



HAL
open science

Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique : application à la precipitation dans les Al-Mg-Si

Frederic de Geuser

► **To cite this version:**

Frederic de Geuser. Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique : application à la precipitation dans les Al-Mg-Si. Matériaux. Université de Rouen, 2005. Français. NNT: . tel-00077980

HAL Id: tel-00077980

<https://theses.hal.science/tel-00077980>

Submitted on 2 Jun 2006

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.

UNIVERSITÉ DE ROUEN
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

□□□□□□□□□□

N° attribué par la bibliothèque

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2005 par

Frédéric DE GEUSER

Directeur de thèse :

Didier BLAVETTE

Co-directeur de thèse:

Williams LEFEBVRE

**INTERPRÉTATION ET TRAITEMENT DES DONNÉES DE
SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE : APPLICATION À
LA PRÉCIPITATION DANS LES Al-Mg-Si**

Membres du Jury :

Madame **Krystyna STILLER**, Professeur, Chalmers University, Suède. **Rapporteur.**

Monsieur **Alexis DESCHAMPS**, Professeur, INP Grenoble. **Rapporteur.**

Madame **Annabelle BIGOT**, Ingénieur au Centre de Recherches de Voreppe de Alcan.

Monsieur **Christophe SIGLI**, Ingénieur au Centre de Recherches de Voreppe de Alcan.

Monsieur **Pierre AUGER**, Professeur à l'Université de Rouen.

Monsieur **Didier BLAVETTE**, Professeur à l'Université de Rouen.

Monsieur **Williams LEFEBVRE**, Maître de Conférences à l'Université de Rouen.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Didier Blavette, directeur du Groupe de Physique des Matériaux, pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour sa confiance, son intérêt pour mes travaux et sa manière inimitable de poser des questions.

Je remercie Krystyna Stiller pour avoir accepté de juger ce travail malgré la barrière de la langue.

De même, je remercie Alexis Deschamps pour avoir accepté le rôle de rapporteur. D'une manière plus générale, je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa sympathie et son aide primordiale concernant mon avenir post-doctoral.

Merci également à Christophe Sigli d'avoir accepté d'examiner cette thèse et d'avoir manifesté de l'intérêt et de l'enthousiasme pour les résultats de mes recherches.

Je remercie avec plaisir Pierre Auger d'avoir présidé ce jury et d'avoir suivi à distance, mais avec bienveillance, le déroulement de mes travaux au laboratoire.

Ce travail de thèse a été financé dans le cadre d'un contrat CIFRE entre le Centre de Recherche de Voreppe (C.R.V.) de Alcan (ex-Pechiney) et le Groupe de Physique des Matériaux de Rouen. Je remercie vivement Bruno Dubost, directeur scientifique du C.R.V., pour m'avoir permis d'obtenir cette formation par la recherche en restant en contact étroit avec les problématiques industrielles, ainsi que pour l'enthousiasme avec lequel il m'a présenté le sujet.

Je remercie chaleureusement Annabelle Bigot, du C.R.V., qui a encadré cette thèse d'un point de vue industriel. Son soutien, sa sympathie et son caractère "direct" m'ont été d'une grande aide. Son rôle d'intermédiaire entre le laboratoire et le C.R.V. n'a pas toujours été de tout repos. Je remercie également toutes les personnes du C.R.V. ayant montré de l'intérêt pour ces travaux, en particulier Gilles Guiglionda.

La thèse s'est déroulée dans le cadre du C.P.R. "Précipitation". Je profite de ces lignes pour remercier tous les membres du CPR pour les échanges et les discussions que nous avons pu avoir. Ce CPR m'a vraiment beaucoup apporté. Je remercie particulièrement Thierry Epicier, de l'INSA de Lyon, pour m'avoir accueilli sur le HRTEM. Je salue également les autres doctorants du CPR, en particulier Céline Hin et Eglantine Courtois. Nos trois soutenances auront lieu presque simultanément...

Je ne trouverai probablement pas assez de place pour remercier comme il le mérite

Williams Lefebvre. Expérimentation en sonde, en MET, préparation des échantillons, traitement des données, interprétation, rédaction, présentation, baby-foot, il m'a tout appris. Sa patience, sa disponibilité et sa confiance m'ont été très précieuses. Qu'Obiwan Kenobi trouve ici toute l'expression de la gratitude de son jeune Padawan.

En déroulant le fil de la métaphore, j'aimerais remercier le Grand Maître des chevaliers ERMIs, Frédéric "Le Chef" Danoix, qui, en collaboration avec Maître Obiwan, a veillé à ce que je ne bascule pas du côté obscur de la Force. Son intérêt pour mon avenir professionnel m'a particulièrement touché. Contrairement à Maître Yoda, Maître Fred n'est pas célibataire et je profite de ces lignes pour saluer à son tour Ma'ame Danoix, qui sait bien, quant à elle, qui des deux porte le sabre laser.

Pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, je remercie tout de même les seigneurs Sith de l'équipe d'instrumentation, en particulier François, Alain et Gérard, mais les autres aussi.

J'empoigne pour une accolade virile et fraternelle mes camarades Olivier Thuillier (collègue de bureau à l'ordinateur bruyant) et Baptiste Gault. Ils vont soutenir après moi, je leur souhaite bon courage. Ils m'ont beaucoup aidé...

Pour m'avoir développé les réflexes et la précision, je n'oublie pas de penser à mes confrères de la Contre-Frappe qui n'ont pas encore été cités, Hubert, Manu, Fabien, Christian, Charly et les autres. En particulier, je remercie notre maître à tous, Alexandre Tamion, l'homme qui soigne la migraine au burst-fire.

Bon courage aux nouveaux thésards qui vont prendre le relais des anciens à la machine à café et à la micro-sonde de Castaing. Qu'ils veillent à ne pas se laisser impressionner par Bertrand : il tire fort, c'est tout.

Merci également à tous ceux qui m'ont aidé par leur soutien et leur amitié et que je n'ai pas pu inclure dans une autre catégorie pour ne pas laisser croire qu'ils passent leurs journées au baby-foot. Je pense en particulier à Xavier Sauvage.

Un grand merci, enfin, aux membres du laboratoire, que je n'ai pas pu citer, mais qui ont compté pour moi par leur aide et leur sympathie.

Et aussi, merci à Myriam, parce que... parce que, c'est tout.

*A mes parents, à ma sœur, à mon neveu et surtout
à mon frère que j'ai réussi à coiffer au poteau...*

Table des matières

Introduction	9
1 Précipitation dans les Al-Mg-Si-(Cu)	15
1.1 Décomposition d'une solution solide cristalline	17
1.1.1 Germination	17
1.1.2 Croissance	20
1.1.3 Coalescence	20
1.2 L'alliage pseudo-binaire Al-(Mg ₂ Si)	21
1.2.1 Les amas de solutés	22
1.2.2 La phase β''	24
1.2.3 La phase β'	27
1.2.4 La phase stable β	27
1.3 Influence de la composition de l'alliage	28
1.3.1 Effet de la présence de cuivre	29
1.3.2 Influence du rapport $\frac{Mg}{Si}$ de l'alliage	30
1.4 Maturation à l'ambiante et prérevenu	31
1.5 Interactions entre les solutés et les lacunes	32
2 Techniques expérimentales	35
2.1 La sonde atomique	35
2.1.1 Préparation des échantillons	35
2.1.2 Microscopie ionique (FIM)	36
2.1.3 Sonde atomique tomographique	38
2.2 Microscopie électronique en transmission	41
2.2.1 Préparation des échantillons	41
2.2.2 Principe	42
3 Conditions expérimentales	45
3.1 L'évaporation préférentielle – fraction d'impulsion	45
3.2 Les hydrures d'aluminium	47
3.2.1 Mise en évidence	47

3.2.2	Étude des pics d'hydrures d'aluminium sur le TAP	49
3.3	Température d'analyse	52
3.4	Champ d'évaporation des précipités	54
4	Correction des données et protocoles	57
4.1	Généralités	57
4.2	Comportements particuliers des Al-Mg-Si en sonde	58
4.2.1	Un champ d'évaporation unique pour les β'' ?	58
4.2.2	Problèmes de détection	63
4.3	Nouvelle procédure de reconstruction	67
4.3.1	Effet des grossissements locaux sur les volumes reconstruits	67
4.3.2	Fonctionnement du nouvel algorithme de reconstruction	71
4.3.3	Application à des précipités à bas champ	74
4.3.4	Application à des précipités à haut champ	76
4.3.5	Discussions sur l'anisotropie des effets	77
4.4	La sélection de précipités	79
4.4.1	Fonctionnement et autres algorithmes existants	80
4.4.2	Applications de l'identification d'amas – Profils d'érosion	82
4.5	Caractérisation d'une solution solide	85
4.5.1	Fonction de corrélation de paires	86
4.5.2	Nouvelle méthode de caractérisation de la solution solide	88
4.6	Protocoles de mesures de compositions	92
4.6.1	Composition de matrice	92
4.6.2	Composition des précipités	96
5	Premiers stades de décomposition	101
5.1	Objectifs et échantillons	101
5.2	Résultats	103
5.3	Discussion	106
5.3.1	Pertinence de l'appellation "amas"	106
5.3.2	Effet de la maturation	107
5.3.3	Effet du prévenu	110
6	Décomposition pendant le revenu	111
6.1	Choix de l'instrument	113
6.2	Evolution de la microstructure	115
6.2.1	Sans prévenu	115
6.2.2	Avec prévenu	121
6.3	Composition des précipités	125

6.4	Compositions - fraction volumique	128
6.5	Rôle du cuivre	136
6.6	Conclusion du chapitre	138
	Conclusions et perspectives	139
	Bibliographie	144

Introduction

Les progrès de la métallurgie, plus encore que ceux d'autres disciplines industrielles, sont depuis toujours étroitement liés aux progrès de la recherche fondamentale. Celle-ci, en aval de l'innovation industrielle, explique les mécanismes méso-, micro-, voire nanoscopiques mis en œuvre. En amont, elle prédit le résultat d'une mesure, sur la base d'un modèle. La validation de ce modèle se fait souvent à l'aide d'observations expérimentales dont la complexité s'accroît avec la diminution de l'échelle d'observation.

Ainsi, les récents progrès de l'informatique permettent des modèles de prédiction de plus en plus complexes et manipulant des objets de plus en plus petits. Ils ont permis d'appréhender des mécanismes métallurgiques hors de notre portée jusqu'alors. Cependant, la validation expérimentale de ces modèles nécessite l'utilisation d'instruments de mesures extrêmement performants et utilisant des notions de la physique aussi complexes que variées. La microscopie électronique, notamment, a permis ces dernières décennies un saut qualitatif important dans l'interprétation des phénomènes et la vérification des prédictions. Ses plus récents développements, comme la microscopie électronique à haute résolution, qui permet d'atteindre l'échelle atomique, couplée à des techniques d'analyse chimique de plus en plus fines, permettent des observations inédites de phénomènes longtemps inaccessibles. La sonde atomique tomographique est, elle aussi, un instrument de choix permettant une caractérisation des matériaux à l'échelle ultime de l'atome.

La précipitation dans les alliages d'aluminium et le phénomène de durcissement structural sont des exemples types d'une problématique scientifique où l'innovation industrielle, les chercheurs théoriciens, les expérimentateurs et les instruments d'observation et de caractérisation ont progressé ensemble, et progressent encore. Les mécanismes de durcissement structural impliquent un ralentissement du mouvement des dislocations par des objets extrêmement petits. La précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural des alliages d'aluminium. Bien que découvert au début du siècle dernier par Wilm dans les alliages Al-Cu-Mg, ce phénomène est resté longtemps mal compris car impossible à observer.



La formation d'une nouvelle phase précipitée de manière extrêmement fine a d'abord été proposée pour expliquer le phénomène. Des traces de cette nouvelle phase ont plus tard été *observées* par Guinier et par Preston sur des diffractogrammes de rayons X. Ces premières observations ont donné lieu à l'appellation de zones de Guinier-Preston (zones GP) pour ces objets. Il s'agit d'amas isostructuraux de dimensions parfois sub-nanométriques. Toujours sursaturée, la solution solide peut continuer à se décomposer. Elle forme souvent des précipités nanométriques métastables avant l'apparition de la phase stable prévue par les diagrammes d'équilibre.

Cette séquence de précipitation ne donne cependant pas lieu à des propriétés mécaniques constantes. Selon la taille, la forme, la cohérence et la densité numérique des particules de phases en présence, les propriétés de l'alliage vont changer. Cette modification a été interprétée par des interactions différentes avec les dislocations qui vont conduire à un ralentissement plus ou moins important de leur mouvement. Les concepts de freinage et de glissement de dislocations ont alors été modélisés. Concernant la formation des phases à partir de la solution solide sursaturée, les théories des transformations de phases, notamment par germination - croissance - coalescence ont vu le jour. La présence de lacunes en nombre important dues à la trempe après mise en solution de l'alliage a permis d'expliquer la rapidité avec laquelle les nouvelles phases se formaient, bien que la diffusion des atomes de solutés soit habituellement lente à température ambiante ou modérée.

Pour tous ces phénomènes, une explication théorique a été proposée avant que les techniques de caractérisations n'aient pu progresser suffisamment pour pouvoir vérifier expérimentalement cette explication. De nos jours, la microscopie électronique en transmission et ses derniers développements, la sonde atomique tomographique, mais aussi la diffusion de neutrons ou de rayons X ou d'autres techniques expérimentales permettent d'observer la matière à l'échelle atomique. Il arrive alors souvent que les observations précèdent la théorie.

Dans ces conditions, la collaboration entre chercheurs travaillant sur des sujets similaires mais utilisant une approche théorique (ou de simulation) d'une part et une approche expérimentale d'autre part s'avère souvent très efficace. La problématique de la thèse présentée ici s'inscrit très bien dans ce cadre général. Ce point s'illustre par le fait que ce travail de recherche s'est effectué dans le cadre d'un contrat de programme de recherche (CPR) "Précipitation" du CNRS réunissant des partenaires industriels – ALCAN (ex-Pechiney) et ARCELOR – et des laboratoires du CNRS autour du travail de doctorants dont la thématique de recherche concerne la compréhension et l'observation des mécanismes de la précipitation dans les aciers et les alliages à base aluminium.

Ce CPR a regroupé plusieurs travaux de thèses qui se sont concentrés sur la précipitation hétérogène de NbC dans des aciers (par des simulations de Monte-Carlo cinétique

et des observations de microscopie électronique en transmission, en diffusion de neutrons et en sonde atomique tomographique) et sur la précipitation homogène dans des alliages d'aluminium (Al-Zr-Sc simulés en Monte-Carlo cinétique et Al-Mg-Si observés en sonde atomique tomographique).

La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) a déjà été étudiée expérimentalement par le passé. La diffraction d'électrons ou de rayons X a montré que des phases métastables, très cohérentes avec la matrice, se formaient avant la phase stable. Ces phases ont par la suite été identifiées en microscopie électronique en transmission, ce qui a permis d'établir la séquence de précipitation qui peut se résumer dans le cas le plus simple à la séquence suivante :

Solution solide sursaturée

→ amas de solutés et/ou zones GP

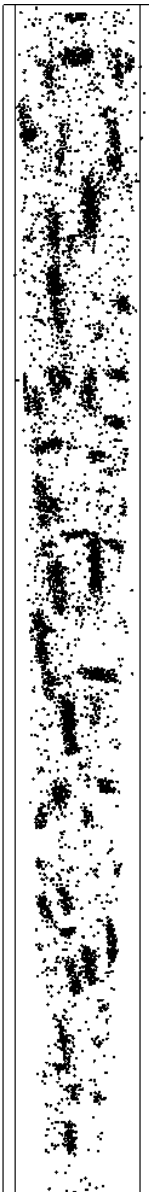
→ β''

→ β'

→ β phase stable, Mg_2Si

La cristallographie des différentes phases (stables ou métastables) a été relativement bien établie en diffraction électronique et microscopie électronique en transmission en haute résolution. En revanche, les tout premiers stades de la séquence, en particulier la transition entre solution solide sursaturée et la phase β'' , sont finalement peu connus. Cet état de chose est dû à la très petite taille des objets qui rend leur caractérisation difficile. Or, c'est cette partie de la séquence de précipitation qui est la plus intéressante d'un point de vue industriel puisqu'elle mène au pic de dureté et permet donc le durcissement de l'alliage après mise en forme par un traitement de revenu relativement court.

La sonde atomique tomographique paraît l'instrument le plus adapté à l'observation de ces premiers stades de précipitation. Dans les années 1990, plusieurs études ont été publiées sur le sujet. La thèse d'Annabelle Bigot [Bigot, 1998], soutenue au Groupe de Physique des Matériaux de Rouen en 1998 est un exemple d'étude intensive des compositions de matrice et de précipités durant les premiers stades de décomposition de la solution solide et a marqué un pas dans la compréhension des mécanismes régissant ces premiers instants. Cependant, malgré le travail accompli, certains points n'ont pu être tranchés à l'époque. La composition des précipités a notamment été un sujet de controverse. Un résultat remarquable de toutes les études en sonde atomique de ce système a été la mesure de la stœchiométrie des phases métastables. En effet, celles-ci ont un rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ inférieur à celui de la phase stable $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$. Ces résultats ont été confirmés par des mesures



de microanalyse par EDX et sont désormais admis. Cependant, la quantité d'aluminium dans les précipités a été longtemps sujet à controverse, les études de sonde atomique montrant que celle-ci était très importante (>50%), ce qui a en général été interprété par la communauté des transformations de phase dans les alliages d'aluminium comme étant le fruit d'artefacts expérimentaux, la technique de la sonde atomique tomographique étant à l'époque très récente.

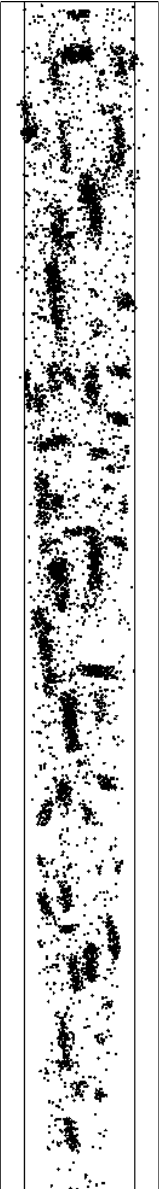
Depuis cette époque, de nombreux progrès ont été accomplis dans la compréhension des artefacts de la sonde atomique tomographique, en particulier les recouvrements de trajectoires et les grandissements locaux [Vurpillot *et al.*, 2000; Blavette *et al.*, 2001]. De plus, la technique s'est elle-même améliorée avec l'arrivée des sondes de deuxième génération équipées de dispositifs de compensation en énergie et de nouveaux détecteurs. Dans ce cadre-là, une nouvelle étude du chemin de précipitation pouvait être menée. L'alliage choisi est un alliage 6016 Al-0,46at%Mg-0,9at%Si-0,07%Cu utilisé dans l'industrie automobile. Il est destiné à une mise en forme par emboutissage et à un durcissement réalisé ultérieurement durant la cuisson des peintures (typiquement 30 minutes à 185°C).

Au début de ce travail de thèse, il importait de faire un effort de compréhension du comportement particulier des Al-Mg-Si lors de l'analyse en sonde atomique tomographique. L'idée était de maîtriser et/ou de corriger les artefacts et les biais qui pourraient affecter les mesures afin de pouvoir apporter des réponses claires aux questions posées. Cet important travail concernant la technique expérimentale a débouché sur de nouvelles méthodes de correction de données et sur des protocoles adaptés de mesures de composition, mais il a surtout mis au jour un problème de détection, particulier aux Al-Mg-Si, qui met en échec les systèmes de détection des sondes atomiques tomographiques. L'arrivée d'un détecteur de nouvelle génération en cours de thèse a montré que ce problème pouvait être résolu à l'avenir. Malheureusement, ce détecteur n'a été disponible qu'à la fin de ce travail de thèse.

Le présent rapport est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre se propose de rappeler les bases des modèles existants pour décrire la décomposition d'une solution solide sursaturée et de réaliser un état des lieux des études publiées concernant les premiers stades de germination dans les alliages Al-Mg-Si.
- Le second chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées, c'est-à-dire la sonde atomique tomographique principalement, mais aussi la microscopie électronique en transmission.
- Le troisième chapitre détaille les conditions expérimentales nécessaires aux analyses quantitatives des Al-Mg-Si en sonde atomique, ce point ayant fait l'objet d'une attention particulière.

-
- Le quatrième chapitre comporte une description des méthodes développées durant cette thèse concernant l'analyse des données de sonde atomique. Il évoque des corrections de données biaisées par des effets de grandissements locaux et détaille les protocoles utilisés dans la suite pour mesurer les concentrations.
 - Le cinquième chapitre cherche à déterminer l'effet d'un maintien à température ambiante de notre alliage après mise en solution et trempe ainsi que l'effet d'un traitement de prérevenu (8h à 90°C) sur l'état de la solution solide.
 - Le sixième et dernier chapitre de ce travail de thèse explique les mécanismes de décomposition de la solution solide lors du revenu, notamment la germination de la phase β'' , dans un alliage ayant subi un prérevenu au préalable et dans un alliage n'ayant subi aucun prérevenu.



Chapitre 1

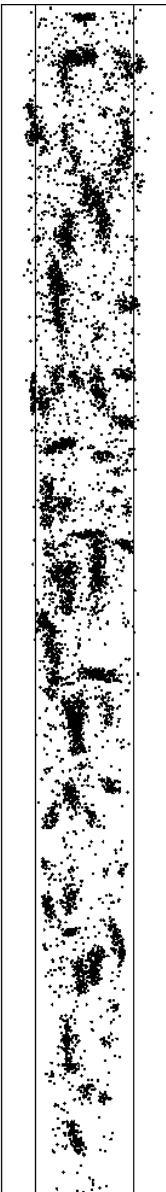
Précipitation dans les Al-Mg-Si-(Cu)

Même si les aciers sont les matériaux les plus utilisés dans l'industrie automobile, les besoins récents de véhicules dont le degré de sécurité et de confort est très élevé pour une consommation en carburant réduite font des alliages d'aluminium des candidats naturels. En effet, ils peuvent posséder des caractéristiques mécaniques excellentes pour une masse plus faible. Le marché de l'automobile représente donc pour les fabricants d'aluminium un marché important, dont les potentialités sont plus grandes encore [Burger *et al.*, 1995].

L'alliage 6016, objet de notre étude, est utilisé pour réaliser les ouvrants automobiles (capots, portières, ...). En plus de sa légèreté, les caractéristiques de l'alliage recherchées ici sont, d'une part, une bonne aptitude au formage (souvent par emboutissage) et à l'assemblage, et d'autre part une résistance à la flexion et à la déformation et une résistance à la corrosion couplée à un bon aspect de surface.

La fine couche d'alumine qui se forme naturellement à la surface de l'aluminium lui donne une bonne résistance naturelle à la corrosion. Par ailleurs, l'aluminium est naturellement ductile. Bien que les éléments d'addition puissent diminuer cette propriété, l'élongation limite d'un alliage 6016 avant revenu se situe aux alentours de 25%¹. L'aptitude à la mise en forme par emboutissage et la résistance de la tôle à l'enfoncement sont des propriétés qui peuvent sembler contradictoires et qui proviennent de l'augmentation de la limite élastique durant le revenu de durcissement. La limite élastique à 0.2% de déformation passe d'une valeur comprise entre 50 et 90 MPa pour les états non revenus, jusqu'à plus de 200MPa selon les traitements. La résistance à la flexion provient quant à elle du module d'Young, propriété qui varie très peu avec les éléments d'alliage (autour de 70 GPa pour l'aluminium). C'est cette capacité de l'alliage d'augmenter fortement pendant

1. Cette valeur, ainsi que toutes celles citées dans ce paragraphe sont tirées du très complet site web <http://aluminium.matter.org.uk>.



le revenu sa limite d'élasticité, et donc sa dureté, que l'on va chercher à optimiser en étudiant plus en détail les mécanismes de ce durcissement structural, c'est-à-dire provenant d'un changement de microstructure de l'alliage dû au traitement thermique.

Ce changement de microstructure s'opère par la précipitation à l'état solide d'une nouvelle phase à partir des éléments d'additions (Mg, Si, (Cu)) et d'atomes de solvant (Al). Cependant, avant l'apparition de la phase thermodynamiquement stable, on observe souvent la formation de phases métastables. En effet, un chemin cinétique passant par plusieurs phases intermédiaires peut s'avérer plus favorable. Ces phases métastables sont souvent plus cohérentes avec la structure cristalline de la matrice (Al- α cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 0,405$ nm). Elles ont donc une énergie d'interface plus faible, ce qui va rendre leur germination plus facile. On verra donc l'apparition de ce qu'on appelle une cascade de métastabilité, cascade qui mène à la phase stable du point de vue de la thermodynamique.

Cohérents avec la matrice, ce sont souvent ces précipités métastables (zones GP ou autres) qui sont recherchés puisque la légère différence entre les paramètres des deux mailles cristallines va créer une distorsion du réseau. La différence entre les paramètres cristallins n'est pas suffisante pour que cette distorsion soit diminuée par la présence de dislocations d'accommodation et donc un champ de contrainte sera présent autour de chaque précipité. Ce champ de contrainte va freiner les dislocations et donc retarder la déformation plastique. On trouvera un résumé des mécanismes physiques du durcissement structural dans [Dubost et Sainfort, 1991]. L'influence du champ de contrainte est maximale lorsque l'espacement moyen entre les précipités correspond au rayon de courbure limite que peut prendre la dislocation. Le deuxième facteur contribuant au durcissement de l'alliage est la contribution chimique des précipités qui correspond au coût énergétique de la création d'une interface matrice-précipité supplémentaire lors d'un passage de la dislocation à travers le précipité. Si ce passage n'est pas possible, la dislocation devra le contourner (contournement d'Orowan). La contrainte nécessaire pour réaliser ce contournement est d'autant plus grande que la distance entre les précipités est petite. A ces contributions s'ajoute le durcissement par solution solide qui provient des atomes de solutés toujours dissous dans la matrice. Ce durcissement diminue avec l'avancée de la précipitation puisque la quantité de solutés passés dans les précipités augmente. Au final, la courbe de dureté tracée en fonction de l'avancée de la précipitation est complexe. Elle présente en général un maximum que l'on appelle pic de dureté.

Ainsi, l'étude de la séquence de précipitation d'un alliage d'aluminium consiste à déterminer une succession d'états de précipitation caractérisés par une ou plusieurs phases métastables qui peuvent être différentes selon la composition de l'alliage et son histoire thermique.

Bien que rendue plus complexe par la présence de phases métastables et d'au moins deux éléments d'additions distincts (Mg et Si), notre problématique pourra s'étudier à l'aide de grilles de lecture provenant du traitement classique de la théorie de germination – croissance – coalescence. Celles-ci nous fourniront des critères de compréhension des mécanismes et des outils de prédiction qualitative.

Ainsi, ce premier chapitre se propose d'introduire brièvement les théories de germination – croissance – coalescence ainsi que la problématique des premiers stades de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si. Les différentes études publiées sur le sujet seront passées en revue afin de situer notre travail. Les points encore mal compris ou plus généralement controversés seront particulièrement mis en avant.

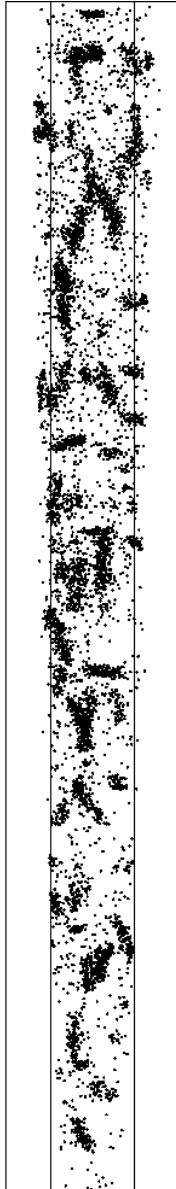
1.1 Décomposition d'une solution solide cristalline

L'objectif de ce paragraphe est de rappeler les notions qui nous permettront de manière qualitative d'interpréter nos résultats ou ceux de la littérature. Même si leur présentation sera simplifiée à l'extrême, cette approche permet souvent une compréhension globale des phénomènes sans modélisation trop complexe. L'utilisation de ces modèles simplifiés implique de n'avoir aucune prétention quant à la quantitativité de nos prédictions.

1.1.1 Germination

On considère un alliage binaire A-B où l'élément majoritaire (solvant) est A et l'élément dilué (soluté) est B. Le diagramme de phase A-B présente une lacune de miscibilité et on s'est placé dans le cas d'une solution solide sursaturée (par mise en solution à une température supérieure à celle du solvus). La phase stable de la matrice est α et la nouvelle phase stable à germer est β . Si on appelle N le nombre d'atomes total et N_A , N_B les nombres d'atomes de A et de B respectivement, tels que $N = N_A + N_B$, on peut définir la concentration en B ou fraction atomique $x_0 = \frac{N_B}{N}$. La solution étant sursaturée, x_0 est supérieur à x_α , qui est la concentration d'équilibre en B dans la phase α à la température T . Si on néglige les effets élastiques, on peut considérer que le système va minimiser son énergie libre et on se trouve dans la situation résumée sur la fig. 1.1 page suivante [Dubost et Sainfort, 1991].

On peut alors définir la force motrice de germination comme la variation d'énergie libre entre l'état où la solution solide est sursaturée et l'état d'équilibre dans lequel les



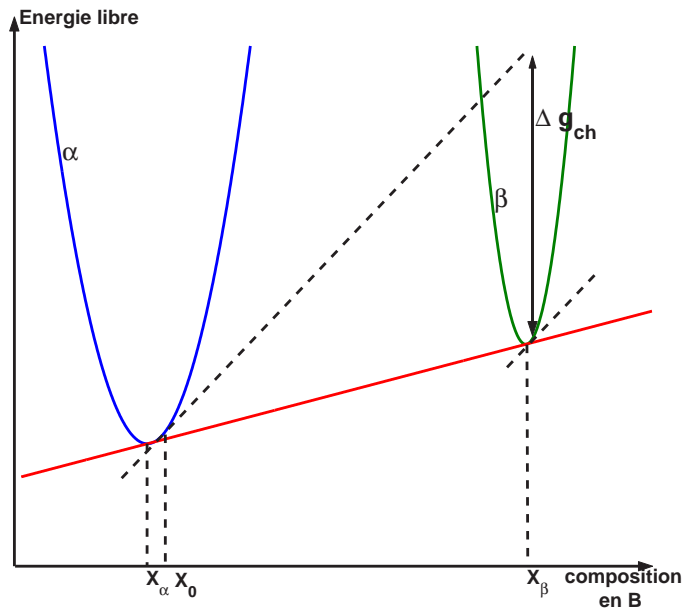


FIG. 1.1 – Diagramme d'énergie libre dans un alliage binaire A-B présentant une lacune de miscibilité.

phases α et β co-existent avec des fractions volumiques déterminées par la règle des segments inverses, et dont les compositions en élément B sont les compositions d'équilibre x_α et x_β . Cette force motrice chimique de germination Δg_{ch} , négative dans ce cas, est représentée sur la figure 1.1. Elle dépend fortement de la sursaturation $x_0 - x_\alpha$. Par ailleurs, la prise en compte des effets élastiques rajoute un terme d'énergie élastique Δg_{elast} qui tend à augmenter l'énergie du système. La contribution de ces deux termes dépend du volume de phase β créée.

Les atomes de B diffusant thermiquement dans α , des germes de composition x_β sont susceptibles de se former lors de fluctuations de composition. Cependant, la formation d'une interface $\alpha - \beta$ va créer une énergie de surface γ dont il convient de tenir compte lors des calculs de stabilité du germe. Ainsi, l'énergie du germe que l'on suppose sphérique peut être exprimée en fonction de son rayon r par la somme d'un terme volumique et d'un terme surfacique :

$$\Delta G(r) = (\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}) \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma 4 \pi r^2 \quad (1.1)$$

La compétition entre le terme volumique négatif et le terme surfacique positif donne lieu à un maximum. Le rayon pour lequel ce maximum est atteint est appelé rayon critique de germination r^* (cf. fig. 1.2) et correspond à une taille critique en nombre d'atomes n^* .

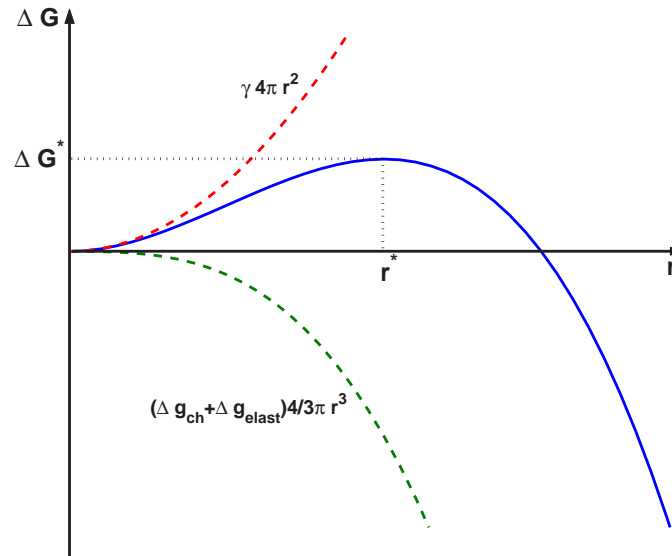


FIG. 1.2 – Variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon.

L'expression de r^* vaut :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}} \quad (1.2)$$

Le maximum de la courbe donne la barrière d'énergie libre ΔG^* à franchir pour créer un germe viable. Son expression vaut :

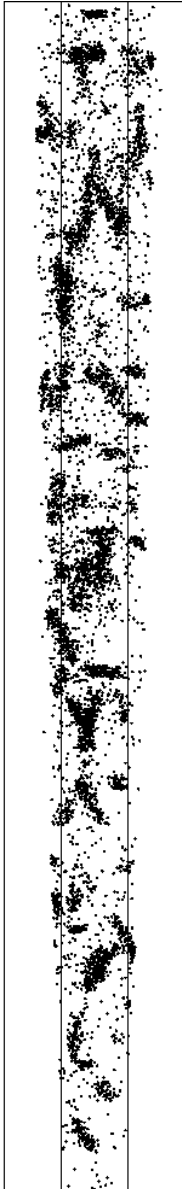
$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})^2} \quad (1.3)$$

Il convient de se méfier de l'interprétation qui consisterait à dire qu'un germe ayant atteint la taille critique "plus un atome" se mettrait à croître instantanément. En réalité, des traitements plus poussés de ce modèle [Zeldovich, 1943] ont intégré le fait que l'agitation thermique produisait une zone autour de r^* dans laquelle le ΔG^* est à portée d'un kT , c'est-à-dire que la barrière peut être franchie, dans un sens ou dans l'autre, à l'aide de l'agitation thermique. Autrement dit, un germe de rayon supérieur à r^* mais situé dans la zone caractérisée par le facteur de Zeldovich pourra très bien se redissoudre.

Après traitement, on peut exprimer le nombre de germes surcritiques par unité de temps et de volume, autrement dit le flux de germination [Soisson et Martin, 2000] :

$$J_s = Z\beta^* N \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.4)$$

où Z est le facteur de Zeldovich et β^* est le taux d'accrochage d'atomes de soluté sur le germe. Ce taux dépend du rayon critique, du coefficient de diffusion du soluté dans



la matrice, de la composition en soluté et du paramètre de maille. Le flux J_s est un flux stationnaire qui va mettre un certain temps à s'établir. Ce temps est appelé temps d'incubation τ et dépend de Z et de β^* . Le taux de germination s'écrit finalement [Cahn *et al.*, 1990] :

$$J^* = Z\beta^* N \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) = J_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (1.5)$$

1.1.2 Croissance

Les précipités de β vont croître en faisant intervenir deux types de flux : l'échange d'atomes de A et d'atomes de B à travers l'interface $\alpha - \beta$ et la diffusion des solutés en volume. Le processus le plus lent va contrôler la croissance. Il est communément admis que la croissance des précipités est contrôlée par la diffusion en volume. En ce cas, on peut considérer que l'on a équilibre local à l'interface et les concentrations de part et d'autre de l'interface sont égales aux concentrations d'équilibre avec, côté matrice, un terme correctif dit de Gibbs-Thomson. La concentration à l'interface côté matrice s'écrit en fonction du rayon r du précipité [Cahn *et al.*, 1990] :

$$x_i(r) = x_\alpha \exp\left(\frac{2\gamma V_\beta}{kT} \frac{1}{r}\right) \quad (1.6)$$

où V_β est le volume atomique du précipité, k la constante de Boltzman et T la température. Alors, la croissance du précipité est contrôlée par le gradient de concentration à l'interface :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \frac{x(t) - x_i(r)}{x_\beta - x_i(r)} \quad (1.7)$$

où $x(t)$ représente la concentration de la matrice et D le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice. Cette loi de croissance est valable lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion en volume, c'est-à-dire lorsque la diffusion à travers l'interface du précipité est rapide par rapport au flux de soluté provenant de la matrice. Cette hypothèse pourrait ne pas être vérifiée dans le cas des précipités β'' (cf. paragraphe 6.3 page 125). En effet, nos précipités ont une composition variable dans le temps, et dans l'espace. Autrement dit, ils s'enrichissent en solutés durant le revenu et leur interface avec la matrice n'est pas abrupte.

1.1.3 Coalescence

Lorsque la sursaturation autour des précipités existants devient très faible, la croissance par apport de solutés venant de la matrice devient très lente. La solubilité autour

des précipités de petite taille étant plus grande (cf. relation 1.6), ceux-ci vont avoir tendance à se dissoudre alors que les plus grands vont continuer à croître, réduisant ainsi l'énergie totale du système. Il existe un rayon critique correspondant à une vitesse de croissance nulle. Ce rayon s'écrit en fonction de la concentration $x(t)$ de la matrice :

$$r^{**}(t) = \frac{2\gamma V_{\beta}}{kT} \frac{1}{\ln\left(\frac{x(t)}{x_{\alpha}}\right)} \quad (1.8)$$

Dans les alliages infiniment dilués, en phase de coalescence pure, l'évolution du rayon moyen \bar{r} de particules sphériques peut être décrite à l'aide de la relation dite de LSW du nom des chercheurs ayant travaillé sur le sujet [Lifschitz et Slyozov, 1961; Wagner, 1961]:

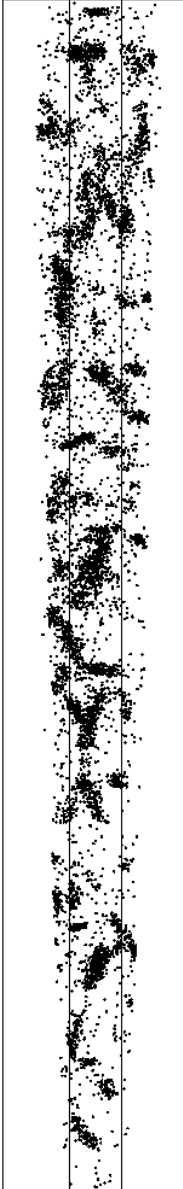
$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 D \gamma V_{\beta}}{9 kT} \frac{x_{\alpha}}{x_{\beta} - x_{\alpha}} t \quad (1.9)$$

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion en volume, le rayon des précipités croît donc en $t^{\frac{1}{3}}$. On peut s'intéresser également à la sursaturation de la matrice $x(t) - x_{\alpha}$ qui décroît en $t^{-\frac{1}{3}}$ [Martin, 1973]. Dans le cas d'une croissance contrôlée par les réactions d'interfaces, le rayon suit cette fois une croissance en $t^{\frac{1}{2}}$ et la sursaturation décroît comme $t^{-\frac{1}{2}}$ [Martin, 1973; Lifschitz et Slyozov, 1961].

1.2 L'alliage pseudo-binaire Al-(Mg₂Si)

Les premières études de la précipitation dans le système ternaire Al-Mg-Si datent du milieu du siècle dernier avec les caractérisations par diffraction de rayons X des alliages d'aluminium industriels. Bien que Guinier et Lambot [1949] n'aient pu observer la présence d'amas de solutés dans la matrice après maturation à l'ambiante, notamment à cause des facteurs de diffusion extrêmement proches entre les trois éléments, le durcissement mesuré lors de la maturation a été interprété par analogie avec d'autres alliages d'aluminium comme le fait de la présence d'agrégats de solutés cristallographiquement cohérents avec la matrice. Ces zones sont communément appelées zones de Guinier-Preston (zones GP).

Après revenu, la présence de zones GP commence à devenir décelable sur les diffractogrammes de Guinier et Lambot [1949]. Ces derniers interprètent les intensités diffuses observées perpendiculairement aux directions [001]* du réseau réciproque de l'aluminium comme provenant d'amas allongés dans les directions <001> de l'aluminium. Les



traînées diffuses se fractionnent en cours de revenu, signe d'une mise en ordre interne de ces zones GP.

Durant les années suivantes, plusieurs auteurs ont travaillé sur ces alliages à l'aide de la diffraction X [Lutts, 1961; Thomas, 1961; Pashley *et al.*, 1966, 1967] et ont pu montrer l'évolution de ces zones GP en matière de taille (diamètre et longueur) et l'effet de différentes températures de revenu. Lutts suggère par ailleurs que les zones GP sont probablement constituées d'un nombre significatif de lacunes [Lutts, 1961]. Finalement, un changement de structure a été démontré entre les zones GP en forme d'aiguilles maintenant dénommées β'' et la phase β' [Jacobs, 1972].

La séquence de précipitation communément admise pour les alliages pseudo-binaires Al-(Mg₂Si) est la suivante :

Solution solide sursaturée

→ amas de solutés et/ou zones GP

→ β'' en forme d'aiguilles

→ β' en forme de bâtonnets

→ β phase stable, Mg₂Si en forme de plaquettes

Nous détaillerons ce que la littérature nous apprend sur chaque étape de cette séquence.

1.2.1 Les amas de solutés

Bien que démontrée indirectement par l'augmentation de la dureté de l'alliage, la formation d'amas d'atomes de solutés à température ambiante est extrêmement difficile à observer expérimentalement. On suppose que ces amas ont une taille comprise entre 1 et 5 nm de diamètre. L'observation en microscopie électronique en transmission (ou MET) conventionnelle d'objets de cette taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électroniques de l'aluminium, du magnésium et du silicium. A ce stade, ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques [Bigot, 1998]. Ces amas contiennent en majorité des atomes d'aluminium. Ils représentent une zone limitée spatialement dans laquelle la concentration en solutés est supérieure à la concentration moyenne de l'alliage. Lorsque l'on parlera d'amas homo-atomiques, il s'agira d'amas enrichis en un seul type de soluté en plus des atomes de solvants, et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question.

Récemment des études en sonde atomique ont été menées par différents auteurs [Edwards *et al.*, 1998; Murayama *et al.*, 1998; Murayama et Hono, 1999]. En effet, cette technique de caractérisation paraît la mieux adaptée à l'étude de tels objets. Cependant, la petite taille de ces amas et le rendement de détection proche de 50% de la sonde atomique nécessitent l'interprétation prudente des données. En effet, des fluctuations statistiques de concentrations peuvent donner lieu à l'observation d'objets de même nature que ceux recherchés. C'est pourquoi, les auteurs utilisent souvent des outils statistiques dont les avantages sont certains.

Edwards *et al.* [1998] ont détecté à la fois des amas de Mg, des amas de Si et des hétéro-amas contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic à basse température dans des courbes de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Ces interprétations semblent cependant se baser sur l'observation d'objets uniques sur des profils 1D de concentration. Leurs analyses après différents temps de traitement isotherme à 70°C semblent en revanche plus fiables puisque basées sur des analyses statistiques globales. Dans ces conditions, ils observent pour de très courts traitements thermiques à 70°C des homo-amas indépendants de Mg d'une part et de Si, d'autre part. Pour des traitements plus poussés, les auteurs ont observé une corrélation entre Mg et Si. Ils en déduisent que des homo-amas indépendants se forment et que le Mg finit par être absorbé par les amas de Si pour former des co-amas. Le large pic de DSC observé n'apparaissant pas dans les alliages Al-Si, les auteurs estiment que les premiers amas de Si se forment pendant la trempe et que la formation d'amas de Mg est responsable de l'apparition du pic de DSC. Ceci ne provient cependant que de déductions mettant en jeu la comparaison entre un alliage binaire et un alliage ternaire où les Mg et Si interagissent.

Murayama *et al.* [1998] et Murayama et Hono [1999], au contraire, affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des homo-amas de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à température ambiante et/ou un prérevenu à température inférieure à 100°C verraient la formation d'amas de Si, puis de co-amas MgSi. Les deux équipes sont cependant d'accord pour affirmer que les co-amas formés pendant le prérevenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase β'' qui leur fait suite dans la séquence de précipitation.

Plus récemment encore, Vaumousse *et al.* [2002] sont parvenus à la même conclusion à l'aide d'une technique d'identification d'amas [Vaumousse *et al.*, 2003]. Ils affirment qu'un alliage brut de trempe contient déjà des amas de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit d'homo- ou d'hétéro-amas. Leur méthode incluant le choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un amas, l'efficacité de détection d'un amas paraît cependant limitée.

La question de la dénomination en zone de Guinier-Preston de ces amas d'atomes de



solutés est controversée. En effet, même s'il s'agit d'objets isostructuraux riches en solutés, ils semblent cependant différents des zones GP que l'on trouve dans divers alliages d'aluminium, et dont la morphologie et la composition sont relativement bien définies. Il s'agit ici au mieux d'atmosphères extrêmement diffuses, mais le plus souvent simplement d'une distribution d'atomes qu'on peut uniquement qualifier statistiquement comme s'éloignant d'une distribution aléatoire.

Le fait que ces amas d'atomes soient difficiles à observer expérimentalement a été proposé par certains auteurs [Murayama et Hono, 1999] comme étant la base de la distinction entre amas de solutés et zones GP: ils suggèrent que lorsque ces amas provoquent un contraste en microscopie électronique en transmission (MET), ils soient appelés zones GP. Cette distinction nous paraît cependant relativement arbitraire, la nature même des amas n'étant pas changée. Nous parlerons, quant à nous, d'amas d'atomes.

1.2.2 La phase β''

La phase β'' est responsable de la microstructure présente au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) modèles ou industriels à faible teneur en cuivre [Miao et Laughlin, 1999; Gupta *et al.*, 2001b; Chakrabarti *et al.*, 2002; Chakrabarti et Laughlin, 2004; Fukui *et al.*, 2005b,a]. Elle a longtemps été considérée dans la littérature comme une zone GP (zone GP-II) car elle donne lieu dans un cliché de diffraction électronique à des traînées diffuses perpendiculaires aux directions $[001]^*$ du réseau réciproque de la matrice. Ces traînées étaient interprétées de la même façon que pour les zones GP des Al-Cu comme étant la trace de zones isostructurales très fines.

L'évolution de ces intensités diffuses avec le revenu, notamment leur fractionnement, a été un indice indiquant que ces objets pourraient avoir une structure propre. L'emplacement de ces traînées diffuses montre cependant qu'au moins un des paramètres de maille est égal à un multiple du paramètre de maille de l'aluminium ($a=4,05\text{\AA}$). De nombreuses études ont proposé des structures cristallines plus ou moins concordantes [Lynch *et al.*, 1982; Wahli et von Heimendahl, 1974; Yao *et al.*, 2001]. L'apparition du MET haute résolution (HRTEM) a apporté des clichés montrant les colonnes atomiques au cœur de ces précipités (Figure 1.3). La transformée de Fourier permet d'affiner la mesure des paramètres de maille et la modélisation des images de haute résolution apporte des informations plus précises sur le motif. La littérature s'accorde à présent autour d'une structure monoclinique à base centrée [Sagalowicz *et al.*, 1994; Maruyama *et al.*, 1997; Donnadiou et Proult, 1996; Matsuda *et al.*, 1999; Andersen *et al.*, 1998; Epicier *et al.*, 1999].

Le groupe de Andersen travaille beaucoup sur l'extraction du motif complet des précipités et en 1998 publie une étude résolvant entièrement la structure des β'' [Andersen

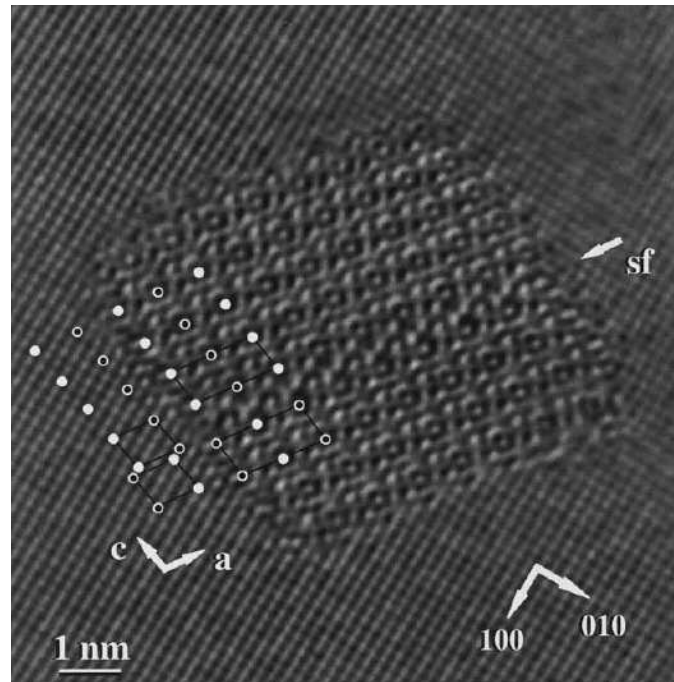


FIG. 1.3 – Image de MET haute résolution obtenue sur une aiguille de β'' par Andersen et al. [1998]. Le faisceau est orienté dans une direction $[001]$ de l'aluminium.

et al., 1998] : une cellule élémentaire contenant deux fois le motif Mg_5Si_6 pour une structure $C2/m$, à base C centrée, et de paramètres de maille:

$$a = 1,516\text{nm} \text{ — } b = 0,405\text{nm} \text{ — } c = 0,674\text{nm} \text{ — } \beta=105,3^\circ$$

Le rapport $\frac{Mg}{Si}$ des précipités est donc, selon Andersen, de $\frac{5}{6}$, et les précipités ne sont pas supposés contenir d'aluminium. L'argument principal de l'exclusion des atomes d'aluminium est la distance interatomique calculée dans la structure difficilement acceptable pour des atomes d'aluminium. D'autres études publiées par le même groupe [Marioara et al., 2001, 2003] ont nuancé ce résultat en affirmant qu'une certaine quantité d'aluminium était probablement présente dans les précipités aux premiers stades de développement, en substitution des atomes de Mg. On aurait donc un rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à la valeur théorique supposée de $\frac{5}{6}$, mais qui tendrait vers cette valeur au cours du revenu.

Ces études fournissent le premier point de comparaison possible entre les deux seules techniques à pouvoir observer directement ces précipités, à savoir le MET et la sonde atomique. Les informations chimiques de la sonde atomique et structurales du MET avaient jusqu'à présent uniquement pu être utilisées de manière complémentaire [Edwards et al., 1994]. Un résultat particulièrement marquant ressortant de toutes les études de ces préci-



pités en sonde atomique est que le rapport $\frac{Mg}{Si}$ des précipités est inférieur à 2 qui est le rapport stœchiométrique correspondant à la phase stable Mg₂Si [Edwards *et al.*, 1996, 1998; Bigot, 1998; Murayama et Hono, 1999]. Ces rapports sont mesurés entre 1 et 1,7 (sauf pour [Matsuda *et al.*, 1999] qui trouvent un rapport 0,17 inédit par ailleurs) et semblent dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage (autour de 1,7 pour des alliages Al-Mg₂Si et autour de 1 dans des alliages "à excès de Si").

Des analyses par spectroscopie d'émission de rayons X (EDS) [Perovic *et al.*, 1999; Epicier *et al.*, 1999; Massardier *et al.*, 2000; Massardier et Epicier, 2002] donnent des résultats similaires sur le rapport $\frac{Mg}{Si}$ (ce rapport dépend en réalité de la composition de l'alliage² [Maruyama *et al.*, 1997]). Si l'écart à la stœchiométrie de la phase stable est depuis longtemps admis, et bien que le travail du groupe d'Andersen soit très bien accueilli des différents auteurs, il semble très étonnant que les stœchiométries expérimentales obtenues pour les β'' soient si éloignées de la stœchiométrie théorique ($\frac{5}{6} = 0,833$), surtout en admettant que les valeurs obtenues sont supposées tendre vers cette valeur par les valeurs inférieures³.

Les dimensions des précipités observés sont peut être responsables de ces écarts. En effet, la microstructure au pic de dureté implique des précipités dont les dimensions sont de l'ordre de 2 nm [Janse *et al.*, 2002; Chakrabarti *et al.*, 2002; Perovic *et al.*, 1999] ce qui implique que la maille prédite par Andersen pourrait ne pas être complétée entièrement. Il est intéressant de noter qu'un précipité construit sur le modèle présenté dans [Andersen *et al.*, 1998] et de dimensions 2×3 nm² en section, quoique de morphologie similaire à celle des précipités observés au pic de dureté, n'aura pas la stœchiométrie théorique de $\frac{5}{6}$, mais au contraire, verra sa composition varier suivant l'origine de la maille choisie. Un exemple est donné sur la figure 1.4, où le précipité ne contient pas d'aluminium, mais son rapport $\frac{Mg}{Si}$ vaut 0,95.

La phase β'' précipite sous la forme d'aiguilles mesurant entre 1 et 5 nm de diamètre et entre 10 et 50 nm de longueur. La morphologie en latte a également été suggérée par Sagalowicz *et al.* [1994] et Bigot [1998], mais elle semble provenir d'une autre phase en présence dans les alliages s'écartant de la stœchiométrie du pseudo-binaire Al-(Mg₂Si). La présence de ce type de précipités, de nature chimique très proche des β'', sera discutée au paragraphe 1.3. La forte contribution de la phase β'' au durcissement structural s'explique par sa cohérence avec la matrice qui provoque un champ de contrainte important. Celui-ci rend difficile le mouvement des dislocations [Delmas *et al.*, 2002; Donnadiou *et al.*, 2002].

2. On peut noter que, dans un alliage ternaire, la composition des précipités dans un domaine biphasé du diagramme de phase dépend de la composition nominale.

3. Il convient d'ajouter que Andersen a travaillé sur un alliage "optimisé" pour la phase β'', c'est-à-dire dont le rapport nominal $\frac{Mg}{Si}$ est proche de $\frac{5}{6}$.

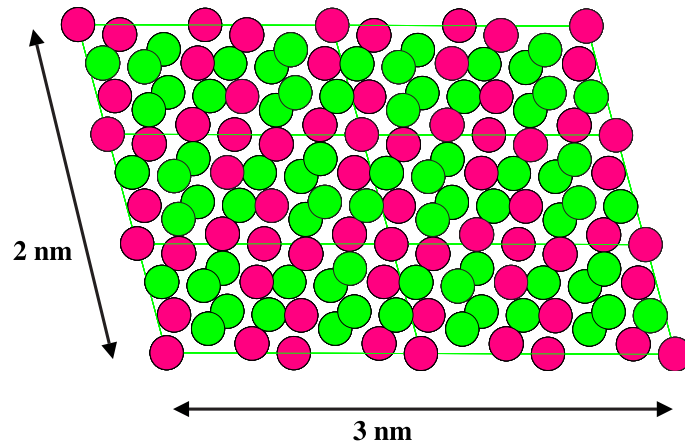


FIG. 1.4 – Précipité de β'' construit selon le modèle Andersen et al. [1998], de dimensions similaires à ceux présents au pic de dureté. Les atomes de Mg sont en magenta et les atomes d'aluminium en vert. Le rapport $\frac{Mg}{Si}$ de ce précipité vaut 0,95. Il est nettement distinct de la stœchiométrie $\frac{5}{6}$ déduite de la formule chimique.

