



**HAL**  
open science

# Précipitation durcissante dans les matériaux de structure

Alexis Deschamps

► **To cite this version:**

Alexis Deschamps. Précipitation durcissante dans les matériaux de structure. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2003. tel-00370766

**HAL Id: tel-00370766**

**<https://theses.hal.science/tel-00370766>**

Submitted on 25 Mar 2009

**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.

**Institut National Polytechnique de Grenoble**

**MEMOIRE D'HABILITATION  
A DIRIGER DES RECHERCHES**

**Précipitation durcissante dans les matériaux de structure**

**Présenté par**

**Alexis DESCHAMPS  
Maître de Conférences  
33<sup>ème</sup> section**

# Sommaire

<b>Curriculum Vitæ</b>	<b>i</b>
<b>Chapitre I. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre II. Outils de la caractérisation quantitative de la précipitation durcissante</b>	<b>5</b>
II.1. Contexte actuel	5
II.2. Une comparaison des possibilités respectives des diffusions aux RX et neutrons	6
II.3. Résolution angulaire des sources synchrotron : utilisation de la diffusion aux très petits angles	10
II.4. Résolution temporelle des sources synchrotron : développement de mesures in-situ	10
II.5. Résolution spatiale : cartographie des états de précipitation	12
II.6. Confrontation de plusieurs techniques de caractérisation : quels enseignements en tirer ?	12
II.7. Conclusions	17
<b>Chapitre III. Cinétiques de précipitation : vers l'anisotherme et les phénomènes couplés, caractérisation et modélisation</b>	<b>19</b>
III.1. Contexte actuel	19
III.2. Précipitation homogène isotherme : système AlZnMg	20
III.3. Prise en compte des séquences de précipitation	23
III.4. Mécanismes de précipitation dans le système Fe-Nb-C : influence des dislocations	24
III.5. Précipitation dynamique	26
III.6. Précipitation anisotherme	28
III.7. Conclusions	37
<b>Chapitre IV. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques</b>	<b>39</b>
IV.1. Contexte actuel	39
IV.2. Influence de la précipitation sur la limite d'élasticité	41
IV.3. Influence de la précipitation sur l'érouissage	45
IV.4. Influence de la précipitation sur la résistance à l'entaille	48
IV.5. Conclusions	59
<b>Chapitre V. Perspectives</b>	<b>61</b>
Références bibliographiques	67
Annexe. Sélection de trois publications significatives	69

# Chapitre I. Introduction

Mon premier contact avec le monde de la recherche a été mon stage de VSNA à l'Université de McMaster (Hamilton, Canada), sous la direction de J.D. Embury. J'y ai découvert à la fois une grande joie de faire de la recherche en science des matériaux, et une méthodologie basée sur des fondations expérimentales solides, où la modélisation intervient certes de manière importante mais toujours soutenue par des résultats expérimentaux. Après cette expérience où je me suis frotté aux lois constitutives de déformation à basse température dans les solutions solides à base d'aluminium, j'ai effectué ma thèse au sein du groupe Physique du Métal au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de l'INP Grenoble. Ce travail, en collaboration avec le Centre de Recherches de Voreppe de Pechiney, et sous la direction de Yves Bréchet, m'a plongé dans le monde de la précipitation, à la fois du point de vue des transformations de phases et du point de vue de son influence sur les propriétés mécaniques. A la suite de ma thèse, j'ai effectué un post-doctorat à l'Université de Colombie Britannique (Vancouver, Canada), avec deux jeunes professeurs W.J. Poole et M. Militzer. Ce séjour m'a, d'une part permis de découvrir les aciers, par le biais de la précipitation, et d'autre part de me conforter dans mon projet de rejoindre le monde académique, puisque j'ai pu participer à cette occasion à l'encadrement de plusieurs doctorants sur divers sujets.

Recruté comme Maître de Conférences à l'ENSEEG (Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble), j'ai intégré le groupe Physique du Métal au LTPCM en 1998. Au sein de cette équipe, j'ai continué à développer une thématique de recherche centrée sur la précipitation dans les matériaux de structure, suivant deux axes principaux :

- L'étude quantitative de phénomènes de précipitation de plus en plus complexes, avec notamment la précipitation anisotherme et le couplage avec la déformation plastique. Pour ce domaine d'activité, j'ai pu bénéficier de l'implication du laboratoire dans la ligne de lumière D2AM du synchrotron ESRF. Grâce aux dispositifs de diffusion centrale des RX développés par Françoise Bley, Frédéric Livet et Jean-Paul Simon, j'ai pu bâtir une activité expérimentale originale en transformations de phases, qui n'existe pratiquement plus ailleurs au monde. La technique éprouvée qu'est la diffusion centrale, utilisée avec les nouveaux détecteurs

CCD, s'est avérée suffisamment riche pour que nous développions un nouveau dispositif de laboratoire sur anode tournante, qui devrait être bientôt en service. Une richesse supplémentaire du laboratoire dans ce domaine est la compétence en Microscopie Electronique en Transmission, qui permet de compléter très utilement la diffusion centrale des RX. Mon activité dans ce domaine est actuellement représentée par la thèse de Fabien Perrard sur la précipitation dans les aciers (de Cu et NbC) (CPR « précipitation » Usinor Pechiney CNRS CEA), et dans une moindre mesure par une partie de la thèse de Caroline Antion sur la précipitation des terres rares dans les alliages de magnésium.

- La description des propriétés mécaniques dans les alliages à durcissement par précipitation. Par mon co-encadrement de la thèse de David Dumont, je me suis notamment intéressé à la ténacité des alliages d'aluminium. Dans ce domaine, notre positionnement est un peu différent : nous ne sommes pas au LTPCM des experts dans les modèles de micro-mécanique de la rupture, et n'avons pas d'activité expérimentale très approfondie autour de la ténacité. Ainsi, nous nous sommes contentés de tests mécaniques relativement simples (l'essai de déchirement Kahn), mais avons tiré profit d'une description très fouillée de la microstructure, pour aboutir à des résultats et une modélisation phénoménologique tout à fait originaux. Ce travail a logiquement engendré une collaboration avec une équipe complémentaire (Thomas Pardoën, Louvain, Belgique), maîtrisant parfaitement la mécanique de la rupture mais ayant une moindre expérience de l'étude des microstructures.

Etant impliqué dans ces activités, c'est tout naturellement que j'ai été amené à m'intéresser à un domaine réputé très (trop ?) complexe : le soudage, en l'occurrence des alliages d'aluminium à durcissement structural. En effet, ce domaine est un condensé des couplages entre solidification, transformations de phases non isothermes et mécanique. Dans le cadre de la thèse de Myriam Nicolas, nous avons limité la complexité du problème à la description des phénomènes intervenant dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT). Comme on le verra au chapitre III, la caractérisation quantitative de la précipitation dans les soudures et au cours de traitements thermiques anisothermes a permis d'améliorer notablement la

compréhension des phénomènes mis en jeu et de valider des modèles de précipitation.

Dans le cadre de la thèse en cours de Cécile Genevois (en collaboration avec l'ONERA), nous nous attaquons aux évolutions microstructurales dans les soudures Friction Stir Welding (Soudage par Friction Malaxage). Ce procédé, inventé il y a un peu plus de 10 ans par TWI (The Welding Institute, Cambridge, UK), permet de souder tous types d'alliages d'aluminium (et aussi d'autres matériaux) sans passer par l'état liquide, grâce à un processus de très grande déformation à chaud. Les phénomènes mis en jeu combinent à la fois et de manière couplée précipitation anisotherme, déformation, restauration et recristallisation. Dans ce projet, nous menons en parallèle une étude de caractérisation quantitative d'états de précipitation dans des structures déformées, et une étude comparative du soudage d'un alliage à durcissement structural (2024, alliage Al-Cu-Mg), et un alliage de corroyage (Al-Mg), de manière à mieux comprendre les couplages entre transformations de phases et déformation plastique.

Dans le cadre du projet RNMP (Réseau National Matériaux et Procédés) ASA (Allègement des Structures dans l'aéronautique), je m'intéresse également au soudage laser des alliages d'aluminium de fuselage (thèse de Damien Fabrègue en cours). Il s'agit cette fois ci non plus de précipitation, mais de compréhension du phénomène de fissuration à chaud qui se produit dans les derniers instants de la solidification. Dans ce projet nous tentons de comprendre les conditions d'apparition de la fissuration à chaud en fonction des paramètres de soudage (fil d'apport, vitesse de soudage, composition du bain fondu, ...), en associant une étude systématique de soudures réalisées dans différentes conditions (avec une analyse microstructurale poussée), et le développement d'une expérience de traction à l'état semi-solide en refroidissement rapide, qui permet de caractériser l'influence de la composition du bain fondu et de la vitesse de déformation sur la fissuration.

Enfin, d'autres projets en dehors de ces thèmes de recherche m'ont permis d'élargir ma culture scientifique. Je citerai notamment le stage de DEA de Stéphane Péron, qui portait sur l'étude du clivage d'alliages AlMgMn déformés à grande vitesse à chaud. Grâce à Laurent Poizat et Jean-Christophe Ehrström de Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, qui ont détecté le phénomène au niveau industriel, nous avons pu défricher avec bonheur ce phénomène extrêmement original, qui n'avait été rapporté qu'une seule fois dans

la littérature (une thèse n'ayant jamais donné lieu à publication).

L'objectif de ce mémoire n'est pas de faire la liste exhaustive de mes activités de recherches, mais de faire une synthèse de celles-ci dans un cadre cohérent représentant ma démarche scientifique. C'est pourquoi j'ai choisi de centrer ce mémoire sur les phénomènes de précipitation (qui représentent tout de même une grande majorité de mes projets de recherche), en le divisant en trois grandes parties :

- développements instrumentaux de la caractérisation quantitative de la précipitation (chapitre II)
- caractérisation et modélisation des cinétiques de précipitation (chapitre III)
- caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques en relation avec la précipitation (chapitre IV).

Dans le texte, les références bibliographiques « externes » seront classées par nom d'auteur [ASH1980], mes publications étant référencées au début du mémoire, selon [A#] pour les articles dans des revues et [C#] pour les articles dans des actes de conférences.

Enfin, on trouvera en annexe une sélection de trois de mes publications (une par chapitre), sachant que la plupart de mes publications sont consultables sur internet en format (.pdf) à l'adresse suivante :

[http://www.enseignants.enseeg.inpg.fr/web\\_deschamps/index.html](http://www.enseignants.enseeg.inpg.fr/web_deschamps/index.html)

Avant de passer au corps du texte de ce mémoire, je voudrais remercier les personnes sans qui tout ce travail n'aurait jamais abouti. La liste ne peut être exhaustive, mais je commencerai par le personnel technique du laboratoire, pilier de toute activité expérimentale, et notamment Jean-Louis Chemin, Alain Domeyne et Alain Lemoulec pour les développements expérimentaux, et Béatrice Doisneau-Cottognies pour passer tout le temps que je ne peux pas à faire du MET avec mes étudiants. A bien des égards leur activité est devenue le « bottleneck » de la science expérimentale dans les laboratoires, ils n'en ont que plus de mérite ! Merci également aux chercheurs du groupe physique du métal, d'une disponibilité sans faille, qui ont dépensé une énergie impressionnante pour développer des outils expérimentaux exceptionnels, dont j'ai parfois l'impression de simplement récolter les fruits à mes pieds... Merci donc à Frédéric Livet, Françoise

Bley et Jean-Paul Simon (ainsi qu'à toute l'équipe de D2AM) pour l'environnement expérimental de tout premier ordre en transformations de phases qu'ils ont su développer au LTPCM. Dans un autre registre, je voudrais remercier Yves Bréchet pour la collaboration continue que nous avons, agréable de toute façon mais également fructueuse de par notre complémentarité, lui le théoricien et moi l'expérimentateur. C'est dans cette complémentarité que s'affirme tout l'intérêt des co-encadrements de thèse.

Enfin, et surtout, je souhaite remercier les doctorant(e)s que j'ai la chance d'avoir encadré et d'encadrer actuellement. Merci donc à David Dumont, Myriam Nicolas, Fabien Perrard, Damien Fabrègue et Cécile Genevois de m'avoir fait confiance pour vous accompagner jusqu'à un diplôme qui est une étape importante dans votre vie professionnelle. C'est vous qui faites en grande partie la vie des laboratoires, vous m'avez énormément apporté tant du point de vue humain que scientifique, et bien sûr je vous souhaite plein de bonnes choses pour la suite...



# Chapitre II. Outils de caractérisation quantitative de la précipitation durcissante

## II.1. Contexte actuel

La précipitation durcissante dans les matériaux de structure a pour caractéristique commune la taille de sa dispersion : elle est presque toujours comprise entre 1 et 10 nm, taille qui permet d'obtenir un durcissement optimal. De nombreuses techniques de caractérisation ont été développées pour accéder aux caractéristiques d'un état de précipitation : cristallographie de la seconde phase, relation d'orientation et cohérence avec la matrice, morphologie, taille et densité (ou ce qui revient au même, taille et fraction volumique), composition chimique, solution solide résiduelle, localisation par rapport à d'éventuels sites préférentiels de germination.

Parmi les techniques directes, la technique de choix d'investigation de la précipitation reste la Microscopie Electronique en Transmission. Grâce à ses nombreux développements récents en termes de résolution et de possibilités d'analyse chimique ou de nano-diffraction, cette technique peut désormais répondre, au moins partiellement, à la totalité des points mentionnés ci-dessus. Cependant, cette technique reste handicapée par deux problèmes :

- i- la faible représentativité du volume analysé, qui rend difficile une étude statistiquement satisfaisante, notamment lorsque le matériau présente des hétérogénéités (par exemple micro-ségrégations, ...)
- ii- la lourdeur des analyses quantitatives, et notamment en ce qui concerne la taille et la fraction volumique ; ceci est dû d'une part à la difficulté d'effectuer une analyse d'image automatique, et à la lourdeur des analyses d'épaisseur de lames par faisceau convergent ou perte d'énergie des électrons. Ces techniques sont encore réservées à des cas relativement favorables, où les précipités ont des morphologies et des relations d'orientation avec la matrice simples et connues.

Ainsi, la technique « fondamentale » d'étude de la précipitation qu'est le MET est utilement complétée d'autres techniques, avec principalement deux objectifs :

- soit d'obtenir une détermination plus fine d'un paramètre particulier des précipités ;

- soit d'obtenir une analyse peut-être moins détaillée, mais soit statistiquement plus fiable, soit plus rapide à obtenir, de paramètres moyens de taille ou de fraction précipitée.

- Dans le premier groupe, on trouve des techniques très spécifiques comme l'annihilation de positrons, qui permet une analyse très fine du rôle des lacunes dans la formation des précipités, mais la technique ayant récemment le plus apporté à l'étude de la précipitation est certainement la sonde atomique tomographique [BLA-1993] (Tomographic Atom Probe) (nota : on trouvera cette technique également sous le nom de 3D-Atom Probe, ou AP-FIM, ..., modulo quelques subtiles différences de mise en œuvre). Cette technique, combinant une résolution spatiale proche de l'atome (atomique dans deux directions, et presque atomique dans la troisième) et une excellente résolution chimique, permet la reconstruction d'éléments de matière de quelques dizaines de milliers de nm<sup>3</sup>, et l'analyse des objets qui s'y trouvent. Depuis son développement au début des années 1990, cette technique a été très largement utilisée pour déterminer la composition chimique de précipités nanométriques, et notamment de phases métastables dont la structure cristallographique est très mal connue et la composition chimique encore moins. Ces études ont montré deux résultats principaux : la composition des précipités métastables, notamment dans le cas des alliages d'aluminium, diffère notablement de celles des précipités stables. Par exemple, dans les alliages Al-Zn-Mg, dont la phase stable est MgZn<sub>2</sub>, les précipités métastables présentent un rapport Zn/Mg toujours plus petit que 2 [MAL-1999, STI-1999]. De même pour les alliages Al-Mg-Si, le rapport entre Mg et Si dans les petits précipités est toujours plus petit que le rapport 2 de la phase d'équilibre Mg<sub>2</sub>Si. Ces différences de composition par rapport à la composition d'équilibre semblent d'ailleurs persister pour des précipités de la phase stable, mais de taille nanométrique. Ces résultats ont été très largement confirmés par des études de MET analytique, et sont désormais bien acquis [PER-1999, MUR-2001]. L'autre résultat important de la



sonde atomique tomographique pour les alliages d'aluminium concerne la teneur en aluminium des précipités. Par exemple, dans les alliages Al-Zn-Mg, à l'équilibre la phase  $\eta$  ne contient pas d'aluminium. Plusieurs études de sonde atomique ont conclu que les précipités de taille nanométrique, comme la phase  $\eta'$ , pouvaient contenir plus de 50% d'aluminium, [WAR-1992, STI-1999]. Ceci est un résultat qui allait à l'encontre de toutes les hypothèses considérées dans les modèles de précipitation, et donc portait en lui une grande importance. Cependant, il ne peut être ni confirmé, ni infirmé par le MET : en effet, les études analytiques de MET ne permettent pas de s'affranchir de l'influence de la matrice. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à étudier la cohérence de ces résultats avec une autre technique expérimentale : la diffusion centrale des rayons X aux petits angles. Cette étude est détaillée au paragraphe II.6.2.

- Dans le deuxième groupe, on trouve une grande multitude de techniques expérimentales. Un grand nombre d'entre elles visent à obtenir une fraction précipitée, qui sera ensuite confrontée à une modélisation de type Johnson-Mehl-Avrami. On peut citer par exemple la résistivité ou le Pouvoir Thermo-Electrique, qui toutes deux déterminent la fraction précipitée via la solution solide résiduelle, la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), qui détermine la fraction précipitée via l'enthalpie de transformation, et qui connaît actuellement une évolution intéressante avec la DSC isotherme [ESM-2002]. D'autres techniques permettent d'obtenir des informations à la fois sur la fraction précipitée et la taille des précipités. Une technique en plein essor est notamment l'utilisation du MEB avec une pointe à effet de champ (MEB-FEG), qui permet d'imager rapidement un très grand nombre de particules, avec un temps de préparation des échantillons considérablement réduit par rapport au MET. Cependant, cette technique est plutôt adaptée à des précipités plus gros ( $> 10$  nm), du type dispersoïdes, et ne peut être appliquée pour l'instant aux précipités durcissants. Enfin, une technique de choix d'étude de la précipitation est la diffusion aux petits angles, qu'il s'agisse de rayons X ou de neutrons. Cette technique, classique et assez ancienne, connaît aujourd'hui un renouveau dû à la présence des synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération (comme l'ESRF à Grenoble), combinée au développement des caméras CCD bi-dimensionnelles. Ces deux facteurs ont permis d'augmenter considérablement la résolution

spatiale (pour les matériaux à microstructure hétérogène), la résolution angulaire (pour la caractérisation d'une gamme de tailles de particules plus étendue), et la résolution temporelle (pour les études in-situ de phénomènes rapides). Nous verrons dans la suite comment nous avons, d'une part validé cette technique avec d'autres techniques complémentaires (et notamment le MET), et d'autre part utilisé les différentes résolutions pour améliorer la compréhension des phénomènes de précipitation.

Dans la suite de ce chapitre, j'exposerai les techniques de caractérisation de la précipitation fine que nous avons développées et utilisées, avec une thématique commune : la diffusion centrale.

## II.2. Une comparaison des possibilités respectives des diffusions aux RX et neutrons

Dans les études que nous avons menées en diffusion centrale, nous avons essentiellement utilisé les rayons X, et plus occasionnellement les neutrons. Je présenterai ici les domaines d'utilisation privilégiés des deux techniques.

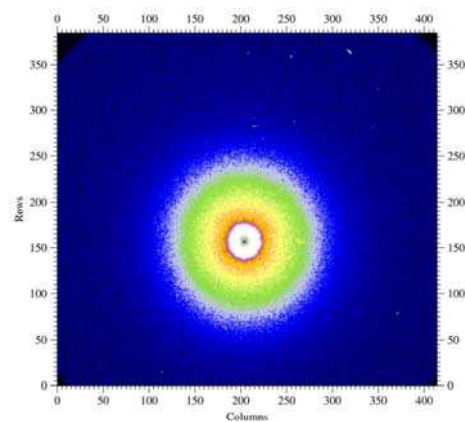


Figure II.1. Figure de diffusion centrale d'un alliage Fe-Cu vieilli 30h à 500°C, acquisition avec une caméra CCD (ESRF / D2AM) (thèse F. Perrard)

Prenons l'exemple du système Fe-Cu, dont un diagramme de diffusion aux rayons X (avec effet anomal) est représenté ci-dessus (Figure II.1). La précipitation du cuivre dans les aciers revêt une grande importance industrielle, pour le durcissement des aciers HSLA (notamment les grades HSLA 100 sont souvent alliés au cuivre), pour les aciers pour applications nucléaires et pour l'optimisation des aciers issus de la filière recyclage et dont la teneur en cuivre résiduel ne cesse de croître. Dans ce système la précipitation du cuivre se déroule depuis la phase métastable Cu

cubique centrée (cohérente avec la matrice de Fer), suivie par une série de phases intermédiaires et enfin la phase stable cuivre CFC [MON-2000]. L'étude des cinétiques de précipitation dans ce système par diffusion centrale est particulièrement représentative des possibilités respectives des diffusions aux neutrons et rayons X [A10]:

- la technique de diffusion des rayons X peut difficilement être utilisée dans des conditions « standard » (i.e. source de laboratoire, fonctionnant sur la  $K_{\alpha}$  du cuivre). En effet le contraste de densité électronique (relié au contraste de numéro atomique, c.f. paragraphe ci-dessous) entre les deux espèces est bien trop faible ( $\Delta Z=3$ ), et de plus la longueur d'onde  $CuK_{\alpha}$  excite la fluorescence du fer, ce qui rend les mesures encore plus délicates. Ainsi, la diffusion des RX doit-elle être effectuée dans ce cas en mode « anormal », c'est-à-dire en choisissant une longueur d'onde très précisément située à quelques eV (5 à 6) du seuil du Fer ( $\sim 7.1$  keV). Ceci permet de diminuer le facteur de diffusion des atomes de fer (et donc d'augmenter leur contraste par rapport aux atomes de cuivre), tout en garantissant l'absence quasi-totale de fluorescence (car on est situé en-dessous du seuil d'absorption). Ces expériences permettent des mesures de très grande qualité, ainsi que nous le verrons ci-dessous, en quelques minutes d'acquisition, ce qui ouvre des perspectives d'études in-situ par exemple. Par contre elles ne peuvent être effectuées que sur des sources polychromatiques dotées de monochromateurs de grande précision (de façon à maximiser le contraste sans exciter la fluorescence), c'est-à-dire des sources synchrotron.

- la technique de diffusion des neutrons présente d'autres avantages. Le contraste mesuré peut être de deux natures différentes : soit un contraste nucléaire, relié aux facteurs de diffusion nucléaire des éléments en présence, qui ne sont pas directement proportionnels au numéro atomique, ce qui fait que cette technique est tout à fait complémentaire des rayons X ; soit un contraste magnétique, si les précipités et la matrice ont un comportement magnétique différent. Dans le cas des alliages Fe-Cu, les deux contrastes peuvent être mesurés simultanément en plaçant l'échantillon dans un champ magnétique intense afin de saturer la matrice de fer, et en mesurant le signal avec un détecteur bi-dimensionnel. Outre les analyses classiques sur la taille des phases en présence, la comparaison des deux signaux (magnétique et nucléaire) permet une estimation indépendante de la composition des précipités et a permis de montrer que dès les premiers stades les précipités étaient constitués de cuivre pur. Un dernier avantage de la diffusion des neutrons tient à la

très faible absorption des neutrons par les métaux usuels, ce qui permet d'utiliser des longueurs d'ondes très grandes, au-dessus de la coupure de Bragg. Dans ce cas, toute diffraction est supprimée, et le signal est plus « propre », exempt de parasites dus à la double diffraction dans le cas de microstructures très déformées par exemple.

### II.2.1. Détermination des paramètres morphologiques

Les techniques de diffusion centrale permettent d'accéder à la taille, et dans une certaine mesure, à la morphologie, des précipités (ou autres centres diffusants comme des microporosités), indépendamment de toute mesure absolue de l'intensité diffusée, et de toute connaissance du contraste entre les deux phases matrice et précipité.

La mesure caractéristique la plus connue est le rayon de Guinier (qui est également le rayon de giration de la distribution), correspondant à un développement limité de l'intensité diffusée [GLA-1982] :

$$I \propto \exp\left(-q^2 R_g^2 / 3\right)$$

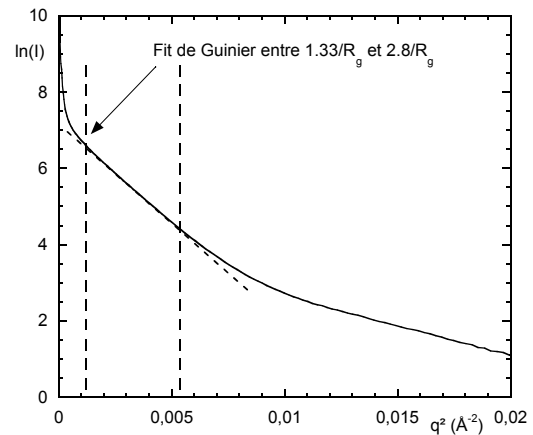


Figure II.2. Représentation de Guinier de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , permettant le calcul de rayon du même nom dans la partie linéaire

Ce rayon de Guinier peut être aisément mesuré par la pente de la partie linéaire de la représentation de Guinier  $\ln(I)$  vs.  $q^2$ , comme illustré sur la figure II.2. Cette approximation, valable en théorie pour des vecteurs de diffusion  $q \ll R_g^{-1}$ , est valable en pratique dans une portion différente du spectre de diffusion, souvent définie par  $q \in [A R_g^{-1}, B R_g^{-1}]$ . Le

comportement de Guinier n'est malheureusement pas vérifié en toutes circonstances, et notamment lorsque :

- la largeur de la distribution en taille des précipités est trop importante (cas d'une précipitation bi-modale pas suffisamment séparée par exemple) ;

- les précipités ne sont pas suffisamment équiaxes.

La relation entre le rayon de Guinier et la taille « réelle » des précipités présents dans le matériau n'est pas toujours évidente à obtenir. Dans le cas idéalisé où on est en présence d'une distribution monodisperse de sphères, le rayon de Guinier est relié au rayon de la sphère par :

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

Evidemment, dans la réalité cette hypothèse est rarement vérifiée... On peut alors simuler les spectres de diffusion obtenus en considérant une distribution de précipités. Si ces précipités sont des sphères alors on connaît le comportement pour chaque sphère :

$$I(q, R) = KV^2 \left[ \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]$$

où K est une constante et V est le volume de la particule. Il suffit alors d'intégrer cette formule sur toute la distribution en taille de précipités  $f(R)dR$ . Ci-dessous on peut voir l'application de cette méthode pour la simulation d'un spectre de diffusion (représenté en  $I \cdot q^2$  fonction de  $q$ ) dû à des précipités sphériques de cuivre dans du fer. Pour la simulation on a pris une distribution log-normale des tailles de précipités, avec les paramètres  $R_{moy} = 2.1$  nm et  $\sigma = 0.24$ . On voit qu'on arrive à une description tout à fait satisfaisante du profil mesuré. Dans ce cas le rayon de Guinier mesuré était de l'ordre de 3 nm.

N.B. La représentation en  $I \cdot q^2 = f(q)$  d'un spectre de diffusion (ou plot de Kratky) est particulièrement commode, puisqu'elle permet d'estimer visuellement les deux paramètres importants de la microstructure précipitée : leur taille moyenne, qui est inversement proportionnelle au vecteur de diffusion du maximum de cette courbe, et leur fraction volumique, qui est proportionnelle à l'aire sous la courbe.

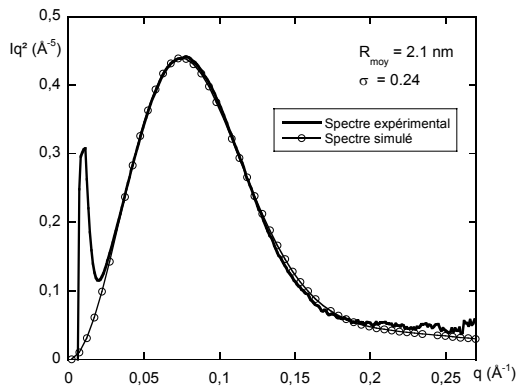


Figure II.3. Comparaison entre le spectre de diffusion expérimental (alliage Fe-Cu) et le spectre calculé à partir d'une distribution log-normale de sphères. (thèse F. Perrard)

Pour des précipités non sphériques, on peut simuler la réponse d'une famille d'ellipsoïdes de révolution, dont on peut faire varier le rapport d'élongement et la taille moyenne.

Ces spectres de diffusion calculés peuvent alors être confrontés aux mesures, comme illustré ci-dessus dans le cas de l'alliage Fe-Cu. Cette démarche sera d'autant plus fiable qu'elle sera complétée par une analyse de la taille et de la morphologie des précipités sur quelques états de référence par MET.

## II.2.2. Détermination quantitative du contraste et de la fraction volumique précipitée

### Rayons X

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la différence de densité électronique entre la phase dispersée (précipités) et la matrice [GLA-1982]. Ceci est le terme de contraste :

$$I \propto (\rho_p - \rho_m)^2$$

Si l'on considère les volumes atomiques moyens dans la matrice et le précipité comme égaux, le contraste de densité électronique s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta\rho = \frac{\Delta Z_{app}}{\Omega}$$

$\Delta Z_{app}$  étant la différence de numéro atomique **apparent** à la longueur d'onde considérée et  $\Omega$  le volume atomique. Cette différence de numéro atomique s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta Z_{app} = \sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m$$

$C_i^p$  étant la concentration de l'espèce  $i$  dans le précipité,  $C_i^m$  la concentration de l'espèce  $i$  dans la matrice, et  $f_i$  le facteur de diffusion de l'atome  $i$ .

