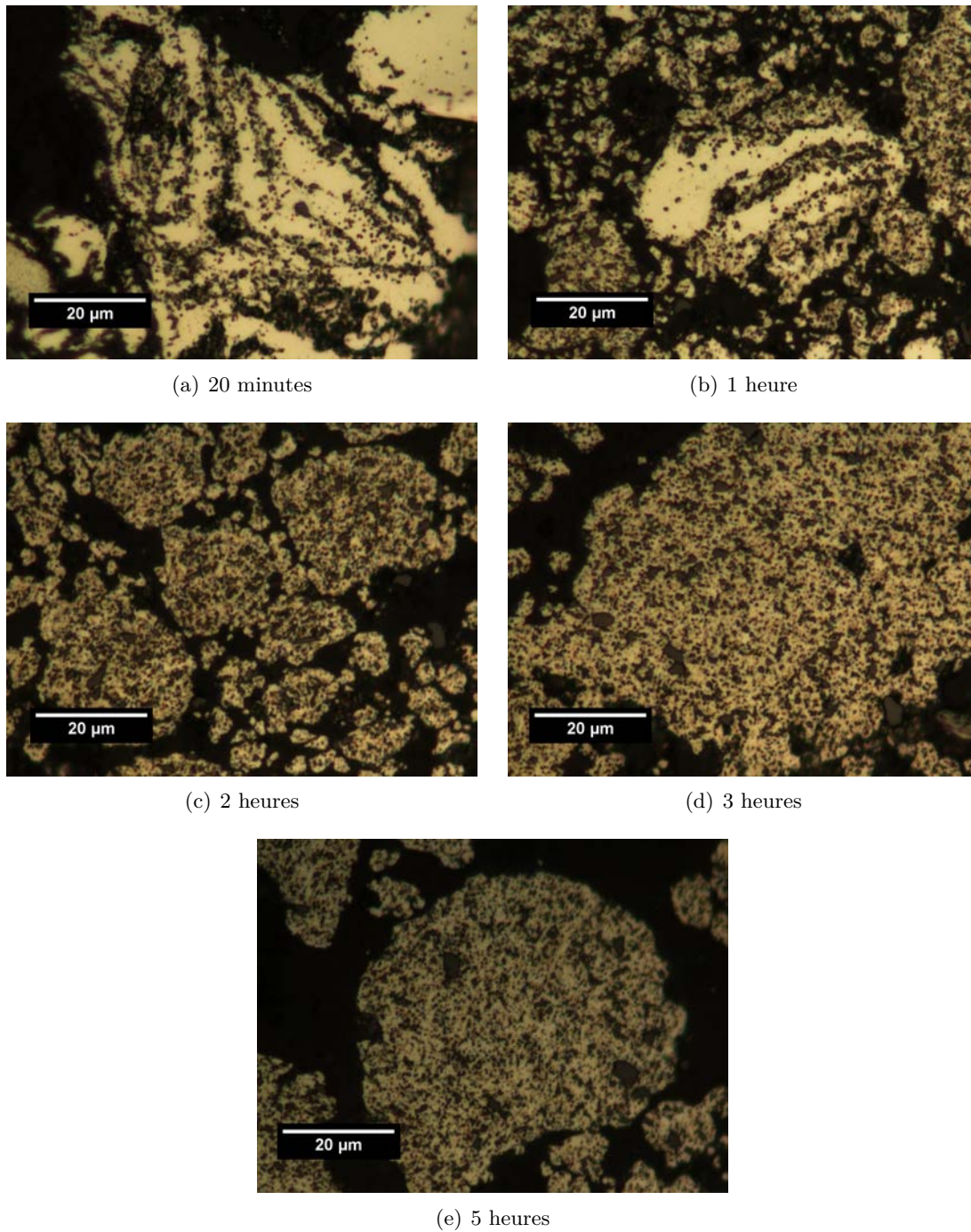


FIGURE IV.10 – Micrographies optiques des coupes de particules de poudre composite broyée (20 % mass.  $B_4C$ ).

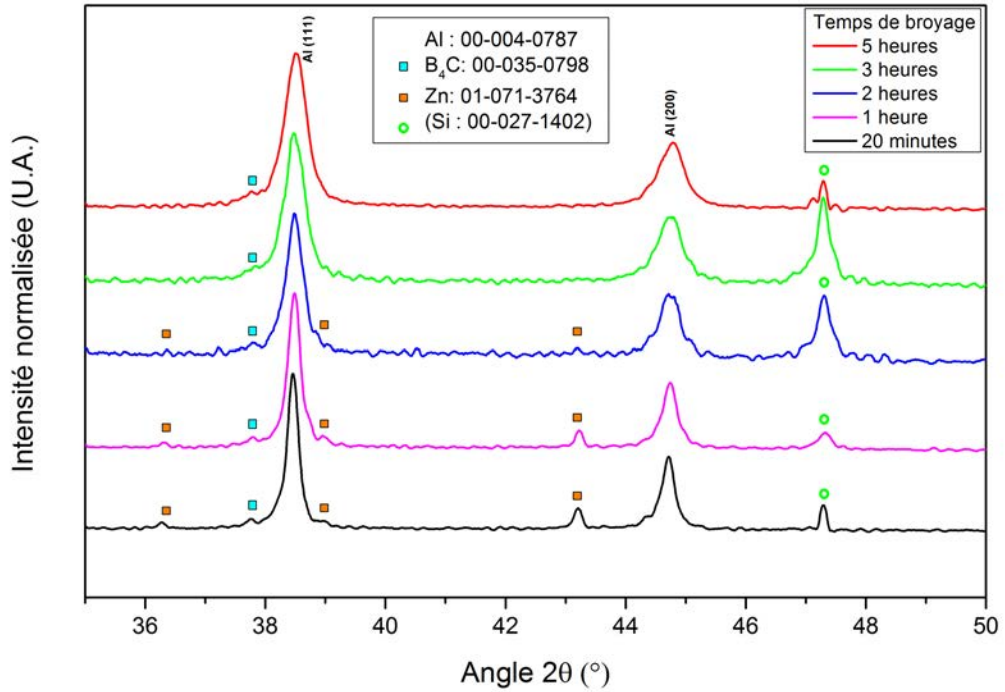


FIGURE IV.11 – Diffractogrammes de rayons-X des poudres composites chargées à 20 % mass.  $B_4C$  en fonction de la durée de broyage ( $\lambda = 0,154$  nm).

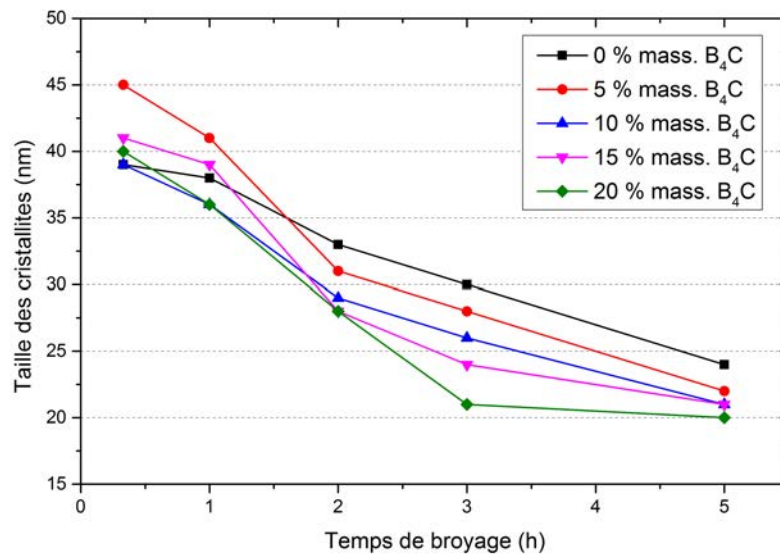


FIGURE IV.12 – Évolution de la taille des cristallites des poudres composites estimée par la méthode de Scherrer appliquée au pic de diffraction  $[111]_{Al}$  en fonction de la durée de broyage et de la charge en  $B_4C$ . Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

récupérés pour 11 g introduits). C'est pourquoi pour la consolidation des poudres, seuls des taux inférieurs à 10 % mass. de  $B_4C$  ont été retenus.

## C.2. Consolidation des poudres composites broyées

### a. Densification des poudres composites broyées

Les cycles de consolidation des poudres composites broyées sont basés sur ceux de la matrice broyée seule.

Deux durées de broyage et deux temps de maintien en température lors de la consolidation ont été réalisés :

- un broyage de 10 heures et un maintien de 10 min à 500 ° C (exactement le même cycle que pour la matrice) ;
- un broyage de 5 heures et un maintien de 30 min à 500 ° C ;

Pour ce second test, la diminution de la durée de broyage a pour but de limiter la pollution en fer tandis que l'augmentation du palier de consolidation doit apporter de la cohésion et de la ductilité aux composites. Dans les deux cas, la pression appliquée est 80 MPa.

Comme pour la matrice seule, le premier objectif du frittage est la densification complète du matériau. Les résultats de densité des composites issus du broyage sont reportés en FIGURE IV.13. Contrairement aux composites issus de mélange pour lesquels la densité relative diminuait

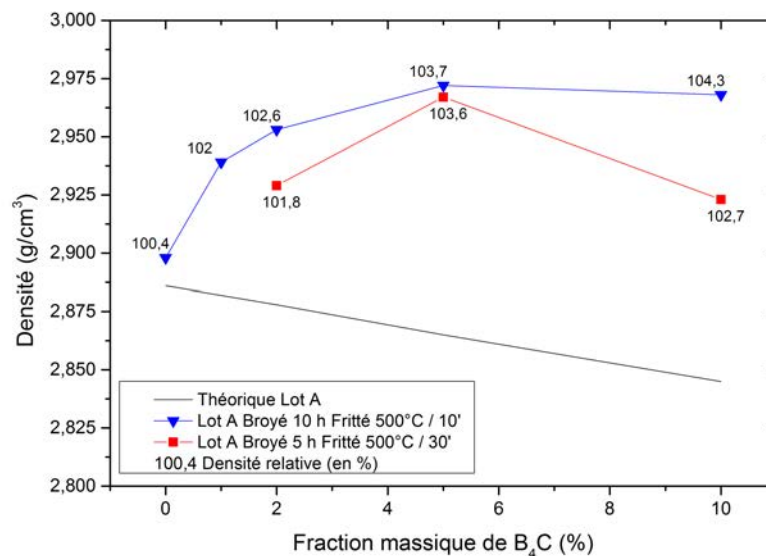


FIGURE IV.13 – Densité des composites issus du broyage en fonction du taux de B<sub>4</sub>C obtenue par la méthode d'Archimède. Les traits reliant les points sont uniquement présents pour aider la lecture.

avec le taux de chargement, la densité relative de ces composites augmente. L'explication se trouve dans la pollution en fer, beaucoup plus dense que l'aluminium, lors du broyage. Pour les composites broyés à 5 % mass. B<sub>4</sub>C, une densité relative de 103,7 % correspond à un taux de fer ( $\rho=7800 \text{ g/cm}^3$ ) de 5,7 % mass., soit environ 0,6 grammes dans une jarre. La pesée des billes en acier après broyage indique effectivement une perte de masse d'environ 0,3 grammes par jarre, le reste devant provenir de la jarre elle-même. La densité relative diminue lorsque la durée de broyage est divisée par deux, signe que la pollution est plus limitée. En revanche, le gain en

densité dû à l'apport de fer peut masquer la perte de densité due aux porosités éventuelles.

*b. Microstructure des composites broyés consolidés*

Les observations par MEB réalisées sur les composites broyés consolidés (FIGURE IV.14) ne révèlent pas la présence de porosité. Les particules de  $B_4C$  sont réparties de manière homogène et aucun agglomérat n'a été observé, même pour un taux de chargement de 10 % mass.

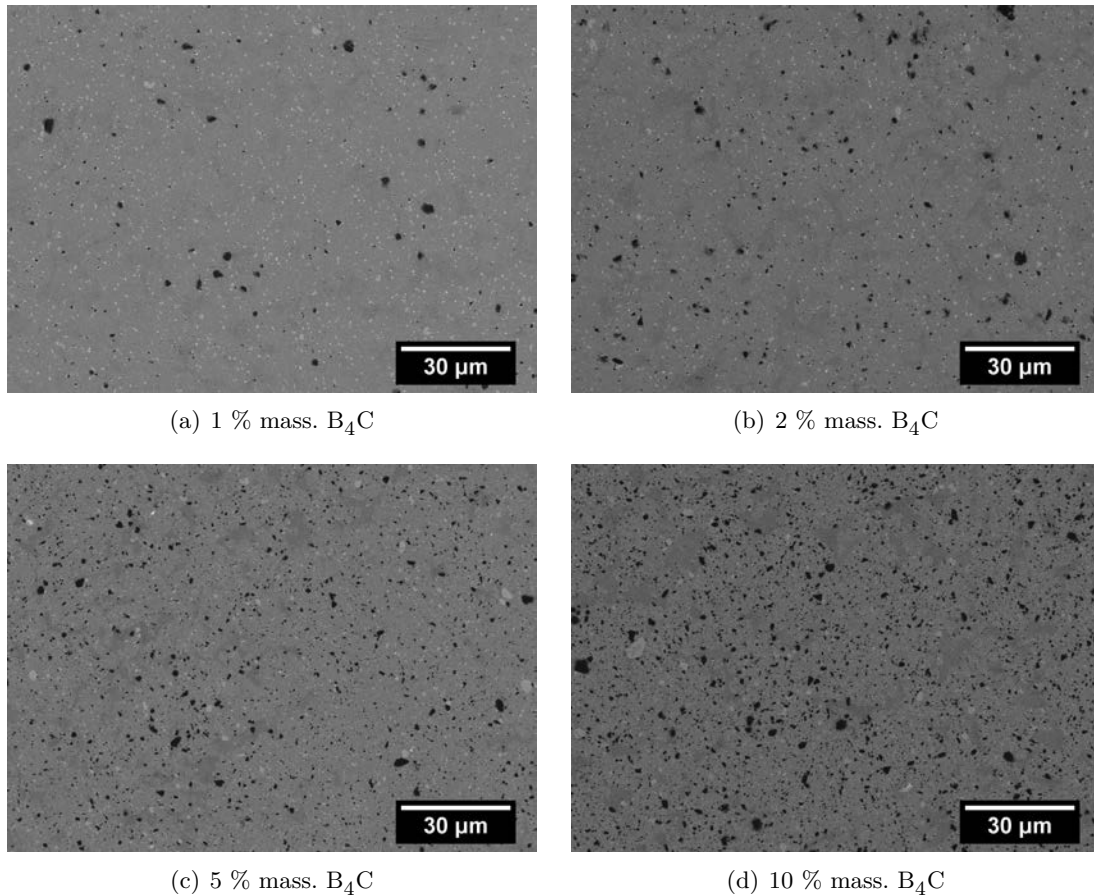


FIGURE IV.14 – Micrographies MEB en électrons secondaires des composites issus du broyage consolidés à 500 °C avec un maintien de 10 minutes.

Les diffractogrammes des composites issus du broyage (FIGURE IV.15) présentent de très nombreuses phases secondaires. Notons en premier lieu que les pics de diffraction de la phase  $MgZn_2$  sont présents et sont d'intensités quasiment constantes (donc en quantité similaire) quel que soit le taux de  $B_4C$ . D'autres phases au contraire sont favorisées par la présence du  $B_4C$  : il s'agit des phases  $AlB_{12}$ ,  $AlB_2$ ,  $Al_4C_3$  et  $Al_3BC$ . Ces trois dernières ont été identifiées dans la littérature après une réaction entre  $B_4C$  et l'aluminium liquide et peuvent avoir un effet négatif sur la résistance mécanique [74]. De plus, le fer introduit dans le système lors du broyage réagit également avec l'aluminium, le zinc et le carbone pour former les phases  $Fe_{0,85-x}Zn_xO$ ,  $Al_{0,5}Fe_{0,5}$  et  $Fe_5C_2$ . La quantité de fer augmentant avec le taux de  $B_4C$ , la quantité de ces phases suit la même tendance.