1.2.3 La phase β'

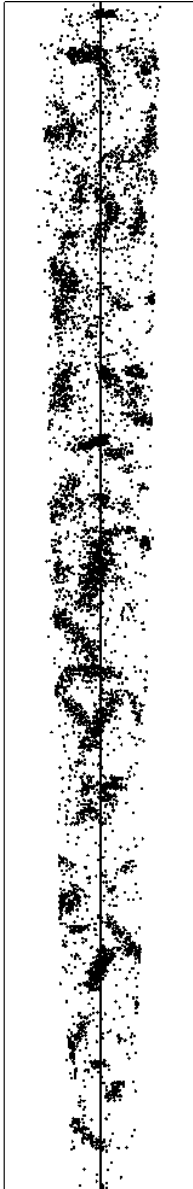
La phase β' précipite sous la forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. Leur structure a été bien déterminée en diffraction électronique par plusieurs auteurs [Jacobs, 1972; Lynch *et al.*, 1982; Matsuda *et al.*, 1994]. Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 0,705\text{nm} \quad c = 0,405\text{nm}$$

Comme les aiguilles β'' , les bâtonnets β' sont cohérents avec la matrice d'aluminium le long de leur grand axe. La composition de cette phase est également controversée, bien qu'il ressorte des diverses études que le rapport $\frac{Mg}{Si}$ soit également inférieur à 2. Les rapports $\frac{Mg}{Si}$ trouvés dans la littérature sont essentiellement identiques à ceux mesurés pour la phase β'' (entre 1 et 1,7 selon les alliages) [Lynch *et al.*, 1982; Matsuda *et al.*, 1994; Edwards *et al.*, 1996; Epicier *et al.*, 1999]. Une étude récente propose la stœchiométrie $Mg_{18}Si_{10}$ [Andersen *et al.*, 2005]. De récents travaux de MET haute résolution ont montré que cette phase pouvait co-exister avec β'' dans un même précipité [Cayron et Buffat, 2000; Andersen *et al.*, 2005].

1.2.4 La phase stable β

La phase stable Mg_2Si précipite sous forme de plaquettes carrées d'épaisseur proche de la dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Sa structure est cubique à



faces centrées ordonnée comme CaF_2 . Elle ne contient pas d'aluminium. Son paramètre de maille est :

$$a = 0,639\text{nm}$$

La phase stable est incohérente avec la matrice, mais conserve toutefois des relations d'orientation :

$$(001)_\beta \parallel (001)_{Al} \text{ et } [110]_\beta \parallel [100]_{Al}$$

1.3 Influence de la composition de l'alliage

Si l'étude des alliages Al-Mg-Si a pendant un temps été considérée comme équivalente à l'étude de l'alliage binaire Al-(Mg_2Si), on sait à présent que la composition de l'alliage joue un rôle important, en particulier parce que la composition des phases métastables qui se forment n'est pas celle de la phase stable $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$. Les écarts à la stœchiométrie ainsi que la présence d'autres éléments d'addition vont favoriser l'apparition de certaines phases. Les années 90 ont vu la publication de nombreuses études concernant l'identification de nouvelles phases dans le système Al-Mg-Si-(Cu), notamment le travail de Matsuda *et al.* [1995, 1996b, 2002a, 1999].

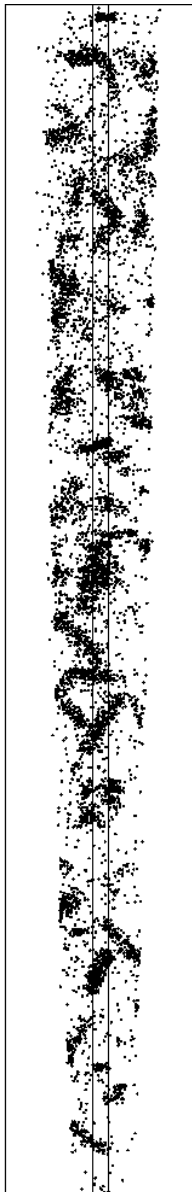
Toute la zoologie des différents précipités métastables possibles selon les alliages étudiés conduit à se poser la question de l'existence d'une seule et unique séquence de précipitation. Il est clair à présent qu'au vu de la littérature publiée sur le sujet il est impossible de définir une telle séquence. Tout au plus peut-on tenter de le faire pour une classe d'alliages. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous tenterons de décrire le comportement des alliages qui s'éloignent du pseudo-binaire Al-(Mg_2Si) par l'addition de cuivre, et par une stœchiométrie différente. Pour ce dernier cas, il est courant dans la littérature de se référer à la stœchiométrie de la phase stable pour caractériser les concentrations relatives en Mg et en Si. Par exemple, un alliage dont les compositions nominales (en at%) correspondent à un rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ inférieur à 2 sera conventionnellement considéré comme "à excès de silicium", puisque la phase stable a un rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ égal à 2. Les alliages dont le rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ est égal à 2 sont dit "stœchiométriques".

1.3.1 Effet de la présence de cuivre

Le cuivre est d'une manière générale toujours présent, au moins en tant qu'impureté, dans les alliages d'aluminium industriels de la série 6xxx. Les études de la précipitation dans le système Al-Mg-Si-(Cu) ont longtemps considéré que le cuivre ne changeait pas la séquence de précipitation s'il était présent dans l'alliage comme élément d'addition secondaire. Il est en général admis que l'effet d'une faible teneur en cuivre ($\leq 0,1\%$) est d'affiner la précipitation et d'augmenter le durcissement après revenu [Chakrabarti et Laughlin, 2004]. Certaines études ont montré que l'influence du cuivre sur la précipitation des phases durcissantes est surtout avérée sur les alliages qui n'ont pas subi de traitement de prérevenu [Janse *et al.*, 2002]. Il semble que le cuivre améliore la cinétique de vieillissement à température ambiante faisant suite à la trempe [Esmaeili et Lloyd, 2004]. Ceci pourrait provenir d'une forte interaction avec les lacunes [Somoza *et al.*, 2002] (cf. paragraphe 1.5).

On sait à présent que les phases apparaissant dans le système quaternaire Al-Mg-Si-Cu comme la phase Q et son précurseur métastable Q' apparaissent également dans les alliages peu chargés en cuivre [Perovic *et al.*, 1999; Matsuda *et al.*, 2002b; Kido *et al.*, 2002] et qu'elles influencent probablement les propriétés mécaniques de l'alliage [Chakrabarti *et al.*, 2002; Chakrabarti et Laughlin, 2004]. L'augmentation de la teneur en cuivre de l'alliage conduit à des modifications importantes de la séquence. Ainsi, il a été montré la disparition de la phase β' au profit de la phase Q' dans un alliage 6061 chargé en cuivre [Epicier *et al.*, 1999].

Outre les modifications sur la séquence de précipitation, le cuivre modifie également la composition chimique des précipités. En effet, on a pu mesurer un rapport $\frac{Cu}{Mg}$ de 0,25 dans les précipités durcissants d'un alliage 6056 [Tanaka et Warner, 2000]. De même, les précipités β' ou Q' ont été mesurés comme s'enrichissant en cuivre en cours de revenu à 300°C dans différents variants d'alliages de la série 6xxx [Massardier et Epicier, 2002]. La présence de cuivre dans les précipités et son influence sur la finesse de la précipitation ont conduit à une interrogation sur la position du cuivre dans les précipités. Des études en MET filtrée en énergie (EFTEM) ont montré une ségrégation de cuivre à l'interface entre la phase Q' et la matrice [Matsuda *et al.*, 2002d,c]. Les auteurs supposent que le cuivre, qui possède le plus petit rayon atomique des quatre éléments en présence, se place à l'interface pour des raisons de relaxation des contraintes de cohérence entre les deux phases. Ceci limiterait la croissance des précipités et conduirait à une dispersion plus fine. Même si cela n'a pas encore été observé, ceci pourrait être le cas des précipités durcissants β'' .



1.3.2 Influence du rapport $\frac{Mg}{Si}$ de l'alliage

Excès de magnésium

Les alliages dits “à excès de magnésium” ont un rapport $\frac{Mg}{Si}$ supérieur à 2. Ces alliages sont peu étudiés. En effet, les études concernant le durcissement structural cherchent en général à obtenir au pic de dureté une microstructure correspondant à une dispersion fine de précipités durcissants β'' . Il semble qu'un excès de Mg ait tendance à favoriser l'apparition de la phase stable au dépend des phases métastables plus intéressantes du point de vue des propriétés mécaniques [Chakrabarti et Laughlin, 2004]. En effet, les phases métastables durcissantes ont une stœchiométrie $\frac{Mg}{Si}$ inférieure à 2. La présence de magnésium en excès aurait tendance à favoriser la phase stable Mg_2Si au dépend des phases de rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur.

Excès de silicium

Les alliages dits “à excès de silicium” ont un rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à 2. C'est le cas de l'alliage 6016. Concernant les premiers stades de précipitation, il semble que l'on puisse considérer que le silicium en excès joue un rôle similaire à celui du cuivre. En effet, les alliages à excès de silicium ont un pic de dureté supérieur aux alliages dits stœchiométriques [Gupta *et al.*, 2001a]. Un excès de silicium augmente également le durcissement par maturation à l'ambiante. Il semble cependant que, dans ce cas, le silicium n'influe pas sur la cinétique, mais uniquement sur la dureté de départ [Hirth *et al.*, 2001].

Comme dans le cas de la présence de cuivre, la composition des précipités durcissants est également affectée par un excès de silicium. La stœchiométrie $\frac{Mg}{Si}$ de la phase β' a été mesurée autour de 1,6 pour un alliage stœchiométrique et entre 1,1 et 1,4 pour des alliages à excès de silicium [Massardier et Epicier, 2002]. De même pour les précipités β'' , des études en sonde atomique ont proposé un rapport $\frac{Mg}{Si}$ se situant autour de 1,7 pour des alliages stœchiométriques [Bigot, 1998] alors que d'autres études sur des alliages à excès de silicium montrent que ce rapport se rapproche de 1 [Edwards *et al.*, 1996; Murayama *et al.*, 2001]. Ceci a également été observé par EDS [Maruyama *et al.*, 1997]. D'une manière générale, on peut dire qu'un excès de silicium favorise les phases à rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à 2, autrement dit, les phases métastables, au dépend de la phase stable. En revanche, on montre que le pic de dureté est moins stable et qu'un adoucissement apparaît plus rapidement. Ceci est dû à une déstabilisation plus rapide de la phase β'' et à l'apparition de précipités de silicium [Hirth *et al.*, 2001].

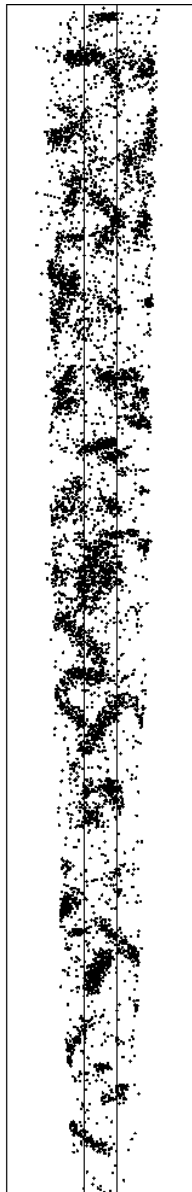
La séquence de précipitation est également modifiée par un excès de silicium. La phase quaternaire Q et son précurseur Q' sont présents [Massardier et Epicier, 2002] dans les alliages à excès de Si contenant également du cuivre, mais plus étonnant encore, une phase de structure identique à Q' est également présente dans les alliages sans cuivre [Matsuda *et al.*, 1996a]. La profusion de phases plus ou moins semblables ou même ne variant que par leur composition et apparaissant à la place qu'occupait β' dans la séquence ternaire ont conduit Epicier *et al.* [1999] à redéfinir une nomenclature basée sur β' : β'_0 , β'_I et β'_{II} . Dans cette terminologie, β'_I est la phase β' de la séquence ternaire. Ces phases sont définies par Epicier *et al.* [1999] grâce à leur structure cristallographique, leur composition étant susceptible de varier [Massardier et Epicier, 2002]. β'_0 , β'_I et β'_{II} sont trois phases hexagonales dont l'axe c est cohérent avec une direction [001] de la matrice d'aluminium, et dont les structures dans le plan hexagonal présentent des parentés. Selon la composition de l'alliage, une ou plusieurs de ces phases vont apparaître préférentiellement. Des scénarios de transition entre l'une ou l'autre de ces phases ont été étudiés par Cayron [2000] et Cayron et Buffat [2000].

1.4 Maturation à l'ambiante et prévenu

Après un traitement de mise en solution et une trempe, l'alliage contient de nombreuses lacunes en sursaturation. La sursaturation de lacunes est suffisante pour que les coefficients de diffusion des solutés (cf. Tab. 1.1) permettent de former des amas d'atomes qui conduisent à un durcissement de l'alliage [Birol, 2005a,b]. La nature chimique de ces amas a été étudiée en sonde atomique et ils semblent apparaître dès la trempe sous la forme d'homo-amas de Mg [Murayama *et al.*, 1998; Murayama et Hono, 1999], d'homo-amas de Si [Edwards *et al.*, 1998] ou d'hétéro-amas contenant du cuivre [Vaumousse *et al.*, 2002; Vaumousse, 2003] selon les cas.

Les réactions de formation d'amas ont lieu dès les premières heures de la maturation, comme indiqué par des mesures de résistivité électrique [Esmaili *et al.*, 2005; Birol, 2005b] ou l'évolution de la dureté en cours de maturation [Birol, 2005b].

Dans certains cas, la maturation à l'ambiante retarde l'arrivée du pic de dureté durant le revenu [Marioara *et al.*, 2003]. Ce comportement a été expliqué dans la littérature par des modèles de revenus bi-paliers [Pashley *et al.*, 1966, 1967; Bigot, 1998]. L'idée est que, quelque soit le temps de maintien à température ambiante, les amas formés ne pourront être stables à la température de revenu. Autrement dit, leur croissance à température ambiante ne leur permettra pas d'atteindre le rayon critique de la relation 1.8 à la température de revenu (étant donnée la sursaturation résiduelle de la matrice en solutés). Ils



vont donc se dissoudre. Les précipités durcissants vont, quant à eux, germer à partir d'une solution solide moins sursaturée, et vont donc produire une dispersion plus grossière.

Des traitements de prérevenu sont connus industriellement pour accélérer la cinétique de durcissement au revenu. Il s'agit de traitements thermiques à température en général inférieure à 100°C pendant quelques minutes ou quelques heures. Ceci s'interprète souvent par une stabilisation des amas formés, qui vont ainsi servir de sites de germination préférentielle pour les précipités durcissants [Pashley *et al.*, 1966, 1967; Bigot, 1998]. Ceci explique l'amélioration des propriétés mécaniques après revenu [Miao et Laughlin, 1999]. Cependant, l'alliage prérevenu est plus doux que l'alliage mûri une semaine à l'ambiante [Birol, 2005a; Vaumousse, 2003]. Ceci est incohérent avec un développement plus important durant le prérevenu d'amas du même type que ceux formés pendant la maturation à l'ambiante.

Les récentes études évoquées à la section 1.2.1 concernant les différents types d'amas (amas homo-atomiques ou hétéro-atomiques) ont montré que l'on ne pouvait pas parler d'un seul type d'amas d'atomes. Certains de ces amas semblent avoir une influence sur les propriétés mécaniques, et d'autres pas. Des amas formés pendant la trempe ont été observés en sonde atomique [Murayama et Hono, 1999; Edwards *et al.*, 1998; Vaumousse *et al.*, 2002] mais leur nature semble évoluer avec le temps de maintien à l'ambiante et pendant le prérevenu. Une récente étude basée sur des interprétations de données de résistivité électrique propose l'existence de deux populations distinctes d'amas, l'une formée durant la trempe, et l'autre durant une maturation à l'ambiante et un prérevenu [Esmaili et Lloyd, 2004].

Une étude systématique de la formation de ces types d'amas, et de leur contribution à la dureté de l'alliage manque encore. L'influence des lacunes sur leur séquence de formation est notamment mal comprise. Une véritable compréhension de la nature et des mécanismes de formation des amas de solutés permettra de comprendre l'effet d'une maturation à l'ambiante et d'optimiser le prérevenu.

1.5 Interactions entre les solutés et les lacunes de trempe et autres défauts

Il y a près de sept ordres de grandeurs entre la concentration de lacunes d'équilibre à la température de mise en solution (530°C) et la concentration de lacunes d'équilibre à température ambiante. Cela signifie que la quantité de lacunes piégées par la trempe est

	1 semaine à 20°C ($C_V^{20^\circ C}$)	1 semaine à 20°C ($C_V^{530^\circ C}$)
Mg	0,133	608,9
Si	0,233	1062,8
Cu	0,015	67,2

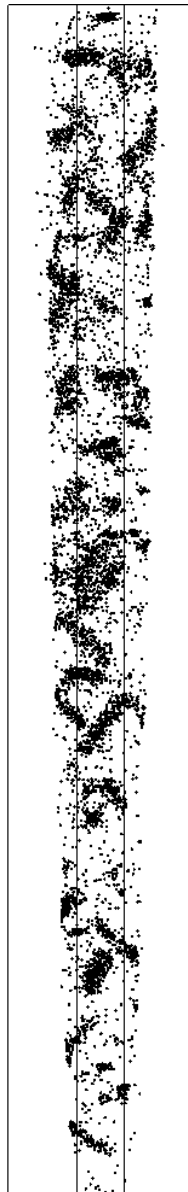
TAB. 1.1 – Longueurs de diffusion $\sqrt{6Dt}$ (en nm) des solutés durant une semaine à 20°C à la concentration de lacunes d'équilibre et à la sursaturation maximale due aux lacunes de trempe. Les coefficients de diffusion proviennent de [Du et al., 2003].

gigantesque. Le tableau 1.1 donne les longueurs de diffusion des différents solutés présents dans l'alliage durant une semaine à 20°C suivant que la concentration de lacunes soit celle d'équilibre, ou bien que l'on ait conservé toutes les lacunes provenant de la mise en solution (les éventuelles corrélations entre lacunes et solutés ne sont pas prises en compte). Les coefficients de diffusion proviennent d'une étude critique publiée récemment des coefficients expérimentaux de la littérature [Du et al., 2003]. Ce tableau montre que sans lacunes en sursaturation, les solutés n'ont aucune chance de se rencontrer et de former des amas. En revanche, la présence de lacunes en sursaturation peut permettre leur agglomération.

Cependant, les lacunes de trempe devraient rapidement s'éliminer. Pourtant, la maturation à l'ambiante des alliages Al-Mg-Si-(Cu) continue jusqu'à plusieurs jours [Birol, 2005a,b] et même plusieurs mois (expérience de production industrielle). Il est donc probable que l'élimination de ces lacunes est ralentie par un piégeage par les solutés [Soisson et Martin, 2000]. Or, une interaction entre solutés et lacunes durant la trempe pendant les tout premiers instants suivant la trempe dans les alliages d'aluminium a déjà été montrée concernant les atomes de Mg [Panseri et al., 1958], les atomes de Si [Ozawa et Kimura, 1970, 1971] et les atomes de Cu [Somoza et al., 2002; Biasini et al., 2001].

Dans ces conditions, il est intéressant d'étudier comment des complexes lacunes-solutés peuvent contribuer au vieillissement de l'alliage. Concernant la formation d'amas de solutés durcissant l'alliage, on montre que ces amas ont peu de chance de survivre si les atomes de solutés qui les composent n'ont pas une forte interaction avec les lacunes [Nie et al., 2002]. Selon Nie et al., ceci provient du fait que l'élimination des lacunes va avoir lieu avant le temps d'incubation nécessaire à leur croissance. Dans le cas d'un fort lien solutés-lacunes, les amas vont maintenir autour d'eux une concentration de lacunes nécessaire à leur croissance.

Dans les alliages de la série 2xxx, la formation de complexes lacunes-Cu [Somoza et al., 2002; Somoza et Dupasquier, 2003] et lacunes-Cu-Mg [Nagai et al., 2001; Biasini et al., 2001] a été montrée expérimentalement par annihilation de positrons et simulée



1.5. INTERACTIONS ENTRE LES SOLUTÉS ET LES LACUNES

en Monte-Carlo [Hirosawa *et al.*, 2000]. Ces études montrent l'importance de certaines combinaisons (en particulier Cu et Mg) de solutés sur la densité de ces complexes solutés-lacunes. L'effet de ces complexes sur le durcissement des alliages 2xxx a également été étudié [Ringer *et al.*, 1997].

Un autre effet de l'interaction entre les lacunes et les solutés est la formation de paires lacunes-solutés, ou de complexes lacunes-solutés, dont la diffusivité est importante. Ces complexes vont diffuser vers les puits de lacunes, comme les dislocations ou les joints de grains. Ces flux couplés de lacunes et de solutés et leur influence sur la ségrégation aux puits a déjà été mise en évidence et modélisée [Anthony et Hanneman, 1968; Hanneman et Anthony, 1969; Anthony, 1969, 1970]. Il a déjà été proposé que la ségrégation du Mg et du Cu sur les dislocations provoque un durcissement des alliages Al-Cu-Mg aux premiers temps du vieillissement qui s'apparente à l'effet Portevin-Le Chatelier [Nagai *et al.*, 2001].

Si la ségrégation des solutés aux dislocations n'a, à notre connaissance, pas encore été prouvée expérimentalement dans des alliages d'aluminium contenant l'un de nos 3 éléments d'addition principaux, la ségrégation de solutés aux joints de grains est, quant à elle, bien établie, notamment par Anthony et Hanneman [1968]. Les ségrégations en cuivre et en magnésium ont en particulier été simulées [Liu et Adams, 1998; Liu *et al.*, 1998]. Des modèles de la ségrégation induite par la diffusion de complexes solutés-lacunes ont été développés et confrontés à l'expérience [de Hass et De Hosson, 2001].

Un troisième effet possible de l'interaction lacunes-solutés sur le vieillissement de l'alliage est la précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations. Il est relativement bien établi que, lorsqu'on trempe de l'aluminium, les lacunes en sursaturation forment des amas durant la trempe et que ces amas se condensent sous forme de boucles de dislocation [Szeles *et al.*, 1985]. Ces boucles sont observées dans des alliages contenant du magnésium et du cuivre [Ringer *et al.*, 1997] et dans les alliages contenant du silicium, elles servent de sites de germination préférentielle pour les précipités [Ozawa et Kimura, 1970, 1971]. Szeles *et al.* [1985] ont montré que les boucles de dislocation disparaissaient lorsqu'on traitait l'alliage après la trempe à une température supérieure à 100°C. Si cela était le cas dans nos alliages, on pourrait alors expliquer l'influence d'un prérevenu : sans prérevenu, on aurait précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations, alors qu'avec un prérevenu, on aurait une germination homogène bien plus fine. Cette hypothèse est étayée par le fait que des alliages à excès de silicium ont de meilleures propriétés mécaniques après revenu (sans prérevenu préalable) lorsqu'ils sont trempés dans l'eau bouillante que lorsqu'ils sont trempés dans l'eau froide [Gupta et Lloyd, 2002]. Cela pourrait être lié à la formation ou l'absence de formation de boucles de dislocations.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

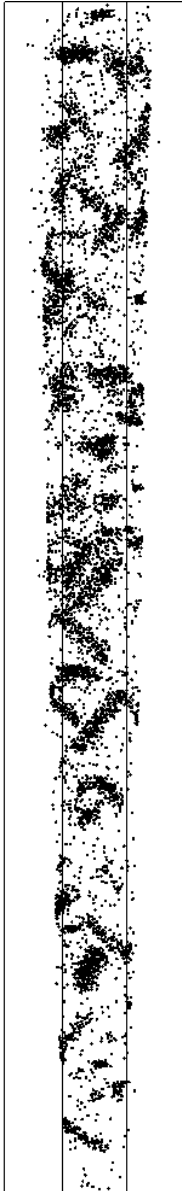
2.1 La sonde atomique

Notre outil principal durant cette étude a été la sonde atomique tomographique. La technique de la sonde atomique est intimement liée à celle de la microscopie ionique et on retrouve en général les deux techniques sur chaque instrument. Nos expériences ont pu être menées sur les différentes sondes atomiques du GPM de Rouen dédiées à la métallurgie physique (TAP, ECOTAP), mais aussi sur les deux instruments destinés au développement de nouvelles techniques d'instrumentations. Les instruments ont été utilisés dans différentes configurations, et avec différents systèmes de détection. La combinaison des points forts de chaque configuration a permis la mise en évidence de certains problèmes de détection (cf. section 4.2.2).

2.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de sonde atomique ont été préparés par une méthode électrochimique standard. Les tôles ont d'abord été découpées mécaniquement sous la forme de bâtonnets de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ de section¹, puis les bâtonnets ont été amincis de manière électrochimique à température ambiante dans un électrolyte composé à 25% d'acide perchlorique (à 70%) et à 75% d'acide acétique jusqu'à l'obtention d'un col que l'on a continué à attaquer avec un électrolyte moins concentré en acide perchlorique (entre 2 et 10%) jusqu'à sa rupture. La finesse de la pointe ainsi formée a été le plus souvent possible vérifiée sur le microscope électronique en transmission JEOL 100C du GPM avant l'introduction dans l'instrument.

1. On a pris soin d'éviter le centre de la tôle et de s'éloigner de la surface.



2.1.2 Microscopie ionique (FIM)

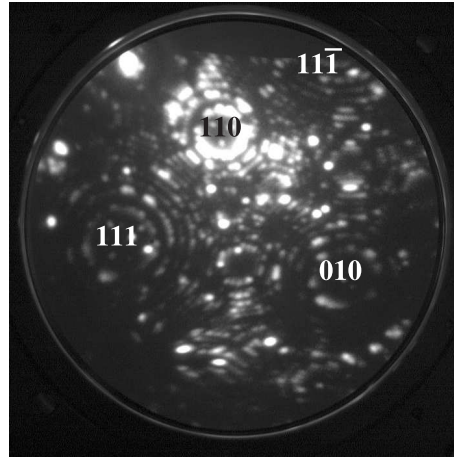
La microscopie ionique, ou “Field Ion Microscopy”, inventée il y a plus de 50 ans par Müller [1951], a donné lieu à la première observation à l’échelle atomique de la surface d’un métal. Le principe de cette technique est d’appliquer un champ électrique intense à la surface d’un matériau. Pour réaliser cela, on prépare l’échantillon sous forme d’une pointe extrêmement fine, que l’on peut caractériser par le rayon de courbure de son extrémité (entre 20 et 100 nm). Si on applique sur cet échantillon un potentiel électrique V de plusieurs kV, il en résultera un champ électrique :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.1)$$

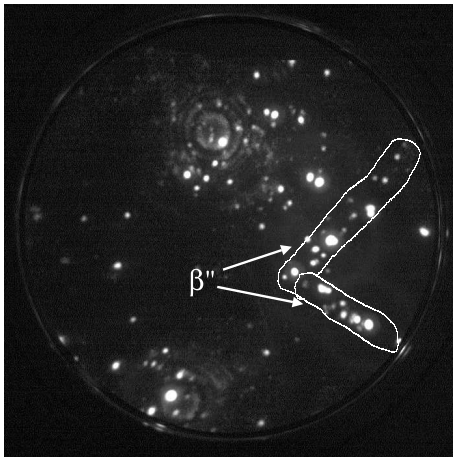
où β est un facteur géométrique qui caractérise la forme du conducteur (dans le cas d’une sphère, β vaut 1, dans le cas d’une pointe, β est égal à quelques unités). La valeur du champ électrique à l’extrémité de la pointe est alors voisine de 50 V/nm. L’échantillon est placé dans une enceinte à ultravide dans laquelle la pression résiduelle se situe autour de 10^{-10} torr. Il est de plus refroidi à une température comprise entre 20 et 80K. Une faible pression (10^{-5} torr) de gaz “image” (He, Ne, Ar le plus souvent) est introduite dans l’enceinte. Lors de leur passage aux alentours de la surface de l’échantillon et sous l’effet du champ électrique, les atomes de gaz peuvent alors subir une ionisation par effet de champ : ils vont alors perdre un électron au profit de l’échantillon conducteur et l’ion ainsi formé va être accéléré par le champ électrique jusqu’au détecteur. Celui-ci est constitué de galettes de micro-canaux, dispositif créant une gerbe d’électrons lors d’un impact avec un ion. Cette gerbe d’électrons est alors projetée sur un écran phosphorescent.

On obtient à l’écran une projection de la surface de la pointe. Plus précisément, les points les plus intenses correspondent aux endroits de la surface où le champ électrique est le plus intense, c’est-à-dire aux rugosités à l’échelle atomique. Ceci peut se comprendre au vu de l’équation 2.1. En effet, les rugosités de la pointe donnent lieu à un rayon de courbure localement très faible, et donc à un champ électrique très élevé. Dans le cas d’un échantillon cristallin, les points brillants sont donc les décrochements à l’échelle atomique qui correspondent à des terrasses, interceptions des empilements atomiques du réseau cristallin et de la surface quasi-hémisphérique de la pointe. Dans le cas idéal, chaque point d’une image ionique est un atome. La figure 2.1(a) montre le contraste typique d’une image ionique d’un échantillon d’Al-Mg-Si. On observe bien le contraste de cercles concentriques dû aux terrasses atomiques. Grâce aux symétries, les pôles cristallographiques peuvent le plus souvent être indexés. En revanche, on observe ici de nombreux points isolés plus brillants que les points environnants. Il s’agit probablement d’atomes de solutés (Si) en rétention à la surface de la pointe, ce qui provoque localement un rayon de courbure très faible et rend la qualité des images ioniques sur ces alliages assez médiocre

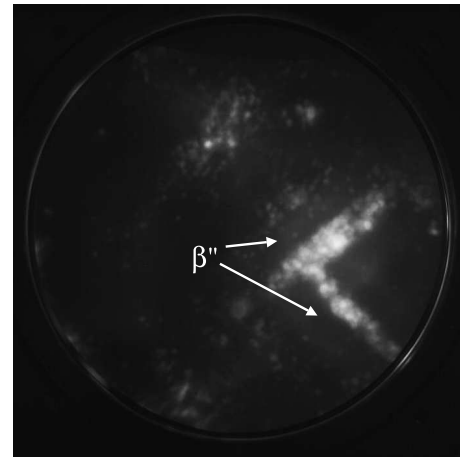
en comparaison avec d'autres alliages sans Si. Les figures 2.1(b) et 2.1(c) montrent des images ioniques d'un même alliage, mais avec deux précipités de type β'' interceptés par la surface au niveau du pôle cristallographique correspondant à la direction $[010]$.



(a) La résolution est atomique malgré un contraste médiocre dû aux atomes de Si en rétention à la surface.



(b) Deux aiguilles de β'' perpendiculaires avec un fort contraste de phase.



(c) Image obtenue en calculant la moyenne des contrastes sur une séquence d'images. La matrice est floue, mais les précipités ressortent plus nettement.

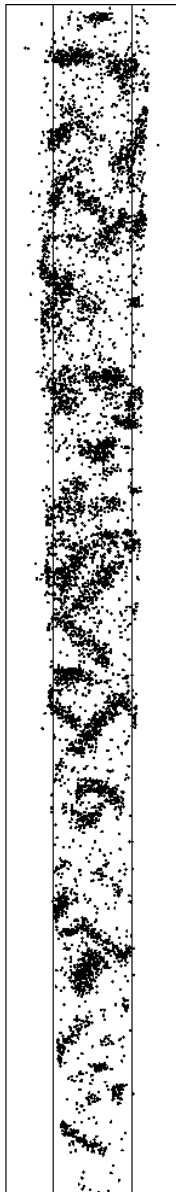


FIG. 2.1 – Exemple d'images ioniques obtenues sur des Al-Mg-Si. Images obtenues en évaporation entre 2 et 5 kV à une température inférieure à 20K et une pression d'hélium de 3.10^{-5} torr.

Le grandissement d'un microscope ionique est donné par le rayon de courbure de l'échantillon et par la distance L entre l'échantillon et l'écran de visualisation par l'intermédiaire de la position du point de projection (cf. Fig. 4.3). La valeur du grandissement s'écrit :

$$\eta = \frac{L}{(1+m)R} \quad (2.2)$$

où m caractérise la position du point de projection. La distance entre l'écran et l'échantillon vaut typiquement 10 cm. Le grandissement est donc de l'ordre de grandeur du million. Il s'agit cependant d'une projection quasi stéréographique de la surface de la pointe, que l'on peut considérer comme semi hémisphérique, sur un écran, et donc l'ajout de barres d'échelle sur des micrographies comme celles de la figure 2.1 n'a pas vraiment de sens.

2.1.3 Sonde atomique tomographique

La microscopie ionique donne donc une cartographie du champ électrique. L'empilement des plans selon les directions cristallographiques donne lieu à des contrastes de cercles concentriques qui sont la trace des pôles cristallographiques. Lorsque l'on observe ces pôles en image ionique, et plus précisément les bords de terrasses atomiques, et que l'on augmente progressivement le potentiel appliqué à la pointe, on va observer la disparition des atomes de bords de terrasses les uns après les autres. C'est ce qu'on appelle l'évaporation par effet de champ. En effet, de même que les atomes de gaz image ont une probabilité importante de s'ioniser à proximité de la surface de l'échantillon, les atomes de la surface de l'échantillon peuvent eux-aussi perdre un électron au profit du reste du matériau et être accélérés sous forme d'ions par le champ électrique [Miller *et al.*, 1996].

Les atomes ayant la plus grande probabilité de s'évaporer sont les atomes les plus brillants sur les images ioniques, c'est-à-dire les atomes soumis au plus fort champ électrique, autrement dit, les atomes situés en bord de terrasses. Par ailleurs, seuls les atomes de surface ont une probabilité non nulle de s'évaporer étant donné que le champ électrique ne pénètre pas à l'intérieur d'un matériau conducteur. Ainsi, si l'on augmente le potentiel appliqué, les pôles cristallographiques se "détricotent" progressivement, et l'on évapore peu à peu l'échantillon. La figure 2.1(b) a été obtenue après la figure 2.1(a) en laissant s'évaporer plusieurs nm de matière jusqu'à l'interception des objets recherchés. La figure 2.1(c) a quant à elle été obtenue en intégrant plusieurs images capturées pendant l'évaporation complète des deux précipités visibles sur la figure 2.1(b). Cette méthode permet de faire ressortir plus nettement les contours des précipités, mais rend floue l'image de la matrice.

La spectrométrie de masse à temps de vol

Afin de ne pas “perdre” les atomes évaporés, on peut les identifier au moyen de la détermination de leur masse. C’est le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol. Les atomes sont évaporés par des impulsions électriques plutôt que par un potentiel continu, le tout sous un vide très poussé, le gaz image ayant été évacué. Chaque impulsion déclenche des compteurs de temps. L’arrivée d’un ion sur le détecteur déclenche l’arrêt des compteurs de temps.

L’énergie cinétique de l’ion à l’arrivée sur le détecteur est égale à sa charge multipliée par la différence de potentiel entre l’échantillon et le détecteur. Soit :

$$\frac{1}{2}mv^2 = neV \quad (2.3)$$

où m est la masse de l’ion détecté, n son état de charge, et e la charge élémentaire. V est le potentiel appliqué à la pointe au moment de l’évaporation de l’ion. Si on place le détecteur à une distance L , on peut déterminer le rapport masse sur charge de chaque ion détecté en fonction de son temps de vol t_v par la relation suivante :

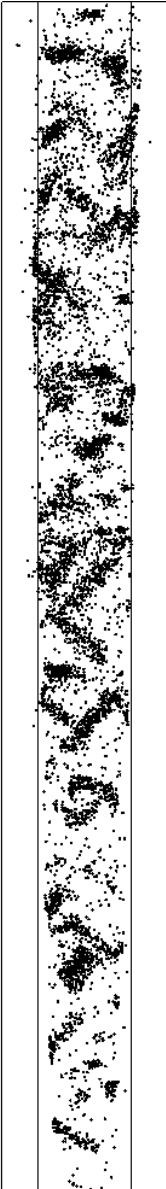
$$\frac{m}{n} = \frac{2eVt_v^2}{L^2} \quad (2.4)$$

Tous les ions détectés peuvent être représentés sur un même spectre de masse. Un exemple d’un tel spectre de masse est montré sur la figure 3.1 page 46. On a ainsi un outil de caractérisation de la composition chimique extrêmement précis. On peut représenter la composition obtenue en fonction de la profondeur évaporée. C’est le principe de la sonde atomique 1D.

Tomographie

A la sonde atomique 1D, on peut adjoindre un détecteur 2D sensible en position (cf. Fig. 2.2). Celui-ci donne la position de l’impact de l’ion grâce à laquelle on peut remonter à sa position à la surface de l’échantillon par une projection inverse. La troisième dimension, celle de la profondeur analysée, se déduit du nombre d’atomes détectés, du volume atomique du matériau et du rendement de détection du détecteur. La méthode sera évoquée de nouveau au paragraphe 4.3. Le lecteur souhaitant plus de détails pourra se référer à [Deconihout, 1993; Bas *et al.*, 1995].

Grâce au détecteur sensible en position, on peut reconstruire en 3D le volume évaporé avec une résolution spatiale excellente, en particulier dans la direction d’analyse



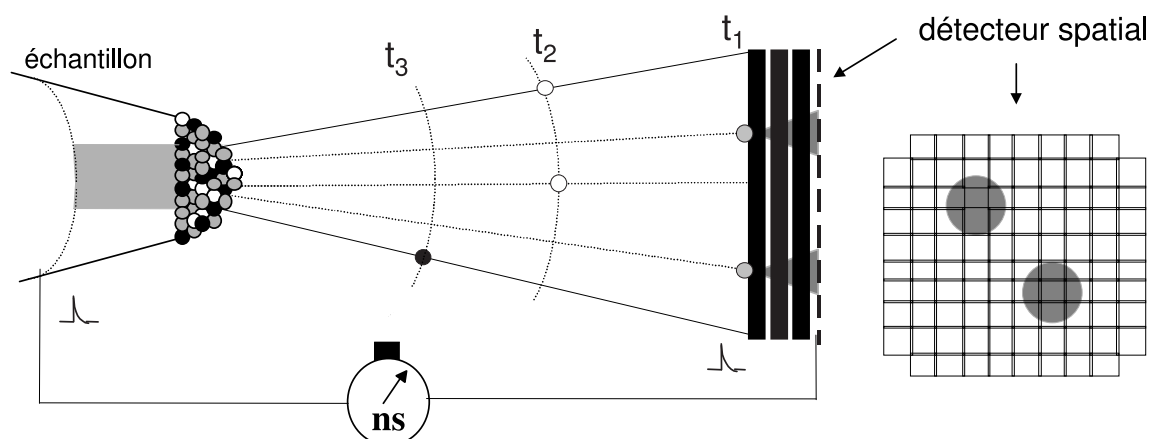


FIG. 2.2 – Sonde atomique tomographique : principe.

pour laquelle on atteint la résolution ultime permettant la séparation des plans atomiques. Une des caractéristiques fondamentales des détecteurs utilisés sur une sonde atomique tomographique doit être leur capacité à séparer des coups multiples. En effet, lorsqu'on applique une impulsion d'évaporation, plusieurs atomes se retrouvent soumis à un champ électrique très élevé. Les micrographies ioniques, qui sont une image du champ électrique, le montrent : les atomes d'une même terrasse possèdent le même contraste brillant et sont donc soumis à des champs électriques très proches. Ainsi, lors d'une impulsion d'évaporation, plusieurs atomes sont susceptibles de s'évaporer. Le détecteur doit donc être capable de déterminer pour chacun d'eux sa masse et sa position. Par exemple, si un détecteur ne peut pas détecter deux atomes de même masse arrivant simultanément, la sonde atomique tomographique aura tendance à sous-estimer les concentrations des éléments majoritaires (le solvant dans une solution solide). Les pouvoirs séparateurs spatiaux et temporels des systèmes de détection des sondes atomiques tomographiques sont donc des points clés garantissant la quantitativité des mesures.

Au GPM de Rouen, nous avons utilisé les deux sondes atomiques tomographiques non réservées aux expériences d'instrumentation, le TAP [Deconihout, 1993] et l'ECOTAP [Renaud, 2001; Bemont, 2003]. Ces deux détecteurs ont des fonctionnements différents qui conduisent à des biais différents. Ces biais sont à présent connus et maîtrisés dans la plupart des cas. Dans certains cas cependant, ces détecteurs sont mis en échec par des propriétés intrinsèques du matériau analysé (cf. paragraphe 4.2.2). Cet effet est d'autant plus subtil qu'il n'est pas directement visible sur les résultats et nécessite une observation plus en profondeur. Pour résoudre ces biais, le laboratoire a développé un nouveau type de détecteur qui utilise des lignes à retard : l'"advanced delay line detector" ou aDL [Da Costa *et al.*, 2005].

Le principe de ce type de détecteur est d'utiliser deux bobinages croisés de fils de cuivre. Lorsqu'une gerbe d'électrons créée par l'impact d'un ion sur les galettes touche les bobinages, un signal électrique va se propager dans chaque fil. L'enregistrement des signaux à chaque extrémité des fils permet de mesurer les différences de temps de propagation entre le haut et le bas et entre la gauche et la droite, et d'en déduire la position de l'impact. C'est sur ce principe que reposent les détecteurs DLD standards. L'aDLD est basé sur une méthode extrêmement performante de déconvolution des signaux venant des fils permettant d'attribuer des coordonnées et un temps de vol à tous les ions arrivés lors d'un même impact.

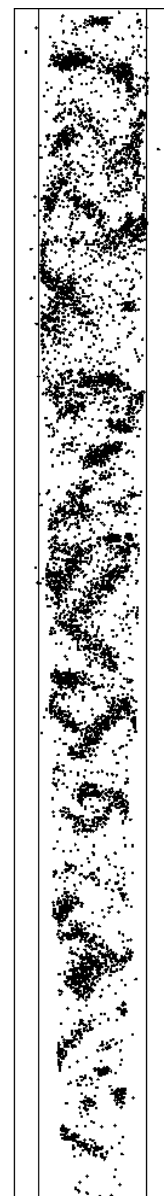
Ce détecteur possède un pouvoir séparateur temporel et spatial excellent qui doit permettre de contourner les problèmes de détection abordés au chapitre 4.2.2. Sa mise en place sur les instruments ouverts aux utilisateurs a malheureusement pris du retard, et seules quelques analyses ont pu être réalisées en fin de thèse. Ce détecteur ouvre néanmoins la porte vers des résultats que ce travail de thèse n'aura pas pu donner.

2.2 Microscopie électronique en transmission

Les observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur le JEOL 2000 FX du GPM de Rouen. De plus, dans le cadre du CPR "Précipitation", nous avons pu avoir accès au microscope JEOL 2010 du GEMPPM de l'INSA de Lyon. Les observations de microscopie à haute résolution (HRTEM) ont été effectuées par T. Epicier du GEMPPM.

2.2.1 Préparation des échantillons

La préparation de lames minces a été réalisée à partir de rondelles de 3 mm de diamètre polies mécaniquement au papier abrasif 1200 jusqu'à une épaisseur de 100 μm . Les échantillons subissent ensuite un polissage électrolytique à -40°C réalisé au moyen d'un amincisseur double-jet TENUPOLE de Struers. La solution utilisée pour ce polissage contient 1/3 d'acide nitrique pour 2/3 de méthanol. Lors du polissage, le courant est réglé à 30 mA. Certains échantillons ont ensuite subi pendant quelques minutes un amincissement ionique par un bombardement d'ions argon de 2,5 kV d'énergie, sous une incidence de 5° . L'amincissement ionique a été utilisé pour supprimer la fine couche d'oxyde parfois présente à la surface des lames minces après le polissage électrolytique, ainsi que pour réduire l'épaisseur des bords d'échantillon en vue d'une observation en microscopie électronique haute résolution.



2.2.2 Principe

Le principe du fonctionnement d'un MET peut être détaillé comme suit. Un faisceau parallèle monoénergétique d'électrons est créé par un canon à électrons en amont de l'échantillon. A la sortie des lentilles condenseurs, le faisceau parallèle d'électrons est projeté sur l'échantillon. Les informations pouvant être obtenues en MET découlent de l'interaction des électrons avec le matériau étudié. On distingue deux types d'interaction :

- les interactions élastiques, qui ont lieu sans perte d'énergie des électrons incidents.
- les interactions inélastiques, qui mettent en jeu un transfert d'énergie du rayonnement électronique incident vers le matériau.

La théorie de la diffraction ne concerne que les électrons élastiques. Le terme "diffraction" traduit la déviation dans des directions discrètes de la direction de propagation du rayonnement lors de la traversé de l'échantillon. La diffraction dont il est question en MET est la diffraction de Fraunhofer (ou diffraction à l'infini), la source et le plan d'observation étant rejetés à l'infini au moyen de lentilles magnétiques. Dans le cas des interactions inélastiques, une partie de l'énergie du rayonnement incident est transmise à l'échantillon sous la forme d'excitations particulières. En se basant sur ce constat, des méthodes analytiques d'étude des matériaux ont été développées. Les interactions inélastiques des électrons incidents avec le matériau produisent différents rayonnements : électrons transmis inélastiques, rayons X, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, cathodoluminescence. Notons qu'une partie des électrons incidents est absorbée, ce qui induit un courant d'échantillon. L'utilisation de deux des rayonnements produits par les interactions inélastiques a permis de développer des techniques analytiques :

- la spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) et la cartographie des images filtrées en énergie, qui reposent sur l'étude des électrons inélastiques.
- La microanalyse X (EDX), qui repose sur l'étude du rayonnement X produit par la désexcitation des électrons des atomes de l'échantillon.

Le principe des observations en MET repose le plus souvent sur l'utilisation du diagramme de diffraction de l'échantillon. L'échantillon est orienté de façon à ce que le diagramme de diffraction soit une coupe du réseau réciproque de diffraction limitée à la première zone de Laue (plan du réseau réciproque contenant l'origine). A partir de ce diagramme, il est possible de réaliser deux types d'image (Figure 2.3) :

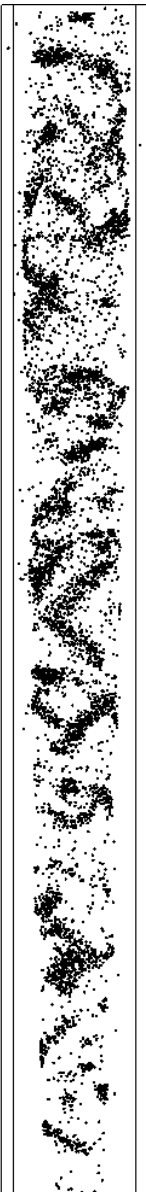
- une image de contraste, réalisée en sélectionnant une seule réflexion avec le diaphragme objectif. Ce mode d'observation correspond à la microscopie conventionnelle (contraste de diffraction).

- une image de phase, obtenue en sélectionnant un ensemble de faisceaux diffractés autour du faisceau transmis parfaitement aligné avec l'axe optique. L'image ainsi réalisée est une image d'interférence reconstruite à partir de tous les faisceaux sélectionnés. Elle équivaut à une projection de la structure le long de l'axe optique. Ce mode d'observation correspond à la microscopie à haute résolution (contraste de phase).

Nous avons principalement travaillé en microscopie conventionnelle. La sélection du faisceau transmis permet de réaliser une image en champ clair. Dans ce cas, le contraste observé est dû à l'exclusion des réflexions de Bragg lors de la formation de l'image. Ce type d'image permet de différencier les zones qui diffractent beaucoup de celles qui diffractent moins et donne une vue contrastée de l'ensemble de la zone observée. Afin d'éviter que l'ensemble de la zone imagée apparaisse en contraste sombre, il est préférable de ne pas se placer exactement en conditions de Laue-symétriques (i.e. l'axe de zone coïncide avec l'axe de propagation du faisceau incident).

La sélection d'un faisceau diffracté permet de réaliser une image dite de champ sombre. Dans une telle image, seules sont illuminées les régions qui diffractent dans la direction du faisceau sélectionné.

Afin d'observer les précipités présents dans nos alliages, la direction d'observation la plus adaptée est la direction [001] de l'aluminium. Un tiers des aiguilles β'' sont alors parallèles à la direction du faisceau transmis. La figure 2.3 montre une image en champ clair de précipités β'' dans cette direction d'observation. Pour réaliser une image de champ sombre permettant d'observer les aiguilles, on souhaite sélectionner une tache de diffraction qui leur correspond. Sur le cliché de diffraction de la Fig. 2.3, on aperçoit les traînées diffuses correspondant aux β'' . Dans les états les moins avancées, ces traînées ne sont parfois pas suffisamment lumineuses pour qu'on les observe à l'œil nu. Un diaphragme a , le plus souvent, été placé "à l'aveugle" aux environs de la réflexion interdite (110)* de l'aluminium. Ceci nous a permis d'obtenir des clichés de champ sombre comme celui de la figure 2.3, où l'on aperçoit clairement la section des aiguilles parallèles au faisceau transmis. Le diaphragme pouvant contenir plusieurs taches correspondant aux précipités, il nous est arrivé de distinguer des contrastes de colonnes d'atomes (ou plus probablement de groupes d'atomes) au sein des précipités.



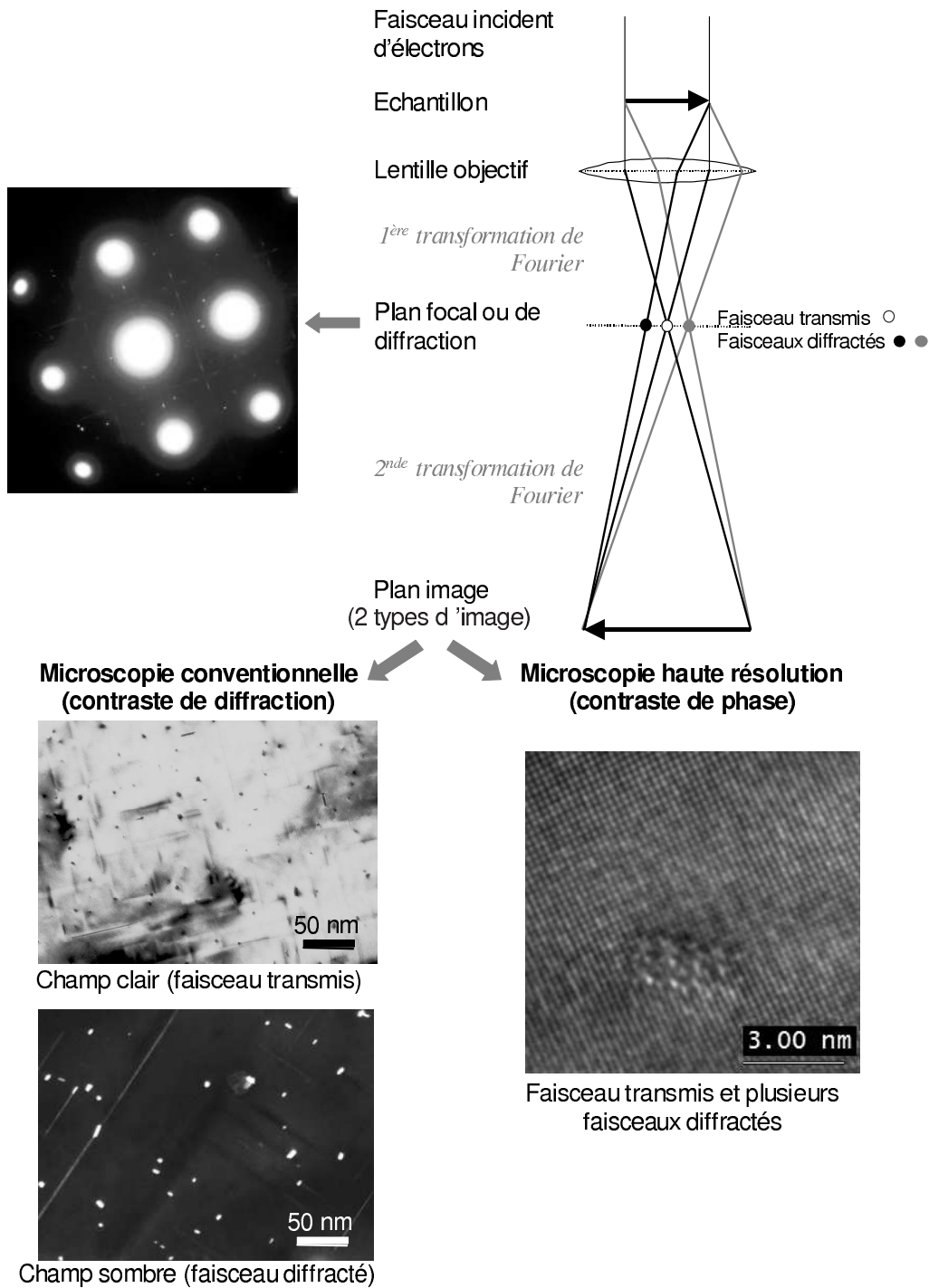


FIG. 2.3 – Principe de l'imagerie en microscopie électronique en transmission (théorie d'Abbe). La sélection de réflexions dans le plan de diffraction permet de réaliser des images en champ clair ou sombre (microscopie conventionnelle) ou des images de haute résolution.

Chapitre 3

Conditions expérimentales des analyses de sonde atomique

3.1 L'évaporation préférentielle – fraction d'impulsion

Indépendamment des problèmes possibles de détection, la quantitativité des mesures de composition en sonde atomique peut être significativement remise en question par des problèmes liés à la technique elle-même. En effet, le phénomène d'évaporation des atomes de la surface de la pointe est complexe et surtout extrêmement sensible aux conditions dans lesquelles l'expérience a été menée. Les différences de champ d'évaporation, par exemple, peuvent conduire à des phénomènes d'évaporation préférentielle en dehors des impulsions des atomes dont le champ d'évaporation est le plus bas. On rappelle que l'échantillon sous forme de pointe est soumis à un potentiel électrique élevé auquel viennent s'ajouter des impulsions électriques d'évaporation. Les impulsions d'évaporation servent à donner le top départ utilisé pour le calcul du temps de vol qui servira à déterminer la masse de l'atome détecté via le rapport masse sur charge. Le rapport entre la tension des impulsions d'évaporation et la tension continue appliquée est appelé fraction d'impulsion.

Dans des conditions normales d'utilisation, la tension totale (continue + impulsionnelle) appliquée à la pointe correspond au champ moyen d'évaporation du matériau à sa surface et la tension continue est au-dessous du champ d'évaporation. Si une espèce chimique a un champ d'évaporation bien inférieur au champ moyen, il y a un risque que la tension continue suffise à évaporer des atomes de cette espèce. Puisqu'ils s'évaporent en dehors des tops départs donnés par les impulsions, ils seront détectés avec des masses apparentes arbitraires et contribueront au bruit de fond.