Dans le cas où la longueur d'onde utilisée est éloignée de tous les seuils d'absorption des espèces atomiques présentes dans l'échantillon, les facteurs de diffusion sont égaux aux numéros atomiques. Par contre, en s'approchant d'un seuil d'absorption le facteur de diffusion est modifié de la manière suivante :

$$f_i = (Z_i + f'_i) + if''_i$$

$Z_i$  étant le numéro atomique, et  $f'_i$  et  $f''_i$  les facteurs correctifs de ce numéro atomique pour l'énergie considérée (facteurs consignés dans des tables [CRO-1970], <http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html>).

Nous pouvons à nouveau prendre l'exemple du système Fe-Cu, à une énergie très proche du seuil d'absorption du fer ( $E=7.106$  keV alors que le seuil d'absorption se situe à  $E=7.11$  keV). Les précipités étant de cuivre pur dans le fer pur ( $C_{Cu}^p = C_{Fe}^m = 1$ ), nous avons alors :

$$\Delta Z_{\text{app}} = f_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^p - f_{\text{Fe}} C_{\text{Fe}}^m = f_{\text{Cu}} - f_{\text{Fe}}$$

Les données numériques montrent l'importance de l'effet anormal sur les facteurs de diffusion :

$$\Omega_{\text{Cu}} = \Omega_{\text{Fe}} = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 11.8 \text{ \AA}^3$$

$$f_{\text{Cu}} = 27.58 + 0.74i \text{ et } f_{\text{Fe}} = 19.10 + 0.47i \text{ à l'énergie considérée}$$

d'où  $(\Delta\rho)^2 = 0.517$

Pour se rendre compte de l'importance du gain de contraste lorsqu'on travaille en diffusion anormale, on peut calculer le contraste entre les précipités de cuivre et la matrice de fer pour une longueur d'onde loin d'un seuil d'absorption. On a alors :

$$f_{\text{Cu}} = Z_{\text{Cu}} = 29 \text{ et } f_{\text{Fe}} = Z_{\text{Fe}} = 26, \text{ d'où } \Delta\rho^2 = 0.065$$

Le travail en diffusion anormale à une longueur d'onde de  $1.7449 \text{ \AA}$  augmente donc le contraste d'un facteur 8.

Connaissant le terme de contraste, on peut avoir accès à la fraction volumique précipitée, pour peu qu'on ait mesuré l'intensité diffusée en unités absolues. Ceci est plus facile à dire qu'à faire, et ne peut être réalisé qu'avec une précision limitée (de l'ordre de 10%). Pour obtenir une valeur absolue de l'intensité, il est nécessaire de connaître précisément l'intensité du faisceau incident. Or ce faisceau ne peut être mesuré directement par le détecteur car il est bien trop intense, il doit donc être atténué par des filtres, dont le calibrage est l'étape critique de la mesure absolue. Une technique couramment utilisée consiste à mesurer des échantillons étalons dont l'intensité diffusée a été mesurée lors d'une campagne de mesure spécifique.

La mesure de fraction volumique se fait à partir de l'invariant du spectre de diffusion, ou intensité intégrée :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq$$

Cette valeur (dont la détermination nécessite l'extrapolation du spectre mesuré jusqu'à  $q=0$  et  $q \rightarrow \infty$ ) ne dépend pas de la morphologie de la dispersion mais que de sa fraction volumique, selon l'expression suivante :

$$Q_0 = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 f_v (1 - f_v)$$

### Neutrons

La diffusion centrale des neutrons aux petits angles (SANS) permet d'obtenir un signal de diffusion qui dépend de l'interaction entre les neutrons incidents et le noyau. Dans le cas de matériaux magnétiques, ce signal de diffusion comprend aussi la diffusion qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique du neutron et celui de l'atome. Il est donc nécessaire pour les mesures d'orienter tous les moments magnétiques du

matériau dans le même sens afin de pouvoir séparer les deux composantes du signal (magnétique et nucléaire). Nous prendrons ici comme exemple la précipitation du carbure NbC dans la ferrite  $\alpha$ .

Dans ce cas, il existe à la fois un contraste nucléaire et un contraste magnétique important du fait que NbC est non magnétique. Nous avons réalisé ces expériences à l'ILL sur la ligne D22 à une longueur d'onde de  $6 \text{ \AA}$ . Le dépouillement des résultats est tout à fait similaire à celui des rayons X, au terme de contraste près. Notons simplement qu'en rayons X on parle généralement d'intensité diffusée (en  $\text{\AA}^{-3}$ ) alors qu'en neutrons on parle de section efficace de diffusion (en  $\text{cm}^{-1}$ ), le rapport entre les deux unités étant le carré du rayon de l'électron.

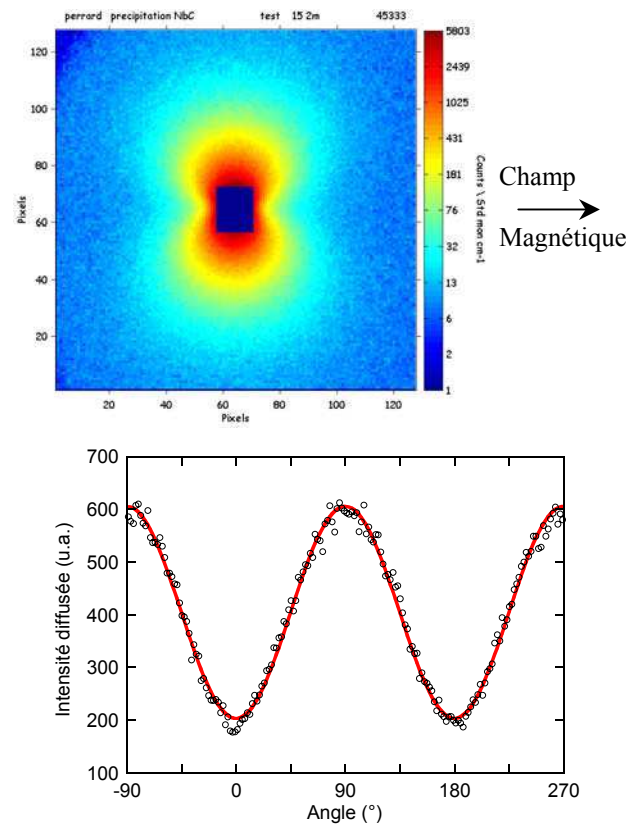


Figure II.4 : (a) Figure de diffusion aux neutrons d'un alliage FeNbC, soumis à un champ magnétique saturant. On peut voir la dépendance angulaire de la répartition entre la diffusion magnétique et la diffusion nucléaire. (b) Le fit de cette dépendance angulaire par une fonction en  $A + B \sin^2 \theta$  permet d'obtenir précisément les intensités diffusées nucléaire et magnétique. (thèse F. Perrard)

Aux neutrons, le terme de contraste entre les précipités et la matrice est fonction des densités de longueur de diffusion nucléaire et magnétique du précipité  $\rho_{\text{NbC}}^N$  et  $\rho_{\text{NbC}}^M$ , et de celles de la matrice  $\rho_{\alpha}^N$  et  $\rho_{\alpha}^M$  :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{\text{NbC}}^N - \rho_{\alpha}^N)^2 + (\rho_{\text{NbC}}^M - \rho_{\alpha}^M)^2 \sin^2 \varphi$$

$\varphi$  étant l'angle entre la direction du champ magnétique et le vecteur de diffusion  $q$ .

On peut voir ci-dessus (Figure II.4) un exemple de figure de diffusion aux neutrons due à des précipités de NbC, et sa répartition caractéristique d'une répartition entre diffusion nucléaire et magnétique. Il faut noter ici qu'avec cette technique nous avons pu mettre en évidence des fractions volumiques précipitées de l'ordre de  $10^{-4}$  !

### II.3. Résolution angulaire des sources synchrotron : utilisation de la diffusion aux très petits angles

Un premier développement expérimental que nous avons effectué sur la ligne BM02 / D2AM de l'ESRF est la mesure de la diffusion des rayons X aux très petits angles ( $q_{\min} < 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ). Ce type de mesure, qui nécessite un réglage très fin de l'optique au prix d'une perte significative d'intensité, permet d'étendre les possibilités de mesure de diffusion centrale aux grandes tailles d'objets : dans les mesures classiques, on est limité à des objets d'un diamètre d'environ 20 nm, alors qu'avec ce type de réglage des objets de 200 nm peuvent être mesurés. L'intérêt de ce type de mesure réside dans la possibilité de quantifier la taille et la fraction volumique de ces phases, d'autant plus que pour de grandes tailles la composition des précipités (et donc le contraste de diffusion) est généralement bien connue.

Nous avons appliqué cette technique à la précipitation grossière de trempe dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu (7050) [A18, A20]. La figure II.5 montre une image de MEB-FEG en électrons rétrodiffusés des précipités de trempe, dont la répartition hétérogène en bandes sur la répartition des sites de germination, les dispersoïdes  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . En raison de cette répartition des précipités, une analyse statistique de la fraction surfacique nécessite une grande quantité de mesures. La Figure II.5b montre les spectres de diffusion centrale associés aux matériaux trempés rapidement (dans lequel cette précipitation est absente) et lentement, puis vieillis dans un état T7. Cette technique montre bien l'apparition d'une famille de précipités grossiers, d'un diamètre de Guinier estimé à 160 nm, et avec une fraction volumique de 0.4%. Ceci est remarquablement en accord avec les mesures de MEB-FEG effectuées sur de nombreuses images, qui donnent la plus grande dimension des particules à 200 nm, et une fraction surfacique de 0.44%. Ces mesures de RX détectent également la présence des précipités durcissants, avec un diamètre de Guinier de 14 nm et une fraction volumique de 3.7%.

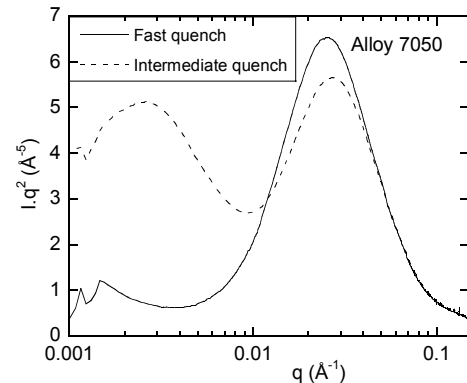
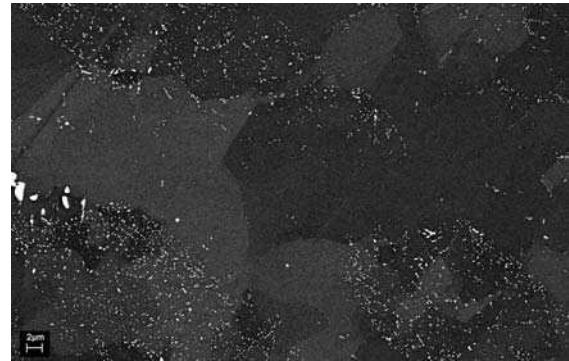


Figure II.5 : (a) Micrographie en MEB-FEG d'un alliage AlZnMgCu après une trempe lente, mettant en évidence la présence de précipités de trempe répartis en bandes ; (b) spectres de diffusion centrale aux très petits angles pour les vitesses de trempe rapide et lente, montrant deux bosses caractéristiques : la bosse aux grands vecteurs  $q$  est caractéristique de la précipitation durcissante, peu affectée par la vitesse de trempe, et la bosse aux petits vecteurs  $q$  est caractéristique des précipités grossiers caractérisés par MEB-FEG. On peut voir ci-dessous la comparaison des paramètres morphologiques déterminés par les deux techniques. (thèse D. Dumont)

	D (nm)	$f_v$ (%)
Estimation SAXS	160	0.4
Estimation MEB FEG	200	0.44

### II.4. Résolution temporelle des sources synchrotron : développement de mesures in-situ (T, déf)

Une des caractéristiques les plus avantageuses des sources synchrotron est bien sûr leur très grande brillance, et plus particulièrement leur flux très intense de rayons X. Sur la ligne D2AM, dans les conditions usuelles d'expérience, le flux est de l'ordre de  $10^{11}$  photons/s (avec  $d\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ ), à comparer avec les  $10^7$  ph/s d'une anode tournante de laboratoire. Ce flux de rayons X, couplé avec la mesure du signal diffusé par des caméras bidimensionnelles CCD, permet d'obtenir une très bonne statistique du signal avec des temps de

comptage de quelques secondes dans les cas favorables (bon contraste).

C'est pourquoi nous avons largement utilisé cette technique pour caractériser les évolutions de précipités *in-situ*, essentiellement en température mais également en déformation. Pour ce qui est des mesures en température, nous avons notamment étudié des cycles thermiques anisothermes rapides, qui n'avaient jamais été étudiés à ce niveau de détail auparavant. Les figures II.6 et II.7 montrent deux applications de ces mesures anisothermes. La première concerne l'étude de l'évolution de la fraction volumique précipitée lors d'une rampe de montée en température à vitesse constante (comme une rampe de DSC), en fonction de l'état de départ d'un alliage Al-Zn-Mg : T4 (contenant des zones GP), T6 (contenant des précipités métastables  $\eta'$ ) et T7 (contenant les précipités stables  $\eta$ ). Pour le premier état, on observe la dissolution totale des zones GP jusqu'à une température de 150°C, puis une précipitation de  $\eta$  vers 200°C, suivie par sa dissolution totale jusqu'à 350°C. L'état T6 montre lui une dissolution partielle de  $\eta'$ , suivie d'une transformation des  $\eta'$  restants en  $\eta$ , puis dissolution de la phase  $\eta$ . L'état T7 quant à lui présente essentiellement la dissolution de la phase  $\eta$ , avec cependant une signature de la transformation des quelques précipités  $\eta'$  toujours présents dans l'état de départ. A partir de 280°C, il est frappant de constater que le comportement en dissolution n'est plus fonction de l'état de départ, mais que la fraction volumique est entièrement déterminée par le diagramme de phases.

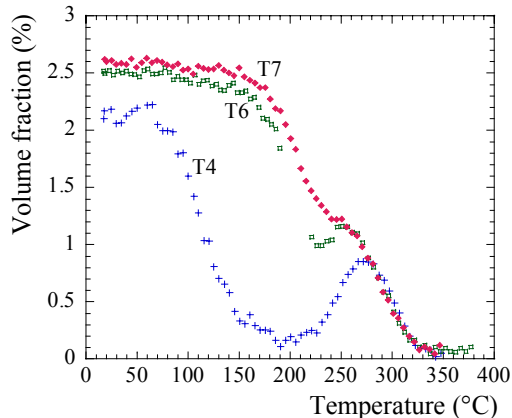


Figure II.6 : Evolution de la fraction volumique précipitée dans un alliage AlZnMg lors d'une montée en température à vitesse constante (10°C/min) en fonction de l'état de précipitation de départ - résultats de diffusion centrale des RX. (thèse M. Nicolas)

Le deuxième exemple concerne un traitement de réversion (« up-quench »), c'est-à-dire une montée rapide (300°C/min) à 220°C, puis un maintien isotherme à cette température, effectuée sur l'état T6 du même matériau. La figure II.7 montre l'évolution de la

fraction volumique et du rayon des précipités lors de ce traitement. On voit tout d'abord une dissolution partielle, puis une coalescence accélérée des précipités subsistants à partir du moment où l'enrichissement de la solution solide est suffisant pour garantir la stabilité des précipités à cette température. Un fait expérimental assez surprenant est que la taille des précipités reste pratiquement inchangée dans toute la phase de dissolution.

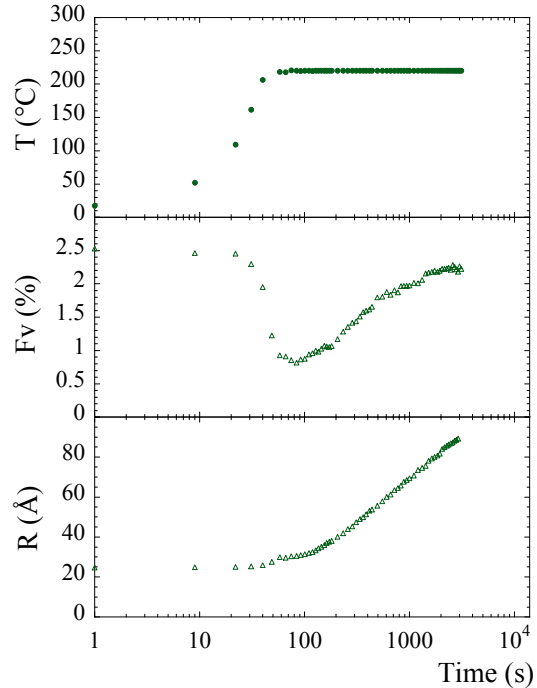


Figure II.7 : Evolution de la fraction volumique et du rayon des précipités dans un alliage AlZnMg lors d'une brusque montée en température puis un maintien isotherme à 220°C (état de départ T6). (thèse M. Nicolas)

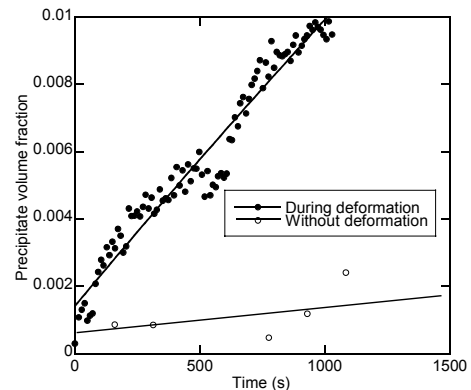


Figure II.8 : Evolution de la fraction volumique précipitée dans un alliage AlZnMgCu lors d'un essai de déformation à température ambiante (précipitation dynamique), comparée à l'évolution en l'absence de déformation par vieillissement naturel.

En ce qui concerne les mesures *in-situ* en déformation, nous avons pu mettre en évidence directement le phénomène de précipitation dynamique de zones GP à température ambiante dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu [A16]. La figure II.8 montre l'évolution de la fraction

volumique de zones GP au cours du temps, au cours d'un essai de traction ( $d\epsilon/dt=2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), et au cours du simple vieillissement statique ; dans les deux cas l'état de départ est brut de trempe (solution solide sursaturée). Ce phénomène de précipitation dynamique à basse température n'avait jamais été mis directement en évidence jusqu'à présent.

## II.5. Résolution spatiale : cartographie des états de précipitation

La combinaison d'une bonne résolution spatiale du faisceau (diamètre  $\sim 200 \mu\text{m}$  dans les conditions usuelles) et du flux intense de rayons X, fait des sources synchrotron l'outil idéal pour cartographier des états de précipitation dans les cas où cette microstructure présente des hétérogénéités. Ceci est notamment rencontré dans le cas du soudage, où chaque point de la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) présente une histoire thermique différente, et donc une microstructure spécifique.

Dans le cas du soudage MIG (Metal Inert Gas) d'un alliage AlZnMg à durcissement structural, on peut considérer que l'histoire thermique est homogène dans l'épaisseur de la tôle (isothermes verticales). Nous avons donc mesuré des profils d'états de précipitation à travers la ZAT [C23]. La figure II.9 montre un exemple de tel profil, mesuré dans l'état brut de soudage avec un état de départ T6. La ZAT peut être séparée en deux parties : proche de la soudure tous les précipités initialement présents ont été dissous, et au cours du refroidissement des zones GP se sont formées ; plus loin, la dissolution n'a été que partielle, et s'est accompagnée d'une augmentation de la taille moyenne des précipités.

Dans le cas du soudage par friction malaxage (Friction Stir Welding ou FSW), par contre, l'essentiel de l'apport de chaleur vient du frottement de l'épaulement sur la tôle, et donc du dessus. L'histoire thermique n'est donc pas homogène dans l'épaisseur et une caractérisation bi-dimensionnelle, dans le plan perpendiculaire à la direction de soudage, s'impose. La figure II.10 montre un exemple de la caractérisation de la fraction volumique précipitée dans le cas d'une soudure FSW d'un alliage AlCuMg (2219 T78). Sur cette figure on peut clairement distinguer la zone complètement révertie au niveau du passage du pion (qui contient des zones GP apparues après soudage par vieillissement naturel), séparée du matériau non affecté par le soudage par une frontière non verticale, où l'étude individuelle des courbes de diffusion montre la présence de précipités beaucoup plus grossiers.

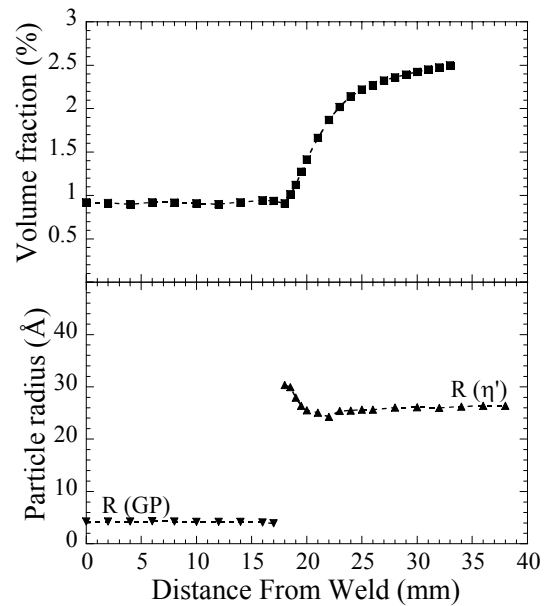


Figure II.9 : Evolution de la fraction volumique et du rayon des précipités le long de la Zone Affectée Thermiquement d'une soudure MIG d'un alliage AlZnMg. Ce profil microstructural (SAXS) met en évidence la présence d'une zone complètement révertie ainsi qu'une zone de précipitation grossière. (Thèse M. Nicolas)

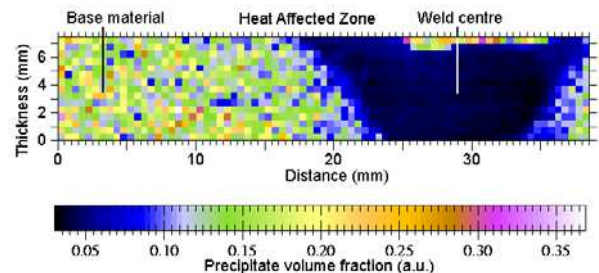


Figure II.10 : Cartographie par SAXS des états de précipitation dans le plan normal à la direction de soudure dans le cas d'une soudure Friction Stir Welding d'un alliage AlMgCu. On met en évidence la dissolution des précipités initiaux dans le cordon de soudure central, et la nature 2-D de l'effet thermomécanique de soudage sur la microstructure (dissolution partielle et coalescence).

## II.6. Confrontation de plusieurs techniques de caractérisation de la précipitation durcissante : quels enseignements en tirer ?

Nous avons vu à travers divers exemples que la diffusion centrale présente un grand intérêt pour la caractérisation quantitative des états de précipitation. Nous avons également vu qu'elle présentait un certain nombre de limitations :

- i- En théorie on pourrait avoir accès à la distribution en taille des particules ainsi qu'à leur forme, en procédant à une analyse Fourier inverse du signal. En pratique, cela n'est pas possible du fait que l'on

ne mesure le signal que dans une gamme limitée de vecteurs de diffusion, que le signal n'est mesuré qu'avec une précision finie, et qu'il est parasité par d'autres centres diffusants (autres particules, dislocations, ...). Ainsi, bien qu'on puisse simuler la diffusion d'une distribution fictive de particules et ajuster ce signal aux données expérimentales, une analyse détaillée et fiable de la taille des particules bénéficie grandement d'observations ciblées au MET pour estimer la morphologie et la distribution en taille.

-ii- La détermination de la fraction volumique précipitée à partir de mesures de diffusion centrale n'est pas chose aisée. Dans certains cas elle peut se faire sans hypothèses. C'est le cas par exemple de mesures par diffusion des neutrons de précipités non magnétiques dans le fer pur. Les précipités étant non magnétiques, le contraste ne dépend que des paramètres ( $b_{\text{magn}}$ ,  $V_{\text{at}}$ ) du fer pur (en négligeant l'influence du Nb et C en solution solide), qui sont bien connus, et la fraction volumique peut être déterminée sans ambiguïté. Mais dans de nombreux cas la situation n'est pas si simple, et la fraction volumique précipitée ne peut être déterminée que si l'on connaît la composition des précipités (et inversement!). Du fait de la dépendance du contraste au carré du numéro atomique moyen (pour les RX), des erreurs très importantes peuvent être commises si la composition des précipités (qui sont généralement de taille nanométrique donc fortement hors équilibre!) est mal estimée. Pour lever l'ambiguïté il est nécessaire d'associer d'autres techniques expérimentales complémentaires, dont les deux les plus adaptées sont la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique en transmission.

### II.6.1. Analyse comparée des tailles de précipités par MET et SAXS

Afin d'obtenir un calibrage fiable des résultats de diffusion centrale des RX, il est profitable, dans quelques états sélectionnés, d'effectuer des observations au MET de la microstructure. Nous avons réalisé de telles observations dans le cas d'un alliage AlZnMg dans l'état T7 surveilli.

Une analyse d'image effectuée sur les images en champ clair des précipités (figure II.11a) donne accès à la distribution en taille des particules (Figure II.11b). Cette distribution expérimentale est ensuite utilisée pour simuler un spectre de diffusion centrale en supposant que les précipités sont sphériques (ce qui est à peu près le cas ici). Le spectre simulé est alors, sans

autre paramètre ajustable que la valeur absolue de l'intensité diffusée, comparé avec le spectre mesuré sur la même microstructure. On voit que l'accord est particulièrement bon, et donne accès à la relation entre le rayon « réel » et le rayon de Guinier, qui de fait ne sont pas très éloignés (3.6 vs. 4 nm)

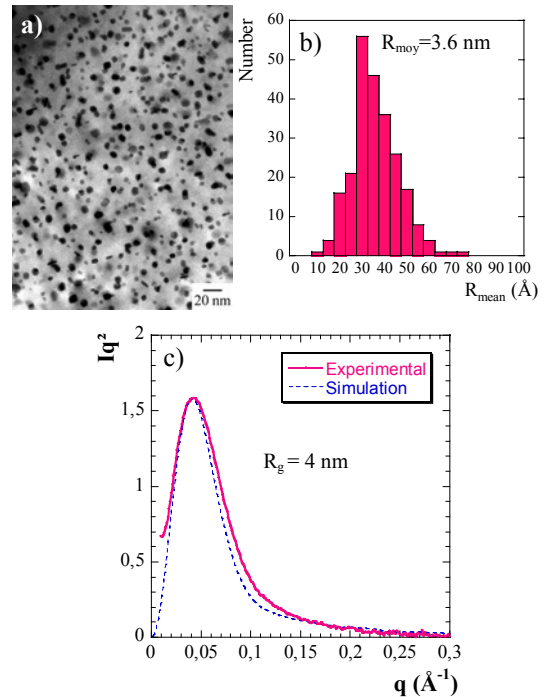


Figure II.11 : Alliage AlZnMg, état T6. (a) micrographie en champ clair des précipités  $\eta'$ . (b) Distribution en taille des précipités déterminée à partir des observations MET, (c) Profil de SAXS expérimental, comparé au profil simulé à partir de la distribution en taille de la figure (b). (Thèse M. Nicolas)

### II.6.2. Analyse comparée de la composition et de la fraction volumique des précipités par TAP et SAXS

Nous avons mené une étude en collaboration avec l'Université de Rouen [A12], dont l'objectif était de confronter les résultats des techniques de diffusion centrale des RX et de sonde atomique tomographique, à la fois pour la détermination de la composition de précipités nanométriques et de leur fraction volumique. Cette étude a porté sur un alliage ternaire Al-Zn-Mg, dans trois états de départ contenant des précipités de taille et de nature différente. Je présenterai ici uniquement les états A et C (cf. [A12]), A contenant essentiellement la phase métastable  $\eta'$  avec un rayon de Guinier de 1.5 nm, B contenant essentiellement la phase stable  $\eta$  avec un rayon de Guinier de 6.2 nm.

Les analyses en sonde atomique tomographique permettent de mesurer simultanément tous les paramètres de la microstructure. Ainsi pour ces deux états nous avons accès à la solution solide résiduelle, à la composition des précipités et à leur fraction



volumique. Cependant la détermination de tous ces paramètres nécessite tout de même un certain nombre d'hypothèses, reliées notamment aux effets de courbure différentiels entre précipité et matrice (local magnification artifact) et à l'évaporation préférentielle de certains éléments (notamment le magnésium) en bout de pointe, qui viennent fausser les résultats. Après une discussion détaillée des hypothèses les plus raisonnables, les paramètres de la microstructure sont résumés dans la table ci-dessous :

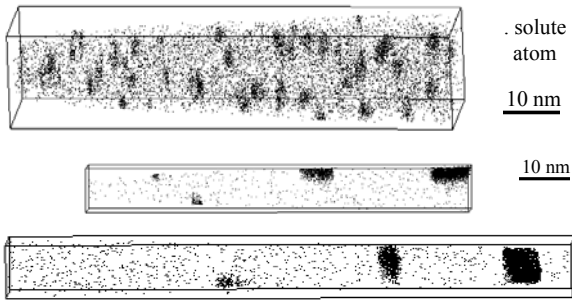


Figure II.12 : Représentation des reconstructions de Sonde Atomique Tomographique sur un alliage AlZnMg dans un état sous-revenu (première image), et sur-revenu (deuxième et troisième images)

Etat	$C_{Al}^{p(corr)}$	$C_{Mg}^{p(corr)}$	$C_{Zn}^{p(corr)}$	Zn/Mg
A	53.1	18.7	28.2	<b>1.5</b>
C	14.9	32.1	53.0	<b>1.65</b>
Etat	$C_{Al}^{m(corr)}$	$C_{Mg}^{m(corr)}$	$C_{Zn}^{m(corr)}$	$C_{Zn+Mg}^{m(corr)}$
A	96.54	1.88	1.58	<b>3.46</b>
C	98.47	1.21	0.32	<b>1.65</b>
Etat				$f_v(\%)$
A				<b>4.2</b>
C				<b>4.5</b>

On peut voir que le rapport Zn/Mg est bien inférieur à la valeur d'équilibre de 2, conformément à toutes les études précédentes sur le sujet. Egalement, la composition en aluminium des précipités trouvée est très importante, surtout en ce qui concerne l'état A.