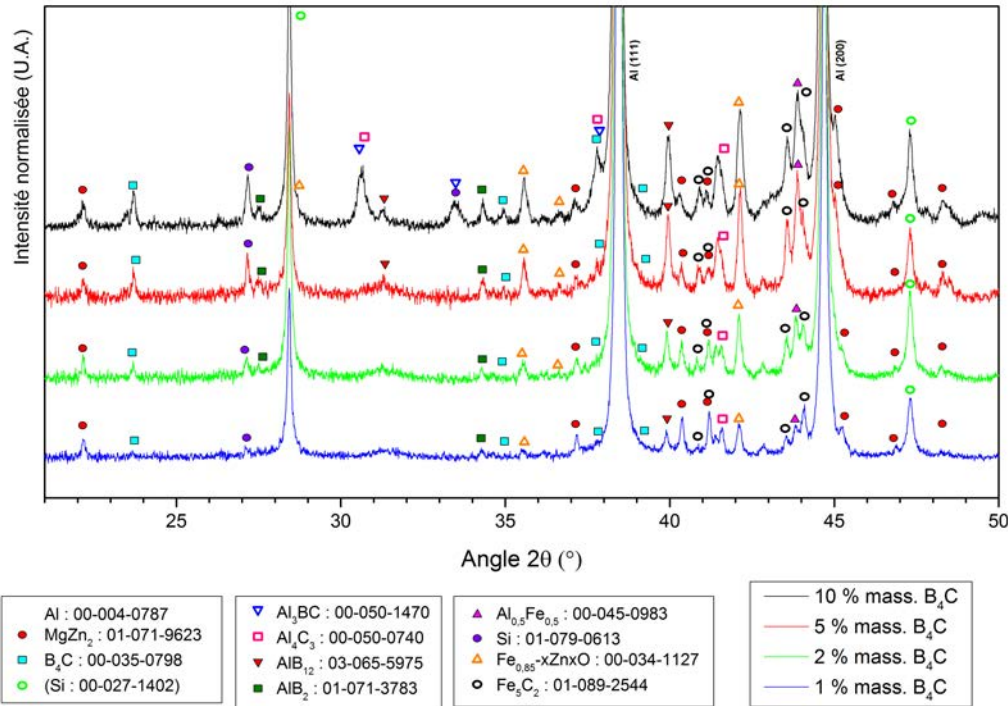


FIGURE IV.15 – Diffractogrammes de rayons-X des composites chargés à 1, 2, 5 et 10 % mass. B<sub>4</sub>C issus du broyage consolidés à 500 ° C sous 80 MPA avec un maintien de 10 minutes ( $\lambda = 0,154$  nm).

La présence d'une seconde phase de silicium n'est à ce jour pas expliquée. Elle peut provenir du sable utilisé pour le nettoyage des jarres, mais cela n'explique pas l'augmentation de la quantité avec le taux de renforts.

La différence entre les diffractogrammes des composites issus des deux cycles différents (FIGURE IV.16) réside dans l'intensité des pics de diffraction des phases secondaires à base de fer, de bore et de carbone. Les composites issus des poudres broyées 5 heures et consolidées durant 30 minutes présentent des pics de moindre intensité que les composites issus des poudres broyées 10 heures et consolidées durant 10 minutes. Comme l'augmentation de la température tend à favoriser ces réactions, la durée de broyage a nécessairement une forte influence sur la présence de ces phases. Limiter la durée de broyage à haute énergie permet donc de prévenir leur apparition.

La taille des grains de la matrice a été déterminée par la méthode de Scherrer appliquée au pic  $[111]_{Al}$ . Les résultats sont reportés en FIGURE IV.17. Le cycle de consolidation a induit une croissance des cristallites par rapport à la poudre broyée. Plus le taux de chargement est élevé, plus la taille des cristallites après consolidation est faible. Malgré un temps de broyage plus court et un maintien à 500 ° C plus long, les composites issus du deuxième cycle de consolidation n'ont pas une taille de cristallite significativement plus grande que les composites issus du premier cycle.

La croissance des cristallites semble limitée par l'ajout de particules de B<sub>4</sub>C. La faible différence observée entre les deux types de composites s'explique d'une part par la durée de

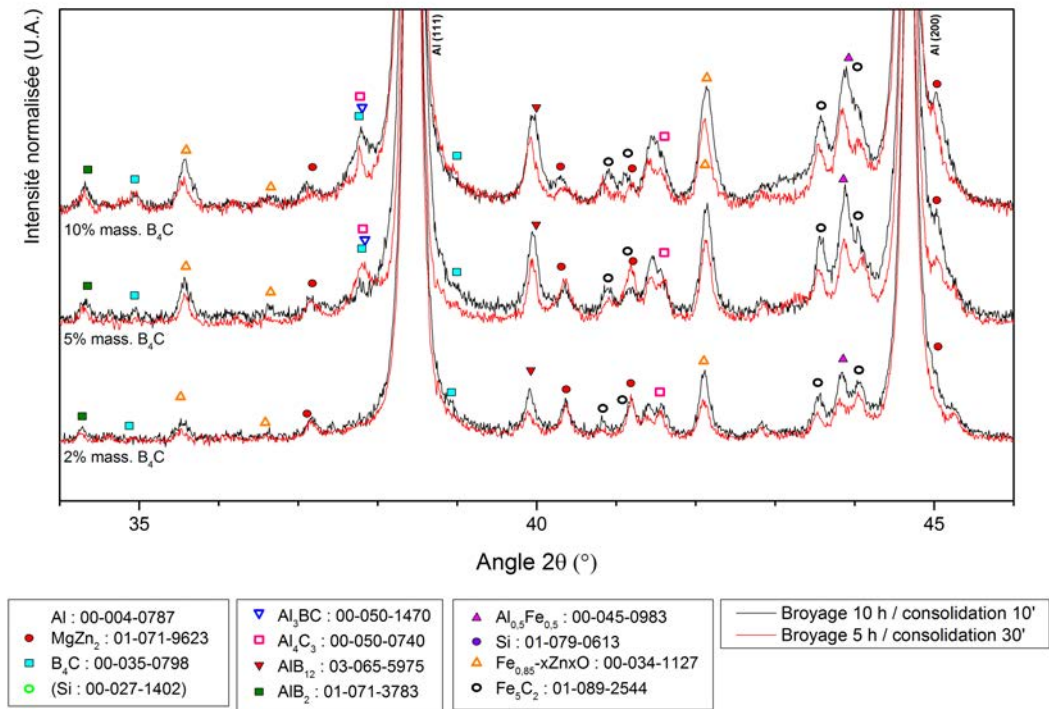


FIGURE IV.16 – Diffractogrammes de rayons-X des composites chargés à 2, 5 et 10 % mass.  $B_4C$  issus du broyage consolidés ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm).

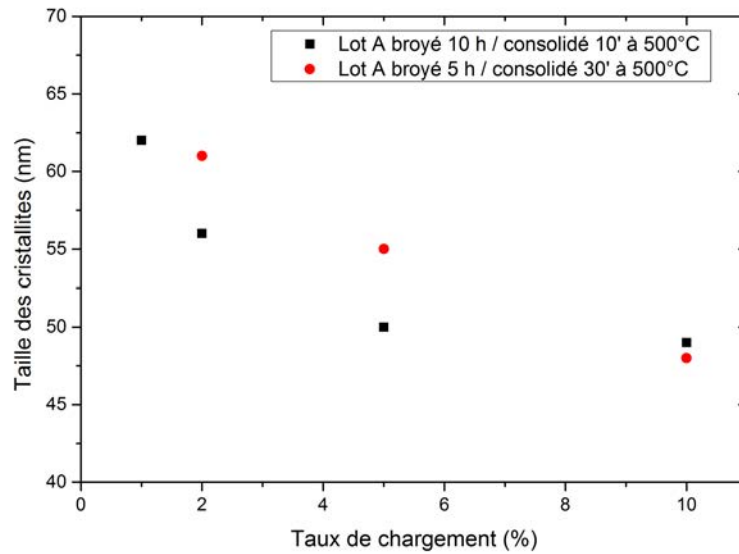


FIGURE IV.17 – Taille des cristallites des composites frittés estimée par la méthode de Scherrer appliquée au pic  $[111]_{Al}$  en fonction de la charge en  $B_4C$ .

5 heures de broyage proche du temps optimal à partir duquel la microstructure ne s'affine plus, et d'autre part par la croissance des grains limitée à la fois par les particules de céramique et par le mécanisme de stabilité thermique des matériaux à grains ultrafins (voir partie I.A.4.c.).

La FIGURE b. présente des cartographies EDS/MET réalisées sur le composite chargé à

5 % mass.  $B_4C$  issus du broyage consolidé. Des phases secondaires telles que les phases  $\eta$  ou Al-Fe-Mn-Si-Cr y sont détectées. La FIGURE IV.19 indique également la présence de la phase  $\eta'$  dans le composite. Outre les particules de  $B_4C$  les phases observées sont similaires à celle qui se forment dans la poudre d'alliage broyée consolidée. Aucune phase à base de bore ou de carbone n'a été observée durant les analyses par MET, contrairement à ce que les diffractogrammes aux rayons-X laissent supposer.

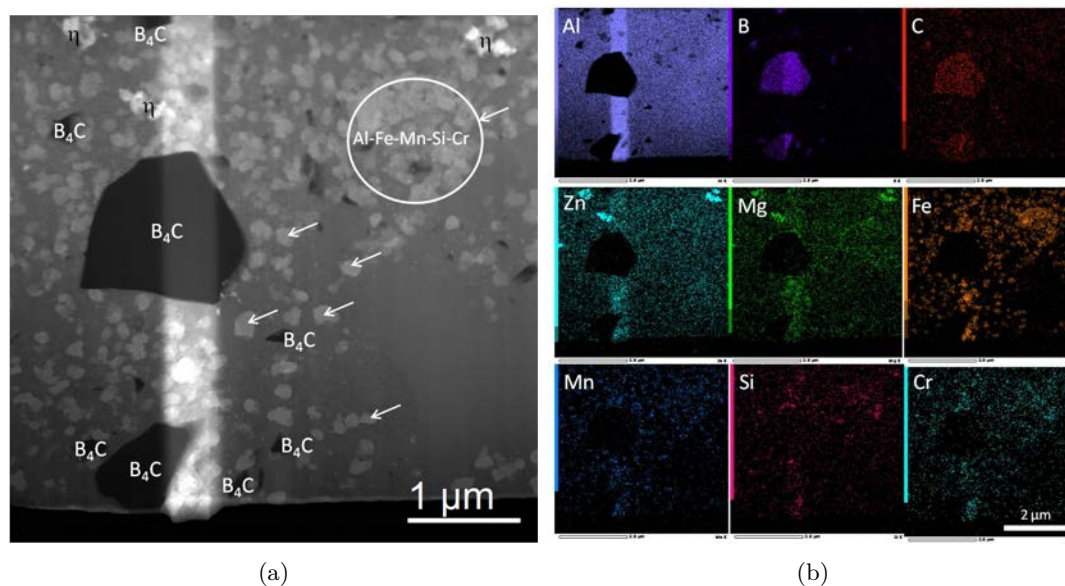


FIGURE IV.18 – Micrographie MET en détecteur HAADF avec contraste chimique (a) et cartographies EDS/MET (b) du composite chargé à 5 % mass.  $B_4C$  issu du broyage consolidé.

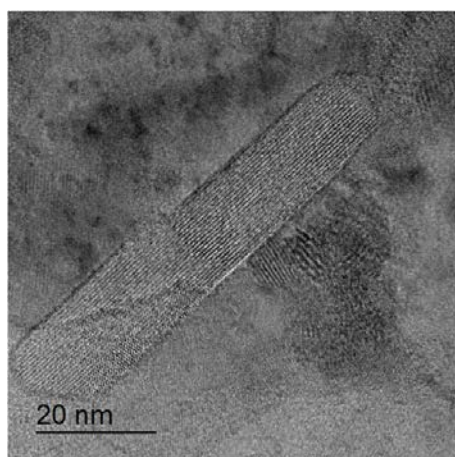
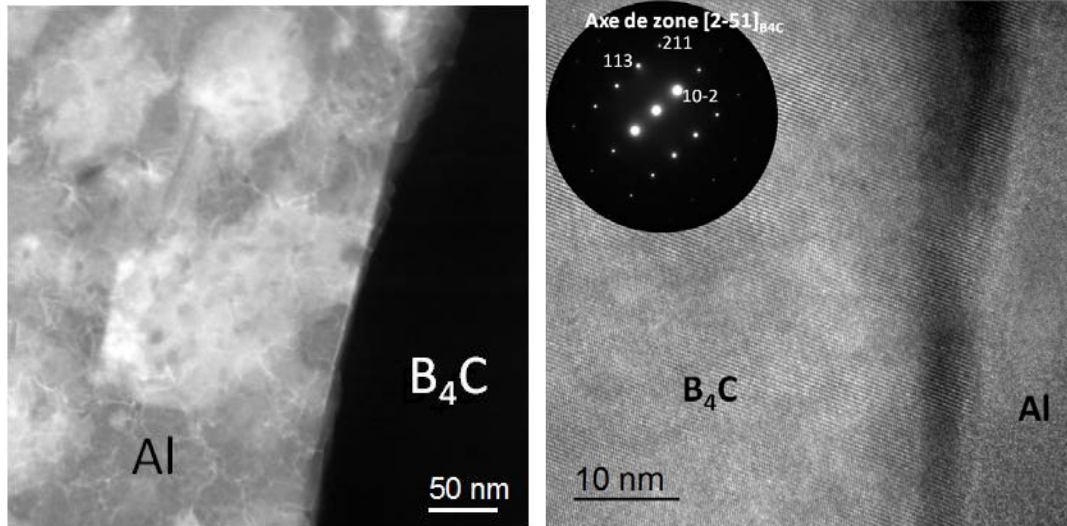


FIGURE IV.19 – Micrographie HRTEM d'un précipité  $\eta'$  dans le composite chargé à 5 % mass.  $B_4C$  issu du broyage consolidé.

Les observations par MET d'une interface Aluminium/ $B_4C$  sont présentées en FIGURE IV.20. Aucune phase (base bore ou carbone) n'y est détectée. Les phases claires sont les précipités Al-Fe-Mn-Si-Cr qui se forment indifféremment près ou loin des particules céramiques. L'interface



est propre et continue, aucun pore n'est présent. Enfin, le cliché de microdiffraction permet de déterminer que les particules de  $B_4C$  sont monocristallines. Le broyage permet donc de créer une interface intime entre les particules de  $B_4C$  et la matrice aluminium, ce qui n'était pas le cas après la consolidation d'un simple mélange.



(a) Micrographie MET en détecteur HAADF avec (b) Micrographie HRTEM en axe de zone  $[2\bar{5}1]_{B_4C}$  contraste chimique

FIGURE IV.20 – Micrographies MET de l'interface Aluminium/ $B_4C$  du composite chargé à 5 % mass.  $B_4C$  issus du broyage consolidé.

### C.3. Propriétés mécaniques des composites issus du broyage

Les propriétés mécaniques en compression quasistatique des composites issus du broyage sont présentées en FIGURE IV.21. La limite d'élasticité et les niveaux de contrainte en général augmentent avec l'ajout du  $B_4C$ . Au contraire, la ductilité décroît avec le taux de  $B_4C$ . L'ajout de renforts céramiques fragilise le matériau ; la rupture survenant dans le domaine élastique, les conclusions sur la ductilité ou la limite d'élasticité du matériau sont à considérer de manière prudente.

En ce qui concerne le matériau issu d'un broyage de 10 heures et d'un maintien de 10 minutes à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe que la limite d'élasticité croît avec le taux de  $B_4C$  tandis que la ductilité décroît. En introduisant 1 % mass.  $B_4C$ , le matériau possède des propriétés similaires à la matrice broyée seule, mais on observe un phénomène d'adoucissement. L'augmentation de la durée de maintien de 10 à 30 minutes permet d'accroître la ductilité tout en préservant une bonne résistance mécanique pour le composite à 2 % mass.  $B_4C$ ). Les effets sont négligeables pour un taux de chargement en  $B_4C$  supérieur.

Un allongement du temps de maintien en température diminue la limite d'élasticité à 0,2 % de déformation vraie du composite chargé à 10 % mass.  $B_4C$  d'environ 825 à 730 MPa. Contrairement au comportement du composite issu du mélange, le gain en limite d'élasticité est plus important pour un chargement en  $B_4C$  plus important. L'ajout des renforts en céramique permet d'augmenter

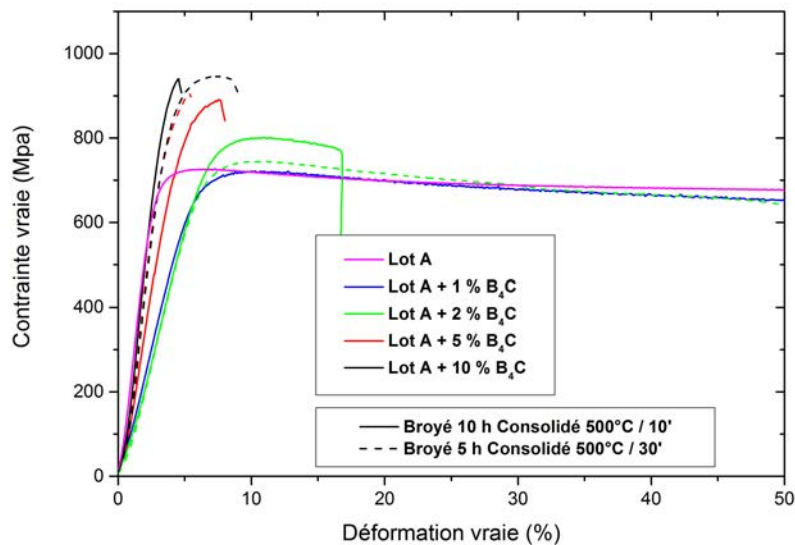


FIGURE IV.21 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression quasistatique à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  des composites issus du broyage pour différents taux de chargement de  $\text{B}_4\text{C}$  et deux cycles d'élaboration différents.

considérablement les niveaux de contrainte aux dépens de la ductilité des MMC. L'adoucissement observé pour les MMC les plus ductiles est le signe d'un endommagement des matériaux.