3.1. L'ÉVAPORATION PRÉFÉRENTIELLE – FRACTION D'IMPULSION

Pour éviter cela, on pourrait être tenté d'augmenter la fraction d'impulsion, c'est-à-dire de baisser la tension continue pour un même potentiel total. Malheureusement, cela ne peut se faire au-delà du raisonnable. En effet, si le potentiel continu est trop bas, des impuretés provenant du vide résiduel de l'instrument, principalement de l'hydrogène, vont venir s'adsorber à la surface de l'échantillon. Or, on peut alors être confronté à une évaporation assistée par l'hydrogène [Stepien et Tsong, 1998]. Cette évaporation assistée pourra paradoxalement conduire à une augmentation de l'évaporation au potentiel continu.

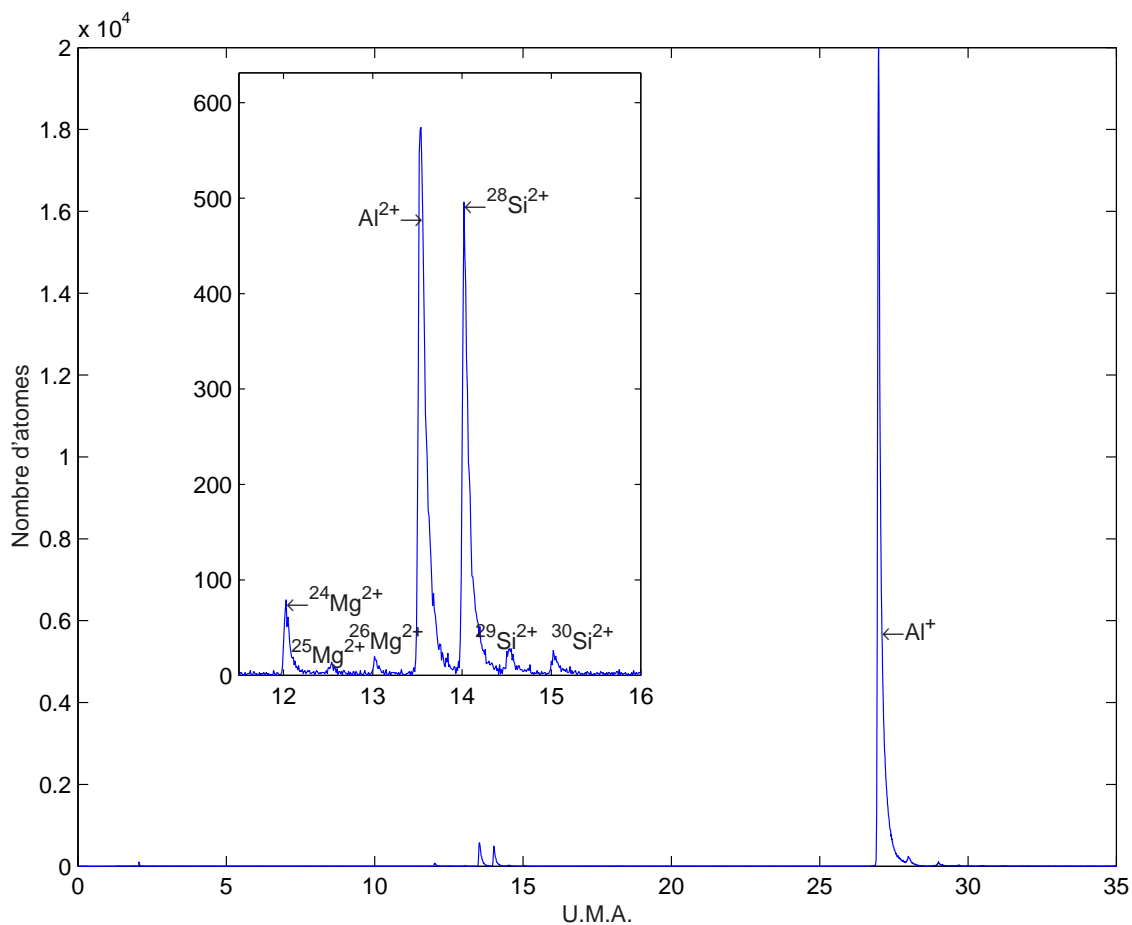


FIG. 3.1 – Spectre de masse typique d'une analyse en TAP (non compensée en énergie) dans des conditions satisfaisantes. Les pics de masse correspondant aux différents éléments sont suffisamment séparés. Pour le magnésium et le silicium, on peut distinguer les trois isotopes séparés d'une demie unité de masse atomique.

De plus, ces impuretés adsorbées vont être également détectées sur le spectre de masse et vont donner naissance à des pics parasites correspondant à des composés tel que H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H_2O^+ , H_3O^+ ... Par ailleurs, l'hydrogène réagit très bien avec l'aluminium et produit des hydrures d'aluminium qui donneront lieu à la détection de AlH^+ , AlH_2^+ ,

AlH^{2+} , AlH_2^{2+} ... Ceci ne poserait pas de problème si les hydrures chargés deux fois (14, 14.5 U.M.A.) ne se superposaient pas sur les spectres de masses aux ions silicium chargés deux fois (14, 14.5 et 15 U.M.A. selon l'isotope). Un spectre de masse obtenu dans des conditions satisfaisantes est présenté sur la figure 3.1 afin de situer les éléments les uns par rapport aux autres. La présence d'hydrures d'aluminium en trop grande quantité conduit à une surestimation très importante du silicium.

3.2 Les hydrures d'aluminium

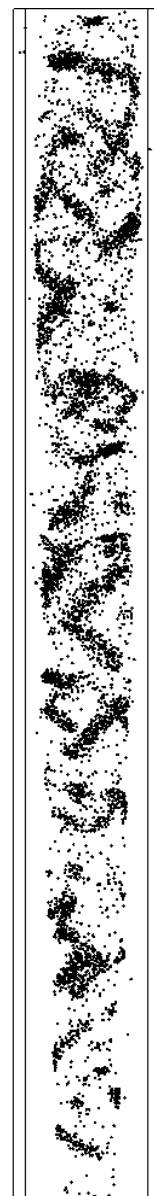
3.2.1 Mise en évidence

La formation d'hydrures d'aluminium est un biais connu des études d'alliages d'aluminium en sonde atomique [Nishikawa *et al.*, 1983; Danoix *et al.*, 2001]. La plupart du temps cependant, le problème est ignoré pour différentes raisons. Dans une majorité de cas, les intervalles de masses concernés ne contiennent pas d'autres espèces à analyser¹. Dans ce cas, les hydrures peuvent être comptés comme des atomes d'aluminium. En ce qui concerne les Al-Mg-Si, il a été vérifié sous certaines conditions que les hydrures AlH_x n'étaient détectés que sous leur forme une fois chargés AlH_x^+ , ceci permettant la détection sans biais du silicium qui s'évapore, dans les conditions considérées, sous forme d'ions deux fois chargés à 14, 14.5 et 15 U.M.A. [Danoix *et al.*, 2001].

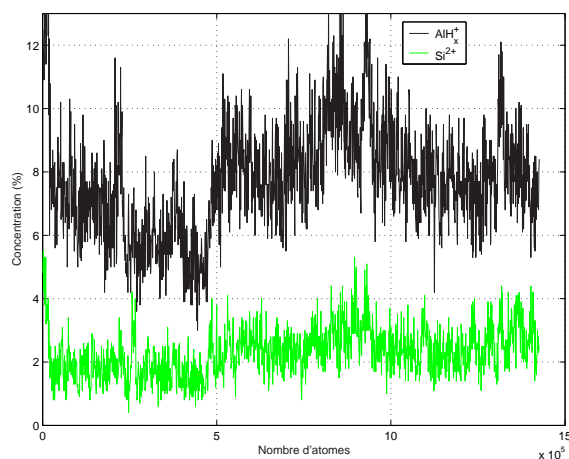
Sur certaines de nos analyses, toutefois, ces conditions ne sont visiblement pas respectées (cf. Fig. 3.2(a)). La concentration en silicium de la solution solide est très supérieure à la concentration nominale. Le spectre de masse de ces analyses est un autre indice de la présence d'hydrures deux fois chargés. En effet, une composante plus large paraît clairement se superposer aux pics à 14, 14.5 et 15 U.M.A. du silicium (cf. Fig. 3.2(b)). Ce phénomène apparaît lorsque les conditions d'analyse sont assez mauvaises ce qui se caractérise notamment par une quantité élevée d'hydrogène détectée. Au cours d'analyses en sonde atomique tomographique compensée en énergie (ECoTAP), les concentrations en hydrures d'aluminium n'atteignent jamais les valeurs obtenues en sonde atomique non-compensée (cf. Fig. 3.3). La raison la plus souvent retenue pour expliquer cela est la différence de qualité de l'ultra-vide entre les deux sondes [Danoix *et al.*, 2001].

Certains événements sont donc interprétés comme des atomes de silicium alors qu'il s'agit d'hydrures d'aluminium, donc à compter en tant qu'aluminium. Ceci a une influence considérable sur la composition apparente de la solution solide et l'analyse des

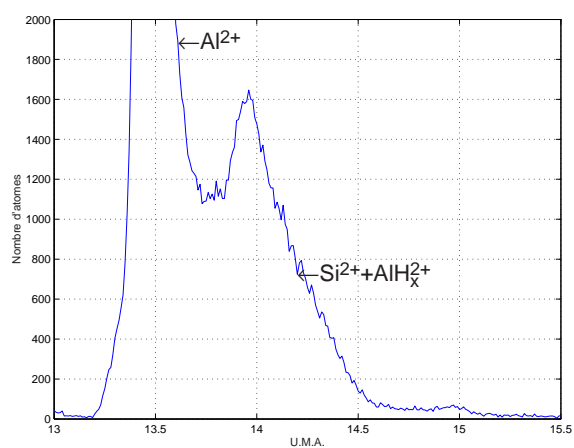
1. Ou en très faible quantité, en dessous du niveau de bruit de la sonde, comme c'est le cas par exemple pour le fer, présent comme impureté dans nos alliages 6016 industriels



3.2. LES HYDRURES D'ALUMINIUM



(a) Profil de concentration sur toute une analyse. Seules les concentrations en AlH_x^+ et en Si^{2+} sont représentées. Leur corrélation apparaît clairement.



(b) Exemple d'un spectre de masse où l'existence d'hydrures d'aluminium deux fois chargés perturbe clairement les concentrations en silicium mesurées (14, 14.5 et 15 U.M.A.).

FIG. 3.2 – Mise en évidence de l'existence de AlH_x^{2+} se superposant au silicium.

tout premiers stades de la précipitation sera très perturbée, notamment à l'aide du programme de sélection des amas (paragraphe 4.4 page 79).

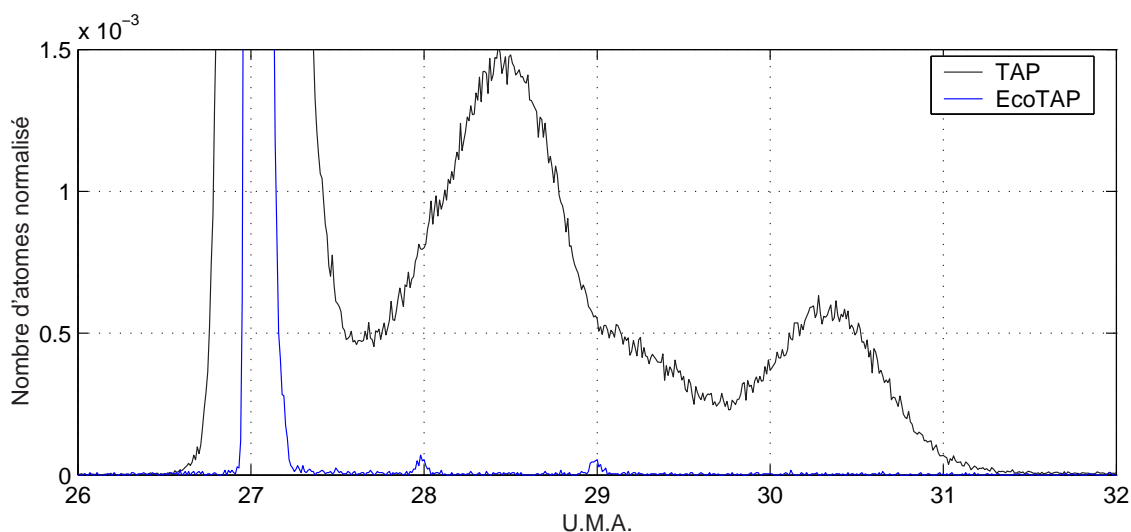
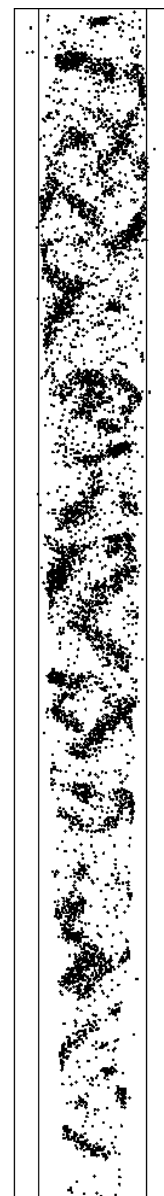


FIG. 3.3 – Comparaison entre un spectre de masse de sonde non compensée en énergie (TAP) et un spectre de sonde compensée (EcoTAP). Les spectres ont été normalisés par le nombre total d'événements. Outre leur surface beaucoup plus faible, les pics d'hydrures sont par ailleurs correctement calés sur le spectre d'EcoTAP.

3.2.2 Étude des pics d'hydrures d'aluminium sur la sonde non compensée en énergie (TAP)

La quantité significative d' AlH_x^{2+} et son influence sur la détection du silicium nous a poussé à étudier de plus près les pics d'hydrures AlH_x^+ sur le TAP, sonde atomique tomographique non-compensée en énergie. Ceux-ci sont situés aux alentours de 28, 29 et 30 U.M.A. Cependant, alors que le spectre de masse a été calé à l'aide du pic principal de l'aluminium, ces pics paraissent décalés de quelques dixièmes d'U.M.A. vers les masses supérieures. Par ailleurs, la forme symétrique et quasiment gaussienne de ces pics est très éloignée de la forme attendue (montée très rapide et décroissance exponentielle, cf. Fig. 3.1). La figure 3.4 page suivante montre cette partie du spectre de masse en trois points de l'analyse pour des potentiels croissants appliqués sur la pointe. On remarque que les pics se déplacent avec le potentiel. D'autre part, les pics d'hydrures ont été décomposés en leur supposant trois contributions gaussiennes. Le résultat de cette décomposition est également tracé sur la figure 3.4 page suivante. L'adéquation de cette décomposition semble confirmer le caractère symétrique des pics.



3.2. LES HYDRURES D'ALUMINIUM

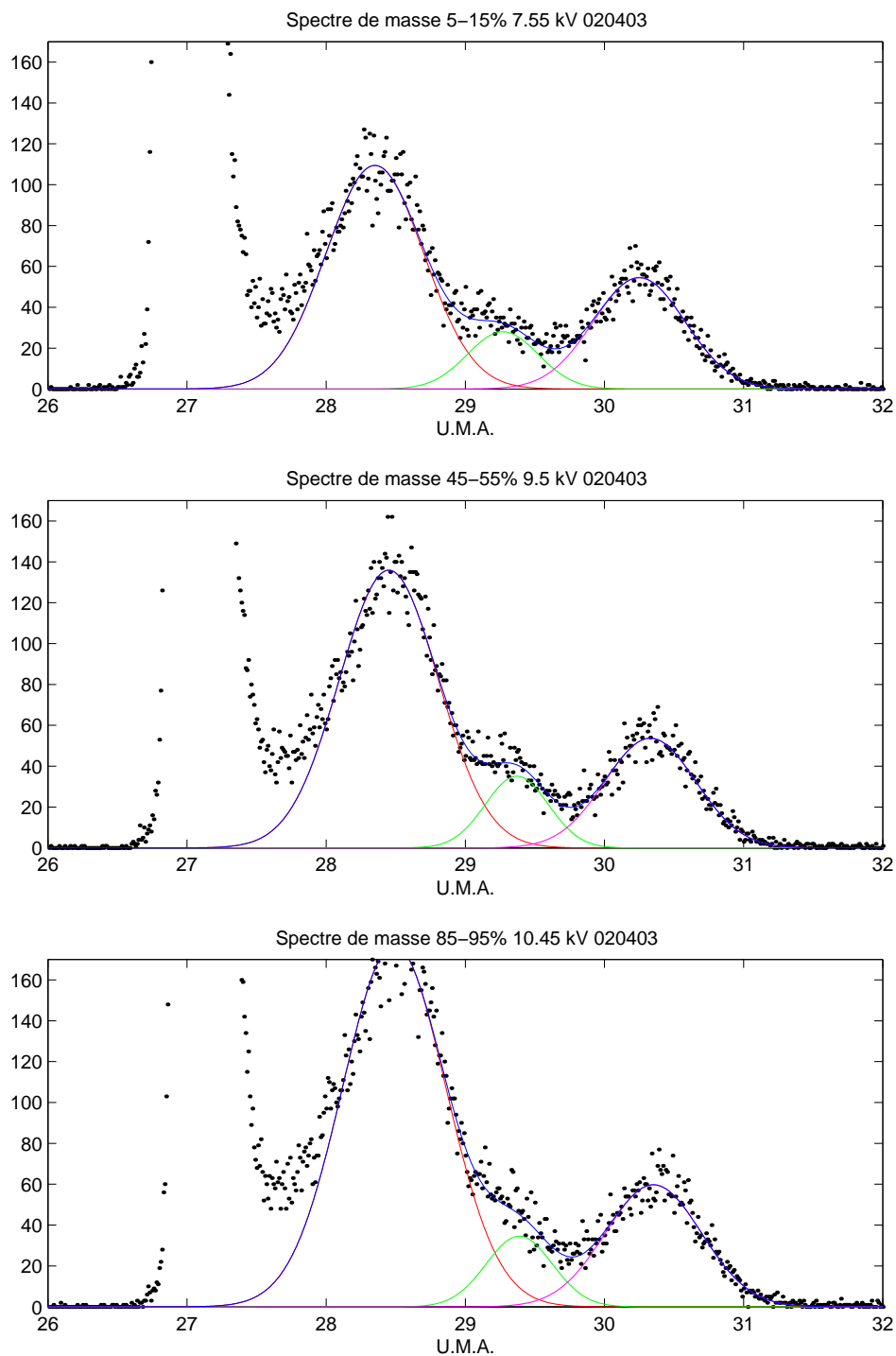


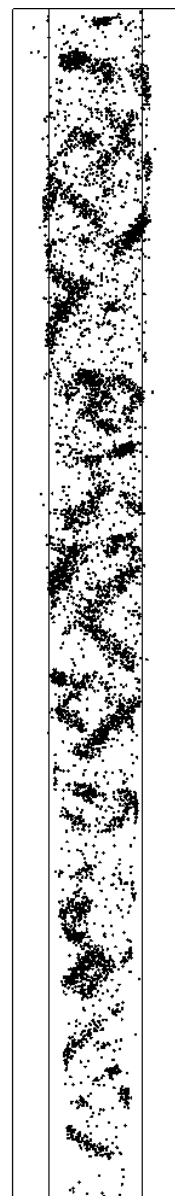
FIG. 3.4 – Spectre de masse en trois endroits d'une même analyse. Le potentiel est noté en haut de la figure en kV. La décomposition en trois gaussiennes des trois pics d'hydrures est superposée pour chaque figure. Les pics sont anormalement symétriques.

Le mécanisme d'évaporation des hydrures d'aluminium est donc différent de celui des autres espèces. Cette constatation, ainsi que le fait que les concentrations en hydrures et en hydrogène sont systématiquement plus faibles sur les sondes compensées en énergie, nous a conduit à formuler une hypothèse sur le comportement des hydrures. En effet, la compensation en énergie étant basée sur une réflexion dans un miroir électrostatique (réflectron), la quasi-absence d'hydrures dans ce type de sonde pourrait s'expliquer par le fait que ces particules détectées sont neutres. Rien n'empêche en effet le capteur du TAP de détecter des particules non chargées. L'hypothèse serait alors que, lorsqu'un hydrure AlH_x^+ se forme, il aurait une forte probabilité de se dissocier en un ion chargé H^+ et une molécule neutre AlH_{x-1} . Cette dissociation ayant lieu à une distance proche de la pointe, la molécule neutre n'est plus accélérée par la force électrique et continue sa course avec la vitesse acquise avant la dissociation. À l'arrivée, elle sera détectée avec un déficit en énergie par rapport à un ion de même masse chargé une fois (donc accéléré jusqu'au bout).

Sur l'EcoTAP, sonde atomique tomographique compensée en énergie, les analyses sur des alliages d'aluminium (M=27 U.M.A.) montrent en général deux faibles pics d'hydrures situés à 28 et 29 U.M.A. Il s'agit donc de AlH^+ et AlH_2^+ . En revanche, sur les analyses menées en TAP, on observe trois pics d'hydrures centrés par exemple en 28.4, 29.4 et 30.4 (cf. Fig. 3.4 page précédente) jusqu'à maintenant considérés comme AlH^+ , AlH_2^+ et AlH_3^+ . À la lumière de notre hypothèse, on peut également les interpréter comme les pics provenant des particules neutres Al , AlH et AlH_2 , produits de la dissociation de molécules d'hydrures. Cette proposition est plus cohérente avec l'observation d'hydrures avec au maximum deux hydrogènes en EcoTAP. Les pics d'hydrures en EcoTAP seraient des molécules non dissociées, donc bien placées (cf. fig. 3.3). Ceci implique la perte d'une quantité plus ou moins importante, selon la qualité des conditions d'expérience, d'aluminium sous forme d'hydrures neutres lors des analyses en ECOTAP.

Cependant, cette hypothèse n'est pas sans défaut. En effet, puisque les analyses en EcoTAP n'indiquent pas la présence de AlH_3^+ , comment expliquer l'existence sur les spectres de masses du TAP d'un pic important de la particule neutre AlH_2 , produit probable de la dissociation d'un AlH_3^+ ? De même, on note sur les spectres de masse l'existence d'un pic d' H_3^+ . Si on admet que l'hydrogène présent dans le pic à 3 U.M.A. est le fruit de formation et/ou dissociation moléculaire, celui-ci provient très probablement de la dissociation de AlH_3^+ . Ceci pousse à émettre l'hypothèse suivante : au cours de l'évaporation, l' AlH_3^+ se forme également, mais se dissocie toujours.

La détection d'hydrures neutres n'est pas la seule hypothèse possible. Les produits de dissociation peuvent également se post-ioniser et donc être normalement chargés. L'explication de la plus faible quantité d'hydrures dans les sondes compensées viendrait alors probablement de la bande passante en terme d'énergie du système de compensation. Afin



de trancher, une expérience simple a été menée en utilisant le filtre en énergie développé au laboratoire [Martin, 2002]. Il s'agit d'une grille située sur la trajectoire des ions et que l'on peut porter au potentiel souhaité afin de filtrer les ions au-dessus d'une certaine énergie seuil. On peut fixer un potentiel suffisamment élevé de telle manière à ce que toutes les particules chargées soient repoussées. Les particules passant à travers le filtre sont donc neutres. Le résultat de cette expérience a été négatif. Aucune particule neutre n'a été détectée. L'hypothèse d'un fort déficit en énergie d'ions moléculaires, produits de dissociation d'hydrures d'aluminium, pourrait elle aussi être vérifiée en utilisant le réflectron de l'ECOTAP comme un spectromètre en énergie. Cette vérification reste à faire mais pourrait apporter des informations importantes sur la quantitativité des mesures de composition sur les sondes compensées.

Si nous ne maîtrisons pas encore tous les mécanismes de formation des hydrures d'aluminium, nous savons empiriquement trouver des conditions expérimentales qui permettent de minimiser leur formation. Ainsi, on sait qu'un très bon vide dans l'enceinte de l'instrument garantit une faible teneur résiduelle en hydrogène, et donc moins d'hydrures d'aluminium. De même, l'échantillon doit être proprement préparé, avec un électrolyte récent. Son aspect peut se vérifier au microscope électronique avant l'introduction dans la sonde. Lorsque la surface de l'échantillon est rugueuse ou dentelée, la quantité d'hydrures d'aluminium qui va se former sera plus grande, probablement à cause d'une pollution de l'extrémité de la pointe par des résidus de l'attaque électrochimique. Lorsque l'échantillon a été soigneusement préparé et que les conditions de champ électrique sont satisfaisantes, on peut supposer que l'on a minimisé les risques de formation d'hydrures d'aluminium. La vérification suivante consiste à contrôler l'aspect du spectre de masse aux alentours des pics du silicium. Celui-ci doit ressembler à la figure 3.1, c'est-à-dire présenter les pics correspondant aux trois isotopes du silicium convenablement séparés, et non totalement brouillés comme sur la figure 3.2(b). A défaut de mieux, cette méthode permet de savoir si l'analyse sera exploitable, ou non, du point de vue de la composition en silicium. Ce type de vérifications a été utilisé par Bigot [1998].

3.3 Température d'analyse

La température joue un rôle très important. Afin d'éviter la diffusion des atomes en surface, il est nécessaire de travailler à des températures typiquement inférieures à 80K. Les sondes atomiques permettent en général d'obtenir une gamme de températures comprises entre 15 et 80K. Les champs d'évaporation des espèces chimiques augmentent naturellement lorsque la température est plus basse. Les écarts se creusent entre les champs d'évaporation lorsque la température augmente. Un troisième effet de la température est

que les échantillons sont d'autant plus fragiles que la température est basse. L'écartement des champs lorsque la température augmente peut favoriser le phénomène d'évaporation préférentielle du Mg à haute température. Ainsi, après avoir fixé la fraction d'impulsion effective à 18%, valeur qui semble garantir le moins de pollution de la surface de la pointe possible, on peut effectuer des tests sur la quantitativité des résultats en analysant un échantillon très peu décomposé (solution solide quasiment aléatoire) en faisant varier la température. L'évolution de la concentration en Mg mesurée en fonction de la température d'analyse est montrée sur la figure 3.5.

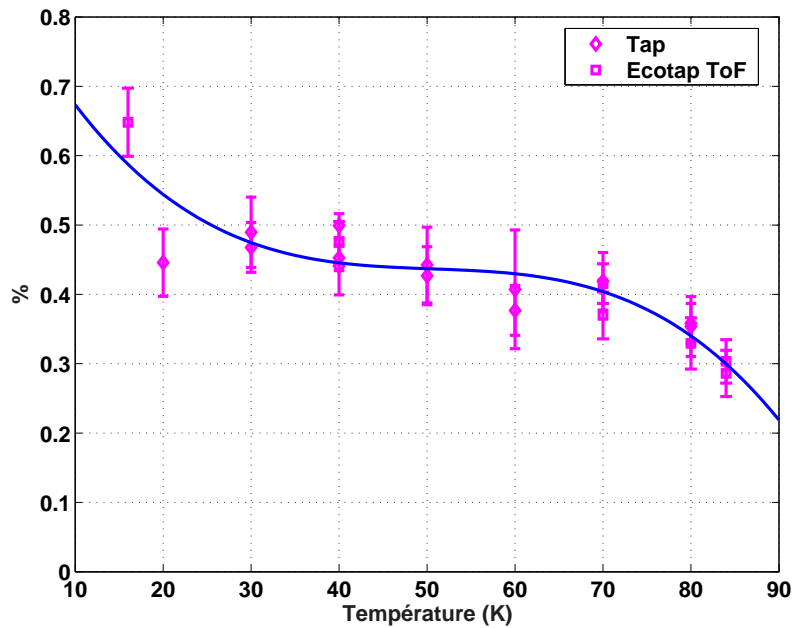
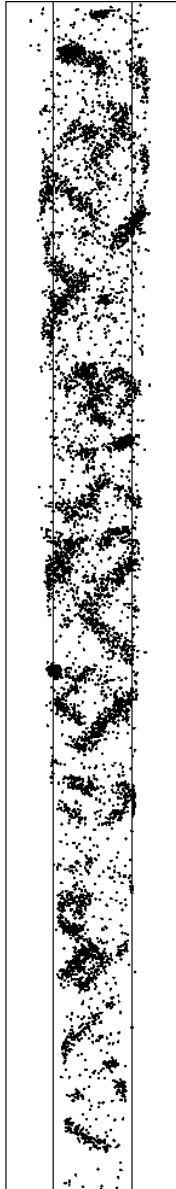


FIG. 3.5 – Evolution de la composition globale en Mg en fonction de la température d'analyse. La température idéale se situe autour de 40-50K.

La courbe d'évolution de la composition en magnésium suit un plateau au-delà duquel la concentration mesurée en Mg chute. Ceci est la trace de l'évaporation préférentielle du Mg. Lorsque la température est trop basse, la teneur en magnésium monte au delà de la valeur au plateau. Cette remontée peut s'interpréter par la perte préférentielle de l'élément majoritaire due à des problèmes de détection d'événements multiples. En effet, l'évaporation devient de plus en plus corrélée au fur et à mesure que la température baisse, et l'instrument utilisé pour effectuer ces tests (le TAP) possède un taux d'échec d'association impact-temps de vol en cas de détection multiple qui peut expliquer cette remontée. Il est de toutes façons inutile de descendre à des températures inférieures à 40K environ car les échantillons étudiés subiront alors de fréquentes ruptures qui rendront les analyses peu efficaces. Au vu de la figure 3.5, la température idéale de travail se situe aux alentours de 40-50K.



3.4 Champ d'évaporation des précipités

Le champ d'évaporation de l'aluminium n'est pas le même que celui des précipités métastables présents dans les alliages Al-Mg-Si. Ceux-ci ont un champ d'évaporation plus élevé. Ceci va donner lieu à des artefacts bien connus dans la communauté de la sonde atomique et dont on reparlera aux sections 4.2.1 et 4.3. Ce comportement peut s'illustrer par la figure 3.6. La figure 3.6a) montre un profil de concentration à travers une aiguille de la phase β'' , c'est-à-dire que l'on a déplacé une boîte plate à travers l'aiguille en comptant à chaque pas le nombre d'atomes de chaque espèce compris dans la boîte. A des fins d'illustration, l'aiguille est une des plus grosses que nous ayons pu analyser. On voit clairement la zone enrichie en solutés. Sur la figure 3.6b) on a représenté le nombre d'atomes dans chaque boîte du profil. Si la densité atomique était la même partout, ce nombre serait constant. Or, on observe une baisse de la densité atomique dans le précipité. Ceci est un des effets de ce que l'on appelle le grandissement local (cf. section 4.3)². C'est la signature d'un champ d'évaporation plus élevée dans le précipité. Afin de le montrer de manière encore plus claire, on peut évaluer le champ électrique à l'évaporation en utilisant la théorie de la post-ionisation [Haydock et Kingham, 1981; Kingham, 1982]. Celle-ci explique les proportions entre les ions 1 fois, deux fois . . . et n fois chargés en partant du principe que les atomes s'évaporent tous sous la forme une fois chargée, et perdent un certain nombre d'électrons en fonction du champ électrique régnant à la surface de la pointe. Autrement dit, plus la charge moyenne des ions est grande, plus le champ électrique auquel ils se sont évaporés est grand.

La figure 3.1 montre que l'aluminium s'évapore sous forme de Al^{2+} et Al^+ . L'augmentation de la proportion d' Al^{2+} est donc le signe d'une augmentation du champ. La proportion d' Al^{2+} le long du profil est montré sur la figure 3.6(c). L'échelle verticale a été convertie approximativement en V/nm grâce aux courbes de Kingham [1982]. Le champ d'évaporation du précipité est indéniablement supérieur à celui de la matrice.

2. A cela s'ajoute des éventuels problèmes de détection qui diminuent localement le rendement de détection de l'instrument, cf. section 4.2.2.

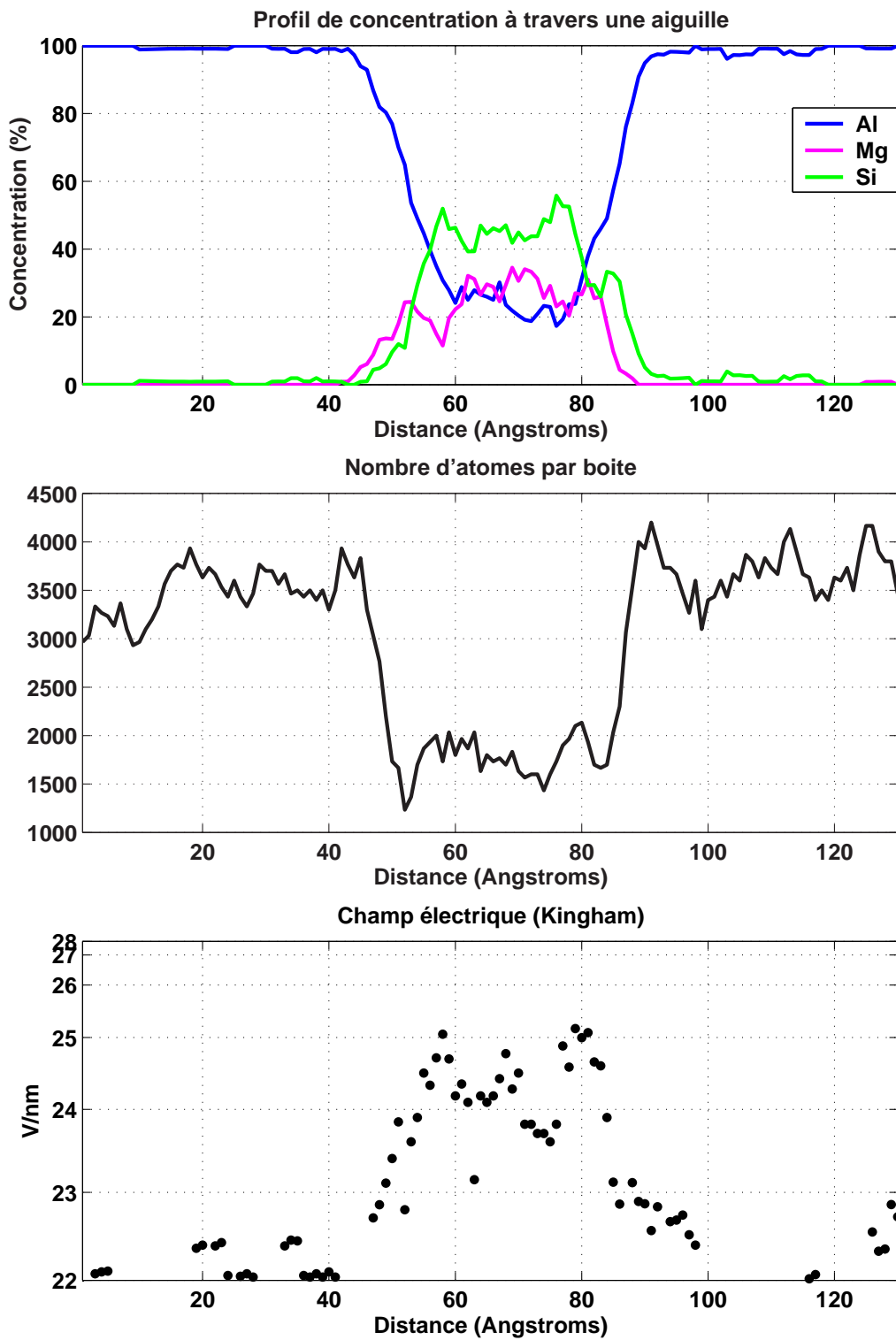


FIG. 3.6 – Profils tracés à travers une aiguille β'' pour illustrer le champ d'évaporation du précipité supérieur à celui de la matrice. a) Concentrations. b) Nombre d'atomes par boîte. c) Champ électrique à l'évaporation déterminé à l'aide du rapport $\frac{Al^{2+}}{Al_{total}}$.

Chapitre 4

Correction des données et protocoles de mesures

4.1 Généralités

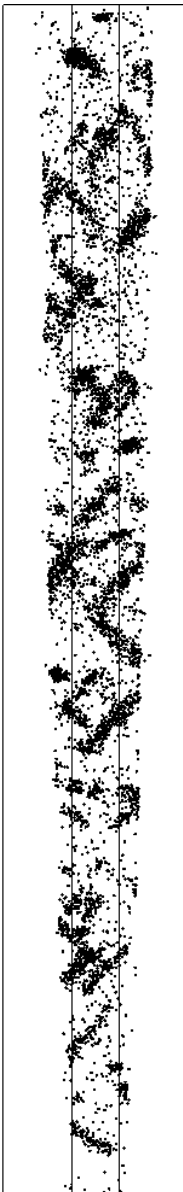
Une des caractéristiques des analyses en sonde atomique tomographique est la richesse des diverses techniques de traitement des données si on la compare à la relative simplicité des données elles-mêmes. Celles-ci, en effet, se limitent finalement à une liste de coordonnées d'atomes, accompagnées de la masse correspondante, ainsi que d'autres mesures dépendantes des détecteurs utilisés. Le traitement de cette liste peut passer par un grand nombre de voies.

Commençons par les voies les plus simples. Les deux informations principales de chaque élément de la liste sont :

- ses coordonnées.
- sa masse (en réalité, son rapport masse sur charge).

Ceci fournit directement deux modes fondamentaux de visualisation des données. On peut placer artificiellement des points aux coordonnées et avoir une cartographie directe de la répartition des atomes de chaque espèce dans le volume analysé. Ce mode de visualisation est particulièrement adapté à une observation sur écran, afin de pouvoir effectuer des rotations. En revanche, l'effet de projection en deux dimensions lié à l'impression rend son utilisation sur des documents écrits moins spectaculaire¹. Il s'agit cependant de l'un

1. Un exemple de rotation de volume est montré en marge de la présente thèse. Pour voir l'animation, il suffit de faire défiler les pages.



des intérêts fondamentaux de la sonde atomique tomographique, à savoir l'observation directe dans l'espace réel. A l'aide de la liste des masses des atomes, on peut créer ce qu'on appelle un spectre de masse, qui donne une vision synthétique des espèces en présence, pour peu que les pics de masses soient identifiables.

Par ailleurs, à partir de notre liste de coordonnées, on peut imaginer toute une série de mesures de concentration basées sur le choix d'un volume et sur le décompte des atomes contenus dans ce volume. On peut comme cela réaliser des mesures de concentration sur toute l'analyse, ou bien, localement, sur un volume plus petit. En déplaçant une boîte, on peut réaliser des profils de concentration (à travers un précipité, par exemple). Ces outils, souples et puissants, présentent un danger lié au fait qu'ils sont, la plupart du temps, automatisés de manière informatique. En effet, puisqu'il s'agit d'un simple comptage et que les objets considérés sont en général petits, il est essentiel de garder à l'esprit que la notion de concentration exprimée en pourcent n'a de sens qu'au-delà d'un certain nombre d'atomes. Ceci peut paraître évident, mais le fait de considérer les atomes un par un n'est pas quelque chose d'habituel en physique. La matière est le plus souvent considérée comme un continuum dans lequel la notion de concentration locale a un sens.

C'est pourquoi, la tentation est grande, lorsqu'on est confronté à une analyse de sonde atomique tomographique, de lui appliquer sans réflexion préalable des modèles continus. Il en va ainsi de la morphologie des précipités. Observées au MET conventionnel, les particules β'' des Al-Mg-Si ont une morphologie en aiguille ou, autrement dit, en cylindre. Mais à l'échelle ultime de la résolution atomique, peut-on encore dire que ces aiguilles sont cylindriques, alors que leur section n'excède pas quelques mailles atomiques? En ce cas, est-il judicieux, pour en mesurer la concentration, de se servir de volumes géométriquement parfaits, comme des cylindres ou des parallélépipèdes? Il convient de se poser ce type de questions avant de réaliser la moindre mesure, et l'utilisation d'estimateurs statistiques des erreurs de mesures ne suffit pas à résoudre ce paradoxe : *à cause de la discrétisation, la résolution atomique de la sonde 3D amène des incertitudes supplémentaires sur les concentrations locales!*

4.2 Comportements particuliers des Al-Mg-Si en sonde atomique tomographique

4.2.1 Un champ d'évaporation unique pour les β'' ?

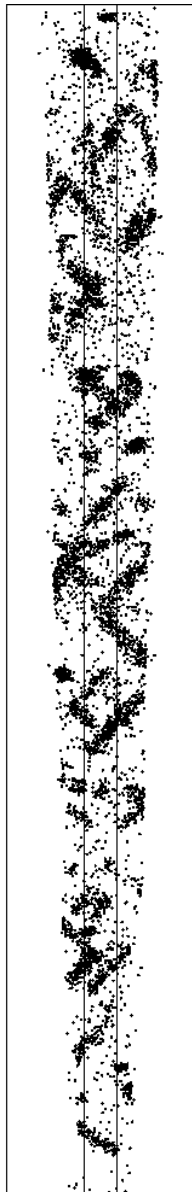
Les Al-Mg-Si ont un comportement particulier en sonde atomique qui empêche souvent d'énoncer des résultats clairs. Il est par conséquent nécessaire de chercher les rai-

sons de ce comportement. La réponse semble provenir du silicium. Celui-ci paraît jouer un rôle prépondérant dans le pilotage de la séquence de précipitation. Dès les premiers stades, certains auteurs le soupçonnent de former des complexes avec les lacunes piégées par la trempe [Edwards *et al.*, 1998; Ozawa et Kimura, 1970, 1971] (les autres éléments d'addition vont également interagir avec les lacunes, cf. paragraphe 5.3.2 page 107). La formation des co-amas semble d'ailleurs pilotée par le silicium, les alliages à excès de silicium par rapport au magnésium présentant une cinétique plus rapide. Toute la "zoologie" des phases métastables se succédant par la suite jusqu'à la phase stable Mg_2Si a été étudiée de manière relativement exhaustive et une sorte de parenté semble apparaître entre elles [Matsuda *et al.*, 1995, 1996b, 1999, 2002a,d,c; Chakrabarti *et al.*, 2002]. Ce lien paraît provenir d'une sorte d'ossature commune formée autour de chaînes d'atomes de silicium [Cayron et Buffat, 2000; Cayron, 2000; Andersen *et al.*, 1998; Marioara *et al.*, 2001, 2003] fortement reliés par des liaisons très covalentes, proches de celles existant dans le silicium pur [Froseth *et al.*, 2003]. Ce squelette covalent commun provoquerait une augmentation du champ d'évaporation par rapport à celui de la matrice, ce qui, en soi, rend déjà plus difficile l'analyse en sonde atomique. Mais à cela vient probablement s'ajouter un autre phénomène. Si les liaisons entre atomes de silicium sont extrêmement fortes, les autres types de liaisons (Mg-Mg, Mg-Si et, probablement, les combinaisons incluant des atomes d'Al) n'ont, quant à elles, aucune raison d'être aussi fortes puisque qu'elles ne présentent probablement pas de caractère covalent. Cela signifie que le modèle généralement admis d'un champ d'évaporation unique concernant la phase précipitée ne tient plus. En raisonnant en terme de liaisons coupées, chaque élément de la phase β'' nécessitera pour son évaporation un champ électrique différent.

Les trajectoires des ions ne dépendent en principe pas de l'espèce évaporée. Cependant, dans ce cas précis, des effets subtils de rétention à la surface vont provoquer des modifications locales (spatialement et temporellement) de la rugosité de la surface qui vont dépendre de l'espèce chimique, ce qui donne lieu à des *aberrations chromatiques*. Essayons de mieux comprendre l'action de ces aberrations sur le volume reconstruit. On pourra déduire de cette étude un protocole de mesure adapté. Pour fixer les idées, on peut supposer qu'il existe un environnement chimique par espèce en présence dans le précipité² (prenons le cas d'un alliage ternaire Al-Mg-Si). Les liaisons à casser pour évaporer chaque atome d'une espèce sont les mêmes. On a donc à considérer trois champs d'évaporation différents dans le précipité : E_p^{Mg} , E_p^{Si} et probablement E_p^{Al} . On peut faire la supposition que ces trois champs d'évaporation sont supérieurs à celui de la matrice E_m ³.

2. Cela revient, pour une cristallographie fixée, à supposer qu'il n'existe qu'un type de site par espèce dans la maille cristalline.

3. On fait ici la supposition usuelle qu'il existe un champ constant dans la matrice quelle que soit l'espèce évaporée.



E_p^{Si} est sans aucun doute le plus élevé. On sait que le Mg est parfois soumis à une évaporation préférentielle dans la matrice. Il est donc possible que son champ d'évaporation dans le précipité soit le plus faible. Cependant, le Mg contenu dans les précipités est probablement lié de manière assez forte au silicium. En revanche, l'aluminium contenu dans les précipités est sans doute moins lié. La hiérarchie des champs que l'on peut supposer donne donc :

$$E_m < E_p^{Al} < E_p^{Mg} < E_p^{Si} \quad (4.1)$$

Ceci pose plusieurs problèmes. Comme souvent en Tomographie Atomique, on peut considérer les conséquences de ces problèmes d'une part dans la reconstruction de la profondeur que l'on note par convention z , et d'autre part, dans la position sur le plan (x,y) perpendiculaire à la direction de l'analyse.

Effets dans le plan (x,y)

En ce qui concerne le plan (x,y) , on revient au cas du précipité à haut champ, mais généralisé à plusieurs champs d'évaporation différents. Autrement dit, à l'"empreinte" de surface S_m laissée par le précipité dans la matrice viennent se superposer trois nuages d'atomes des trois espèces, dont les surfaces sont S_p^{Al} , S_p^{Mg} et S_p^{Si} . D'après la relation 4.1 et la dépendance du grandissement avec le champ d'évaporation (cf. relations 4.3 et 4.4 du chapitre 4.3.1) on peut écrire :

$$S_m < S_p^{Al} < S_p^{Mg} < S_p^{Si} \quad (4.2)$$

Supposons à présent que les densités atomiques soient égales dans la matrice et dans les précipités et que la dimension en z n'est pas modifiée (prudence ! cf. paragraphe suivant). On peut alors calculer les concentrations apparentes dans les quatre zones ainsi formées (cf. Fig 4.1). Les calculs sont relativement simples et donnent les concentrations apparentes dans les quatre zones en fonction des concentrations réelles et des surfaces apparentes. Il est inutile de détailler ici les résultats alors qu'ils dépendent fortement de ce que l'on cherche à mesurer.

On peut néanmoins faire quelques remarques :

- il existe une zone (4) où la concentration en Mg est nulle (ou du moins égale à celle de la matrice)
- la concentration en aluminium dans la zone (1) est surestimée
- le rapport $\frac{Mg}{Si}$ est surestimé dans les zones (1)+(2)+(3)

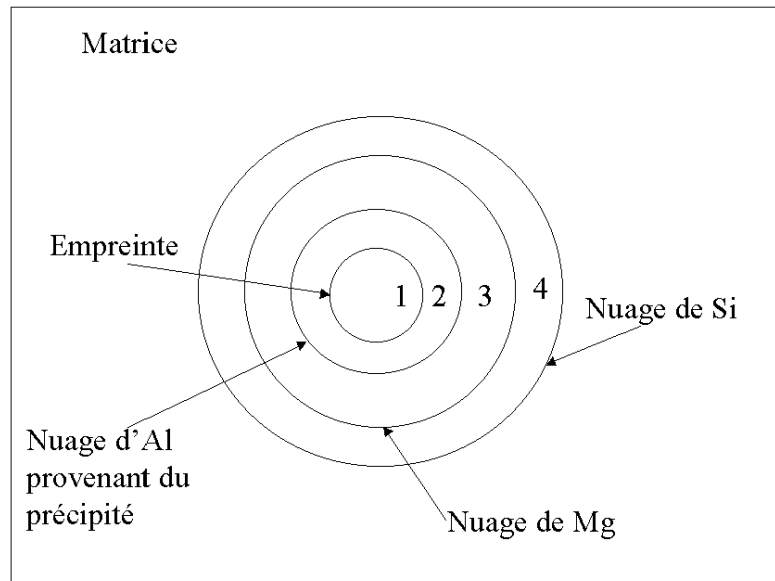


FIG. 4.1 – Représentation schématique de l'effet dans le plan (x,y) de champs d'évaporation multiples dans le précipité. Quatre zones différentes vont apparaître.

La surestimation de la quantité d'aluminium peut paraître inquiétante. Cependant, en faisant des hypothèses raisonnables sur les champs d'évaporation, on constate qu'elle ne dépasse pas la dizaine de pourcent de la concentration réelle. Autrement dit, ceci ne peut expliquer la quantité d'aluminium détectée dans les précipités. Le rapport $\frac{Mg}{Si}$ au cœur du précipité, quant à lui, va être modifié par un facteur égal au rapport des surfaces apparentes du silicium et du magnésium.

Effets dans la direction z de l'analyse

En ce qui concerne la dimension z , on admet généralement qu'un champ d'évaporation différent pour la matrice et le précipité n'affecte pas la reconstruction si le précipité couvre une petite surface en regard de la surface totale d'analyse. En effet, la profondeur est reconstruite en attribuant un incrément en z à chaque atome. Cet incrément correspond pour simplifier au volume atomique divisé par la surface d'analyse. Cette surface dépend du grandissement à l'échelle globale du détecteur, et donc du rayon de courbure de la pointe. Même si localement, le rayon de courbure est affecté par le précipité, à l'échelle de la pointe, le précipité a très peu d'influence.

Ceci reste encore en général valable dans le cas qui nous préoccupe. Cependant, la différence de champs d'évaporation entre les différentes espèces du précipité va tout de même conduire à un phénomène notable qu'on peut résumer ainsi : le magnésium ayant



un champ plus faible, il va s'évaporer avant le silicium⁴. Quoique faible, cet effet est suffisant pour être visible dans les reconstructions 3D des précipités analysés.

Effets sur des aiguilles

L'effet d'un tel comportement en évaporation sur la reconstruction 3D est déjà ennuyeux en soi. Mais elle est encore compliquée par la morphologie cylindrique des précipités de β'' . L'anisotropie de la forme cylindrique est à la fois un avantage et un inconvénient. C'est un avantage, puisque si l'on se place dans des conditions particulières, par exemple une aiguille dont l'axe est confondu avec la direction d'analyse, on peut décorréler de manière fiable l'effet dans le plan (x,y) de l'effet dans la direction z. C'est malheureusement un cas très peu fréquent du fait de la difficulté rencontrée pour orienter les pointes. Dans le cas d'un cylindre désorienté par rapport à la direction d'analyse, les effets s'ajoutent et il devient très délicat de délimiter clairement les contours du précipité. Nous avons reproduit ces effets d'aberrations chromatiques par des simulations d'analyse d'un cylindre de dimensions et concentrations initiales données. Après prise en compte des effets en x,y et z du comportement particulier d'évaporation de ce précipité simulé, on peut appliquer les outils habituels de mesure de concentrations. Ce que l'on constate est finalement assez rassurant :

- il reste une zone dans laquelle la concentration en aluminium est très peu perturbée
- cette zone est l'intersection des nuages d'atomes déformés
- pour avoir une valeur correcte du rapport $\frac{Mg}{Si}$, on doit prendre en compte tous les atomes de solutés à la fois

Ceci nous conduira à définir un protocole de mesure de concentration dans les précipités qui sera détaillé au chapitre 4.6.2 page 96. Il convient d'ajouter que les différences de champs d'évaporation s'atténuent avec la température et qu'on pourra diminuer tous ces effets (sans les annuler toutefois) en travaillant à basse température (autour de 40-50K).

4. En simplifiant un tout petit peu moins, on peut dire que pour pouvoir évaporer le silicium, il faut développer un rayon de courbure local plus faible. La matrice entourant le précipité va s'évaporer en affinant le rayon de courbure à l'endroit du précipité. Puis, seulement, le silicium pourra s'évaporer. D'où ce qu'on peut appeler une *réention préférentielle* du silicium.

4.2.2 Problèmes de détection

Généralités

Les problèmes de champs d'évaporation évoqués précédemment, quoique complexes, sont cependant contournables par des protocoles de mesures adéquats. Il en va de même pour les hydrures d'aluminium qui sont très ennuyeux, mais dont on détecte facilement la présence et que l'on peut éviter dans la majorité des cas. D'autres problèmes spécifiques aux Al-Mg-Si ont cependant été mis à jour au cours de cette étude. Leur détection est plus difficile et leur effet, pour l'instant, inconnu. Il est possible toutefois que ces problèmes rendent erronées les études publiées jusqu'à maintenant sur ces alliages. Il s'agit du problème de la détection d'événements multiples dus à une évaporation catastrophique dans les précipités.

Pour comprendre la perte de solutés occasionnée par ce phénomène, il convient de rentrer quelque peu dans les détails du fonctionnement des différents détecteurs des sondes atomiques tomographiques. On n'ira pas plus loin cependant que ne le nécessite la compréhension du phénomène, l'instrumentation n'étant pas ici le sujet.

Une sonde atomique est d'abord un spectromètre à temps de vol. Les atomes évaporés sont identifiés par leur rapport masse sur charge mesuré grâce au temps mis par l'ion formé lors de l'évaporation pour aller de la pointe au détecteur. Les atomes sont évaporés par des impulsions électriques qui donnent le "top départ". Le détecteur est constitué dans tous les cas de *galettes de micro-canaux* qui transforment l'énergie de l'ion incident en un nuage d'électrons. Le signal d'arrêt des compteurs de temps peut être pris sur les galettes ou sur un autre détecteur photosensible.

Pour les sondes 3D, la détection spatiale se fait par localisation dans le plan du nuage d'électrons créé par les galettes de micro-canaux. Il existe plusieurs solutions techniques pour réaliser cette localisation. Chacune possède certains défauts dont la plupart concerne la localisation d'événements multiples sur un même impulsion.

Les détecteurs type PoSAP (Position Sensitive Atom Probe) [Cerezo *et al.*, 1988], dont on ne détaillera pas le fonctionnement, ne peuvent pas détecter plusieurs ions arrivant sur une même impulsion avec un même temps de vol⁵. C'est ce qu'on appelle le *masquage isotopique*. Ceci provoque en règle générale une sous-estimation des éléments majoritaires. De plus, la position étant déduite du barycentre des charges produites, dans le cas d'événements multiples, on donnera une position ne correspondant à aucune des positions des ions détectés.

5. Au temps mort de l'électronique de mesure près.



Les détecteurs de type OAP (Optical Atom Probe) [Miller et Hetherington, 1991] utilisent quant à eux une caméra CCD rapide qui permet une localisation et une séparation des impacts. Malheureusement, si plusieurs impacts correspondent à plusieurs temps de vol, il est impossible d'attribuer les temps de vol aux impacts correspondants. Ce type de masquage sous-estime plutôt les minoritaires.

Le détecteur type TAP (Tomographic Atom Probe) [Deconihout, 1993] a tenté de ne tomber ni dans l'un ni dans l'autre de ces pièges afin d'éviter ces masquages. Le détecteur est composé d'un réseau carré de 10x10 anodes. A chaque impact, la charge créée sur les anodes par le nuage d'électrons des galettes est enregistrée. De ces *cartogrammes de charges*, on peut déduire la position du barycentre du nuage. En cas d'impacts multiples, les nuages peuvent se recouvrir, mais les valeurs des charges sur chaque anode peuvent permettre un traitement de déconvolution spatiale des cartogrammes de charges qui évite le masquage isotopique lorsque les impacts sont suffisamment séparés (de l'ordre de grandeur d'une anode). Par ailleurs, la chaîne de mesure permet d'enregistrer jusqu'à huit cartogrammes de charges distincts, chacun déclenché par une mesure de temps de vol. Pour une même impulsion, on peut donc attribuer jusqu'à huit temps de vol différents aux impacts.