De façon plus classique, on retrouve bien au cours de la précipitation un appauvrissement de la solution solide résiduelle, ainsi qu'une augmentation de la fraction volumique.

L'étude en diffusion des RX de la fraction volumique et de la composition ne permet d'obtenir qu'une relation entre ces deux paramètres, et non pas de les déterminer sans ambiguïté. Moyennant quelques calculs (cf. [A12]), on peut établir la relation suivante entre des paramètres de composition des précipités et la fraction volumique :

$$\Delta C_{Zn} = a_1 \Delta C_{Al} + \left( a_2 \Delta C_{Al}^2 + \frac{Q_0 \Omega^2}{2\pi^2 f_v (1-f_v) (A_0^2 + B_0^2)} \right)^{1/2}$$

$\Delta C_{Zn}$  est la différence de composition en Zn entre les précipités et la matrice ;  $\Delta C_{Al}$  est l'équivalent pour l'aluminium (mais ce paramètre a une importance secondaire du fait de la valeur de  $a_1$  et  $a_2$ ),  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $A_0$  et  $B_0$  sont des constantes,  $\Omega$  est le volume atomique moyen,  $f_v$  est la fraction volumique et  $Q_0$  est l'intensité intégrée (calculée par les RX).

Il faut noter que la méthode décrite ici permet de déterminer la composition des précipités en Zn et non pas en Mg, du fait du fort contraste aux RX entre Zn et Al, et du contraste presque inexistant entre Mg et Al.

D'autre part, une autre relation entre les paramètres de composition (ici en Zn) et la fraction volumique provient du bilan de soluté sur l'alliage entre les précipités et la matrice :

$$\Delta C_{Zn} = \frac{C_{Zn}^0 - C_{Zn}^m}{f_v}$$

Ainsi, si on connaît la valeur de la solution solide résiduelle en Zn, l'intersection des deux équations ci-dessus donne accès à la fois à  $\Delta C_{Zn}$  et à la fraction volumique précipitée. Parmi les résultats de l'analyse de sonde atomique, nous avons considéré que la valeur de la solution solide résiduelle était le paramètre le plus précis *a priori*. Nous avons donc pris ce résultat comme point d'entrée de l'analyse ci-dessus, ce qui nous permet de calculer les autres paramètres de la microstructure. L'intersection entre les deux relations ci-dessus peut se faire graphiquement dans des graphes représentant  $\Delta C_{Zn}$  en fonction de  $f_v$ , et en considérant diverses hypothèses quant à la solution solide en Zn et la composition en aluminium des précipités, qui est le paramètre de deuxième ordre de l'équation ci-dessus. Le résultat de cette représentation est montré sur la figure II.13 pour les états A et C.

Pour l'état C, la corrélation entre les mesures par sonde atomique et diffusion centrale est excellente. De plus, la composition obtenue en Zn (~60%at) est très proche de la composition d'équilibre de la phase  $\eta$ , et compatible avec un rapport Zn/Mg légèrement inférieur à 2, comme le propose la sonde atomique. Par contre, pour l'état A les deux mesures ne sont pas du tout compatibles. La fraction volumique mesurée est très différente (1.5 contre 4.2%), et la composition en Zn encore davantage (75% contre 30%). En fait, aucune de ces deux compositions n'est vraiment raisonnable : il est peu probable que la composition en Zn des précipités soit supérieure à la composition d'équilibre, alors même que toutes les études donnent un rapport Zn/Mg proche de 1.5 dans les premiers stades. De

même, le résultat de sonde atomique donnant une composition en aluminium des précipités supérieure à 50% est difficile à croire faute de preuves indépendantes.

Cette étude a montré l'intérêt d'une approche associant plusieurs techniques expérimentales sur ces problèmes complexes. Ce type d'approche permet de conforter les résultats lorsque ceux-ci sont cohérents, et de révéler les limitations de ces techniques lorsque des incompatibilités manifestes apparaissent. Dans le cas présent nous en avons effectivement mises en évidence, sans malheureusement arriver à les résoudre entièrement pour l'instant.

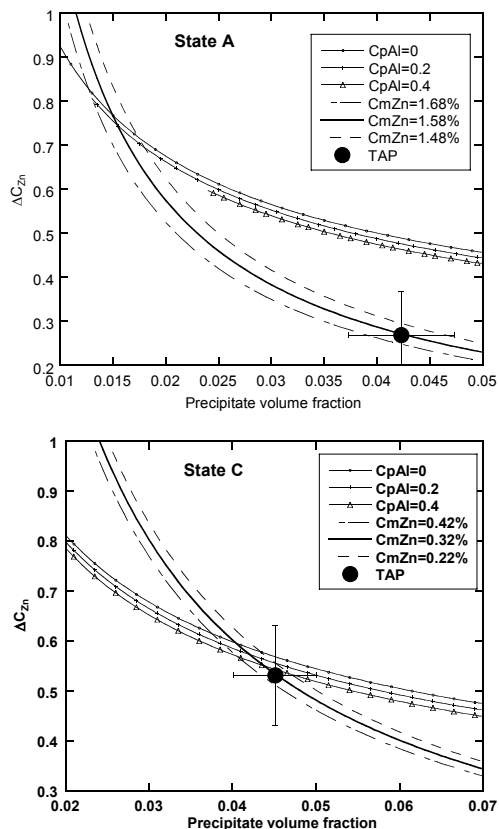


Figure II.13 : Représentation graphique de la relation entre contraste chimique en Zn entre précipités et matrice et fraction volumique précipitée, obtenue à partir des résultats de SAXS, pour différentes hypothèses concernant la concentration en aluminium des précipités et la teneur en Zn dans la matrice. Ces résultats sont comparés aux résultats de Sonde Atomique Tomographique dans le cas d'un état sous-revenu (A) et sur-revenu (C).

### II.6.3. Analyse comparée de la fraction volumique précipitée par MET et SAXS

Thèse M. Nicolas, coll. P. Donnadieu et B. Doisneau-Cottignies

Une autre technique qui permet de confronter les résultats de diffusion aux petits angles est le MET

quantitatif. Nous avons vu ci-dessus l'intérêt des mesures morphologiques sur les précipités, qui permettent une interprétation plus sûre des spectres de diffusion centrale. Ici, nous allons présenter l'étude parallèle de la fraction volumique précipitée par les deux méthodes, pour trois états métallurgiques d'un alliage Al-Zn-Mg (7108.50) : état T6 (contenant des précipités  $\eta'$ ), état T7 (survieilli, contenant un mélange de précipités  $\eta'$  et  $\eta$ ), et état T7+ (davantage survieilli, contenant principalement des précipités  $\eta$ ).

Détaillons tout d'abord la méthode de mesure de la fraction précipitée par microscopie électronique. Cette mesure repose, d'une part sur une analyse géométrique d'images en champ clair telles que celle de la figure I.14, et d'autre part sur des mesures d'épaisseur de lame par faisceau convergent.

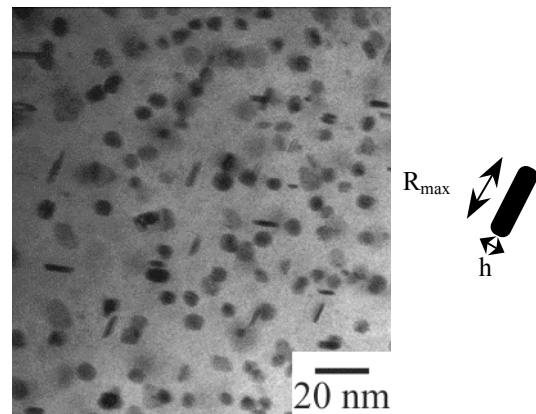


Figure II.14: Alliage AlZnMg, état T6, champ clair montrant la présence de deux types de précipités, globulaires et en plaquettes.

L'objectif de la première étape est bien sûr de déterminer le volume total des précipités présents dans l'image. Dans le cas de l'état T6 (Figure II.14), on peut distinguer deux familles de précipités, environ équiaxes ou en plaquettes. Les précipités en plaquettes ont leur plan d'habitat sur les plans (111) de la matrice aluminium. La micrographie étant prise dans un axe de zone proche de [110], on observe la moitié de ces précipités en plaquettes parallèlement à leur plan d'habitat, et l'autre moitié comme des précipités équiaxes. Ainsi le volume des précipités est calculé comme suit :

- 1) Calcul du volume des précipités équiaxes observés,  $V_{\text{équi}}$ ,
- 2) Calcul du volume des plaquettes observées parallèlement à leur plan d'habitat ( $\pi R_{\text{max}}^2 * h$ ),  $V_{\text{plaquettes}}$ ,
- 3) Estimation du volume des plaquettes comptées comme précipités équiaxes,  $V_{\text{correction}}$ ,
- 4) Calcul du volume total des particules,  $V_{\text{particules}}$ , selon la formule suivante :  

$$V_{\text{particules}} = V_{\text{sphere}} + 2 V_{\text{platelets}} - V_{\text{correction}}$$

La mesure de l'épaisseur des lames se fait par la méthode du faisceau convergent. Avec cette méthode celle-ci est calculée par l'espacement entre les franges blanches et noires présentes dans les taches de diffraction (Figure II.15). Plus la convergence du faisceau est importante, et plus l'échantillon est épais, plus le nombre de franges mesurées est important, et donc plus la précision de la mesure d'épaisseur est grande. Etant limités par une convergence maximale du faisceau déterminée par l'appareil utilisé, la mesure était impossible dans notre cas pour des conditions d'imagerie correctes des précipités : la mesure d'épaisseur était possible jusqu'à des épaisseurs d'environ 50 nm, alors que la grande densité de précipités imposait une imagerie vers 20 nm. C'est pourquoi nous avons mesuré le profil d'épaisseur sur une distance importante, et l'avons extrapolé jusqu'à l'image effective des précipités. Les calculs de fraction précipitée n'ont été effectués que lorsque l'évolution d'épaisseur avec l'éloignement du trou central de la lame était parfaitement linéaire.

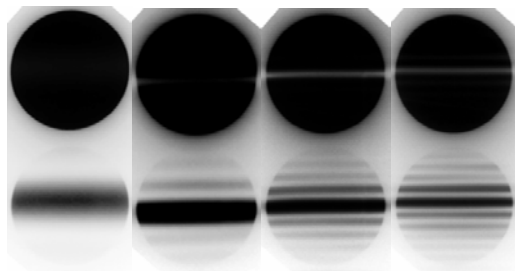


Figure II.15: Evolution du nombre de franges dans les taches de diffraction (000) et (220) de l'aluminium, en mode CBD, en fonction de l'épaisseur de la lame.

Dans ces conditions, les fractions volumiques calculées sont les suivantes :

	Volume fraction
T6	3.22 $\pm 0.3$ %
T7	2.54 $\pm 0.3$ %
T7+	2.18 $\pm 0.3$ %

Le fait que la fraction volumique diminue au cours du traitement de précipitation paraît très surprenant au premier abord. Il faut d'abord signaler que les traitements thermiques T6 et T7(+) sont effectués à des températures différentes : 140°C pour T6, et 170°C pour T7 et T7+. Ainsi, la dépendance en température de la solubilité peut-elle expliquer en partie l'évolution de la fraction précipitée. L'autre interprétation probable de ces résultats est une modification de la composition des précipités, et notamment de leur teneur en Al : si les différences mesurées ici sont significatives (ce qui est

le cas entre les états T6 et (T7 ou T7+)), il est fort probable que les précipités dans ces deux états comportent une composition en Al différente, qui serait plus grande dans l'état T6. Nous ne pensons pas que les états T7 et T7+ présentent une fraction précipitée significativement différente, bien que le fait que l'état T7 soit constitué d'un mélange de  $\eta'$  et de  $\eta$  aille dans ce sens.

La diffusion centrale des RX donne accès à la fraction volumique précipitée au facteur de contraste près, dépendant de la composition des précipités. En supposant que les précipités sont de composition  $MgZn_2$  (composition d'équilibre de la phase  $\eta$ ), on obtient les fractions volumiques suivantes :

	$Q_0$ ( $\text{\AA}^{-6}$ )	$f_v$ (%)
T6	0.12 $\pm 0.01$	1.70 $\pm 0.1$
T7	0.125 $\pm 0.01$	1.77 $\pm 0.1$

Il apparaît immédiatement que ces résultats ne sont pas compatibles avec les résultats de MET quantitatif. Pour chacun de ces deux états, il est possible à partir de la valeur de l'intensité intégrée de tracer la relation existant entre la fraction volumique précipitée et le rapport  $Zn/(Mg+Al)$  dans les précipités (Figure II.16). L'intervalle de fractions volumiques déterminé par MET ci-dessus peut alors être utilisé pour estimer la composition des précipités.

Le résultat de cette analyse laisse à penser que le rapport  $Zn/Mg$  de la phase  $\eta'$  dans l'état T6 est proche de 1 (et probablement qu'une fraction non négligeable d'aluminium est présente), et que ce rapport devient proche de 2 pour la phase  $\eta$  dans l'état T7 (qui est constitué d'un mélange des deux phases).

Ainsi, la combinaison de la microscopie électronique quantitative et de la diffusion des rayons X permet d'éviter des erreurs d'interprétation importantes (composition des précipités conforme à la phase d'équilibre), et d'atteindre des paramètres non accessibles par chaque méthode prise séparément. Une étude complémentaire par sonde atomique tomographique est en cours sur même matériau que celui utilisé pour ces mesures ; elle devrait permettre de conforter les interprétations obtenues.

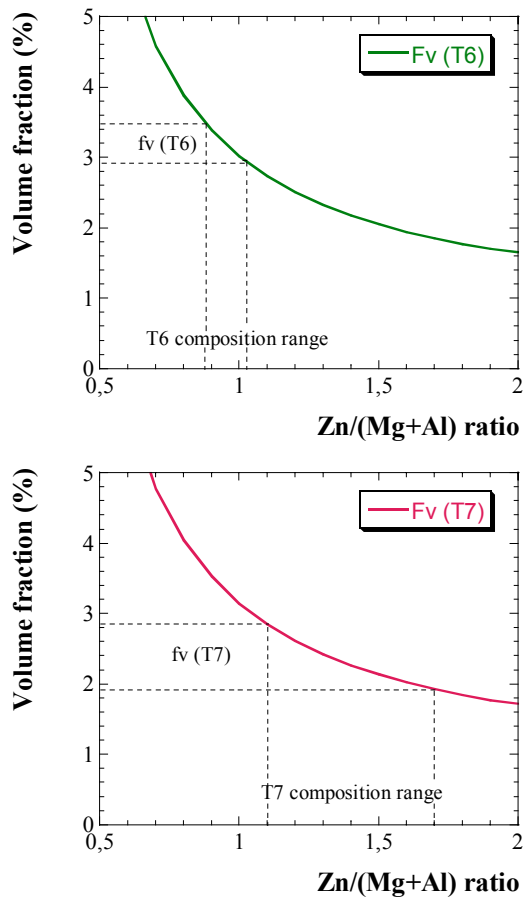


Figure II.16 : Alliage AlZnMg, états T6 et T7. Des intervalles de composition et de fraction volumiques peuvent être déduites de la comparaison entre SAXS et MET quantitatif.

	Precipités	$\frac{\text{Zn}}{\text{Al} + \text{Mg}}$	Composition moyenne
T6	$\eta'$	0.9 - 1	$(\text{Mg}, \text{Al})_1 \text{Zn}_1$
T7	$\eta' + \eta$	1.1 - 1.7	$(\text{Mg}, \text{Al})_1 \text{Zn}_{1.4}$

#### II.6.4. Transformation de phase des précipités : confrontation de la DSC et des rayons X

Thèse M. Nicolas

Nous avons vu ci-dessus que la diffusion centrale des rayons X permettait, dans certaines conditions, de détecter des transformations de précipités d'une forme métastable en une forme stable lors d'un chauffage continu : le passage à la phase stable s'accompagne d'une baisse de solubilité, et donc d'une augmentation de la fraction volumique (ou bien d'une pause dans la dissolution lors d'un chauffage continu). L'avantage de cette technique pour caractériser ce type de phénomène est qu'on peut étudier l'effet de cette transformation de phase sur la taille des particules. Par contre, il est clair que la technique la plus adaptée pour caractériser ces transformations est la calorimétrie différentielle à

balayage. C'est pourquoi nous avons fait des expériences en parallèle avec les deux techniques, sur les mêmes états de départ.

Ci-dessous, la Figure II.17 montre l'évolution de la fraction volumique précipitée d'un état T6 chauffé à 10°C/min, déterminée par diffusion des RX, et, en parallèle, le signal de DSC. Il apparaît immédiatement que l'interruption temporaire de la dissolution entre 220 et 260°C est corrélée à un phénomène exothermique. Ce phénomène est la transformation des précipités métastables en précipités stables.

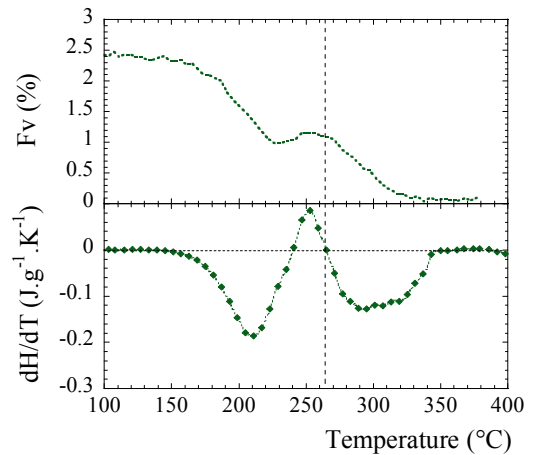


Figure II.17 : Etude en SAXS et DSC (10°C/min) de l'alliage AlZnMg dans l'état T6, montrant que l'augmentation temporaire de fraction volumique entre 220 et 250°C est due à une réaction exothermique, qui est la transformation de précipités métastables  $\eta'$  en précipités stables  $\eta$ .

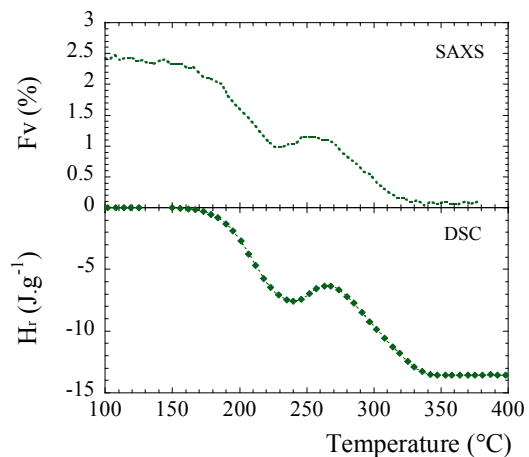


Figure II.18 : Comparaison de l'évolution de la fraction volumique calculée par SAXS et du signal intégré de DSC lors d'un chauffage à 10°C/min à partir de l'état T6, montrant l'excellent correspondance des deux techniques.

En intégrant le signal de DSC de la figure II.17, et en supposant en première approximation que les enthalpies de dissolution des phases métastables et stables sont les mêmes, il est possible d'obtenir du spectre de DSC l'évolution de la fraction volumique précipitée (en unité arbitraire), et de la comparer à celle des rayons X. Cette comparaison est faite dans la figure

II.18, et on peut voir que les deux techniques donnent des résultats remarquablement concordants.

## II.7. Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai montré les différentes applications de la diffusion centrale (des rayons X et des neutrons) pour l'étude de la précipitation. Cette technique, grâce à l'utilisation de grands instruments et des générations modernes de détecteurs, permet l'acquisition d'une grande quantité de données expérimentales d'une précision inégalable ; de plus, avec le développement de fours rapides et de micro-machines de traction, il nous est possible d'étudier in-situ des phénomènes complexes de précipitation, comme la précipitation anisotherme ou la précipitation dynamique.

Peut-être est-ce le fait d'utiliser une technique spectroscopique, avec laquelle on n'obtient pas d'image des précipités, mais je considère comme fondamentale de toujours valider les résultats de plusieurs techniques entre elles. Lorsque les techniques de caractérisation nécessaires n'étaient pas sur place, j'ai toujours eu la chance de trouver des équipes enthousiastes à l'idée de nouer une collaboration sur le sujet. Je pense que grâce à ces différentes collaborations (que ce soit en sonde atomique, en DSC , ...), nous avons chacun plus confiance dans les résultats que nous présentons, et nous avons pu dans certains cas découvrir des artefacts dans nos analyses ou enrichir des données inaccessibles à chaque technique isolée.

# Chapitre III. Cinétiques de précipitation : vers l'anisotherme et les phénomènes couplés, caractérisation et modélisation

## III.1. Contexte actuel

Nous avons vu dans le chapitre II qu'un large panel de techniques expérimentales permet d'accéder aux cinétiques de précipitation. Celles-ci ont été et sont encore abondamment étudiées dans une diversité de systèmes, dans l'objectif de décrire par des modèles prédictifs l'effet des paramètres d'un procédé d'élaboration et de transformation sur la microstructure obtenue.

Au niveau de l'étude des cinétiques de précipitation, l'évolution récente concerne essentiellement l'augmentation de la complexité des problèmes traités. En effet, les phénomènes « élémentaires » (non dans le sens qu'ils soient simples mais dans le sens qu'ils ne font intervenir qu'un seul mécanisme) tels que la croissance de plaquettes par avancée de marches ou les cinétiques de coalescence sont relativement bien compris. Les études actuelles portent donc surtout sur des phénomènes plus complexes, tels par exemple :

- précipitation sur structures de dislocations [POO-2000]
- précipitation dans des systèmes multi-constitués [SER-2002]
- précipitation anisotherme au refroidissement (Godard) [GOD-2002]
- couplage précipitation / recristallisation (Hutchinson) [ZUR-2002]

Ces phénomènes complexes font souvent jouer un grand nombre de paramètres, et sont donc difficiles à caractériser en détail. Par exemple, une étude du couplage précipitation / recristallisation fait intervenir, en plus des paramètres habituels de composition d'alliage et température de précipitation, le taux de déformation, éventuellement la température de déformation, sa vitesse, etc... C'est pourquoi il est d'autant plus utile dans ces études de mesurer in-situ les cinétiques d'évolutions microstructurales, afin d'emmagasiner le plus de données possibles. C'est par exemple ce qu'ont fait Godard et co-auteurs [GOD-2002] en mesurant in-situ l'évolution de la résistivité dans des matériaux trempés depuis l'état de mise en solution jusqu'à une température puis maintenus à cette température, ce qui leur a permis de modéliser la précipitation au cours de la trempe.

Parallèlement à cette complexification des sujets expérimentaux abordés, la modélisation de la précipitation a connu des développements considérables ces dernières années. Après la description des régimes cinétiques individuels de germination (à taux constant), croissance (à nombre de précipités constants) et de coalescence (suivant la loi LSW), et leur extension pour décrire des cinétiques globales sous la forme des lois de type Johnson-Mehl-Avrami, il est apparu nécessaire de disposer de modèles plus « intégrés » permettant de décrire l'ensemble des stades de précipitation avec une bonne précision et de s'attaquer aux phénomènes de précipitation complexes cités ci-dessus. Ainsi deux approches ont été développées, toutes deux à partir des équations classiques des régimes cinétiques idéalisés :

- une approche consistant à traiter en parallèle les trois régimes cinétiques individuels à effectuer les transitions d'un régime à l'autre de manière continue [WAG-1991, A4, A9]
- une approche ayant comme objectif de traiter l'ensemble de la distribution en tailles des précipités. Pour cela la distribution de tailles de précipités est divisée en « classes », dont l'évolution est gouvernée par une simple loi de croissance / dissolution [WAG-1991, MYH-2000, MYH-2001].

La première approche a pour avantage une très grande rapidité d'intégration, ce qui la rend séduisante pour une utilisation en temps réel pour un contrôle de procédé par exemple. Elle est bien adaptée aux problèmes de précipitation isotherme. La deuxième approche nécessite une intégration un peu plus coûteuse en calculs (bien que très raisonnable, typiquement quelques minutes sur un PC de bureau !), mais permet une description de tous les phénomènes faisant intervenir le détail de la distribution en taille comme paramètre essentiel, ce qui est notamment le cas de la précipitation anisotherme.

Parallèlement à ces approches « macroscopiques », se sont également développés des modèles aux bases beaucoup plus fondamentales, dont l'objectif est de suppléer aux lois cinétiques individuelles, ou bien de justifier ces lois à partir de principes atomistiques fondamentaux, et non pas simplement une force

motrice  $\Delta g$ , un coefficient de diffusion  $D$  et une énergie d'interface  $\gamma$ .

Deux types de modèles ont connu un fort développement ces dernières années : les modélisations de type Monte-Carlo et les modélisations de dynamique d'amas.

Les simulations de Monte-Carlo reposent uniquement sur les interactions inter-atomiques entre les atomes proches voisins (souvent premiers voisins, voire deuxièmes) [ABI-1998, SOI-2000]. Elles ne nécessitent donc pas d'incorporer des valeurs a priori de force motrice ou d'énergie d'interface. La diffusion est généralement traitée par le mouvement d'une lacune dans la boîte atomique de simulation. Les progrès algorithmiques et l'augmentation de la puissance de calcul disponible ont permis d'augmenter considérablement à la fois la taille de la boîte et la durée des simulations : désormais, le stade de coalescence est accessible, même s'il s'effectue avec un nombre réduit de précipités. Ces techniques ont notamment pu faire la liaison entre les paramètres obtenus par des calculs ab initio et les paramètres thermodynamiques macroscopiques. D'autre part, ces simulations ont pu proposer dans des systèmes complexes (Fe-Nb-C par exemple), des scénarios possibles pour les tous premiers stades de la précipitation (en l'occurrence pour ce système, la précipitation de très petits carbures de fer précédant la formation du NbC d'équilibre) [GEN-2001]. Par contre, les simulations de Monte Carlo sont toujours fortement limitées par la forme du réseau rigide généralement utilisé, qui impose que la phase précipitée ait la même structure cristallographique que la matrice, et qui exclut la prise en compte des effets élastiques. La prise en compte de ces effets par travail sur un réseau « relaxé » fait partie des développements en cours de cette technique de simulation.

La modélisation par dynamique d'amas [MAT-1997, STA-1997] ne travaille pas dans l'espace réel, mais dans l'espace des tailles de précipités. L'objectif de cette modélisation est la description aussi physique que possible des taux d'absorption et d'émission de solutés par chaque classe de taille de précipités. La dynamique d'amas présente l'intérêt de pouvoir traiter de manière détaillée l'ensemble du processus de précipitation, depuis le processus de germination, par une prise en compte précise de la distribution dynamique des petits amas sous-critiques (amas à 1, 2, ... n solutés), jusqu'à la coalescence, où cette technique rejoint parfaitement la théorie LSW (en termes de cinétique comme de distribution de tailles). Les développements actuels de cette technique de simulation comprennent la description précise de la distribution d'équilibre des

tailles d'amas sous-critique, ainsi que le passage aux alliages ternaires.

Dans la suite de ce chapitre, j'exposerai les différents problèmes de précipitation que nous avons abordé, ainsi que les techniques de modélisation qui ont été adaptées à chaque cas.

### III.2. Précipitation homogène isotherme : système AlZnMg

(Stage de diplôme de J.C. Werenskiold, coll. Hydro Automotive Structures) [A9]

Le premier problème sur lequel nous nous sommes penchés est celui de la précipitation isotherme homogène à partir d'une solution solide. Dans ce cas comparativement simple, il s'agissait de valider les modèles de précipitation, et notamment de décrire la précipitation isotherme sur une gamme de températures, tout au long de laquelle les mécanismes de germination n'étaient pas nécessairement les mêmes.

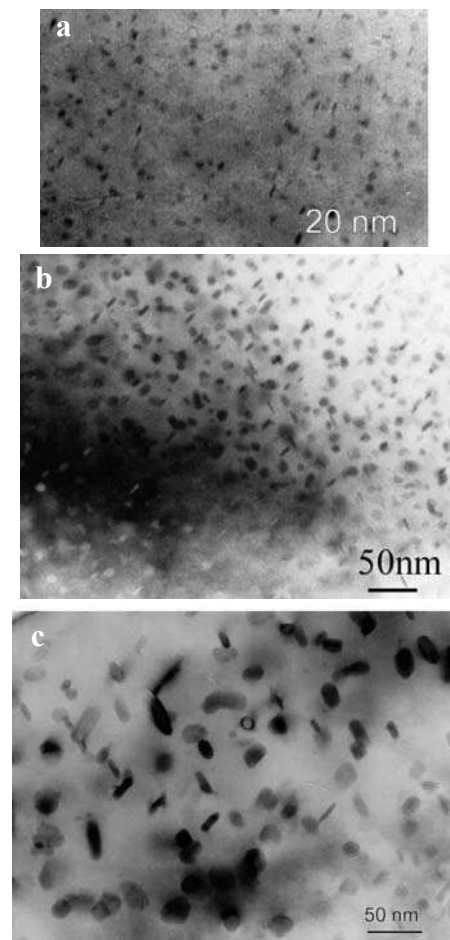


Figure III.1. Micrographies MET des états de précipitation après 7h à 120°C (a), 140°C (b) et 170°C (c).

L'alliage choisi pour cette étude était un alliage AlZnMg ternaire. Les traitements thermiques ont été effectués dans la gamme 120-170°C, typique de ces alliages (120°C correspondant aux températures de pré-traitement thermique et 170°C aux températures des traitements thermiques de sur-revenu). La précipitation a été suivie de manière quantitative par diffusion centrale des RX *in-situ* en température (expériences sur une source de laboratoire d'où la moins grande précision par rapport aux expériences effectuées en source synchrotron).