Les résultats de tests de compression en condition dynamique sont présentés en FIGURE IV.22. L'ajout d'une faible quantité de renforts à 1 et 2 % mass. permet un gain en contrainte d'écoulement plastique à 4 % de 9 et 20 % respectivement (de 820 à 895 et 980 MPa). En revanche, les composites chargés à 5 et 10 % mass.  $\text{B}_4\text{C}$  cassent prématurément dans la zone élastique. De la même manière qu'en condition quasistatique, l'ajout de la céramique induit une augmentation de la résistance des MMC mais également une diminution de la ductilité. L'endommagement du MMC chargé à 1 % mass.  $\text{B}_4\text{C}$  est également visible par un écrouissage négatif au-delà de 5 % de déformation.

Les mesures des propriétés élastiques sont présentées en TABLEAU IV.3. Elles montrent que l'ajout de renforts par broyage tend à rigidifier le matériau de manière plus importante qu'avec un simple mélange. Le module d'Young le plus important de 101,7 GPa est obtenu pour un chargement de 5 % mass.  $\text{B}_4\text{C}$  consolidé durant 30 minutes, soit une augmentation de plus de 30 % par rapport à la matrice broyée seule. Les modules d'Young sont plus importants après un maintien de 30 minutes à 500 °C car la consolidation a été favorisée par le maintien en température plus long.

La dureté a été déterminée sous une charge de 10 kg au lieu de 5 kg comme précédemment afin d'obtenir une empreinte de taille suffisante pour garantir la précision de la mesure. Cette dureté augmente avec le taux de particules de  $\text{B}_4\text{C}$ , jusqu'à 305  $\text{HV}_{10}$  pour un chargement à 10 % mass.  $\text{B}_4\text{C}$ . En revanche, l'augmentation de la durée de maintien conduit à une diminution de la dureté alors qu'il a été déterminé que la taille de grains reste sensiblement la même. Des mécanismes propres au durcissement structural comme la transformation de la phase  $\eta'$  en

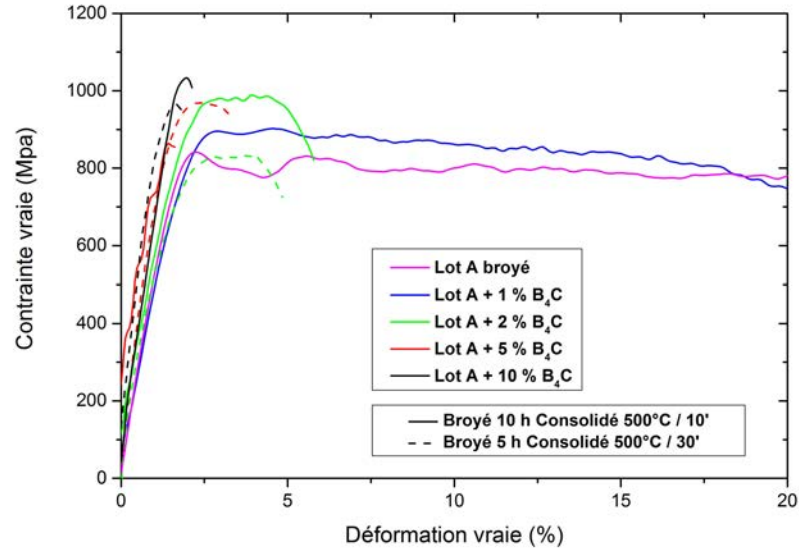


FIGURE IV.22 – Courbes contrainte vraie-déformation vraie en condition de compression dynamique à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  des composites issus du broyage.

Charge en $\text{B}_4\text{C}$ (% mass.)	0 %	1 %	2 %	5 %	10 %	
Broyage/Maintien		10 heures / 10 minutes				
E	Module d'Young (GPa)	77,5	80,4	83,8	92,8	92,4
G	Module de cisaillement (GPa)	28,8	30,3	31,6	35,2	35,9
$\nu$	coefficient de Poisson	0,35	0,33	0,32	0,32	0,29
HV <sub>10</sub>	dureté Vickers	196 ± 3	198 ± 3	216 ± 1	245 ± 2	305 ± 8
Broyage/Maintien		5 heures / 30 minute				
E	Module d'Young (GPa)	-	-	82,9	101,7	98,7
G	Module de cisaillement (GPa)	-	-	31,3	38,9	37,6
$\nu$	coefficient de Poisson	-	-	0,32	0,31	0,31
HV <sub>10</sub>	dureté Vickers	-	-	202 ± 1	246 ± 2	247 ± 3

TABLEAU IV.3 – Propriétés mécaniques des composites issus du broyage.

$\eta$  peuvent être à l'origine d'un tel comportement. Des analyses complémentaires pourraient permettre de confirmer cette hypothèse.

**Conclusion de la partie C.** Le co-broyage à haute énergie des poudres d'aluminium et de  $B_4C$  permet à la fois une répartition homogène des renforts céramiques, la nanostructuration de la matrice métallique et la mise en solution du zinc. En revanche, la pollution en fer provenant des jarres et des billes de broyage augmente fortement avec le taux de  $B_4C$  et le temps de broyage.

La consolidation de ces poudres composites broyées a conduit à l'obtention de matériaux complètement denses (sans porosité) et à la précipitation des phases  $\eta$  et  $\eta'$ . En revanche ils présentent une masse volumique supérieure à la valeur théorique en raison de la présence de fer. D'autre part, le cycle de densification à 500 ° C implique des réactions chimiques entre l'aluminium, le fer et le  $B_4C$  qui conduisent à la formation des phases secondaires néfastes pour la résistance mécanique.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont typiques des composites nanostructurés reportés dans la littérature : leurs limites d'élasticité augmentent fortement mais ils deviennent fragiles. Une durée de maintien en température plus longue permet toutefois d'augmenter la ductilité des matériaux aux dépens de la dureté.

## D. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, deux types de composites ont été réalisés. Ceux issus d'un simple mélange des poudres par Turbula présentent des défauts de porosité, de répartition des renforts et de cohésion qui compensent l'effet théorique de renforcement par le  $B_4C$ . Afin de mieux intégrer ces renforts dans la matrice et de bénéficier du renforcement propre aux matériaux à grains ultrafins, les deux poudres ont été co-broyées. Cette approche permet une bonne répartition du  $B_4C$  dans la matrice, une densification complète mais s'accompagne d'une pollution en fer qui donne lieu à l'apparition de phases secondaires lors de la consolidation par SPS. La phase  $\eta$  précipite également, signe d'un possible renforcement par durcissement structural de l'alliage.

La résistance mécanique se trouve fortement améliorée dans les systèmes co-broyés. Des propriétés aussi élevées qu'une dureté de 305  $HV_{10}$  (10 % mass.  $B_4C$  consolidé durant 10 min) une limite d'élasticité en compression quasistatique de 825 MPa (10 % mass.  $B_4C$  consolidé durant 10 min), un module d'Young de 101,7 GPa (5 % mass.  $B_4C$  consolidé durant 30 min) et une résistance maximale en compression dynamique de 985 MPa (2 % mass.  $B_4C$  consolidé durant 10 min) ont été atteintes. En revanche, les matériaux élaborés sont très fragiles.

L'effet de traitements thermiques classiques pour obtenir des états W et T6 comme cela a été réalisé sur la matrice à grains ultrafins n'a pas été étudié. Un cycle thermique à haute température pourrait durcir le matériau grâce à la précipitation fine d'une grande densité de la phase  $\eta'$  et redonner de la ductilité en restaurant des dislocations générées par les renforts céramiques et éventuellement par croissance des grains. Mais ce type de traitement pourrait également ne pas être efficace en raison du grand nombre de phases secondaires générées lors des phases de broyage et consolidation.



# Conclusions et perspectives

## Conclusions

Dans une optique d'allègement de structure, des procédés spécifiques sont appliqués à des alliages légers afin de leur conférer une microstructure favorable à la résistance mécanique. C'est ainsi que les matériaux à grains ultrafins ont été étudiés de plus en plus précisément. La métallurgie des poudres, et le broyage à haute énergie en particulier, est une voie qui offre la possibilité de contrôler finement la microstructure des alliages.

Dans ces travaux, nous avons d'abord montré qu'il est possible de densifier une poudre d'alliage Al-Zn-Mg atomisée tout en préservant une taille de grains de quelques micromètres. Durant le cycle de consolidation, la phase  $\eta$  a précipité, conférant au matériau des propriétés mécaniques (limite d'élasticité, dureté, module d'Young...) proches de l'alliage AA7020 dans ses conditions optimales de précipitation, à l'état T651.

Le cycle de consolidation appliqué à une poudre broyée a également abouti à des matériaux totalement denses. L'analyse de la microstructure de ces matériaux a mis en avant la présence de grains ultrafins, et des phases stable  $\eta$  et métastable  $\eta'$ . Cette dernière est responsable de l'essentiel du durcissement structural des alliages Al-Zn-Mg. La combinaison de ces deux mécanismes de renforcement a permis d'augmenter jusqu'à plus de 50 % la majorité des propriétés mécaniques. En ce qui concerne l'application balistique visée, Rosenberg [171] a proposé un modèle se basant uniquement sur la contrainte d'écoulement en conditions dynamique ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) pour évaluer les performances d'un matériau. La contrainte d'écoulement du matériau broyé consolidé s'élevant à environ 800 MPa contre 480 MPa pour l'alliage commercial AA7020 T651, le gain en masse par rapport à la référence est d'un peu plus de 30 %. Ces prévisions de performances « balistiques » situent l'alliage Al-Zn-Mg à grains ultrafins au niveau du TA6V, alliage plus coûteux que l'aluminium.

Enfin, des composites à matrice métallique base alliage Al-Zn-Mg chargés en particules de  $\text{B}_4\text{C}$  ont été élaborés. Le cobroyage de la matrice et de la céramique a permis une bonne répartition des renforts ainsi que la création d'une interface forte entre le  $\text{B}_4\text{C}$  et l'aluminium. En revanche, la pollution en fer apportée par ce procédé conduit à l'apparition de phases secondaires non souhaitées lors du frittage. La densification par SPS de matériaux chargés à 1, 2, 5 et 10 % mass.  $\text{B}_4\text{C}$  a conduit à l'obtention de matériaux de plus en plus fragiles avec la quantité de céramique introduite.

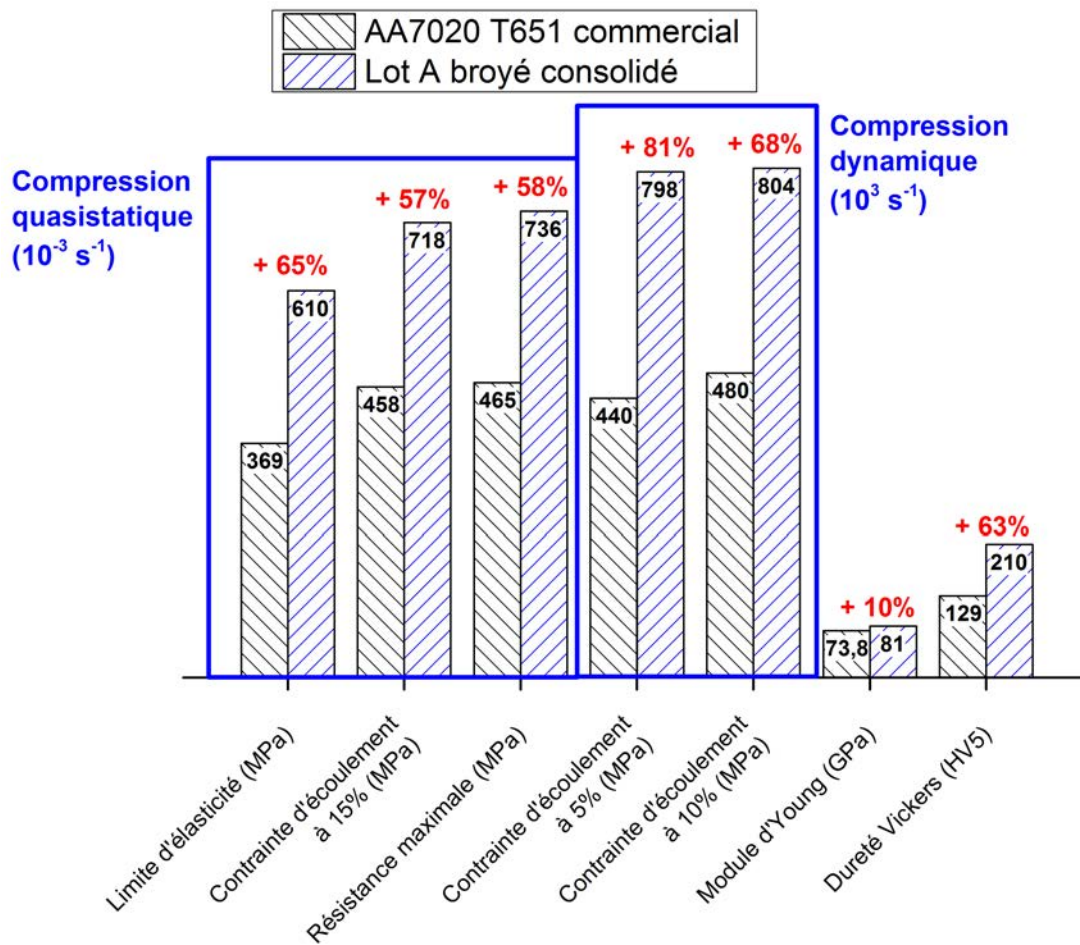


FIGURE IV.23 – Comparaison des propriétés mécaniques du lot A broyé consolidé avec celles de la référence commerciale AA7020-T651.

## Perspectives

Les matériaux à grains ultrafins ou les MMC élaborés par la métallurgie des poudres se comportent différemment des alliages commerciaux lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques. Nous avons montré dans le chapitre III que des traitements de mise en solution ou de revenu sont accélérés, mais permettent tout de même d'augmenter la limite d'élasticité du matériau. Si les séquences de précipitation à l'origine du durcissement structural et les températures du procédé sont connues, les cycles de traitement thermique devraient être optimisés indépendamment pour chaque matériau considéré. Il serait ainsi possible d'accroître le renforcement par précipitation de la phase  $\eta'$  dans l'alliage.

Les MMC réalisés dans cette thèse sont denses mais de plus en plus fragiles à mesure que le taux de  $B_4C$  augmente. Un mélange d'une poudre composite avec une poudre commerciale atomisée pourrait permettre d'augmenter la ductilité du MMC : les grains micrométriques introduits pourraient favoriser le stockage de dislocations de manière plus efficace que les grains



ultrafins de la poudre composite broyée.

Des MMC base aluminium ont été réalisés avec plusieurs fractions massiques de  $B_4C$ . La conception d'un matériau à gradient de fonction peut alors être envisagée. Dans l'optique d'un matériau pour blindage devant présenter une face dure et une face ductile, il est possible d'envisager la face avant d'un composite multicouche constituée d'un MMC chargés à 10 % mass.  $B_4C$  et la face arrière constituée de l'alliage Al-Zn-Mg seul, à grain ultrafins ou non. Entre les deux, des couches des MMC chargé à 1, 2 et 5 % mass.  $B_4C$  permettraient une transition progressive entre le matériau dur et le matériau ductile.



# **Annexes**



## Annexe A

# Caractérisations physiques

## 1. Mesure de densité

### i. Méthode d'Archimède

La densité apparente des matériaux a été déterminée par la méthode d'Archimède à température ambiante selon l'équation

$$\rho_m = \rho_{\text{solvant}} \times \frac{m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}} - m_{\text{humide}}}$$

avec :

- $\rho_m$  et  $\rho_{\text{solvant}}$  respectivement la densité calculée du matériau et la densité du solvant (donnée en TABLE A.1) ;
- $m_{\text{sèche}}$  et  $m_{\text{humide}}$  la masse du matériau pesé respectivement dans l'air et dans le solvant.

Température ( ° C )	Éthanol (g/cm <sup>3</sup> )	Eau (g/cm <sup>3</sup> )
15	0,7935	0,99916
20	0,7893	0,998259
25	0,7851	0,99712

TABLEAU A.1 – Masse volumique de solvants en fonction de la température

### ii. Pycnométrie à l'hélium

Les mesures de densité par pycnométrie ont été réalisées grâce à l'appareil AccuPyc 1330 de la marque Micromeritics. La technique permet de déterminer avec précision le volume de matière introduit dans la chambre de mesure en se basant sur la loi de Mariotte. Le principe est de détendre un gaz dans une enceinte de référence et de mesurer les pressions avant et après cette détente. On obtient alors le volume de l'échantillon

$$V_e = V_0 + V_1 \frac{P_2}{P_2 - P_1} \tag{A.1}$$

où :

- $V_0$  est le volume de la chambre de mesure ;
- $V_1$  est le volume de la chambre de référence ;
- $P_1$  est la pression relative à la pression atmosphérique mesurée *avant* la détente ;
- $P_2$  est la pression relative à la pression atmosphérique mesurée *après* la détente.

## 2. Granulométrie

La détermination de la taille des particules de poudre et la distribution en taille des poudres ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser LS230 de BECKMAN COULTER. La poudre a été mise en suspension dans de l'éthanol et la solution agitée sous ultrasons dans l'appareil avant la mesure afin de désagglomérer les particules.