Le détecteur de l'ECOTAP (Energy Compensated Atom Probe) [Renaud, 2001] est un détecteur optique (comme l'OAP) mais dont la chaîne de mesure des temps de vol a été segmentée spatialement. Concrètement, il s'agit d'un détecteur photosensible de la taille du détecteur optique, séparé en bandes horizontales chacune reliée à l'électronique de mesure de temps de vol. On peut donc attribuer aux impacts les temps de vol correspondants, à la condition qu'ils touchent des bandes distinctes.

Les événements multiples dans les Al-Mg-Si

On l'a vu, les détecteurs actuels parviennent à contourner les masquages dus aux événements multiples à condition qu'ils soient suffisamment séparés spatialement. C'est le plus souvent le cas. En effet, lors d'une analyse réalisée dans de bonnes conditions, les atomes s'évaporant sont les atomes situés en bord de terrasse cristallographique (où le champ électrique est le plus élevé). Ces atomes s'évaporent un par un car on se trouve toujours en limite de champ⁶. Les événements multiples sont alors la conséquence d'évaporation provenant de terrasses atomiques différentes⁷. Leurs impacts seront alors suffisamment séparés pour être correctement détectés.

6. Quand l'atome s'est évaporé, les conditions de champ ne sont plus suffisantes sur cette terrasse.

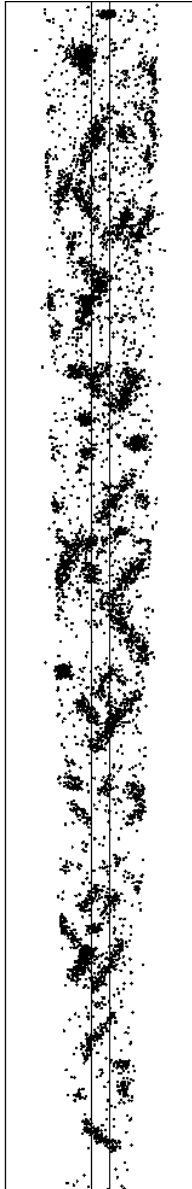
7. En réalité, ce n'est pas vraiment le cas, car plusieurs atomes d'une même terrasse peuvent avoir une probabilité d'évaporation très proche et s'évaporer ensemble. Bien que nous ayons réalisé des études à ce sujet, nous ne les aborderons pas ici.

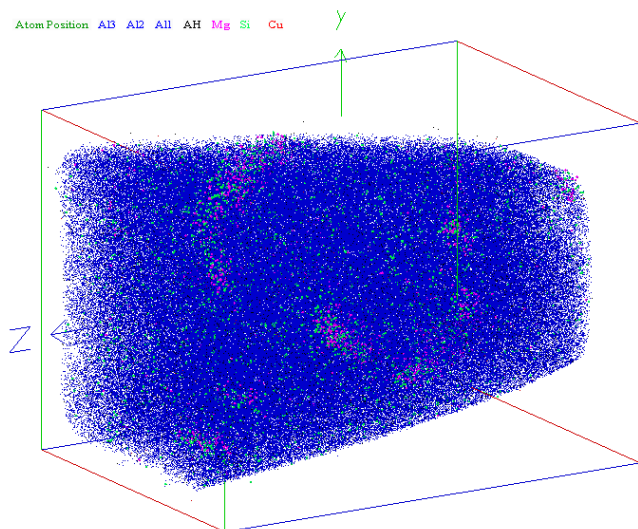
Lors de notre étude, il a été découvert que les précipités métastables des Al-Mg-Si avaient un comportement qu'on pourrait qualifier de *catastrophique* en évaporation. Ils s'évaporent par paquets de plusieurs atomes (plus de 10 parfois). Ceci est visible sur la figure 4.2 page suivante. La figure 4.2(a) page suivante montre tous les atomes d'une analyse. La figure 4.2(b) page suivante montre uniquement les atomes arrivés au moins quatre par quatre (et correctement détectés). On a indubitablement beaucoup plus d'événements multiples dans les précipités que dans la matrice. Plus on est proche des conditions d'évaporation *plan par plan* du précipité, plus ce phénomène est amplifié. Dans le cas des précipités Al-Mg-Si, on sort donc des conditions de détection classiques énoncées ci-dessus. Les atomes provenant du précipité sont très proches et vont tomber dans la même zone du détecteur spatial. Voyons les conséquences sur les détecteurs des deux sondes 3D du laboratoire, le TAP et l'ECOTAP.

Dans le cas du TAP, cela va résulter en un masquage isotopique : les atomes de mêmes espèces arrivant sur la même impulsion et à des positions très proches ne pourront être déconvolués spatialement et compteront pour un seul atome. La quantitativité des mesures dans les précipités est donc difficile et impossible à quantifier.

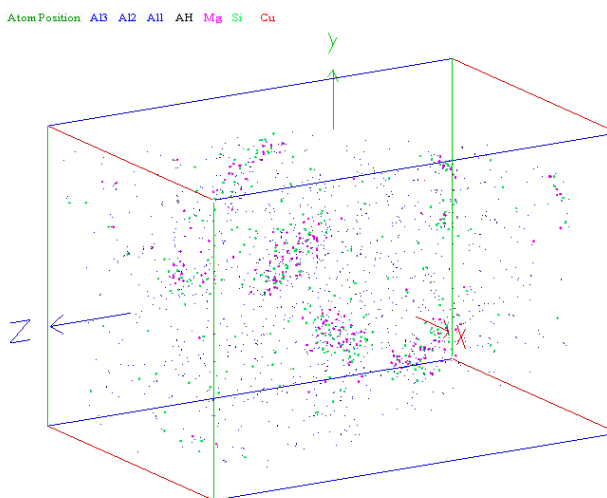
En ce qui concerne l'ECOTAP, la caméra CCD est probablement suffisamment performante pour séparer spatialement ces impacts. En revanche, il deviendra impossible d'attribuer les temps de vol correspondants à tous les impacts arrivés sur une même bande. Ceci va créer une indétermination, malheureusement sélective, qui rendra les analyses très fortement biaisées dans le précipité.

Il convient donc d'être extrêmement prudent concernant l'interprétation des mesures de compositions dans les précipités en attendant d'avoir un détecteur capable de traiter ces événements particulièrement problématiques ce qui semble être le cas avec l'*advanced Delay Lines Detector* (aDLD), cf. chapitre 2.1.3 page 40).





(a) Exemple d'analyse. Tous les atomes sont représentés (Al (bleu), Mg (violet), Si (vert) et Cu (rouge)).



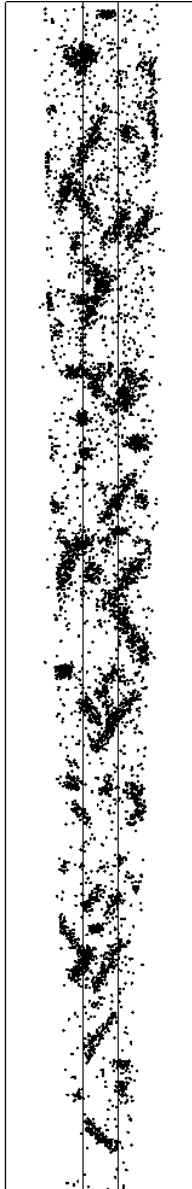
(b) Le même volume après filtrage. Seuls les atomes provenant d'impulsions ayant donné lieu à la détection d'au moins 4 atomes sont représentés (Al (bleu), Mg (violet), Si (vert) et Cu (rouge)).

FIG. 4.2 – Mise en évidence de l'évaporation catastrophique des précipités.

4.3 Nouvelle procédure de reconstruction des volumes de sonde atomique tomographique

L'artefact le plus répandu de la sonde atomique tomographique provient de la différence de champ d'évaporation entre les phases en présence. En effet, il est fréquent, par exemple lors de l'étude de la précipitation dans un alliage, d'analyser un matériau bi-phasé. Si les deux phases en question possèdent des champs d'évaporation différents, on sera confronté à de sévères variations de densité atomique apparente dans le volume reconstruit ainsi qu'à des morphologies d'objets biaisées. Cet effet est connu depuis le début des sonde atomiques et des corrections ont déjà été proposées pour des profils de sonde atomique 1D [Miller et Hetherington, 1991]. En 3D, la correction est plus ardue. Des simulations de trajectoires des ions lors d'une analyse de sonde atomique [Vurpillot *et al.*, 2000] ont montré que l'on peut séparer l'effet d'un champ d'évaporation distinct dans une phase incluse dans une matrice en deux contributions : les recouvrements de trajectoires aux interfaces entre les deux phases d'une part, et l'effet de grandissement local d'autre part. Lorsque les précipités ont un volume suffisant, ou plus précisément un rapport volume sur surface suffisant, le premier effet peut être négligé car il ne s'applique que sur une minorité d'atomes situés aux interfaces. Les sections précédentes ont cependant montré que les Al-Mg-Si possédaient un caractère particulier en évaporation. En effet, l'existence d'aberrations chromatiques (cf. paragraphe 4.2.1) va tendre à exacerber l'effet des aberrations de trajectoires, et ce d'autant plus que dans le cas de fines aiguilles comme les β'' , le rapport volume sur surface est très petit.

Bien que l'effet des recouvrements de trajectoires résulte en une indétermination de l'origine des ions à la surface, on peut développer des modèles analytiques pour tenter de corriger les concentrations [Blavette *et al.*, 2001], ou encore développer un protocole de mesure suffisamment évolué pour en tenir compte (cf. section 4.6.2). La correction des grandissements locaux n'a pas encore été proposée de manière satisfaisante. Afin de vérifier que cet effet n'a pas d'influence significative sur les résultats de nos analyses, nous avons été amenés à proposer une nouvelle procédure de reconstruction des volumes analysés pour la correction des effets de grandissement local en sonde atomique tomographique [De Geuser *et al.*, 2006].



4.3.1 Effet des grandissements locaux sur les volumes reconstruits

On trouvera ailleurs un traitement détaillé des méthodes standards de reconstruction des données [Bas *et al.*, 1995]. Ces méthodes sont basées sur le fait que les atomes s'évaporent couche atomique par couche atomique, ou plus simplement, qu'un atome doit se

4.3. NOUVELLE PROCÉDURE DE RECONSTRUCTION

trouver à la surface pour pouvoir s'évaporer. Cette propriété provient du caractère métallique de l'échantillon, qui garantit que le champ électrique ne pénètre pas au cœur du matériau. Ainsi, les atomes s'évaporent bien couche par couche. Grâce à cet ordre d'évaporation, un simple arrangement des atomes dans leur ordre d'arrivée suffit bien souvent à la résolution de plans atomiques [Bas *et al.*, 1995]. Afin de reconstruire le volume analysé de manière calibrée, on peut considérer la sonde atomique tomographique comme un microscope à projection ponctuelle. L'échantillon est préparé sous forme d'une pointe qui peut se caractériser par le rayon de courbure de son extrémité. Ce rayon de courbure R détermine le grandissement η de la projection. La figure 4.3 résume la géométrie de la projection.

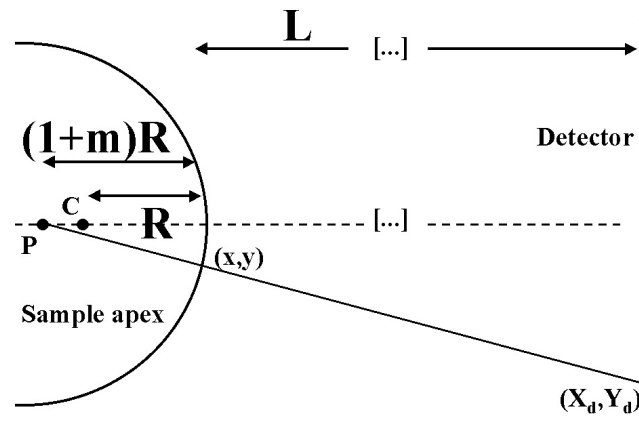


FIG. 4.3 – Géométrie pointe-détecteur déterminant les paramètres de projection du microscope à sonde atomique.

Les trajectoires des ions proviennent toutes du même point de projection P situé à une profondeur $(1+m)R$ de la surface, où m est un facteur géométrique sans dimension typiquement égal à 0,6. La position du point de projection et la longueur de vol L (distance échantillon-détecteur) donnent donc le grandissement η :

$$\eta = \frac{L}{(1+m)R} \quad (4.3)$$

Or, R est relié au potentiel total V appliqué sur l'échantillon par la relation (cf. relation 2.1):

$$R = \frac{V}{E\beta} \quad (4.4)$$

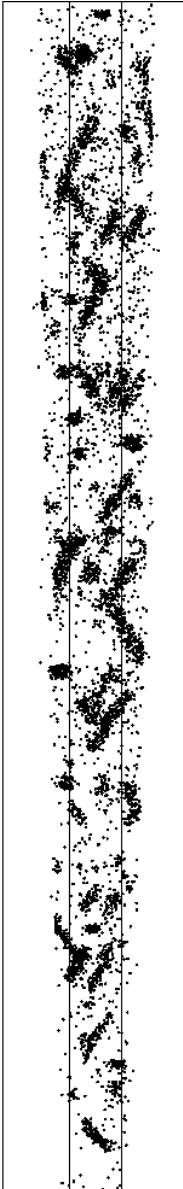
où E est le champ d'évaporation du matériau et β est un facteur géométrique sans dimension typiquement égal à 6. À l'aide de cette relation, on peut calculer le grandissement

de la projection pour chaque atome évaporé et on peut déduire sa position initiale (x,y) à la surface de l'échantillon à partir de la position de l'impact correspondant sur le détecteur. La troisième coordonnée z est incrémentée pour chaque atome du rapport entre son volume atomique Ω et la surface d'analyse S_a . S_a se déduit de la surface du détecteur S_d et du grandissement η par $S_a = \frac{S_d}{\eta^2}$. Cet incrément ne prenant pas en compte la courbure de la pointe et positionnant un atome à la même profondeur, qu'il provienne du centre de la surface ou bien de l'extrémité, il convient d'effectuer une correction de courbure dépendant de la position sur la surface.

Cette méthode de reconstruction donne de très bon résultats et permet de reconstruire des plans atomiques perpendiculaires à la direction d'analyse avec une très bonne résolution. Pour bien comprendre l'effet d'une telle reconstruction sur des matériaux bi-phasés, nous avons utilisé le modèle développé par Vurpillot [2001] afin de simuler des expériences de sonde atomique. Nous avons donc simulé l'analyse d'un précipité cylindrique d'atomes d'espèce B dans une matrice de A intercepté partiellement. Le précipité est cohérent avec la matrice et son champ d'évaporation est 1,25 fois plus grand que celui de la matrice. Les atomes sont détectés sur un détecteur virtuel de surface S_d fixe. Pour chaque atome détecté, la position sur le détecteur ainsi que la position initiale sur la surface de l'échantillon sont enregistrées.

Le volume reconstruit par la méthode standard est montré sur la figure 4.4a) tandis que la figure 4.4b) représente les positions des atomes dans la structure initiale. Le précipité est sphérique, et la surface et la position du détecteur virtuel ont été choisies pour que le précipité soit intercepté à moitié. La Fig. 4.4a) montre que la méthode standard donne au précipité une forme de lentille. La continuité des plans atomiques à travers le précipité est extrêmement difficile à distinguer. En effet, ils sont très resserrés et leur espacement est très irrégulier, ce qui rend difficile leur observation. De fortes variations de densité atomique apparaissent dans le précipité ainsi qu'à son interface avec la matrice. Cet effet provient de la différence de champ d'évaporation entre les deux phases. Durant l'évaporation, les atomes de la matrice à proximité du précipité vont s'évaporer avant ceux du précipité jusqu'à l'obtention d'un rayon de courbure localement plus petit à l'endroit du précipité. Cette diminution locale du rayon de courbure va résulter en une augmentation locale du champ électrique (relation 4.4). Du fait de l'évaporation, des rayons de courbure d'équilibre correspondant aux champs d'évaporation des deux phases vont s'établir, et deux grandissements distincts vont apparaître (relation 4.3).

Une correction de l'effet de variation de densité atomique a déjà été proposée [Vurpillot, 2001]. Il s'agit d'ajuster les positions des atomes jusqu'à atteindre une densité atomique homogène dans le volume. En pratique, on utilise une méthode de relaxation dans laquelle chaque atome applique sur ses voisins une force virtuelle que l'on dérive



4.3. NOUVELLE PROCÉDURE DE RECONSTRUCTION

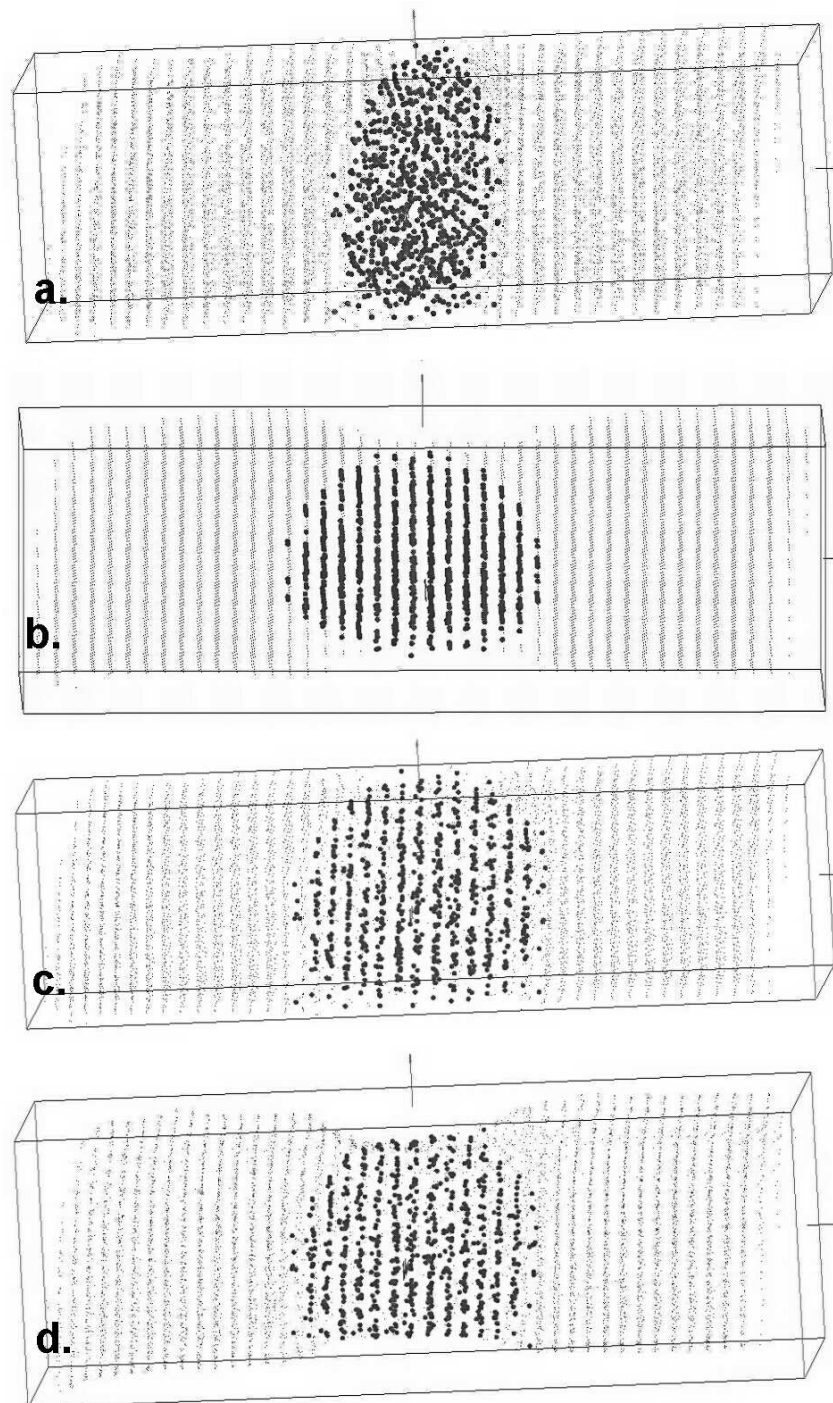


FIG. 4.4 – Simulation d'une analyse de sonde atomique tomographique sur un alliage A-B contenant un précipité sphérique de champ d'évaporation relatif 1,25. a) Méthode de reconstruction standard. b) Positions initiales des atomes dans l'échantillon. c) Correction de la profondeur. d) Correction de la profondeur et dans le plan (x,y).

d'un potentiel d'interaction (e.g. harmonique ou de type Lennard-Jones). On résout alors numériquement le système jusqu'à sa position d'équilibre. Une des hypothèses de cette méthode est que les limites du volumes sont fixes. Par ailleurs, puisque les atomes sont déplacés de manière isotrope jusqu'à ce qu'ils soient tous distants de la distance d'équilibre, les informations à l'échelle atomique comprises dans le volume sont nécessairement perdues. Cela mène à une sorte d'amorphisation artificielle du volume reconstruit. De plus, les conditions aux limites fixes sont trop strictes pour être appliquées à des précipités dont la dimension n'est pas négligeable par rapport à la surface d'analyse. Dans ce cas, la variation de la surface d'analyse est un des facteurs déterminants de l'effet sur le volume reconstruit et elle doit être correctement reproduite. La figure 4.4b) illustre ce point. La section du volume réellement analysé diminue lors de la traversée du précipité. Cependant, comme le champ électrique à l'échelle de l'échantillon ne varie pas, l'algorithme de reconstruction ne détecte pas de variation de grandissement. Ainsi, la surface d'analyse S_a étant surestimée, l'incrément en profondeur attribué à l'atome ($\delta z \propto \frac{\Omega}{S_a}$) est sous-estimé et le précipité est écrasé dans la direction z .

4.3.2 Fonctionnement du nouvel algorithme de reconstruction

L'idée de départ de l'algorithme de reconstruction est d'appliquer à chaque atome des paramètres de reconstruction différents selon qu'il provienne de la matrice ou du précipité. Il est donc nécessaire d'être capable d'identifier les atomes provenant des précipités. Pour cela on peut utiliser des algorithmes de sélection d'amas (cf. section 4.4) sur le volume déjà reconstruit par la méthode standard en considérant que les artefacts de reconstruction permettent une telle sélection. Une autre option est d'utiliser la variation de densité elle-même afin d'isoler les précipités par une analyse de Fourier [Vurpillot *et al.*, 2004]. Une fois que les atomes ont tous été identifiés comme faisant partie de la matrice ou du précipité, il devient possible de lancer à nouveau l'algorithme de reconstruction standard, en changeant simplement les paramètres de reconstruction pour les atomes du précipité.

On peut appliquer facilement cette technique à l'incrément en profondeur δz qui est proportionnel à $\frac{S_a}{\Omega}$. Cependant, on ne peut l'appliquer aussi directement aux coordonnées latérales à cause de l'interdépendance des positions des atomes [Bas *et al.*, 1995]. En effet, si l'on contracte une partie du volume, les coordonnées des atomes entourant cette partie seront modifiées, même si ces atomes ne subissent aucun grandissement local. La correction des coordonnées dans le plan (x,y) doit donc se faire d'une autre manière. Nous allons pour cela à nouveau partir de l'idée de l'algorithme de relaxation. Cependant, il convient de contourner les deux défauts de cet algorithme⁸, à savoir l'amorphisation



8. On peut ajouter un troisième défaut, à savoir la longueur rédhibitoire du temps de calcul.

4.3. NOUVELLE PROCÉDURE DE RECONSTRUCTION

artificielle qui en résulte, et les conditions aux limites fixes. Pour éviter cela on utilise un algorithme itératif qui va homogénéiser le volume en lui superposant une grille 3D et en déformant cette grille suivant le gradient de densité atomique.

Le pas de la grille doit être plus grand que les distances réticulaires susceptibles d'être imagées, mais suffisamment petit par rapport aux variations de densité. Une valeur comprise entre 1 et 2nm semble en général convenir. A chaque itération, on calcule la densité atomique dans chaque case de la grille, et on déplace les nœuds de la grille de manière à diminuer les variations de densité. Une manière de faire est de considérer la densité atomique calculée comme une pression exercée sur les parois de la case. Par l'intermédiaire de la surface de la paroi, on déduit la force appliquée sur le nœud de la grille, et chaque nœud est déplacé d'une valeur proportionnelle à la résultante de toutes les forces appliquées sur lui (cf. figure 4.5). Les nœuds de la grille ne sont déplacés que dans le plan (x,y) (la direction z étant corrigée par ailleurs).

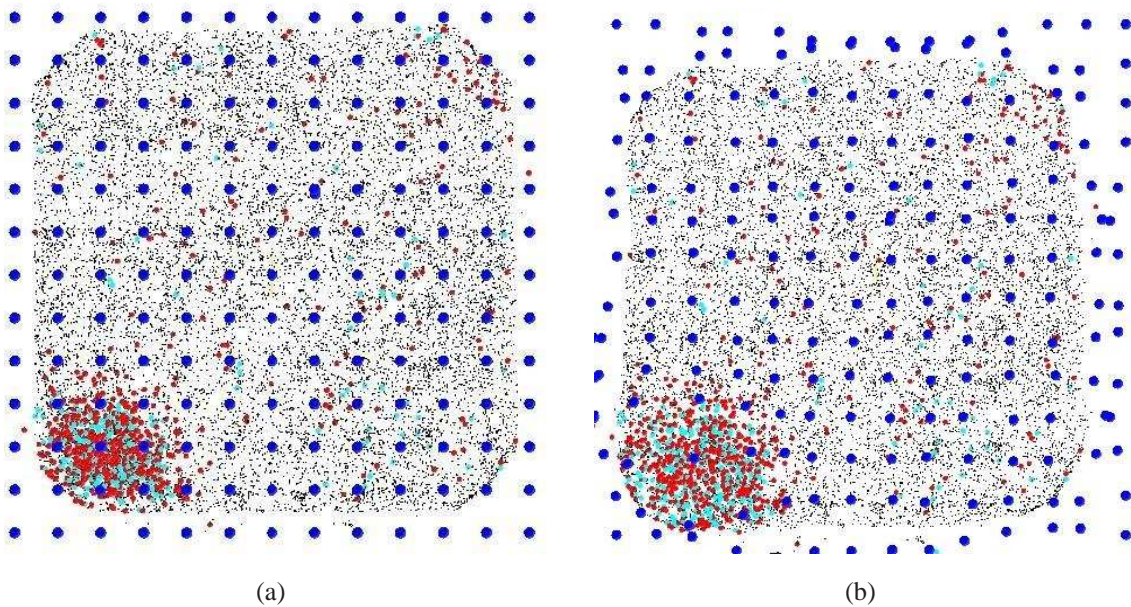


FIG. 4.5 – Exemple de déformation de la grille. a) La densité atomique est plus élevée dans le précipité du bas de la figure. b) La grille a été déformée en suivant les variations de densité atomique.

Itération par itération, la densité atomique de la grille est uniformisée. Cependant, comme le montre la figure 4.5(b) au cours de l'exécution du programme, la grille devient extrêmement distordue (en terme d'angles entre ses lignes). Pour éviter cela, on convient d'une limite au-delà de laquelle, on va calculer les nouvelles coordonnées des atomes et changer le pas de la grille. Après chaque itération, on peut calculer la distance quadratique moyenne entre la densité atomique de chaque case et la densité moyenne attendue. Cette valeur peut permettre l'arrêt de l'algorithme lorsque la convergence est atteinte.

Afin de contourner le problème des limites fixes du volume, il est nécessaire de laisser le volume s'étendre au-delà du volume qu'il occupait au départ. Pour cela, une astuce consiste à systématiquement augmenter la grille d'une case vide, mais à laquelle on attribue virtuellement une densité atomique égale à la densité moyenne attendue. Cela aura pour conséquence d'autoriser le volume à pousser cette case vide pour augmenter localement sa section (cas de précipités à bas champ), ou à tracter cette case vide pour contracter sa section comme c'est le cas dans la figure 4.4 (cas de précipités à haut champ).

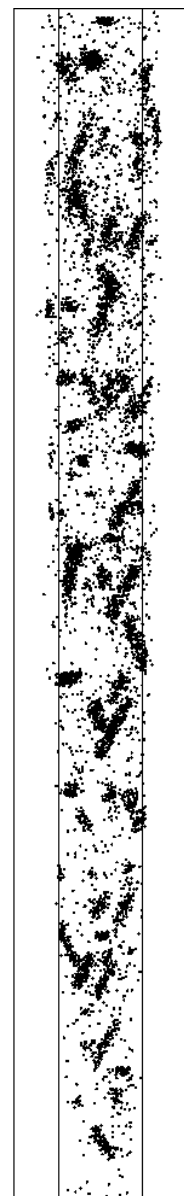
Une autre astuce consiste en un changement régulier du pas de la grille (à chaque superposition d'une nouvelle grille en lieu et place de l'ancienne, trop distordue). En effet, si l'on garde un pas de grille constant, le volume va avoir tendance à prendre la forme de la grille (autrement dit, le volume sera toujours carré). Le meilleur moyen de changer de pas de grille sans influencer sur la forme finale du volume est de tirer *aléatoirement* une valeur de pas de grille pour chaque dimension, valeur que l'on prendra dans un certain intervalle autour de la valeur de départ.

La détermination des coordonnées relatives des atomes dans le repère local constitué d'un pas de la grille doit être fait avec soin, afin que les atomes gardent leur position relative, même après déplacement des nœuds de la grille.

La correction de courbure évoquée au paragraphe 4.3.1 ne doit s'effectuer qu'*après* la convergence de l'algorithme, puisqu'elle dépend des coordonnées en x et y des atomes, et que celles-ci sont précisément modifiées par la correction de densité atomique.

La figure 4.4d) montre le volume simulé après application de l'ensemble de la procédure. Les plans atomiques sont désormais bien résolus et correctement distants. La densité atomique est homogène. La forme du précipité est très similaire à celle de la Fig. 4.4b), ce qui montre l'efficacité du protocole proposé. En particulier, la variation de la surface d'analyse pendant la traversée du précipité est correctement reproduite. On a donc résolu les deux défauts⁹ des précédentes tentatives de correction du grandissement local, à savoir la variation du volume, que nous reproduisons de manière satisfaisante, et les détails à l'échelle atomique, puisque nous n'avons pas perdu la résolution des plans atomiques. Au contraire, ils sont mieux définis après l'application de notre nouvelle procédure.

Cette procédure a été appliquée à nos volumes d'analyses sur les Al-Mg-Si. Cependant le grandissement local en lui-même ne joue pas un rôle prépondérant pour l'étude de la phase β'' . En effet, la différence de champ d'évaporation ne conduit pas à des variations importantes de densité atomique, et la surface d'interception d'une aiguille est



9. Le temps de calcul, évoqué plus haut, est également grandement amélioré, puisque proportionnel au carré du nombre de nœuds de la grille plutôt qu'au carré du nombre d'atomes.

toujours relativement faible vis-à-vis de la surface d'analyse. En revanche, les problèmes de recouvrements de trajectoires et des aberrations chromatiques dues aux différences de champ d'évaporation à l'intérieur du précipité sont quant à eux importants. Ces effets ne sont cependant pas corrigés par notre procédure. Ainsi, il ne sera pas utile par la suite d'appliquer cette nouvelle méthode de reconstruction aux Al-Mg-Si. Cependant, afin de démontrer son utilité dans certains cas réels, nous l'appliquerons dans les paragraphes qui suivent à des systèmes connus pour la différence de champs d'évaporation importante entre matrice et précipités.

4.3.3 Application à des précipités à bas champ

Nous allons appliquer notre procédure de reconstruction à deux systèmes où les précipités ont un champ d'évaporation inférieur à celui de la matrice, les alliages Fe-Cu et les alliages Al-Zn-Mg. L'alliage Fe-Cu étudié contient des précipités sphéroïdaux de cuivre pur et cohérents avec la matrice de fer [Pareige *et al.*, 1995]. Lorsqu'on applique la procédure standard de reconstruction, le bas champ d'évaporation du cuivre va conférer une forme ellipsoïdale aux précipités, résultant de la contraction du précipité dans le plan (x,y) perpendiculaire à la direction d'analyse (Fig. 4.6a)). Après application de la nouvelle procédure de reconstruction, la forme des précipités devient, comme attendu, plus sphérique (Fig. 4.6b)). Des plans atomiques sont visibles dans le précipité reconstruit suivant les deux procédures.

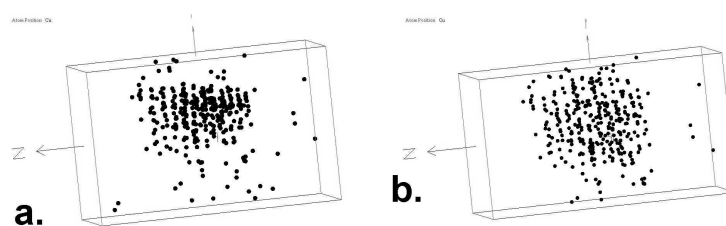


FIG. 4.6 – Reconstruction 3D d'un précipité riche en cuivre dans un alliage Fe-Cu : a) Procédure standard. b) Nouvelle procédure. La forme allongée disparaît mais les plans atomiques du précipité sont toujours résolus.

On donne une autre illustration de précipités à bas champ avec un alliage Al-Zn-Mg contenant des plaquettes η' parallèles aux plans $\{111\}$ de la matrice d'aluminium et des précipités η plus ou moins sphériques [Deschamps *et al.*, 2001; Dumont *et al.*, 2005]. η et η' ont tous les deux un champ d'évaporation inférieur à celui de la matrice. La densité atomique dans les précipités est jusqu'à 3 fois supérieure à celle de la matrice

lorsqu'on utilise la procédure de reconstruction standard (Fig. 4.7a)). Après l'application de la procédure améliorée, la morphologie des précipités est corrigée (Fig. 4.7b)). La densité atomique est devenue homogène. La figure 4.7c) est un agrandissement de la plaquette η' que l'on aperçoit au sommet du volume dans la figure 4.7b). On peut constater que cette plaquette est toujours alignée sur les plans $\{111\}$ de la matrice, ce qui valide la reconstruction à l'échelle atomique.

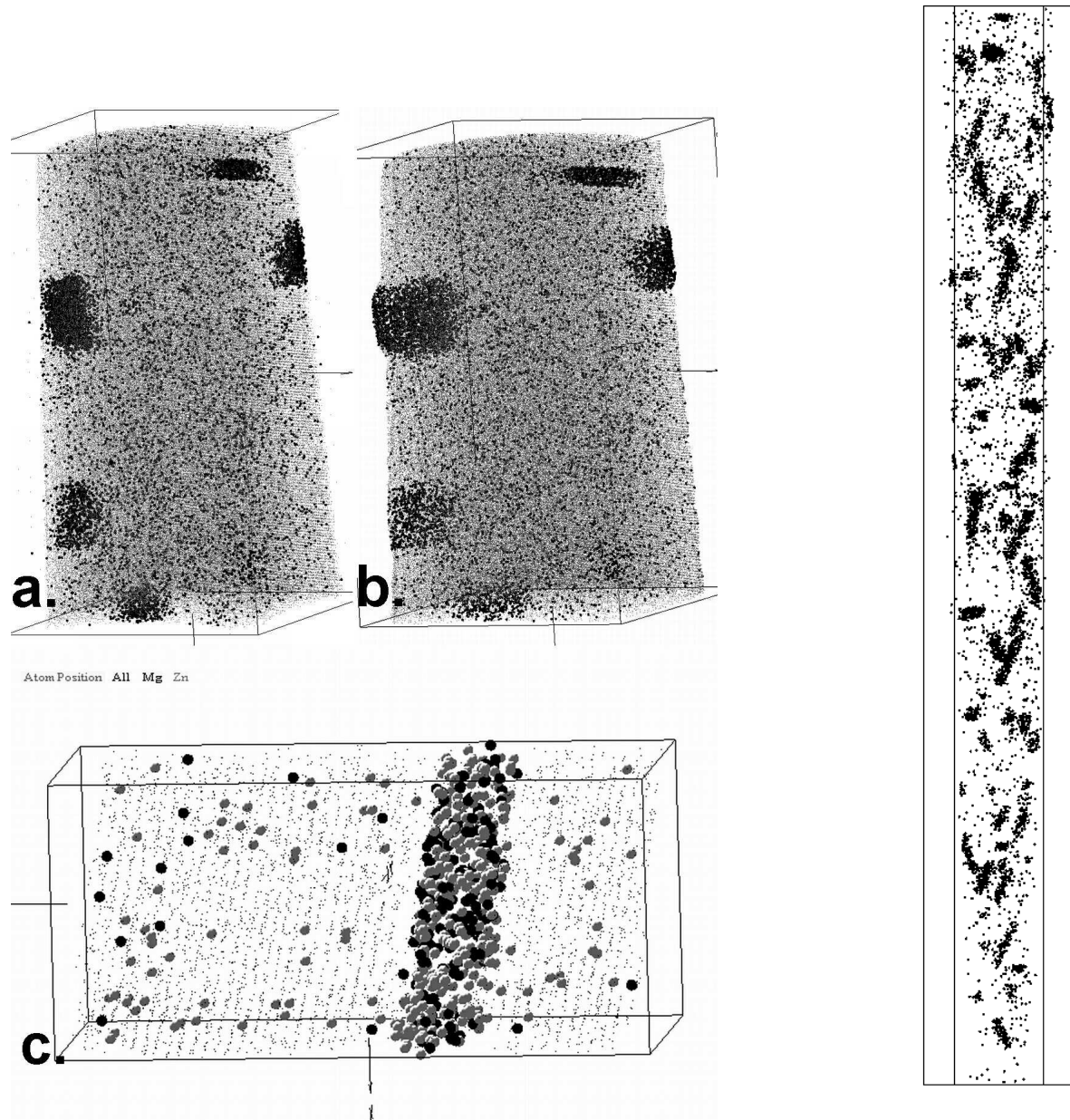


FIG. 4.7 – Reconstruction 3D d'un alliage Al-Zn-Mg contenant des particules riches en Zn et en Mg : a) Procédure standard. b) Nouvelle procédure. c) Plaquette η' parallèle aux plans $\{111\}$ de la matrice d'aluminium, après la nouvelle procédure.

4.3.4 Application à des précipités à haut champ

Nous avons appliqué notre procédure de reconstruction à un alliage Al-Zr-Sc. Dans l'état considéré, la microstructure de l'alliage présente des particules sphériques ordonnées de type $L1_2$ et de stœchiométrie $Al_3(Zr,Sc)$ [Forbord *et al.*, 2004]. Ces particules présentent un champ d'évaporation très supérieur à celui de la matrice. Étant données les conditions d'analyse, la taille de ces particules est du même ordre de grandeur que la surface d'analyse. Ainsi, lorsqu'un de ces objet est intercepté par l'analyse, la surface analysée va se réduire à cause du rayon de courbure local plus faible développé à l'endroit du précipité qui conduit à un grandissement local plus élevé. La situation est donc la même que sur la figure 4.4a) et la procédure standard de reconstruction va avoir tendance à écraser le précipité dans la direction d'analyse.

Or, il est intéressant de noter que le rapport des surfaces interceptées du précipité et de la matrice va changer au cours de l'évaporation. Cet effet va évoluer de manière continue et donc la contraction de la dimension en z ne sera pas homogène. Autrement dit, on ne peut *pas* résoudre cet écrasement en tirant simplement sur la direction z . Ceci est illustré par les variations locales de densité atomique que l'on observe dans la matrice à proximité du précipité. Dans la matrice, les plans $\{220\}$ sont résolus et les distances interplanaires sont en accord avec le paramètre de maille, ce qui indique que les paramètres de reconstruction sont corrects pour cette phase. Aux abords du précipité cependant, les plans de la matrice se rapprochent et se brouillent. Un autre traitement de la même analyse [Forbord *et al.*, 2004] a montré qu'un changement des paramètres de reconstruction pouvait permettre de révéler les plans de surstructure $\{110\}$ à l'intérieur de la particule ordonnée. Il a été cependant difficile de résoudre les plans dans la totalité du volume de la particule. Ceci est dû au changement continu du rapport "précipité sur matrice" des surfaces interceptées. De plus, avec un simple ajustement de la sorte, il est impossible d'imager simultanément les plans de la matrice et ceux de la particule.

L'application de notre nouvelle procédure (Fig. 4.8b)c) et d)) permet au contraire d'observer à la fois les plans de surstructure $\{110\}$ de la particule ordonnée et les plans $\{220\}$ de la matrice d'aluminium CFC, avec des distances de 0,145nm et 0,29nm respectivement (Fig. 4.8d)), en excellent accord avec le paramètre de maille. La morphologie est également mieux reconstruite. On n'observe plus de variations de densité atomique.

La figure 4.9 montre une particule provenant de la même analyse que la figure 4.8. A nouveau, l'application de notre nouvelle procédure corrige les variations de densité atomique. Il est cependant intéressant de constater que, bien que de taille plus ou moins semblable, la particule de la figure 4.8 et celle de la figure 4.9 ne subissent pas du tout les mêmes effets, et ce à cause de la différence de surface relative d'interception.

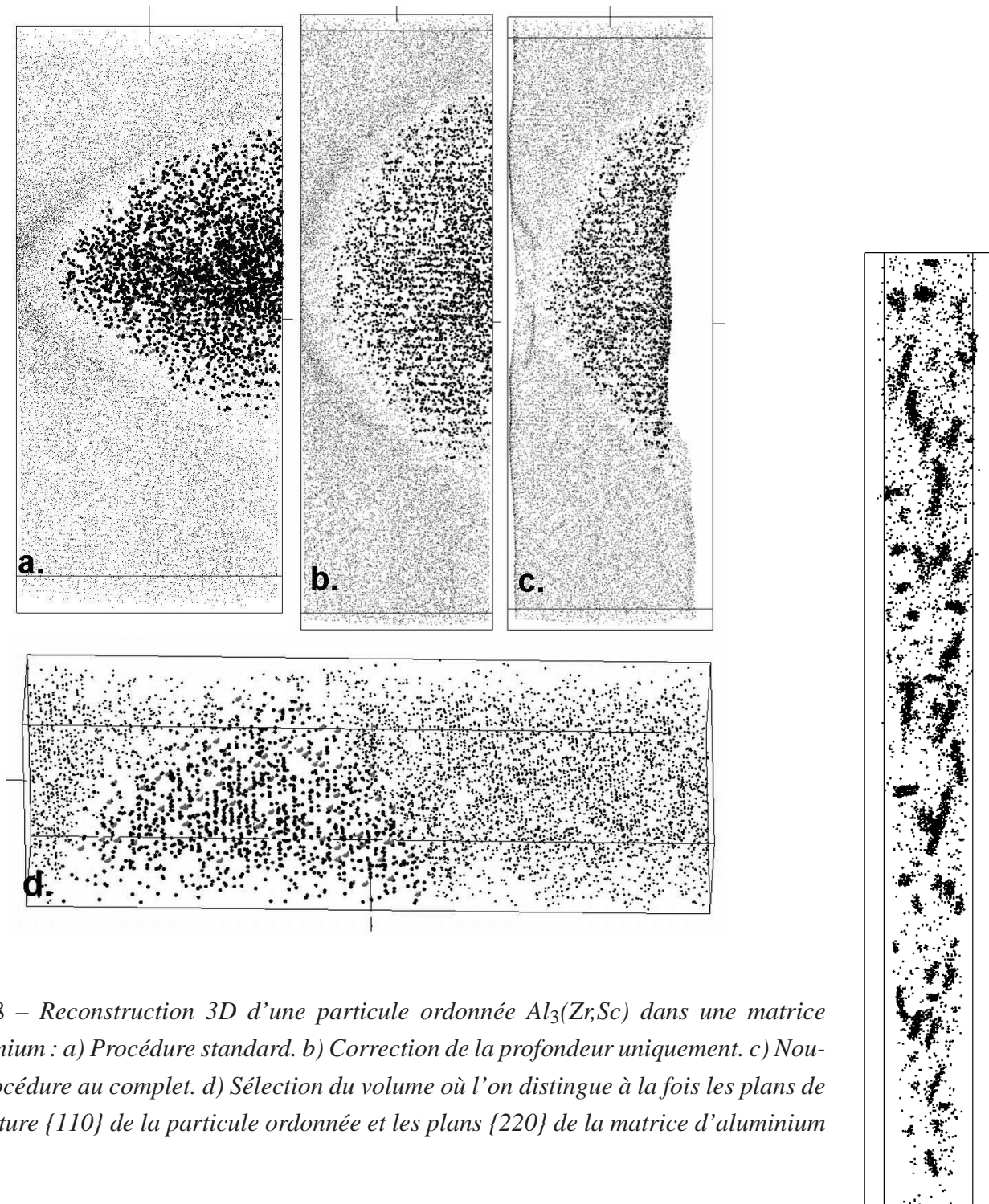


FIG. 4.8 – Reconstruction 3D d'une particule ordonnée $Al_3(Zr,Sc)$ dans une matrice d'aluminium : a) Procédure standard. b) Correction de la profondeur uniquement. c) Nouvelle procédure au complet. d) Sélection du volume où l'on distingue à la fois les plans de surstructure $\{110\}$ de la particule ordonnée et les plans $\{220\}$ de la matrice d'aluminium CFC.

4.3.5 Discussions sur l'anisotropie des effets

La comparaison de la figure 4.8 et de la figure 4.9 montre que notre procédure de reconstruction corrige correctement l'anisotropie des effets du grandissement local selon

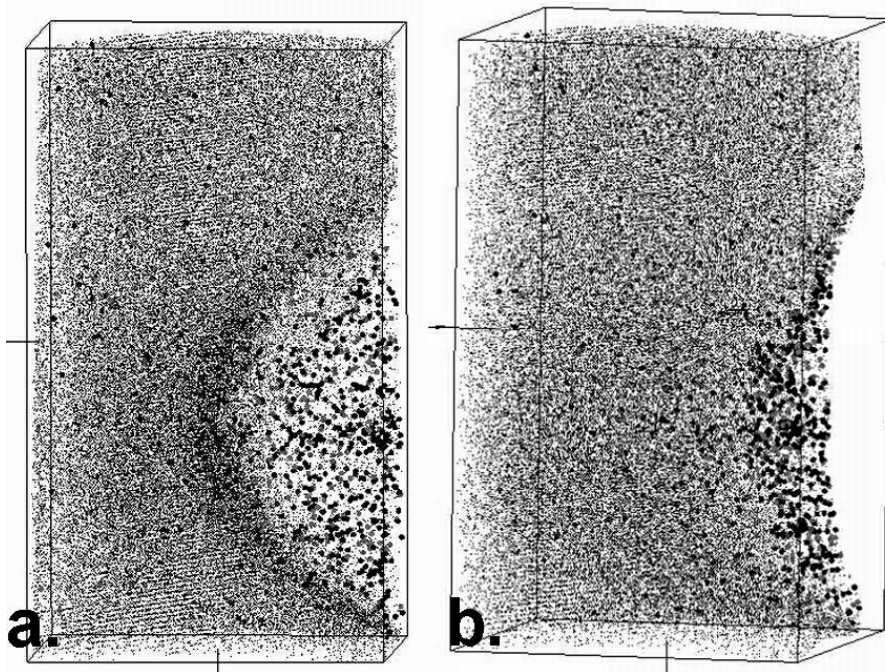


FIG. 4.9 – *Reconstruction 3D d'un deuxième dispersoïde provenant de la même analyse d'Al-Zr-Sc que la figure 4.8 : a) Procédure standard. b) Nouvelle procédure. La surface interceptée de la particule est petite et l'effet sur la profondeur est négligeable.*

que l'on considère la direction d'analyse ou le plan perpendiculaire. Cette anisotropie des effets peut sembler anecdotique d'un point de vue des mesures de composition puisque les atomes sont seulement translatés les uns par rapports aux autres sans interversion. Cependant, le fait que les précipités subissent un effet de grandissement local différent malgré leur taille et leur comportement similaire (Fig. 4.8 et 4.9) va conduire à des biais lors de l'utilisation d'outils de traitements de données considérant tous les précipités dans le même profil de concentration, comme le proxigram [Hellman *et al.*, 2002].

Mais même si l'on traite les précipités indépendamment, le fait de ne pas corriger les effets du grandissement local peut avoir des répercussions, notamment sur les outils de traitement de données basés sur les distances, comme les profils d'érosion (cf. section 4.4.2) ou le proxigram [Hellman *et al.*, 2002]. Nous avons tracé un profil d'érosion de la particule de la figure 4.8 (cf. définition du profil d'érosion section 4.4.2). Ce profil est montré sur la figure 4.10. Nous l'avons tracé uniquement du côté particule. Les points proches de 0 correspondent aux atomes les plus proches de la matrice alors que les grandes distances correspondent au cœur de la particule. Les atomes sont classés par pas de 0,15nm. Les barres d'erreurs correspondent à deux fois l'écart type de la distribution d'échantillonnage (reliée au nombre d'atomes dans chaque classe). La figure 4.10a) est tracée à partir du volume reconstruit de manière standard et la figure 4.10b) à partir du

volume reconstruit à l'aide de notre nouvelle procédure. Le cœur pauvre en Zr prévu [Forbord *et al.*, 2004; Clouet, 2004] peut être clairement identifié sur la Fig. 4.10b) alors qu'il était noyé dans le recouvrement des classes de distances dans la Fig. 4.10a). Le gradient de concentration est d'ailleurs clairement modifié.

En résumé, bien que cette nouvelle procédure n'ait pas d'effet notable sur nos analyses des premiers stades de précipitation dans les Al-Mg-Si, elle s'est avérée très efficace dans de nombreux cas où la différence de champ d'évaporation entre la matrice et les précipités et la morphologie des précipités étaient telles que les biais introduits par les grandissements locaux étaient importants.

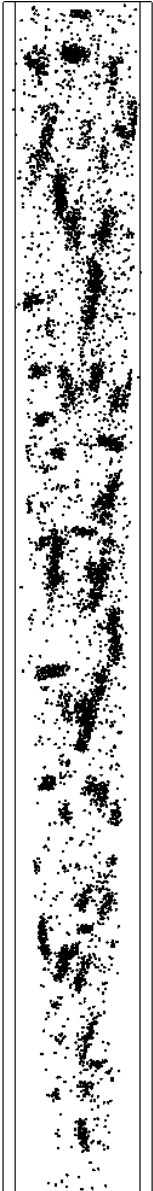
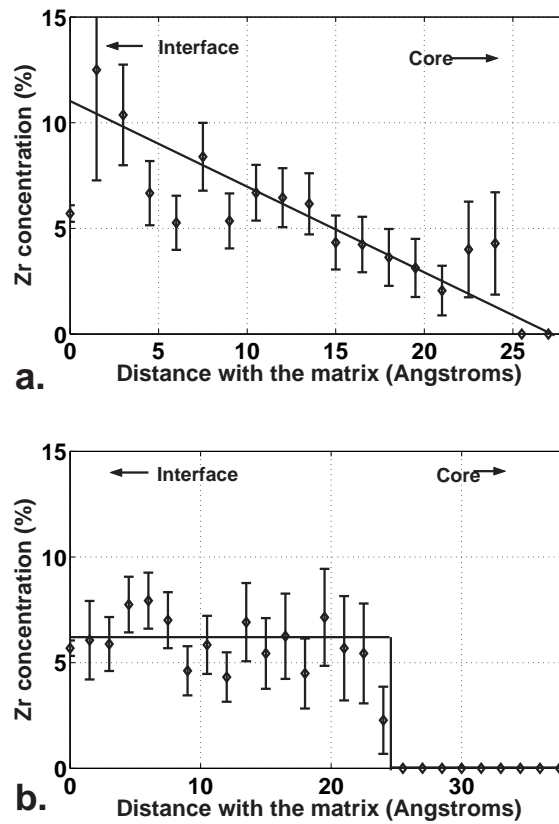


FIG. 4.10 – Profil d'érosion concernant le Zr à l'intérieur de la particule de $Al_3(Zr,Sc)$ de la figure 4.8: a) A partir du volume reconstruit de manière standard. b) A partir du volume reconstruit à l'aide de notre nouvelle procédure. Le cœur pauvre en Zr est révélé.

4.4 La sélection de précipités

Afin d'étudier des matériaux biphasés en sonde atomique tomographique, on doit être capable d'identifier les phases en présence. Lorsque celles-ci ont des compositions chi-

miques très contrastées et que la taille des objets étudiés est suffisante, il est assez facile de mesurer localement la concentration d'un objet. Cependant, dans le cas de précipités dont la composition chimique contraste peu avec la matrice, ou dont la forme et la taille rend difficile l'utilisation de boîtes de sélections de formes géométriques, il est rapidement fastidieux et surtout subjectif et dépendant du manipulateur, d'identifier les objets "à la main". Afin de rendre l'opération d'identification d'amas automatique et indépendante de l'utilisateur, des algorithmes différents ont été développés dans les différents laboratoires de sonde atomique tomographique.

4.4.1 Fonctionnement et autres algorithmes existants

La technique utilisée au laboratoire date de quelques années. Il s'agit d'une méthode de détection d'amas dans une solution solide. Elle est basée sur l'environnement local de chaque atome de l'analyse. Tous les atomes de l'analyse, quelle que soit leur espèce chimique, sont considérés. Pour chacun d'entre eux, on va vérifier si dans un volume imaginaire centré sur l'atome en question, la concentration en l'espèce considérée (espèce chimique constituant le précipité) dépasse un certain seuil. Si c'est le cas, l'atome est marqué comme appartenant à un amas. Le programme numérote les amas ainsi trouvés en effectuant les regroupements nécessaires (si un atome appartenant à l'amas numéro 1 se trouve dans le voisinage d'un atome appartenant à l'amas numéro 3, les deux amas se retrouvent regroupés sous le numéro 1). Les atomes n'étant pas marqués comme appartenant à des amas sont considérés comme la matrice (voir l'exemple de la figure 4.11 page ci-contre).

D'autres programmes d'identification d'amas ont été développés dans les différents laboratoires de sonde atomique [Vaumousse *et al.*, 2003; Heinrich *et al.*, 2003]. Ils reposent tous sur les mêmes principes : deux atomes de soluté sont considérés comme reliés entre eux si leur **distance** est inférieure à une distance seuil dont on peut avoir une estimation en divisant le volume total par le nombre d'atomes de solutés et en considérant le rayon de la sphère correspondante. C'est ce qu'on appelle la méthode de la séparation maximale (*maximum separation method*). La méthode que nous utilisons possède deux avantages. Le premier est qu'elle est appliquée à tous les atomes. Autrement dit, on peut connaître la concentration absolue d'un amas (*absolue* est utilisé ici par opposition à une concentration relative). En effet, les méthodes d'agglomération des atomes de solutés par la distance ne permettent pas de déterminer, par exemple, si l'amas contient des atomes de matrice, problème pourtant crucial dans certains domaines. Les amas détectés par ces techniques sont, *par définition*, constitués à 100% de l'espèce considérée. On peut contourner cette limitation en englobant après l'agglomération tous les atomes de

l'analyse située à une distance inférieure à une certaine limite d'un atome de l'agrégat [Vaumousse *et al.*, 2003].