Tout d'abord, une étude de MET nous a permis de préciser les phases rencontrées aux différentes températures. Ainsi que l'on peut l'observer sur les figures III.1 (a), (b) et (c), la température du traitement de précipitation a une grande influence sur la taille des particules. Une étude des diagrammes de diffraction correspondants nous a permis de distinguer les phases dominantes dans chaque cas : zones GP à 120°C, phase  $\eta'$  à 150°C, et phase  $\eta$  à 170°C.

Les cinétiques de précipitation ont ensuite été suivies par diffusion centrale des rayons X *in-situ*. Sur la figure III.2 sont représentées les évolutions du rayon des précipités aux différentes températures. Il apparaît tout d'abord que le rayon de germination est relativement peu sensible à la température : hormis la température de 170°C, où la phase d'équilibre  $\eta$  apparaît directement, le rayon de germination est toujours compris entre 0.7 et 1.3 nm.

La température joue essentiellement sur le régime de croissance / coalescence : à 120°C, la croissance est presque inexistante, alors qu'elle est très rapide à plus haute température. On pourrait attribuer ce phénomène aux effets élastiques très présents pour les zones GP, en fait nous verrons que la modélisation permet de décrire ce phénomène de manière naturelle simplement par l'augmentation de la densité de germination.

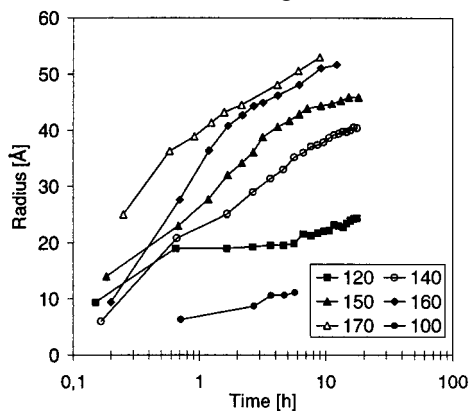


Figure III.2. Evolution de la taille moyenne des précipités au cours du revenu en fonction de la température de ce revenu.

Notre démarche de modélisation de ces résultats a été d'utiliser un modèle résolument simplifié, dont nous

verrons qu'il capture l'essentiel des faits expérimentaux.

Le modèle considéré est une adaptation du modèle que j'avais développé lors de ma thèse [A4]. Il s'agit d'un modèle semi-analytique, considérant dans ce cas-ci une thermodynamique extrêmement simple puisqu'il s'agit d'une seule phase, que le système est considéré quasi-binaire, avec un soluté équivalent ayant son propre diagramme de phases et coefficient de diffusion.

Les principales équations thermodynamiques intervenant dans le modèle sont les suivantes :

- La force motrice est donnée par l'approximation d'une solution idéale :

$$\Delta g = -\frac{kT}{v_{at}} \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right)$$

- Le rayon critique est donné par l'expression de Gibbs Thomson valable pour des précipités constitués de soluté pur :

$$R^* = \frac{R_o}{\ln(C/C_{eq})} \quad \text{avec} \quad R_o = \frac{2\gamma v_{at}}{kT}$$

- L'énergie d'activation pour la germination :

$$\Delta G^* = \frac{\Delta G_o}{\ln^2(C/C_{eq})}$$

$v_{at}$  étant le volume atomique (supposé identique dans le précipité et la matrice),  $C$  étant la fraction atomique de soluté dans la matrice,  $C_{eq}$  la fraction atomique d'équilibre en soluté,  $\gamma$  l'énergie d'interface précipité / matrice, et  $\Delta G_o$  un paramètre ajustable permettant de décrire la nature hétérogène du phénomène de germination.

Le modèle prédit alors la cinétique globale de précipitation en deux stades : un stade de germination-croissance, et un stade de croissance-coalescence.

Le premier stade est décrit en considérant un taux de germination correspondant à la théorie classique de Becker-Döring, adaptée du facteur de germination hétérogène évoqué ci-dessus :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{germ} = N_o Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$

avec  $\beta^* = \frac{4\pi R^{*2} D C_o}{a^4}$  le taux d'accrochage des solutés sur les précipités

et  $\tau = \frac{1}{2\beta^* Z}$  le temps d'incubation.

Dans ce même régime, la vitesse de croissance du rayon moyen est donnée par la combinaison de la croissance selon une cinétique de Zener des précipités



existants et l'arrivée de nouveaux précipités à la taille critique :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{germ+croiss}} = \frac{D}{R} \frac{C - C^*}{1 - C^*} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \left( \alpha \frac{R_0}{\ln(C/C_{eq})} - R \right)$$

où  $C^* = C_{eq} \exp(R_0/R)$  est la concentration en équilibre avec un précipité de rayon  $R$ .

Le deuxième stade est décrit en combinant les cinétiques de croissance et de coalescence LSW par un facteur de pondération dépendant du rapport  $R/R^*$ . Si le rayon moyen est grand devant le rayon critique, tous les précipités sont en régime de croissance et les équations correspondantes s'appliquent. Si  $R=R^*$ , on se trouve par contre en régime de coalescence pure. Entre les deux, nous utilisons une pondération dont la forme exacte est peu importante. Les équations gouvernant les deux régimes sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croiss}} = \frac{D}{R} \frac{C - C^*}{1 - C^*} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{croiss}} = 0 \\ \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{4}{27} \frac{C}{1 - C_{eq}} \frac{R_0 D}{R^2} \\ R = R^* = \frac{R_0}{\ln(C/C_{eq})} \end{array} \right.$$

Finalement, le passage du régime de germination-croissance au régime de croissance-coalescence se fait lorsque le taux de perte de précipités par coalescence est plus grand que le taux de germination (en valeur absolue).

Les paramètres du modèle ont été ajustés de la manière suivante :

- La fraction d'équilibre en soluté a été ajustée par une exponentielle  $C_{eq} = C_{eq}^0 \exp(-Q_c/kT)$  de façon à obtenir  $C_{eq}=0.01$  à  $160^\circ\text{C}$  et le solvus  $C_{eq}=0.054$  à  $400^\circ\text{C}$  (résultat de mesures de DSC).
- Le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhénius, et a été ajusté aux résultats expérimentaux. Les paramètres en résultant sont un facteur pré-exponentiel  $D_0=6.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , et une énergie d'activation  $E_d=1 \text{ eV}$ .
- L'énergie d'interface a été également ajustée aux résultats expérimentaux, dans la limite des valeurs acceptées dans la littérature. Nous avons pris  $\gamma = 0.280 \text{ J.m}^{-2}$ .

Finalement, le facteur de germination  $\Delta G_0$  a été ajusté aux résultats expérimentaux à chaque température. Cet ajustement reflète la réalité de l'évolution d'une germination très aisée à basse température des phases

cohérentes vers la germination difficile des phases incohérentes à plus haute température. Nous pouvons voir sur la Figure III.3 qu'avec cet ajustement une description tout à fait convenable des résultats expérimentaux est obtenue.

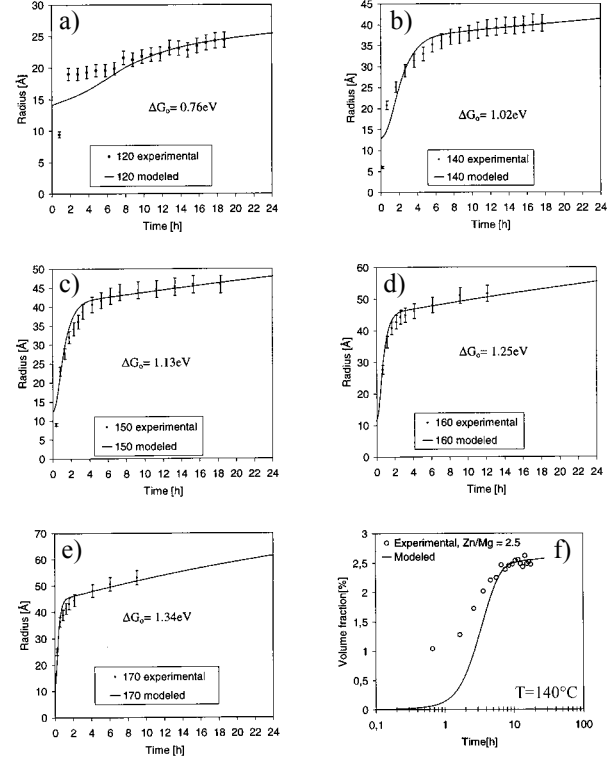


Figure III.3. Accord entre résultats expérimentaux et modèle pour l'évolution du rayon des précipités aux différentes températures (a) → (e) ; idem pour l'évolution de la fraction volumique à  $140^\circ\text{C}$  (f).

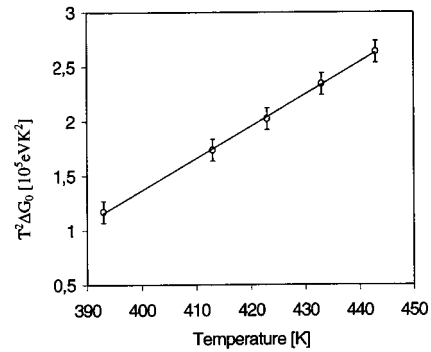


Figure III.4. Evolution du facteur de germination  $T^2 \cdot \Delta G_0$  calibré pour décrire les cinétiques de précipitation, en fonction de la température de revenu.

Pour comprendre l'évolution du facteur  $\Delta G_0$  en fonction de la température, on peut rappeler l'expression de ce facteur dans le cas de la germination homogène :

$$\Delta G_0 = \frac{16}{3} \pi \left( \frac{v_{at}}{kT} \right)^2 \gamma^3$$

Ainsi, dans le cas d'une germination hétérogène dans des conditions constantes sur la gamme de températures considérée (i.e. angle de mouillage constant), on pourrait s'attendre à ce que  $\Delta G_0$  varie comme  $T^{-2}$ . Nous pouvons voir sur la figure III.4 que  $T^2 \cdot \Delta G_0$  varie linéairement avec  $T$ . Nous pensons que la forme linéaire de cette relation est une coïncidence, cependant cette dépendance en température reflète l'évolution du mécanisme de germination des différentes phases aux différentes températures.

En conclusion, cette étude a montré qu'une modélisation très simple était capable de rendre compte d'un grand nombre de résultats complexes. Il est apparu que le détail de la séquence de précipitation était ici de moindre importance par rapport aux conditions de germination, qui déterminent la cinétique de précipitation. Bien sûr, ce type de modélisation atteint rapidement ses limites, et nous verrons par la suite les développements que nous avons réalisés pour décrire des cas plus compliqués de précipitation.

### III.3. Prise en compte des séquences de précipitation

*Collaboration Michel Perez - GEMPPM, INSA Lyon [A19]*

Une des évolutions nécessaires des modèles de précipitation est la prise en compte de la présence possible de plusieurs phases simultanément au cours du processus de précipitation. Un cas évident où cela peut se produire est celui d'alliages poly-constitués où l'on peut se trouver dans un domaine tri-phasé ou plus. Nous nous sommes plutôt intéressés au cas de la précipitation simultanée de phases métastables et stables. Le passage d'une phase métastable (qui apparaît plutôt à basse température) à une phase stable (qui apparaît plutôt à haute température) peut se faire selon plusieurs mécanismes :

- i- transformation in-situ des précipités métastables en la phase stable (par exemple par transformation martensitique comme dans les alliages Fe-Cu [OTH-1994]) ;
- ii- germination de la phase stable à l'interface phase métastable / matrice (par exemple, germination de la phase  $\eta'$  sur les zones GP dans le système AlZnMg [MUK-1994]) ;
- iii- germination indépendante des deux phases, qui n'interagissent donc que via la solution solide (par exemple précipitation de  $\epsilon$  et  $Fe_3C$  dans les aciers [BRA-1993]).

Comme première étape, nous avons traité le plus simple de ces trois cas (-iii-), pour décrire les cinétiques compétitives de précipitation de  $\epsilon$  ( $Fe_{2.4}C$ ) et  $Fe_3C$  dans la ferrite (comparaison faite avec les mesures de Abe [ABE-1984]). Pour cela, nous avons utilisé le modèle décrit ci-dessus (§III.2), pour les deux phases, comportant chacune leurs propres paramètres. Les deux phases interagissent donc par la solution solide, qui est le paramètre commun aux deux phénomènes de précipitation. Dans cette version du modèle, la coalescence n'a pas été incluse : en effet, il s'agissait ici de décrire des courbes TTT à 60% de fraction transformée, où la coalescence n'est pas un paramètre essentiel. D'autre part, aucun paramètre de germination indépendant n'a été considéré ici, l'ajustement des cinétiques de germination des deux phases se faisant par l'intermédiaire de l'énergie d'interface précipité / matrice. Les paramètres utilisés pour ce modèle sont les suivants (  $m$  correspond à la phase métastable  $\epsilon$  et  $s$  à la phase « stable »  $Fe_3C$  ) :

$$\gamma_m = 0.147 \text{ J.m}^{-2} ; \gamma_s = 0.174 \text{ J.m}^{-2}$$

(ajustées pour décrire les données de Abe)

$$D_{\text{carbone}} = D_0 \exp(-Q_D/KT)$$

avec  $D_0 = 6.2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_D = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(données de la littérature)

$$X_{C_{\text{eq}}}^m = X_{C_{\text{eq}}}^{m^{\circ}} \exp\left(-Q_p^m / kT\right)$$

$$X_{C_{\text{eq}}}^s = X_{C_{\text{eq}}}^{s^{\circ}} \exp\left(-Q_p^s / kT\right)$$

avec  $X_{C_{\text{eq}}}^{m^{\circ}} = 0.026$  ,  $X_{C_{\text{eq}}}^{s^{\circ}} = 0.01$

et  $Q_p^m = Q_p^s = 28.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(Données extraites de mesures de PTE effectuées à l'INSA de Lyon [MER-2003])

La Figure III.5 montre la cinétique de précipitation prédite à 200°C, température à laquelle la précipitation des deux phases apparaît simultanément. Au départ, les deux familles de précipités apparaissent à peu près à la même taille. Cependant, le courant de germination de la phase métastable est bien plus grand, et donc l'essentiel de la fraction transformée correspond à celle-ci. Au bout d'environ 10 minutes, alors que la précipitation de la phase  $\epsilon$  est presque terminée, la fraction de cémentite devient significative (la solubilité du carbone vis-à-vis de cette phase étant plus faible, elle peut continuer à croître alors que  $\epsilon$  a atteint l'équilibre). la concentration moyenne devient alors inférieure à la concentration à l'équilibre avec les précipités de  $\epsilon$ , ce qui se traduit par une brusque augmentation de son rayon critique. Suite à cela, la phase  $\epsilon$  est déstabilisée et se dissout très rapidement au profit de  $Fe_3C$ . L'équilibre final est enfin atteint.

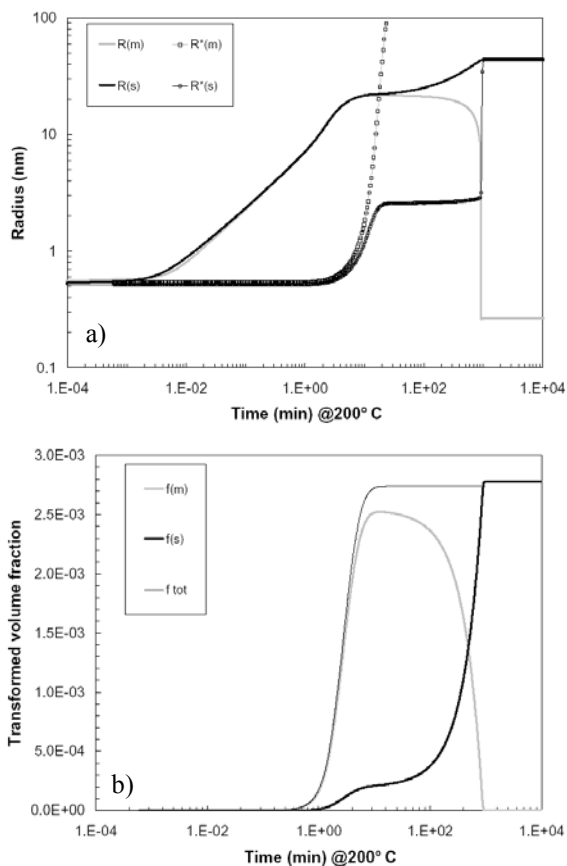


Figure III.5. Cinétiques de précipitation des phases  $\epsilon$  (notée  $m$ ) et  $Fe_3C$  (notée  $s$ ) à  $200^\circ C$ . (a) Evolution des rayons moyens et rayons critiques ; (b) Evolution des fractions transformées.

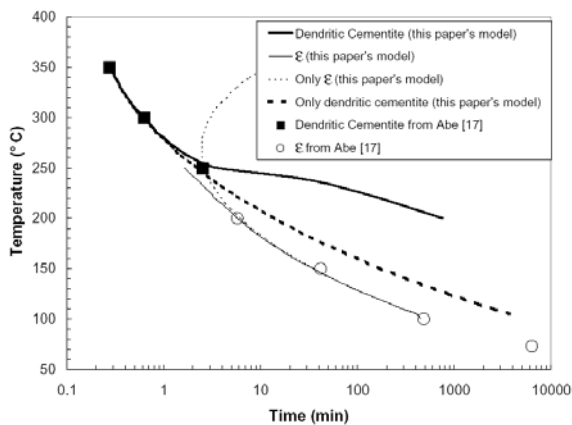


Figure III.6. Diagramme TTT (à 60% de fraction transformée) des deux phases  $\epsilon$  et  $Fe_3C$  prédit par le modèle, et comparaison avec les résultats expérimentaux de Abe [ABE-1984]

l'exploitation du modèle sur une large gamme de températures permet de tracer le diagramme TTT des deux phases précipitées (Figure III.6). Ce diagramme fait bien apparaître le domaine de primo-apparition des deux phases, conformément aux données de Abe, et de plus prédit la cinétique de déstabilisation de  $\epsilon$  par la

cémentite dans le domaine de température où celle-ci apparaît en premier ( $T < 250^\circ C$ ). Enfin, le modèle prédit la modification des cinétiques individuelles de précipitation de chacune des deux phases due à leur interaction.

### III.4. Mécanismes de précipitation dans le système Fe-Nb-C : influence des dislocations

L'étude de la précipitation sur structures de dislocations dans les alliages d'aluminium était le point central de mon sujet de thèse. J'ai été amené par la suite à m'intéresser à nouveau à ce problème dans le cas des aciers (précipitation des carbures de Nb, Ti dans la ferrite). Par rapport aux alliages d'aluminium, ce système a la particularité que la mise en solution ne peut être obtenue que dans l'austénite. Lors du refroidissement depuis la température de mise en solution, il s'avère que la vitesse critique de trempe nécessaire pour conserver le (Nb, C) en solution solide impose une transformation massive austénite  $\rightarrow$  ferrite. La structure granulaire résultante est alors très complexe, les grains font de l'ordre de  $3 \mu m$ , leur forme est mal définie et ils contiennent une grande quantité de dislocations. L'étude de la précipitation dans ce système doit donc tenir compte de la complexité de la microstructure initiale.

#### III.4.1. Etude en MET de la précipitation de (Nb, Ti)C dans un acier HSLA

Collaboration M ; Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, UBC, Vancouver, Canada [A13]

Cette première étude avait pour objectif de caractériser la précipitation de fins carbures dans la ferrite au cours du bobinage des aciers HSLA (High Strength Low Alloy), et la relation entre cette précipitation et le durcissement structural. Un des objectifs était notamment de comparer les cinétiques de précipitation lors du bobinage (refroidissement lent depuis la température de bobinage  $\sim 750^\circ C$  suivant le refroidissement rapide pendant la transformation de phase) et les cinétiques de précipitation dans des échantillons modèles où le laminage à chaud était simulé par des essais de torsion sur une machine Gleeble. Du fait de la très forte vitesse de refroidissement imposée lors de la transformation austénite-ferrite, le matériau comporte une grande densité de dislocations, et la précipitation a essentiellement lieu de manière hétérogène.

Grâce à une étude détaillée en MET, il a été possible d'aboutir aux conclusions suivantes :

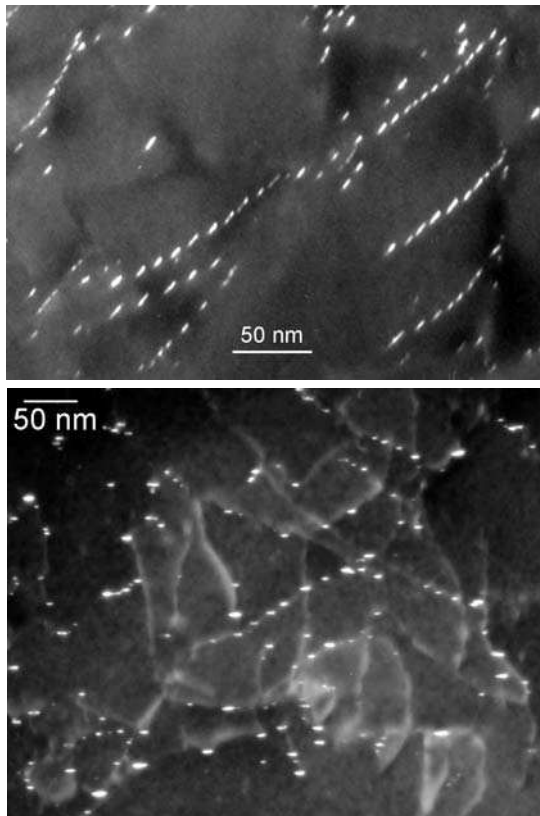


Figure III.7. Micrographies MET des états de précipitation de NbC dans la ferrite. a) matériau industriel bobiné ; b) matériau issu des essais de torsion, revenu 80h à 650°C.

- Les précipités formés à haute température sont riches en Titane, plus la température de formation des précipités est basse, plus ils sont riches en Nb. Les précipités fins dans la ferrite sont essentiellement des carbures de Nb.

- La précipitation dans la ferrite a lieu essentiellement sous forme d'aiguilles ou de plaquettes, germées sur les dislocations de trempe (Figure III.7). Ces précipités, très fins dans les premiers stades de précipitation, s'arrondissent ensuite pour devenir lenticulaires dans les stades avancés de coalescence.

- Les mécanismes de précipitation (lieu de germination, forme et taille des précipités) ainsi que le durcissement associé, sont très proches dans les matériaux ayant subi le cycle industriel (précipitation lors d'un refroidissement lent suivant une trempe industrielle) et dans les matériaux ayant subi le cycle modèle (précipitation en pallier isotherme suivant une trempe modèle) (Figures III.7(a) et (b)).

### III.4.2. Etude par diffusion centrale des neutrons de la précipitation dans le système ternaire Fe-Nb-C

Thèse F. Perrard, co-direction P. Donnadieu, collaboration IRSID (P. Maugis)

Dans une deuxième étude (en cours), nous nous intéressons à la précipitation des mêmes carbures de Nb

dans la ferrite, mais cette fois dans le système modèle ternaire Fe-Nb-C. Deux alliages A et C ont été synthétisés, contenant respectivement 50 et 100 ppm de carbone, et 400 et 800 ppm de niobium, afin de caractériser l'influence de la teneur en solutés sur la cinétique de précipitation.

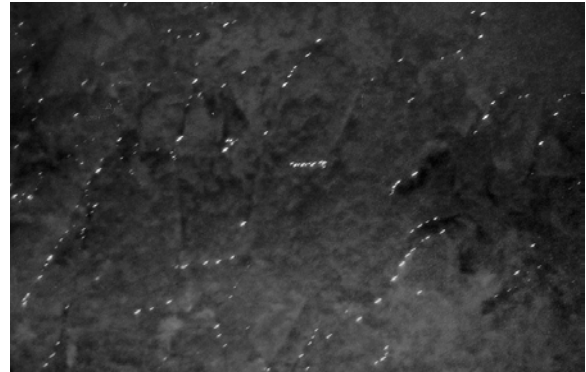


Figure III.8. Micrographie MET en champ sombre de précipités NbC après un revenu de X heures à 700°C, sur l'alliage C.

Ainsi que nous pouvons voir sur la Figure III.8, la précipitation dans cet alliage a lieu de manière tout à fait similaire à ce que nous avons pu observer dans le §III.4.1. Les précipités se forment majoritairement sur les dislocations, sous forme de fines plaquettes. Pour étudier cette précipitation de manière quantitative, nous avons utilisé la diffusion centrale des neutrons aux petits angles à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. La figure III.9 montre la cinétique de précipitation pour l'alliage C aux températures de 600, 700 et 800°C.

Par ailleurs, la figure III.10 montre l'influence de la teneur en solutés et d'une pré-déformation de 10% sur la cinétique de précipitation à 700°C.

Ces premières expériences ont eu un succès remarquable étant donné la très faible fraction volumique de précipités mesurée (entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$ ). Les conclusions les plus importantes que l'on peut en tirer sont les suivantes :

-i- Le nez de précipitation de NbC dans la ferrite se trouve environ à 800°C ;

-ii- la sursaturation de l'alliage a une très faible influence sur la cinétique de précipitation. En effet, même si bien sûr la fraction volumique finale est très différente dans les deux alliages étudiés, la cinétique globale de précipitation est presque identique.

-iii- Une prédéformation n'influence pratiquement pas la cinétique de précipitation à 700°C.

Le point -ii- ne peut pas a priori être expliqué simplement par un modèle de précipitation homogène ; ce sera le rôle de la modélisation de définir les ingrédients nécessaires à la description de ces résultats,

et notamment au niveau de la germination sur dislocations.

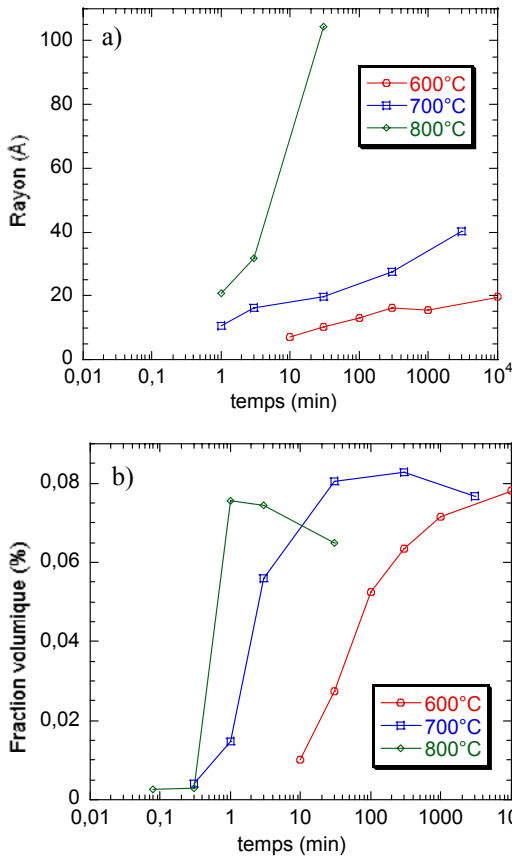


Figure III.9. Cinétiques de précipitation : (a) rayon et (b) fraction volumique, aux températures de 60, 700 et 800°C pour l'alliage C.

Quant au point -iii-, il peut paraître surprenant étant donné que les précipités apparaissent majoritairement sur les dislocations. Il s'explique cependant par la faible fraction volumique de précipités présente (et donc leur faible densité), associée à la relativement grande densité de dislocations de trempe présentes dans le matériau non pré-déformé : il semble donc que cet état présente déjà un nombre de sites de germination suffisant, ce qui explique qu'une pré-déformation n'apporte pas de changement significatif.

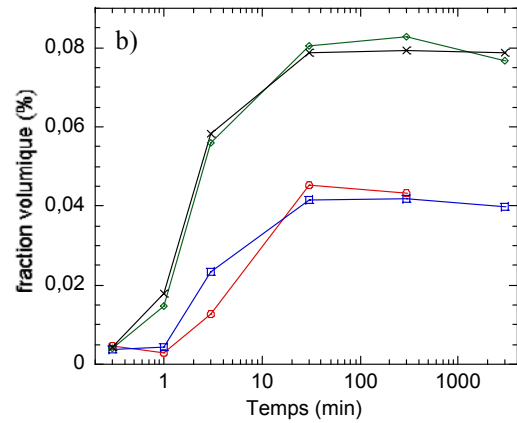
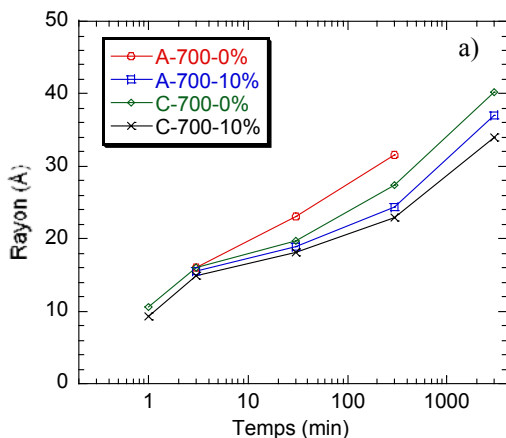


Figure III.10. Influence de la composition de l'alliage (nuances A et C) et de la pré-déformation sur les cinétiques de précipitation à 700°C : (a) rayon et (b) fraction volumique.

### III.5. Précipitation dynamique [A8,A16]

On appelle précipitation dynamique la précipitation ayant lieu lors d'une déformation plastique. Le mouvement des dislocations peut favoriser une augmentation très significative de la cinétique de précipitation pour plusieurs raisons :

- les dislocations sont des sites de germination préférentiels de la précipitation [LAR-1979], ainsi si elles balayent l'ensemble du matériau la germination peut être facilitée ;
- les dislocations sont des court-circuits de diffusion, ainsi quand elles se retrouvent en contact avec des précipités, la croissance de ceux-ci peut être accélérée [HOY-1991] ;
- il existe des interactions élastiques entre les dislocations et les solutés, ainsi lorsque les dislocations sont bloquées sur des obstacles (notion de temps d'attente), une ségrégation de soluté peut avoir lieu dans leur environnement, favorisant la précipitation (cas bien connu par exemple du vieillissement dynamique ou Dynamic Strain Ageing) [KUB-1990] ;
- tout simplement, le mouvement des dislocations implique un mouvement des atomes (comme une diffusion aléatoire). Ce mouvement des atomes, dans des cas favorables, peut favoriser un phénomène de précipitation.