## Annexe B

# Caractérisations microstructurales

### 1. Métallographie

Afin de réaliser des observations métallographiques, l'enrobage de la poudre a été effectué à chaud (150 °C pendant 1 minute) pour les poudres et à froid pour les massifs. Le polissage des surfaces a été réalisé à l'aide d'une polisseuse EcoMet®300 Pro, de la marque BUEHLER selon les étapes présentées en TABLEAU B.1.

No	Surface	$\Omega$ tête	$\Omega$ plateau	Force	Temps	Jet d'eau
1	P800 SiC	60 tr/min	200 tr/min	10 N	Jusqu'à planéité	Avec
2	P1000 SiC	60 tr/min	200 tr/min	10 N	4'	Avec
3	P1200 SiC	60 tr/min	200 tr/min	10 N	4'	Avec
4	Policloth / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 $\mu$ m	60 tr/min	150 tr/min	12 N	4'	Sans
5	Policloth / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 $\mu$ m	60 tr/min	150 tr/min	12 N	4'	Sans
6	HS-B / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 $\mu$ m	60 tr/min	150 tr/min	12 N	2'	Sans

TABLEAU B.1 – Étapes de polissage de l'alliage d'aluminium.

L'aluminium a été attaqué chimiquement à l'aide du réactif de Keller dont la composition est donnée en TABLEAU B.2 entre 8 et 15 secondes [3]. L'attaque a été immédiatement suivie d'un rinçage à l'eau tiède.

Composé commercial	Quantité (mL)
HF	2
HCl	3
HNO <sub>3</sub>	5
H <sub>2</sub> O	190

TABLEAU B.2 – Composition du réactif de Keller



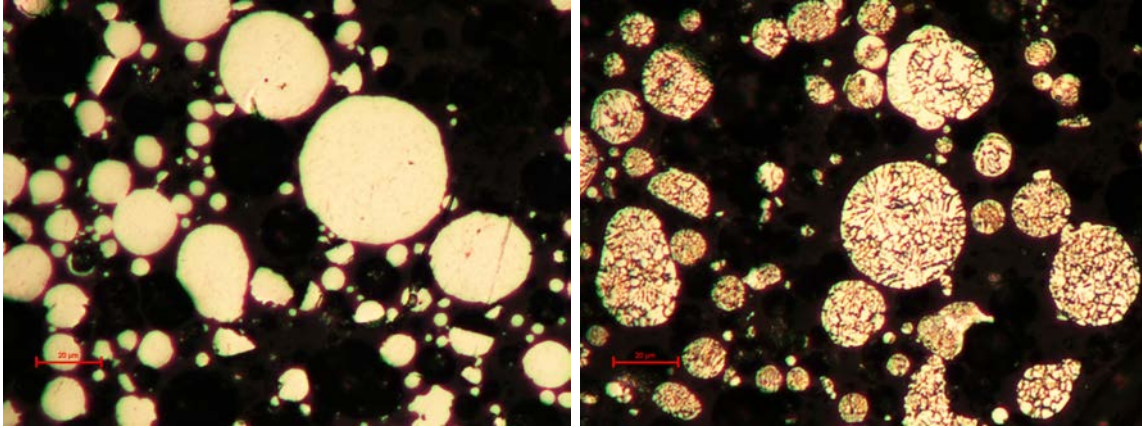


FIGURE B.1 – Observation optiques des effets du réactif de Keller sur des particules d'aluminium polies

## 2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons-X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre DRX D8 Advance de la marque Bruker (dispositif de l'ISL, remerciements à Mme Moitrier). Avant l'exploitation des diffractogrammes, la contribution de  $K\alpha$  et le fond continu ont été retirés de manière numérique par le logiciel EVA (Brucker) après l'acquisition.

La taille moyenne des grains a été estimée grâce à la formule de Debye-Scherrer [183] appliquée à la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic de diffraction le plus intense  $[111]_{Al}$  :

$$d = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\cos \theta \sqrt{LMH^2 - LMH_0^2}} \quad (B.1)$$

où :

- $d$  est la taille des grains en nm ;
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident en nm, ici du Cuivre ;
- $\theta$  est l'angle d'incidence par rapport à l'horizontale ;
- $LMH_0$  la largeur à mi-hauteur en  $2\theta$  pour un aluminium recristallisé.

Afin de s'affranchir des variations de préparation des échantillons, une référence de poudre de silicium pur cristallisé a été ajoutée aux échantillons. Elle a été soit mélangée avec la poudre à analyser, soit déposée sur les échantillons massifs après mise en suspension dans l'éthanol. Cet ajout implique une sur-épaisseur. La taille moyenne des particules de poudre (inférieure à  $44 \mu m$ ) a induit un décalage en angle des diffractogrammes, d'une valeur

$$\Delta 2\theta = -\frac{2s \cos \theta}{R} \quad (B.2)$$

en radians, où :

- $s$  est la variation de hauteur ;
- $R$  est le rayon du goniomètre, égal à 300 mm dans notre cas.

Pour  $s = 44 \mu m$ , le décalage est  $\Delta 2\theta \leq 0,015^\circ$  pour  $\theta = 27^\circ$ , correspondant au pic de diffraction le plus intense du silicium. Cette précision de mesure permet de mesurer le paramètre de maille

à  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  nm d'après le logiciel EVA. La correction des diffractogrammes a été réalisée en ajoutant un angle  $2\theta$  permettant de repositionner les pic de diffraction du silicium aux angles théoriques donnés par la fiche 00-027-1402.

### 3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images en fond clair ont été réalisées avec un détecteur ABF (=Annular Bright Field) qui détecte des électrons dans le prolongement du faisceau incident. Plus la matière traversée diffracte, plus elle apparaît sombre : ceci permet la détection des grains et des précipités par contraste relatif. Le détecteur en fond sombre ADF (=Annular Dark Field) capte à l'inverse les électrons faiblement diffractés par les structures atomiques. Le détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark Field) récupère les électrons encore plus diffractés que pour le ADF, correspondant aux électrons rétrodiffusés portant l'information de l'espèce chimique. Il est alors possible de réaliser des images en contraste chimique pour distinguer les phases secondaires. Le positionnement des détecteurs est schématisé en FIGURE B.2.

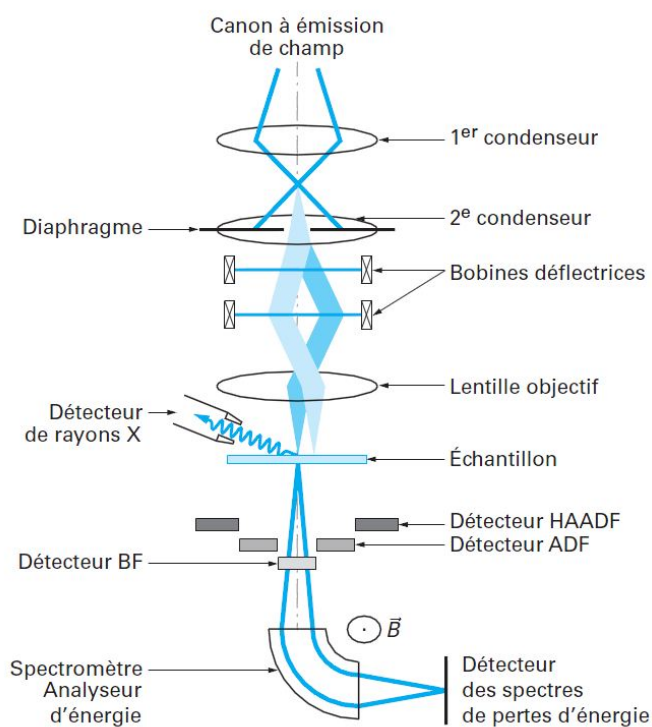


FIGURE B.2 – Schéma d'un microscope électronique à balayage en transmission (STEM) (extrait de [184]).

Les caractérisations par MET ont été conduites à l'aide d'un appareil JEM-ARM200F TEM/STEM (200 KV) de JEOL (dispositif de l'IJL, remerciements à M. Ghanbaja). Les lames ont été préparées par amincissement :

- électrolytique par M. Etienne à l'IJL ;
- bombardement ionique par M. Ghanbaja à l'IJL ;

— par faisceau d'ion focalisé (FIB) par Mme Migot à l'IJL.

#### 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux MEBs ont été utilisés durant ces travaux de thèse. Un microscope NOVA NANOSEM 450 de FEI équipé d'un détecteur EDS (dispositif de l'ISL, remerciements à Mme Moitrier) et un microscope Auriga 40 de ZEISS équipé d'un FIB (dispositif du LEM3, remerciements à M Guyon). Ce dernier permet de creuser dans le matériau pour obtenir une surface fraîchement mise à nue et presque parfaitement plane. Pour cela, une couche de carbone est déposée afin de rigidifier la surface pour réaliser une coupe franche sans risque d'affaissement de l'aluminium. Ensuite, la matière devant la zone à analyser est creusée pour permettre de dégager l'axe du faisceau d'électrons. Les tranches ont été enlevées tous les 10 nm et une image est prise toutes les 5 tranches. L'analyse d'image a permis de faire une reconstruction 3D des phases secondaires.

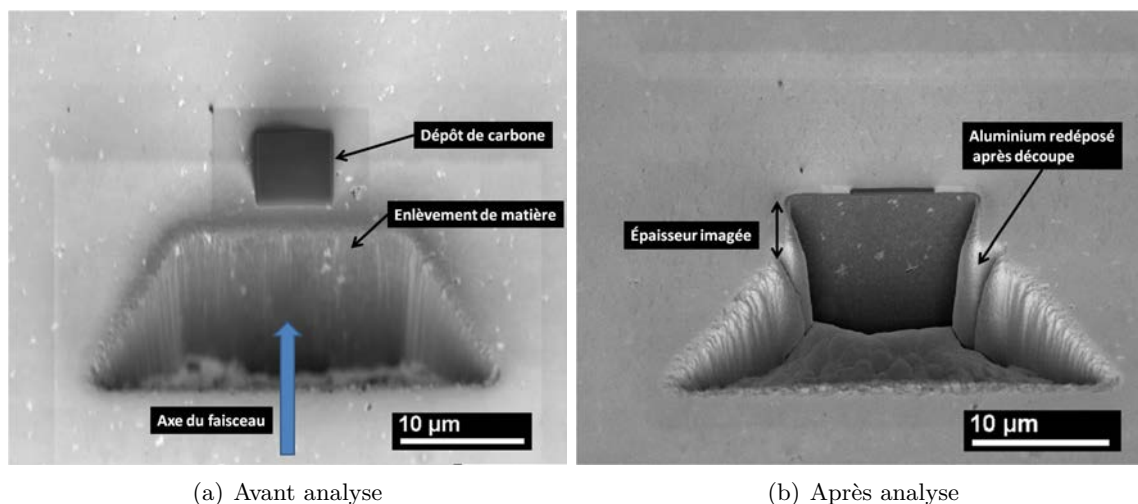


FIGURE B.3 – Micrographies illustrant le procédé d'imagerie 3D dans le FIB.

#### 5. Microsondes électroniques

##### i. Spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS)

Durant ces travaux de thèse, deux spectromètres ont été utilisés :

- le MET JEM-ARM200F est couplé à un spectromètre de type SDD (Silicon Drift Detector) Jeol DRY SD30GV (dispositif de l'IJL, remerciements à M Ghanbaja) ;
- le MEB NOVA NANOSEM 450 est équipé d'un spectromètre Bruker XFlash 6130 (dispositif de l'ISL, remerciements à Mme Moitrier).

La précision des quantifications en %at. est d'environ 5 %.

## ii. Microsonde de Castaing (EPMA)

L'appareil utilisé dans ces travaux est une microsonde de type FEG, JXA-8530F de la marque JEOL (dispositif de l'IJL, remerciements à Mme Gendarme). Les détecteurs utilisés sont de type LiF, LiFH, TAP et PETJ. Les analyses durant cette thèse ont été réalisées pour obtenir des compositions moyennes. Une tension volontairement élevée de 20 kV pour augmenter la zone d'interaction du faisceau avec la matière donne un volume d'analyse de 4 à 5 micromètres. Les données d'une grille de 49 points sont moyennées pour donner le résultat final. Pour la plupart des éléments, la quantification a été réalisée avec la raie  $K\alpha$ , excepté pour le zirconium qui a été quantifié sur la raie  $L\alpha$

## 6. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Les mesures ont été faites avec un SIMS à secteur magnétique Cameca IMS 7F (dispositif de l'IJL, remerciements à M. Mangin). Le faisceau d'ions primaires  $O^{2+}$  de 65 nA a été accéléré à 10 kV. La tension d'accélération secondaire étant de 5 kV, l'énergie d'impact sur l'échantillon était de 5 kV. Tous les éléments mesurés l'ont été avec un multiplicateur d'électrons sauf pour ce qui concerne l'aluminium qui a été mesuré sur une cage de Faraday. La résolution en masse (MRP : Mass Resolving Power) était de 7000. Les analyses ont été effectuées dans une chambre sous vide à  $7.10^{-10}$  mbar.



## Annexe C

# Caractérisations mécaniques

### 1. Généralités

Cette partie présente les hypothèses posées ainsi que les équations correspondantes. Les notations usuelles sont rappelées en TABLE C.1. L'indice 'b' indique les paramètres des barres d'Hopkinson. Les indices 'n' et 'v' indiquent respectivement les valeurs nominales et vraies. L'indice '0' correspond aux valeurs initiales.

On peut ainsi donner la déformation et la contrainte nominale suivant les équations

$$\epsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{et} \quad \sigma_n = \frac{F}{S_0}. \quad (\text{C.1})$$

Les calculs de la déformation et de la contrainte vraie découlent directement de l'éq. C.1 selon les relations

$$\epsilon_v = \pm \ln(1 + |\epsilon_n|) \quad \text{et} \quad \sigma_v = \sigma_n(1 + 2\nu \times \epsilon_v) \quad (\text{C.2})$$

où  $\nu$  est pris égale à 0,5 en faisant l'hypothèse de l'incompressibilité en plasticité du matériau. Le signe de la déformation a été choisi selon le type d'essai : négatif pour les essais en compression et positif pour les essais de traction.

Symbole	Grandeur
$F$	force appliquée
$\epsilon$	déformation
$\sigma$	contrainte
$\nu$	coefficient de Poisson
$E$	module d'Young
$L$	dimension utile de l'échantillon dans la direction de chargement
$S$	aire de chargement
$\rho$	masse volumique

TABLEAU C.1 – Notations usuelles en mécanique

## 2. Tests en conditions quasi-statiques

Les essais mécaniques en conditions quasi-statiques ont été effectués avec une machine Instron 5500 K9400. La variation de dimension  $\Delta L$  a été mesurée avec un extensomètre en compression et par le déplacement de la traverse en traction. Une cellule de force donne la charge appliquée  $F$ . L'éprouvette de compression consiste en un cylindre de dimensions  $h \times D = 6 \times 6 \text{ mm}^2$ . La géométrie et les dimension des éprouvettes de traction plane sont détaillées en FIGURE C.1.

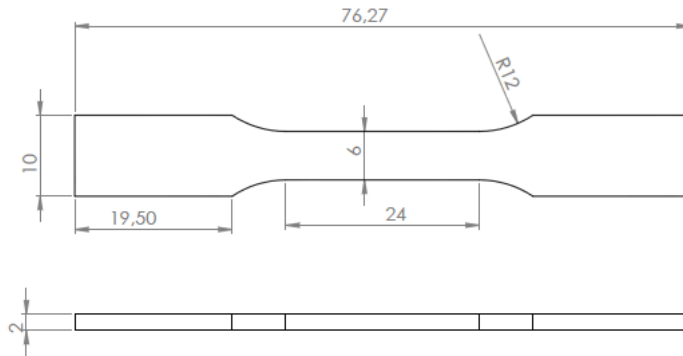


FIGURE C.1 – Plan des éprouvettes de traction plane (cotes en mm)

## 3. Tests en conditions dynamiques

Les essais dynamiques, avec des vitesses de déformation de l'ordre de  $5 \cdot 10^2$  à  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , ont été mis en œuvre grâce au dispositif des barres d'Hopkinson (Split Hopkinson Pressure Bars) dont le schéma de fonctionnement est décrit FIGURE C.2. Il est constitué d'un impacteur projeté par un canon à air comprimé, d'une barre d'entrée et d'une barre de sortie ainsi que de jauges de déformation placées sur chacune des barres. Le tout doit être aligné sur le même axe. L'impacteur,

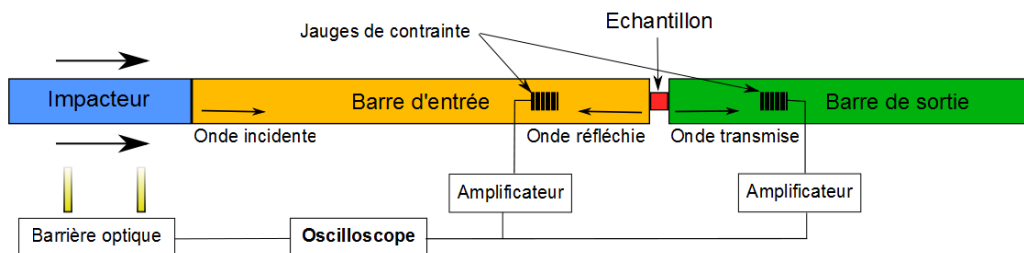


FIGURE C.2 – Schéma de fonctionnement du dispositif de Split Hopkinson Pressure Bars (SHPB)

propulsé par un canon à air comprimé à la vitesse  $V_1$ , crée une onde de compression incidente qui se propage dans la barre d'entrée jusqu'à l'échantillon. Dans l'hypothèse où le projectile et les barres sont constitués du même matériau, et où la barre d'entrée est immobile au début de

l'essai, cette contrainte incidente s'exprime

$$\sigma_i = \frac{1}{2} \rho_b c_0 V_i . \quad (\text{C.3})$$

Une onde réfléchie est générée à l'interface entre la barre d'entrée et l'échantillon, de même qu'une onde transmise dans la barre de sortie. Des ponts de jauges de déformation placées sur les deux barres permettent d'acquérir les signaux de ces ondes, comme montré en FIGURE C.3. Les conditions nécessaires aux essais sont :

1. les barres ont une longueur au moins 40 fois supérieure à leur diamètre ;
2. l'échantillon a des dimensions inférieures au diamètre des barres ;
3. les barres restent dans le domaine élastique à tout instant.