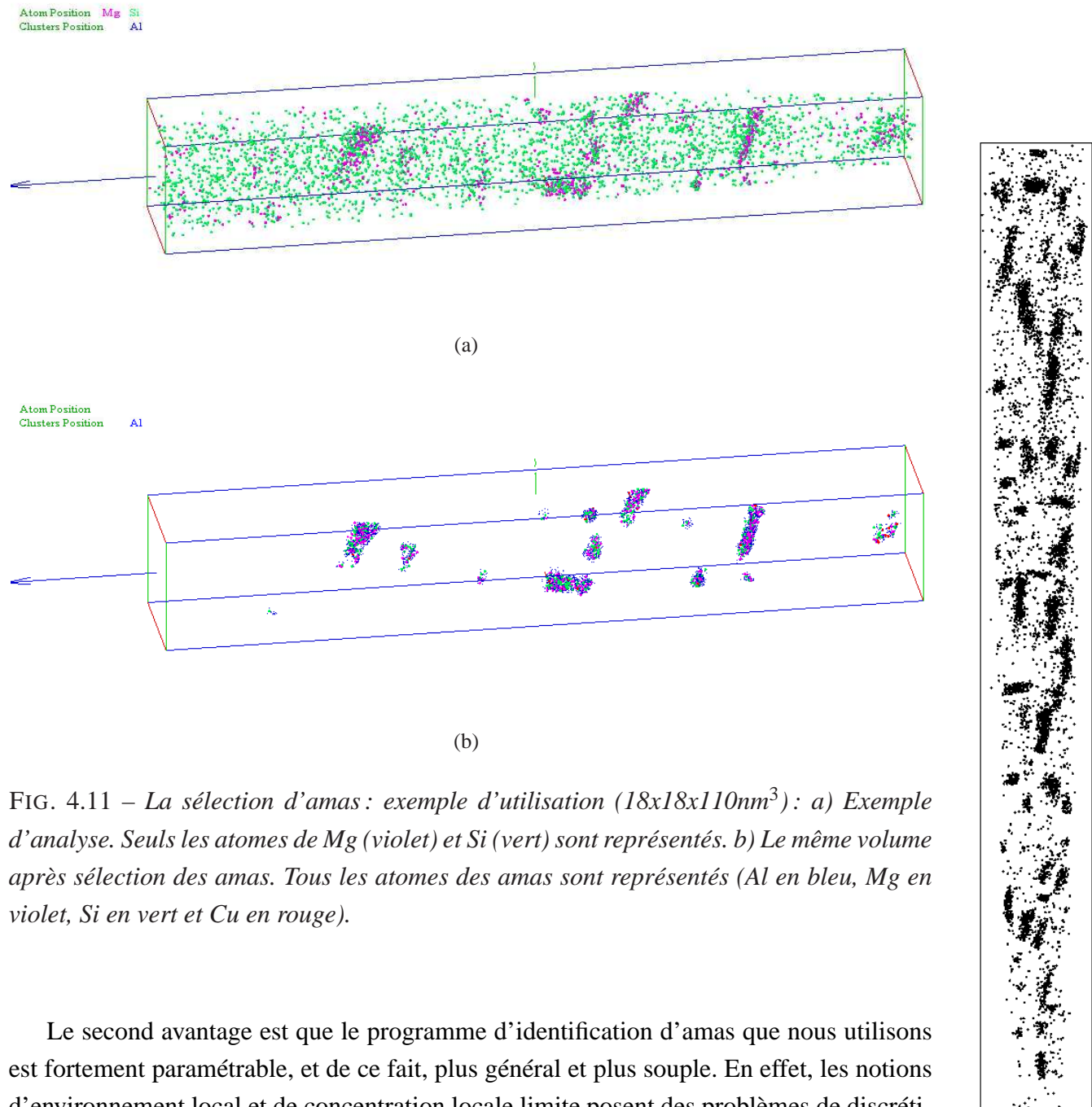


FIG. 4.11 – La sélection d'amas : exemple d'utilisation ($18 \times 18 \times 110 \text{ nm}^3$) : a) Exemple d'analyse. Seuls les atomes de Mg (violet) et Si (vert) sont représentés. b) Le même volume après sélection des amas. Tous les atomes des amas sont représentés (Al en bleu, Mg en violet, Si en vert et Cu en rouge).

Le second avantage est que le programme d'identification d'amas que nous utilisons est fortement paramétrable, et de ce fait, plus général et plus souple. En effet, les notions d'environnement local et de concentration locale limite posent des problèmes de discrétisation évoqués au paragraphe 4.1. Le moyen le plus simple, et presque naïf, d'utiliser le programme est de fixer une concentration seuil supérieure à celle de la matrice, un volume "petit devant le volume des précipités" et de lancer le calcul. Ceci marchera très bien dans des cas favorables, c'est-à-dire avec des précipités volumineux et dont la concentration tranche nettement avec celle de la matrice¹⁰.

10. Il peut être intéressant de noter que ces cas particulièrement favorables sont ceux où l'intérêt d'une

Dans certain cas en revanche, une telle approche peut paraître simpliste. Si les amas sont petits, le volume d'échantillonnage, pour rester suffisamment petit, risque de contenir trop peu d'atomes pour calculer de manière reproductible une concentration exprimée en pourcent. On a alors la possibilité de définir un seuil, non pas en concentration, mais en *nombre d'atomes*. Ceci a pour effet de diminuer la fluctuation statistique due à un échantillonnage trop faible.

On peut également être confronté au problème des grandissements locaux, très fréquents en sonde atomique [Vurpillot *et al.*, 2000; Blavette *et al.*, 2001] et dont l'effet sur les données de sonde est une variation de la densité atomique apparente, notamment au niveau des précipités. Ce phénomène peut être particulièrement gênant dans le choix du volume d'échantillonnage. La densité subissant des variations, le volume contiendra plus ou moins d'atomes selon sa position, ce qui conduira à des problèmes de détection, particulièrement aux interfaces. On peut également s'affranchir de cet effet en définissant le volume d'échantillonnage, non plus comme une sphère de rayon donné, mais comme un nombre N d'atomes. Le programme va alors déterminer les N atomes les plus proches de l'atome considéré, et vérifier l'environnement local sur ces N atomes.

Après le choix de l'espèce à prendre en compte, les paramètres à fixer avant de lancer une identification d'amas sont la taille du volume d'échantillonnage et la façon de le calculer (volume ou nombre d'atomes) d'une part, et le seuil minimal de concentration et la façon de le calculer (pourcentage ou nombre d'atomes) d'autre part.

4.4.2 Applications de l'identification d'amas – Profils d'érosion

Après avoir étiqueté tous les atomes lors de l'identification des amas, on a accès à diverses informations sur les précipités, comme leur nombre, leur composition (moyenne ou individuelle), la fraction atomique précipitée, la concentration dans la matrice, etc. . . Par ailleurs, on peut déterminer pour chaque amas, son centre de gravité et son rayon de giration. On peut aussi tracer l'histogramme des distances interatomiques internes à l'amas. On peut également tracer le *profil de composition par érosion* [Vaumousse *et al.*, 2003].

Il convient de choisir l'amas à considérer ainsi que le nombre N d'atomes à éroder à chaque pas du calcul. Deux méthodes de représentation sont possibles, le profil dit *intégral* et le profil dit *standard*. Le processus d'érosion se déroule comme ceci :

- L'algorithme calcule pour chaque atome *du précipité* la plus courte distance le séparant d'un atome *de la matrice*. Ces distances sont enregistrées dans un tableau

procédure automatisée est moins évident.

aux dimensions de l'amas.

- Les N atomes du précipité ayant la plus petite distance avec la matrice sont retirés. La concentration est alors calculée :
 - dans ce qui reste du précipité (cas du profil *intégral*)
 - dans les N atomes érodés (cas du profil *standard*)

Les profils ainsi obtenus présentent l'avantage d'être indépendants de la morphologie du précipité. Cependant, l'érosion ne peut pas s'affranchir du phénomène de recouvrements de trajectoires qui va convoluer les concentrations des amas avec celle de la matrice¹¹ [Blavette *et al.*, 2001]. Par ailleurs, lorsqu'un amas est tronqué par les limites du volume d'analyse, le processus d'érosion sera biaisé. Il convient de rester très prudent sur l'interprétation de ces profils. Dans certains cas, cependant, les résultats peuvent être bien plus complets qu'un profil linéaire, notamment pour des précipités suffisamment enrichis, de formes non sphériques.

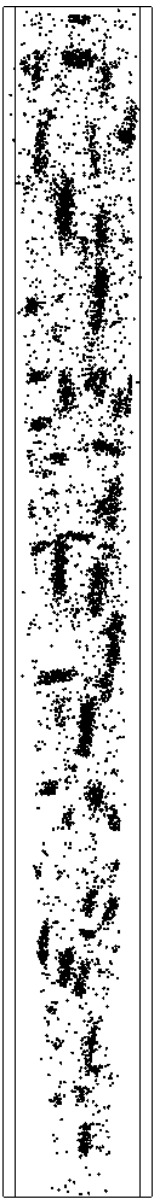
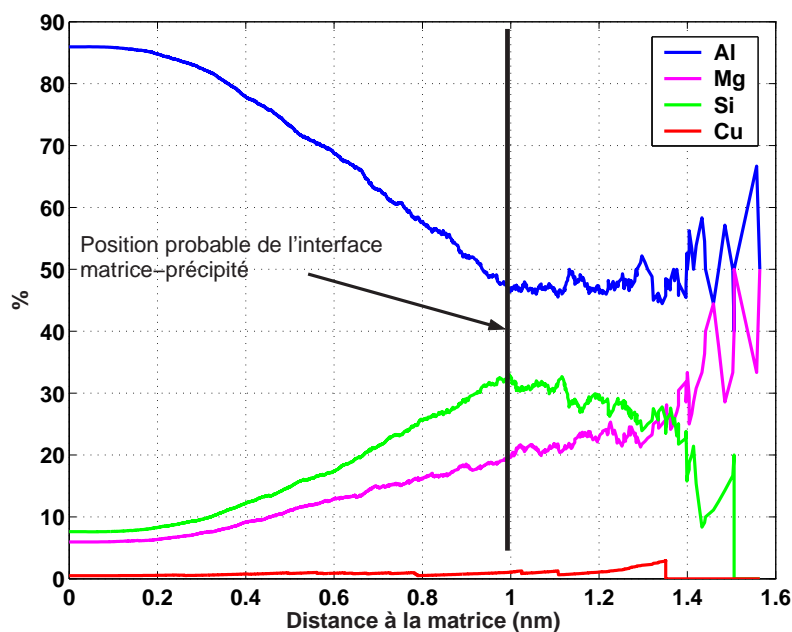


FIG. 4.12 – Profil d'érosion intégral atome par atome sur un précipité de la phase β'' . La concentration indiquée à l'abscisse probable de l'interface devrait représenter correctement la concentration de la particule.

Les profils par érosion peuvent servir à déterminer la position de l'interface particule-matrice, et donc la concentration interne de la particule [Vaumousse *et al.*, 2003]. En effet,

11. On peut s'affranchir de cette convolution si on s'intéresse uniquement aux proportions entre atomes de solutés dans un précipité. On peut alors effectuer l'érosion sur les solutés seuls.

4.4. LA SÉLECTION DE PRÉCIPITÉS

le seuil de concentration choisi pour l'identification d'amas donne une interface arbitrairement placée. Si l'on a choisi un seuil suffisamment bas pour englober une couche de matrice autour du précipité, l'érosion va peu à peu retirer cette couche de matrice jusqu'à atteindre l'interface réelle entre le précipité et la matrice. Cependant, la position de l'interface est loin d'être un problème trivial en sonde atomique et la notion de concentration à cœur est ambiguë. La figure 4.12 page précédente illustre ce point. Un profil d'érosion intégral atome par atome est tracé. Le profil théorique attendu dans le cas d'un précipité apparu selon la théorie de germination-croissance, sans tenir compte de l'effet de grandissement local lors de l'analyse en sonde atomique, serait constitué d'un plateau correspondant à la concentration de la particule, suivi d'une croissance asymptotique de la concentration en aluminium tendant vers la concentration de l'alliage. Sur la figure, on n'a pas un plateau parfaitement défini. Cependant, le changement de pente indique probablement l'interface¹².

Une dernière représentation peut également être très utile. En effet, si l'on peut éroder le précipité par rapport à la matrice, il est également tout à fait possible d'éroder la matrice par rapport au précipité. Si l'on colle les deux profils obtenus, on obtient un profil de concentration où les atomes sont rangés en fonction de leur distance à l'interface, avec le précipité d'un côté et la matrice de l'autre. Au voisinage de l'interface apparente (c'est-à-dire la limite entre atomes repérés comme faisant partie du précipité et atomes repérés comme faisant partie de la matrice), les profils se rejoignent naturellement puisqu'ils atteignent le même endroit.

La figure 4.13 donne un exemple d'un tel profil. Il convient de noter qu'il est tout à fait possible de considérer tout le volume en une fois en érodant tous les précipités à la fois. C'est le cas de la figure 4.13. Cette représentation montre de manière très synthétique à la fois les concentrations dans le précipité et dans la matrice. Ce traitement est tout à fait analogue au proxigram utilisé par le laboratoire de Sonde Atomique de Northwestern à Chicago [Hellman *et al.*, 2002].

12. Dans notre cas, le phénomène de grandissement local intervient et l'interface trouvée correspond plutôt à la limite entre la zone centrale de concentration inchangée et la zone de superposition entre matrice et précipité [Blavette *et al.*, 2001].

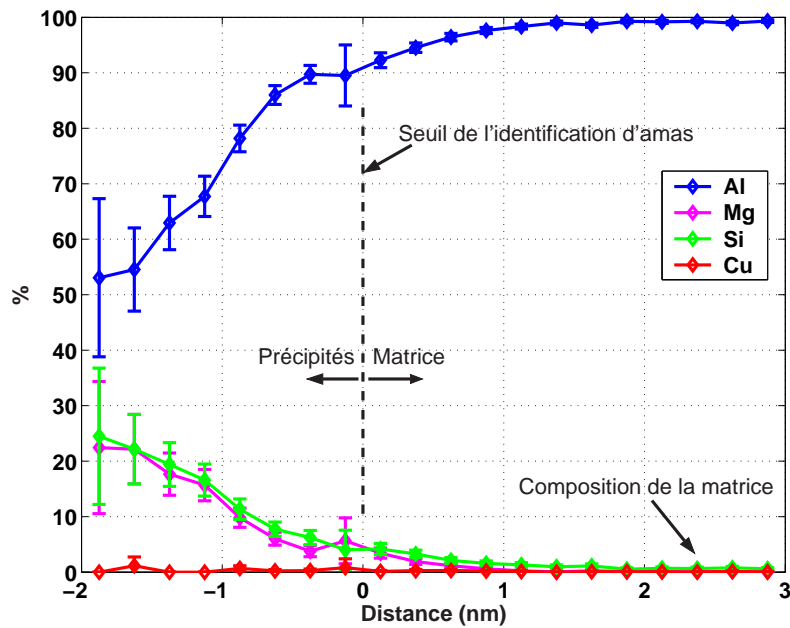
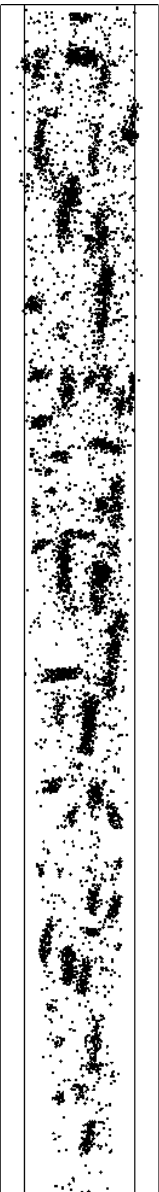


FIG. 4.13 – Profil d'érosion "standard". Les distances négatives correspondent aux précipités contenus dans le volume. L'origine des distances correspond au seuil de l'identification d'amas, qui ne correspond pas forcément à la position réelle de l'interface.

La différence notable provient de la définition de l'interface. En effet, dans la méthode décrite par Hellman *et al.* [2002], l'interface est définie comme une isosurface de concentration, c'est-à-dire qu'elle est extrêmement lisse à l'échelle de l'atome. Ceci rend la représentation de l'isosurface plus esthétique et plus convaincante. La méthode que nous utilisons ne dessine pas artificiellement de surface autour du précipité. Elle désigne simplement quel atome en fait partie et quel atome n'en fait pas partie. Les distances avec l'interface sont alors définies comme les plus petites distances entre atomes d'une phase et atomes de l'autre phase. Le profil va, selon nous, suivre plus finement les rugosités à l'échelle atomique de la surface du précipité.

4.5 Caractérisation de la décomposition d'une solution solide aléatoire

Chercher la présence d'une nouvelle phase, d'ordre à courte distance ou d'une tendance à l'amas à l'intérieur d'une solution solide revient à tester le caractère aléatoire de la distribution des solutés dans le volume. Depuis l'apparition de la sonde atomique 1D, ceci se fait par des outils statistiques qui consistent à comparer par un test du χ^2 des



distributions de fréquences de concentrations. Bien que cette technique soit évoquée ici au paragraphe 4.6.1 page 93, nous ne l'aborderons pas dans les détails. Les lecteurs souhaitant en savoir d'avantage pourront se référer à Bigot [1998] ou à Miller *et al.* [1996]. Il convient d'ajouter cependant que ces méthodes, bien qu'extrêmement efficaces, ne permettent pas réellement de suivre une évolution du caractère corrélé de la distribution des solutés en fonction du temps de revenu, par exemple. Nous allons détailler ici deux autres méthodes possibles de détermination du caractère aléatoire d'une solution solide.

4.5.1 Fonction de corrélation de paires

Au cours des dernières décennies, la sonde atomique tomographique a fait de nombreux progrès [Blavette *et al.*, 1993; Cerezo *et al.*, 1994; Kelly *et al.*, 1996]. Les volumes analysés ont en particulier été augmentés de plusieurs ordres de grandeurs. Il est tout à fait possible de calculer les fonctions de corrélations de paires entre atomes des différentes espèces en présence dans un volume de sonde atomique. Il s'agit de mesurer la probabilité d'avoir un atome d'une espèce à une certaine distance d'un atome d'une autre espèce, et de comparer cette probabilité à celle que l'on obtiendrait dans un volume où les atomes seraient aléatoirement distribués. Le résultat obtenu est une image de l'environnement moyen des atomes. La fonction de corrélation de paires est la transformée de Fourier du facteur de structure obtenu par des expériences de diffusions centrales (SAXS ou SANS) et devrait pouvoir faire l'objet d'études couplées afin de faire converger ces deux types de techniques.

Considérons un volume V dans lequel sont répartis un certain nombre d'atomes de chaque espèce. Si N_i est le nombre d'atomes de l'espèce i , cette espèce a une densité atomique moyenne ρ_i égale à $\frac{N_i}{V}$. On peut définir la fonction de distribution radiale $G(r)_{ij}$ comme la densité de probabilité de trouver un atome j à une distance r d'un atome i situé à l'origine. Pour calculer sa valeur à une distance r , il faut compter le nombre d'atomes dans la couronne sphérique de rayon intérieur r et d'épaisseur $r + dr$. Celui-ci est égal au volume de la couronne multiplié par la densité moyenne corrigée d'un facteur $g(r)_{ij}$ tenant compte de l'écart à la distribution aléatoire des atomes de j en fonction des atomes de i . Soit :

$$G(r)_{ij} = g(r)_{ij} \rho_j 4\pi r^2 dr \quad (4.5)$$

Le facteur correctif $g(r)_{ij}$ est la quantité souhaitée, c'est-à-dire fonction de corrélation de paire $i - j$. Elle se déduit donc de la fonction de distribution radiale par la relation suivante :

$$g(r)_{ij} = \frac{G(r)_{ij}}{\rho_j 4\pi r^2 dr} \quad (4.6)$$

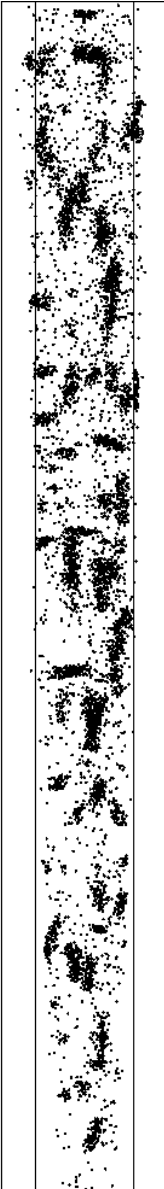
La fonction de corrélation de paires est une fonction égale à 1 lorsque la distribution est aléatoire, supérieure à 1 lorsqu'il y a corrélation positive (ou tendance à l'amas), et inférieure à 1 lorsqu'il y a anticorrélation (ou tendance à l'ordre). Il est intéressant de noter que dans la relation 4.6 page précédente, le dénominateur $\rho_0 4\pi r^2 dr$ est la fonction de distribution radiale d'une distribution aléatoire. La fonction de corrélation de paires est donc le quotient de la fonction de distribution radiale effective autour des atomes de i et de la fonction de distribution radiale obtenue si la distribution était aléatoire. C'est là-dessus que se basent directement ou indirectement les méthodes de calcul de la fonction de corrélation de paires.

Une première méthode décrite par exemple par Sudbrack [2004] est relativement simple à comprendre et à mettre en œuvre. Elle consiste à calculer la concentration moyenne en j dans chaque couronne d'épaisseur Δr autour des atomes de i et de diviser cette concentration moyenne par la concentration en j globale de l'alliage. Ceci revient à calculer le nombre d'atomes de j autour des atomes de i , c'est-à-dire rechercher $n(r)_{i-j} = N_i G(r)_{ij}$, puis calculer la concentration moyenne, c'est-à-dire diviser $n(r)_{i-j}$ par le nombre d'atomes total trouvé dans chaque couronne, le tout normé par la concentration moyenne. Le nombre total d'atomes va ressembler dans le cas idéal à $\rho_0 4\pi r^2 dr$ qui est la fonction de distribution radiale de la distribution aléatoire. Autrement dit, cette méthode suppose que si deux espèces peuvent être corrélées deux à deux, la distribution de l'ensemble des atomes toutes espèces confondues est aléatoire. Cette supposition est déjà assez réductrice en soi, mais on peut objecter un autre inconvénient à cette méthode. En effet, le nombre d'atomes total dans les couronnes sphériques va subir une fluctuation statistique importante due aux petites tailles des classes, fluctuation qui va s'ajouter à celle, inévitable, du nombre d'atomes de l'espèce i dans les couronnes sphériques. Or, finalement, seule cette dernière distribution est indispensable, puisque celle du nombre total d'atomes est supposée suivre une distribution théorique dont on connaît l'expression analytique. Alors que les incertitudes statistiques sont la principale limitations à l'utilisation des fonctions de corrélations de paires, il est dommage d'ajouter une source supplémentaire de bruit de mesure.

C'est la connaissance de l'expression analytique de la fonction de distribution radiale aléatoire qui nous pousse à utiliser une deuxième méthode de calcul. On a besoin ici de considérer uniquement les espèces i et j dont on cherche les corrélations¹³. A nouveau, on va compter le nombre d'atomes de j situés dans une couronne délimitée par les rayons r et $r + dr$. On peut écrire ce nombre

$$n(r)_{ij} = N_i G(r)_{ij} \quad (4.7)$$

13. i et j peuvent être égaux, on parle alors d'autocorrélations.



Alors la fonction de corrélation de paires s'écrit:

$$g(r)_{ij} = \frac{n(r)_{ij}}{N_i \rho_j 4\pi r^2 dr} \quad (4.8)$$

Cependant, le pas de calcul Δr n'est pas infiniment petit, et la relation pratique devient :

$$g(r)_{ij} = \frac{n(r)_{ij}}{\frac{N_i N_j}{V} \frac{4}{3} \pi \left((r + \Delta r)^3 - r^3 \right)} \quad (4.9)$$

Bien sûr l'expression analytique de la fonction de distribution radiale aléatoire suppose que le volume est infini. La taille finie du volume d'analyse va donner lieu à un effet de boîte si le calcul est fait sans autres précautions. Pour éviter cela, on peut utiliser la solution classique des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire que l'on peut paver infiniment l'espace avec notre volume¹⁴. Un atome sera donc considéré comme voisin de celui situé à l'autre extrémité du volume. La principale restriction de cette correction est qu'elle limite la validité du calcul à la plus petite dimension du volume, et donc à l'observation de petits objets, ce qui est le cas de fluctuations de compositions difficiles à distinguer à l'œil nu. Les incertitudes proviennent des erreurs d'échantillonnages et seront représentées sur nos profils par des barres d'erreurs de deux fois l'écart-type, c'est-à-dire dans un intervalle de confiance à 95%. Comme la fonction de corrélation de paires ne dépend pas de l'orientation cristallographique du volume, les fonctions de distribution radiales de plusieurs analyses pourront être additionnées sans précaution particulière (en gardant comme limite de validité la plus petite dimension de tous les volumes) afin d'augmenter la signification statistique de nos résultats.

4.5.2 Nouvelle méthode de caractérisation de la solution solide

Afin de suivre le degré de décomposition d'une solution solide faiblement décomposée, une méthode originale a été développée. Elle est basée sur le dénombrement d'atomes isolés en fonction d'une distance r , c'est à dire du nombre d'atomes n'ayant aucun voisin dans une sphère de rayon r centrée sur l'atome considéré. Pour des raisons pratiques, on va plutôt considérer la probabilité contraire, c'est-à-dire la probabilité d'avoir *au moins* un atome dans la sphère en question.

Soit une distribution aléatoire de N_B atomes de solutés dans un volume V . Ce volume est lié au nombre total d'atomes (solvant A et solutés B). Cela dit, on considère ici les solutés indépendamment. Dans ce cas, on a une densité moyenne $\rho_0 = \frac{N_B}{V}$ d'atomes de

14. Qui devra être parallélépipédique.

soluté par unité de volume. Considérons maintenant la probabilité pour un atome de soluté de posséder *au moins un* autre atome de soluté dans une sphère de rayon r . Elle est égale à 1 moins la probabilité contraire. Dans le cas de petites valeurs de r et/ou de petites concentrations, cette probabilité est donnée par la loi de Poisson $P(0, \rho_0 \frac{4}{3}\pi r^3)$. On a donc l'expression du nombre d'atomes de soluté dont le premier soluté voisin est situé à moins de r :

$$N_{PV} = N_B \left(1 - e^{-\rho_0 \frac{4}{3}\pi r^3} \right) \quad (4.10)$$

La Fig. 4.14 page 91 compare les valeurs théoriques à des valeurs expérimentales. L'accord entre les deux est excellent. Considérons à présent le même volume contenant le même nombre d'atomes B , mais dont la répartition n'est pas aléatoire. On va supposer que l'on a deux zones dans chacune desquelles la densité d'atomes B est uniforme. La première zone de volume V_1 contenant N_1 atomes de B a donc une densité d'atomes de B

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V_1}.$$

La deuxième a une densité d'atomes de B

$$\rho_2 = \frac{N_2}{V_2}.$$

La densité moyenne de tout le volume est

$$\rho_0 = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} = \frac{N_B}{V}$$

. Comme $V = V_1 + V_2$ et $N_B = N_1 + N_2$, on introduit la fraction volumique

$$f_v = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

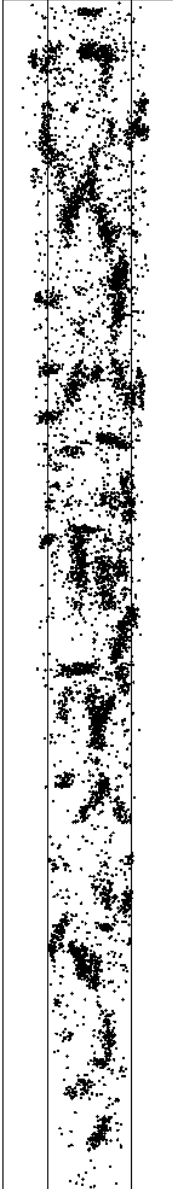
et la fraction atomique partielle¹⁵

$$x_B = \frac{N_1}{N_1 + N_2}.$$

On a alors

$$\rho_1 = \frac{x_B N_B}{f_v V} = \frac{x_B}{f_v} \rho_0 \text{ et } \rho_2 = \frac{(1 - x_B) N_B}{(1 - f_v) V} = \frac{1 - x_B}{1 - f_v} \rho_0.$$

On peut considérer que les interactions (proportionnelles aux surfaces) entre les deux zones sont négligeables et que l'expression du nombre d'atomes de solutés dont le premier



15. Il s'agit bien d'une fraction atomique partielle puisqu'elle ne concerne que les solutés. Elle n'est liée à la fraction volumique que par l'intermédiaire de la concentration dans la zone riche, concentration que l'on ne connaît pas.

4.5. CARACTÉRISATION D'UNE SOLUTION SOLIDE

soluté voisin est situé à moins de r est la somme des deux composantes (l'approximation de Poisson est encore valable car l'intervalle concerné par la zone dense est limité à des valeurs de r très faibles), d'où :

$$N_{PV} = N_B \left(x_B \left(1 - e^{-\frac{x_B}{f_v} \rho_0 \frac{4}{3} \pi r^3} \right) + (1 - x_B) \left(1 - e^{-\frac{1-x_B}{1-f_v} \rho_0 \frac{4}{3} \pi r^3} \right) \right) \quad (4.11)$$

Puisque N , V et ρ_0 sont connus, on a deux paramètres libres. On peut alors réaliser un ajustement de la courbe expérimentale. De cet ajustement, on peut tirer les valeurs de x_B et f_v et déduire de ces valeurs les concentrations dans les deux phases, ou plutôt les deux zones de concentration différentes. Afin de vérifier la faisabilité de la méthode, on réalise un fichier d'atomes test dans lequel on a un précipité cylindrique de 20Å de rayon et de longueur 150Å dans un volume de côté 150Å. La concentration du précipité est de 50% et celle de la matrice de 2%. Etant donné le volume total, la fraction volumique vaut $\frac{\pi(20\text{Å})^2 150\text{Å}}{(150\text{Å})^3} = 5.6\%$ et la concentration globale de B 4,7%. Le résultat est montré sur la Fig. 4.14 page suivante. On superpose au nombre mesuré d'atomes n'étant pas isolés pour une distance r la formule théorique. Bien que le volume ne soit pas infini, les effets de bords semblent ne provoquer que des écarts relatifs très faibles entre les points expérimentaux et la courbe théorique. La courbe théorique est issue de l'ajustement de la courbe en laissant libres les paramètres x_B et f_v .

L'erreur obtenue sur les valeurs de x_B et f_v est très encourageante. En effet, l'ajustement donne pour x_B , qui représente la proportion d'atomes impliqués dans la zone dense (Fig. 4.14 page ci-contre), $54.9 \pm 0.3\%$ au lieu de 55% et la fraction volumique est donné à $5.4 \pm 0.1\%$ au lieu de 5.6%. L'erreur sur la fraction volumique provient du caractère fini du volume. Il est important de rappeler que la fraction volumique donnée ici est la fraction volumique apparente. Dans une analyse réelle de sonde atomique, les volumes de précipités peuvent être faussés par des problèmes de grandissement locaux, par exemple. Cependant, pour des faibles valeurs de la fraction volumique (typiquement de l'ordre du pourcent), ceci ne provoque qu'une très faible erreur sur la valeur de la concentration de la matrice déduite de ces valeurs. En effet, la concentration de la matrice peut s'écrire :

$$C_B^m = \frac{1 - x_B}{1 - f_v} C_B^{\text{nominale}} \simeq (1 - x_B) C_B^{\text{nominale}} \quad (4.12)$$

Afin d'améliorer encore la précision des valeurs obtenues de cette façon, on peut se servir de conditions aux limites périodiques, comme on l'a vu pour les fonctions de corrélations de paires au paragraphe 4.5.1 page 88.

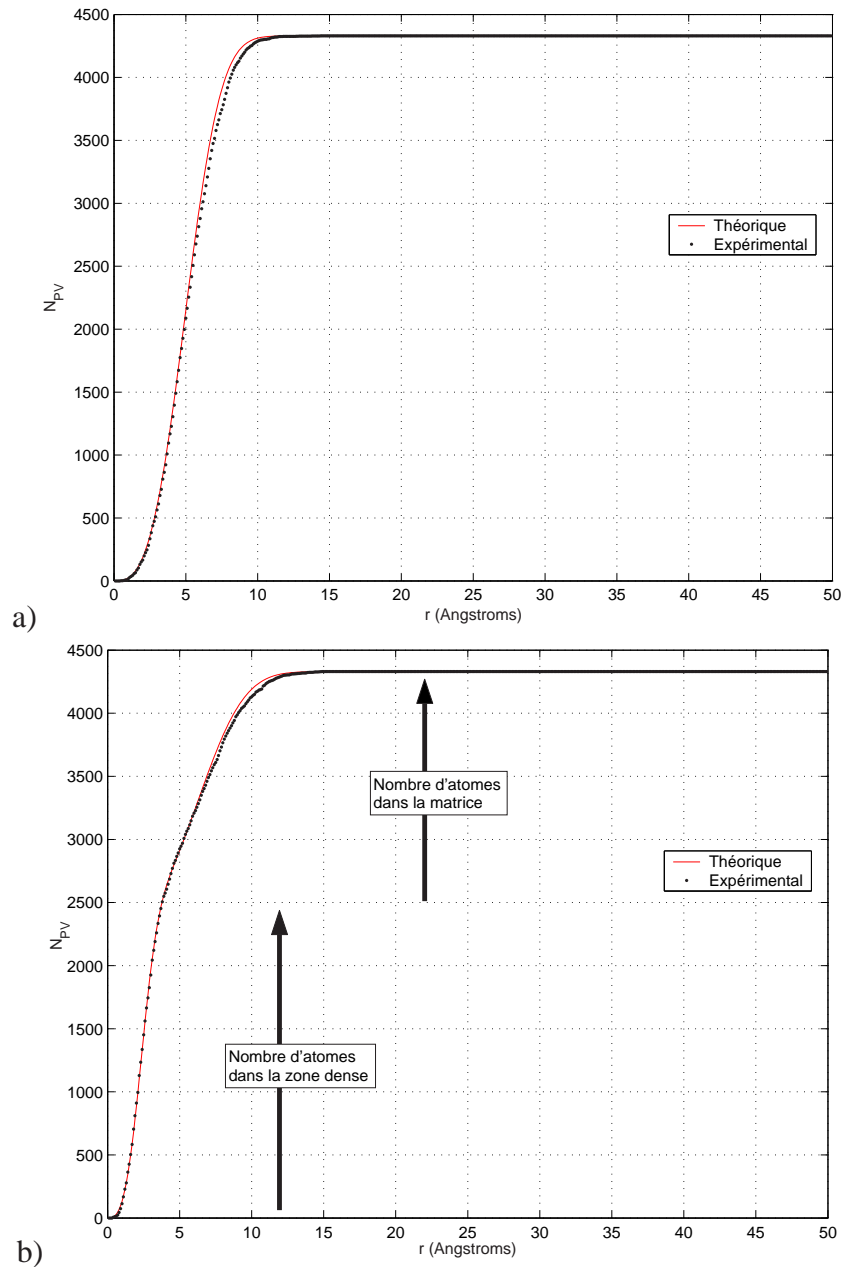


FIG. 4.14 – Nombre d'atomes de solutés ayant au moins un premier voisin distant de moins de r . a) Distribution aléatoire simulée ($N_B = 4330$ et $V = 150^3 \text{Å}^3$) dite expérimentale, comparée à l'expression analytique (eq. 4.10) et b) Même volume et même nombre total d'atomes mais répartis en un cylindre de concentration 50% dans une matrice de concentration 2%. L'écart relatif entre les points expérimentaux et la courbe d'ajustement théorique (eq. 4.11) est extrêmement faible.

Cette relation donne une méthode sûre, systématique et indépendante de l'utilisateur pour trouver les concentrations de matrice dans les volumes d'analyses contenant des précipités, concentrations qui sont difficiles à estimer dans le cas de matrices très pauvres

en solutés (ce qui est le cas dans nos alliages concernant le Mg).

Elle permet également, toujours dans un souci de réduction d'incertitudes, de sommer les profils obtenus sur différentes analyses du même état, puisqu'elle est indépendante de l'orientation de l'analyse. En une seule manipulation, cette méthode donne des informations sur la fraction volumique, la concentration des précipités et la concentration de la matrice.

Cependant, comme évoqué plus haut, la valeur de la fraction volumique et des concentrations de précipités que l'on peut en déduire sont bien des valeurs apparentes. Or, elles sont dans notre cas entachées de problèmes provenant de recouvrements de trajectoires, de différence de densité atomique et du caractère diffus de l'interface. Autrement dit, cette technique donnerait dans le cas des précipités métastables des Al-Mg-Si une surestimation importante de la fraction volumique, et une sous-estimation des compositions en solutés. Cependant, du fait de la faible valeur de la fraction volumique (quelques pourcent), l'approximation de la relation 4.12 reste valable. Nous emploierons donc cette méthode principalement afin de déterminer les concentrations de matrice.

4.6 Protocoles de mesures de compositions

4.6.1 Composition de matrice

Mesurer la composition de la matrice en sonde atomique tomographique consiste, de la manière la plus simple possible, à sélectionner "à la main" des zones des volumes d'analyses dépourvues de précipités et de compter les atomes contenus dans ces zones pour en déduire la concentration de matrice. Dans le cas de précipités suffisamment gros et suffisamment espacés, ceci est relativement aisé, surtout si le contraste de composition est important entre la matrice et le précipité. Pour des densités numériques élevées de précipité ou des volumes contenant des objets ayant une composition proche de celle de la matrice, il peut s'avérer impossible de réaliser manuellement cette sélection. D'autres méthodes sont alors possibles.

A partir de la sélection d'amas

Afin de retirer les précipités du volume, il est possible de se servir de la sélection d'amas. Le principe est très simple, on choisit un seuil de concentration compris entre la concentration probable de la matrice et la concentration des précipités. Il suffit ensuite de

calculer les concentrations à partir des atomes repérés comme la matrice. Si le contraste de concentration entre les deux phases est suffisant, cette méthode donne des résultats très satisfaisants. Si le contraste est trop faible, ou encore si les précipités sont trop petits, cette méthode va se révéler rapidement biaisée. En effet, si le seuil de concentration en solutés choisi est trop haut, une partie des solutés du précipité sera repérée comme faisant partie de la matrice et augmentera artificiellement la concentration de matrice mesurée.

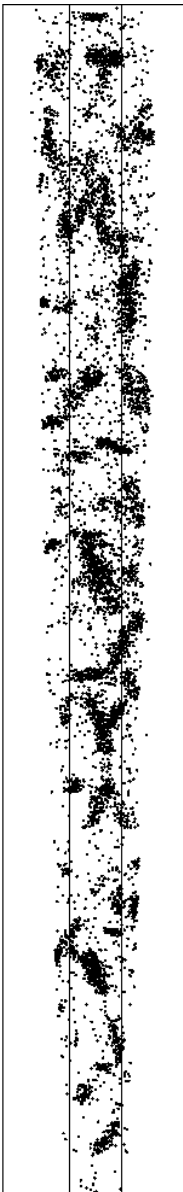
Au contraire, si le seuil de concentration en solutés choisi est trop bas, les atomes situés dans des zones de concentrations locales supérieures à la moyenne, simplement à cause de fluctuations statistiques, vont être artificiellement retirés de la matrice et vont conduire à une concentration artificiellement basse.

L'utilisation de la sélection d'amas doit donc être réservée à des systèmes dont les différentes phases possèdent des concentrations suffisamment éloignées.

On peut en revanche se servir de la sélection d'amas couplée au profils d'érosion. L'idée est de réaliser un profil du même type que celui utilisé sur la figure 6.11 page 125. Le seuil choisi pour la sélection d'amas doit être suffisamment élevé pour ne pas sélectionner d'atomes de matrice, même si la sélection paraît laisser des atomes de précipités dans la matrice. En effet, ces derniers vont simplement donner lieu à une décroissance de la composition en soluté du côté matrice du profil, et ce jusqu'à un plateau correspondant à la composition de la matrice (cf. Fig. 6.11 page 125). Si le seuil choisi est trop proche de la concentration de la matrice, des fluctuations statistiques provenant de la matrice pourront être considérées comme des précipités et risquent de faire baisser la valeur de la concentration au plateau correspondant à la matrice. Ainsi, bien qu'une utilisation prudente puisse limiter les biais, cette méthode garde tout de même les inconvénients des méthodes liées à la sélection d'amas.

A partir d'histogrammes de concentrations

Historiquement, le traitement des concentrations en Sonde Atomique 1D se faisait souvent par des histogrammes de distribution de fréquences. L'idée est de découper l'analyse en blocs de nombre d'atomes constant, et de représenter l'histogramme des fréquences d'apparition des concentrations trouvées (par classes de concentration). Dans le cas d'une solution solide aléatoire, cette distribution de fréquences peut être décrite par une loi binomiale, c'est-à-dire que l'histogramme des concentrations ressemblera à une distribution gaussienne autour de la valeur moyenne pour des concentrations moyennes suffisamment élevées, ou à une distribution poissonnienne dans le cas de solutions très diluées. Le fait de retrouver la forme théorique, ou au contraire de s'en éloigner, permet de trancher la question de savoir si la solution est bien aléatoire.

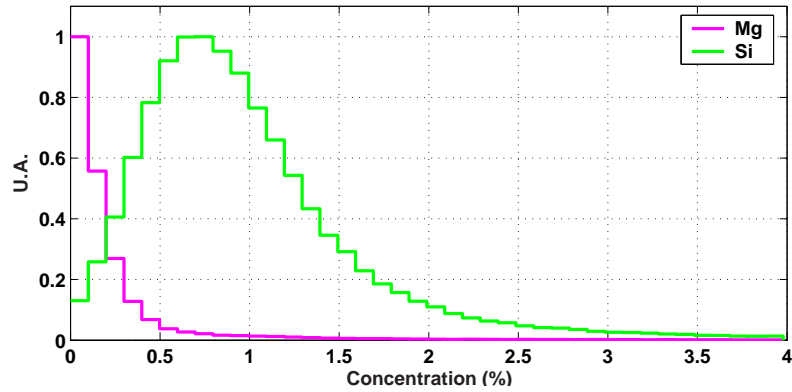


Lorsque deux phases de concentrations différentes sont en présence, l'histogramme de concentrations sera bimodal, c'est-à-dire qu'il pourra être modélisé par la somme de deux distributions d'amplitude et de moyennes différentes. Si elles sont suffisamment séparées, la détermination des concentrations de matrice et des précipités est aisée puisqu'il suffit de déterminer la moyenne de chacune des distributions. Sinon, on peut utiliser des modèles d'ajustement afin d'ajuster l'histogramme obtenu avec la somme de deux distributions.

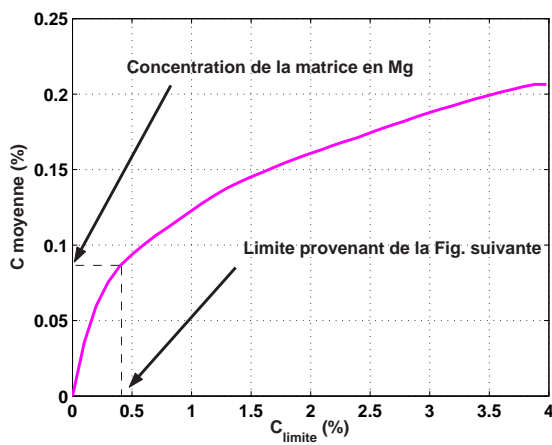
L'intérêt des techniques basées sur les histogrammes de concentrations est tel qu'il est naturel de les appliquer aux volumes 3D. Plusieurs solutions s'offrent à nous pour découper le volume : d'une part un découpage en grille de pas constant dans laquelle on calcule la concentration de chaque cellule, d'autre part la notion de concentration locale telle que définie par la sélection d'amas.

C'est cette dernière méthode qui est choisie ici. On va donc placer une sphère autour de chaque atome du volume considéré et calculer la concentration dans cette sphère. On peut alors tracer un histogramme des concentrations trouvées dans toutes les sphères du volume. Le résultat dans le cas d'un volume contenant des précipités est montré sur la figure 4.15(a) page ci-contre.

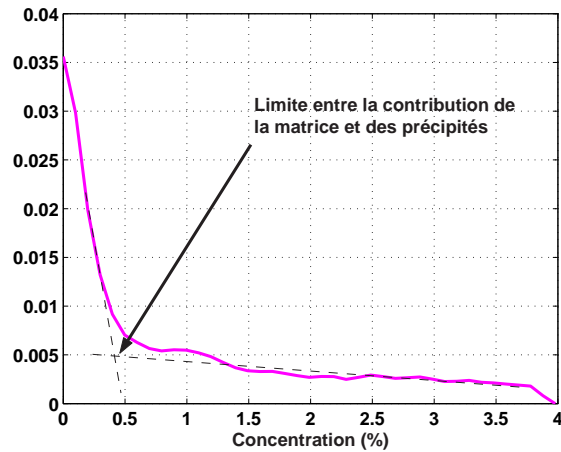
Dans ce cas précis, on le voit, il est délicat de déterminer graphiquement la valeur de la concentration de la matrice. Pour s'affranchir de ce problème, il convient de déterminer la limite entre distribution de la matrice et distribution du précipité, et de calculer la concentration moyenne en-dessous de cette limite, moyenne qui correspond à la concentration de la matrice. Cette limite peut être cependant difficile à trouver. Le mieux pour cela est de tracer la valeur moyenne de la concentration en-dessous de la limite, en fonction de la limite choisie (cf. Fig. 4.15(b) page suivante). Cette courbe a un comportement qui peut se résumer ainsi : elle augmente d'abord vite, puis son augmentation est ralentie, et enfin elle se met à croître lentement de manière à peu près constante. Cette dernière zone d'augmentation constante correspond à la contribution des précipités. Pour mettre en évidence la distinction entre ces deux zones, on peut tracer la dérivée de la courbe précédente (cf. Fig. 4.15(c) page ci-contre). La décroissance de la dérivée subit une rupture de pente assez nette. On peut considérer l'endroit de cette rupture de pente comme la limite entre matrice et précipité. La valeur de la concentration de la matrice est donc la moyenne de l'histogramme des concentrations entre zéro et cette limite. Les valeurs obtenues sont proches du maximum de l'histogramme de concentrations dans le cas d'une concentration suffisamment élevée.



(a) Histogrammes de fréquences d'apparition des concentration en Mg et Si dans des sphères de 20Å dans un exemple d'analyse.



(b) Composition moyenne en Mg de la matrice en fonction de la limite choisie.



(c) Dérivée de la composition moyenne en Mg de la matrice en fonction de la limite choisie. Cette représentation permet la mise en évidence de la limite entre la contribution de la matrice et celle des précipités.

FIG. 4.15 – Détermination de la composition de la matrice à partir d'histogrammes de concentrations.

A partir de notre nouvelle méthode de mesure

On peut également utiliser la relation 4.12 page 90 pour trouver les valeurs de compositions de matrice. Utiliser cette technique présente plusieurs avantages. D'une part, elle est très rapide à mettre en œuvre, et ce notamment parce qu'elle traite les espèces chimiques indépendamment. Cet avantage peut se révéler très utile pour l'étude de systèmes très dilués ou dont les volumes sont très importants. De plus, le fait d'utiliser les solutés indépendamment pour effectuer la mesure permet de donner la composition de la



matrice lorsqu'il existe plusieurs types de précipités, du moins lorsque les fractions volumiques précipitées sont petites. D'autre part, et c'est probablement le plus important, cette méthode ne nécessite aucune intervention de l'utilisateur (pas de limite à choisir). C'est pourquoi, c'est cette méthode que l'on utilisera pour mesurer nos compositions de matrices. Cependant, les autres méthodes présentées ici ont le plus souvent été appliquées également afin de vérifier si les valeurs convergeaient, ce qui a en général été le cas.

4.6.2 Composition des précipités

L'une des questions centrales de la thèse a été de déterminer de la manière la plus fiable possible les compositions des précipités. En effet, la littérature concernant les précipités durcissants des Al-Mg-Si-(Cu) est loin d'être explicite sur la composition des phases en présence. S'il est désormais acquis que le rapport $\frac{Mg}{Si}$ est plus bas que la stœchiométrie de la phase stable Mg_2Si , la question de la teneur en aluminium des précipités reste en suspens. Durant de longues années, il a été affirmé que les précipités comme les β'' ne contenaient pas d'aluminium. Les premières expériences de sonde atomique 1D ont semblé montrer la présence d'aluminium, mais la notion de recouvrement de trajectoires, artefact bien connu de la sonde atomique, rendait difficile d'affirmer à des lecteurs non-avertis que l'aluminium détecté dans les précipités ne provenait pas en réalité de la matrice.

Vers la fin des années 90, deux études ont été publiées presque simultanément sur ces alliages. Ces deux études sont contradictoires. La première est une étude expérimentale de la précipitation durcissante dans plusieurs alliages d'aluminium en sonde atomique tomographique [Bigot, 1998]. Pour cette étude, l'auteur a utilisé pour la première fois (à notre connaissance) un protocole spécifique de mesure de concentration de précipités destiné à s'affranchir de l'effet de recouvrement de trajectoires. Les précipités β'' mesurés contenaient entre 25 et 50% d'aluminium. La seconde étude est une modélisation de la structure des précipités β'' à partir d'images de microscopie électronique à haute résolution [Andersen *et al.*, 1998]. La conclusion de cette étude est que les distances interatomiques à l'intérieur de la structure du précipité ne permettent pas d'y inclure des atomes d'aluminium. Plus tard, le même groupe a cependant corrigé cette affirmation en prévoyant qu'aux premiers stades de précipitations, les β'' pourraient contenir de l'aluminium, de l'ordre de 15%, substitué aux atomes de Mg.

La confirmation expérimentale de cette prédiction manque encore. Au contraire, les résultats de sonde atomique montrent que la teneur en aluminium des précipités dépasse celle prévue par Andersen. Cependant, afin d'être fixé sur ce point crucial, la teneur en aluminium des précipités a été l'objet durant notre étude d'une attention toute particulière.

A nouveau, un protocole de mesure spécifique a été mis au point afin d'éviter d'inclure des atomes de la matrice dans le précipité. Ce protocole est basé sur les mêmes principes que celui décrit par Bigot [1998], mais l'application se veut plus générale, grâce aux nouveaux outils de traitement de données existants. Il convient dès à présent d'ouvrir une parenthèse afin de préciser que les deux études citées plus haut s'appuient sur l'homogénéité de la concentration des précipités comme postulat de départ. En effet, régler la question de la composition globale (ou moyenne) des précipités est un point suffisamment complexe pour qu'on s'y arrête. Nous ferons également dans un premier temps ce postulat. Cependant, le chapitre 6.3 traiteront de la validité de l'hypothèse. Pour ce qui nous intéresse dans ce chapitre, on peut ne s'intéresser qu'à la concentration moyenne, et fermer la parenthèse.

L'idée du protocole de mesure est, comme pour celui de Bigot [1998], de déterminer séparément la teneur en aluminium du cœur des précipités et leur contenu en solutés. Le principe de ce protocole est illustré sur la figure 4.16. Nous utiliserons les outils de sélection d'amas couplés aux profils d'érosion. La première étape du protocole est d'utiliser la détection d'amas afin de séparer les atomes de précipités des atomes de matrice. Le seuil de concentration choisi est deux fois la concentration nominale en solutés. Ce seuil est suffisamment élevé pour sélectionner les précipités, mais suffisamment bas pour qu'une gangue de matrice soit incluse dans la sélection autour du précipité. L'existence de cette gangue nous garantit que tous les atomes de solutés appartenant aux précipités ont été sélectionnés.

On peut à présent travailler sur les précipités séparément. La concentration calculée sur la sélection est artificiellement élevée en aluminium, à cause de la gangue de matrice présente. Cependant, si la concentration en solutés de la matrice est très inférieure à la concentration des précipités, le nombre de solutés contenus dans la sélection peut être considéré comme correct. Cette hypothèse est d'une manière générale bien vérifiée (il y a au minimum un facteur dix entre les compositions de matrice et les compositions de précipités). Ainsi, le contenu global en solutés de chaque précipité est connu. Ceci est extrêmement important en ce qui concerne le rapport $\frac{Mg}{Si}$ qui sera alors bien estimé. En effet, les aberrations chromatiques dues à la différence de champ d'évaporation entre les espèces à l'intérieur même des précipités vont conduire à des aberrations de trajectoires différentes selon les espèces (cf. paragraphe 4.2.1 page 59). Ainsi, une estimation locale du rapport $\frac{Mg}{Si}$ pourra être biaisée, ce qui peut expliquer en partie les disparités entre les valeurs trouvées dans la littérature.

En ce qui concerne la teneur en aluminium, on souhaite s'affranchir de la zone de matrice contenue autour du précipité, tout en ne perdant pas de vue qu'elle contient probablement des solutés provenant en réalité du précipité. Pour cela on va utiliser les profils



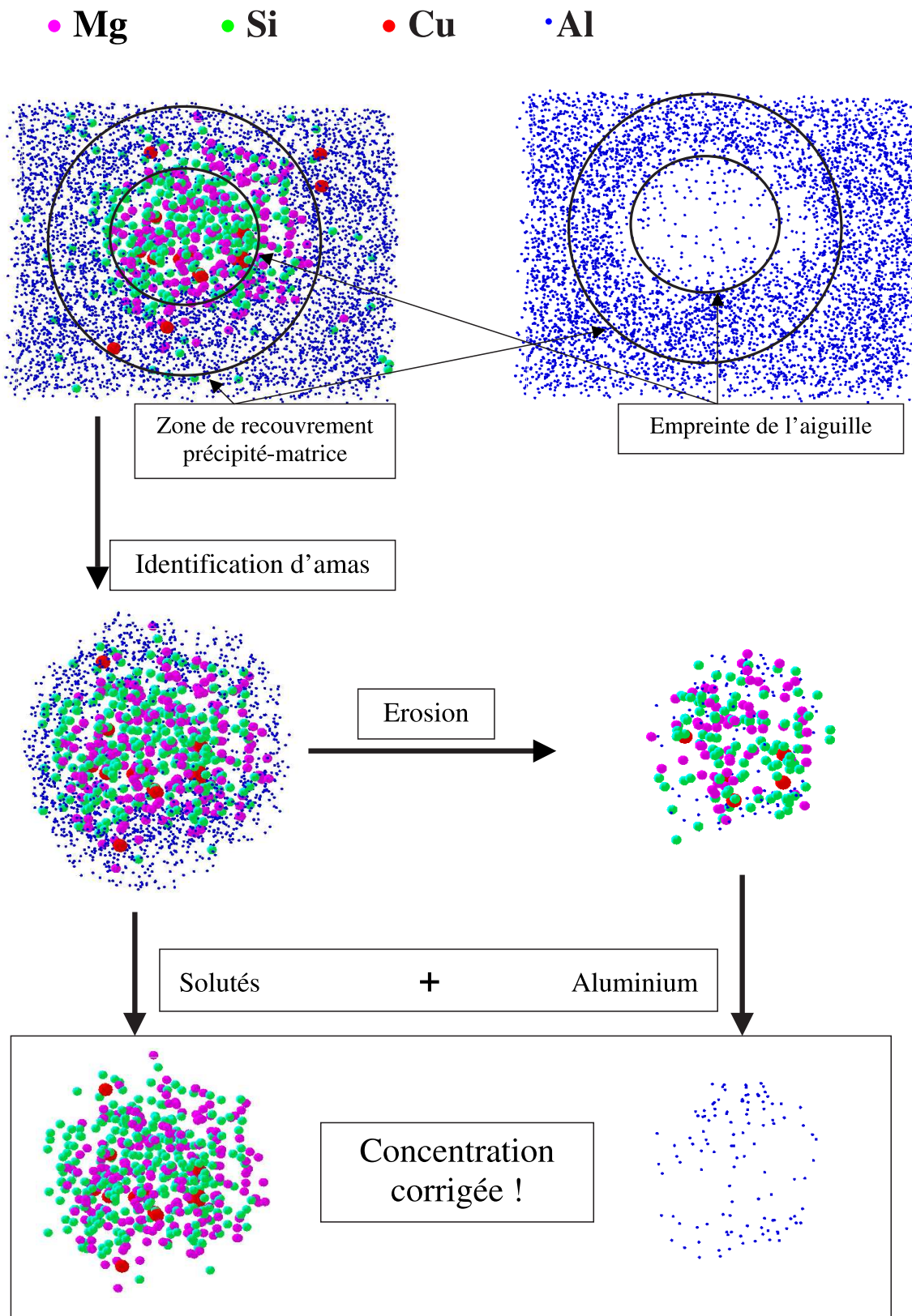


FIG. 4.16 – Principe du protocole de mesure de composition des précipités. On voit sur cette figure une aiguille perpendiculaire au plan de la feuille.

d'érosion. En effet, si l'on trace la concentration dans le précipité au fur et à mesure qu'on lui retire les atomes les plus proches de la matrice, la composition en aluminium va diminuer progressivement (érosion de la gangue de matrice) jusqu'à atteindre une sorte de plateau, ou du moins une zone caractérisée par un changement de pente (cf. figure 4.12 page 83). Cette zone correspond à la zone où la densité d'atomes d'aluminium a changé. On peut donc considérer que les atomes d'aluminium contenus dans le précipité à ce stade de l'érosion font partie du précipité.