Inversement, il est bien connu que la déformation plastique peut avoir un effet inverse sur une précipitation existante : en effet, le passage d'un grand nombre de dislocations à travers un précipité cisailable peut tout bonnement le couper en deux, et ce faisant le rendre sous-critique, l'amenant ensuite à se dissoudre. Ce type d'argument a été de nombreuses fois utilisé

pour expliquer la faible ductilité de matériaux au pic de durcissement [EST-1996].

Schématiquement, la précipitation dynamique est surtout associée aux déformations aux hautes températures de solutions solides sursaturées. L'application principale où ce type de précipitation est rencontré est le laminage à chaud (par ex. précipitation de NbC dans l'austénite). Bien que les mécanismes exacts soient mal connus, on sait que la déformation plastique accélère grandement dans ce cas la décomposition de la solution solide, et aboutit à la présence de précipités grossiers, peu durcissants, qui appauvrissent la solution solide, diminuant la contrainte d'écoulement.

D'autre part, la dissolution de précipités par déformation plastique est essentiellement associée à une déformation à basse température (ambiante généralement) de précipités cisailables (généralement un état proche d'un maximum de durcissement, T6 pour les alliages d'aluminium). Dans ce cas, la sursaturation est presque inexistante, la diffusion est lente, et le phénomène de cisaillement domine sur celui de précipitation.

Cependant, il existe un cas intermédiaire qui a été jusqu'ici peu étudié : la déformation à basse température d'une solution solide sursaturée. Une application pratique de cette situation est par exemple le détensionnement de tôles d'alliage d'aluminium à durcissement structural, trempées depuis la température de mise en solution. Dans certains cas (alliages contenant du Mg), il est bien connu que la diffusion des solutés en présence de déformation plastique est significative : elle se traduit par l'effet Portevin Le Châtelier. Nous nous sommes intéressés à la présence de précipitation dynamique dans cette situation, et de son influence sur les propriétés mécaniques.

Il s'agissait d'un alliage AlZnMgCu (AA7010), pour applications aéronautiques. Nous avons étudié la précipitation dynamique par mesure in-situ au cours de la déformation du signal de diffusion centrale des RX [A16]. Les expériences ont été effectuées sur la ligne D2AM de l'ESRF, garantissant des mesures précises en quelques secondes. Les échantillons de traction devaient avoir une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ , pour obtenir un bon signal de diffusion centrale.

La figure III.11 montre l'évolution de la fraction volumique précipitée mesurée lors d'un essai de traction, en fonction du temps, comparé à la même évolution en précipitation statique, c'est-à-dire sans déformation. Il apparaît clairement que la déformation accélère grandement la cinétique de précipitation. Ces

résultats sont la première mise en évidence directe de la précipitation dynamique à basse température.

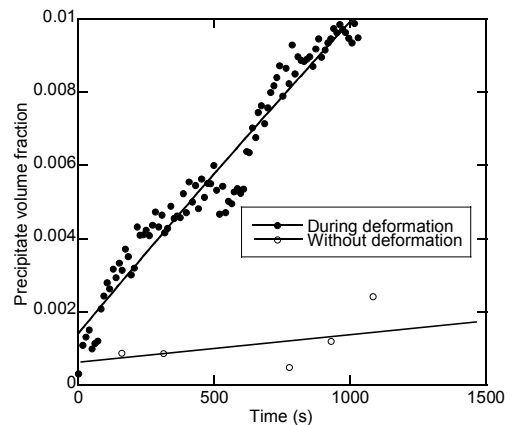


Figure III.11. Evolution de la fraction volumique précipitée à température ambiante, en précipitation statique et dynamique.

D'autre part, nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de déformation sur ce phénomène. La figure III.12 montre que cette influence est très importante : lorsqu'on multiplie par 20 la vitesse de déformation, la précipitation dynamique cesse pratiquement.

On peut d'ailleurs relier cette précipitation dynamique à l'évolution de l'écrouissage lors de la déformation : en effet, les précipités lors de la déformation plastique (d'un diamètre d'environ 0.8 à 1 nm) participent à la contrainte d'écoulement, et apportent donc un écrouissage supplémentaire. Ceci permet en partie d'expliquer le taux d'écrouissage anormalement élevé (supérieur d'un facteur 2 au taux d'écrouissage de stade II  $\mu/20$ ) rencontré dans ces matériaux (figure III.13). De plus, on retrouve bien une sensibilité négative à la vitesse de déformation du taux d'écrouissage, qui correspond à la même sensibilité en termes de cinétique de précipitation dynamique.

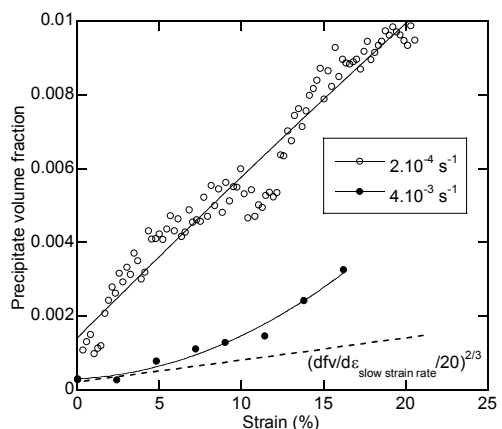


Figure III.12. Influence de la vitesse de déformation sur l'évolution de la fraction volumique précipitée au cours de l'essai de traction.

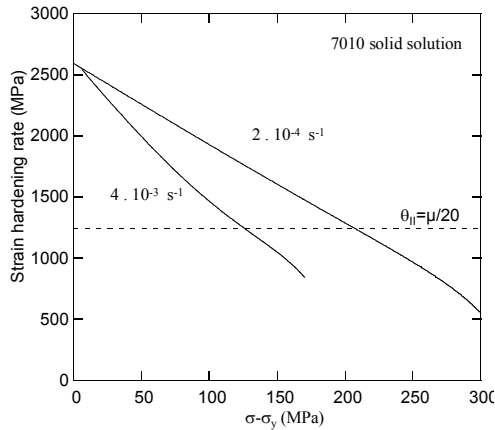


Figure III.13. Influence de la vitesse de déformation sur l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de l'incrément de contrainte en déformation plastique.

Cette dépendance en vitesse de déformation de la précipitation dynamique donne une indication précieuse vis-à-vis du mécanisme de précipitation dynamique : en effet, il est bien connu dans le théorie du vieillissement dynamique (DSA), que le temps d'attente d'une dislocation aux obstacles lors de la déformation plastique peut s'exprimer en fonction de la vitesse de déformation et du paramètre  $\Omega$  qui dépend des densités mobiles et immobiles de dislocations [KUB-1990] :

$$t_w = \frac{\Omega}{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \rho_m \rho_f^{-1/2} b$$

Si on se place aux temps d'attente courts, la quantité de soluté qui ségrège aux dislocations peut s'écrire selon la loi de Cottrell-Bilby, proportionnelle à  $t_w^{2/3}$ . Si on suppose de plus que la fraction précipitée sur les dislocations est proportionnelle à la quantité de soluté ségrégée, alors on peut estimer le taux de précipitation dynamique de la manière suivante :

$$\frac{df_v}{d\epsilon} = \frac{K \rho_m^{2/3} \rho_f^{1/6}}{\dot{\epsilon}^{2/3} b^{1/3}}$$

où  $K$  est une constante. Si, pour simplifier, on considère que l'influence de la vitesse de déformation sur les densités de dislocations est faible, alors on peut estimer que la cinétique de précipitation dynamique varie comme  $\dot{\epsilon}^{-2/3}$ . Ceci est en effet bien vérifié expérimentalement, comme on peut le voir sur la Figure III.12.

### III.6. Précipitation anisotherme

Thèse M. Nicolas, co-direction Y. Bréchet, collaboration Hydro Automotive Structures (S. Skjervold et O. Myhr)

Nous nous sommes intéressés à la précipitation anisotherme dans le cadre de l'étude des zones

affectées thermiquement en soudage d'alliages d'aluminium à durcissement structural. Ce type de précipitation anisotherme est essentiellement contrôlé par les phénomènes de dissolution / coalescence (par comparaison, la précipitation anisotherme rencontrée lors de recuits industriels multi-palliers est contrôlée par la compétition dissolution / germination).

L'étude que nous avons menée portait sur un alliage AlZnMg pour applications automobiles (7108.50). Nous avons étudié la réponse à une augmentation de température de trois microstructures initiales : zones GP (correspondant à un état T4 revenu à température ambiante), précipités métastables  $\eta'$  (correspondant à un revenu au pic T6) et précipités stables  $\eta$  (correspondant à un état sur-revenu T7). Grâce aux mesures in-situ de microstructures précipitées par diffusion des RX (SAXS, cf. chap. I), nous avons effectué deux types de traitements thermiques : recuits de réversion anisothermes, et rampes de température à vitesse constante. Deux phénomènes vont nous intéresser particulièrement ici : la compétition entre dissolution et coalescence d'une part, et d'autre part l'influence de la vitesse de montée en température sur les transformations de phase que peuvent subir les précipités.

#### III.6.1. Compétition réversion / coalescence

Considérons une distribution existante de précipités, de rayon  $R_{moy}$ . Cette distribution de précipités a été créée à une température de recuit  $T_o$ , de telle sorte qu'on ait atteint un régime de coalescence, où le rayon moyen soit à peu près égal au rayon critique :  $R_{moy} = R^*(T_o)$ . Lorsqu'on augmente brutalement la température à une température  $T$  bien supérieure à  $T_o$ , mais inférieure à la température de solvus de ces précipités ( $T_o < T < T_{eq}$ ), l'évolution de la famille de précipités va suivre les étapes suivantes, schématisées sur la figure III.14 :

- si l'on augmente instantanément la température et donc qu'à l'instant  $t=0$  la distribution de précipités n'est pratiquement pas modifiée, le rayon critique  $R^*(T)$  devient bien supérieur à  $R_{moy}$ , et tous les précipités sont sous-critiques. Tous les précipités sont donc en régime de dissolution, et la fraction volumique baisse rapidement.

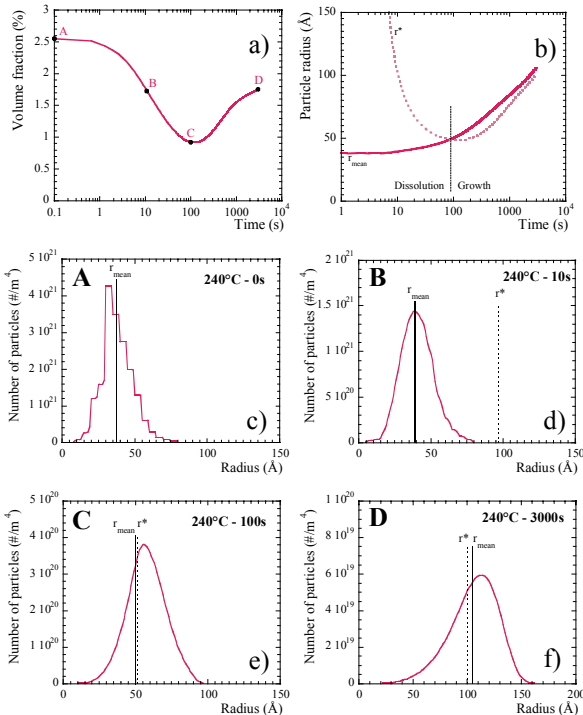


Figure III.14. (a) Evolution schématique de la fraction volumique lors d'un traitement de réversion isotherme à partir d'un état de précipitation initial ; (b) Evolution de la taille moyenne et du rayon critique lors de ce même traitement ; (c) à (e) Distributions en tailles des précipités à différentes étapes du traitement de réversion, repérées en (a).

- Les précipités en se dissolvant rejettent du soluté dans la matrice. Ce faisant, le rayon critique diminue à nouveau et se rapproche du rayon moyen. La vitesse de dissolution diminue progressivement, et lorsque le rayon critique entre à nouveau dans la distribution en taille des précipités, les plus gros d'entre eux deviennent à nouveau sur-critiques, et se mettent à croître. On arrive ainsi à un minimum de fraction volumique.
- Lorsque le rayon critique et le rayon moyen sont de nouveau proches, on est dans un régime de coalescence à la température T.

Expérimentalement, nous avons caractérisé ce type de comportement sur l'état initial T7, qui contient des précipités de la phase stable  $\eta$ , créés à la température de 170°C. Nous pouvons voir sur la figure III.15 les différentes étapes de la dissolution et de la coalescence des précipités en fonction de la température du traitement de réversion. Ce manière assez évidente, on peut remarquer que :

- le minimum de fraction volumique est d'autant plus bas que la température de réversion est élevée, ce qui s'explique aisément par le fait que plus la température est haute, plus l'augmentation du rayon critique est importante, et donc plus il

aura de mal à revenir dans la distribution en taille de précipités ;

- il existe une température critique au-delà de laquelle la réversion est totale ;
- la cinétique de coalescence suivant le minimum de réversion est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Un point assez surprenant qui ressort de ces expériences est que la taille moyenne des précipités ne varie pratiquement pas dans toute la phase de dissolution : elle reste pour ainsi dire constante jusqu'au minimum de fraction volumique pour augmenter ensuite rapidement dans le régime de coalescence. Ce point ne peut s'expliquer que très qualitativement sans avoir recours à la modélisation : en effet c'est typiquement un effet dynamique qui résulte de la disparition des plus petits précipités (qui se dissolvent très rapidement), remplacés par les précipités qui étaient plus gros (dont la dissolution est plus lente). Nous verrons plus loin que la modélisation permet une description quantitative de ce phénomène.

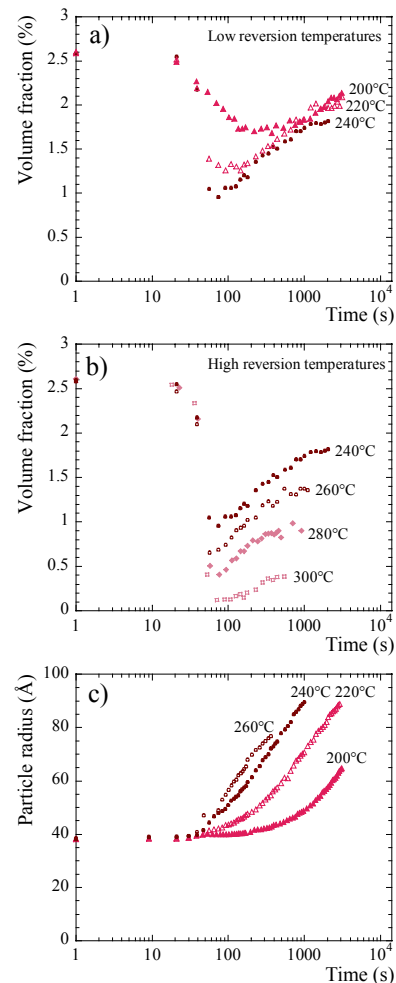


Figure III.15. (a) et (b) Evolution de la fraction volumique précipitée au cours des traitements de réversion anisothermes de 200°C à 300°C effectués sur l'état initial T7 ; (c) évolution du rayon des particules au cours des mêmes traitements.



Un autre point qui peut paraître surprenant a priori est la terminologie de coalescence appliquée à une fraction volumique qui varie fortement : en effet, dans les cas extrêmes de réversion le minimum de fraction volumique est pratiquement 0 ! Pour préciser un peu, nous appelons coalescence un régime de précipitation où le rayon moyen et le rayon critique coïncident. Dans ce cas, on a bien environ la moitié des précipités qui sont sous critiques, et qui se dissolvent donc, au bénéfice de la moitié des précipités sur-critiques. La différence avec la coalescence habituelle est que l'effet Gibbs Thomson, aux tailles de particules et températures considérées, est très important, et donc une augmentation de la taille moyenne des précipités est nécessairement accompagnée d'un appauvrissement de la solution solide et donc d'une augmentation de la fraction volumique. Il est frappant de constater que malgré l'étendue de la variation de fraction volumique la loi en  $t^{1/3}$  LSW est vérifiée dès les premiers instants de la coalescence (Figure III.16).

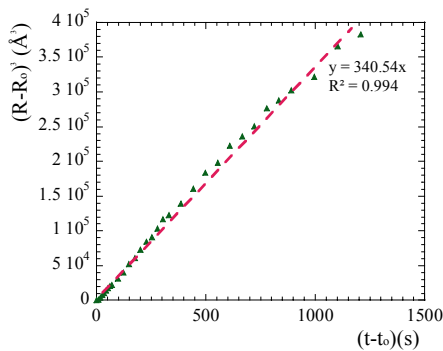


Figure III.16. Evolution du rayon des précipités en phase de coalescence rapide pour le traitement de réversion effectué à 220°C sur l'état initial T6. Le temps de référence  $t_0$  est pris à 100s, ce qui correspond au minimum de fraction volumique. La cinétique suit bien une loi en  $t^{1/3}$ .

Nous avons effectué le même type d'expériences sur l'état de départ T6, contenant des précipités  $\eta'$  métastables. On retrouve le même type de comportement que pour l'état initial T7. Il est intéressant de comparer les deux états initiaux pour une même température de réversion (Figure III.17). Il apparaît comme attendu que la réversion est plus prononcée dans l'état T6, les précipités étant moins stables au départ. Cependant, en phase de coalescence, les deux matériaux se comportent exactement de la même manière. Ceci laisse à penser que les précipités de l'état T6 ayant survécu à la réversion subissent une transformation de phase  $\eta' \rightarrow \eta$  avant de coalescer. Ce point sera traité en détail lors des essais en rampe de température.

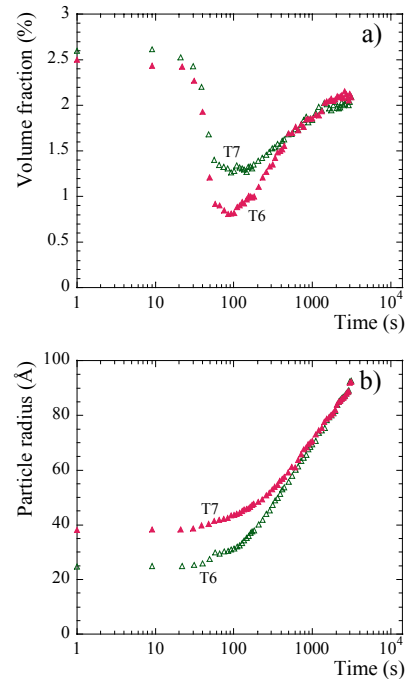


Figure III.17. Evolutions comparées des fractions volumiques (a) et tailles de précipités (b) au cours d'un traitement de réversion effectué sur les états initiaux T6 et T7.

### III.6.2. Effet de la vitesse de montée en température sur les transformations de phase

L'évolution d'une famille initiale de précipités soumis à une rampe de montée en température peut inclure, soit une dissolution simple, soit le passage par plusieurs types de précipités de stabilité croissante, avant dissolution totale. Nous allons voir que le paramètre essentiel contrôlant la compétition entre ces deux mécanismes est la vitesse de montée en température.

Considérons tout d'abord l'alliage contenant les précipités de phase stable  $\eta$  (Figure III.18). Lorsqu'on chauffe l'échantillon à une vitesse relativement importante (300°C/min), on observe une diminution « sigmoïde » de la fraction volumique précipitée, caractéristique d'un phénomène de dissolution simple (= pic de dissolution en DSC). Lorsqu'on diminue la vitesse de chauffage, la courbe se complique un peu, et on observe un ralentissement temporaire de la dissolution, aux alentours de 250°C, ce ralentissement étant d'autant plus marqué que la vitesse de montée est plus lente. Nous verrons l'explication de cet effet dynamique via la modélisation.

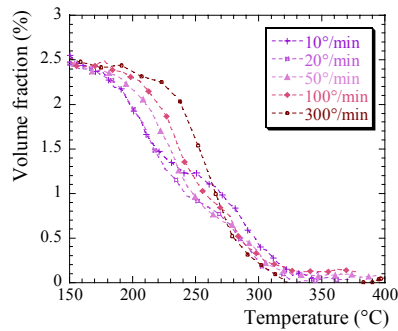


Figure III.18. Evolution de la fraction volumique précipitée en fonction de la température lors de rampes en température effectuées à différentes températures de chauffage, sur l'état initial T7.

Considérons maintenant l'état initial T6 (Figure III.19). A grande vitesse de chauffage, sa courbe de dissolution correspond à celle de l'état T7, bien qu'elle soit légèrement décalée vers les basses températures, ce qui reflète la différence de stabilité des deux états initiaux. Lorsqu'on abaisse la vitesse de chauffage, on voit apparaître une interruption temporaire de la réversion, et même une légère augmentation de la fraction volumique pour la plus faible vitesse (5°C/min). Cette interruption, qui a lieu vers 250°C, trouve son explication dans la transformation des précipités  $\eta'$  en précipités  $\eta$  : lorsque cette transformation survient, la stabilité moyenne des précipités est accrue et on a une interruption de leur dissolution. L'aspect cinétique de cette transformation de phase est clairement mis en évidence par le fait qu'elle disparaît lorsque la vitesse de montée en température augmente. Ainsi, bien que son mécanisme exact ne soit pas déterminé, on peut estimer que cette transformation nécessite au minimum le franchissement d'une barrière d'activation, et peut-être de la diffusion à courte distance.

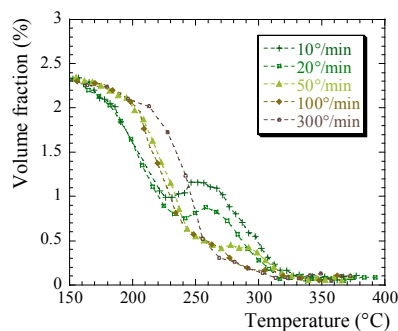


Figure III.19. Evolution de la fraction volumique précipitée en fonction de la température lors de rampes en température effectuées à différentes températures de chauffage, sur l'état initial T6.

Considérons finalement l'état initial T4 (Figure III.20). Cet état initial, constitué de zones GP, est beaucoup moins stable en température que les états T6 et T7. Ainsi, la dissolution totale de ces zones a lieu vers 150°C, et ceci quelle que soit la vitesse de montée en

température. La différence entre ces différentes vitesses réside dans le comportement à plus haute température : pour les basses vitesses de chauffage, on observe une précipitation de phase stable  $\eta$  (à partir de 220°C), qui se dissout elle-même à plus haute température, alors que pour les vitesses de chauffage plus élevées l'alliage reste en solution solide jusqu'à haute température. Là encore, l'aspect cinétique de la précipitation de la phase  $\eta$  à partir de la solution solide est mis en évidence.

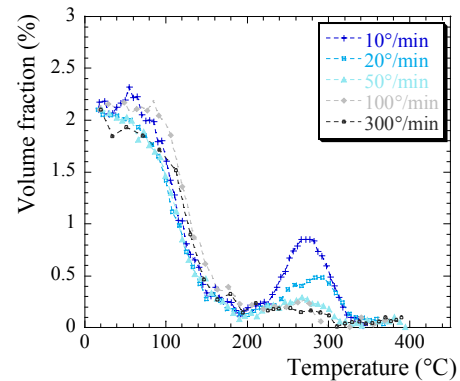


Figure III.20. Evolution de la fraction volumique précipitée en fonction de la température lors de rampes en température effectuées à différentes températures de chauffage, sur l'état initial T4.

Finalement, il est intéressant de comparer les trois états initiaux pour une vitesse de chauffage lente (qui favorise les transformations de phase) (Figure III.21). Lorsqu'on arrive à haute température, les précipités  $\eta'$  se sont transformés en phase stable  $\eta$ , et les zones GP dissoutes ont laissé la place à des précipités  $\eta$  également. Le comportement en dissolution finale des trois états initiaux est donc absolument identique, reflétant l'évolution de la fraction d'équilibre en fonction de la température, donnée par le diagramme de phases.

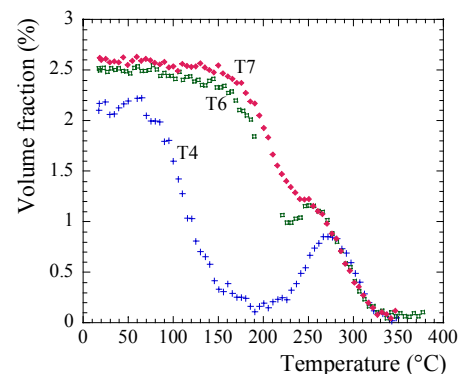


Figure III.21. Comparaison du comportement en rampe de montée en température à 10K/min pour les états initiaux T4, T6 et T7.

### III.6.3. Modélisation de la précipitation anisotherme dans un alliage ternaire

Pour modéliser l'évolution d'une distribution de précipités initiale soumise à une augmentation de température, nous avons utilisé un modèle dit « par classes » de type du modèle numérique originalement développé par Wagner et Kampmann [WAG-1991]. Ce type de modèle décompose la famille de précipités en classes de tailles, et traite les cinétiques d'évolution de chaque classe en rapport avec la valeur instantanée de la solution solide, via une simple loi de croissance / dissolution de Zener :

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i(r)}{C_p - C_i(r)} \frac{D}{r}$$

Les concentrations considérées sont les concentrations de l'espèce ayant le coefficient de diffusion le plus lent. Dans notre cas il s'agit du magnésium. Nous avons considéré que le précipité était stœchiométrique avec la composition  $MgZn_2$ .

Ce type de modèle prenant en compte les distributions en taille de précipités et leur évolution par rapport au rayon critique, il peut être appliqué à tout chemin anisotherme. Dans notre cas, nous n'avons pas inclus la germination, qui n'était pas présente dans les expériences que nous avons effectués (sauf certaines rampes en température).

L'équilibre de la réaction de précipitation est simplement décrit par un produit de solubilité :

$$\ln K = \ln((C_{Zn}^0)^2 C_{Mg}^0) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$C_{Zn}^0$  et  $C_{Mg}^0$  étant les concentrations à l'équilibre, respectivement en zinc et magnésium.

L'effet Gibbs-Thomson dans un tel alliage ternaire s'écrit via le produit de solubilité, qui donne donc une ligne de solvus à chaque instant, correspondant à la valeur du rayon moyen :

$$K(r) = K_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)$$

Le dernier point épineux concerne la définition des concentrations en solutés de l'interface précipité-matrice. En faisant l'hypothèse d'un équilibre local à l'interface (réaction limitée par la diffusion), on peut établir que ces concentrations sont reliées par la ligne de solvus instantanée définie ci-dessus. Cependant, l'emplacement sur cette ligne n'est pas déterminé a priori. Pour déterminer cette conode opératoire nous avons pris en compte l'égalité des flux des deux espèces à l'interface (modulo la concentration  $MgZn_2$

du précipité), résultant du fait que ceux-ci restent stœchiométriques :

$$D_{Zn}(C_{i,Zn}(r) - \bar{C}_{Zn}) = 2D_{Mg}(C_{i,Mg}(r) - \bar{C}_{Mg})$$

Cette égalité des flux se traduit dans le diagramme de phases par une droite de pente  $D_{Zn}/2D_{Mg}$ , et lève l'indétermination sur les concentrations à l'interface (Figure III.22).

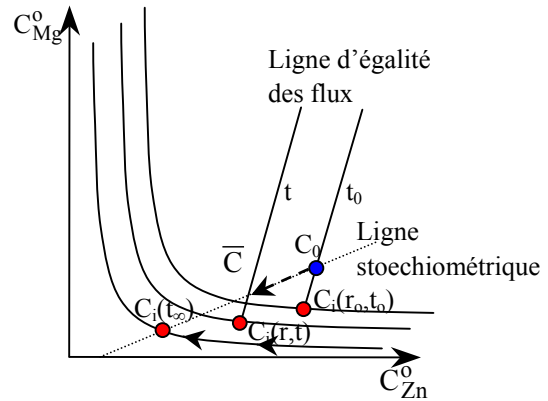


Figure III.22. Représentation dans le diagramme de phase ternaire  $AlZnMg$  du produit de solubilité, de son évolution en fonction de l'effet Gibbs Thomson, et de l'évolution de la concentration à l'interface précipité-matrice au cours du traitement de précipitation (ici, au cours de la croissance des précipités).

L'évolution des différentes familles de tailles de précipités se fait ensuite par intégration numérique.

Le modèle a été calibré sur les expériences de réversion isothermes. Les paramètres sont : les deux paramètres  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  du produit de solubilité, les deux paramètres (énergie d'activation et coefficient pré-exponentiel) des coefficients de diffusion des deux espèces, et enfin l'énergie d'interface. Voici les paramètres qui ont été utilisés pour décrire les résultats expérimentaux :

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 75 \text{ kJ/mol} ; \Delta S^0 = 21.4 \text{ J/mol/K} \\ D_{o,Mg} &= 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1} ; D_{o,Zn} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \\ Q_{D,Mg} &= 88.3 \text{ kJ/mol} ; Q_{D,Zn} = 88.3 \text{ kJ/mol} \\ \gamma &= 0.65 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Ces paramètres ont des valeurs très raisonnables, sauf l'énergie d'interface, qui a une valeur un peu élevée. Ceci est probablement dû au fait que nous avons considéré des précipités de concentration d'équilibre  $MgZn_2$ , alors que dans la réalité le rapport  $Zn/Mg$  est plus proche de 1.

Avec ce jeu de paramètres, on aboutit à une description excellente des résultats expérimentaux, à la fois en termes de fraction volumique ou de rayon, comme on peut le voir sur la figure III.23.