Dans ces conditions, certaines hypothèses peuvent être faites afin de simplifier le dépouillement des résultats :

1. la propagation de l'onde est unidimensionnelle dans la barre (découle de la condition 1) ;
2. la propagation de l'onde dans l'échantillon est négligée (découle de les conditions 1 et 2) ;
3. il y a équilibre des forces à tout instant.

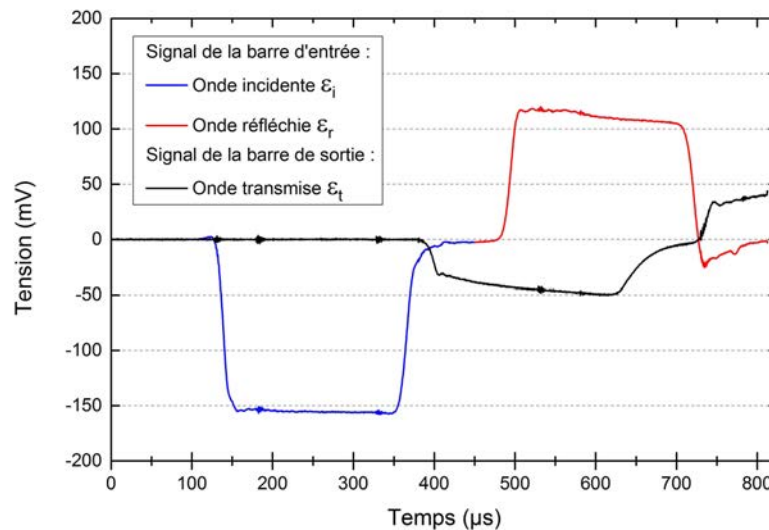


FIGURE C.3 – Signaux expérimentaux mesurés par les jauges de déformation sur les barres d'entrée et de sortie du dispositif SHPB.

En notant  $c_0$  la vitesse de propagation dans le matériau, les solutions de déplacement de l'équation des ondes unidimensionnelles sont de la forme

$$u = f(\underbrace{x - c_0 t}_{\text{sens positif}}) + g(\underbrace{x + c_0 t}_{\text{sens négatif}}) . \quad (\text{C.4})$$



À partir de l'hypothèse 1, il découle en dérivant successivement l'équation C.4 selon les deux variables :

$$\begin{cases} V \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial u}{\partial t} = -c_0 (f' - g') \\ \epsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial u}{\partial x} = f' + g' \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Les indices 'i', 'r' et 't' correspondant respectivement aux ondes incidente, réfléchie et transmise, on en déduit les vitesses

$$\text{Barre d'entrée :} \quad V_e = -c_0 (\epsilon_i - \epsilon_r) \quad (\text{C.6})$$

$$\text{Barre de sortie :} \quad V_s = -c_0 \epsilon_t \quad (\text{C.7})$$

ainsi que les forces appliquées sur l'échantillon, en se basant sur la condition 3,

$$\text{Barre d'entrée :} \quad F_e = S_b E_b (\epsilon_i + \epsilon_r) \quad (\text{C.8})$$

$$\text{Barre de sortie :} \quad F_s = S_b E_b \epsilon_t \quad (\text{C.9})$$

En s'appuyant sur l'hypothèse 2 et les équations C.6 et C.7, la vitesse de déformation s'exprime

$$\dot{\epsilon}_n = \frac{V_s - V_e}{L_0} = \frac{-c_0}{l_t} (\epsilon_t + \epsilon_r - \epsilon_i) . \quad (\text{C.10})$$

On déduit de l'équation C.10 la déformation nominale

$$\epsilon_n = \int \dot{\epsilon}_n(x) dx . \quad (\text{C.11})$$

Enfin, l'hypothèse 3 de l'équilibre des forces peut être utilisée afin de considérer un champ de contrainte homogène radialement dans l'échantillon, et alors en utilisant les équations C.8 et C.9 on a

$$F_e = F_s \Leftrightarrow \epsilon_t = \epsilon_i + \epsilon_r . \quad (\text{C.12})$$

La combinaison des équations C.10, C.11 et C.12 donne alors la déformation nominale supposée homogène

$$\epsilon_n = \frac{-2c_0}{L_0} \int \epsilon_r(x) dx . \quad (\text{C.13})$$

Une fois la force appliquée et la déformation nominale connues respectivement par les équations C.9 et C.13, les équations C.1 et C.2 décrites dans la section 1. permettent la fin du dépouillement.

## 4. Module d'Young

Le module d'Young des matériaux a été déterminé à l'aide d'un appareil à ultrasons Olympus®45MG. Il permet de mesurer les vitesses de propagation d'ondes longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  dans un matériau de densité  $\rho$ , permettant de déterminer le coefficient de Poisson  $\nu$ , le module d'Young  $E$  et le module de cisaillement  $G$  grâce aux relations C.14, C.15 et C.16 respectivement.

$$\nu = \frac{1 - 2 \left( \frac{V_T}{V_L} \right)^2}{2 - 2 \left( \frac{V_T}{V_L} \right)^2} \quad (\text{C.14})$$

$$E = \frac{V_L^2 \cdot \rho \cdot (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu} \quad (\text{C.15})$$

$$G = V_T^2 \cdot \rho \quad (\text{C.16})$$

## 5. Dureté

### i. Macroducté

Les mesures de macroducté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un appareil EMC test M4U-025. Les valeurs de dureté ont été déterminées à partir de 5 indentations valides conformément à la norme NF EN ISO 4498 [185].

### ii. Microducté

Les tests de microducté Vickers ont été menés à l'aide d'un microduromètre BUEHLER MICROMET 5124. Les échantillons ont été polis miroir jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  avant les indentations, comme le préconise la norme NF EN ISO 4498 [185]. La valeur moyenne est obtenues à partir de 10 indentations lorsqu'il s'agit de poudre.

Les tests de dureté Vickers sur la poudre sont à interpréter très prudemment. Premièrement, en raison de la ductilité importante de l'aluminium, une charge trop importante peut avoir pour conséquence une indentation plus grande que la particule visée ou un déchaussement de celle-ci. D'autre part, s'agissant d'une coupe des particules, il est impossible de savoir si elles sont suffisamment épaisses. Si la particule est trop fine la mesure sera faussée par la dureté de la résine. Ainsi, les mesures aberrantes ou les indentations asymétriques sont éliminées.



## Annexe D

## Analyse quantitative par EDX (Jeol DRY SD30GV) sur le lot A brut consolidé

No	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Zn	
1	2,16	0	94,59	0,03	0,25	0,22	0	2,75	matrice
2	1,58	0	89,74	<b>1,87</b>	<b>0,84</b>	<b>2,58</b>	<b>1,34</b>	2,05	
3	<b>2,48</b>	0	86,59	<b>2,52</b>	<b>0,65</b>	<b>3,52</b>	<b>2,48</b>	1,76	
4	1,34	0,02	91,35	0,74	<b>1,76</b>	<b>1,5</b>	0,22	<b>3,07</b>	
5	1,81	<b>2,01</b>	86,73	<b>6,69</b>	0,18	0,04	0,05	2,48	
6	1,7	0	95,75	0	0,15	0,02	0,05	2,33	
7	1,78	0	94,72	0,14	0,44	0,62	0,22	2,08	
8	2,01	0	94,16	0,25	0,43	<b>0,95</b>	0,16	2,04	
9	1,56	0	95,76	0	0,16	0,07	0,04	2,4	
10	1,82	0	95,46	0	0,17	0,1	0,06	2,38	matrice
11	2,26	0	90,54	<b>1,17</b>	<b>0,92</b>	<b>2,56</b>	<b>0,48</b>	2,06	
12	1,47	<b>4,27</b>	86,8	0	0,12	0,04	0,08	<b>7,22</b>	
13	1,2	0	96,52	0	0,14	0,11	0,04	1,98	
14	<b>7,66</b>	<b>3,35</b>	86,83	0	0,14	0,08	0,07	1,88	
15	1,62	0	95,92	0	0,21	0,08	0,05	2,12	
16	<b>10,97</b>	<b>4,28</b>	76,38	<b>5,58</b>	0,04	0	0,09	2,66	

TABLEAU D.1 – Analyse quantitative des éléments aux points indiqués en FIGURE II.9. En gras les valeurs notablement différentes de celles de la matrice.

No	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Zn	
17	1,46	<b>4,29</b>	83,66	<b>1,03</b>	<b>0,72</b>	<b>1,23</b>	<b>0,39</b>	<b>7,22</b>	
18	1,77	<b>2,71</b>	87,93	0	0,27	0,05	0,01	<b>7,26</b>	
19	1,14	0	95,51	0	0,27	0,18	0,09	2,81	
20	1,76	0	94,02	0,34	0,3	0,5	0,14	2,94	
21	<b>2,22</b>	<b>5,26</b>	82,42	<b>0,54</b>	<b>0,48</b>	<b>0,83</b>	0,23	<b>8,01</b>	
22	1,58	<b>2,7</b>	88,36	0,14	0,27	0,55	0,17	<b>6,23</b>	
23	1,58	<b>0,52</b>	91,68	<b>0,63</b>	<b>0,78</b>	<b>1,43</b>	0,4	<b>2,98</b>	
24	1,88	<b>2,22</b>	89,67	0,08	0,26	0,2	0,11	<b>5,59</b>	
25	1,56	<b>2,11</b>	89,16	0,29	0,42	<b>0,74</b>	0,24	<b>5,48</b>	
26	1,45	0	95,69	0	0,22	0,1	0	2,54	matrice
27	1,48	0	94,27	0,4	0,35	0,62	0,28	2,6	matrice
28	2,16	<b>4,55</b>	83,55	0,13	0,29	0,36	0,1	<b>8,86</b>	
29	<b>2,25</b>	<b>1,24</b>	87,46	<b>1,29</b>	<b>0,65</b>	<b>2,4</b>	<b>0,72</b>	<b>3,99</b>	
30	1,87	<b>3,45</b>	85,55	<b>1,06</b>	<b>0,51</b>	<b>1,47</b>	<b>0,39</b>	<b>5,69</b>	
31	<b>2,2</b>	0	89,58	<b>1,5</b>	<b>0,84</b>	<b>2,66</b>	<b>1,02</b>	2,19	
32	<b>2,29</b>	0	89,22	<b>1,6</b>	<b>0,78</b>	<b>2,94</b>	<b>0,85</b>	2,3	
33	2,11	<b>3,37</b>	85,38	0	0,24	0,14	0,09	<b>8,67</b>	
34	2,14	<b>1,39</b>	88,53	<b>0,6</b>	<b>0,46</b>	<b>1,15</b>	<b>0,36</b>	<b>5,36</b>	
35	<b>2,31</b>	<b>4,3</b>	81,99	0,25	0,39	0,54	0,16	<b>10,06</b>	
36	1,89	<b>5,89</b>	79,98	<b>0,82</b>	<b>0,46</b>	<b>1,21</b>	<b>0,61</b>	<b>9,13</b>	
37	<b>2,76</b>	0	85,23	<b>2,72</b>	<b>0,9</b>	<b>4,38</b>	<b>2,55</b>	1,46	
38	<b>3,32</b>	0	81,44	<b>3,3</b>	<b>0,72</b>	<b>4,54</b>	<b>5,17</b>	1,51	
39	<b>3,02</b>	0	94,5	0,02	0,16	0,11	0	2,19	
40	<b>2,6</b>	0	94,86	0	0,2	0,08	0,04	2,22	
41	<b>3,33</b>	0	84,14	<b>2,87</b>	<b>0,73</b>	<b>3,25</b>	<b>4,08</b>	1,6	
42	<b>3,65</b>	0	83	<b>3,19</b>	<b>0,57</b>	<b>3,42</b>	<b>4,74</b>	1,44	
43	<b>6,55</b>	0	79,55	<b>2,81</b>	0,25	<b>2,53</b>	<b>6,87</b>	1,45	
44	<b>4,52</b>	0	78,89	<b>3,41</b>	<b>0,52</b>	<b>3,56</b>	<b>7,67</b>	1,43	
45	<b>2,82</b>	0	85,06	<b>2,43</b>	<b>0,61</b>	<b>3,4</b>	<b>4,32</b>	1,35	
46	<b>2,97</b>	0	93,57	0,02	0,29	0,25	0,06	2,83	matrice

TABLEAU D.1 – (suite) Analyse quantitative (en %at.) des éléments aux points indiqués en FIGURE II.9. En gras les valeurs notablement différentes de celles de la matrice.

# Liste des tableaux

I.1	Désignation des états métallurgiques de base . . . . .	7
I.2	Relations d'orientation entre la phase $\eta$ -MgZn <sub>2</sub> et la matrice aluminium . . . . .	12
I.3	Composition de l'alliage d'aluminium AA7020 . . . . .	13
I.4	Propriétés de l'alliage d'aluminium AA7020 . . . . .	13
I.5	Propriétés mécaniques et physiques du B <sub>4</sub> C pur . . . . .	18
I.6	Mécanismes élémentaires de transport de matière lors du frittage . . . . .	29
I.7	Matériaux et procédés correspondant aux FIGURES I.23 et I.24 . . . . .	34
II.1	Compositions des deux lots de l'alliage aluminium Al-Zn-Mg . . . . .	42
II.2	Analyse des pics de DRX . . . . .	47
II.3	Propriétés mécaniques des lots A et B bruts frittés . . . . .	55
II.4	Contributions au renforcement des lots A et B bruts frittés . . . . .	58
III.1	Conditions de broyage des poudres Al . . . . .	66
III.2	Données sur les précipités clairs déterminées par analyse d'images . . . . .	77
III.3	Propriétés mécaniques du lot A broyé fritté . . . . .	93
III.4	Contributions au renforcement du lot A broyé fritté . . . . .	94
III.5	Gain en limite d'élasticité de matériaux hyper-déformés . . . . .	95
III.6	Paramètres de la littérature pour le modèle de Rosenberg . . . . .	100
IV.1	FWHM des composites mélangés . . . . .	107
IV.2	Propriétés mécaniques des composites issus de mélange . . . . .	110
IV.3	Propriétés mécaniques des composites issus du broyage . . . . .	121
A.1	Masse volumique de solvants en fonction de la température . . . . .	131
B.1	Étapes de polissage de l'alliage d'aluminium. . . . .	133
B.2	Composition du réactif de Keller . . . . .	133
C.1	Notations usuelles en mécanique . . . . .	139
D.1	Analyse EDS quantitative aux points indiqués en FIGURE II.9 . . . . .	145
D.1	Analyse EDS quantitative (en %at.) aux points indiqués en FIGURE II.9 (suite) . . . . .	146

# Liste des figures

.1	Masse surfacique de plusieurs systèmes de blindages rapportées à leur coût relatif .	1
I.1	Diagrammes binaires Al/Zn (a) et Al/Mg (b) (extrait de [3]). . . . .	8
I.2	Diagramme ternaire Al/Zn/Mg, projection du solidus (extrait de [3]). . . . .	8
I.3	Résistance à la traction-condition de revenu . . . . .	9
I.4	Évolution des propriétés du matériau de l'état T79 à T73 . . . . .	9
I.5	Schéma de changement de morphologie des précipités avec le temps de revenu . . .	10
I.6	Micrographies HRTEM de deux variants de la phase $\eta'$ selon l'axe de zone $[110]_{Al}$ .	11
I.7	Taille moyenne des précipités dans un alliage ayant subit différents temps de revenu	12
I.8	Taille des grains obtenue dans des alliages d'aluminium par différents procédés SPD	16
I.9	Vue MEB détaillée de l'interface Al-B <sub>4</sub> C . . . . .	19
I.10	Courbes de traction de composites nanostructurés par ARB . . . . .	23
I.11	Schéma d'une tour d'atomisation à gaz verticale . . . . .	24
I.12	Schéma des différents types de broyeurs . . . . .	25
I.13	Broyage non réactif . . . . .	26
I.14	Diminution de la taille des particules et des grains en fonction du temps de broyage	26
I.15	Taille de grains de CoZr en fonction du temps de broyage à différentes températures	27
I.16	Évolution classique du mélange d'un mélange de poudre lors de la mécano-synthèse	27
I.17	Coupes de particules de Nickel 123 broyées . . . . .	28
I.18	Schéma des mécanismes de transport de matière lors d'un frittage en phase solide .	30
I.19	Dépendance de la taille moyenne des grains sur la densité du fritté . . . . .	31
I.20	Représentation schématique d'un appareil de frittage SPS. . . . .	32
I.21	Micrographies FESEM de la répartition des particules dans un composite AA7075-B <sub>4</sub> C	33
I.22	Interfaces dans un matériau à gradient de fonction . . . . .	34
I.23	Variations de la résistance à la flexion moyenne de composites Al/B <sub>4</sub> C . . . . .	34
I.24	Variations de la dureté moyenne de composites Al/B <sub>4</sub> C . . . . .	35
I.25	Variations du module d'Young moyen de composites Al/B <sub>4</sub> C . . . . .	35
II.1	Quantification des éléments d'alliage par microsonde de Castaing et SIMS . . . . .	43
II.2	DRX des poudres brutes des lots A et B . . . . .	44
II.3	Cartographie EDS d'une particule de poudre atomisée provenant du lot A . . . . .	44
II.4	Distribution granulométrique des poudres d'aluminium . . . . .	45
II.5	Dispositif de frittage SPS HP D125 (FCT Systeme GmbH). . . . .	45