A présent, le contrat est rempli, on a déterminé le nombre d'atomes de solutés contenus dans le précipité d'une part, et le nombre d'atomes d'aluminium contenu dans le précipité d'autre part. La concentration peut alors être calculée. Quelle est alors l'incertitude sur cette mesure ? La réponse que l'on peut qualifier d'optimiste, mais que l'on retrouve souvent, est de calculer une incertitude de comptage basée sur le nombre d'atomes contenus dans le précipité. Ce serait oublier un peu vite les incertitudes pouvant provenir du protocole lui-même.

En réalité, il convient de séparer les incertitudes sur le nombre de solutés, et donc sur le rapport $\frac{M_g}{S_i}$ par exemple, incertitudes qui sont probablement limitées aux incertitudes statistiques de comptage¹⁶, et les incertitudes sur le nombre d'atomes d'aluminium. En effet ce dernier fera, par effet de levier, varier les concentrations des autres espèces. L'incertitude sur la teneur en aluminium peut être évaluée en mesurant la sensibilité au choix du seuil de l'érosion. Cette sensibilité provoque une incertitude relative sur le nombre d'atomes d'aluminium de l'ordre de 15%.

Le seuil d'arrêt de l'érosion nous donne également le rayon corrigé du précipité. En effet, le rayon apparent était surestimé en raison des recouvrements de trajectoires. En tout état de cause, c'est le rayon corrigé qu'il conviendra de comparer avec d'autres résultats de mesures provenant d'autres techniques expérimentales.



16. S'il n'y a aucun problème sélectif de détection, bien sûr.

Chapitre 5

Premiers stades de décomposition : maturation à l'ambiante et prérevenu

5.1 Objectifs et échantillons

Cette étude est concentrée sur l'influence du prérevenu et de la maturation à l'ambiante sur le revenu à 185°C ultérieur. On peut illustrer l'effet du prérevenu en suivant les caractéristiques mécaniques de l'alliage pendant le revenu. La figure 5.1 montre les cinétiques de durcissement de notre alliage 6016 avec et sans prérevenu (dans les deux cas, les alliages ont subi une maturation à l'ambiante avant le revenu). Ces mesures ont été réalisées par le Centre de Recherches de Voreppe d'Alcan.

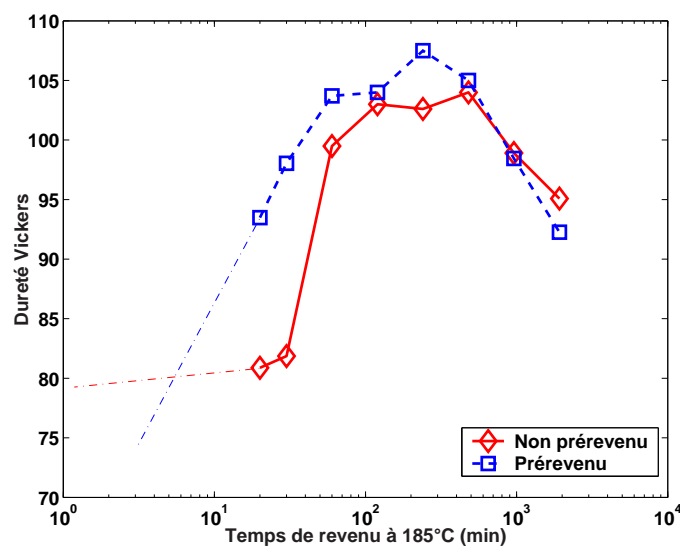
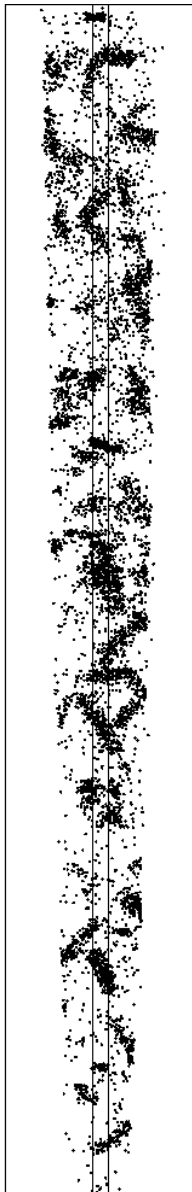


FIG. 5.1 – Cinétique de durcissement de l'alliage étudié pendant le revenu à 185°C.



5.1. OBJECTIFS ET ÉCHANTILLONS

La figure 5.1 montre que l'augmentation de la dureté est avancée dans le cas d'un alliage prévenu. Par ailleurs, les valeurs de dureté atteintes sont plus importantes dans le cas d'un alliage prévenu. L'alliage prévenu n'a pas encore atteint le maximum de dureté au bout de deux heures. D'un point de vue industriel, ces deux courbes démontrent l'intérêt d'un prévenu appliqué à des tôles destinées à l'emboutissage pour carrosserie automobile. En effet, le temps de cuisson des peintures tenant lieu de traitement thermique durcissant est typiquement de 30 minutes à 185°C. C'est à cette température que les écarts de dureté entre l'alliage prévenu et l'alliage non prévenu sont les plus importants. Pour comprendre les mécanismes qui régissent ce durcissement, il convient donc d'étudier les tout premiers stades de germination de la phase durcissante β'' avec et sans prévenu.

Il est clair cependant que la solution solide a déjà évolué avant même le revenu. La maturation à l'ambiante, inévitable industriellement, résulte en un durcissement qui détériore l'aptitude à la mise en forme. Le prévenu appliqué afin d'augmenter le durcissement pendant le cycle de cuisson des peintures permet aussi de garantir cette aptitude à la mise en forme et l'on constate que l'alliage est plus doux après un prévenu qu'après une maturation à l'ambiante [Biol, 2005a,b].

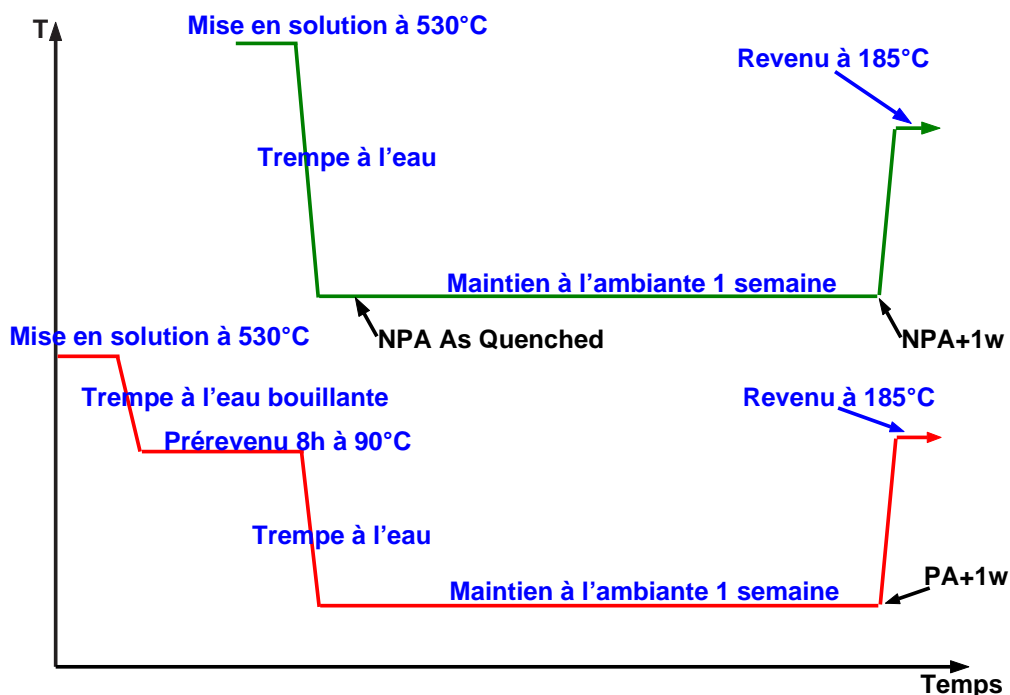


FIG. 5.2 – Histoire thermique des échantillons. Les trois échantillons étudiés sont repérés : Non-prévenu brut de trempe (NPA AQ pour “non-preaged as-quenched”), Non-prévenu mûri une semaine à l'ambiante (NPA+1w pour “1 week”) et Prévenu mûri une semaine à l'ambiante (PA+1w)

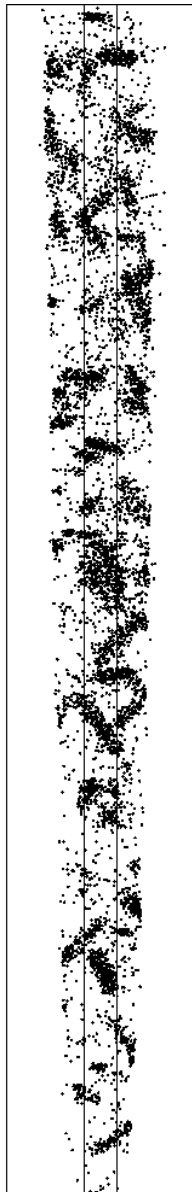
Ainsi, avant de s'intéresser aux phases formées durant le revenu, nous avons souhaité caractériser l'état de décomposition de la solution solide juste avant le revenu. L'idée est, d'une part, de caractériser les deux états de départ de la cinétique de durcissement de la figure 5.1 et, d'autre part, d'étudier l'effet d'une maturation à l'ambiante. On a donc fait subir à une première série d'échantillons une mise en solution suivie d'une trempe et d'une maturation d'une semaine à l'ambiante. Pour la seconde série d'échantillons, on a intercalé entre la trempe et la maturation un prérevenu de 8h à 90°C. L'histoire thermique des échantillons est montrée sur la figure 5.2. Les échantillons ont été nommés suivant leur histoire thermique : PA pour "preaged" ou NPA pour "non preaged" suivi de 1w pour "one week" ou AQ pour "as quenched" suivant qu'il y a eu maturation une semaine, ou pas.

On observe donc les échantillons après une semaine de maturation, avec ou sans prérevenu (PA+1w et NPA+1w, respectivement), ce qui va nous permettre de comparer les états de départ avant revenu. Par ailleurs, pour étudier l'évolution de la solution solide pendant la maturation à l'ambiante, on va effectuer une analyse sur l'échantillon non prérevenu juste après la trempe (NPA AQ). Il convient d'ajouter que le temps de préparation de l'échantillon, puis d'introduction dans l'instrument (en tout environ 1h) doit être pris en compte dans l'interprétation des résultats.

Les expériences ont toutes été menées sur l'ECOTAP, sonde atomique tomographique compensée en énergie et munie d'un détecteur optique [Renaud, 2001; Bemont, 2003]. La figure 5.3 montre la répartition des solutés dans des parties des volumes reconstruits. La corrélation spatiale entre les solutés n'est pas évidente à déceler par simple observation des reconstructions 3D.

5.2 Résultats

On a tracé pour les trois échantillons les fonctions de corrélation Mg-Mg, Si-Si et Si-Mg (Fig. 5.4, Fig. 5.5 et Fig. 5.6). Cette fonction est égale à 1 pour une répartition aléatoire des atomes. Pour chacune des corrélations possibles, on a représenté sur des figures séparées le résultat pour les échantillons NPA AQ et NPA+1w pour évaluer l'effet de la semaine de maturation à l'ambiante d'une part, et les résultats pour les échantillons NPA+1w et PA+1w pour évaluer l'effet d'un prérevenu d'autre part. La première constatation est que la répartition des solutés n'est pas aléatoire dès les premiers instants suivant la trempe. La figure 5.4(a) montre que le magnésium est très autocorrélé aux premiers instants (NPA AQ). La corrélation positive s'étend au delà de la distance premiers voisins de l'aluminium. On a donc bien une tendance à l'amas. En revanche, après une semaine



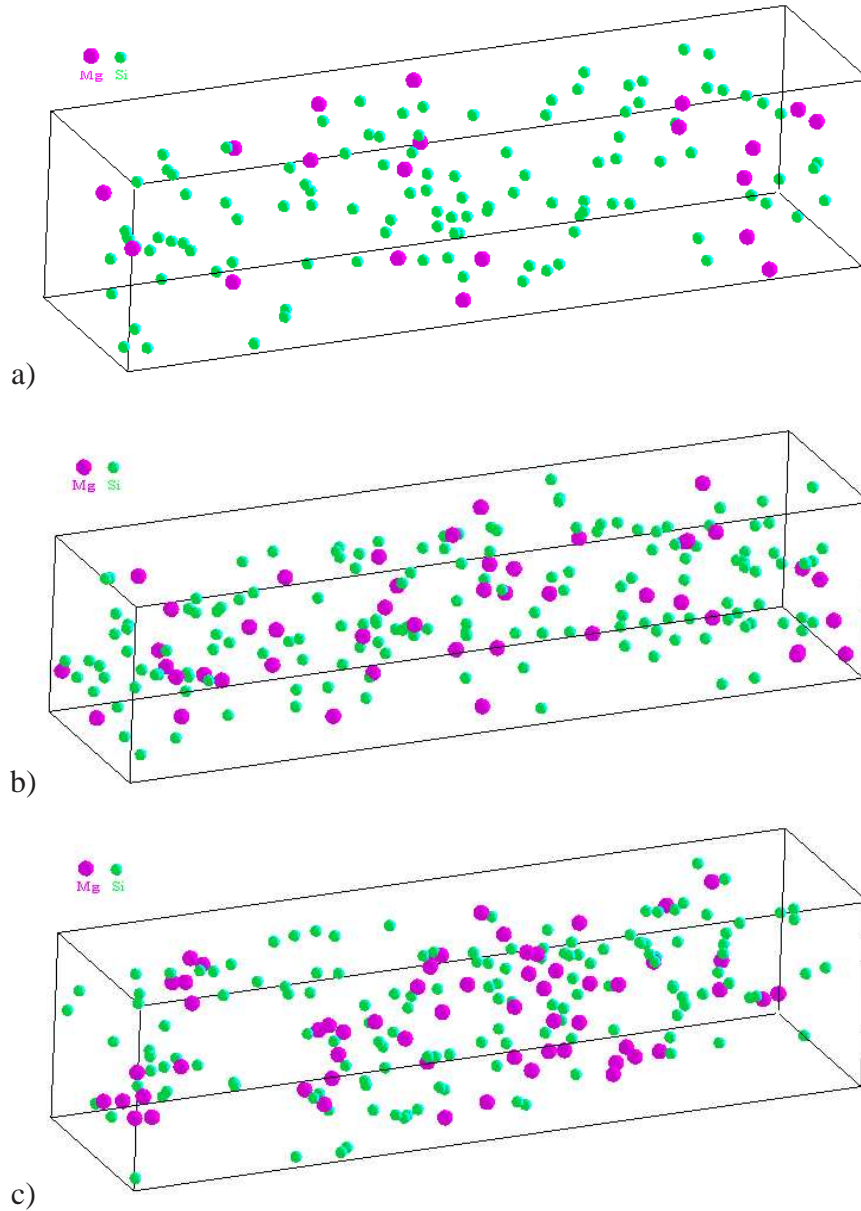


FIG. 5.3 – Parties des volumes reconstruits pour a) non prévenu brut de trempe NPA AQ, b) non prévenu mûré 1 semaine NPA + 1w et c) prévenu mûré une semaine PA + 1w. Les dimensions sont $5 \times 5 \times 20\text{nm}^3$. Pour plus de clarté, seuls les atomes de Mg (magenta) et Si (vert) sont représentés. La présence d'amas est difficile à détecter visuellement.

de maturation (NPA+1W), la courbe est compatible avec une distribution aléatoire, ce qui va dans le sens d'une disparition des paires Mg-Mg. L'état prévenu montre lui aussi une tendance marquée à l'amas (Fig. 5.4(b)). La disparition de la corrélation Mg-Mg durant la maturation à l'ambiante est surprenante (Fig. 5.4(a)). Un scénario expliquant cette observation sera proposé dans la discussion (section 5.3).

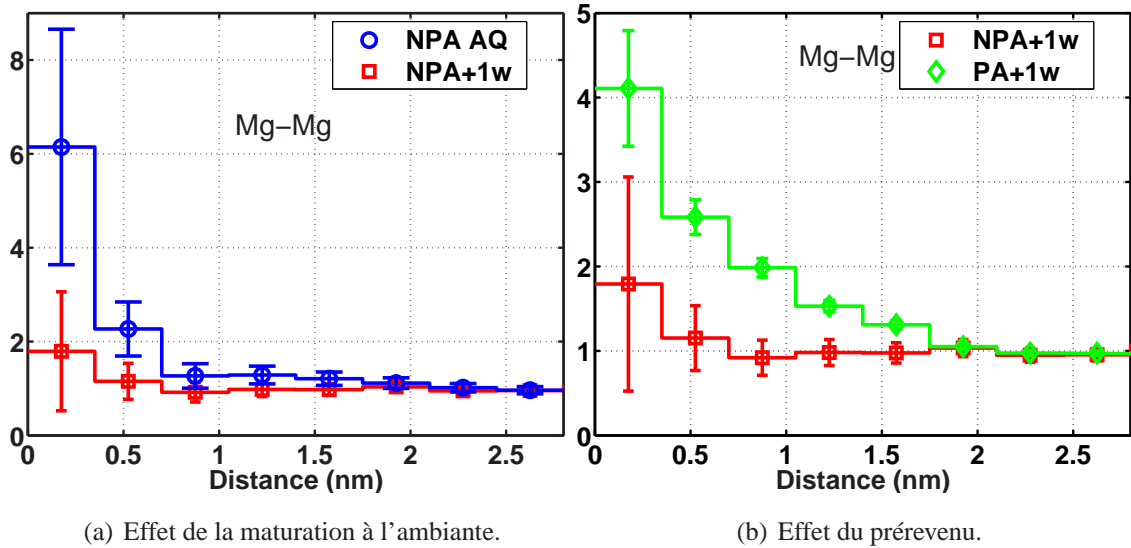


FIG. 5.4 – Fonctions de corrélation partielles Mg-Mg.

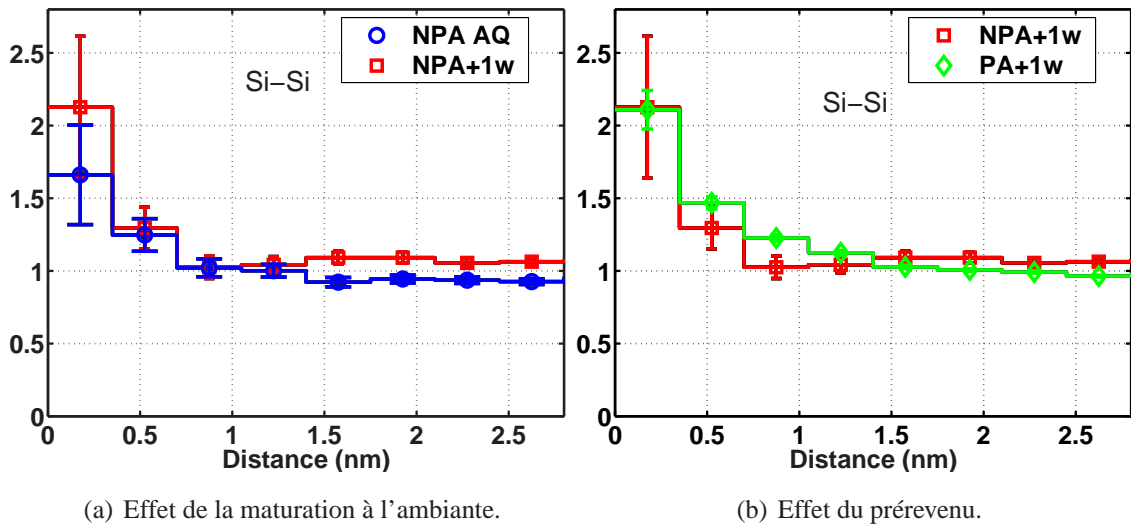


FIG. 5.5 – Fonctions de corrélation partielles Si-Si.

Au vu de la figure 5.5, on peut dire que la fonction de corrélation Si-Si varie peu suivant les états. Autrement dit, il semble que le même type de regroupements existe dans les trois états. Il semble toutefois que la tendance à l'amas s'étend sur une longueur un peu

plus longue après un prérevenu. Il reste cependant à examiner l'inter-corrélation Si-Mg pour distinguer les hétéro-amas Si-Mg des homo-amas.

La figure 5.6(a) montre que les inter-corrélations Si-Mg des deux états non-prérevenus (NPA AQ et NPA+1W) sont toujours compatibles avec une répartition aléatoire des deux solutés l'un par rapport à l'autre. En revanche, l'état prérevenu montre une intercorrélation marquée (Fig. 5.6(b)). On a donc bien existence d'hétéro-amas Si-Mg.

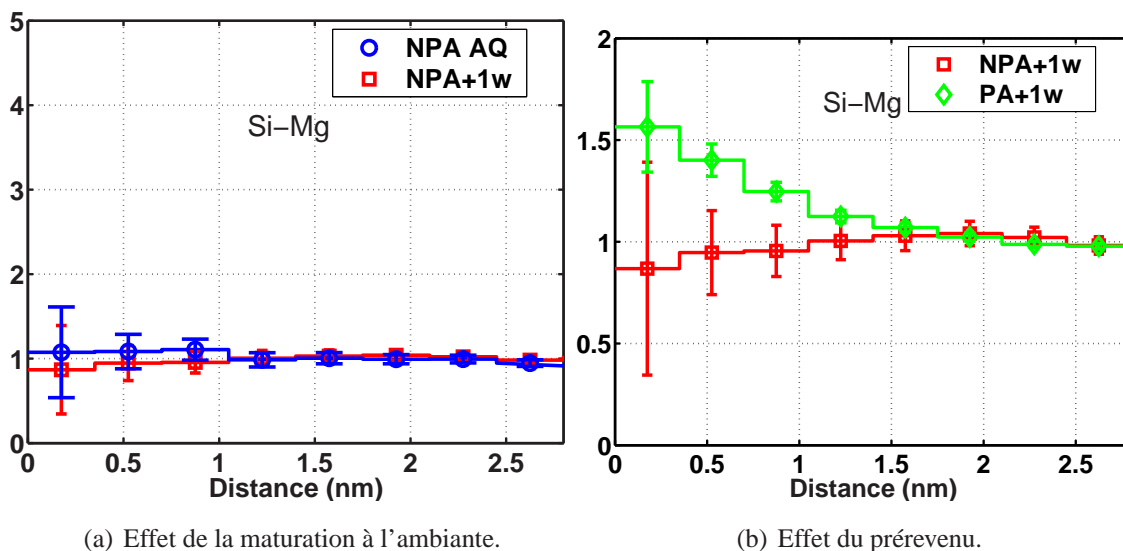


FIG. 5.6 – Fonctions de corrélation partielles Si-Mg.

5.3 Discussion

5.3.1 Pertinence de l'appellation "amas"

Avant toute interprétation des données, il convient de s'entendre sur l'utilisation du mot "amas". En effet, ce que nous avons caractérisé grâce aux fonctions partielles de corrélation de paires est une tendance moyenne que possèdent les atomes d'une espèce à se placer à une certaine distance d'un atome d'une autre espèce. Il faut cependant signaler qu'une corrélation mesurée de cette façon peut provenir à la fois de paires séparées spatialement, et d'amas de plusieurs atomes. Par ailleurs, à ce stade de décomposition, l'observation dans l'espace direct d'un amas de quelques atomes ne suffit bien évidemment pas à conclure à la tendance à l'amas. Ces objets peuvent être le fruit de fluctuations statistiques tout à fait normales. Ces amas "statistiques" ne peuvent pas être distingués des véritables amas si leurs tailles sont semblables. La question même de la distinction

n'a d'ailleurs pas vraiment de sens. Dans ces conditions, seule une étude de l'environnement "moyen" d'un atome peut permettre de déceler un écart à une distribution aléatoire. Etant données les longueurs de corrélation observées dans les figures 5.4, 5.5 et 5.6 qui se situent aux alentours de 1,5 nm, l'observation dans l'espace direct ne permet pas de trancher en faveur de paires isolées ou véritablement d'amas. Ainsi, il serait plus adéquat de parler de corrélations à courte distance, plutôt que d'amas. Cependant, afin de rester cohérent avec les études de la littérature, nous emploierons le terme d'amas pour désigner le fait que nous avons décelé une corrélation de paires entre deux espèces.

5.3.2 Effet de la maturation

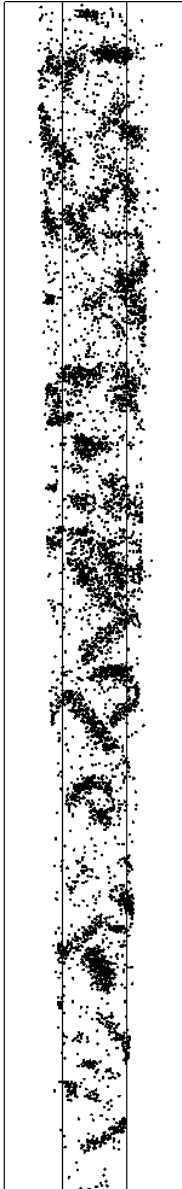
Au vu des résultats, on peut faire plusieurs observations. Tout d'abord, le comportement du silicium suggère que celui-ci possède une tendance à s'agglomérer par paires ou petits groupes d'atomes. Cette autocorrélation ne semble pas évoluer durant la maturation à l'ambiante (Fig. 5.5(a)), et ne participe donc vraisemblablement pas au durcissement qui a lieu durant celle-ci [Vaumousse, 2003; Birol, 2005a]. Ensuite, la disparition des amas de Mg durant la maturation (Fig. 5.4(a)) est difficile à expliquer par la thermodynamique. Il convient de ne pas oublier que les corrélations observées dans l'échantillon NPA AQ ont pu se former pendant la trempe, *mais aussi pendant les premiers instants suivant la trempe* et pendant lesquels on a préparé l'échantillon. Par ailleurs, comment expliquer le durcissement de l'alliage alors que l'on a dissolution des amas de Mg et relative stabilité des amas de Si ?

Le scénario, déjà proposé pour les alliages de type 2xxx Al-Cu-Mg [Nagai *et al.*, 2001] et évoqué au chapitre 1.5 page 34 pourrait rendre compte de ces effets. Il s'appuie sur les effets de tailles découlant des différences de rayons atomiques entre les espèces en présence. On rappelle que les différences de rayons atomiques entre l'aluminium et les solutés sont :

$$\delta r_{Mg} = +11.8\% \text{ et } \delta r_{Si} = -3.8\% \text{ avec } \delta r_i = \frac{r_i - r_{Al}}{r_{Al}} \quad (5.1)$$

Pour des raisons de relaxation de contraintes, les Mg vont certainement interagir avec les lacunes. Par ailleurs, bien que le coefficient de diffusion du magnésium soit trois fois plus faible que celui du silicium (les coefficients de diffusion à 20°C valant $4,9 \cdot 10^{-27} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $1,5 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement [Du *et al.*, 2003]), la forte concentration de lacunes dans les premiers instants suivant la trempe peut fortement influencer les déplacements relatifs des solutés.

Des complexes lacunes-Mg ont été observés par annihilation de positrons dans les Al-Cu-Mg [Nagai *et al.*, 2001]. Les auteurs signalent par la suite que, lors d'un recuit d'une



minute à 150°C, les lacunes, toujours liées aux Mg, s'éliminent sur les puits. Autrement dit, il semble que les lacunes entraînent les Mg vers les puits de défaut (dislocations). De plus, si la proportion de lacunes de trempe est de 10^{-5} at $^{-1}$, alors on peut estimer une distance entre lacunes en les supposant uniformément réparties :

$$\sqrt[3]{\frac{\Omega}{C_l}}$$

avec Ω , le volume atomique de la matrice et C_l , la concentration de lacunes. On trouve une distance d'environ 12nm. Pour le Mg, de concentration 0.46%, la distance entre atomes est de l'ordre de

$$\sqrt[3]{\frac{\Omega}{C_{Mg}}}$$

soit environ 1,5nm. La distance moyenne entre dislocations est quant à elle probablement proche de 0.1 μ m. On le voit, les paires Mg-lacunes ont une forte probabilité de rencontrer un autre Mg dans leur diffusion vers les puits. Pour les mêmes raisons d'encombrement, ces complexes comportant une lacune et plusieurs Mg sont peut-être relativement stables à l'échelle de temps de l'échantillon préparé après la trempe (NPA AQ) et donc détectables sur la figure 5.4(a). Finalement, on peut schématiser l'interaction lacunes-Mg par la figure 5.7. Les temps t1 et t2 correspondent aux deux échantillons NPA AQ et NPA+1w de la figure 5.4(a).

A l'issue de la maturation, les lacunes en sursaturation se seront éliminées sur les puits, entraînant avec elles un certain nombre d'atomes de Mg. A ce moment-là, la répartition des atomes de Mg *en solution solide* est donc aléatoire et explique pourquoi la fonction de corrélation de paires de l'échantillon NPA+1w ne montre pas de corrélation (Fig. 5.4(a)). En revanche, on a formé un enrichissement en Mg sur les dislocations, une atmosphère de Cottrell, qui peut freiner leur mouvement et expliquer le durcissement. Un petit calcul d'ordre de grandeur montre que la variation de concentration en Mg en solution solide ne sera probablement pas détectable. En effet, pour une densité de dislocations de 10^{10} cm.cm $^{-3}$, si on place un Mg par paramètre de maille sur la dislocation, on obtient une variation relative de la concentration de 0.083% !

La vérification expérimentale de ce scénario pourrait se faire par des essais de traction. Si l'on observe un décrochement dans la courbe de traction d'un échantillon mûri, cela pourrait s'expliquer par le décrochement du nuage de solutés et de la dislocation (effet Portevin-Le Chatellier). La formation de complexes lacune-Mg pourrait être étudiée grâce à l'annihilation de positrons [Somoza et Dupasquier, 2003]. La présence d'homo-amas de Mg et de Si séparément avait déjà été montrée en sonde atomique [Edwards *et al.*, 1998; Murayama *et al.*, 1998; Murayama et Hono, 1999], mais les auteurs n'étaient pas d'accord sur l'ordre d'apparition de ces amas. Cependant, la cinétique jouant probablement

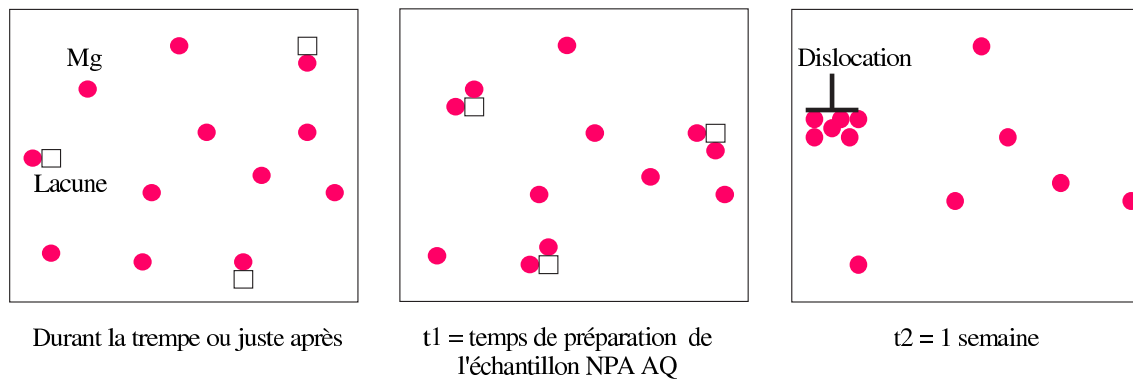


FIG. 5.7 – Interaction lacunes-Mg durant la maturation à l'ambiante. Le flux de lacunes vers les puits va entraîner les Mg. L'atmosphère ainsi créée va freiner les dislocations.

un rôle prépondérant, ces différences peuvent s'expliquer par le temps de préparation de l'échantillon *brut de trempe* qui peut varier d'un auteur à l'autre. De plus, leurs observations reposent sur des interprétations de profils de concentration de sonde atomique 1D discutables. L'intérêt de notre méthode est de diminuer les incertitudes par l'étude de l'environnement moyen des solutés.

La faible teneur en cuivre de nos alliages ne nous a pas permis d'étudier en détail l'influence de cet élément sur la maturation à l'ambiante. Pourtant, les études déjà citées sur les alliages Al-Cu-Mg [Nagai *et al.*, 2001; Biasini *et al.*, 2001; Hirosawa *et al.*, 2000] montrent un effet couplé du cuivre et du magnésium sur la formation de complexes avec les lacunes. Ainsi, il est probable que les lacunes drainent à la fois du cuivre et du magnésium aux joints de grain et sur les dislocations. Une de nos analyses en sonde atomique tomographique a intercepté par hasard un objet très riche en cuivre dont la morphologie laisse supposer qu'il s'agit d'une dislocation, ou plus probablement d'un joint de grain (figure 5.8). L'alliage avait subi un prérevenu. Quoique très riche en cuivre, l'objet intercepté n'est pas du tout enrichi en magnésium. Ceci est cohérent avec notre scénario qui prévoit en effet un enrichissement en Mg autour des puits de lacunes dans le cas d'un alliage non prérevenu.

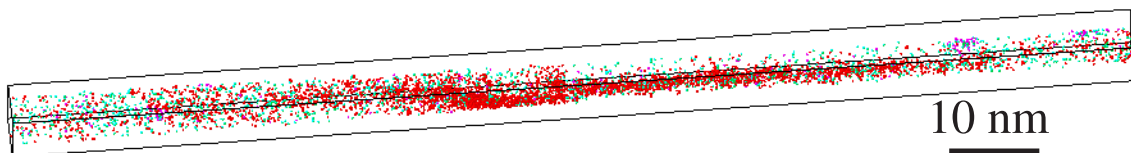


FIG. 5.8 – Analyse d'un objet riche en cuivre, probablement un joint de grain, dans un alliage prérevenu. Cet objet n'est pas enrichi en magnésium.

5.3.3 Effet du prérevenu

L'effet du prérevenu sur l'aptitude à la mise en forme semble pouvoir s'expliquer par l'absence de formation durant la maturation de nuages de solutés (Mg principalement) freinant le mouvement des dislocations. Les hétéro-amas Mg-Si formés durant le prérevenu (Fig. 5.6(b)) ne semblent pas influencer de manière importante la dureté de l'alliage. Il semble cependant que ces paires Mg-Si soient responsables d'un durcissement plus rapide lors du revenu.

Dans le chapitre suivant, on tentera d'expliquer, à partir de l'étude des premiers stades de précipitation durant le revenu à 185°C, pourquoi la cinétique de durcissement est plus rapide dans le cas d'un alliage contenant des paires Mg-Si que dans le cas d'un alliage contenant uniquement des paires Si-Si.

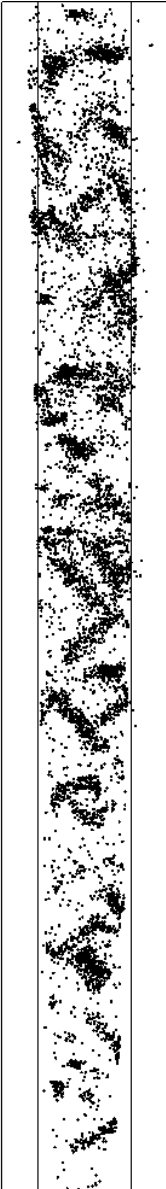
Chapitre 6

Décomposition de la solution solide durant le revenu

Le chapitre précédant a montré que le prérevenu résultait en un état de la solution solide différent au moment de l'application du revenu. Cet état différent va avoir une influence sur les tout premiers stades de précipitation. La phase la plus durcissante de la séquence de précipitation est la phase β'' (cf. chapitre 1.2.2). Il convient donc de comprendre les mécanismes qui vont conduire à une dispersion la plus fine possible de cette phase. Les mécanismes de germination des aiguilles β'' sont très peu connus. Sa composition est notamment l'objet de plusieurs hypothèses. C'est pourquoi cette composition, et notamment la présence d'aluminium à l'intérieur de la phase, va faire l'objet d'un traitement particulier.

Moins sujette à des artefacts possibles de la technique, la composition de la matrice a été utilisée comme un outil performant pour vérifier la cohérence de nos mesures. En effet, des bilans de matière peuvent le plus souvent permettre de vérifier si les compositions mesurées localement ne sont pas biaisées. Les mesures de compositions ou de stœchiométrie seront donc effectuées à la fois à partir de mesures locales et de bilans de matière globaux.

Afin de suivre l'évolution de la précipitation, trois temps de revenu à 185°C ont été étudiés : 30 minutes, 2 heures et 8 heures. Appliqués à l'alliage prérevenu et à l'alliage non-prérevenu, ce sont donc 6 états différents qui seront analysés dans ce chapitre.



	TAP	ECOTAP	ECOTAP en ToF	Sonde 2 avec aDLD	ECOTAP avec aDLD
Mg dans la matrice	OK	sous-estimée	OK	difficile (évap. préférentielle probable)	OK
Si dans la matrice	parfois surestimée	sous-estimée	OK	difficile (pas de collimateur)	OK
Cu dans la matrice	pas assez sensible	sous-estimée	OK	pas assez sensible	OK
$\frac{Mg}{Si}$ dans les précipités	très difficile	très difficile	OK (moyennant calcul)	OK	OK
Al dans les précipités	très difficile	très difficile	impossible	OK	OK

TAB. 6.1 – *Bilan des performances des différentes configurations utilisées concernant l'étude de la précipitation dans les Al-Mg-Si.*

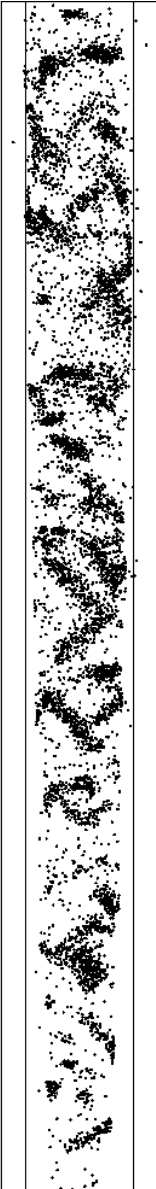
6.1 Choix de l'instrument

On l'a vu, le comportement particulier des Al-Mg-Si lors d'une en sonde atomique tomographique peut provoquer des biais dans les mesures de composition. Ces biais sont différents selon que l'on observe la matrice ou les précipités, et ne touchent pas de la même façon chaque élément. C'est pour ces raisons que nous avons fait le choix d'attendre l'installation du détecteur aDL D avant d'étudier quantitativement la phase β'' . Cependant, l'arrivée du détecteur ayant pris du retard, il est essentiel de faire un bilan des biais concernant chacune des sondes utilisées afin de savoir quelles informations tirer de quelle analyse.

Le tableau 6.1 dresse ce bilan. Dans ce tableau apparaissent le TAP et l'ECOTAP dans leur version utilisée pendant ces trois ans (c'est-à-dire avec leur détecteur historique). Une troisième colonne concerne l'ECOTAP dont on n'utilise que les temps de vols. Ceci revient à s'en servir comme une sonde 1D en perdant le positionnement des atomes. Cela permet de lever certaines indéterminations, et d'obtenir dans certains cas de meilleures concentrations même si l'absence de positionnement ne permet pas de différencier précisément la matrice et les précipités. On a également ajouté la sonde de test n°2, réservée à l'instrumentation, sur laquelle il nous a été possible d'effectuer quelques analyses pendant la phase de test du futur détecteur aDL D. N'étant pas complètement fonctionnelle (pas de collimateur, pas de capteur de température et vide médiocre), cette sonde a néanmoins montré la pertinence du futur détecteur. La dernière configuration répertoriée dans ce tableau est l'ECOTAP munie du nouveau détecteur aDL D installé pendant la phase de rédaction de la thèse. Ce tableau a surtout pour objectif d'être illustratif, et son contenu mériterait sans doute d'être nuancé, mais il donne un bon aperçu du progrès réalisé en matière de détection avec l'apparition de l'aDL D.

Bien que le tableau 6.1 nous montre que les instruments utilisés avant l'arrivée de l'aDL D ne peuvent nous donner que des informations qualitatives sur les compositions des précipités dans les Al-Mg-Si, on peut néanmoins tirer un certain nombre d'autres informations. En effet, si la quantitativité des mesures est remise en cause concernant les solutés, les volumes reconstruits seront très peu touchés par ces biais. Ainsi, une étude morphologique des objets en présence peut être effectuée quelle que soit la sonde atomique utilisée. Les volumes 3D présentés dans ce chapitre proviennent donc indifféremment de l'un ou l'autre des instruments utilisés.

En revanche, comme il avait été décidé de trancher concernant la composition des précipités, nous avons décidé de n'utiliser à des fins quantitatives que les analyses ayant été effectuées sur un détecteur de type aDL D (soit sur la sonde de test n°2, soit plus récemment encore sur l'ECOTAP). Ce choix est basé sur les simulations d'analyses de



6.1. CHOIX DE L'INSTRUMENT

précipités dans des Al-Mg-Si sur les détecteurs du TAP et de l'ECOTAP et sur le nouveau détecteur aDL D qu'a réalisées Gérald Da Costa, de l'équipe d'instrumentation scientifique du GPM. Ces simulations montrent que le TAP va perdre 21,5% des atomes des précipités, l'ECOTAP va en perdre 41,8% et l'aDL D 3,9%. Rien ne peut a priori garantir que cette perte de rendement affecte toutes les espèces chimiques de la même façon.

A posteriori, en comparant de près les concentrations obtenues, on peut néanmoins affirmer que les biais introduits par cette baisse locale de rendement de détection ne bouleversent pas les concentrations mesurées (en particulier sur le TAP, qui bien que plus ancien, se comporte mieux pour cette classe de précipités en particulier), ce qui est signe que ces biais touchent de façon comparable (mais pas tout à fait identique) toutes les espèces. Cependant, afin de ne pas ajouter de sources d'incertitudes supplémentaires, nous nous basons donc uniquement sur les expériences menées sur une sonde atomique équipée d'un aDL D.

Les compositions globales de nos échantillons concernant les éléments d'addition principaux sont résumées dans le tableau 6.2.

%at	Mg	Si	Cu
Nominale (CRV)	$0,462 \pm 0,008$	$1,013 (0,85) \pm 0,002$	$0,07 \pm 0,003$
ECOTAP aDL D	$0,47 \pm 0,015$	$0,81 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$

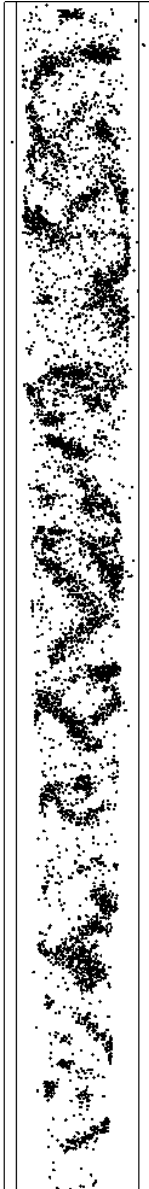
TAB. 6.2 – *Composition des échantillons 6016 étudiés. La composition nominale a été mesurée par ALCAN CRV en spectrométrie de fluorescence X. La valeur entre parenthèse correspond à la quantité calculée de silicium hors dispersoïdes et phases intermétalliques eutectiques.*

La composition nominale a été mesurée par spectrométrie de fluorescence X au Centre de Recherche de Voreppe d'ALCAN. Des mesures réalisées au CRV par spectrométrie d'émission par plasma induit ont donné des résultats tout à fait comparables. Concernant le silicium, une estimation de la quantité piégée à l'intérieur des particules de phases eutectiques au fer et des dispersoïdes au manganèse a été retranchée et le résultat est donné entre parenthèse dans le tableau. Les compositions mesurées sur l'ECOTAP équipé d'un détecteur aDL D sont également présentées sur le tableau. Les incertitudes représentent deux fois l'écart-type des fluctuations théoriques d'échantillonnages.

L'accord entre les compositions nominales et les compositions mesurées est très bon concernant le magnésium et le cuivre. Le silicium semble quant à lui légèrement sous-estimé. Cependant, les biais pouvant éventuellement toucher les compositions en sili-

cium¹ ont tendance à augmenter sa concentration apparente. Dans des conditions adéquates d'analyses, il ne nous semble pas y avoir de raisons particulières pouvant expliquer une sous-estimation du silicium. Nous attribuerons cet écart à une plus grande quantité de silicium piégée dans les dispersoïdes et les particules de phases eutectiques, et nous considérerons les mesures de compositions sur l'ECOTAP aDL D comme étant les compositions nominales de la matrice avant traitement thermique.

Le choix d'utiliser pour cette étude les analyses effectuées sur des instruments équipés d'un détecteur aDL D a nécessité quelques précautions concernant les données collectées sur la sonde de test n°2. En effet, le capteur de température ne fonctionnant pas, il s'est avéré que les expériences avaient souvent été menées à une température probablement supérieure à la température optimale et qu'une légère sous-estimation du magnésium avait lieu suite à une évaporation préférentielle. Pour remédier à cela, les compositions (précipités et matrice) ont été corrigées d'un facteur de perte calculé en comparant la composition globale de l'analyse et les compositions nominales (Tab. 6.2), en supposant que le taux de perte était le même quelle que soit la phase analysée. Concernant le silicium, une surestimation pouvait avoir lieu suite à un problème de collimation et/ou à la présence d'hydrures d'aluminium. Dans ces cas-là, ainsi que pour le cuivre, une soustraction du bruit de fond a été appliquée en supposant que celui-ci affecte surtout les compositions de matrice.



6.2 Evolution de la microstructure

6.2.1 Sans prévenu

Les figures 6.4, 6.5 et 6.6 montrent des volumes reconstruits de sonde atomique tomographique obtenus pour l'alliage non-prévenu après 30 minutes, 2 heures et 8 heures respectivement. Au bout de 30 minutes, seuls sont visibles quelques amas riches en Mg et en Si. Il semble cependant difficile à la simple observation de nos analyses d'affirmer qu'il s'agisse d'aiguilles ou en tous cas d'objets allongés.

Les images de microscopie haute résolution obtenues en collaboration avec Thierry Epicier du GEMPPM de l'Insa Lyon montrent que les objets commencent souvent déjà à se réorganiser cristallographiquement malgré leur très petite taille. La figure 6.1(a) montre un précipité (assez gros pour l'état en question) dont la transformée de Fourier numérique

1. La présence d'hydrures d'aluminium ou la convolution des pics de masse avec l'aluminium chargé deux fois.

6.2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE

(non présentée) peut servir à identifier la structure du précipité qui dans ce cas est un β'' . La figure 6.1(b) montre un précipité plus petit sur lequel on commence à deviner la maille monoclinique de la phase β'' que l'on distingue plus clairement sur la figure 6.1(a).

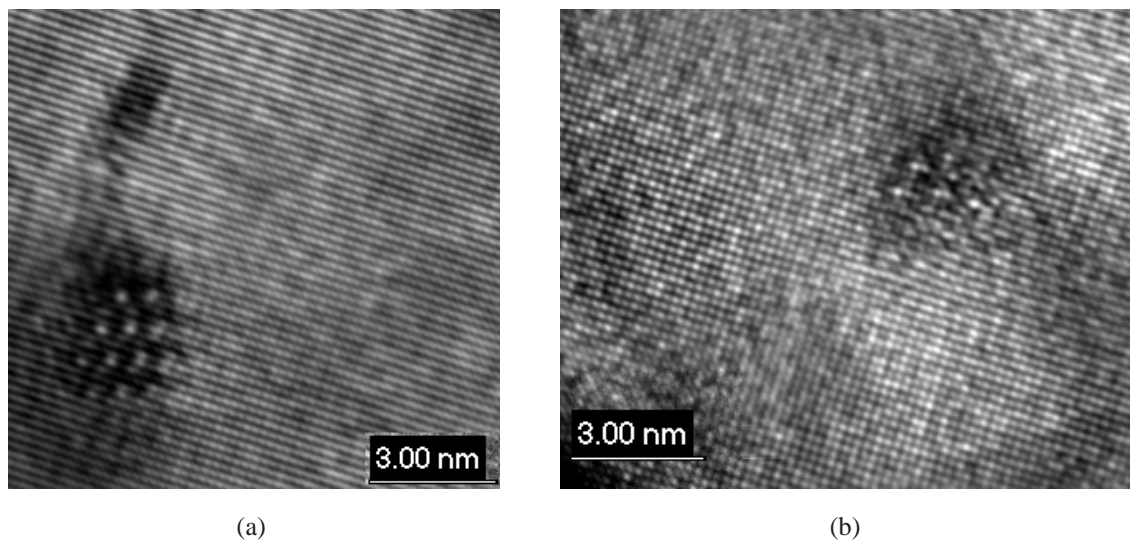


FIG. 6.1 – Images de HRTEM obtenues sur l'échantillon revenu 30 minutes à 185°C sans prérevenu dans la direction d'observation [001] (remerciements T. Epicier, GEMPPM INSA Lyon).

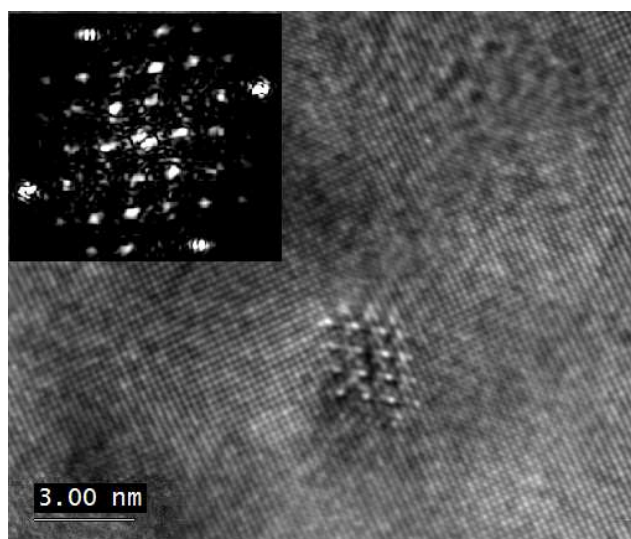


FIG. 6.2 – Images de HRTEM obtenues sur l'échantillon revenu 2 heures à 185°C sans prérevenu dans la direction d'observation [001]. Ce précipité peut être identifié sans ambiguïté comme un β'' (remerciements T. Epicier, GEMPPM INSA Lyon).

Les microstructures après 2h ou 8h (Fig. 6.5 et 6.6) ne sont pas fondamentalement

différentes. Les densités numériques semblent plus ou moins identiques, bien qu'une mesure de cette densité soit impossible en sonde atomique tomographique étant donnée la longueur des aiguilles qui sont systématiquement coupées par les bords du volume analysé.

On peut estimer de manière grossière cette densité numérique au vu des figures 6.5 et 6.6 en considérant que l'on intercepte une aiguille entière par volume de $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$, ce qui conduit à une densité numérique de 10^{23} particules par m^3 (soit 10^{17} cm^{-3}). D'un point de vue cristallographique, les précipités présents à ce stade appartiennent clairement à la phase β'' (cf. figure 6.2). Un précipité de β' a néanmoins été identifié sur un des clichés (non présenté) de HRTEM sur un échantillon revenu 2h sans prérevenu. Ce précipité était cependant bien plus gros que les précipités typiques de l'état et il est probable au vu des figures 6.5 et 6.6 que les précipités que nous avons interceptés en sonde atomique tomographique soient tous des particules de phase β'' .

Les aiguilles analysées sont riches en magnésium et en silicium et sont généralement enrichies en cuivre par rapport à la solution solide. Les figures 6.5 et 6.6 montrent que l'on intercepte bien les trois variants $\langle 001 \rangle$ perpendiculaires des aiguilles de la phase β'' . Lorsque des plans de bas indices de Miller sont résolus dans la matrice d'aluminium, on peut alors vérifier l'orientation de ces aiguilles. La figure 6.3 montre une de ces aiguilles orientée à 45° des plans (220) de la matrice d'aluminium.

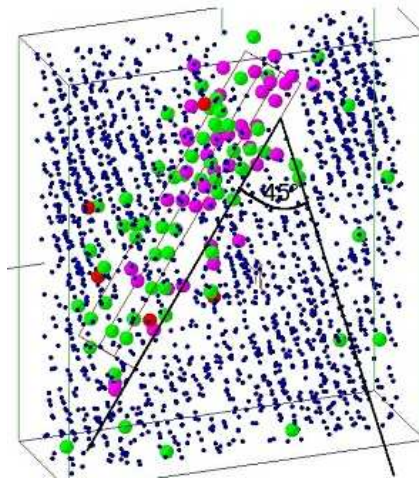


FIG. 6.3 – Zoom sur une aiguille analysée dans un échantillon revenu 2h à 185°C sans prérevenu. On a représenté les atomes d'Al (bleu), de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge). L'aiguille est bien orientée à 45° des plans (220) de la matrice (distants de 0,14 nm), comme attendu pour une direction [001].