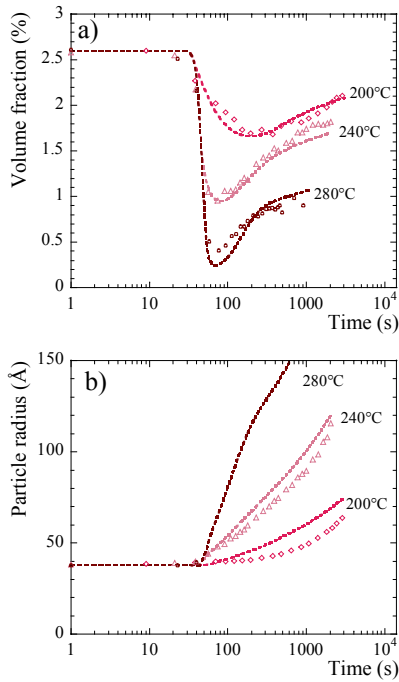


Figure III.23. Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation pour les traitements de réversion effectués sur l'état initial T7 aux différentes températures, en fraction volumique (a) et en rayon (b). Les températures intermédiaires, non représentées ici, donnent des résultats similaires.

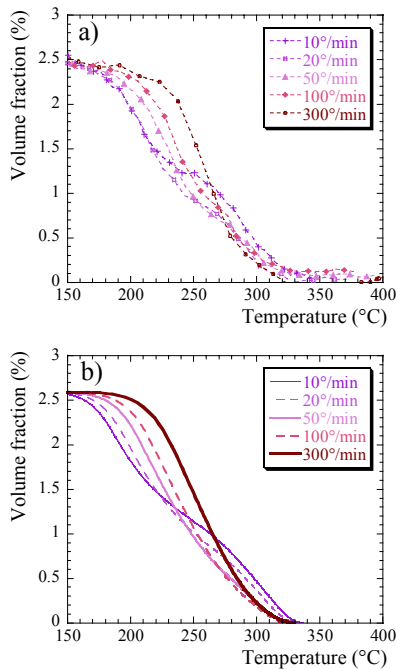


Figure III.24. Comparaison entre résultats expérimentaux (a) et modélisation (b) pour les traitements de rampes en température effectués sur l'état initial T7, en fonction de la vitesse de montée en température.

Le modèle ayant été calibré sur les expériences de réversion isothermes, nous l'avons directement appliqué aux expériences de chauffage continu. Nous pouvons voir sur la Figure III.24 que l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution des

précipités  $\eta$  est très précisément décrite par le modèle, et ce y compris le ralentissement de la dissolution vers 250°C pour les vitesses de montée lentes.

Ce ralentissement de la cinétique de dissolution est un phénomène dynamique de compétition entre dissolution et coalescence des précipités. Pour s'en convaincre, il suffit de représenter pour deux vitesses de chauffage très différentes (10 et 100°C/min) l'évolution du rayon moyen et du rayon critique prédits par le modèle (figure III.25). Du fait de la double dépendance du rayon critique, fonction de la température et de la teneur en solution solide, lorsque la vitesse de chauffage est relativement lente la dissolution à température constante est plus importante. En conséquence, le rayon critique est moins élevé, et la croissance de la taille moyenne des particules lui permet même de revenir au niveau du rayon moyen entre 200 et 250°C. Le système est alors en régime de coalescence, et la dissolution s'interrompt, pour reprendre bien sûr à plus haute température. Ceci résulte en le pallier qui est observé expérimentalement.

Lorsque l'on chauffe rapidement, par contre, la dissolution est initialement retardée. Le rayon critique augmente donc rapidement avec la température, et atteint des valeurs très élevées. Lorsque la dissolution a lieu, le rayon critique diminue enfin, mais la température est trop élevée pour qu'il puisse revenir au niveau du rayon moyen, et la dissolution se poursuit sans pallier intermédiaire.

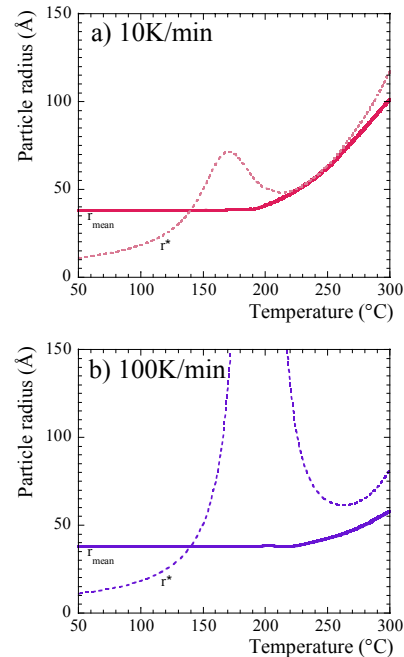


Figure III.25. Evolutions comparées du rayon moyen et du rayon critique prédites par le modèle, lors des rampes en températures effectuées sur l'état initial T7 à 10K/min (a) et 100K/min (b).

Enfin, nous avons appliqué le modèle à un type de traitement thermique anisotherme un peu particulier : le cycle thermique subi par la zone affectée thermiquement en soudage MIG.

Le soudage de tôles initialement dans les états T4, T6 et T7 a été effectué de manière instrumentée, la température étant mesurée en trois différents points de la zone affectée thermiquement. L'application d'un modèle par éléments finis, calibré sur les mesures de ces trois thermocouples, nous informe sur le cycle thermique subi en chaque point de la ZAT par le matériau. Trois de ces cycles thermiques sont représentés sur la Figure III.26.

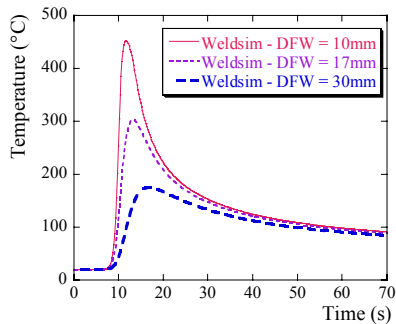


Figure III.26. Cycles thermiques subis par différents points de la Zone Affectée Thermiquement dont la distance par rapport à la soudure est repérée par DFW. Profils thermiques prédits par le logiciel Weldsim, calculs calibrés sur des mesures de thermocouples.

On peut voir que la température de pic subie par le matériau varie très fortement en fonction de l'emplacement dans la ZAT. Nous avons mesuré l'effet d'un tel cycle thermique sur les précipités présents dans l'état initial, en effectuant des mesures de diffusion centrale des RX tout au long de la ZAT. On peut voir le résultat d'un tel profil sur la Figure III.27.

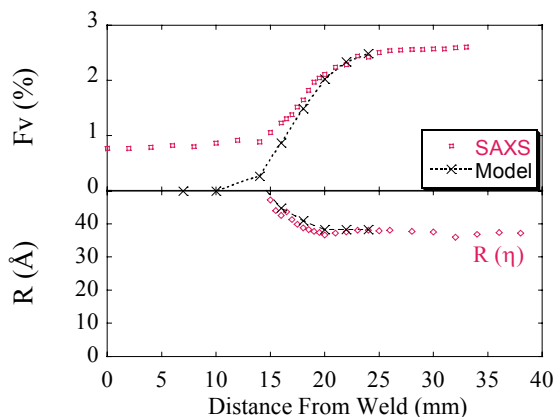


Figure III.27. Profils mesurés et prédits par le modèle des fractions volumiques et tailles de précipités le long de la zone affectée thermiquement de la soudure effectuée sur l'état initial T7.

La ZAT peut être divisée en trois zones. Loin de la soudure, les précipités ne sont pas affectés par le cycle

thermique. Cela se produit lorsque la température de pic ne dépasse pas environ 170°C. Plus proche de la soudure, on observe une dissolution des précipités, tout d'abord à taille constante, puis vers la fin de la dissolution avec une taille croissante. Enfin, dans les 15mm les plus proches de la soudure, les précipités initiaux ont tous été dissous, et la fraction volumique non nulle reflète la présence de zones GP germées lors du refroidissement lent subi par la tôle après le soudage.

Nous pouvons voir que le modèle, calibré sur les traitements de réversion isothermes, décrit parfaitement l'évolution du rayon et de la fraction volumique des précipités le long de la ZAT (bien sûr, il n'est pas capable de décrire la fraction volumique correspondant aux zones GP). Un aspect intéressant du modèle est de comprendre comment la microstructure finale est obtenue pendant le cycle de soudage. On peut voir dans la figure III.28 l'évolution prédite de la microstructure lors du cycle en deux points de la ZAT, correspondant respectivement à la zone de coalescence et à la zone de dissolution à taille constante.

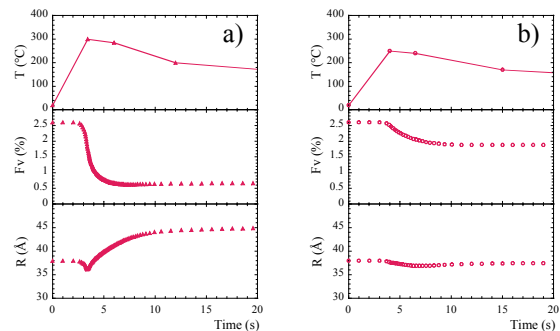


Figure III.28. Evolution prédite par le modèle de la microstructure précipitée pendant le cycle de soudage, en deux points de la ZAT : (a) 14 mm, zone de coalescence, et (b) 18 mm, zone de dissolution à rayon constant.

Il apparaît que l'essentiel de la dissolution intervient dans un intervalle de température très proche de la température de pic. Par contre, la croissance des précipités, lorsqu'elle intervient, met beaucoup plus longtemps, et continue jusqu'à ce que la température devienne trop basse, vers 200°C environ. Ceci correspond aux résultats des expériences de réversion isothermes : la dissolution est un phénomène extrêmement rapide, qui se produit à rayon constant, par contre la coalescence est beaucoup plus lente, et nécessite donc un temps important à haute température.

L'applicabilité de ce type de modèle à des situations aussi complexes que les cycles de soudage montre sa versatilité. Dans le cadre du soudage, on peut se servir de ce modèle de précipitation, couplé avec un modèle thermique aux éléments finis, comme outil

d'optimisation des paramètres de soudage, en vue d'obtenir une microstructure « idéale », limitant au maximum la présence de précipités grossiers par exemple.

### III.6.4. Précipitation au cours du cycle de soudage et de traitements thermiques post-soudages

Nous allons dans cette partie nous intéresser plus spécifiquement à l'étude du couple état de départ / traitement thermique post-soudage sur la microstructure et (dans une moindre mesure) les propriétés mécaniques des ZAT.

#### - Microstructure après soudage

Nous avons mesuré par SAXS les profils de microstructure de précipitation le long des ZAT pour les deux états initiaux T4 et T7 (contenant respectivement en majorité des zones GP et  $\eta$ ). On peut voir sur la figure III.29 que l'état initial a une grande influence sur la le profil de microstructure. Tout d'abord, la stabilité des précipités joue bien évidemment sur l'étendue de la ZAT : les zones GP commencent à se dissoudre dès que la température de pic dépasse 80°C, alors que les précipités  $\eta$  sont stables jusqu'à une température de 180°C environ. Cependant, ceci n'est pas le point le plus important : en effet, quel que soit l'état de départ, la ZAT comporte une zone totalement révertie, et l'emplacement exact de la zone de transition a moins d'importance que la microstructure qu'on y trouve. Là encore l'état de départ joue un rôle important. Alors que pour l'état T7 (contenant déjà des phases stables) la zone de transition voit le rayon moyen augmenter, c'est le contraire pour l'état T4, où aucune coalescence n'est observée. Au contraire, les précipités y sont plus petits que dans l'état de départ.

On peut expliquer cette différence de comportement à la lumière des résultats présentés dans les paragraphes précédents : en effet, les zones GP ne peuvent coalescer à grande taille en raison de leur nature cohérente et des effets élastiques associés, il faudrait donc qu'ils se transforment en phase plus stable pour pouvoir grossir notablement. Nous avons vu qu'une telle transformation n'était possible que si suffisamment de temps à haute température est alloué, ce qui n'est pas le cas lors du cycle de soudage.

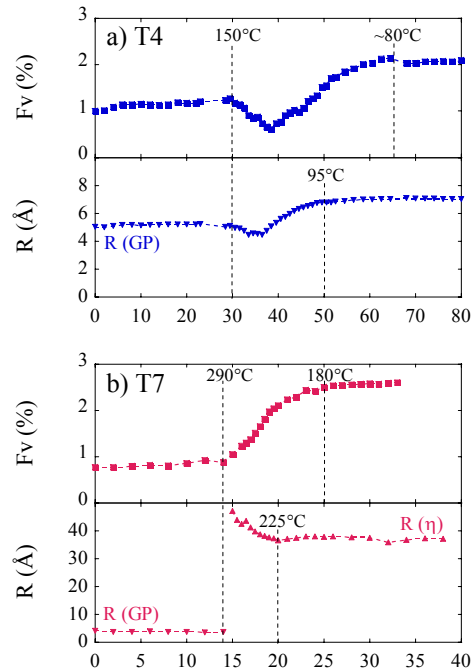


Figure III.29. Profils microstructuraux après soudage des états initiaux (a) T4 et (b) T7. Les températures indiquées correspondent aux températures de pic lors du cycle thermique de soudage.

#### - Microstructure après maturation à température ambiante

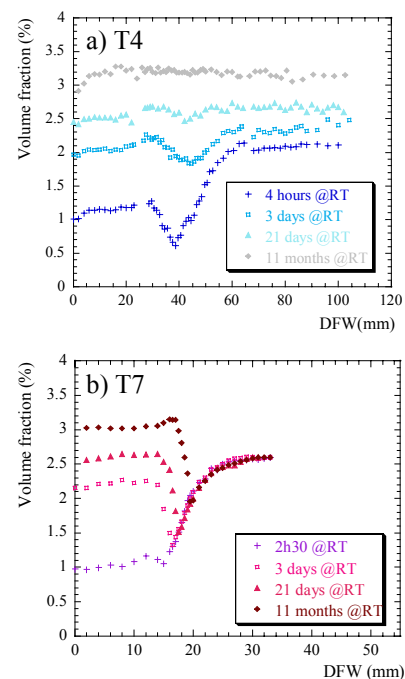


Figure III.30. Profils de fraction volumique précipitée après soudage et différents temps à température ambiante des états initiaux (a) T4 et (b) T7.

La microstructure résultant du soudage n'est pas stable à température ambiante : en effet, la zone où une réversion importante des précipités a lieu lors du soudage connaît une sursaturation importante, même si de zones GP ont précipité à la fin du refroidissement de

la tôle. On peut voir sur la Figure III.30 l'évolution de la microstructure précipitée au cours de la maturation à température ambiante, pour les deux états de départ avant soudage T4 et T7.

Dans la zone totalement révertie, on observe une précipitation importante de zones GP. De plus, cette précipitation est indépendante de l'état de départ (T4 ou T7), ce qui prouve que les précipités sont bien tous dissous, et indépendante de la position dans la ZAT (dans la limite de la zone révertie), et donc de la température de pic. Ceci montre que le cycle de soudage est trop rapide pour atteindre la concentration d'équilibre en lacunes à la température de pic, puisque celle-ci influence notablement la cinétique de précipitation des zones GP.

Ici encore, on peut voir que l'état de départ a une influence importante sur la microstructure finale. Dans le cas de l'état initial T4, la précipitation à température ambiante « gomme » l'effet du soudage, et on finit par obtenir une microstructure homogène dans la ZAT. Ceci reflète le fait, d'une part qu'il n'existe pas de zone coalescée dans la ZAT, et d'autre part que les précipités formés à température ambiante sont les mêmes que ceux de l'état de départ. Par contre, pour l'état initial T7, on observe que la cinétique de formation des zones GP décroît très rapidement au fur et à mesure que la quantité de solution solide libérée par le cycle de soudage diminue, pour devenir nulle dès que la fraction de précipités  $\eta$  ayant survécu dépasse 2%.

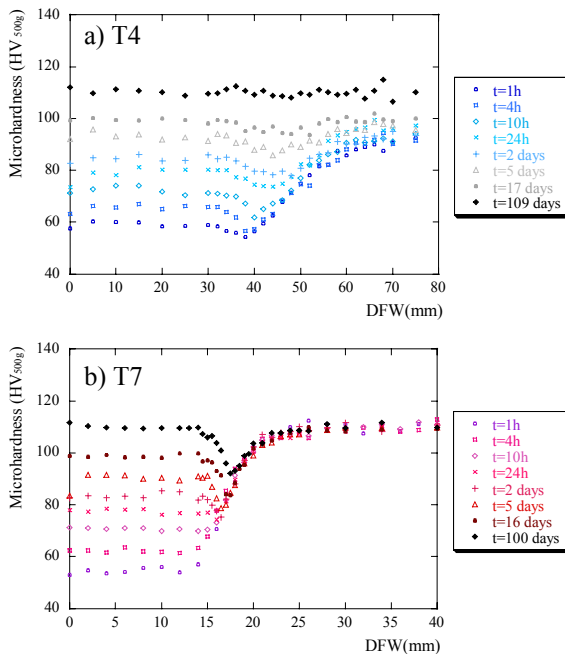


Figure III.31. Profils de microdureté après soudage et différents temps à température ambiante des états initiaux (a) T4 et (b) T7.

Ces paramètres microstructuraux se retrouvent sur les propriétés mécaniques de la ZAT. On peut voir sur la Figure III.31 les profils de dureté pour différents temps à température ambiante suivant le soudage. Pour l'état initial T4, on obtient une dureté uniforme après quelques jours de maturation, alors que la ZAT de l'état initial T7 présente un creux de dureté permanent. Il est intéressant de constater que ce creux correspond, non pas à la zone de coalescence, mais à la zone de moindre réversion, où la quantité de soluté libérée par la réversion des précipités  $\eta$  est trop faible pour permettre la précipitation des zones GP.

### - Microstructure après traitement thermique post-soudage

Enfin, nous nous sommes intéressés à la possibilité de modifier la microstructure suivant le soudage par des traitements thermiques ultérieurs de type T6 (maturation 3 jours à température ambiante, puis traitement thermique de 6h à 100°C suivi par 15h à 140°C).

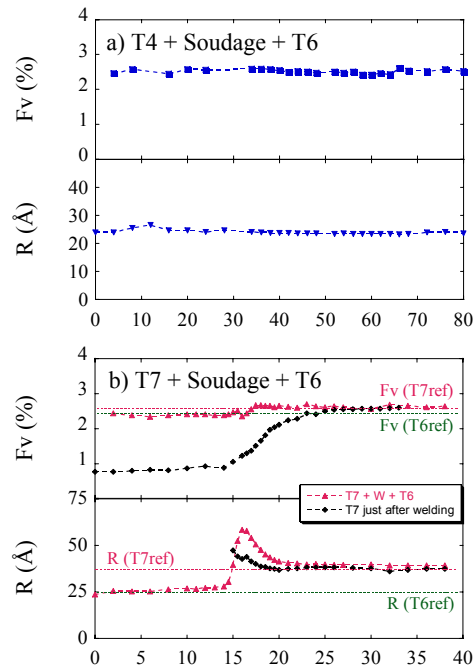


Figure III.32. Profils de microstructure précipitée après soudage et traitement thermique post-soudage T6 effectué sur les états initiaux (a) T4 et (b) T7.

En conséquence logique des différences microstructurales après soudage, les deux états initiaux réagissent de manière très différente au traitement thermique post-soudage (Figure III.32). L'état initial T4, qui après trois jours de maturation présente une microstructure de zones GP pratiquement homogène dans toute la ZAT, présente après un traitement T6 post-soudage une microstructure rigoureusement identique à celle d'un état T6. Ainsi, l'histoire du cycle

thermique de soudage est dans ce cas totalement oubliée.

L'état T7 réagit bien sûr différemment. Le matériau non affecté, loin de la soudure, conserve sa microstructure d'état T7 (peu affectée par le traitement T6) ; le matériau totalement réverti atteint la microstructure typique de l'état T6 ; quant à la zone de transition, qui contenait une faible sursaturation et des précipités existants légèrement coalescés, elle voit la taille de ces précipités continuer à croître : la solution solide libérée par la réversion des précipités est trop faible pour permettre une nouvelle germination, et est donc absorbée par les précipités existants.

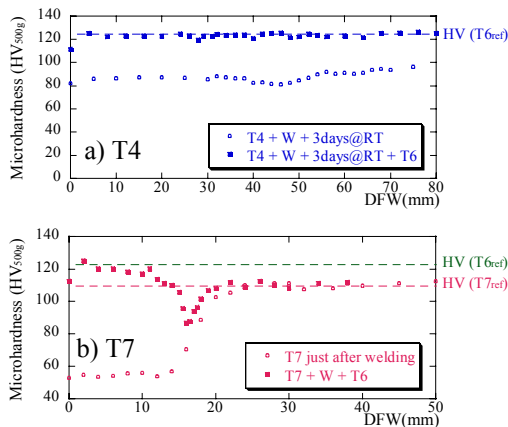


Figure III.33. Profils de microdureté après soudage et traitement thermique post-soudage T6 effectué sur les états initiaux (a) T4 et (b) T7.

On peut voir sur la figure III.33 les profils de dureté résultant des microstructures que nous avons présentées. Logiquement, l'état initial T4 traité T6 post-soudage présente une dureté homogène, reflet de l'homogénéité de la microstructure de précipitation. L'état T7 présente un creux de dureté assez marqué au niveau de la zone de transition, correspondant à la présence de précipités de grande taille ( $R > 5\text{nm}$ ).

En conclusion de cette étude, nous avons montré qu'il est possible, par une étude quantitative de la microstructure des ZAT, de comprendre la séquence complexe d'évènements intervenant lors du cycle de soudage et des traitements thermiques ultérieurs, et d'optimiser le couple état initial / traitement post-soudage en vue d'une minimisation de l'abatement de propriétés dans la ZAT. L'étape suivante sera d'utiliser les outils de modélisation présentés dans le §III.6.3 pour inclure dans cette optimisation l'influence de la composition de l'alliage et des paramètres de soudage.

### III.7. Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai montré comment nous sommes passés de problèmes de cinétiques de précipitation relativement simples (cinétiques de précipitation isothermes au revenu dans les alliages d'aluminium), progressivement à des problèmes plus compliqués : cinétiques anisothermes rapides, précipitation dynamique, précipitation dans les aciers. Les conclusions qui me semblent s'imposer à partir de cet ensemble sont les suivantes :

- Dans la description des cinétiques de précipitation, la caractérisation et la modélisation gagnent à être menées de front. Ainsi, par exemple, il nous a été possible de nous rendre compte de la richesse des traitements de réversion pour caler un modèle de précipitation. De tels résultats expérimentaux existaient déjà dans une certaine mesure dans la littérature [GUE-1981], mais n'avaient jamais été utilisés par les modèles existants.

- Il me semble qu'au niveau de la prédiction des cinétiques globales de précipitation la balle est dans le camp des expérimentateurs. En effet, les modèles existants sont relativement fiables, versatiles, et peuvent d'ores et déjà être appliqués dans des cas complexes. En parallèle, il n'existe que très peu de résultats expérimentaux quantitatifs détaillant une cinétique complète de précipitation, et beaucoup de travail reste à faire, y compris dans nombre de systèmes d'intérêt industriel. Par contre, la modélisation à un grand champ d'action à couvrir pour ce qui est de la prédiction de la germination : en effet, ce phénomène est vraiment le parent pauvre de la précipitation, où l'on a toujours recours à des paramètres ajustables pour suppléer à des lois classiques qui ne marchent jamais... Dans ce domaine les récentes avancées des simulations de Monte Carlo et de dynamique d'amas laissent présager un prochain aboutissement !





# Chapitre IV. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques

## IV.1. Contexte actuel

### IV.1.1. Limite d'élasticité

La première application de la précipitation dans les matériaux de structure est l'augmentation de la limite d'élasticité. Bien sûr il existe des cas où la précipitation est utilisée à d'autres desseins, par exemple la précipitation de NbC dans l'austénite pour le contrôle de la taille de grains lors du laminage à chaud, ou bien le piégeage d'éléments interstitiels qui permet d'augmenter la formabilité d'un acier, ou bien encore précipiter pour favoriser le mécanisme de recristallisation PSN (Particle Stimulated Simulation) pour contrôler la texture d'un matériau. Mais ces applications sont relativement mineures vis-à-vis de l'augmentation de la limite d'élasticité. Pour maîtriser cette dernière, si l'on suppose connue la microstructure précipitée (nature, taille, fraction volumique), il est nécessaire de disposer de modèles reliant les paramètres morphologiques à la limite d'élasticité. Ces modèles doivent prendre en compte la complexité de la microstructure :

- Différents mécanismes d'interaction dislocations-précipités peuvent intervenir : cisaillement (durcissement par effet élastique, par effet de module, par effet de paroi d'antiphase, ...), contournement par mécanisme d'Orowan ;
- la distribution à la fois spatiale (zones dénudées en précipités) et en taille des précipités ;
- la présence d'autres obstacles aux dislocations (dislocations, joints de grains, solutés, autres familles de précipités), et la définition de lois de mélange adéquates.

Concernant le premier point, les mécanismes élémentaires ont été étudiés en détail depuis les années 1970, à la fois au niveau théorique et par des outils de simulation, aboutissant à de nombreuses lois individuelles pour chaque mécanisme [GER-1979, ARD-1985]. Schématiquement, le mécanisme d'Orowan se décrit de manière simple par une loi  $\Delta\sigma_y \propto M \mu b f_v^{1/2}/R$ , dont le facteur multiplicatif a été ajusté sur les résultats de simulation. Des lois corrigées ont été développées pour tenir compte d'une fraction volumique finie. Le mécanisme de cisaillement est beaucoup plus complexe à décrire, et chaque mécanisme fait l'objet d'une loi propre. Dans de rares cas, un mécanisme dominant peut être invoqué pour décrire le durcissement de l'alliage (Fe-Cu, modèle de

durcissement par effet de module), mais généralement le durcissement global résulte d'une combinaison de plusieurs effets [GUY-1996], et dès lors on considère faute de mieux une description simple en  $\Delta\sigma_y \propto M \mu (R.fv/b)^{1/2}$ . Le facteur de proportionnalité est alors représentatif de la force d'obstacle que le précipité oppose à son cisaillement.

Concernant la relation entre les différents mécanismes de durcissement et l'évolution générale de la limite d'élasticité, je voudrais dissiper une certaine confusion: on confond souvent pic de durcissement avec transition cisaillement / contournement, et transition cisaillement / contournement avec transition précipités cohérents / incohérents.

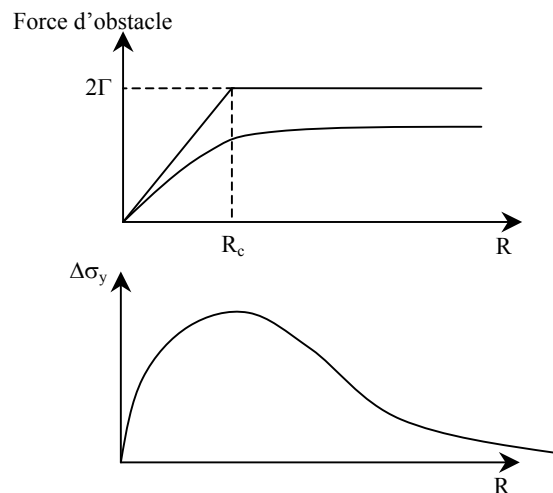


Figure IV.1. Evolution de la force d'obstacle que les précipités opposent au passage des dislocations en fonction de leur taille, et durcissement associé. Deux situations sont décrites, correspondant dans un cas à une transition cisaillement / contournement, et dans l'autre cas à des précipités restant cisillables y compris au-delà du pic de durcissement.

Tout d'abord, il faut rappeler que le mécanisme d'Orowan est actif lorsque la force d'obstacle des précipités est environ égale à deux fois la tension de ligne de la dislocation  $\Gamma$ . Ainsi, il peut être activé pour des précipités cohérents ou semi-cohérents, pourvu qu'ils opposent une résistance suffisante au passage des dislocations. Inversement, en théorie du moins, des précipités incohérents peuvent être franchis par un mécanisme de cisaillement si ce cisaillement (sans continuité cristallographique donc) nécessite une force inférieure à  $2\Gamma$ . Donc, la transition cisaillement contournement n'a aucune raison d'être associée directement à un changement de cohérence entre les

précipités et la matrice (même si en pratique c'est souvent le cas).

D'autre part, on peut écrire plus généralement la loi de durcissement sous la forme  $\Delta\sigma_y \propto M F^{3/2} f_v^{1/2} / (R \mu^{1/2} b^2)$ ,  $F$  étant la force d'obstacle au passage des dislocations. Cette équation décrit bien le comportement habituel dans les régimes de cisaillement et contournement, et montre qu'on peut atteindre un pic de durcissement pour une valeur quelconque de la force d'obstacle (et non pas uniquement pour le passage en contournement), pour peu que celle-ci dépende du rayon des précipités en  $R^n$  avec  $n < 2/3$ . Ceci correspond à la situation schématisée dans la figure IV.1 : la force d'obstacle n'est jamais suffisante pour atteindre le mécanisme de contournement, et pourtant on passe bien par un pic de durcissement.

Enfin, il faut encore nuancer cette analyse par le fait que la fraction volumique précipitée n'est pas constante au cours d'un traitement de précipitation. Ainsi, on peut avoir un maximum de durcissement sans avoir aucun changement de force d'obstacle au cours du traitement de précipitation ! Ceci peut être le cas par exemple lors d'une précipitation à faible sursaturation : le rayon de germination est alors suffisamment élevé pour que les précipités soient dans le régime de contournement, et le maximum de durcissement résulte alors de l'évolution du taux d'augmentation de la fraction volumique précipitée.

On peut par contre dès à présent donner les conditions d'un durcissement par précipitation optimal : fraction précipitée proche de l'équilibre (l'équilibre est impossible, sinon les précipités seraient de taille infinie, ce qui ne serait pas très favorable au durcissement...), force d'obstacle maximum (donc  $F=2\Gamma$ ), taille minimum (donc  $R_c$ ). En pratique, cela veut dire qu'il faut que le rayon de germination soit très inférieur à  $R_c$  pour que la fraction volumique ait le temps de s'approcher de l'équilibre lorsque le rayon atteint cette valeur, et que la distribution en taille des précipités soit aussi monodisperse que possible (tout précipité plus petit ou plus gros que  $R_c$  est moins efficace).