II.6	DRX des lots A et B bruts frittés . . . . .	46
II.7	Évolution du paramètre de maille de l'aluminium en fonction du taux de Mg et de Zn	48
II.8	Micrographies MEB des poudres brutes consolidées . . . . .	48
II.9	Micrographies MET en fond clair avec indication des pointés EDS . . . . .	49
II.10	Micrographies MEB du lot A brut consolidé après découpe au FIB . . . . .	50
II.11	Cartographie EDS du lot A brut consolidé . . . . .	51
II.12	Micrographies MET du lot A brut fritté . . . . .	52
II.13	Schéma et analyse d'une zone sans précipité . . . . .	53
II.14	Compression quasistatique des échantillons frittés bruts . . . . .	54
II.15	Compression dynamique des échantillons frittés bruts . . . . .	55
II.16	Micrographies MEB de deux micro-indentations . . . . .	55
II.17	Représentation des proportions de chaque type de renforcement . . . . .	59
II.18	Photographie des échantillons de l'alliage Al-Zn-Mg de diamètre 30 et 80 mm . . .	60
II.19	Illustration de la découpe d'un échantillon de diamètre 80 mm. . . . .	60
II.20	Indentations de micro-dureté Vickers sur le lot B consolidé de diamètre 80 mm . .	61
II.21	Courbes de compression quasistatiques et dynamiques du lot B de diamètre 80 mm	61
II.22	Courbes de traction quasistatique du lot B consolidé de diamètre 80 mm . . . . .	62
III.1	DRX de la poudre d'aluminium du lot A broyée . . . . .	66
III.2	Évolution de la taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer . . . . .	67
III.3	Micrographies MEB des coupes de particules de poudre broyées . . . . .	68
III.4	Micrographies MET d'une particule de poudre broyée pendant 10 heures . . . . .	69
III.5	Micrographies MET d'une particule de poudre broyée pendant 10 heures . . . . .	70
III.6	Évolution de la granulométrie en fonction du temps de broyage . . . . .	70
III.7	Micrographies optiques des coupes de particules de poudre broyées . . . . .	71
III.8	DRX d'une poudre broyée et de ses populations . . . . .	72
III.9	Micrographie MEB de l'aluminium broyé consolidé . . . . .	73
III.10	DRX du lot A broyé consolidé . . . . .	74
III.11	Micrographies MEB après découpe au FIB du lot A broyé consolidé . . . . .	74
III.12	Cartographies EDS du lot A broyé consolidé . . . . .	75
III.13	Évolution du taux d'oxygène en fonction de la distance à la surface d'une particule	76
III.14	Cliché de micro-diffraction sur un précipité $\eta$ -MgZn <sub>2</sub> . . . . .	77
III.15	Précipité $\eta$ de forme irrégulière . . . . .	77
III.16	Micrographies MET des grains micrométriques . . . . .	78
III.17	Micrographie MET de précipités $\eta'$ . . . . .	78
III.18	Schéma des cycles thermiques appliqués au matériau . . . . .	79
III.19	Micrographies MET montrant la taille des grains après traitement thermique . . .	79
III.20	DRX du lot A broyé consolidé aux états F, W et T6 . . . . .	80
III.21	Micrographies MET du lot A broyé consolidé à l'état W . . . . .	81
III.22	Micrographie de zones Guinier-Preston dans le matériau broyé à l'état W . . . . .	82



III.23	Transition possible de zones GP-II en phase $\eta'$ . . . . .	83
III.24	Précipités $\eta'$ dans le lot A broyé à l'état W . . . . .	84
III.25	Clichés de microdiffraction simulés de 2 variants de la phase $\eta'$ . . . . .	84
III.26	Modèles de la structure de la phase $\eta'$ . . . . .	85
III.27	Comparaison état expérimental / état théorique du matériau trempé . . . . .	85
III.28	Zones GP-II et précipités $\eta'$ dans le lot A broyé consolidé à l'état T6 . . . . .	86
III.29	Présence probable de zones GP dans le lot A broyé à l'état T6 . . . . .	86
III.30	Deux réseaux distincts identifiés sur la FFT de la FIGURE III.29 . . . . .	87
III.31	Illustration de deux orientations des précipités $\eta'$ . . . . .	88
III.32	Micrographies MET du lot A broyé consolidé à l'état T6 . . . . .	89
III.33	Matrice, précipités $\eta'$ et $\eta$ dans le lot A à l'état T6 . . . . .	90
III.34	Comparaison état expérimental / état théorique du matériau revenu . . . . .	90
III.35	Compression quasistatique du lot A broyé consolidé . . . . .	91
III.36	Courbes du modèle d'adoucissement plastique . . . . .	92
III.37	Compression dynamique du lot A broyé consolidé . . . . .	93
III.38	Représentation des proportions de chaque type de renforcement . . . . .	94
III.39	Dureté Vickers équivalente de la littérature . . . . .	96
III.40	Limite d'élasticité de la littérature . . . . .	97
III.41	Évolution de la vitesse balistique limite en fonction de l'épaisseur d'alliage . . . . .	99
III.42	Comparaison de la vitesse balistique limite de plusieurs systèmes de blindage . . . . .	100
IV.1	Distribution granulométrique de la poudre de $B_4C$ . . . . .	104
IV.2	Cycles de consolidation pression/température 1 et 2 . . . . .	105
IV.3	Densité des composites mélangés en fonction du taux de $B_4C$ . . . . .	105
IV.4	Micrographies MEB des composites issus de mélange . . . . .	106
IV.5	Micrographies MEB de défauts de consolidation dans un composite . . . . .	106
IV.6	DRX des composites issus de mélange . . . . .	107
IV.7	Compression quasistatique des composites issus de mélange . . . . .	108
IV.8	Compression dynamique des composites issus de mélange . . . . .	109
IV.9	Comparaison des modules d'Young expérimentaux avec les modèles de Voigt et Reuss. . . . .	110
IV.10	Micrographies optiques des coupes polies de particules de poudre composite broyée . . . . .	112
IV.11	DRX des poudres composite à 20 % mass. $B_4C$ en fonction du temps de broyage . . . . .	113
IV.12	Taille des cristallites des poudres composites . . . . .	113
IV.13	Densité des composites broyés en fonction du taux de $B_4C$ . . . . .	114
IV.14	Micrographies MEB des composites issus du broyage . . . . .	115
IV.15	DRX des composites issus du broyage . . . . .	116
IV.16	Comparaison des DRX des composites issus du broyage . . . . .	117
IV.17	Taille des cristallites des composites frittés . . . . .	117
IV.18	Cartographies EDS/MET d'un composite broyé . . . . .	118
IV.19	Micrographie HRTEM d'un précipité $\eta'$ dans un composite broyé . . . . .	118

IV.20	Micrographies MET de l'interface Aluminium/B <sub>4</sub> C dans un composite broyé . . . .	119
IV.21	Compression quasistatique des composites issus du broyage . . . . .	120
IV.22	Compression dynamique à des composites issus du broyage . . . . .	121
IV.23	Comparaison des propriétés mécaniques avec un AA7020-T651 . . . . .	126
B.1	Observation optiques des effets du réactif de Keller sur des particules d'aluminium polies . . . . .	134
B.2	Schéma d'un microscope électronique à balayage en transmission . . . . .	135
B.3	Micrographies illustrant le procédé d'imagerie 3D dans le FIB. . . . .	136
C.1	Plan des éprouvettes de traction plane (cotes en mm) . . . . .	140
C.2	Schéma de fonctionnement du dispositif de Split Hopkinson Pressure Bars (SHPB)	140
C.3	Signaux expérimentaux des jauges de déformation sur les barres du dispositif SHPB	141



# Références

- [1] P. J. Hazell, “Advanced in ceramic armour,” *Military Technology - MILTECH*, 2009.
- [2] I. Topcu, H. O. Gulsoy, N. Kadioglu, and A. N. Gulluoglu, “Processing and mechanical properties of B4C reinforced Al matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 482, no. 1–2, pp. 516–521, 2009.
- [3] J. R. Davis, *Aluminium and aluminium alloys*. ASM Handbook, ASM International, 1993.
- [4] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [5] E. L. Thomas, *Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications*, pp. 145–148. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [6] M. Colombié, *Matériaux industriels Matériaux métalliques*. Matériaux, Dunod ed., 2000.
- [7] B. Hussey and J. Wilson, *Alloy Data*, book section 3, pp. 141–349. Springer US, 1998.
- [8] AFNOR, “Aluminium et alliages d’aluminium - Produits corroyés - Désignation des états métallurgiques,” 1993. NF EN 515.
- [9] Y. Desalos, “Bases métallurgiques des traitements thermiques,” *Techniques de l’ingénieur Traitements thermiques des métaux : généralités*, vol. m1111, 2004.
- [10] C. Mondal, B. Mishra, P. K. Jena, K. Siva Kumar, and T. B. Bhat, “Effect of heat treatment on the behavior of an AA7055 aluminum alloy during ballistic impact,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 38, no. 8–9, pp. 745–754, 2011.
- [11] C. Gasquerès and J. Nussbaum, “Ballistic performance and failure mode of high performance 2139-t8 and 7449-t6 aluminium alloys,” in *27TH International Symposium on Ballistics* (I. International Research Associates, ed.), vol. 2, 2011.
- [12] J. K. Holmen, J. Johnsen, S. Jupp, O. S. Hopperstad, and T. Borvik, “Effects of heat treatment on the ballistic properties of AA6070 aluminium alloy,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 57, pp. 119–133, 2013.
- [13] J. C. Benedyk, “International Temper Designation Systems for Wrought Aluminum Alloys : Part I,” *Light Metal Age*, 2009.
- [14] J. C. Benedyk, “International Temper Designation Systems for Wrought Aluminum Alloys : Part II,” *Light Metal Age*, 2009.
- [15] H. Löffler, I. Kovács, and J. Lendvai, “Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys,” *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 8, pp. 2215–2240, 1983.
- [16] Y. C. Lin, J.-L. Zhang, and M.-S. Chen, “Evolution of precipitates during two-stage stress-aging of an Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 177–187, 2016.

- [17] Y. Liu, D. Jiang, B. Li, W. Yang, and J. Hu, “Effect of cooling aging on microstructure and mechanical properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *Mater. Design*, vol. 57, pp. 79–86, 2014.
- [18] Y. Xiubo, L. Jizi, C. Jianghua, W. Caiyun, F. Lei, L. Ping, and W. Cuilan, “Relationship Between the Strengthening Effect and the Morphology of Precipitates in Al-7.4Zn-1.7Mg-2.0Cu Alloy,” *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 27, no. 6, pp. 1070–1082, 2014.
- [19] L. K. Berg, J. Gjønnnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, and L. R. Wallenberg, “GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 17, pp. 3443–3451, 2001.
- [20] J. Werenskiold, A. Deschamps, and Y. Bréchet, “Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 293, no. 1, pp. 267–274, 2000.
- [21] W. Yang, S. Ji, M. Wang, and Z. Li, “Precipitation behaviour of Al-Zn-Mg-Cu alloy and diffraction analysis from  $\eta'$  precipitates in four variants,” *J. Alloys Compd.*, vol. 610, pp. 623–629, 2014.
- [22] L.-M. Wu, M. Seyring, M. Rettenmayr, and W.-H. Wang, “Characterization of precipitate evolution in an artificially aged Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 527, no. 4-5, pp. 1068–1073, 2010.
- [23] J. D. Embury and R. B. Nicholson, “The nucleation of precipitates : The system Al-Zn-Mg,” *Acta Metall.*, vol. 13, no. 4, pp. 403–417, 1965.
- [24] N. Afify, A.-F. Gaber, and G. Abbady, “Fine Scale Precipitates in Al-Mg-Zn Alloys after Various Aging Temperatures,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, no. 5, pp. 427–434, 2011.
- [25] K. Stiller, P. J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, and J. Gjønnnes, “Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 ° and 150 ° C,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 270, no. 1, pp. 55–63, 1999.
- [26] H. Inoue, T. Sato, Y. Kojima, and T. Takahashi, “The Temperature Limit for GP Zone Formation in an Al-Zn-Mg Alloy,” *Metall. Trans. A*, vol. 12, no. 8, pp. 1429–1434, 1981.
- [27] R. Yang, Z. Liu, P. Ying, J. F. Li, L. Lin, and S. Zeng, “Multistage-aging process effect on formation of GP zones and mechanical properties in Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 5, pp. 1183–1190, 2016.
- [28] M. Pasemann and T. Turmezey, “Direct observation of ordered Guinier-Preston zones in an Al-Zn-Mg alloy,” *Materials Science and Engineering*, vol. 48, no. 2, pp. 267–269, 1981.
- [29] M. Chemingui, M. Khitouni, K. Jozwiak, G. Mesmacque, and A. Kolsi, “Characterization of the mechanical properties changes in an Al-Zn-Mg alloy after a two-step ageing treatment at 70 ° and 135 ° C,” *Mater. Design*, vol. 31, no. 6, pp. 3134–3139, 2010.
- [30] B. Dubost and P. Sainfort, “Durcissement par précipitation des alliages d’aluminium,” *Techniques de l’ingénieur Méthodes de caractérisation et d’analyse des métaux et alliages*, vol. m240, 1991.
- [31] K. Watanabe, K. Matsuda, S. Ikeno, T. Yoshida, and S. Murakami, “TEM observation of precipitate structures in Al-Zn-Mg alloys with additions of Cu/Ag,” *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 2, pp. 977–979, 2015.
- [32] S. P. Ringer and K. Hono, “Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys : Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies,” *Mater. Charact.*, vol. 44, no. 1-2, pp. 101–131, 2000.

- [33] G. Sha and A. Cerezo, “Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050),” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 15, pp. 4503–4516, 2004.
- [34] M. Nicolas, *Precipitation evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments and in the heat-affected zone of welded joints*. Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2002.
- [35] J. H. Auld and S. McK. Cousland, “The transition phase  $\eta'$  in Al-Zn-Mg alloys,” *Scripta Metallurgica*, vol. 5, no. 9, pp. 765–769, 1971.
- [36] X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes, and L. R. Wallenberg, “HREM study and structure modeling of the  $\eta'$  phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 9, pp. 2651–2659, 1999.
- [37] K. Wen, Y. Fan, G. Wang, L. Jin, X. Li, Z. Li, Y. Zhang, and B. Xiong, “Aging behavior and precipitate characterization of a high Zn-containing Al-Zn-Mg-Cu alloy with various tempers,” *Mater. Design*, vol. 101, pp. 16–23, 2016.
- [38] M. J. Styles, T. J. Bastow, M. A. Gibson, and C. R. Hutchinson, “Substitution of Cu and/or Al in  $\eta$  phase (MgZn<sub>2</sub>) and the implications for precipitation in Al-Zn-Mg-(Cu) alloys,” *Intermetallics*, vol. 49, pp. 40–51, 2014.
- [39] X. Fang, M. Song, K. Li, Y. Du, D. D. Zhao, C. Jiang, and H. Zhang, “Effects of Cu and Al on the crystal structure and composition of  $\eta$  (MgZn<sub>2</sub>) phase in over-aged Al-Zn-Mg-Cu alloys,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 14, pp. 5419–5427, 2012.
- [40] C. Wolverson, “Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 16, pp. 3129–3142, 2001.
- [41] J. F. Chinella and Z. Guo, “Computational thermodynamics characterization of 7075, 7039, and 7020 aluminum alloys using jmatpro,” report, Army Research Laboratory Aberdeen Proving Ground MD Weapons and Materials Research Directorate, 2011.
- [42] X. Yue, J. Wang, Y. Li, and H. Ru, “Properties of B4C/Al-B4C composite with a two-layer structure,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 4, pp. 1720–1724, 2013.
- [43] T. Frasn, L. Colard, E. Lach, A. Rusinek, and B. Reck, “Thick AA7020-T651 plates under ballistic impact of fragment-simulating projectiles,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 86, pp. 336–353, 2015.
- [44] “aluMATTER.” <http://aluminium.matter.org.uk>.
- [45] E. O. Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel : III Discussion of Results,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 64, no. 9, p. 747, 1951.
- [46] N. J. Petch, “The cleavage strength of polycrystals,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 174, pp. 25–28, 1953.
- [47] R. W. Armstrong, “60 Years of Hall-Petch : Past to Present Nano-Scale Connections,” *Materials Transactions*, vol. 55, no. 1, pp. 2–12, 2014.
- [48] E. N. Hahn and M. A. Meyers, “Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 646, pp. 101–134, 2015.
- [49] Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, and T. G. Langdon, “Improvement of mechanical properties for Al alloys using equal-channel angular pressing,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 117, no. 3, pp. 288–292, 2001.