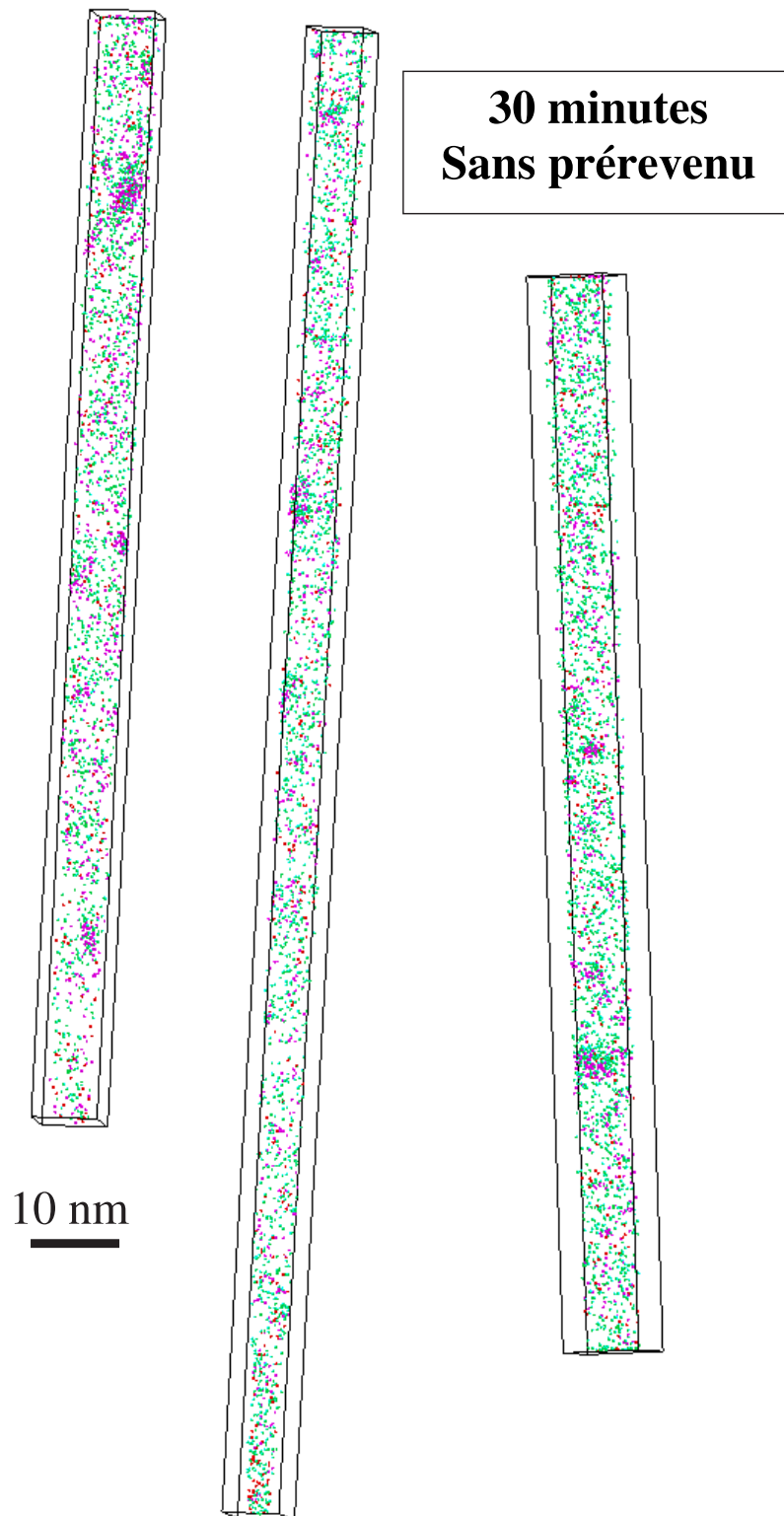


FIG. 6.4 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 30 minutes à 185°C sans prévenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

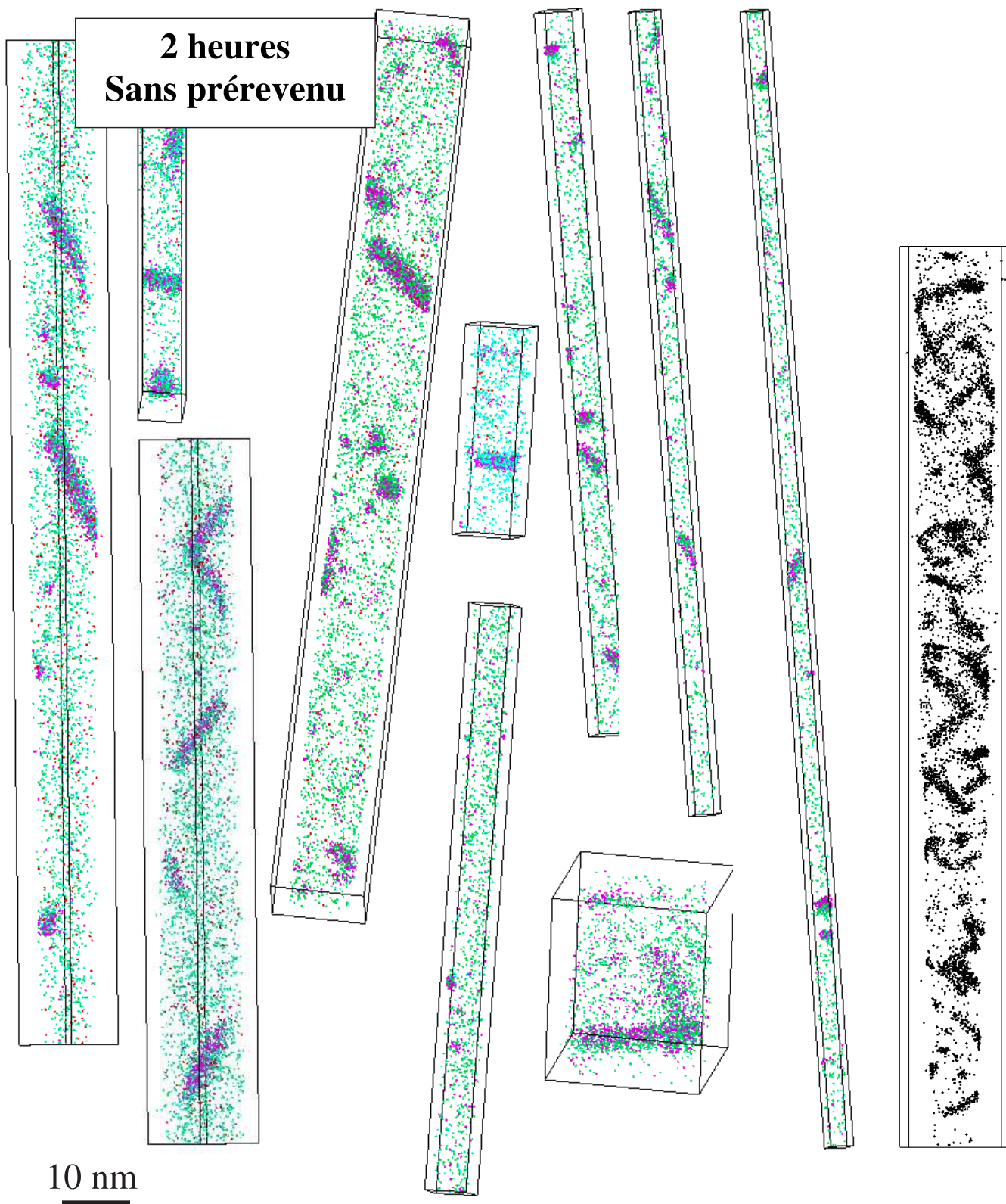


FIG. 6.5 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 2 heures à 185°C sans prérevenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

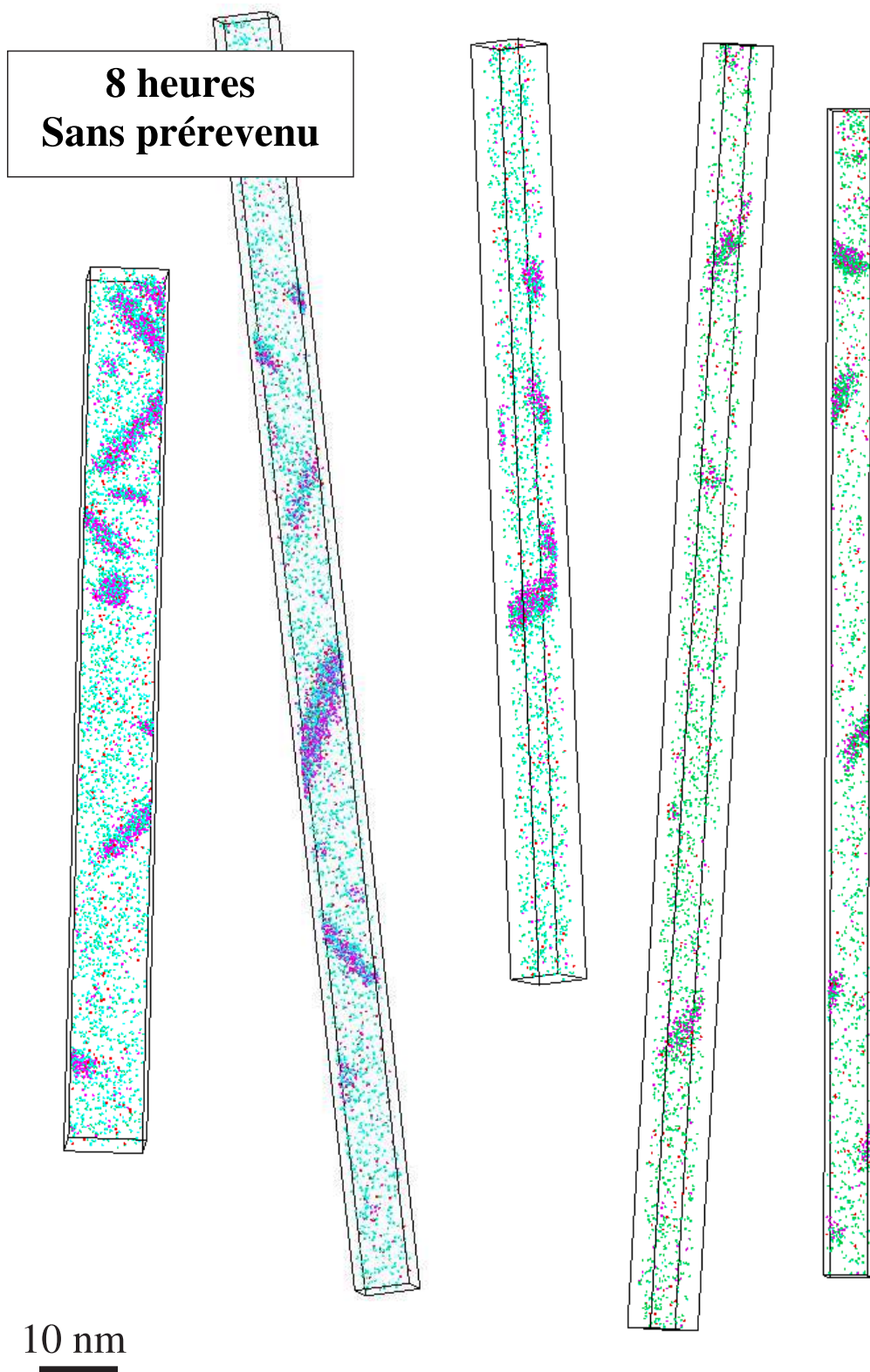


FIG. 6.6 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 8 heures à 185°C sans prérevenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

6.2.2 Avec prérevenu

Les figures 6.8, 6.9 et 6.10 montrent les microstructures dans les échantillons prérevenus après 30 minutes, 2 heures et 8 heures de revenu à 185°C. Au bout de 30 minutes de revenu, seuls quelques enrichissements sont visibles. Il s'agit d'amas extrêmement diffus enrichis en magnésium et en silicium. Ces amas grossièrement sphériques et mesurant entre 2 et 4 nm de diamètre sont essentiellement constitués d'aluminium (près de 80% à cœur). Une simple comparaison des microstructures après 30 minutes de revenu avec et sans prérevenu (figures 6.8 et 6.4) ne permet pas de comprendre l'écart de dureté existant entre les deux états (cf. Fig. 5.1 page 101) au stade correspondant au traitement appliqué industriellement aux tôles durant la cuisson des peintures (typiquement 30 minutes à 185°C). Seule la nature des objets en présence pourra sans doute permettre de différencier les deux états.

Concernant les états revenus 2h et 8h, la microstructure montre encore les aiguilles correspondant aux trois variants de la phase β'' . Celle-ci a d'ailleurs été identifiée sur des images de HRTEM dans l'état revenu 2h (figure 6.7). Dans l'état revenu 2h (Fig. 6.9), la densité numérique est clairement plus élevée que pour l'échantillon sans prérevenu (Fig. 6.5) et on peut à nouveau l'estimer grossièrement autour de $3 \cdot 10^{23}$ particules par m^3 . Un certain nombre de ces objets ne sont cependant pas des aiguilles de β'' , mais des amas globalement sphériques, enrichis en Mg et en Si. Après 8h de revenu (Fig. 6.10), la densité numérique d'objets chute et la microstructure devient tout à fait comparable à celle de l'échantillon revenu lui aussi 8h mais sans prérevenu (Fig. 6.6), en accord avec les valeurs de dureté présentées Fig. 5.1 page 101.

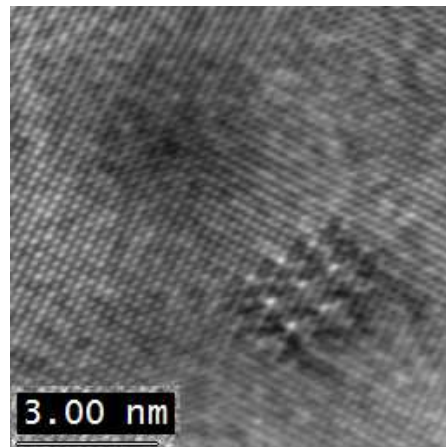
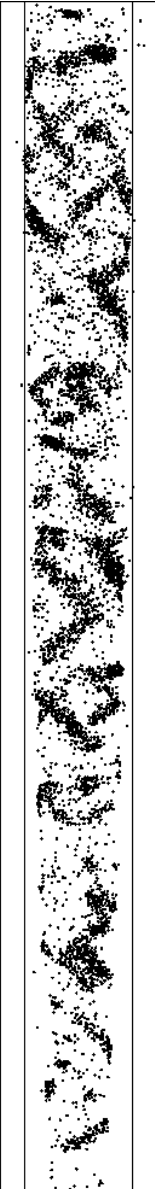


FIG. 6.7 – Images de HRTEM obtenue sur l'échantillon revenu 2 heures à 185°C avec prérevenu dans la direction d'observation [001]. Ce précipité présente une structure correspondant à la phase β'' (remerciements T. Epicier, GEMPPM INSA Lyon).



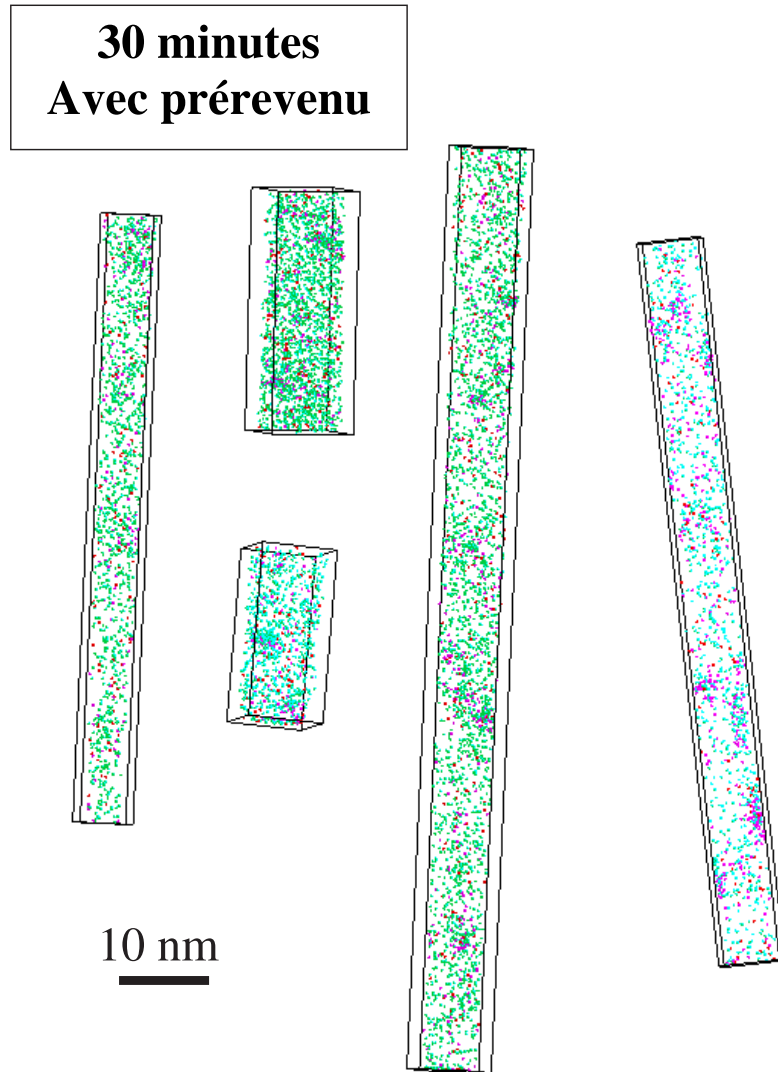


FIG. 6.8 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 30 minutes à 185°C avec prérevenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

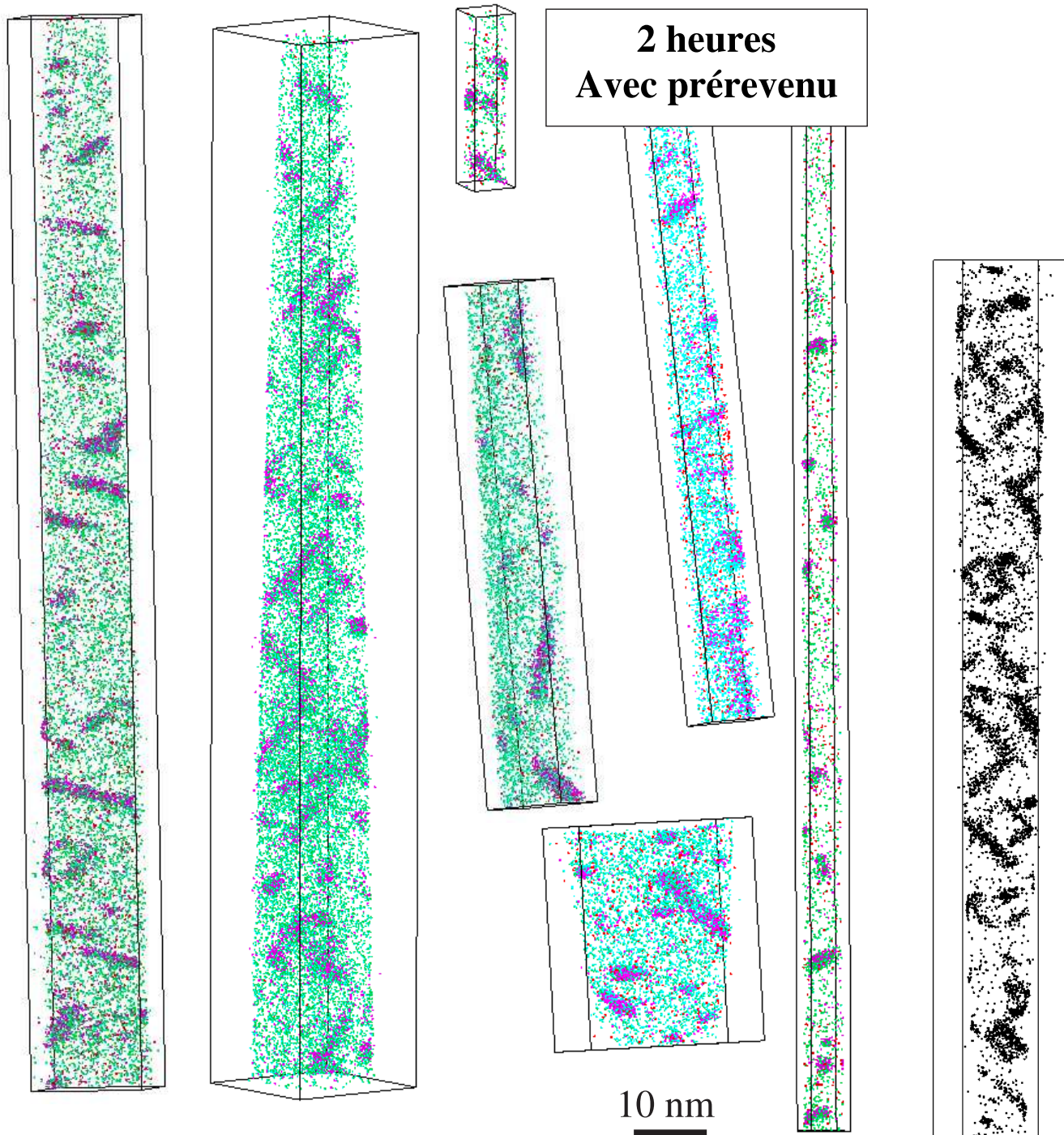


FIG. 6.9 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 2 heures à 185°C avec prérevenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

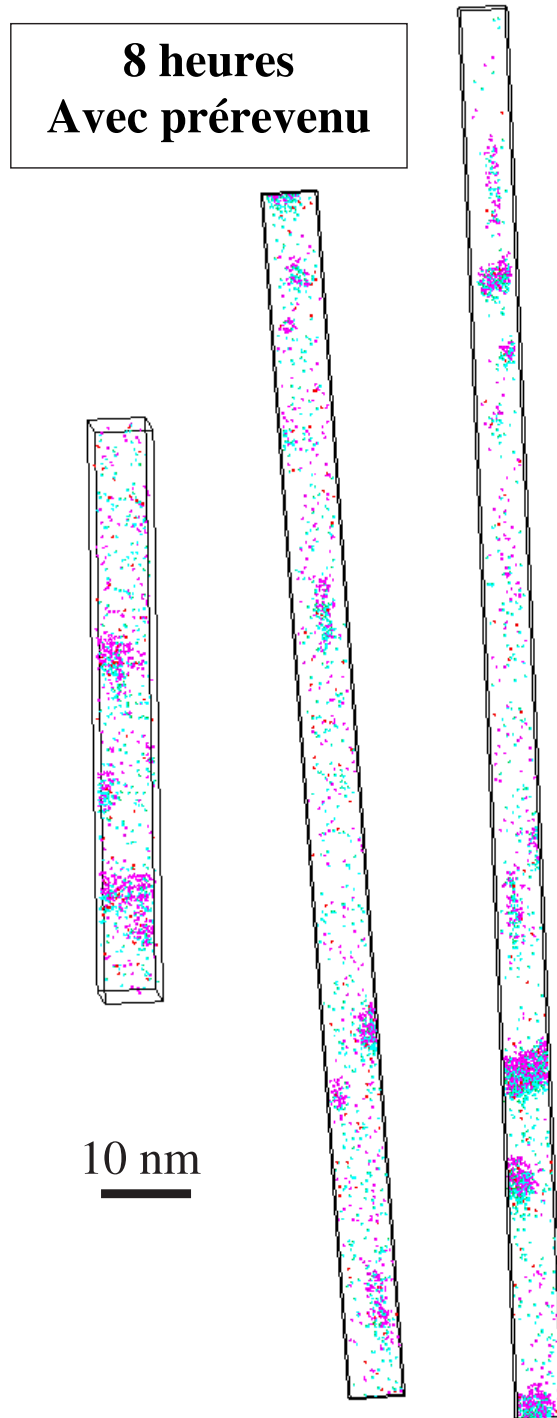


FIG. 6.10 – Analyses en sonde atomique tomographique de l'échantillon revenu 8 heures à 185°C avec prérevenu. Seuls les atomes de Mg (magenta), Si (vert) et Cu (rouge) sont représentés.

6.3 Composition des précipités

Les amas sphériques que l'on peut observer possèdent un caractère diffus qui ne permet pas réellement de parler de manière rigoureuse de concentration. Ils seront simplement caractérisés par leur rapport $\frac{Mg}{Si}$. Pour les aiguilles en revanche, la question de la teneur en aluminium est primordiale. Lorsque l'on trace un profil d'érosion sur une aiguille, on obtient un profil de concentration en fonction de la distance à l'interface apparente (Fig. 6.11). Ce profil montre un caractère diffus de l'interface que nous avons attribué aux problèmes de recouvrements de trajectoires [Vurpillot *et al.*, 2000; Blavette *et al.*, 2001]. Ceux-ci peuvent-ils causer la détection d'aluminium de la matrice dans le précipité? En réalité, la présence d'aluminium au cœur du précipité est prouvée de manière indéniable par la figure 3.6 page 55. Celle-ci montre que lorsque l'on trace la proportion d'ions aluminium détectés sous la forme deux fois chargés, on constate une augmentation au cœur du précipité. Ceci prouve que les précipités ont un champ d'évaporation plus élevé que la matrice (cf. chap. 3.4 page 54) mais le fait que l'on puisse tracer cette courbe prouve que l'aluminium en question provient d'une phase à plus haut champ. Il se trouvait donc bien à l'intérieur du précipité avant l'analyse. Reste à mesurer la quantité d'aluminium provenant du précipité.

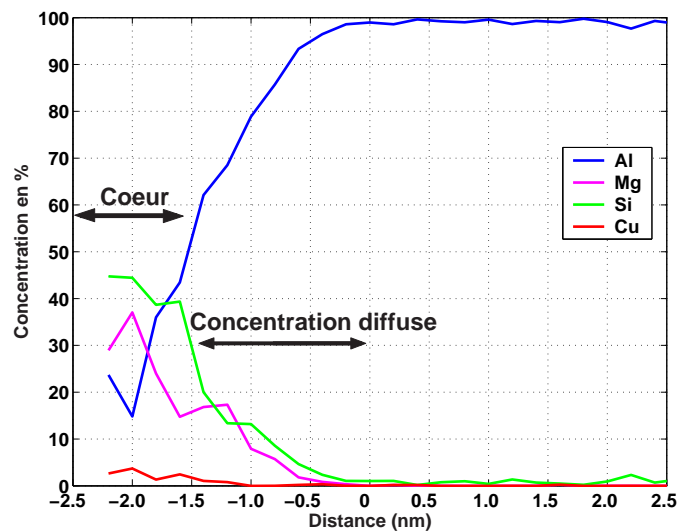
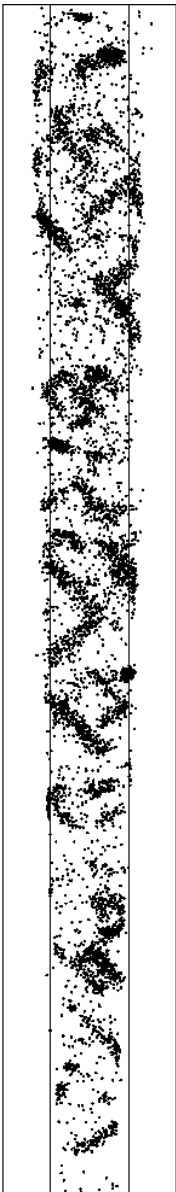


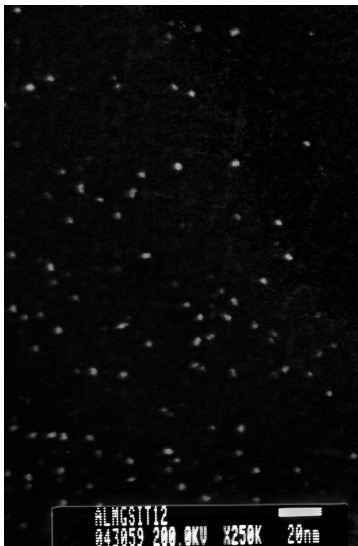
FIG. 6.11 – Concentration apparente en fonction de la distance à l'interface pour un précipité de l'état revenu 2h sans prérevenu.

Pour cela, nous avons conçu un protocole de mesure des compositions de précipités qui corrige l'effet de recouvrements de trajectoires en ramenant tous les solutés à l'intérieur de l'empreinte laissée dans la matrice (cf. section 4.6.2). Ce protocole a pour effet de diminuer la teneur mesurée des précipités en aluminium. Après avoir appliqué ce proto-

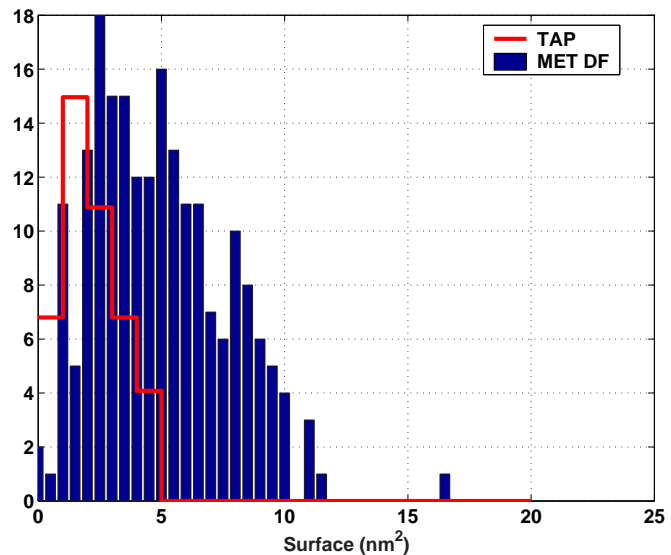


6.3. COMPOSITION DES PRÉCIPITÉS

cole à tous les précipités de tous les états étudiés, nous pensons être en mesure d'affirmer que les aiguilles de β'' contenaient environ 20% d'aluminium. L'intérêt de ce protocole est qu'il est capable de donner une valeur du rayon corrigé des précipités. Afin de vérifier les valeurs de rayons obtenues, nous les avons comparées aux tailles de précipités mesurées en MET sur des échantillons ayant été orientés suivant l'axe de zone [001] de manière à observer les aiguilles suivant leur grande dimension (Fig. 6.12(a)). La figure 6.12(b) présente les histogrammes de surfaces (en nm^2) de la section des précipités pour un état revenu deux heures sans prévenu. Les surfaces ont été calculées par traitement d'image après seuillage des micrographies en champ sombre numérisées. Si on suppose que les précipités sont cylindriques, les surfaces sont reliées au rayon du précipité de telle manière que $S = \pi r^2$. A partir des rayons corrigés des précipités mesurés en sonde atomique tomographique, on peut donc tracer l'histogramme équivalent.



(a) Champ sombre (axe de zone $\langle 001 \rangle$).



(b) Histogramme des sections des précipités (en nm^2) pour le MET et le TAP.

FIG. 6.12 – Section des précipités pour l'état revenu 2h sans prévenu.

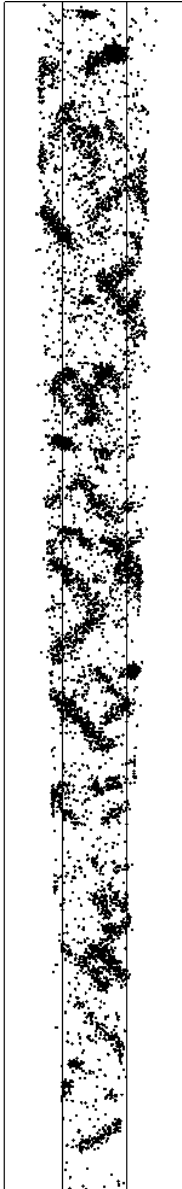
La différence est flagrante. Il faut rappeler que notre protocole de mesure de composition des précipités revient à ramener les atomes de solutés vers le cœur du précipité et surtout qu'il suppose une concentration uniforme dans le précipité. Si l'interface est effectivement diffuse, ce protocole n'est plus valable, et tout ensemble sous-estime la concentration en aluminium, le rayon des précipités et la fraction volumique précipitée. En effet, le nombre d'atomes de solutés dans les précipités est connu avec une très bonne précision. Ainsi, dans l'hypothèse d'une concentration uniforme des précipités, si les volumes atomiques des deux phases sont identiques (ce qui paraît raisonnable, étant donné la cohérence des structures cristallines), à un rayon de cylindre correspond une teneur en

aluminium. Or, pour que les rayons ainsi obtenus soient compatibles avec les tailles mesurées en MET, les concentrations en aluminium doivent être très élevées (typiquement 70%). Ceci ne va pas dans le sens de nos observations qui montrent souvent un cœur de précipité où la concentration descend autour de 20% (cf. Fig. 6.11).

Les problèmes de détection liés aux anciens détecteurs ne nous permettaient pas de conclure puisqu'il est probable que ces problèmes touchent différemment chaque espèce chimique. Ainsi, tant que nous n'avions pas à notre disposition un détecteur aDL, il n'était pas impossible que nous perdions une très grande quantité de solutés, ce qui aurait conduit à une concentration apparente en aluminium importante alors qu'elle aurait été négligeable en réalité. Les analyses récentes sur l'aDL ont montré que ce n'était pas le cas. La figure 6.12 prouve donc que les précipités *ont bien une interface diffuse*, même si elle est probablement légèrement élargie par les recouvrements de trajectoires.

Admettons alors que l'interface soit réellement diffuse au sens de la composition chimique, c'est-à-dire que le précipité possède une structure cristallographique qui lui est propre, mais que la composition varie en fonction de la distance à l'interface². A la lumière de cette supposition, on peut tenter alors de ré-examiner un profil de concentration apparente³ réalisé en érosion autour de l'interface arbitrairement positionnée d'un précipité (Fig. 6.11). On distingue une zone de cœur où la concentration en silicium est relativement stable. Cette partie se comporte comme la phase β'' Mg_5Si_6 décrite par Andersen *et al.* [1998] et Marioara *et al.* [2001], c'est-à-dire que les atomes d'aluminium qui subsistent sont substitués aux atomes de Mg. La partie de concentration diffuse possède quant à elle des caractéristiques plus proches de la phase baptisée par ces mêmes auteurs *pré- β''* [Marioara *et al.*, 2001]. Le rapport $\frac{Mg}{Si}$ est plus ou moins constant, mais la teneur en aluminium évolue. Il convient d'ajouter que dans cette zone se superposent des effets de recouvrements de trajectoires (i.e. dûs à la technique expérimentale) et un profil chimique vraisemblablement diffus.

La figure 6.13 montre l'évolution de la teneur en aluminium donnée par notre protocole de mesure (décrit au paragraphe 4.6.2 page 96), qui suppose une *concentration uniforme*, en fonction du rayon corrigé de la particule (N.B. : il ne s'agit pas d'un profil radial de la concentration d'un précipité, mais bien une représentation de la concentration globale corrigée de plusieurs précipités en fonction de leur rayon corrigé). Cette évolution est compatible avec des précipités composés d'une partie d'épaisseur constante, proche de l'interface, plus riche en aluminium que le cœur de la particule. En effet, le rapport



2. L'interface "cristallographique" semble, quant à elle, abrupte, puisque relativement bien définie en champ sombre sur les images de MET.

3. C'est-à-dire que le recouvrement des solutés et du solvant à l'interface n'a pas été considéré comme un artefact.

6.4. COMPOSITIONS - FRACTION VOLUMIQUE

entre atomes de l'interface et atomes du volume évolue en $\frac{1}{r}$ et cette courbe aurait pour asymptote la concentration du cœur de la particule. La valeur de 25% d'aluminium évaluée ici coïncide assez bien avec la concentration à cœur de la particule trouvée sur la figure 6.11 qui compte parmi les plus grosses aiguilles analysées.

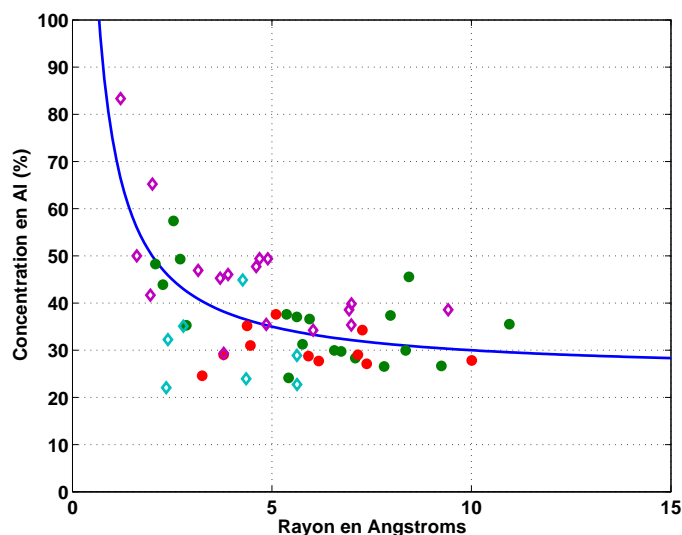


FIG. 6.13 – Evolution de la concentration en Al avec le rayon corrigé des précipités (donné par notre protocole de mesure). Les points proviennent des états revenus 2h avec (losanges) et sans (cercles) prévenu. La courbe en trait plein a pour équation $y = \frac{50}{r} + 25$.

Il semble donc raisonnable d'affirmer que les précipités, du moins dans les états étudiés, présentent une interface chimique diffuse. Une observation plus approfondie des images de HRTEM des figures 6.7 et 6.2 montre qu'il est effectivement difficile de dessiner précisément les contours de la particule. On devine une zone autour de chaque objet dans laquelle la maille monoclinique semble se dessiner, mais avec un contraste moins marqué qu'au centre de la particule. Il conviendrait d'étudier des états sur-revenus où cette interface diffuse pourrait disparaître. En attendant, nous avons choisi pour la suite de suivre l'évolution des concentrations de précipités en donnant les valeurs moyennes du rapport $\frac{Mg}{Si}$ d'une part, et la teneur moyenne en aluminium à cœur des précipités d'autre part.

6.4 Compositions - fraction volumique

Les compositions de la matrice ont été mesurées sur les échantillons prérevenus et non prérevenus pour les trois temps de revenus différents. Les figures 6.14, 6.15 et 6.16

présentent la composition de la matrice en magnésium, silicium et cuivre, respectivement. Les incertitudes ont été estimées en fonction des corrections apportées aux concentrations (cf. section 6.1 page 115) que l'on suppose être la source principale d'erreur⁴. La composition nominale de l'alliage est également portée sur les figures. La méthode de mesure de composition utilisée est principalement celle décrite aux sections 4.5.2 page 88 et 4.6.1 page 95 en interprétant les amas et les précipités comme une seule population d'objets.

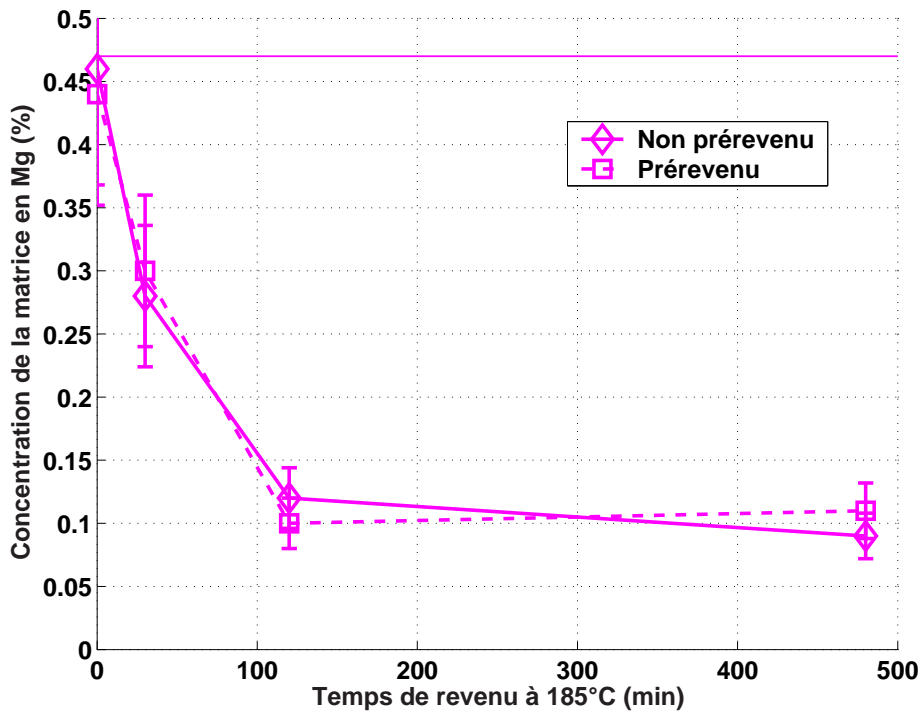
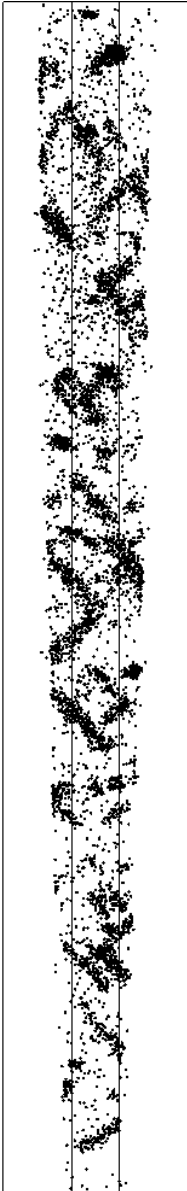


FIG. 6.14 – Evolution de la composition de la matrice en magnésium en fonction du temps de revenu. La ligne horizontale correspond à la concentration nominale.



4. Les incertitudes relatives d'échantillonnage traditionnellement utilisées dans les études en sonde atomique tomographique sont très faibles étant donné le grand nombre d'atomes sur lequel les mesures ont été effectuées.

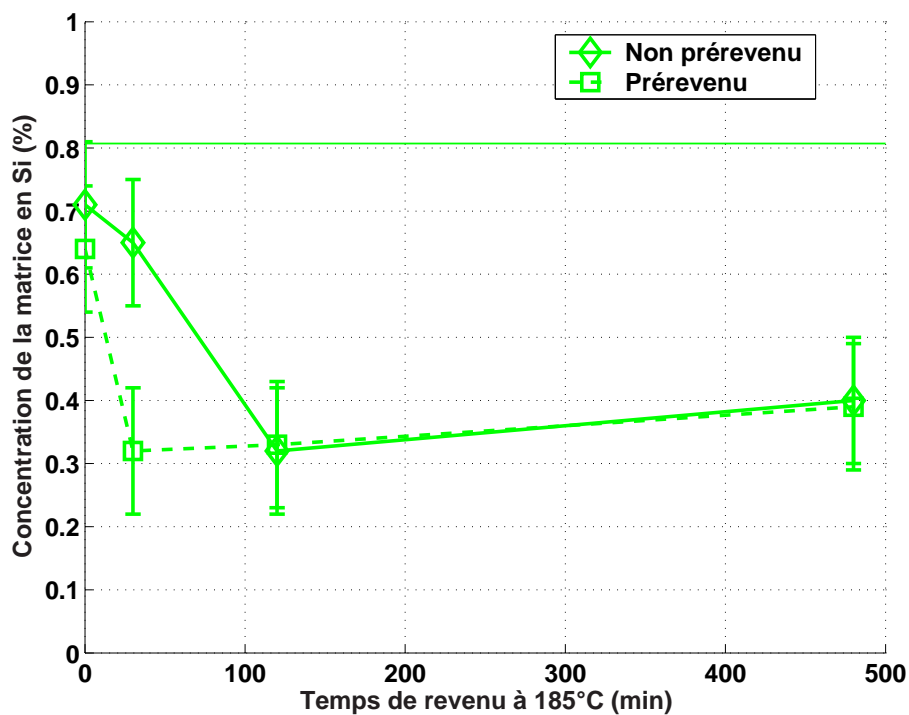


FIG. 6.15 – Evolution de la composition de la matrice en silicium en fonction du temps de revenu. La ligne horizontale correspond à la concentration nominale.

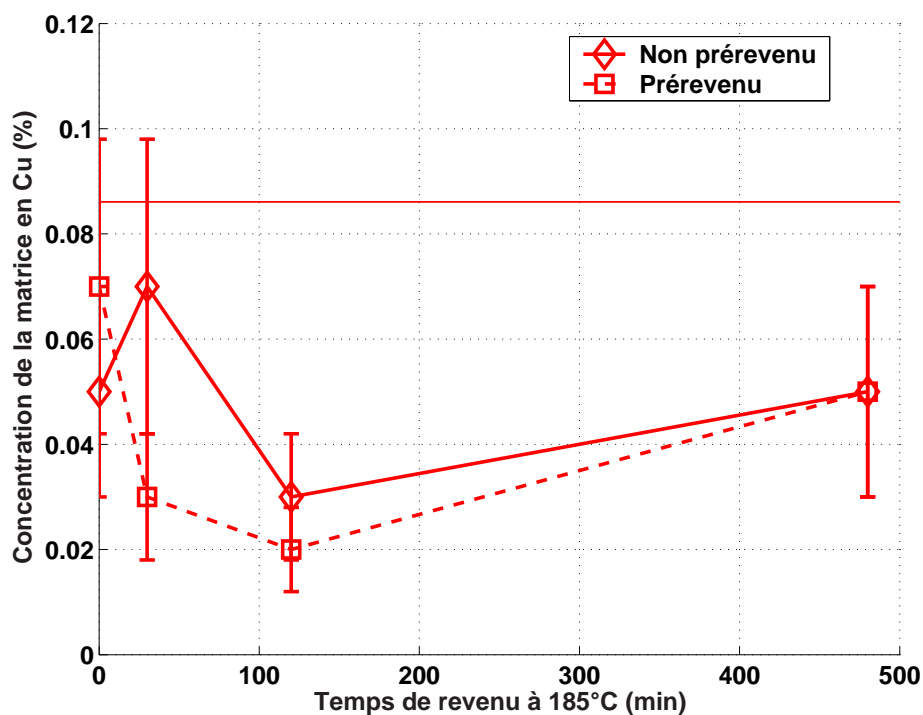


FIG. 6.16 – Evolution de la composition de la matrice en cuivre en fonction du temps de revenu. La ligne horizontale correspond à la concentration nominale.

On a représenté la composition moyenne en aluminium mesurée à cœur des précipités sur la figure 6.17. La moyenne a été réalisée sur les plus gros objets, sans distinction de forme (amas + aiguilles). Il convient d'ajouter que les précipités les plus gros sont ceux qui contiennent le moins d'aluminium. Cette figure a surtout vocation à donner une tendance étant donnée la grande dispersion des concentrations en aluminium à cœur mesurées dans les précipités et le caractère diffus de l'interface matrice-précipité.

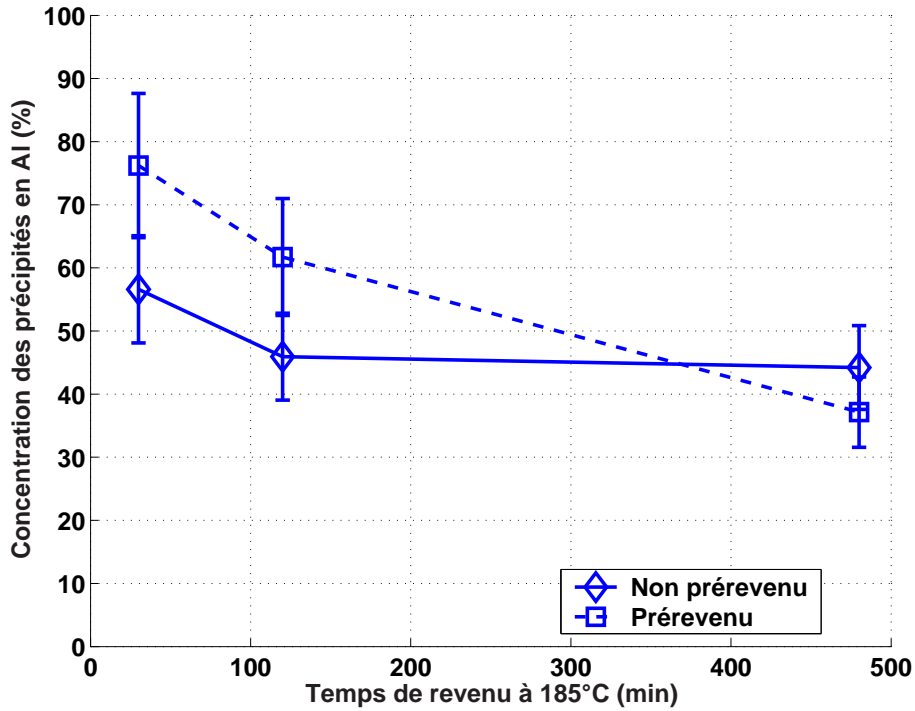
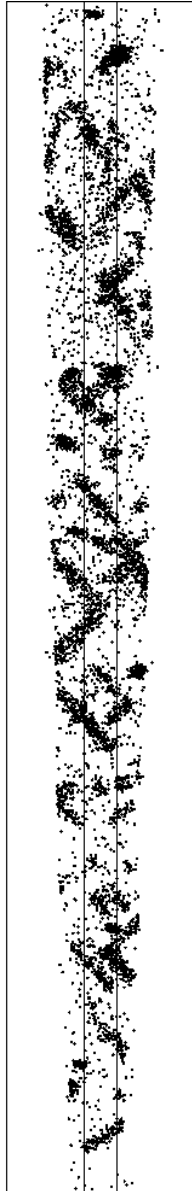


FIG. 6.17 – Evolution de la composition en aluminium moyenne à cœur des précipités en fonction du temps de revenu.

La question de la composition des précipités n'est pas simple. C'est pourquoi nous allons mettre en relation les mesures dans les précipités et les mesures globales de concentrations de matrice qui sont moins soumises à des biais et dont les valeurs sont connues avec une assez bonne précision. La relation de base qui va nous permettre de faire le lien entre composition de matrice et composition des précipités vient du bilan de matière :

$$C^i = x \cdot C_p^i + (1 - x) \cdot C_m^i \approx f_v \cdot C_p^i + (1 - f_v) \cdot C_m^i \quad (6.1)$$

avec C^i , C_p^i et C_m^i les concentrations globales, des précipités et de la matrice en l'élément i et x et f_v les fractions atomiques et volumiques que l'on suppose égales dans notre cas, étant donnée la grande cohérence des structures cristallines. De cette relation, on peut



6.4. COMPOSITIONS - FRACTION VOLUMIQUE

déduire le rapport $\frac{Mg}{Si}$ des précipités en écrivant :

$$\frac{C_p^{Mg}}{C_p^{Si}} = \frac{C^{Mg} - (1 - f_v) \cdot C_m^{Mg}}{C^{Si} - (1 - f_v) \cdot C_m^{Si}} \quad (6.2)$$

soit en supposant que l'on peut négliger la fraction volumique devant 1 :

$$\frac{C_p^{Mg}}{C_p^{Si}} = \frac{C^{Mg} - C_m^{Mg}}{C^{Si} - C_m^{Si}} \quad (6.3)$$

La relation 6.3 nous donne le rapport $\frac{Mg}{Si}$ des précipités uniquement à l'aide de données globales, c'est-à-dire sans influence des éventuels biais sur les mesures locales de composition des précipités.

La fraction volumique précipitée est un paramètre très souvent utilisé pour suivre la décomposition de la solution solide. Dans notre cas, ce paramètre n'est pas forcément le plus judicieux. En effet, le caractère diffus de l'interface des précipités de type β'' rend délicat la définition de la fraction volumique. Par ailleurs, on a vu sur la figure 6.9 que des amas contenant beaucoup d'aluminium cohabitaient parfois avec des précipités rendant la fraction volumique précipitée artificiellement élevée. Nous avons choisi de représenter la fraction volumique minimale. Il s'agit de la fraction volumique précipitée calculée par bilan de matière en supposant artificiellement que la concentration en aluminium des précipités est nulle. Bien que l'on sache que cela n'est pas le cas, la grandeur ainsi mesurée sera caractéristique du degré de décomposition de la solution solide. Pour la calculer, on part de la concentration en aluminium C^{Al} qui est égale à $1 - C^{Mg} - C^{Si} - C^{Cu}$, d'où :

$$f_v^{min} = \frac{C^{Al} - C_m^{Al}}{\underbrace{C_p^{Al} - C_m^{Al}}_{=0}} = \frac{C_m^{Al} - C^{Al}}{C_m^{Al}} \quad (6.4)$$

La figure 6.18 représente l'évolution de la fraction volumique minimale f_v^{min} avec le temps de revenu. Cette figure est à mettre en relation avec la cinétique de durcissement de la figure 5.1. On voit que dans le cas d'un alliage prévenu, f_v^{min} augmente beaucoup plus rapidement dans les premiers instants du revenu, ce qui est en accord avec la courbe de dureté. La baisse de la fraction volumique minimale entre 2h et 8h de revenu pourrait s'interpréter comme un plateau, étant données les incertitudes sur les mesures. Cependant, la tendance étant la même dans le cas de l'alliage prévenu que dans le cas de l'alliage non prévenu, il est plus probable d'y voir la trace du léger enrichissement de la matrice en silicium qui peut s'interpréter soit par la dissolution des amas riches en Si (dans les échantillons prévenus) ou par l'augmentation du rapport $\frac{Mg}{Si}$ des précipités.

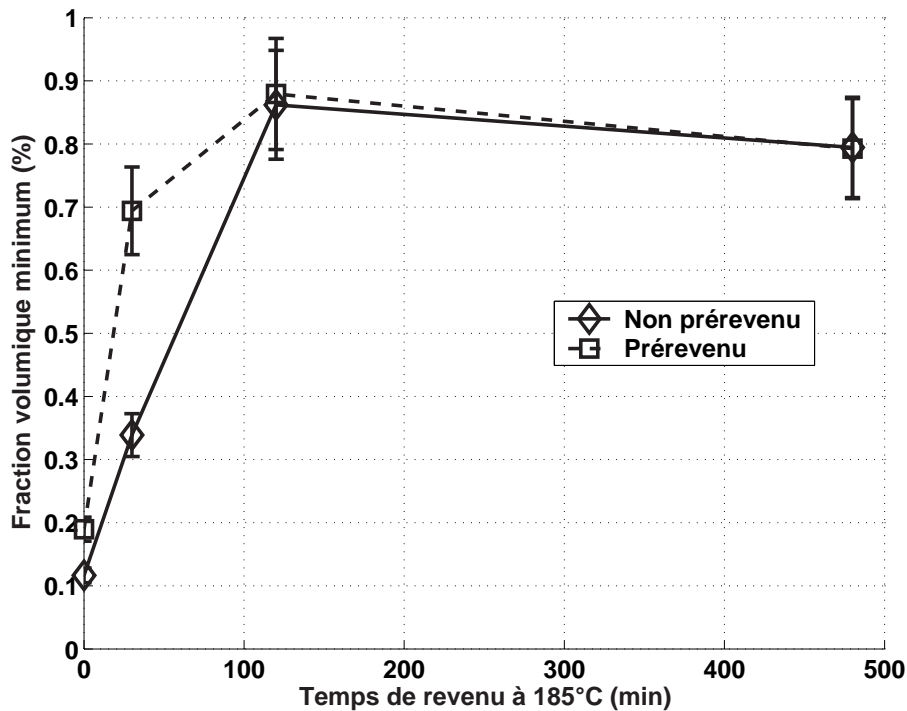


FIG. 6.18 – Evolution de la fraction volumique minimale (en supposant 0% d'aluminium dans les précipités) en fonction du temps de revenu.

Les figures 6.19 et 6.20 représentent l'évolution du rapport moyen $\frac{Mg}{Si}$ des précipités avec le temps de revenu pour l'alliage non prévenu et l'alliage prévenu, respectivement. Sur ces figures, on a représenté à la fois les valeurs mesurées localement sur les précipités (en sachant que l'on a mesuré surtout les plus gros précipités, et non pas les amas au sens de la corrélation à courte distance définis au chapitre précédent) et globalement par bilan de matière. Dans le cas où des mesures par spectrométrie d'émission X (EDX) ont pu être effectuées à Lyon par T. Epicier, les valeurs ont également été rajoutées.