L'évolution actuelle de la compréhension des mécanismes de durcissement se traduit, comme dans le cas des cinétiques de précipitation, par une description de plus en plus fidèle à la réalité. Je citerai ici trois domaines qui ont vu des progrès récents :

- La détermination de mécanismes élémentaires d'interactions dislocations / précipités : il s'agit de déterminer quantitativement les forces d'obstacle et les mécanismes d'interaction entre précipités et matrice.

Ceci a été effectué dans le cadre des phases métastables des alliages d'aluminium 6000, d'une part en mesurant les angles critiques de courbure de dislocations aux obstacles en MET in-situ en déformation [DEL-2003], et d'autre part en mesurant les champs de déformation élastiques autour des précipités sur des micrographies HREM [DOI-2002], couplé avec des simulations atomiques de mouvements de dislocations dans un cristal déformé élastiquement.

- La détermination de lois de durcissement pour des morphologies complexes de précipités, intégrant à la fois la morphologie des précipités (plaquettes, bâtonnets, ...) et leur relation d'orientation avec la matrice (plans d'habitat, nombre de variants, ...) [NIE-2001].

- La description continue de la transition cisaillement / contournement, soit de façon phénoménologique [SHE-1990], soit de manière plus statistique, intégrant la largeur de la distribution en taille des précipités [A4].

#### IV.1.2. Autres propriétés

Il est vrai que l'augmentation de la limite d'élasticité est la force motrice essentielle pour l'utilisation de la précipitation. Malheureusement, cette augmentation se traduit par une perte quasiment systématique en ce qui concerne la plupart des autres propriétés mécaniques. Ceci est vrai en particulier pour l'érouissage (et donc la ductilité) et la tolérance au dommage (ténacité ou résistance à l'entaille) [DOR-1998]. La précipitation peut également avoir bien d'autres influences néfastes, comme sur la résistance à la corrosion (éventuellement sous contrainte), ou la soudabilité, sur lesquelles je ne m'attarderai pas.

Ainsi, lorsqu'une application nécessite un compromis de caractéristiques mécaniques (comme limite d'élasticité, ductilité et ténacité), il est nécessaire de comprendre en détail l'influence de la précipitation sur ces propriétés. Je discuterai de ces relations microstructures / propriétés dans le cadre des alliages d'aluminium.

En ce qui concerne l'érouissage, l'influence de la précipitation est encore très mal comprise. En régime de contournement, les descriptions de Ashby [ASH-1970] et de Brown [BRO-1971] décrivent l'incrément d'érouissage et l'évolution des contraintes internes reliés au stockage des boucles d'Orowan autour des précipités. Cependant, ces modèles sont limités aux faibles déformations, car ils ne prennent qu'imparfaitement en compte le fait que les boucles d'Orowan se propagent dans la matrice par glissement dévié et finissent en dislocations de forêt. A ce jour une description complète de l'érouissage en présence de

précipités contournables, même aux déformations modérées, n'est pas disponible. La situation est encore moins claire pour le mode de cisaillement : un seul modèle existe [EST-1996], et il n'a jamais été confronté à des résultats expérimentaux ! Qui plus est, aucune description vraiment satisfaisante n'existe pour l'influence de la solution solide sur l'écroutissage [A1], il est donc bien difficile en comparant deux états précipités de séparer l'influence du changement de précipitation et de la modification de solution solide...

En ce qui concerne la ténacité, il est connu depuis bien longtemps qu'une haute limite d'élasticité nuit à une bonne ténacité. Cependant il est bien connu également que la réalité est fort complexe car les paramètres microstructuraux et mécaniques ayant une influence sur la ténacité sont légion :

- les précipités inter-granulaires, qui, étant de grande taille et situés sur un maillon faible du matériau, servent de site d'initiation aux cavités entraînant une rupture intergranulaire ductile ;
- intermétalliques grossiers, qui sont des sites d'initiation de micro-fissures dans le matériau ;
- zones dénudées en précipités, qui ont une limite d'écoulement bien inférieure à celle de l'intérieur des grains, surtout dans les états proches du pic de durcissement ;
- taux d'écroutissage, qui augmente s'il est élevé l'énergie dissipée lors de la rupture (et donc la ténacité), ainsi que la ductilité intrinsèque du matériau ;
- l'homogénéité du glissement, qui permet d'éviter des concentrations de contrainte et de déformation trop importantes aux joints de grains, etc.

L'étude des relations entre paramètres microstructuraux, propriétés mécaniques simples et ténacité a fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux, et un grand nombre de modèles sont actuellement disponibles pour calculer la ténacité [ACH-1996, DES-1998, ZEH-2000, KAM-2002]. Cependant, aucune approche suffisamment globale de la ténacité n'existe, ne serait-ce que pour décrire l'évolution de la ténacité tout au cours d'un traitement de précipitation.

## IV.2. Influence de la précipitation sur la limite d'élasticité

### IV.2.1. Influence de la distribution en taille des précipités

Je voudrais tout d'abord revenir rapidement sur un de mes travaux de thèse [A4] : il s'agit de la description continue de la transition cisaillement / contournement,

permettant de décrire l'influence de la distribution en taille des précipités.

L'idée est simplement de décrire la contrainte critique pour passer une distribution de précipités comme une moyenne spatiale des contributions des forces d'obstacles des précipités, la distribution en taille de ceux-ci résultant en une distribution des forces d'obstacle :

$$\Delta\sigma_p = \frac{M \bar{F}}{b L} = \frac{M}{b L} \int_0^{\infty} f(R) F(R) dR$$

$f(R)$  étant la fonction de distribution des rayons de précipités, et  $L$  la distance effective entre précipités le long de la ligne de dislocation.

Cette dernière est calculée par la statistique de Friedel, qui est normalement réservée aux obstacles faibles ; ainsi il n'est pas correct de l'appliquer jusqu'au mécanisme d'Orowan ; cependant j'ai vérifié que la différence entre les statistiques de Friedel et de Kocks conduisait à des écarts mineurs sur la limite d'élasticité. Alors la distance effective  $L$  est donnée par :

$$L = \left( \frac{4\pi \bar{R}^2 \Gamma}{3 f_v b \tau} \right)^{1/3}$$

Ce qui donne au final :

$$\Delta\sigma_p = \frac{M}{\sqrt{2\Gamma} b} \sqrt{\frac{3 f_v \bar{F}^3}{2\pi R}}$$

La force d'obstacle est donnée par les deux lois classiques de cisaillement et de contournement :

- pour  $R < R_c$   $F(R) = k\mu b R$
- pour  $R > R_c$   $F(R) = 2\Gamma$

Une distribution en taille des précipités est alors considérée pour calculer  $\bar{F}$ . Dans le cas d'une distribution gaussienne de tailles de précipités, la figure IV.2 montre l'influence de la largeur de distribution en taille sur la limite d'élasticité. Lorsque la distribution est monodisperse, le pic de durcissement est un point singulier, et correspond au maximum théorique de durcissement. Dès qu'on considère une distribution réaliste ( $\Delta = R/4$ ), le maximum de durcissement perd de l'ordre de 30 MPa. Si la distribution est particulièrement large, par exemple dans le cas d'une distribution bi-modale correspondant à deux sites de germination différents (homogène et sur les dislocations), on peut perdre aisément 100 MPa de potentiel durcissant.

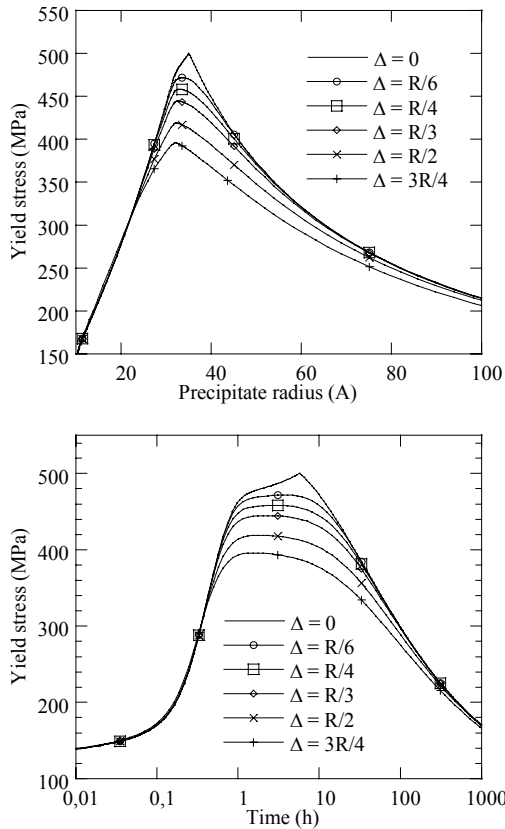


Figure IV.2. Evolution de la limite d'élasticité prédite par le modèle a) en fonction de la taille des précipités, et b) en fonction du temps de revenu, le tout pour différentes largeurs de distribution en taille des précipités. Plus cette distribution en taille est large, plus le durcissement maximal atteignable est faible.

Ce modèle mécanique a été appliqué au cas d'un alliage AlZnMg. Dans ce cas, nous avons à notre disposition l'évolution au cours du temps de traitement à 160°C de la taille et de la fraction volumique précipitée, par mesures de diffusion de RX pour les temps courts, et par MET pour les temps les plus longs. Nous avons ajusté un modèle de cinétique de précipitation sur ces résultats, et appliqué le modèle mécanique explicité ci-dessus afin de décrire l'évolution du durcissement de l'alliage. Cet ajustement est montré Figure IV.3 pour les paramètres suivants :

- $\Delta\sigma_p = 3 \Delta H_v$  ;
- $\Delta = R/4$ , où  $\Delta$  est l'écart type de la distribution en taille des précipités ;
- $k=0.07$  (où  $F(R)=k\mu bR$ , force d'obstacle en cisaillement)
- $\beta=0.43$  (où  $\Gamma = \beta \mu b^2$ )
- $M = 2$  (facteur de Taylor)

Comme prévu,  $\beta$  est très proche de  $\frac{1}{2}$ . Par contre, le facteur de Taylor est relativement faible, puisque pour une texture aléatoire on attend plutôt une valeur de 3. Cependant, ceci peut refléter la simplicité de la relation

entre dureté et limite d'élasticité que nous avons utilisée.

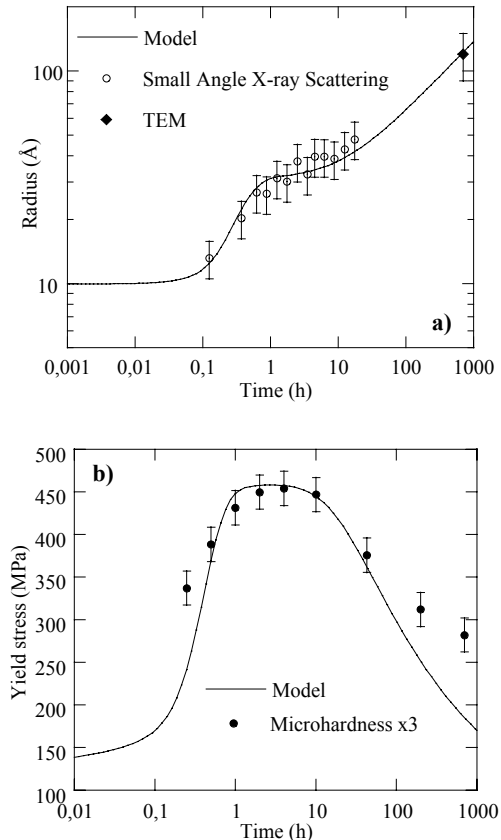


Figure IV.3. Description du durcissement structural d'un alliage AlZnMg à partir de sa microstructure. a) mesures et modélisation de l'évolution de la taille des précipités au cours d'un revenu à 160°C ; b) Durcissement structural correspondant et résultat de la modélisation, effectuée à partir des résultats du modèle de précipitation.

#### IV.2.2. Durcissement structural de l'alliage Fe-Cu

Dans le cas de l'alliage Fe-Cu, nous avons mené une étude quantitative de la relation entre microstructure et propriétés mécaniques [A10]. Dans ce matériau, la précipitation du cuivre a lieu par une série de phases métastables précédant la phase d'équilibre Cu CFC (cf. chapitre précédent). Cependant, des mesures d'écrouissage (cf. Paragraphe IV.3) nous ont montré que les précipités restaient cisailables tout au long du traitement de précipitation, y compris pour des états très survieillis. D'autre part, Russell et Brown ont développé pour ce système un modèle de durcissement par effet de module [RUS-1972]. Nous avons donc essayé d'étudier son application par une étude quantitative de la microstructure.

La courbe de durcissement pour un traitement thermique à 500°C est montrée dans la figure IV.4. D'autre part, pour 4 temps de traitement thermique,

nous avons mesuré par diffusion centrale des rayons X le rayon et la fraction volumique des précipités.

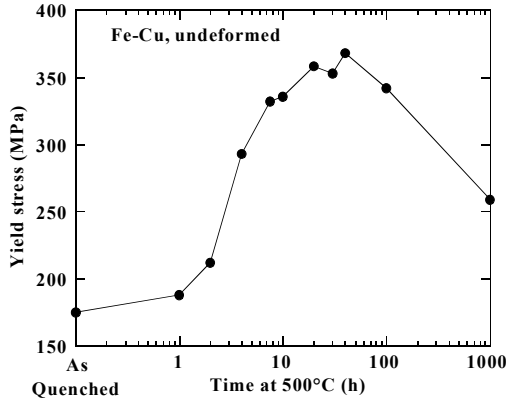


Figure IV.4. Evolution de la limite d'élasticité de l'alliage Fe-0.8%Cu au cours d'un revenu à 500°C

	R (nm)	f <sub>v</sub> (%)	Δσ <sub>p</sub> (MPa)	k	φ <sub>c</sub>
15 h	2.6	0.58	175	0.27	150°
30 h	3.2	0.44	185	0.35	140°
110 h	4.9	0.64	162	0.38	135°
300 h	10.4	0.85	125	0.48	120°

Tableau IV.1. A partir des paramètres microstructuraux et du durcissement structural, on peut calculer par un modèle d'obstacles faibles l'angle critique de franchissement des précipités par les dislocations. On peut vérifier ici que les précipités restent cisillables aux temps longs de revenu.

La première étape de l'analyse quantitative du durcissement est le choix du traitement statistique des interactions dislocations / précipités. Comme nous avons vu que les précipités restaient cisillables dans les conditions étudiées, nous prendrons la statistique d'obstacle faibles de Friedel (voir paragraphe précédent) :

$$\Delta\sigma_p = \frac{M}{\sqrt{2\Gamma} b} \sqrt{\frac{3f_v}{2\pi}} \frac{\bar{F}^{3/2}}{R}$$

où M est le facteur de Taylor, Γ la tension de ligne (=0.5μb<sup>2</sup>), b le vecteur de Burgers, et  $\bar{F}$  la force d'obstacle moyenne des précipités. Pour se rendre compte de la force d'obstacle, il est utile de la normaliser par la force d'obstacle maximale, soit deux fois la tension de ligne. Cette normalisation permet également de calculer l'angle critique de passage de la dislocation φ<sub>c</sub> :

$$k = \frac{\bar{F}}{2\Gamma} = \cos \frac{\varphi_c}{2}$$

On peut calculer facilement que

$$k = \left( \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{R}{M\mu b} \frac{\Delta\sigma_p}{f_v^{1/2}} \right)^{2/3}$$

Nous avons représenté les valeurs de k et de φ<sub>c</sub> calculées à partir des données microstructurales et mécaniques. On peut voir que la force d'obstacle augmente au cours du traitement thermique, mais qu'elle reste toujours très inférieure à la force d'Orowan. Les hypothèses de cisaillement des précipités, et de statistique d'obstacles faibles, sont donc largement justifiées.

D'autre part, d'après le modèle de Russell et Brown, l'angle critique de franchissement des dislocations peut s'écrire en fonction du rapport des modules du précipité et de la matrice (durcissement par effet de module ; cas d'un précipité moins rigide que la matrice) :

$$\varphi_c = 2 \sin^{-1} \left( \frac{E_1}{E_2} \right) \quad (\text{ou bien } k = \left[ 1 - \frac{E_1^2}{E_2^2} \right]^{1/2})$$

Le rapport de ces deux modules n'est pas fixe, et dépend notablement de la taille des précipités, de la manière suivante :

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{E_1^\infty \log \frac{\bar{R}}{r_{in}}}{E_2^\infty \log \frac{r_{out}}{r_{in}}} + \frac{\log \frac{r_{out}}{R}}{\log \frac{r_{out}}{r_{in}}}$$

Dans cette expression, E<sub>1</sub><sup>∞</sup> est le module du précipité de taille infinie (module du cuivre massif, 130 GPa), E<sub>2</sub><sup>∞</sup> est le module de la matrice (210 GPa), r<sub>in</sub> est un rayon de coupure interne et r<sub>out</sub> est un rayon de coupure externe. Ces deux rayons de coupure sont des paramètres ajustables, mais doivent être de l'ordre de la taille du cœur de la dislocation et de la distance interdislocations, respectivement. Sur la figure 8, on peut voir la comparaison de ce modèle avec les résultats expérimentaux, avec r<sub>in</sub>=1.2 nm et r<sub>out</sub>=1000 nm. On peut considérer que le modèle décrit très bien les résultats expérimentaux, sachant qu'il ne prend pas en compte la complexité de la séquence de précipitation.

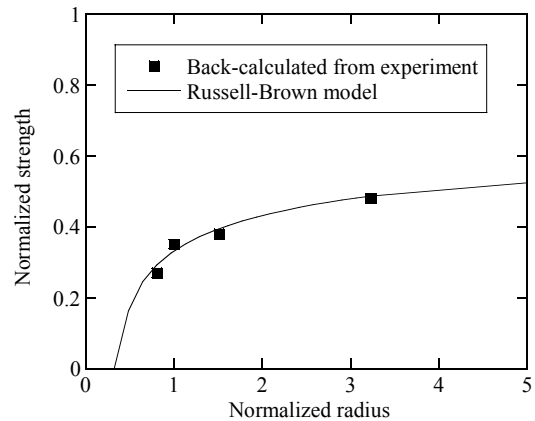


Figure IV.5. Comparaison entre expérience et modélisation de la relation entre durcissement structural et taille des précipités.

#### IV.2.3. Description d'une microstructure hétérogène : cas du soudage d'alliages AlZnMg

Thèse M. Nicolas, co-direction Y. Bréchet, collaboration Hydro Automotive Structures (S. Skjervold et O. Myhr)

Nous avons présenté en détail dans le §III.6 les microstructures de précipitation rencontrées dans les zones affectées thermiquement (ZAT) d'alliages AlZnMg en fonction de l'état de départ (T4 contenant des zones GP ou T7 contenant des précipités  $\eta$ ). Grâce à la technique de diffusion centrale des RX (SAXS), nous avons pu mesurer quantitativement les paramètres de taille moyenne et de fraction volumique précipitée en chaque point de la ZAT. Nous présenterons ici un modèle de relation microstructure / limite d'élasticité très simple qui permet de relier ces profils microstructuraux aux profils de microdureté qui ont été mesurés dans les mêmes conditions.

Dans les ZAT que nous considérons ici, une complexité provient de la variété des microstructures rencontrées. Par exemple, pour la soudure de l'état initial T7 ayant séjourné ensuite à température ambiante, la ZAT contient à la fois des zones GP et des précipités  $\eta$ , en différentes tailles et fractions volumiques.

Nous écrivons la limite d'élasticité en chaque point de la manière suivante :

$$\sigma_{tot} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ss} + \sqrt{\Delta\sigma_{GP}^2 + \Delta\sigma_{\eta'/\eta}^2}$$

où  $\sigma_0$  contient la limite d'élasticité intrinsèque, ainsi que l'effet de la taille de grains,  $\Delta\sigma_{ss}$  est la contribution de la solution solide,  $\Delta\sigma_{GP}$  la contribution des zones GP et  $\Delta\sigma_{\eta'/\eta}$  la contribution des précipités  $\eta'$  et  $\eta$ . Comme il est d'usage (pour des raisons de combinaison de densités d'obstacles sur les plans de glissement), les contributions de densité et force d'obstacle très différentes sont additionnées linéairement, par contre les obstacles de densité et force d'obstacle proches sont additionnés de manière quadratique [KOC-1975]. La discrimination entre précipités GP et  $\eta'/\eta$  se fait par un critère de taille.

$\sigma_0$  a été pris à 60 MPa (cette valeur relativement élevée reflète la structure de sous grains de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre). La contribution de la solution solide est calculée de la manière suivante :

$$\Delta\sigma_{ss} = \sum_i k_i c_i^{2/3}$$

avec  $k_{Mg}=16$  MPa et  $k_{Zn}=9$  MPa (paramètres calibrés sur différentes solution solides d'alliages AlZnMg).

La contribution des zones GP est considérée suivant un modèle d'obstacles faibles en cisaillement :

$$\Delta\sigma_{cutting} = 0.7M\alpha^{3/2}\mu\sqrt{\frac{Rf_v}{b}}$$

M étant le facteur de Taylor,  $\alpha$  un paramètre de force d'obstacle des précipités,  $\mu$  le module de cisaillement de l'aluminium.

La contribution des précipités  $\eta$  est calculée selon la relation d'Orowan ; en effet, leur taille est toujours supérieure à la taille de transition cisaillement / contournement :

$$\Delta\sigma_{Orowan} = 0.6M\mu\frac{b}{R}\sqrt{f_v}$$

Enfin, la dureté a été calculée comme  $\sigma_{tot}/3$ . Les paramètres du modèle, ajustés aux résultats expérimentaux, sont les suivants :

$$M=2, \alpha_{GP} = 0.06.$$

On peut voir sur la figure IV.6 les différentes contributions qui sont calculées à partir des données microstructurales pour la soudure de l'état initial T7 après trois jours à température ambiante. La dureté de la zone de transition est bien reproduite par la combinaison des deux contributions dues aux zones GP et aux précipités  $\eta$ .

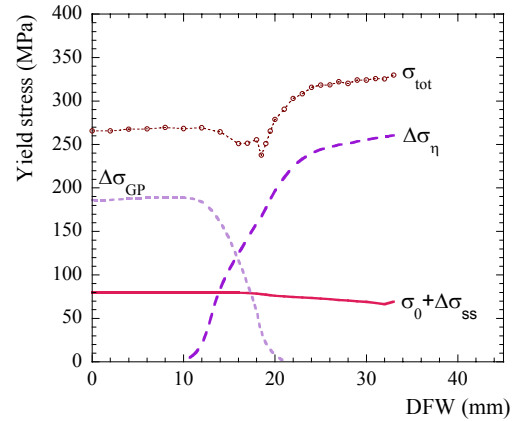


Figure IV.6. Profil de limite d'élasticité prédit par le modèle à partir des profils microstructuraux expérimentaux (cf. § III.6), et de ses différents composants : solution solide, zones GP et précipités  $\eta$ .

On peut voir sur la figure IV.7 l'application de ce modèle aux profils de microdureté des états initiaux T4 et T7, pour différents temps à température ambiante suivant le soudage. Cette modélisation très simple de la relation microstructure / limite d'élasticité est capable de rendre compte de tous les principaux phénomènes rencontrés, comme par exemple le décalage progressif du minimum de dureté au fur et à mesure de la maturation à température ambiante. Ainsi, en associant les modèles de prédiction d'états précipités et ceux de relations microstructure / propriétés, nous sommes capables de prédire la réponse mécanique de la ZAT à

partir de la simple connaissance du cycle thermique de soudage et de l'état de départ de la tôle.

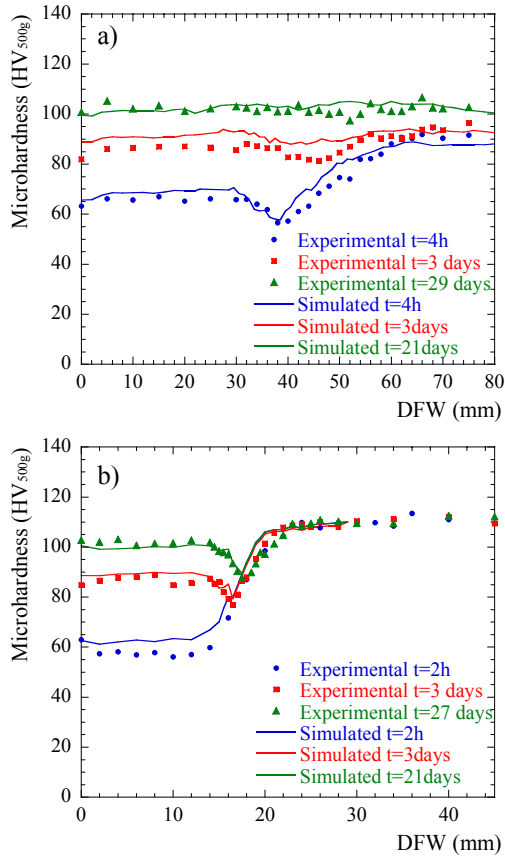


Figure IV.7. Profils de microdureté expérimentaux et calculés à partir des profils de microstructure pour (a) l'état initial T4 et (b) l'état initial T7, et après différents temps de maturation à température ambiante.

### IV.3. Influence de la précipitation sur l'écroutissage [C13]

De nombreuses équations constitutives existent pour décrire l'écroutissage des métaux. Dans la description la plus simple, la valeur du taux d'écroutissage  $\theta = d\sigma/d\epsilon$  est déterminée par la valeur de la variable interne  $\hat{\sigma}$ , qui est la contrainte d'écoulement à une valeur fixe de la vitesse de déformation [EST-1996]. La relation entre ces deux grandeurs peut être obtenue à partir de modèles de stockage et d'annihilation de dislocations. Dans le cas d'un métal pur à gros grains, le stockage des dislocations donne lieu au taux d'écroutissage  $\theta_{II} \sim \mu/20$  (taux du stade II des monocristaux), dont la dépendance en température est entièrement comprise dans celle du module de cisaillement. L'annihilation des dislocations implique une décroissance du taux d'écroutissage proportionnellement à la valeur de la contrainte incrémentale  $(\sigma - \sigma_y)$ , dont la pente est activée

thermiquement ; l'écroutissage résultant s'exprime donc par une droite [KOC-1976] :

$$\theta = \theta_{II} \left( \frac{\sigma_s - \sigma}{\sigma_s - \sigma_y} \right)$$

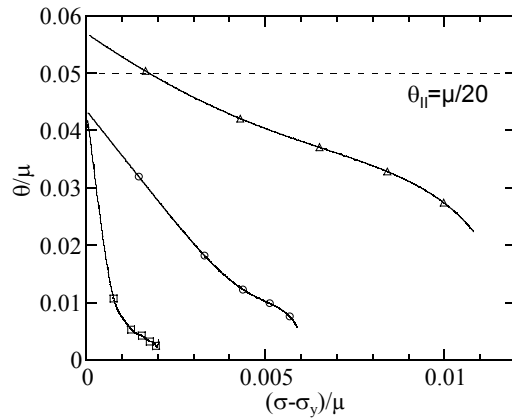


Figure IV.8. Evolution du taux d'écroutissage en fonction de l'incrément de contrainte plastique (diagramme de Kocks Mecking) pour l'aluminium pur déformé à 300K, 77K et 4.2K.

Ceci équivaut à une loi exponentielle d'évolution de la contrainte, avec saturation à  $\sigma_s$  (loi de Voce), cette contrainte à saturation dépendant de la température et de la vitesse de déformation. Cette loi est bien vérifiée dans le domaine des déformations modérées, correspondant à un essai de traction. Nous avons pu vérifier sa validité, comme on peut le voir sur le graphe IV.8, sur de l'aluminium de pureté 5N, déformé entre la température ambiante et 4.2 K.

La situation se complique lorsqu'on n'est plus dans le cas d'un métal pur. Dans le cas de la déformation d'une solution solide, on considère généralement que le taux d'écroutissage initial n'est pas modifié (car les atomes de soluté ne sont pas des obstacles suffisamment forts pour stocker des dislocations), mais que la décroissance du taux d'écroutissage est modifiée (notamment par une modification de l'énergie de faute d'empilement qui joue sur l'activation du glissement dévié), entraînant dans le cas des alliages d'aluminium une forte augmentation de l'écroutissage. En fait cette situation est rarement rencontrée dans les faits. Nous avons notamment étudié le cas d'une solution solide sursaturée d'AlZnMg. Celle ci présente un comportement d'écroutissage extrêmement particulier (Figure IV.9). Tout d'abord le taux d'écroutissage initial est supérieur aux taux d'écroutissage de stade II d'un facteur 2, bien qu'aucun site de stockage des dislocations supplémentaire par rapport à l'aluminium pur ne soit présent dans la microstructure, et la décroissance du taux d'écroutissage est non seulement très lente, ce qui est attendu, mais indépendante de la température dans l'intervalle étudié, ce qui est très



surprenant ! Le contraste avec l'aluminium pur est particulièrement saisissant.

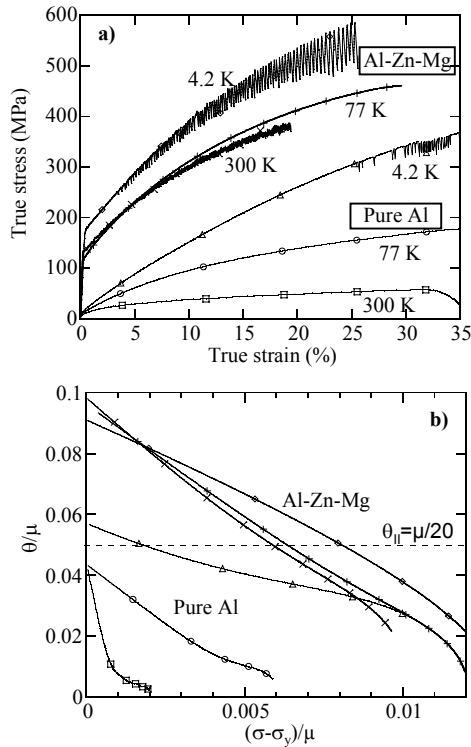


Figure IV.9. Courbes de traction de l'alliage AlZnMg en solution solide déformé à 4.2, 77 et 300K, et diagrammes d'érouissage correspondant.