- [50] M. Zha, Y.-j. Li, R. Mathiesen, R. BjØrge, and H. J. Roven, "Microstructure, hardness evolution and thermal stability of binary Al-7Mg alloy processed by ECAP with intermediate annealing," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, no. 7, pp. 2301–2306, 2014.
- [51] Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Z. Jin, R. Z. Valiev, and Y. T. Zhu, "Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 15, pp. 4589–4599, 2004.
- [52] A. A. Mazilkin and M. M. Myshlyaev, "Microstructure and thermal stability of superplastic aluminium–lithium alloy after severe plastic deformation," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 12, pp. 3767–3772, 2006.
- [53] W. J. Kim, C. S. Chung, D. S. Ma, S. I. Hong, and H. K. Kim, "Optimization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging," *Scripta Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 333–338, 2003.
- [54] M. Ruppert, M. Strebl, H. W. Höppel, and M. Göken, "Mechanical properties of ultrafine-grained AlZnMg(Cu)-alloys AA7020 and AA7075 processed by accumulative roll bonding," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 12, pp. 4422–4429, 2015.
- [55] A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, E. Rabkin, B. Baretzky, S. Enders, S. G. Protasova, O. A. Kogtenkova, and R. Z. Valiev, "Softening of nanostructured Al–Zn and Al–Mg alloys after severe plastic deformation," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 15, pp. 3933–3939, 2006.
- [56] Z. Y. Ma and R. S. Mishra, "Development of ultrafine-grained microstructure and low temperature (0.48 Tm) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr," *Scripta Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 75–80, 2005.
- [57] Y. Estrin and A. Vinogradov, "Extreme grain refinement by severe plastic deformation : A wealth of challenging science," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 782–817, 2013.
- [58] R. A. Andrievski, "Review of thermal stability of nanomaterials," *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 4, pp. 1449–1460, 2013.
- [59] R. K. Islamgaliev, N. F. Yunusova, I. N. Sabirov, A. V. Sergueeva, and R. Z. Valiev, "Deformation behavior of nanostructured aluminum alloy processed by severe plastic deformation," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 319-321, pp. 877–881, 2001.
- [60] X. Sauvage, G. Wilde, S. V. Divinski, Z. Horita, and R. Z. Valiev, "Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 540, pp. 1–12, 2012.
- [61] T. D. Topping, T. Hu, K. Manigandan, T. S. Srivatsan, and E. J. Lavernia, "Quasi-static deformation and final fracture behaviour of aluminium alloy 5083 : influence of cryomilling," *Philos. Mag.*, vol. 93, no. 8, pp. 899–921, 2013.
- [62] H. Chen and B. Yang, "Effect of Precipitations on Microstructures and Mechanical Properties of Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu Alloy," *Materials Transactions*, vol. 49, no. 12, pp. 2912–1915, 2008.
- [63] D. François, "Propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés," *Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique*, vol. m4029, 2010.
- [64] O. Bouaziz, Y. Estrin, Y. Bréchet, and J. D. Embury, "Critical grain size for dislocation storage and consequences for strain hardening of nanocrystalline materials," *Scripta Mater.*, vol. 63, no. 5, pp. 477–479, 2010.

- [65] W. Wei, K. X. Wei, and G. J. Fan, "A new constitutive equation for strain hardening and softening of fcc metals during severe plastic deformation," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 17, pp. 4771–4779, 2008.
- [66] T. Hu, L. Jiang, H. Yang, K. Ma, T. D. Topping, J. Yee, M. Li, A. K. Mukherjee, J. M. Schoenung, and E. J. Lavernia, "Stabilized plasticity in ultrahigh strength, submicron Al crystals," *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 46–58, 2015.
- [67] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. Zhu, "Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation : Ten Years Later," *JOM*, vol. 68, no. 4, pp. 1216–1226, 2016.
- [68] L. W. Hankla, *Mechanical properties of particulate-reinforced boron carbide composites*. Thèse de doctorat, University of South Florida, 2008.
- [69] M. Kubota, "Solid-state reaction in mechanically milled and spark plasma sintered Al–B<sub>4</sub>C composite materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 504, Supplement 1, pp. S319–S322, 2010.
- [70] J. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, and C. Esnouf, "Chemical reactivity of aluminium with boron carbide," *Journal of materials science*, vol. 32, pp. 4559–4573, 1997.
- [71] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, and W. E. Snowden, "Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 5, pp. 775–780, 1989.
- [72] D. M. Hulbert, D. Jiang, U. Anselmi-Tamburini, C. Unuvar, and A. K. Mukherjee, "Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 493, no. 1–2, pp. 251–255, 2008.
- [73] A. Pyzik and I. Aksay, "Multipurpose boron carbide-aluminum composite and its manufacture via the control of the microstructure." Brevet US 4702770 A, 1987.
- [74] G. Arslan, F. Kara, and S. Turan, "Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 8, pp. 1243–1255, 2003.
- [75] A. Baradeswaran and A. Elaya Perumal, "Influence of B<sub>4</sub>C on the tribological and mechanical properties of Al 7075-B<sub>4</sub>C composites," *Composites Part B*, vol. 54, pp. 146–152, 2013.
- [76] V. Auradi, G. L. Rajesh, and S. A. Kori, "Preparation and evaluation of mechanical properties of 6061Al-B<sub>4</sub>Cp composites produced via two-stage melt stirring," *Mater. Manuf. Processes*, vol. 29, no. 2, pp. 194–200, 2014.
- [77] A. Mazahery and M. O. Shabani, "Existence of good bonding between coated B<sub>4</sub>C reinforcement and Al matrix via semisolid techniques : Enhancement of wear resistance and mechanical properties," *Tribology Transactions*, vol. 56, no. 3, pp. 342–348, 2013.
- [78] L. Poovazhagan, K. Kalaichelvan, and T. Sornakumar, "Processing and performance characteristics of Aluminum-nano boron carbide metal matrix nanocomposites," *Mater. Manuf. Processes*, vol. 31, no. 10, pp. 1275–1285, 2016.
- [79] J. Onoro, M. D. Salvador, and L. E. G. Cambronero, "High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 499, no. 1–2, pp. 421–426, 2009.
- [80] H. M. Hu, E. J. Lavernia, W. C. Harrigan, J. Kajuch, and S. R. Nutt, "Microstructural investigation on B<sub>4</sub>C/Al-7093 composite," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 297, no. 1–2, pp. 94–104, 2001.



- [81] B. Sarikan, E. Balci, M. Ubeyli, and N. Camuscu, “Investigation on the aging behaviour of the functionally gradient material consisting of boron carbide and an aluminum alloy,” *Materiali in Tehnologije*, vol. 46, no. 4, pp. 393–397, 2012.
- [82] R. I. Babicheva, S. V. Dmitriev, L. Bai, Y. Zhang, S. W. Kok, G. Kang, and K. Zhou, “Effect of grain boundary segregation on the deformation mechanisms and mechanical properties of nanocrystalline binary aluminum alloys,” *Computational Materials Science*, vol. 117, pp. 445–454, 2016.
- [83] D. M. Jafarlou, E. Zalnezhad, M. A. Hassan, M. A. Ezazi, N. A. Mardi, A. M. S. Hamouda, M. Hamdi, and G. H. Yoon, “Severe plastic deformation of tubular AA 6061 via equal channel angular pressing,” *Mater. Design*, vol. 90, pp. 1124–1135, 2016.
- [84] A. Shokuhfar and O. Nejadseyfi, “A comparison of the effects of severe plastic deformation and heat treatment on the tensile properties and impact toughness of aluminum alloy 6061,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 594, pp. 140–148, 2014.
- [85] W. J. Kim, J. K. Kim, T. Y. Park, S. I. Hong, D. I. Kim, Y. S. Kim, and J. D. Lee, “Enhancement of strength and superplasticity in a 6061 Al alloy processed by equal-channel-angular-pressing,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33, no. 10, pp. 3155–3164, 2002.
- [86] I. Sudhakar, G. Madhusudhan Reddy, and K. Srinivasa Rao, “Ballistic behavior of boron carbide reinforced AA7075 aluminium alloy using friction stir processing – An experimental study and analytical approach,” *Defence Technology*, 2015.
- [87] A. Yazdani and E. Salahinejad, “Evolution of reinforcement distribution in Al–B<sub>4</sub>C composites during accumulative roll bonding,” *Mater. Design*, vol. 32, no. 6, pp. 3137–3142, 2011.
- [88] M. Alizadeh, M. H. Paydar, and F. Sharifian Jazi, “Structural evaluation and mechanical properties of nanostructured Al/B<sub>4</sub>C composite fabricated by ARB process,” *Composites Part B*, vol. 44, no. 1, pp. 339–343, 2013.
- [89] M. Alizadeh, “Comparison of nanostructured Al/B<sub>4</sub>C composite produced by ARB and Al/B<sub>4</sub>C composite produced by RRB process,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 528, no. 2, pp. 578–582, 2010.
- [90] F. Thummler and R. Oberacker, *Introduction to powder metallurgy*. The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, The Institute of Materials, 1993.
- [91] M. Abdellaoui and E. Gaffet, “The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : Mathematical treatment,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 3, pp. 1087–1098, 1995.
- [92] E. Gaffet, “Planetary ball-milling : an experimental parameter phase diagram,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 132, pp. 181–193, 1991.
- [93] P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, and K. Wiczorek-Ciurowa, “Hallmarks of mechanochemistry : from nanoparticles to technology,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7571–7637, 2013.
- [94] H. Kwon, M. Leparoux, and A. Kawasaki, “Functionally Graded Dual-nanoparticulate-reinforced Aluminium Matrix Bulk Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 736–742, 2014.
- [95] D. Jeyasimman, S. Sivasankaran, K. Sivaprasad, R. Narayanasamy, and R. S. Kambali, “An investigation of the synthesis, consolidation and mechanical behaviour of Al 6061 nanocomposites reinforced by TiC via mechanical alloying,” *Mater. Design*, 2013.

- [96] S. Khorasani, H. Abdizadeh, and S. Heshmati-Manesh, "Evaluation of structure and morphology of aluminum powder particles milled at different conditions," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 599–603, 2014.
- [97] D. K. Koli, G. Agnihotri, and R. Purohit, "A Review on Properties, Behaviour and Processing Methods for Al- Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *Procedia Materials Science*, vol. 6, pp. 567–589, 2014.
- [98] A. S. Ramos, S. P. Taguchi, E. C. T. Ramos, V. L. Arantes, and S. Ribeiro, "High-energy ball milling of powder B–C mixtures," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 422, no. 1–2, pp. 184–188, 2006.
- [99] S. S. Razavi-Tousi and J. A. Szpunar, "Microstructural evolution and grain subdivision mechanisms during severe plastic deformation of aluminum particles by ball milling," *Philos. Mag.*, vol. 95, no. 13, pp. 1425–1447, 2015.
- [100] E. Gaffet and F. Bernard, "Mechanically activated powder metallurgy processing : A versatile way towards nanomaterials synthesis," *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 27, no. 6, pp. 47–59, 2002.
- [101] R. Rahouadj and E. Gaffet, "Shock transfer in ball-milling : Nanocomposite mechanical approach," in *Materials Science Forum*, vol. 225, pp. 249–254, Trans Tech Publ, 1996.
- [102] C. C. Koch, "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling : problems and opportunities," *Nanostruct. Mater.*, vol. 9, no. 1–8, pp. 13–22, 1997.
- [103] F. A. Mohamed and Y. Xun, "Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 354, no. 1–2, pp. 133–139, 2003.
- [104] F. A. Mohamed, "A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 14, pp. 4107–4119, 2003.
- [105] J. K. Rana, D. Sivaprahasam, K. Seetharama Raju, and V. Subramanya Sarma, "Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline high strength Al-Mg-Si (AA6061) alloy by high energy ball milling and spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 527, no. 1–2, pp. 292–296, 2009.
- [106] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide," *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*, vol. af6620, 2005.
- [107] S. H. Huo, M. Qian, G. B. Schaffer, and E. Crossin, *Aluminium powder metallurgy*, book section 21, pp. 655–701. Woodhead Publishing, 2011.
- [108] D. Bouvard, R. Baccino, Y. Bienvenu, P. Blanchard, H. Burlet, P. Dorémus, G. Michel, J.-M. Heintz, J.-M. Missiaen, H. Pastor, G. Puente, and J.-M. Quenisset, *Métallurgie des poudres*. Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Paris : LAVOISIER, hermes science ed., 2002.
- [109] A. P. Newbery, B. Ahn, T. D. Topping, P. S. Pao, S. R. Nutt, and E. J. Lavernia, "Large UFG Al alloy plates from cryomilling," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 203, no. 1–3, pp. 37–45, 2008.
- [110] H. Chen, K. Tao, B. Yang, and J. H. Zhang, "Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu alloy synthesized by cryomilling and spark plasma sintering," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 5, pp. 1110–1115, 2009.
- [111] A. Eldesouky, M. Johnsson, H. Svengren, M. M. Attallah, and H. G. Salem, "Effect of grain size reduction of AA2124 Aluminum Alloy powder compacted by Spark Plasma Sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 609, pp. 215–221, 2014.

- [112] M. B. Shongwe, M. M. Ramakokovhu, S. Diouf, M. O. Durowoju, B. A. Obadele, R. Sule, M. L. Lethabane, and P. A. Olubambi, “Effect of starting powder particle size and heating rate on spark plasma sintering of FeNi alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 678, pp. 241–248, 2016.
- [113] K. Russell, “Precipitate coarsening and grain growth in steels,” *Massachusetts Institute of Technology*, pp. 2139–4307, 2003.
- [114] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo, and S. Launois, “The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 2, pp. 108–118, 2007.
- [115] X. Y. Song, X. M. Liu, and J. X. Zhang, “Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 494–500, 2006.
- [116] M. Khakbiz and F. Akhlaghi, “Synthesis and structural characterization of Al–B4C nano-composite powders by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 334–341, 2009.
- [117] J. Ye, B. Q. Han, Z. Lee, B. Ahn, S. R. Nutt, and J. M. Schoenung, “A tri-modal aluminum based composite with super-high strength,” *Scripta Mater.*, vol. 53, no. 5, pp. 481–486, 2005.
- [118] R. G. Vogt, Z. Zhang, T. D. Topping, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, “Cryomilled aluminum alloy and boron carbide nano-composite plate,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 11, pp. 5046–5053, 2009.
- [119] F. Tang, X. Wu, S. Ge, J. Ye, H. Zhu, M. Hagiwara, and J. M. Schoenung, “Dry sliding friction and wear properties of B4C particulate-reinforced Al-5083 matrix composites,” *Wear*, vol. 264, no. 7–8, pp. 555–561, 2008.
- [120] C. Nie, J. Gu, J. Liu, and D. Zhang, “Investigation on microstructures and interface character of B4C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 118–122, 2008.
- [121] R. Zheng, X. Hao, Y. Yuan, Z. Wang, K. Ameyama, and C. Ma, “Effect of high volume fraction of B4C particles on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy based composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 576, pp. 291–298, 2013.
- [122] R. Vintila, A. Charest, R. A. L. Drew, and M. Brochu, “Synthesis and consolidation via spark plasma sintering of nanostructured Al-5356/B4C composite,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 528, no. 13–14, pp. 4395–4407, 2011.
- [123] Q. Shen, C. Wu, G. Luo, P. Fang, C. Li, Y. Wang, and L. Zhang, “Microstructure and mechanical properties of Al-7075/B4C composites fabricated by plasma activated sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 588, pp. 265–270, 2013.
- [124] A. Malchere, M. Grosbras, J. L. Demenet, L. Bresson, and E. Gaffet, “Study of an Al Composite Reinforced with Nanometric SiC Particles, Produced by Mechanical Alloying,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 225–227, pp. 763–768, 1996.
- [125] C. Morin, *Elaboration par frittage flash de composés céramique :metal pour la protection ballistique*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [126] E. Balci, B. Sarikan, M. Ubeyli, N. Camuscu, and R. Yildirim, “On the ballistic performance of the AA7075 based functionally graded material with boron carbide reinforcement,” *Kovove Mater.*, vol. 51, pp. 257–262, 2013.