La comparaison de la figure 6.19 et de la figure 6.20 doit nous permettre de comprendre les différences de mécanismes de germination des phases durcissantes selon que l'échantillon a subi un prévenu ou non. Les compositions de matrice des figures 6.14 et 6.15 nous apprennent que les sursaturations de départ sont à peu de choses près identiques dans les deux types d'échantillons (prévenu et non prévenu). On peut donc en déduire qu'à la température de revenu, la force motrice et le flux de germination seront les mêmes *en solution solide*. On aura donc une densité numérique équivalente de germes de la phase β'' qui va se former dans les deux types d'échantillon. Dans l'échantillon sans prévenu, ce mécanisme est le seul en présence. L'évolution du rapport $\frac{Mg}{Si}$ dans les précipités (Fig. 6.19) montre que la formation des β'' passe par de petits objets contenant autant de Mg que de Si. Ces objets vont progressivement s'ordonner chimiquement suivant la maille



6.4. COMPOSITIONS - FRACTION VOLUMIQUE

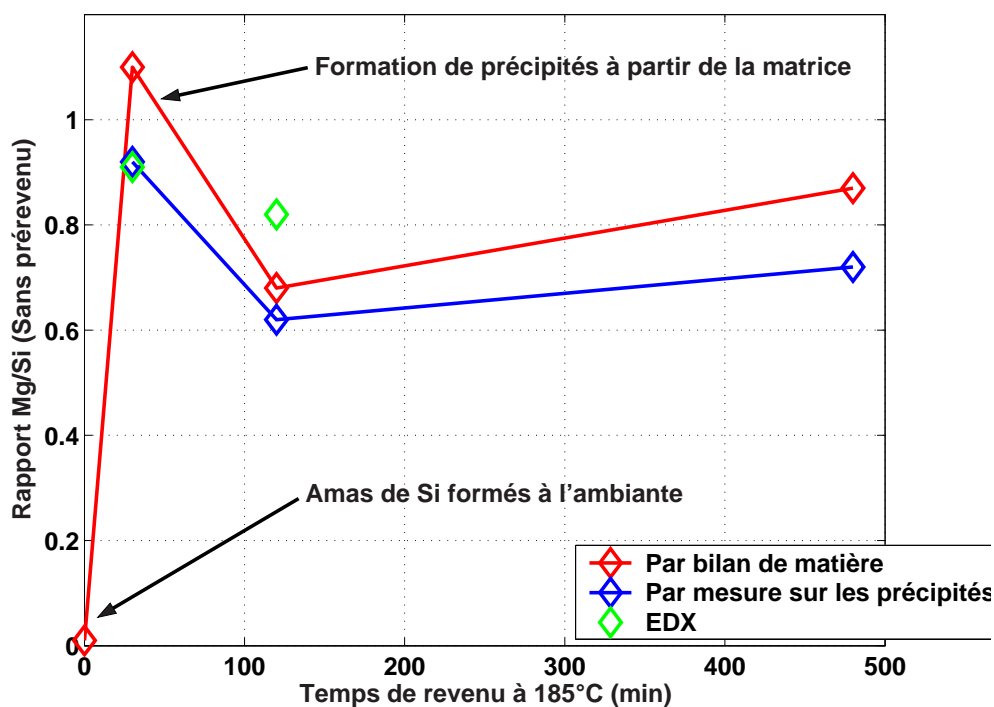


FIG. 6.19 – Evolution du rapport $\frac{Mg}{Si}$ moyen des amas/précipités avec le temps de revenu à 185°C sans prérevenu.

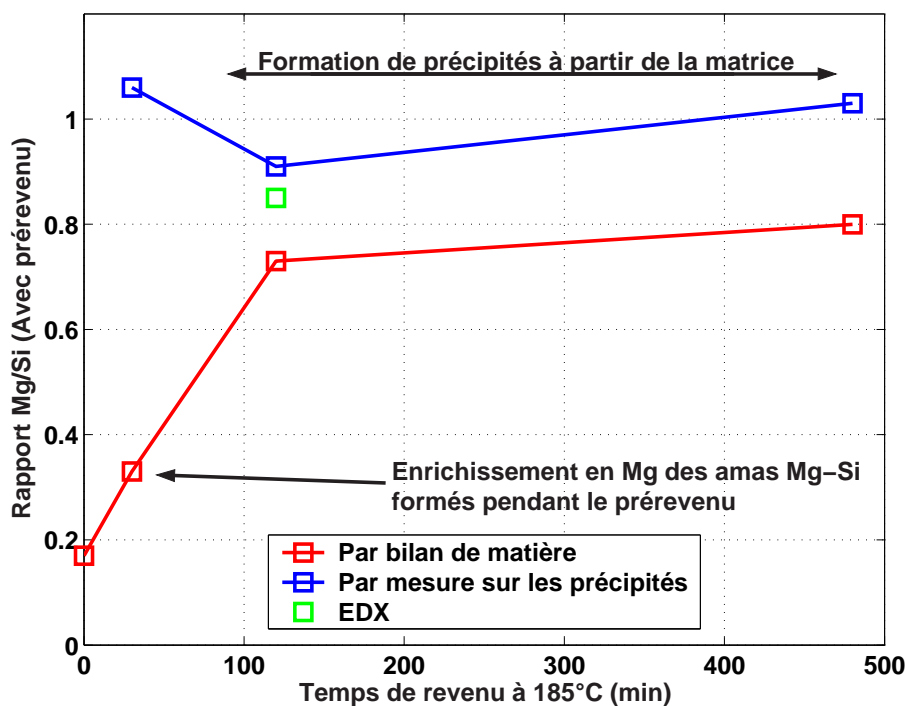


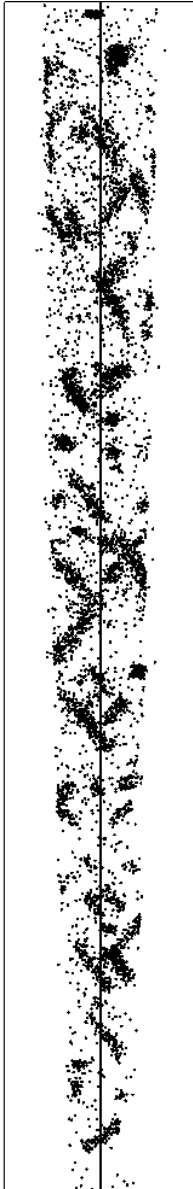
FIG. 6.20 – Evolution du rapport $\frac{Mg}{Si}$ moyen des amas/précipités avec le temps de revenu à 185°C avec prérevenu.

monoclinique (cf. Fig. 6.1) et dans ce cas, les atomes d'aluminium auront probablement tendance à se substituer préférentiellement au Mg, ce qui explique le rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à 1 et à $\frac{5}{6}=0,833$, stœchiométrie de la phase β'' , durant les temps de revenu suivants. Durant la suite du revenu, les précipités vont probablement continuer à s'appauvrir en aluminium et leur stœchiométrie tendre vers $\frac{5}{6}$, à moins que la transition $\beta''-\beta'$ n'ait lieu avant. Il est intéressant de noter que si l'on admet que les précipités ont la structure correspondant à 5 sites de magnésium pour 6 sites de silicium, il semble effectivement, comme prévu par Marioara *et al.* [2001], que l'aluminium soit plutôt présent sur les sites du Mg. Cependant, il doit forcément se placer dans une certaine mesure également sur les sites du Si.

Dans l'alliage prérevenu, la sursaturation de la matrice étant la même, le flux de germination va être identique. Une densité numérique de germes de β'' équivalente à celle existant dans l'alliage non prérevenu va donc être créée. Cependant, un deuxième mécanisme va entrer en jeu. En effet, les amas Mg-Si formés durant le prérevenu, dont le rapport $\frac{Mg}{Si}$ évalué par l'équation 6.3 était proche de 0,2, vont former une population d'amas. Ces amas vont croître en augmentant progressivement leur rapport $\frac{Mg}{Si}$. Ceci explique pourquoi la figure 6.9 présente à la fois des aiguilles très bien formées et des amas sphériques plus ou moins diffus, plus ou moins gros et plus ou moins concentrés.

Finalement, la courbe issue du bilan de matière de la figure 6.20 s'explique par deux types de contributions. Les aiguilles germées à partir de la solution solide, qui vont suivre une courbe proche de celle de la figure 6.19 et des amas riches en Si au départ et qui s'enrichissent en Mg au fur et à mesure. Si les points tirés des mesures directes sur les précipités semblent plus élevés, c'est parce que nous avons surtout mesuré de manière correcte les plus gros précipités, c'est-à-dire ceux qui suivent le même type d'évolution que pour l'alliage non prérevenu. Cependant, si la tendance est la même dans les deux états (début autour de 1, puis baisse, puis de nouveau augmentation), les précipités mesurés dans l'alliage prérevenu sont plus riches en Mg. Cela peut s'expliquer par l'appauvrissement relatif de la solution solide en Si (cf. premiers points de la figure 6.15) à cause de la formation des amas riches en silicium.

Ce scénario explique donc bien l'évolution de nos mesures, ainsi que la différence de dureté entre les alliages. L'évolution identique de la composition de la matrice en Mg dans les deux alliages montrent que c'est cet élément, plus que le silicium, qui régit la vitesse de précipitation comme on s'y attend, le magnésium diffusant moins vite que le silicium.



6.5 Rôle du cuivre

Bien que la définition du rôle du cuivre dans la séquence n'a pas été une priorité de ce travail de thèse, nous allons essayer de suivre sa position en cours de séquence de précipitation. Pour cela, nous allons utiliser le rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ des précipités en le déduisant des compositions de matrice d'une façon tout à fait analogue à celle donnée par la relation 6.3. Par ailleurs, nous disposons de mesures réalisées directement sur les précipités. Pour ces mesures, nous avons différencié le rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ global mesuré dans le précipité et le rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ du cœur du précipité. A nouveau, nous avons rajouté sur les figures les rapports $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ donnés par les analyses EDX quand celles-ci étaient disponibles. Pour l'état revenu 2h avec prévenu, les résultats EDX ont été séparés en deux parties, ceux mesurés sur des particules clairement ordonnées d'un côté et ceux mesurés sur des particules désordonnées de l'autre.

La figure 6.21 montre l'évolution du rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ sans prévenu. La quantité de cuivre augmente légèrement avec le temps de revenu. Plus intéressant encore, il semble qu'il y ait moins de cuivre à cœur qu'à la périphérie. On peut à présent étudier la figure 6.22 à la lumière du scénario évoqué à la section précédente. Si l'on a effectivement croissance de précipités β'' très semblables à ceux obtenus sans prévenu, ils auront un rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ identique, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue pour les précipités ordonnés. Les amas de solutés présents en solution solide doivent correspondre aux objets désordonnés observés en HRTEM et dont la quantité de cuivre mesurée en EDX est plus élevée. Ces amas semblent quant à eux plus riches en cuivre à cœur et ce n'est qu'après disparition de ces amas que l'on retrouve la tendance d'un cœur appauvri en cuivre que l'on attribue aux β'' . Il est à noter que le premier point à zéro concernant les mesures à cœur sur les précipités vient du fait que les précipités sont très petits et que la notion de cœur perd son sens (le nombre d'atomes considérés est très faible).

La présence d'un cœur plus riche en cuivre dans les amas désordonnés issus de l'évolution des paires Mg-Si formées durant le prévenu semble un indice fort concernant le rôle du cuivre sur la formation de ces paires, et donc sur l'efficacité du prévenu. Concernant les précipités β'' , l'enrichissement en cuivre à la périphérie est à rapprocher des ségrégations importantes de cuivre observées aux interfaces avec les précipités de β' lors de revenus plus longs [Matsuda *et al.*, 2002d,c].

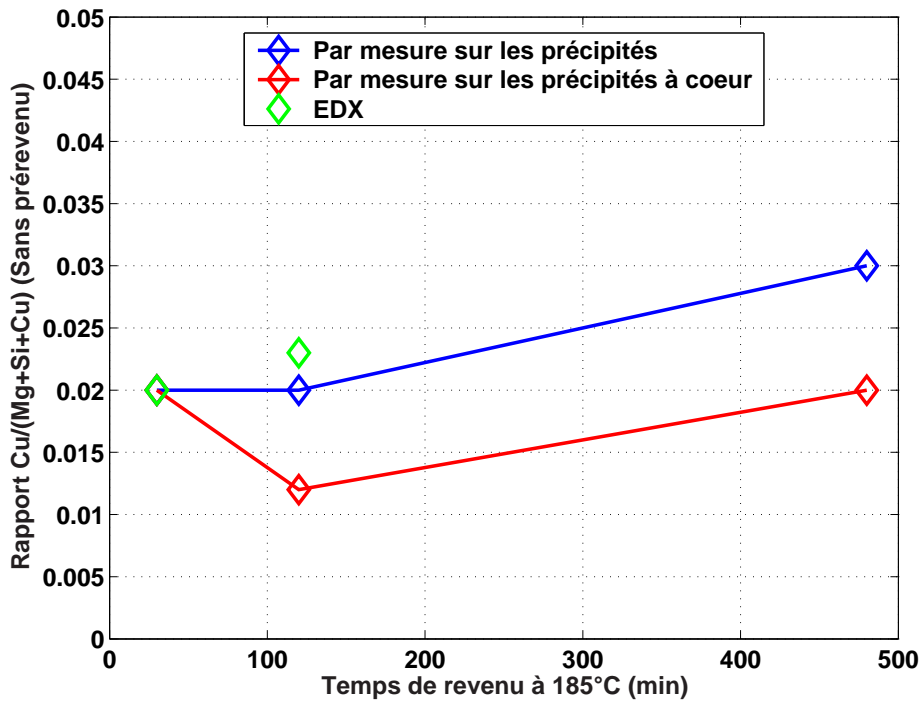


FIG. 6.21 – Evolution du rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ moyen des amas/précipités avec le temps de revenu à 185°C sans prérevenu.

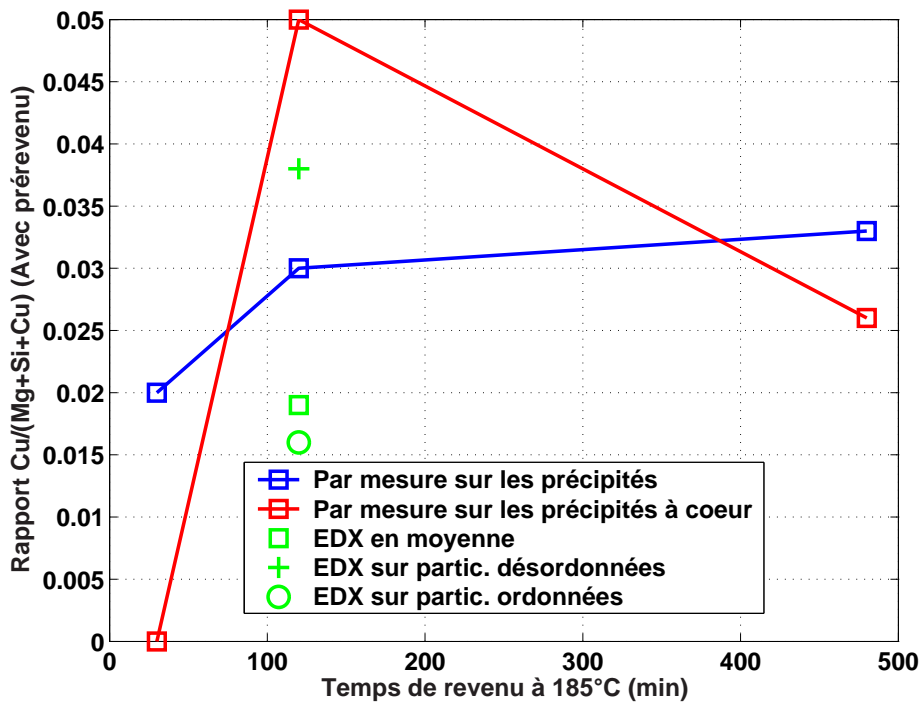
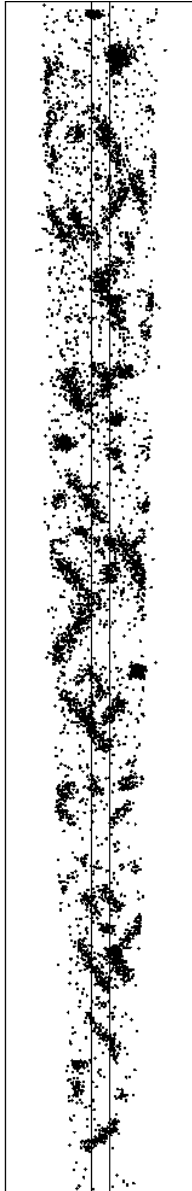


FIG. 6.22 – Evolution du rapport $\frac{Cu}{Mg+Si+Cu}$ moyen des amas/précipités avec le temps de revenu à 185°C avec prérevenu.



6.6 Conclusion du chapitre

Cette étude a permis de mieux comprendre les mécanismes de germination de la phase durcissante β'' . Par ailleurs, le durcissement plus rapide de l'alliage prévenu a été expliqué. Concernant la germination de la phase β'' , il apparaît que :

- Les précurseurs de β'' sont des amas contenant autant de Mg que de Si.
- En s'enrichissant, ces amas vont progressivement s'ordonner chimiquement suivant la maille monoclinique de la phase β'' .
- A ce stade, ils contiennent encore beaucoup d'aluminium, substitué à la fois au Mg et au Si, mais préférentiellement au Mg, d'où un rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à 1.
- Les précipités vont continuer à s'appauvrir en aluminium et leur stœchiométrie va se rapprocher de celui de la phase β'' -Mg₅Si₆.

La différence entre un alliage prévenu et un alliage non prévenu provient de la population d'hétéro-amas Mg-Si formés durant le prévenu. En effet, cette population d'amas va s'ajouter aux précipités formés par le flux de germination provenant de la solution solide sursaturée. Il semble que ces amas ne vont pas pouvoir directement être transformés en β'' , mais vont plutôt s'enrichir progressivement en soluté et augmenter leur rapport $\frac{Mg}{Si}$, initialement proche de 0,2. Cette population très dispersée en taille va donner lieu aux premiers instants du revenu à une microstructure composée à la fois d'aiguilles β'' et d'amas diffus contribuant probablement à la dureté de l'alliage par la distorsion du réseau due à la cohérence des amas avec la matrice. A terme, au-delà de quelques heures de revenus, les alliages prévenus et non prévenus vont donner lieu à une microstructure comparable (cf. Fig. 6.6 page 120 et 6.10 page 124).

Il semble que le cuivre joue un rôle important dans la séquence de précipitation. Les aiguilles de β'' sont plus riches en cuivre à la périphérie qu'à cœur ce qui pourrait jouer un rôle dans leur vitesse de coalescence. Les amas diffus issus des amas Mg-Si créés durant le prévenu sont quant à eux relativement enrichis en cuivre ce qui indique que cet élément pourrait jouer un rôle déterminant dans la formation de ces amas au cours du prévenu.

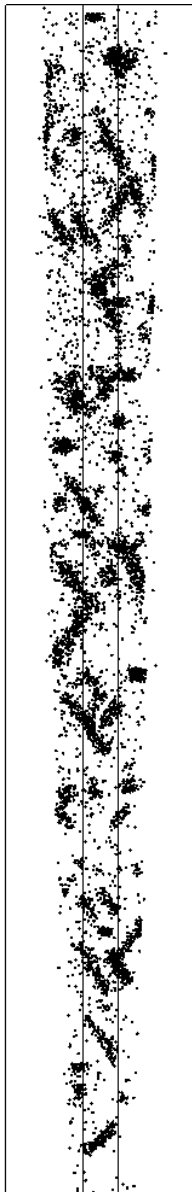
Conclusions et perspectives

L'objectif de la thèse était d'élucider les mécanismes en jeu durant les premiers stades de précipitation d'un alliage Al-Mg-Si-(Cu) de composition correspondant à l'alliage AA6016 Al-0,46at%Mg-0,9at%Si-0,07%Cu. En particulier, on a souhaité comprendre pourquoi l'application d'un traitement thermique de 8h à 90°C (prévenu) juste après la mise en solution et la trempe permettait, d'une part, de corriger l'effet de la maturation à l'ambiante, non souhaitée car rendant difficile la mise en forme des tôles par emboutissage, et d'autre part d'obtenir un durcissement plus rapide pendant le revenu.

Pour cela, nous avons principalement utilisé la sonde atomique tomographique, mais aussi la microscopie électronique en transmission, afin de caractériser la phase métastable β'' qui est la plus durcissante de la séquence de précipitation, ainsi que tous ses précurseurs. Dans certains cas, ces précurseurs se caractérisent par des tailles extrêmement petites et l'on ne peut les décrire que par des outils statistiques caractérisant l'écart à la solution solide aléatoire et l'ordre à courte distance.

Il s'est avéré que l'étude de ces alliages nécessitent une connaissance approfondie de la technique expérimentale afin d'éviter des artefacts de mesures propres à leur comportement. Ainsi, les conditions expérimentales nécessaires à la réalisation de mesures quantitatives ont été déterminées. Elles permettent notamment d'éviter la perte préférentielle de magnésium due à une température d'analyse trop élevée et la surestimation du silicium due à la formation d'hydrures d'aluminium lors de l'analyse de l'échantillon. De plus, une compréhension du phénomène de grandissement local aux abords des précipités a conduit à la description d'une procédure de reconstruction prenant en compte ces effets. Le champ d'évaporation élevé des précipités, très probablement dû à la présence de liaisons covalentes entre les atomes de silicium, provoque un comportement qu'on pourrait qualifier de catastrophique des précipités lors de l'analyse en sonde atomique tomographique. Ce comportement met en échec les détecteurs actuels. L'arrivée en fin de thèse d'un détecteur nouvelle génération (aDLTD) permet de résoudre ce problème.

Les protocoles de mesures de concentration ont été particulièrement soignés, que ce soit dans la matrice que dans les précipités. En particulier, ils tiennent compte des artefacts



de recouvrements de trajectoires à l'interface matrice-précipité. Des méthodes de calcul de la fonction de corrélation de paires entre solutés à partir de volume de sonde atomique tomographique ont été développées. Elles permettent de caractériser de manière extrêmement fine le degré de décomposition de la solution solide ainsi que les affinités entre solutés.

Les principaux résultats de la thèse peuvent se résumer de la manière suivante :

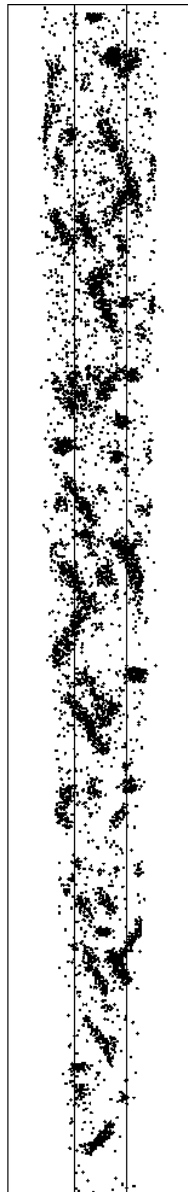
- A des températures modérées (i.e. lors d'une maturation à température ambiante ou un prérevenu à 90°C), la solution solide n'est pas aléatoire. Un ordre à courte distance existe entre les solutés. Pour simplifier les notations, on parle d'homo-amas lorsque l'on a corrélation entre atomes d'une même espèce et d'hétéro-amas lorsque l'on a inter-corrélation entre atomes de deux espèces différentes.
- Un prérevenu de 8h à 90°C effectué juste après la trempe voit la formation d'hétéro-amas Mg-Si. Ces hétéro-amas sont absents d'un alliage simplement mûri à l'ambiante. Ils sont très probablement déjà enrichis en cuivre.
- Pendant un maintien à température ambiante (sans prérevenu), dès les premiers instants suivant la trempe, des complexes lacunes-magnésium se forment avec les lacunes de trempe en sursaturation. Ces complexes contiennent probablement du cuivre.
- La solution solide contient également des paires Si-Si.
- Ces complexes lacune-Mg vont se diriger vers les puits de lacunes (dislocations et joints de grain) afin de permettre aux lacunes en sursaturation de s'éliminer. Ceci va résulter en une ségrégation de solutés autour des puits de lacunes.
- Le durcissement qui se produit pendant la maturation à l'ambiante est attribué à une interaction entre les dislocations et l'atmosphère de Cottrel qui les entoure (effet Portevin-Le Chatelier).
- Pendant les premières heures de *revenu*, l'alliage ayant subi un prérevenu présente une précipitation durcissante beaucoup plus fine que l'alliage sans prérevenu.
- Dans l'alliage non prérevenu, des précipités β'' germent de manière homogène à partir de la solution solide. Les premiers germes contiennent autant de Mg que de Si. Ils vont subir une mise en ordre continue, probablement pilotée par la quantité d'aluminium qu'ils contiennent. Si l'on admet la structure $(Mg,Al)_5(Si,Al)_6$, le rapport $\frac{Mg}{Si}$ inférieur à $\frac{5}{6}=0,833$ montre que l'aluminium se positionne préférentiellement sur les sites du magnésium. La teneur en aluminium des précipités diminue progressivement, tandis que le rapport $\frac{Mg}{Si}$ tend vers 0,8.
- Dans un alliage prérevenu, on constate la croissance de la même population de β'' que dans l'alliage non prérevenu, avec les mêmes propriétés (mais un rapport $\frac{Mg}{Si}$ légèrement supérieur en raison de la plus faible proportion de silicium disponible en

solution solide). La différence tient en la présence de la population d'hétéro-amas Mg-Si issus de la corrélation à courte distance Mg-Si formée durant le prérevenu. Il semble que ces amas vont croître en augmentant leur rapport $\frac{Mg}{Si}$ (initialement proche de 0,2). Ces amas, de forme grossièrement sphérique, vont eux-aussi contribuer au durcissement de l'alliage et les états correspondant à un accroissement rapide du durcissement sont donc constitués d'une population mixte d'aiguilles β'' et d'amas sphériques. Ces amas sont enrichis en cuivre. Il reste à déterminer si ces amas finissent par se dissoudre, ou s'ils subissent une transition vers la phase β'' . Au vu de l'évolution des concentrations de matrice et de la densité numérique apparente d'aiguilles après 8h de revenu, il est probable qu'ils se redissolvent.

- La composition de la phase β'' évolue en cours de revenu. Sa teneur en aluminium diminue et son rapport $\frac{Mg}{Si}$ tend vers 0,8.
- Un résultat marquant concernant cette phase est que sa concentration n'est pas uniforme à l'intérieur des précipités. On constate la présence d'un cœur appauvri en aluminium et d'une zone d'interface où la concentration en aluminium augmente progressivement. L'épaisseur de cette zone de concentration diffuse se situe autour de 1 nm.
- Les précipités β'' sont enrichis en cuivre (autour de 1%) et le cuivre est plus présent à la périphérie qu'au cœur des précipités⁵.

Cette étude ouvre la voie à des analyses plus poussées du chemin de précipitation de la phase β'' . En particulier, le temps a manqué pour étudier des temps de revenu intermédiaires entre 30 minutes et 2 heures. En effet, c'est dans cet intervalle que va se produire la croissance des précipités β'' et le développement simultané de la population d'amas de l'échantillon prérevenu. Cette étude aurait pu expliquer pourquoi ces amas continuent à croître en parallèle avec la formation des β'' . De plus, il conviendrait d'étudier des temps de revenu compris entre 2h et 8h dans l'état prérevenu afin de vérifier si cette population d'amas va subir une transition vers la phase β'' , ou bien si ces amas vont bel et bien finir par se dissoudre.

Le rôle du cuivre est finalement une question qui reste en suspens à la fin de ce travail de thèse. De nombreux indices ont montré que le cuivre jouait un rôle important à tous les stades de la séquence de précipitation. L'effet sur la coalescence des β'' que laisse supposer son positionnement à l'interface pourrait être étudié plus en détail. De même, il semble qu'il soit un acteur majeur de la formation d'hétéro-amas Mg-Si pendant le prérevenu puisque les amas que l'on retrouve après revenu dans l'alliage prérevenu sont enrichis en cuivre. Ces points mériteraient une étude comparative en analysant un alliage de composition équivalente, mais sans cuivre. De la même façon, l'effet du rapport $\frac{Mg}{Si}$



5. Contrairement aux amas qui ont un cœur riche en cuivre.

nominal de l'alliage pourrait être étudié en modifiant les compositions. D'éventuelles modifications dans l'apparition des amas riches en silicium seraient alors notamment à surveiller.

D'une manière générale, il serait intéressant de suivre la cinétique de précipitation sur un plus grand nombre de temps de revenu afin de déduire les paramètres régissant cette cinétique. En particulier, le caractère diffus de l'interface fait penser à une croissance contrôlée par une réaction d'interface plutôt que par la diffusion en volume. Peut-être pourrait-on vérifier cela par des mesures de concentrations de matrice ou de tailles de précipités durant la coalescence que l'on pourrait alors comparer aux valeurs prédites par la théorie LSW.

Cette suggestion nous amène à souhaiter que les prochaines études sur ce type d'alliage utilisent de manière complémentaire plusieurs techniques. La combinaison sonde atomique tomographique et microscopie électronique s'est révélée extrêmement prometteuse, dans le sens où elle nous a notamment permis d'affirmer que la concentration des précipités n'était pas homogène par des vérifications croisées de nos résultats de mesures. Par ailleurs, la notion de mise en ordre cristallographique est très difficile à observer en sonde atomique tomographique et l'apport des images de HRTEM est essentiel.

Les lacunes en sursaturation jouent également un rôle prépondérant dans la précipitation des Al-Mg-Si. Leur couplage avec les différents types de solutés est notamment un facteur déterminant pour comprendre les phénomènes entrant en jeu. Il semble qu'une étude par spectrométrie d'annihilation de positrons puisse permettre de déterminer quel type de soluté a tendance à former des complexes avec les lacunes [Somoza et Dupasquier, 2003] et ainsi confirmer le scénario du couplage Mg-lacunes.

La complémentarité entre une technique d'observation extrêmement locale comme la sonde atomique tomographique et une technique globale comme la diffusion de neutrons aux petits angles semble également très prometteuse. Une simulation de l'intensité diffusée par les neutrons à partir de volumes de sonde atomique tomographique, y-compris à des stades de décompositions très faibles où la sonde ne montre qu'un ordre à courte distance, pourrait permettre de suivre de manière très fiable des grandeurs telles que la fraction volumique précipitée où la densité numérique de particules.

Enfin, les premiers stades d'agglomération des solutés et leur interaction avec les lacunes mériteraient très probablement d'être étudiés par simulation en Monte-Carlo cinétique. Le couplage de cette méthode de simulation avec la sonde atomique tomographique a déjà fait ses preuves par le passé concernant l'étude de superalliages modèles à base nickel, notamment. Cette étude couplée permettrait de mieux appréhender des phénomènes

dont l'observation directe est presque impossible mais qui ont une influence énorme sur les propriétés mécaniques de l'alliage à l'issue du revenu.

Bibliographie

- S.J. ANDERSEN, C.D. MARIOARA, A. FROSETH, R. VISSERS et H.W. ZANDBERGEN : Crystal structure of the orthorhombic $U_2\text{-Al}_4\text{Mg}_4\text{Si}_4$ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the β' and β'' phases. *Mater. Sci. Eng. A*, 390:127–138, 2005.
- S.J. ANDERSEN, H.W. ZANDBERGEN, J. JANSEN, C. TRÆHOLT, U. TUNDAL et O. REISO : The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.*, 46:3283–3298, 1998.
- T.R. ANTHONY : Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes. *Scripta Metall.*, 17:603–609, 1969.
- T.R. ANTHONY : Ratio of vacancy jump frequencies around and away from copper impurity atoms in aluminium. *Phys. Rev. B*, 2(2):264–270, 1970.
- T.R. ANTHONY et R.E. HANNEMAN : Non-equilibrium segregation of impurities in quenched dilute alloys. *Scripta Metall.*, 2:611–614, 1968.
- P. BAS, A. BOSTEL, B. DECONIHOUT et D. BLAVETTE : A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data. *Appl. Surf. Sci.*, 87/88:298–304, 1995.
- E. BEMONT : *La germination du carbure de niobium NbC dans la ferrite vue par tomographie atomique*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, décembre 2003.
- M. BIASINI, G. FERRO, P. FOLEGATI et G. RIONTINO : Vacancy-solute aggregates in Al-Cu-Mg alloys studied by positron annihilation techniques. *Phys. Rev. B*, 63(092202), 2001.
- A. BIGOT : *Étude par sonde atomique tomographique de la précipitation durcissante d'alliages d'aluminium des séries 2xxx, 6xxx, 7xxx*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, mars 1998.
- Y. BIROL : Effect of natural ageing on the performance of pre-ageing to improve bake-hardening response of a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy. *Z. Metallkd.*, 96(4):380–384, 2005a.
- Y. BIROL : Pre-aging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 391:175–180, 2005b.
- D. BLAVETTE, A. BOSTEL, J.M. SARRAU, B. DECONIHOUT et A. MENAND : An atom probe for three-dimensional tomography. *Nature*, 363:432 – 435, 1993.

-
- D. BLAVETTE, F. VURPILLOT, P. PAREIGE et A. MENAND : A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy. *Ultramicroscopy*, 89:145–153, 2001.
- G.B. BURGER, A.K. GUPTA, P.W. JEFFREY et D.J. LLOYD : Microstructural control of aluminium sheet used in automotive applications. *Mater. Charac.*, 35:23–39, 1995.
- R.W. CAHN, P. HAASEN et E.J. KRAMER : *Materials science and technology, a comprehensive treatment Vol. 5 : Phase transformations in materials*, pages 243–248. Wiley, 1990.
- C. CAYRON : *TEM study of interfacial reactions and precipitation mechanisms in Al₂O₃ short fibers or SiC particles reinforced Al – 4Cu – 1Mg – 0.5Ag squeeze-cast composites*. Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2000.
- C. CAYRON et P.A. BUFFAT : Transmission electron microscopy study of the β' phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): ordering mechanism and crystallographic structure. *Acta Mater.*, 48:2639–2653, 2000.
- A. CEREZO, T. J. GODFREY et G. D. W. SMITH : Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis. *Rev. Sci. Instr.*, 59(6):862–866, 1988.
- A. CEREZO, T.J. GODFREY, J.M. HYDE, S.J. SIJBRANDIJ et G.D.W. SMITH : Improvements in three-dimensional atom probe design. *Appl. Surf. Sci.*, 76-77(1-4):374–381, 1994.
- D.J. CHAKRABARTI et D.E. LAUGHLIN : Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions. *Progr. in Mater. Sci.*, 49:389–410, 2004.
- D.J. CHAKRABARTI, Y. PENG et D.E. LAUGHLIN : Precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions and the role of the Q' and related phases. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:857–862, 2002.
- E. CLOUET : *Séparation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc : du saut des atomes à la croissance de précipités ordonnés*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, 2004.
- G. DA COSTA, F. VURPILLOT, A. BOSTEL, M. BOUET et B. DECONIHOUT : Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance. *Rev. Sci. Instr.*, 76 (013304), 2005.
- F. DANOIX, M.K. MILLER et A. BIGOT : Analysis conditions of an industrial Al-Mg-Si alloy by conventional and 3D atom probes. *Ultramicroscopy*, 89:177–188, 2001.
- F. DE GEUSER, W. LEFEBVRE, F. DANOIX, F. VURPILLOT, B. FORBORD et D. BLAVETTE : An improved reconstruction procedure for the correction of local magnification effects in 3DAP. A paraître dans *Surf. Int. Anal.*, 2006.
- M. DE HASS et J.Th.M. DE HOSSON : Grain boundary segregation and precipitation in aluminium alloys. *Scripta Mater.*, 44:281–286, 2001.
- B. DECONIHOUT : *Mise au point de la sonde atomique tomographique*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, décembre 1993.

-
- F. DELMAS, M.J. CASANOVE, A. COURET et A. COUJOU : Study of the nanoscale precipitation in 6056 alloy (Al-Mg-Si) by conventional transmission electron microscopy and TEM *In-Situ* straining experiments. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:1109–1114, 2002.
- A. DESCHAMPS, A. BIGOT, F. LIVET, P. AUGER, Y. BRECHET et D. BLAVETTE : A comparative study of precipitate composition and volume fraction in an Al-Zn-Mg alloy using tomographic atom probe and small-angle X-ray scattering. *Phil. Mag.*, 81 (10):2391–2914, 2001.
- P. DONNADIEU, G.F. DIRRAS et J. DOUIN : An approach of precipitate/dislocation interaction in age-hardened Al-Mg-Si alloys : measurement of the strain field around precipitates and related simulation of the dislocation propagation. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:1019–1024, 2002.
- P. DONNADIEU et A. PROULT : Cluster-based models for the crystal structure of the hardening precipitates of Al-Mg-Si alloys. *Mater. Sci. Forum*, 217-222:719–724, 1996.
- Y. DU, Y. A. CHANG, B. HUANG, W. GONG, Z. JIN, H. XU, Z. YUAN, Y. LIU, Y. HE et F. Y. XIE : Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation. *Mater. Sci. Eng. A*, 363:140–151, 2003.
- B. DUBOST et P. SAINFORT : *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*, chapitre M240-M242. Les Techniques de l'Ingénieur, 1991.
- M. DUMONT, W. LEFEBVRE, B. DOISNEAU-COTTIGNIES et A. DESCHAMPS : Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. *Acta Mater.*, 53(10):2881–2892, 2005.
- G.A. EDWARDS, K. STILLER et G.L. DUNLOP : Apfim investigation of fine-scale precipitation in aluminium alloy 6061. *Appl. Surf. Sci.*, 76-77:219–225, 1994.
- G.A. EDWARDS, K. STILLER, G.L. DUNLOP et M.J. COUPER : The composition of fine-scale precipitates in Al-Mg-Si alloys. *Mater. Sci. Forum*, 217-222:713–718, 1996.
- G.A. EDWARDS, K. STILLER, G.L. DUNLOP et M.J. COUPER : The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.*, 46:3893–3904, 1998.
- T. EPICIER, V. MASSARDIER et P. MERLE : HRTEM and nano-analytical study of metastable precipitates in aluminium 6061. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 161:6, 1999.
- S. ESMAEILI et D.J. LLOYD : Effect of composition on clustering reactions in Al-Mg-Si-(Cu) alloys. *Scripta Mater.*, 50:155–158, 2004.
- S. ESMAEILI, D.J. LLOYD et W.J. POOLE : Effect of natural aging on the resistivity evolution during artificial aging of the aluminium alloy AA6111. *Mater. Lett.*, 59:575–577, 2005.
- B. FORBORD, W. LEFEBVRE, F. DANOIX, H. HALLEM et K. MARTHINSEN : Three dimensional atom probe investigation on the formation of $Al_3(Sc,Zr)$ -dispersoids in aluminium alloys. *Scripta Mater.*, 51:333–337, 2004.

-
- A. FROSETH, R. HOIER, P.M. DERLET, S.J. ANDERSEN et C.D. MARIOARA : Bonding in MgSi and AlMgSi compounds relevant to AlMgSi alloys. *Phys. Rev. B*, 67:224106, 2003.
- K. FUKUI, M. TAKEDA et T. ENDO : The metastable phase responsible for peak hardness in the ageing temperature range 403–483K for an Al-Mg-Si ternary alloy. *J. Mater. Sci.*, 40:3317–3320, 2005a.
- K. FUKUI, M. TAKEDA et T. ENDO : Morphology and thermal stability of metastable precipitates formed in an Al-Mg-Si ternary alloy aged at 403 k to 483 k. *Mater. Lett.*, 59:1449–1448, 2005b.
- A. GUINIER et H. LAMBOT : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 229:74, 1949.
- A.K. GUPTA et D.J. LLOYD : Quench path sensitivity of super purity Al – 0.8%Mg₂Si alloys with and without excess silicon. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:971–976, 2002.
- A.K. GUPTA, D.J. LLOYD et S.A. COURT : Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si. *Mater. Sci. Eng. A*, 316:11–17, 2001a.
- A.K. GUPTA, D.J. LLOYD et S.A. COURT : Precipitation hardening processes in an Al – 0.4%Mg – 1.3%Si – 0.25%Fe aluminium alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 301:140–146, 2001b.
- R.E. HANNEMAN et T.R. ANTHONY : Effects of non-equilibrium segregation on near-surface diffusion. *Acta Metall.*, 17:1133–1140, 1969.
- R. HAYDOCK et D.R. KINGHAM : Some predictions of a theory of post-ionization of field-evaporated ions. *Surf. Sci. Lett.*, 104(1):L194–L198, 1981.
- A. HEINRICH, T. AL-KASSAB et R. KIRCHHEIM : Investigation of the early stages of decomposition of Cu-0.7at.%Fe with the tomographic atom probe. *Mater. Sci. Eng. A*, 353:92–98, 2003.
- O. HELLMAN, J. VANDENBROUCKE, J. BLATZ DU RIVAGE et D.N. SEIDMAN : Application software for data analysis for three-dimensional atom probe microscopy. *Mater. Sci. Eng. A*, 327(1):29–33, 2002.
- S. HIROSAWA, T. SATO, A. KAMIO et H.M. FLOWER : Classification of the role of microalloying elements in phase decomposition of Al based alloys. *Acta Mater.*, 48: 1797–1806, 2000.
- S.M. HIRTH, G.J. MARSHALL, S.A. COURT et D.J. LLOYD : Effects of Si on the aging behaviour and formability of aluminium alloys based on AA6016. *Mater. Sci. Eng. A*, 319-321:452–456, 2001.
- M.H. JACOBS : *Phil. Mag.*, 26:1, 1972.
- J.E. JANSE, L. ZHUANG, J. MOOI et P. De SMET : Evaluation of the effect of Cu on the paint bake response of preaged AA6xxx. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:607–612, 2002.
- T.F. KELLY, P.P. CAMUS, D.J. LARSON, L.M. HOLZMAN et S.S. BAJIKAR : On the many advantages of local-electrode atom probes. *Ultramicroscopy*, 62(1-2):29–42, 1996.

-
- K. KIDO, K. MATSUDA, T. KAWABATA, T. SATO et S. IKENO : HRTEM observation of precipitates in Al-Mg-Si alloy containing copper at early stage during aging. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:953–958, 2002.
- D.R. KINGHAM : The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states. *Surface Science*, 116(2):273–301, 1982.
- I.M. LIFSCHITZ et V.V. SLYOZOV : The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- X.Y. LIU et J.B. ADAMS : Grain-boundary segregation in Al-10%Mg alloys at hot working temperature. *Acta Mater.*, 46(10):3467–3476, 1998.
- X.Y. LIU, W. XU, S.M. FOILES et J.B. ADAMS : Atomistic studies of segregation and diffusion in Al-Cu grain boundaries. *Appl. Phys. Lett.*, 72(13):1578–1580, 1998.
- A. LUTTS : *Acta Metall.*, 9:577, 1961.
- J.P. LYNCH, L.M. BROWN et M.H. JACOBS : *Acta Metall.*, 30:1389, 1982.
- C.D. MARIOARA, S.J. ANDERSEN, J. JANSEN et H.W. ZANDBERGEN : Atomic model for GP-zones in a 6082 Al-Mg-Si system. *Acta Mater.*, 49:321–328, 2001.
- C.D. MARIOARA, S.J. ANDERSEN, J. JANSEN et H.W. ZANDBERGEN : The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β'' phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy. *Acta Mater.*, 51:789–796, 2003.
- G. MARTIN : Stabilité morphologique des systèmes biphasés. In G. MARTIN, J. LEVY, J. OUDAR, G. SAADA et G. SAINFORT, éditeurs : *Interfaces et Surfaces en Métallurgie - Ecole d'été de métallurgie physique - Gassin*. Trans Tech Publications, 1973.
- I. MARTIN : Étude et quantification du bruit de fond de la sonde atomique. Mémoire de D.E.A., Université de Rouen, 2002.
- N. MARUYAMA, R. UEMORI, N. HASHIMOTO, M. SAGA et M. KIKUCHI : Effect of silicon addition on the composition and structure of fine-scale precipitates in Al-Mg-Si alloys. *Scripta Mater.*, 36(1):89–93, 1997.
- V. MASSARDIER et T. EPICIER : Study of the influence of a low copper addition and of an excess silicon on the precipitation kinetics and on the precipitation sequence of Al – Mg₂Si alloys. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:851–856, 2002.
- V. MASSARDIER, T. EPICIER et P. MERLE : Correlation between the microstructural evolution of a 6061 aluminium alloy and the evolution of its thermoelectric power (TEP). *Acta Mater.*, 48:2911–2924, 2000.
- K. MATSUDA, S. IKENO, T. SATO et A. KAMIO : *Mater. Sci. Forum*, 217-222(11):707, 1996a.
- K. MATSUDA, S. IKENO, T. SATO et A. KAMIO : A metastable phase having the orthorhombic crystal lattice in an Al – 1.0mass%Mg₂Si – 0.4mass%Si alloy. *Scripta Mater.*, 34(11):1797–1802, 1996b.

-
- K. MATSUDA, T. KAWABATA, Y. UETANI, T. SATO et S. IKENO : Hexagonal tabular β -phase in Al-Mg-Si-Cu alloy. *Scripta Mater.*, 47:467–471, 2002a.
- K. MATSUDA, T. NAOI, K. FUJII, Y. UETANI, T. SATO, A. KAMIO et S. IKENO : Crystal structure of the β'' phase in an Al – 1.0mass%Mg₂Si – 0.4mass%Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 262:232–237, 1999.
- K. MATSUDA, S. TADA, S. IKENO, T. SATO et A. KAMIO : In 4th International Conference on Aluminium Alloys, page 598, 1994.
- K. MATSUDA, S. TADA, S. IKENO, T. SATO et A. KAMIO : Crystal system of rod-shaped precipitates in an Al – 1.0mass%Mg₂Si – 0.4mass%Si alloy. *Scripta Metall.*, 32(8): 1175–1180, 1995.
- K. MATSUDA, S. TANIGUCHI, K. KIDO et S. IKENO : Effects of addition of copper and chromium on precipitation in Al-Mg-Si alloy. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:941–946, 2002b.
- K. MATSUDA, D. TEGURI, T. SATO et S. IKENO : EFTEM observation of Q' phase in Al-Mg-Si-Cu alloy. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:947–952, 2002c.
- K. MATSUDA, D. TEGURI, Y. UETANI, T. SATO et S. IKENO : Cu-segregation at the Q'/ α – Al interface in Al-Mg-Si-Cu alloy. *Scripta Mater.*, 47:833–837, 2002d.
- W.F. MIAO et D.E. LAUGHLIN : Precipitation hardening in aluminium alloy 6022. *Scripta Mater.*, 40(7):873–878, 1999.
- M. K. MILLER et M. G. HETHERINGTON : Local magnification effects in the atom probe. *Surf. Sci.*, 246(1-3):442–449, 1991.
- M.K. MILLER, A. CEREZO, M.G. HETHERINGTON et G.D.W. SMITH : *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Oxford Science Publication, 1996.
- E.W. MÜLLER : *Z. Physik*, pages 131–136, 1951.
- M. MURAYAMA et K. HONO : Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.*, 47:1537–1548, 1999.
- M. MURAYAMA, K. HONO, W.F. MIAO et D.E. LAUGHLIN : The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si. *Metall. Mater. Trans. A*, 32:239–246, 2001.
- M. MURAYAMA, K. HONO, M. SAGA et M. KIKUCHI : Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 250:127–132, 1998.
- Y. NAGAI, M. MURAYAMA, Z. TANG, T. NONAKA, K. HONO et M. HASEGAWA : Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy. *Acta Mater.*, 49:913–920, 2001.
- J.F. NIE, B.C. MEUDDLE, H.I. AARONSON, S.P. RINGER et J.P. HIRTH : On the roles of clusters during intragranular nucleation in the absence of static defects. *Metall. Mater. Trans. A*, 33A:1649–1658, 2002.

-
- O. NISHIKAWA, T. YOSHIMURA et M. SHIBATA : Atom-probe study of hydrogen physiosorption on al and cu. *Surf. Sci.*, 124(2-3):440–450, 1983.
- E OZAWA et H KIMURA : Excess vacancies and the nucleation of precipitates in aluminium-silicon alloys. *Acta Metall.*, 18(9):995–1004, 1970.
- E OZAWA et H KIMURA : Behaviour of excess vacancies during the nucleation in Al-Si alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 8(6):327–335, 1971.
- C. PANSERI, F. GATTO et T. FEDERIGHI : Interaction between solute magnesium atoms and vacancies in aluminium. *Acta Metall.*, 6(3):198–204, 1958.
- P. PAREIGE, P. AUGER, P. BAS et D. BLAVETTE : Direct observation of copper precipitation in a neutron irradiated FeCu alloy by 3D atomic tomography. *Scripta Metall. Mater.*, 33(7):1033–1036, 1995.
- D.W. PASHLEY, M.H. JACOBS et J.T. VIETZ : The basic processes affecting two-step aging in an Al-Mg-Si alloy. *Phil. Mag.*, 16:51, 1967.
- D.W. PASHLEY, J.W. RHODES et A. SENDOREK : *J. Inst. Metals*, 94:41, 1966.
- A. PEROVIC, D.D. PEROVIC, G.C. WEATHERLY et D.J. LLOYD : Precipitation in aluminium alloys aa6111 and aa6016. *Scripta Mater.*, 41(7):703–708, 1999.
- L. RENAUD : *Mise au point d'un détecteur 3D optique pour sonde atomique tomographique*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, octobre 2001.
- S.P. RINGER, T. SAKURAI et I.J. POLMEAR : Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys. *Acta Mater.*, 45(9):3731–3744, 1997.
- L. SAGALOWICZ, G. HUG, D. BECHET, P. SAINFORT et G. LAPASSET : A study of the structural precipitation in the Al-Mg-Si-Cu system. *In 4th International Conference on Aluminum Alloys*, pages 636–643, 1994.
- F. SOISSON et G. MARTIN : Monte carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: transient and steady-state nucleation kinetics. *Phys. Rev. B*, 62(1):203–214, 2000.
- A. SOMOZA et A. DUPASQUIER : Positron studies of solute aggregation in age-hardenable aluminium alloys. *J. of Mat. Process. Technol.*, 135:83–90, 2003.
- A. SOMOZA, M.P. PETKOV, K.G. LYNN et A. DUPASQUIER : Stability of vacancies during solute clustering in Al-Cu-based alloys. *Phys. Rev. B*, 65(094107), 2002.
- Z.M. STEPIEN et T.T. TSONG : Formation of metal hydride ions in low-temperature field evaporation. *Surf. Sci.*, 409:57–68, 1998.
- C. K. SUDBRACK : *Decomposition Behavior in Model Ni-Al-Cr-X Superalloys: Temporal Evolution and Compositional Pathways on a Nanoscale*. Thèse de doctorat, Northwestern University, 2004.
- C. SZELES, Z. KAJCSOS et A. VERTES : Positron-lifetime study of secondary-defect formation in quenched aluminium. *Phys. Rev. B*, 31(3):1302–1307, 1985.

-
- M. TANAKA et T. WARNER : T6 and T78 tempers of aa6065 alloy: a quantitative TEM study. *Mater. Sci. Forum*, 331-337:983–988, 2000.
- G. THOMAS : The aging characteristics of aluminium alloys: Electron transmission studies of Al-Mg-Si alloys. *J. Inst. Metals*, 90:57, 1961.
- D. VAUMOUSSE : *An Atom Probe study of fine scale structure in AlMgSi(Cu) alloys*. Thèse de doctorat, University of Oxford, 2003.
- D. VAUMOUSSE, A. CEREZO et P.J. WARREN : A procedure for quantification of precipitates microstructures from three-dimensional atom probe data. *Ultramicroscopy*, 95:215–221, 2003.
- D. VAUMOUSSE, A. CEREZO, P.J. WARREN et S.A. COURT : An atom probe study of fine scale structure in AlMgSi(Cu) alloys. *Mater. Sci. Forum*, 396-402:693–698, 2002.
- F. VURPILLOT : Thèse de doctorat, Université de Rouen, juillet 2001.
- F. VURPILLOT, A. BOSTEL et D. BLAVETTE : Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Appl. Phys. Lett.*, 76(21):3127–3129, 2000.
- F. VURPILLOT, F. DE GEUSER, G. DA COSTA et D. BLAVETTE : Application of the fourier transform and autocorrelation to cluster identification in 3DAP. *J. Microscopy*, 216:234–240, 2004.
- C. WAGNER : *Z. Elektrochem.*, 65:581, 1961.
- R.P. WAHLI et M. VON HEIMENDAHL : *Physica Status Solidi (a)*, 24:607, 1974.
- J.Y. YAO, D.A. GRAHAM, B. RINDERER et M.J. COUPER : A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys. *Micron*, 32:865–870, 2001.
- J.B. ZELDOVICH : *Acta Physicochim*, 18, 1943.

The Al-Mg-Si-(Cu) alloys from the 6016 series are used in automobile industry as closure panel sheets. They show a strong paint bake hardening behaviour (30 minutes at 185°C, typically). This behaviour comes from structural hardening : the diffusion of the solute elements in the supersaturated solid solution is activated by the heat treatment and metastable phases precipitates form. These phases are coherent with the aluminium matrix and slow the motion of the dislocations.

The dimensions of these metastable phases are sometimes below 1 nm and makes them difficult to analyse otherwise than with a tomographic atom probe. New techniques of data interpretation and processing have been developed in this field in order to push the instrument beyond its limits.

With the help of the atom probe, sometimes associated with the transmission electron microscope, the β'' precipitation mechanisms have been elucidated. In particular, we have shown that a preageing treatment (90°C) makes the ageing treatment more efficient. This is due to the formation of Mg- and Si-rich coherent clusters that increase the number density of hardening objects (clusters + β''). The presence of aluminium inside the β'' precipitates has been demonstrated.

The effect of the preageing treatment on the short range correlation between the solute atoms during the very early stages of decomposition has been directly studied by the use of partial pair correlation functions. By this method, we have also been able to suggest a scheme for the natural ageing behaviour of the alloy : it could be explained by the formation of solute atoms atmosphere in the vicinity of the dislocations. The interaction between dislocations and atmospheres could be responsible for the natural ageing hardening.

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6016 sont utilisés sous forme de tôles pour la réalisation d'ouvrants dans l'industrie automobile. Leur particularité est de pouvoir être durcis durant la cuisson des peintures (typiquement 30 minutes à 185°C). Ce phénomène s'explique par un durcissement structural : le traitement thermique de cuisson des peintures appliqué à une solution solide sursaturée active la diffusion des solutés et la précipitation de phases métastables plus ou moins cohérentes avec la matrice d'aluminium qui vont ralentir le mouvement des dislocations.

Ces différentes phases métastables ont des tailles extrêmement petites (parfois inférieures à 1nm), ce qui les rend difficiles à analyser autrement qu'en sonde atomique tomographique. Une attention toute particulière a été apportée au développement de nouvelles techniques d'interprétation et de traitement des données afin de faire reculer les limites de l'instrument.

Grâce à la sonde atomique, parfois couplée au microscope électronique en transmission, les mécanismes de précipitation de la phase β'' ont été mieux compris. En particulier, nous avons montré qu'un traitement de prérevenu à 90°C appliqué avant le revenu rendait ce dernier plus efficace par la formation d'amas diffus de Mg et de Si qui augmentent la densité numérique d'objets durcissants (amas + β''). La présence d'aluminium dans les précipités a été démontrée.

L'effet du prérevenu sur la corrélation entre les atomes durant les tout premiers stades de décomposition a été étudié directement par le calcul de fonctions partielles de corrélation de paires. Cette méthode a également permis de suggérer un scénario expliquant le durcissement pendant le stockage à l'ambiante par la formation d'atmosphères de solutés autour des dislocations, ralentissant ainsi leur mouvement.

Mots-clés :

Al-Mg-Si

Durcissement structural

Précipitation

Phases métastables

Germination

Corrélation de paires

Sonde atomique tomographique