- [127] R. M. Mohanty, K. Balasubramanian, and S. K. Seshadri, "Boron carbide-reinforced aluminum 1100 matrix composites : Fabrication and properties," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 498, no. 1–2, pp. 42–52, 2008.
- [128] A. Abdollahi, A. Alizadeh, and H. R. Baharvandi, "Dry sliding tribological behavior and mechanical properties of Al<sub>2024</sub>-5 wt.%B<sub>4</sub>C nanocomposite produced by mechanical milling and hot extrusion," *Mater. Design*, vol. 55, pp. 471–481, 2014.
- [129] T. G. Nieh and R. F. Karlak, "Aging characteristics of B<sub>4</sub>C-reinforced 6061-aluminum," *Scripta Metallurgica*, vol. 18, no. 1, pp. 25–28, 1984.
- [130] C. Wu, P. Fang, G. Luo, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, and E. J. Lavernia, "Effect of plasma activated sintering parameters on microstructure and mechanical properties of Al-7075/B<sub>4</sub>C composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 276–282, 2014.
- [131] E. Ghasali, M. Alizadeh, and T. Ebadzadeh, "Mechanical and microstructure comparison between microwave and spark plasma sintering of Al–B<sub>4</sub>C composite," *J. Alloys Compd.*, vol. 655, pp. 93–98, 2016.
- [132] Y. Li, Y. H. Zhao, V. Ortalan, W. Liu, Z. H. Zhang, R. G. Vogt, N. D. Browning, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, "Investigation of aluminum-based nanocomposites with ultra-high strength," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 527, no. 1-2, pp. 305–316, 2009.
- [133] J. Ye, B. Q. Han, and J. M. Schoenung, "Mechanical behaviour of an Al-matrix composite reinforced with nanocrystalline Al-coated B<sub>4</sub>C particulates," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 86, no. 11, pp. 721–732, 2006.
- [134] J. Schoenung and J. Ye, "Synthesis of bulk, fully dense nanostructured metals and metal matrix composites." Brevet US 20060153728 A1, 2006.
- [135] W. Schlump, "Process for preparing a material with a nanocrystalline structure." Brevet EP 0288785 B1, 1993.
- [136] N. Murayama and Y. Torii, "Method for production of metal-based composites with oxide particle dispersion." Brevet US 5723799 A, 1998.
- [137] J. L. Murray, "The Al–Mg (Aluminum–Magnesium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1, pp. 60–74, 1982.
- [138] J. L. Murray, "The Al–Zn (Aluminum–Zinc) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, no. 1, pp. 55–73, 1983.
- [139] G. F. Vander Voort, *Metallography Principles and Practice*, book section Quantitative microscopy. ASM International, 1984.
- [140] H. D. Lewis, K. L. Walters, and K. Allan Johnson, "Particle size distribution by area analysis : Modifications and extensions of the Saltykov method," *Metallography*, vol. 6, no. 2, pp. 93–101, 1973.
- [141] ASTM, "Standard test methods for determining average grain size," 2013.
- [142] N. A. Belov, D. G. Eskin, and A. A. Aksenov, *Multicomponent Phase Diagrams : Applications for commercial aluminium alloys*. ELSEVIER Ltd, 2005.

- [143] C. Bellot and P. Lamesle, “Quantitative measurement of gamma prime precipitates in two industrial nickel-based superalloys using extraction and high resolution SEM imaging,” *J. Alloys Compd.*, vol. 570, pp. 100–103, 2013.
- [144] S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, and T. Takasugi, “Extraction of precipitates from age-hardenable Cu-Ti alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 82, pp. 23–31, 2013.
- [145] T. Ye, L. Li, P. Guo, G. Xiao, and Z. Chen, “Effect of aging treatment on the microstructure and flow behavior of 6063 aluminum alloy compressed over a wide range of strain rate,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 90, pp. 72–80, 2016.
- [146] R. Bobbili, V. Madhu, and A. K. Gogia, “Tensile behaviour of aluminium 7017 alloy at various temperatures and strain rates,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 190–197, 2016.
- [147] B. Chenal and J. Driver, “Écrouissage d’alliages d’aluminium,” *Techniques de l’ingénieur Méthodes de caractérisation et d’analyse des métaux et alliages*, vol. m230, 1999.
- [148] I. Sabirov, M. Y. Murashkin, and R. Z. Valiev, “Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation : New horizons in development,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 560, pp. 1–24, 2013.
- [149] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T. D. Topping, D. Isheim, D. N. Seidman, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, “Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy,” *Acta Mater.*, vol. 62, pp. 141–155, 2014.
- [150] P. Acquier, *Densification de matériaux pulvérulents par le procédé innovant de frittage FAST DCRS Dynamic Compaction Resistance Sintering*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [151] J. B. Ferguson, H. Lopez, D. Kongshaug, B. Schultz, and P. Rohatgi, “Revised Orowan Strengthening : Effective Interparticle Spacing and Strain Field Considerations,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, no. 6, pp. 2110–2115, 2012.
- [152] O. Ryen, B. Holmedal, O. Nijs, E. Nes, E. Sjölander, and H.-E. Ekström, “Strengthening mechanisms in solid solution aluminum alloys,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. 6, pp. 1999–2006, 2006.
- [153] W. J. Poole, J. D. Embury, and D. J. Lloyd, *Work hardening in aluminium alloys*, book section 11, pp. 307–344. Woodhead Publishing, 2011.
- [154] T. Shanmugasundaram, M. Heilmaier, B. S. Murty, and V. S. Sarma, “On the Hall-Petch relationship in a nanostructured Al-Cu alloy,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 527, no. 29-30, pp. 7821–7825, 2010.
- [155] Fritsch, “Pulverisette 5 classic line.” Technical specifications.
- [156] M. Kubota and B. P. Wynne, “Thermal stability of nanostructured pure aluminium produced by mechanical milling and spark plasma sintering,” in *12th International Conference on Aluminium Alloys* (T. J. I. o. L. Metals, ed.), pp. 1927–1931, 2010.
- [157] M. C. Paulisch, N. Wanderka, M. Haupt, S. Selve, I. Driehorst, and W. Reimers, “The influence of heat treatments on the microstructure and the mechanical properties in commercial 7020 alloys,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 626, pp. 254–262, 2015.
- [158] K. Ma, T. Hu, H. Yang, T. Topping, A. Yousefiani, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, “Coupling of dislocations and precipitates : Impact on the mechanical behavior of ultrafine grained Al-Zn-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 103, pp. 153–164, 2016.

- [159] T. Hu, K. Ma, T. D. Topping, J. M. Schoenung, and E. J. Lavernia, "Precipitation phenomena in an ultrafine-grained Al alloy," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 2163–2178, 2013.
- [160] M. Kumar, C. Poletti, and H. P. Degischer, "Precipitation kinetics in warm forming of AW-7020 alloy," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 561, pp. 362–370, 2013.
- [161] L. K. Berg, J. Gjonnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, and L. R. Wallenberg, "GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 17, pp. 3443–3451, 2001.
- [162] W. X. Shu, L. G. Hou, C. Zhang, F. Zhang, J. C. Liu, J. T. Liu, L. Z. Zhuang, and J. S. Zhang, "Tailored Mg and Cu contents affecting the microstructures and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloys," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 657, pp. 269–283, 2016.
- [163] A. K. Mukhopadhyay and K. S. Prasad, "Formation of plate-shaped Guinier-Preston zones during natural aging of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 91, no. 3, pp. 214–222, 2011.
- [164] P. P. Pal-Val, Y. N. Loginov, S. L. Demakov, A. G. Illarionov, V. D. Natsik, L. N. Pal-Val, A. A. Davydenko, and A. P. Rybalko, "Unusual Young's modulus behavior in ultrafine-grained and microcrystalline copper wires caused by texture changes during processing and annealing," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 618, pp. 9–15, 2014.
- [165] M. Liu, B. Shi, J. Guo, X. Cai, and H. Song, "Lattice constant dependence of elastic modulus for ultrafine grained mild steel," *Scripta Mater.*, vol. 49, no. 2, pp. 167–171, 2003.
- [166] L. Kurmanaeva, T. D. Topping, H. Wen, H. Sugahara, H. Yang, D. Zhang, J. M. Schoenung, and E. J. Lavernia, "Strengthening mechanisms and deformation behavior of cryomilled Al-Cu-Mg-Ag alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 591–603, 2015.
- [167] G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, and R. Valiev, "Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 88, no. 6, pp. 459–466, 2008.
- [168] S. H. Atapek, "Development of a New Armor Steel and its Ballistic Performance," *Defence Science Journal*, vol. 63, no. 3, pp. 271–277, 2013.
- [169] T. J. Holmquist and G. R. Johnson, "Response of boron carbide subjected to high-velocity impact," *Int. J. Impact Eng.*, vol. 35, no. 8, pp. 742–752, 2008.
- [170] N. Kilic, S. Bedir, A. Erdik, B. Ekici, A. Tasdemirci, and M. Guden, "Ballistic behavior of high hardness perforated armor plates against 7.62 mm armor piercing projectile," *Mater. Design*, 2014.
- [171] Z. Rosenberg and E. Dekel, *Plate Perforation*, book section 4, pp. 109–153. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [172] Z. Rosenberg, R. Kositski, and E. Dekel, "On the perforation of aluminum plates by 7.62 mm APM2 projectiles," *Int. J. Impact Eng.*, vol. 97, pp. 79–86, 2016.
- [173] S. Lemonnier, E. Barraud, J. Nussbaum, C. Ternier, F. Quesnay, E. Sorrel, and F. Moitrier, "First ballistic evaluations of aluminium-based nanocomposites consolidated by the sps process." Freiburg, Germany, 2013.
- [174] Y.-l. Wang, S.-x. Hui, R. Liu, and W.-j. Ye, "Evaluation of dynamic performance and ballistic behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, no. 2, pp. 429–436, 2015.

- [175] C. Zheng, F. Wang, X. Cheng, J. Liu, K. Fu, T. Liu, Z. Zhu, K. Yang, M. Peng, and D. Jin, “Failure mechanisms in ballistic performance of Ti-6Al-4V targets having equiaxed and lamellar microstructures,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 85, pp. 161–169, 2015.
- [176] F. Gálvez, D. Cendón, N. García, A. Enfedaque, and V. Sánchez-Gálvez, “Dynamic fracture toughness of a high strength armor steel,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 16, no. 8, pp. 2567–2575, 2009.
- [177] I. R. Ahmad and D. W. Shu, “Compressive and constitutive analysis of AZ31B magnesium alloy over a wide range of strain rates,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 592, pp. 40–49, 2014.
- [178] S. L. Urtiga, R. Rodriguez, J. C. Earthman, and E. J. Lavernia, *Synthesis of diamond reinforced Al-Mg nanocrystalline composite powder using ball milling*, vol. 416-4 of *Materials Science Forum*, pp. 213–218. Zurich-Uetikon : Trans Tech Publications Ltd, 2003.
- [179] A. Alizadeh, A. Abdollahi, and H. Biukani, “Creep behavior and wear resistance of Al 5083 based hybrid composites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) and boron carbide (B4C),” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 783–793, 2015.
- [180] W. Voigt, “Theoretische studien über die elasticitätsverhältnisse der krystalle (Theoretical studies of the elastic behavior of crystals),” *Abh. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen*, vol. 34, pp. 3–51, 1887.
- [181] A. Reuss, “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle,” *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [182] J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert, and J. M. Torralba, “Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 342, no. 1–2, pp. 131–143, 2003.
- [183] O. Boytsov, A. I. Ustinov, E. Gaffet, and F. Bernard, “Correlation between milling parameters and microstructure characteristics of nanocrystalline copper powder prepared via a high energy planetary ball mill,” *J. Alloys Compd.*, vol. 432, no. 1-2, pp. 103–110, 2007.
- [184] M. Karlik and B. Jouffrey, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Microscope, échantillons et diffraction,” *Techniques de l’ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages*, vol. m4134, 2008.
- [185] AFNOR, “Matériaux métalliques frittés, à l’exclusion des métaux-durs - détermination de la dureté apparente et de la microdureté,” 2010. NF EN ISO 4498.

# Valorisation des travaux

## Publication

- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, J. Guyon, J. Ghanbaja, N. Allain et E. Gaffet, *One-step consolidation and precipitation hardening of an ultrafine-grained Al-Zn-Mg alloy powder by Spark Plasma Sintering*, Materials Science and Engineering A 685 (2017) 227-234 (DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.009>)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, J. Ghanbaja, N. Allain et E. Gaffet, *Effect of heat treatments on the microstructure of an ultrafine-grained Al-Zn-Mg alloy produced by powder metallurgy*, Materials Science and Engineering A 685 (2017) 71-78 (DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.109>)

## Communications orales

- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Mechanical properties of a high strength Aluminium Alloy developed by powder metallurgy*, **ISL Scientific Symposium 2015**, 09-13 mars 2015, French-German research Institute of Saint-Louis (France)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Propriétés mécaniques d'un Alliage d'Aluminium à haute performance élaboré par métallurgie des poudres*, **Science et Technologie des Poudres, Poudre et Matériaux Frittés 2015**, 08-10 avril 2015, École des mines de Nancy (France)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Mechanical properties of a high strength Aluminium Alloy developed for ballistic protection application*, **18<sup>th</sup> International Conference on Composite Structure**, 15-18 juin 2015, Lisbonne (Portugal)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Mechanical properties of a high strength Aluminium Alloy developed for ballistic protection application*, **4<sup>th</sup> Budding Science Colloquium**, 24-25 juin 2015, French-German research Institute of Saint-Louis (France)
- H. Queudet, J. Guyon, J. Ghanbaja, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Nano-structuration et durcissement par précipitation d'un alliage Al-Zn-Mg élaboré par métallurgie des poudres*, **Colloque "La Métallurgie, quel avenir !"**, 27 juin - 1er juillet 2016, École des mines de Saint-Etienne (France)
- H. Queudet, J. Guyon, J. Ghanbaja, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *One-step consolidation and precipitation hardening of nanostructured Al-Zn-Mg alloy powder by Spark Plasma Sintering*, **4<sup>th</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Processes**, 3-7 octobre 2016, Miskolc (Hongrie)



## Communications par affiches

- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Strengthening of an Aluminium Alloy through micro-structural modifications*, **3<sup>rd</sup> Budding Science Colloquium**, 15-16 octobre 2014, French-German research Institute of Saint-Louis (France)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Renforcement d'un Alliage d'Aluminium par contrôle de sa microstructure*, **Matériaux 2014**, 24-28 novembre 2014, Montpellier (France)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Optimisation du temps de broyage pour la nano-structuration d'un mélange Alliage d'Aluminium/céramique*, **Science et Technologie des Poudres, Poudre et Matériaux Frittés 2015**, 08-10 avril 2015, École des mines de Nancy (France)
- H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, N. Allain et E. Gaffet, *Développement d'un alliage d'aluminium AA7020 nanostructuré par Spark Plasma Sintering*, **Séminaire de l'école doctorale EMMA**, 26 mai 2016, Faculté des Sciences et Techniques de Nancy (France)



## Résumé

L'allègement des structures des véhicules est l'une des problématiques actuelles majeures car il permet d'atteindre de meilleures performances, une autonomie plus importante et une consommation plus faible. Ceci est d'autant plus vrai dans le domaine de la défense où la nécessité de se protéger face aux menaces balistiques implique un ajout de masse conséquent. Les alliages d'aluminium sont pour l'instant l'un des meilleurs compromis, mais augmenter leurs performances permettrait un nouveau gain de masse. Dans ce contexte, la métallurgie des poudres (MdP) se présente comme une alternative de choix aux procédés de mise en forme traditionnels car elle permet de combiner différents modes de renforcement des propriétés mécaniques, à savoir la nanostructuration, l'écroutissage, les solutions solides et les renforts particuliers.

Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur la possibilité de combiner haute densité et durcissement structural d'un alliage Al-Zn-Mg. La précipitation confère au matériau brut fritté des propriétés mécaniques un peu plus faibles que celles d'un alliage AA7020 de coulée traité à l'état T651. L'approche a ensuite été appliquée à la poudre broyée, le but étant alors d'associer densité et précipitation tout en préservant les grains ultrafins obtenus par broyage. Enfin, la problématique de la consolidation de composites à matrice métallique à grains ultrafins et à renforts  $B_4C$  a été abordée.

**Mots-clés :** Métallurgie des poudres, Broyage, Spark Plasma Sintering, Alliages Aluminium

## Abstract

Lightweight materials are very attractive in the global industry, and more specifically in the field of automotive and aeronautics fields. For army vehicles the reduction of the weight has increased the need for lightweight metal and ceramic armor systems; the combination of these materials being a key element in modern packages. Nowadays, aluminum alloys are widely introduced in such systems. Increasing the mechanical properties of these alloys will automatically imply a decrease of the mass of ballistic protections. In this context, the powder metallurgy route appears promising as it allows simultaneously to nanostructure the matrix by strain hardening and to scatter properly particles reinforcements.

First, the choice has been made to focus on the combination of high density and hardening precipitation of an Al-Zn-Mg alloy. Strengthening precipitates give the consolidated raw powder mechanical properties close to the ones of a commercial wrought aluminum alloy AA7020 in a T651 temper. Then the same process was optimized on a milled powder in order to preserve the fine grains obtained by high energy ball milling. Finally,  $B_4C$  particles were introduced as reinforcements in the aluminum matrix to develop an ultrafine-grained metal matrix composite.

**Keywords :** Powder metallurgy, High energy ball milling, Spark Plasma Sintering, Aluminum alloys