Nous avons pu prouver, par un étude détaillée par rayons X (voir § III.5) [A8,A16], que lors de la déformation (au moins à température ambiante) cet alliage était sujet à de la précipitation dynamique de très petites zones GP. Cette précipitation augmente la contrainte d'écoulement tout au long du processus de déformation, induisant un taux d'érouissage effectif très élevé.

Pour le comportement à basse température, nous n'avons pas pu avoir accès à des informations directes sur l'évolution de la précipitation. Cependant, des mesures de résistivité in-situ pendant les essais de traction [A8], laissent penser que la précipitation dynamique a lieu également sous une certaine forme à très basse température, où la diffusion est complètement inexistante (y compris au cœur des dislocations). Dans ce dernier cas, le mouvement des atomes nécessaire à la formation des amas durcissants (dont on peut estimer qu'ils ont un diamètre de l'ordre de 0.6 nm) serait uniquement dû au passage des dislocations. Cependant, en l'absence de preuve directe l'explication du taux d'érouissage élevé à basse température reste spéculative.

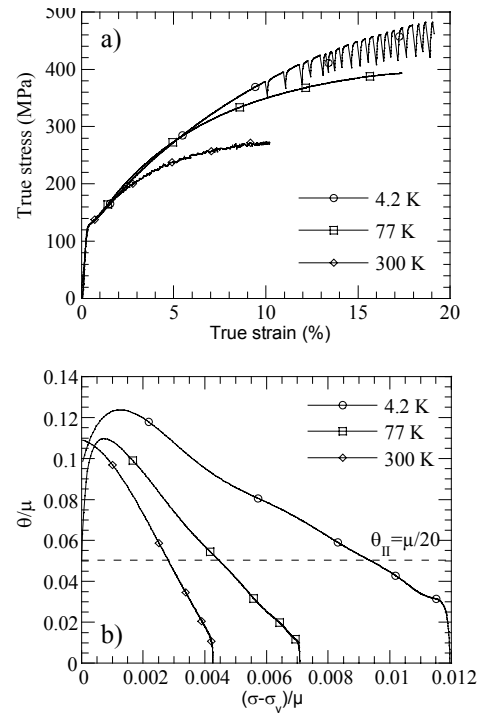


Figure IV.10. (a) Courbes de traction et (b) diagrammes d'érouissage pour l'alliage AlZnMg à l'état sur-revenu

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la présence de précipités sur l'érouissage. Le cas le plus simple est celui des précipités non cisillables, contournés par les dislocations suivant le mécanisme d'Orowan. Au cours de la déformation, des boucles d'Orowan sont stockées autour des précipités (dislocations géométriquement nécessaires selon la nomenclature d'Ashby), puis deviennent non planaires par glissement dévié et envahissent l'ensemble du matériau. Ce mécanisme supplémentaire de stockage des dislocations apporte un taux d'érouissage initial très élevé, qui a été décrit par Ashby et par Brown et Stobbs sous deux formes un peu différentes [ASH-1970, BRO-1971]. L'érouissage effectif mesuré est encore convolué par une loi de mélange adéquate entre les dislocations nouvellement formées et les précipités ayant contribué à la limite d'élasticité. Si on suppose que les forces d'obstacles des dislocations et précipités sont suffisamment voisines, alors la contrainte d'écoulement résultante sera donnée par [KOC-1975] :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_d^2}$$

et le taux d'érouissage mesuré sera faible tant que l'incrément de contrainte lié aux dislocations stockées sera faible devant la limite d'élasticité. Lorsque la limite d'élasticité est relativement élevée (fortes fractions volumiques précipitées), ceci peut résulter en la présence d'un maximum de taux d'érouissage, comme on peut l'observer sur la figure IV.10b.

Ce comportement d'écroutissage initial est supposé être indépendant de la température : le stockage des dislocations est purement géométrique, et la limite d'élasticité correspondant à des obstacles forts n'est pas activée thermiquement à basse température. C'est effectivement ce qu'on observe en pratique.

Par contre, le comportement d'écroutissage en déformations plus importantes ( $\epsilon > \text{qqes } \%$ ) est représentatif de l'annihilation progressive des dislocations géométriquement nécessaires lorsqu'elles deviennent non planaires (ainsi que des dislocations statistiques bien sûr). Cette annihilation est rapidement très efficace, car le matériau dans l'état coalescé qui correspond à la présence de précipités non cisailables a une solution solide très appauvrie. On observe effectivement que la décroissance du comportement d'écroutissage initial dépend fortement de la température (Figure IV.10). Ainsi, le comportement d'écroutissage dans le cas de ces précipités non cisailables est compris, au moins qualitativement.

L'étape suivante est la description de l'écroutissage dans l'ensemble du traitement thermique de précipitation, depuis la solution solide sursaturée jusqu'aux états sur-vieillis. La complexité de ce comportement tient au fait que deux paramètres changent continuellement au cours du traitement thermique : la solution solide s'appauvrit, et les précipités apparaissent, d'abord cisailables, puis contournables.

On peut voir l'ensemble du comportement dans le cas d'un alliage AlZnMg sur la figure IV.11.

- Comme nous l'avons vu ci-dessus, la solution solide sursaturée est caractérisée par un fort taux d'écroutissage initial, et par une décroissance très lente de celui-ci. Lorsque des zones GP apparaissent à température ambiante, nous avons montré que le taux d'écroutissage restait inchangé, bien que la limite d'élasticité était considérablement augmentée (résultats non représentés ici).

- Par contre, lorsque la sursaturation de la solution solide devient faible, et qu'on est en présence de précipités cisailables tels que dans ce cas les précipités  $\eta'$ , le taux d'écroutissage initial chute de façon très importante, jusqu'à rejoindre la valeur habituelle de  $\mu/20$ . Par contre le taux de décroissance de ce taux d'écroutissage n'est pas modifié. Ainsi, aux alentours du pic de durcissement, on observe le plus faible taux d'écroutissage.

- Enfin, lorsqu'on passe aux états sur-vieillis (qui dans cet alliage correspondent à des précipités non cisailables), on observe une remontée importante du taux d'écroutissage initial (comme nous l'avons

expliqué ci-dessus). Cependant, ce taux d'écroutissage n'est pas conservé longtemps, et l'incrément total de contrainte par écroutissage n'est pas supérieur à celui d'un état au pic de durcissement. Ceci explique en grande partie que la ductilité des états sur-vieillis ne soit que très faiblement supérieure à celle des états au pic (ci-dessous, 10% contre 9.5% au pic !).

Cette séquence d'évolution de l'écroutissage en fonction de l'état de précipitation en est la représentation « classique » : le pic de durcissement correspond à la transition cisaillement / contournement, et en conséquence le taux d'écroutissage est minimal au pic de durcissement et augmente à nouveau dans les états survieillis.

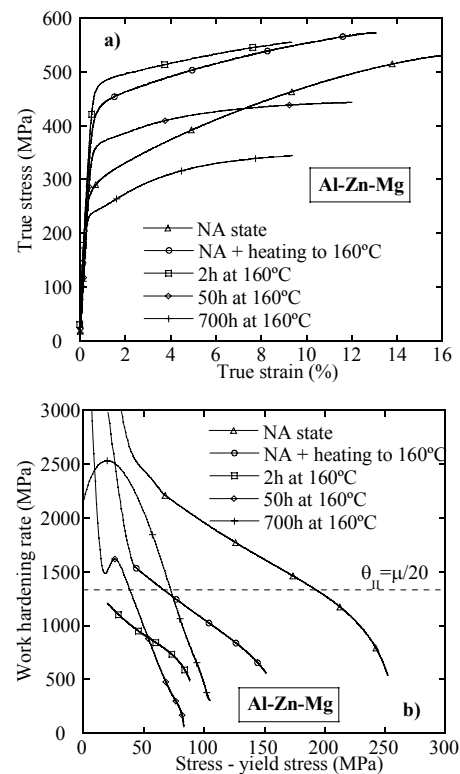


Figure IV.11. Evolution des courbes de traction et diagrammes d'écroutissage au cours du revenu pour l'alliage AlZnMg.

Nous nous sommes intéressés également à des systèmes présentant un comportement moins classique. C'est le cas par exemple du système AlMgSiCu, représenté ici par l'alliage AA6111 (Figure IV.12a). Dans ce système, l'écroutissage suit le même comportement que nous avons décrit ci-dessus jusqu'au pic de durcissement. Cependant, au cours d'un vieillissement prolongé (6 mois à 180°C !), correspondant à un état bien survieilli, on observe un écroutissage encore nettement plus faible. On retrouve exactement le même phénomène dans le cas de la précipitation du cuivre dans la ferrite  $\alpha$ , comme on peut le voir sur la figure IV.12b. Dans ces deux cas, ce

comportement est l'illustration du fait que les précipités, restant partiellement cohérents jusqu'à de très grandes tailles, sont cisailés par les dislocations même après le pic de durcissement. En dehors du fait que ce faible écrouissage implique une faible ductilité du matériau, on peut donc se servir de l'analyse en taux d'écrouissage comme d'une sonde permettant d'étudier les interactions précipités / dislocations.

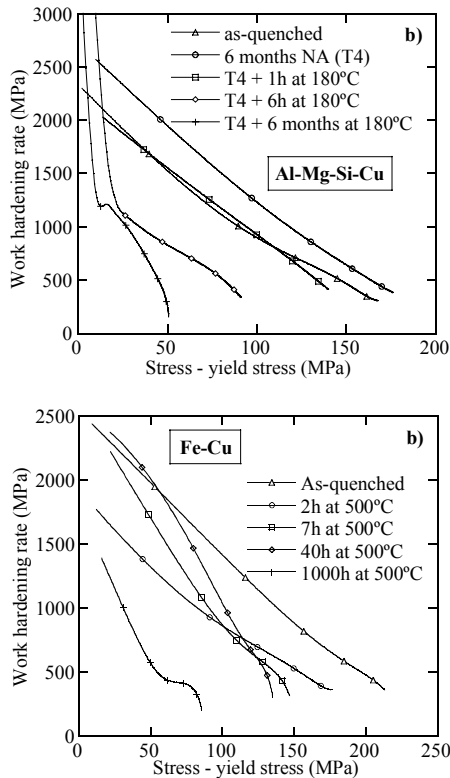


Figure IV.12. Diagrammes d'écrouissage au cours du revenu pour (a) l'alliage d'aluminium 6111 et (b) l'alliage Fe-0.8%Cu.

#### IV.4. Influence de la précipitation sur la résistance à l'entaille [A18,A20]

Thèse D. Dumont, co-direction Y. Bréchet, collaboration Pechiney Centre de Recherches de Voreppe (J.-C. Ehrström et C. Sigli)

##### IV.4.1. Méthodologie

Dans le cadre de la thèse de David Dumont, nous nous sommes penchés sur les relations existant dans les alliages d'aluminium à durcissement structural, entre la microstructure (notamment de précipitation), les caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité et taux d'écrouissage), et la ténacité. La démarche spécifique était dans notre cas une étude exhaustive et quantitative de la variation de ces trois grandeurs en fonction de trois paramètres métallurgiques : le temps de traitement thermique, la vitesse de trempe depuis la température

de mise en solution, et la composition de l'alliage, qui détermine sa sensibilité aux deux premiers paramètres.

Cette étude a été menée sur deux alliages AlZnMgCu utilisés en pièces de structure pour l'aviation civile, le 7050, alliage « classique », et le 7040, évolution récente, moins chargé en éléments d'addition, ayant des caractéristiques mécaniques propres moins élevées, mais moins sensible à la trempe, et présentant donc un meilleur compromis entre limite d'élasticité et ténacité pour de fortes épaisseurs [SAI-1997].

Nous n'avons pas à proprement parler étudié la ténacité de ces alliages, mais plutôt leur résistance à l'entaille, représentée par l'essai Kahn (Kahn Tear Test). Cet essai consiste à effectuer une traction sur éprouvette entaillée (avec un rayon de courbure en fond d'entaille très fin, mais pas de pré-fissure en fatigue) [GAR-1978]. Comme schématisé sur la figure IV.13, on a alors accès à l'énergie d'initiation de fissure (UIE, Unit Initiation Energy), ainsi qu'à l'énergie de propagation (UPE, Unit Propagation Energy).

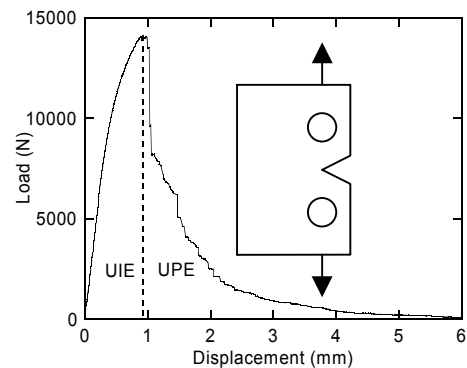


Figure IV.13. Géométrie d'une éprouvette de déchirement Kahn et courbe Force-Déplacement associée. L'énergie d'initiation de fissure (UIE) et de propagation de fissure (UPE) sont définies par les aires sous cette courbe, prises avant et après le maximum de force.

Nous avons confirmé que ces essais relativement simples, ayant lieu sur tôles fines (et donc loin des conditions de déformation plane des essais de ténacité), étaient bien représentatifs de l'évolution de la tolérance au dommage de nos alliages : sur un certain nombre d'essais sélectionnés, couvrant l'ensemble de la gamme de traitements thermiques et de propriétés, les deux types d'essais (Kahn et CT) ont été effectués. On peut voir sur la figure IV.14 qu'il y a une très bonne corrélation entre l'énergie d'initiation à la rupture UIE et le carré du facteur d'intensité des contraintes critique  $K_{Ic}$ .

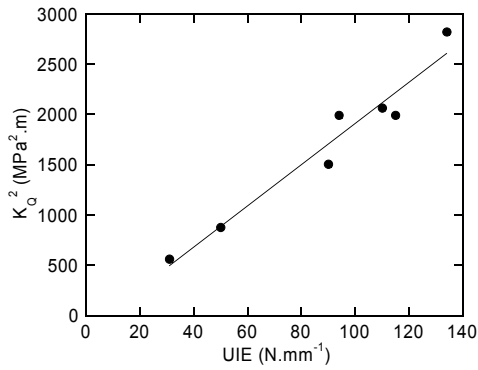


Figure IV.14. Corrélation entre le facteur critique d'intensité des contraintes (mesuré en éprouvette CT) et l'énergie d'initiation de fissure (mesurée en essai Kahn).

Ce faisant, nous avons tout d'abord étudié l'étendue de la sensibilité à la trempe des deux alliages, 7040 et 7050. Les vitesses de trempes étudiées (qui s'entendent sur les premiers 150°C à partir de la température de mise en solution) étaient respectivement de 800°C/s (Fast), 19°C/s (Intermediate) et 7°C/s (Slow), cette dernière vitesse étant proche de la vitesse de trempe rencontrée à cœur d'une tôle de 150 mm trempée à l'eau.

#### IV.4.2. Propriétés mécaniques

On peut voir sur la Figure IV.15 que la sensibilité à la trempe de la dureté de l'alliage lors du traitement de revenu est nulle pour l'alliage 7040, et significative pour l'alliage 7050, qui perd environ 10% de sa limite d'élasticité lorsqu'on le trempe à la vitesse la plus lente.

Cependant, l'influence de la vitesse de trempe est bien plus grande dans le cas de la résistance à l'entaille, comme on peut le voir sur la figure IV.16. L'énergie d'initiation de fissure subit une chute de facteur 2 lorsque la limite d'élasticité perd 10%.

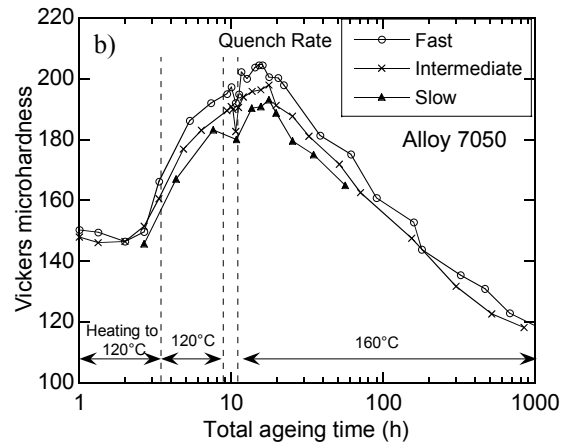
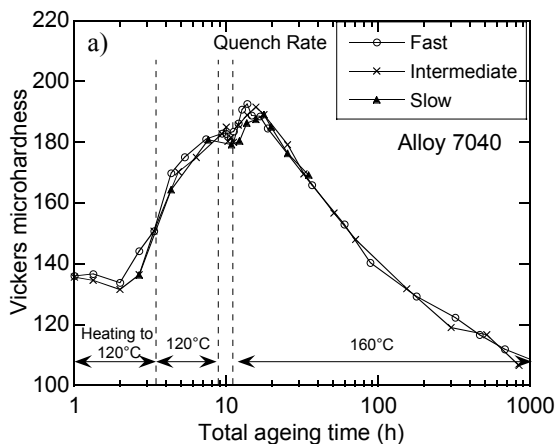


Figure IV.15. Courbes de dureté au cours du revenu pour les alliages (a) 7040 et (b) 7050 en fonction de la vitesse de trempe.

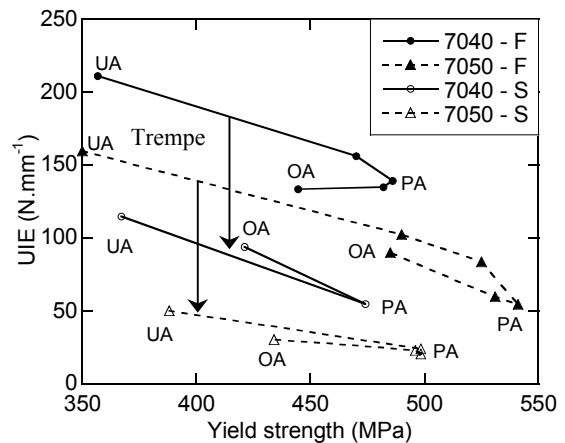


Figure IV.16. Diagrammes résistance à l'entaille vs. limite d'élasticité pour les alliages 7040 et 7050 au cours de leur revenu, pour les trempes rapide et lente. Les flèches représentent la chute de résistance à l'entaille due à l'abaissement de la vitesse de trempe.

En dehors de l'influence spécifique de la vitesse de trempe, le diagramme de la figure IV.16 permet de récapituler les principales caractéristiques du compromis ténacité / limite d'élasticité tout au long du traitement thermique de revenu : la plus haute résistance à l'entaille est obtenue pour les états sous-revenus (dans le cas des alliages 2000, ceci explique qu'ils soient utilisés dans un état T3 pour des applications comme les intrados de voilure où cette propriété est d'importance centrale) ; cette résistance diminue ensuite significativement lorsqu'on se rapproche du pic de durcissement, puis remonte pour des états sur-revenus. Cependant, à limite d'élasticité identique, un état sur-revenu est moins tenace qu'un état sous-revenu.

Diminuer la vitesse de trempe affecte de plusieurs manières le compromis limite d'élasticité / ténacité. L'effet principal est de décaler l'ensemble du diagramme vers les faibles ténacités. En addition de cet

effet principal, il apparaît qu'après une trempe lente, la ténacité du matériau est nettement moins sensible à l'état de revenu : dans ce cas les états sous-revenu et sur-revenu ont pratiquement la même ténacité, et la différence entre ceux-ci et l'état au pic est nettement plus faible.

#### IV.4.3. Microstructures

Pour tenter de comprendre l'influence des différents paramètres (alliage, trempe, revenu) sur le compromis limite d'élasticité / ténacité, nous avons étudié en détail la microstructure par différentes techniques. Nous nous sommes notamment intéressés de près à la précipitation intragranulaire grossière de trempe, germée sur les dispersoïdes  $Al_3Zr$ . Comme on peut le voir par MET ou MEB-FEG (Figures IV.17 et IV.18), pour une vitesse de trempe donnée (ici la trempe lente), ces précipités grossiers sont bien plus nombreux dans l'alliage 7050 par rapport à l'alliage 7040. Dans les deux cas ils sont répartis en bandes, qui correspondent aux bandes de ségrégation de coulée du Zr, aplaties lors du laminage à chaud (Figure IV.19) [A6].

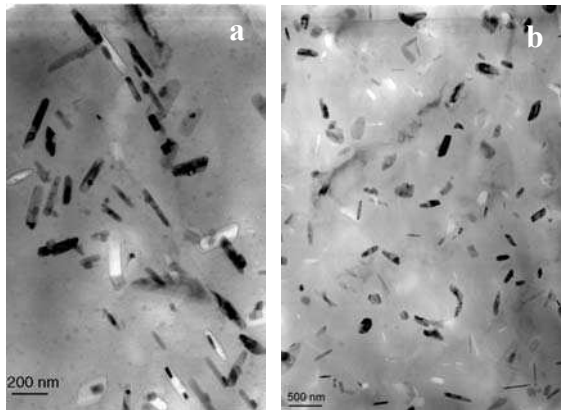


Figure IV.17. Micrographies électroniques en transmission montrant les précipités intragranulaires de trempe germés pendant une trempe lente sur les dispersoïdes, dans l'alliage 7040 (a) et 7050 (b).

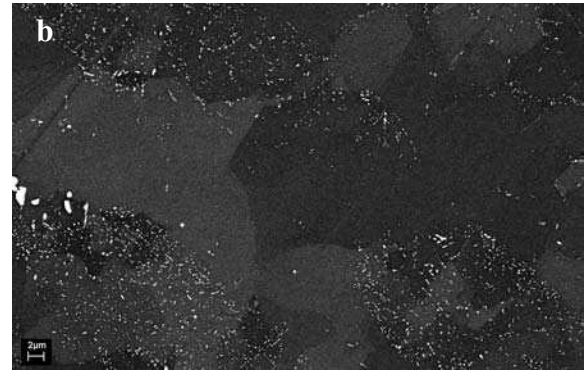
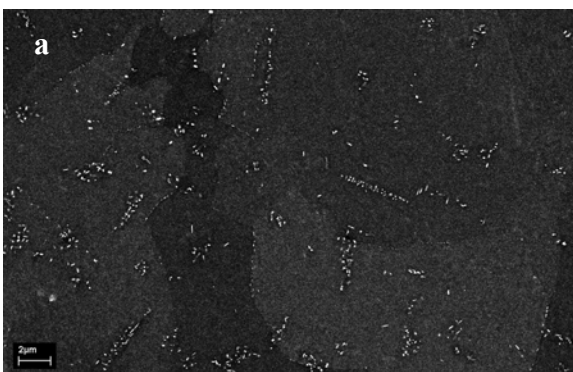


Figure IV.18. Micrographies électroniques à Balayage (MEB-FEG) montrant les précipités intragranulaires de trempe germés pendant une trempe lente sur les dispersoïdes, dans l'alliage 7040 (a) et 7050 (b).

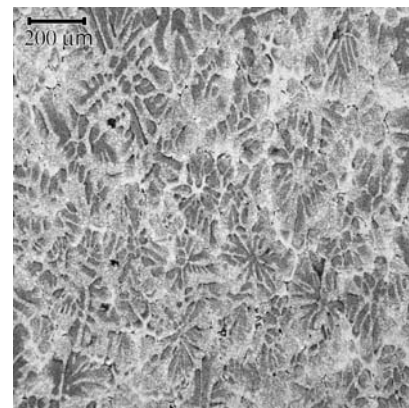


Figure IV.19. Micrographie optique après attaque de l'alliage 7050 ayant subi une trempe lente. Les précipités de trempe apparaissent en sombre ; on peut voir que leur répartition correspond au cœur des dendrites de coulée, aplaties par le laminage. Ceci est l'emplacement des dispersoïdes  $Al_3Zr$ , qui sont les sites de germination à la précipitation de trempe.

Plus quantitativement, nous avons pu établir par diffusion centrale des rayons X aux ultra-petits angles (qui permettent d'accéder aux grandes tailles de particules), la grande différence de sensibilité à la trempe des deux alliages vis-à-vis de ces précipités grossiers ( $\phi \sim 200$  nm) : après une trempe intermédiaire, ces particules sont indétectables dans l'alliage 7040, alors que leur fraction volumique atteint 0.5% dans l'alliage 7050. Cette différence de sensibilité est due à la différence de composition chimique entre les deux alliages.

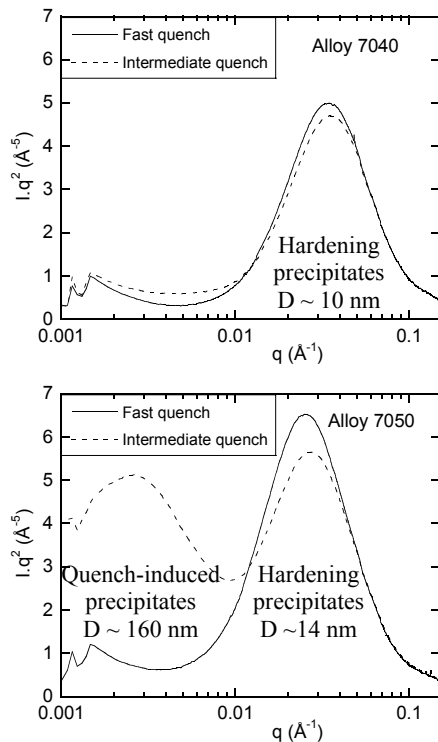


Figure IV.20. Spectres de diffusion centrale des rayons X. En  $I.q^2$  vs.  $q$ , une bosse représente une famille de précipités. Le vecteur  $q$  de diffusion correspondant est inversement proportionnel à la taille moyenne de cette famille. Ces spectres correspondent aux états survieillis des alliages 7040 et 7050, pour deux vitesses de trempe. Ces résultats montrent quantitativement la grande différence de sensibilité à la trempe des deux alliages.

Une autre caractéristique très importante de la microstructure vis-à-vis de la ténacité est la précipitation intergranulaire. En effet, si les joints de grains sont recouverts d'une forte fraction de précipités grossiers, la cohésion de ceux-ci est notablement réduite, et on peut s'attendre à une rupture intergranulaire, dissipant peu d'énergie. Ce phénomène est aggravé par la présence d'une zone dénudée en précipités autour du joint de grain, qui localise les déformations et accélère la germination de cavités autour des précipités intergranulaires. Dans notre cas, une étude quantitative de la précipitation intergranulaire en fonction de la vitesse de trempe et du revenu nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes : les deux alliages étudiés présentent le même comportement vis-à-vis de la précipitation intergranulaire ; après une trempe rapide, aucune précipitation inter-granulaire n'est présente, par contre celle-ci apparaît au cours du revenu ; après une trempe lente les joints de grains sont abondamment recouverts de précipités intergranulaires relativement grossiers, qui n'évoluent pas significativement au cours du revenu.

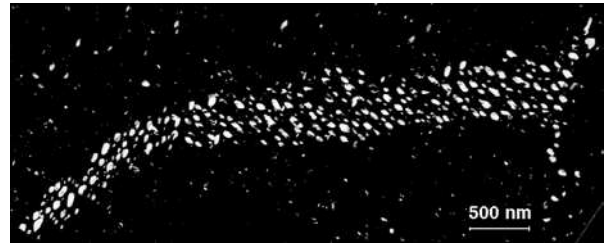


Figure IV.21. Micrographie électronique en transmission de l'alliage 7040 après une trempe rapide et un sur-revenu, montrant le taux de couverture des précipités aux joints de grains.

Finalement, nous avons aussi étudié en détail l'évolution de la capacité d'érouissage de nos matériaux en fonction des états de trempe et de revenu. Le comportement classique a été observé (avec un fort érouissage en état sous-revenu, faible dans l'état au pic et légèrement plus élevé dans les états sur-revenus). Nous avons pu établir que le comportement d'érouissage était pratiquement indépendant, à la fois de l'alliage et de la vitesse de trempe.

#### IV.4.4. Fractographie

L'étape suivante de notre démarche a été de caractériser quantitativement les modes de rupture présents dominants dans les différentes configurations. Ces modes de rupture peuvent être classés en quatre grands types : rupture des intermétalliques grossiers (du type  $Al_7Cu_2Fe$ ), rupture intragranulaire ductile, rupture ductile par cisaillement, et rupture intergranulaire ductile.

Par analyse d'image des fractographies prises en électrons rétrodiffusés (où les intermétalliques apparaissent en clair), nous avons pu déterminer la fraction surfacique d'intermétalliques sur les surfaces de rupture. Le tableau IV.2 montre que cette caractéristique est rigoureusement indépendante de l'état de revenu ainsi que de l'état de trempe, et ne dépend que de l'orientation de l'essai (ceci étant dû à l'anisotropie de la répartition des intermétalliques) et de l'alliage. On peut en conclure que, dans ces conditions de déformation, les intermétalliques servent essentiellement de sites d'initiation de la rupture, et que leur endommagement s'effectue en grande partie de manière indépendante des autres processus de rupture. Cette hypothèse a d'ailleurs pu être vérifiée par des essais de traction in-situ au MEB sur éprouvettes entaillées, qui ont montré qu'avant que la fissure ne se propage, la quasi-totalité des intermétalliques dans la section en face de l'entaille étaient fracturés. Ainsi, on peut en première approximation décorrélérer l'effet des

intermétalliques de celui des autres paramètres de la microstructure.

Le Tableau IV.3 montre l'évolution des fractions respectives des modes de rupture (déterminés par analyse d'image sur fractographies au MEB) en fonction de l'alliage, vitesse de trempe et revenu. On distingue nettement les tendances suivantes :

- La rupture par cisaillement est dominante dans les états sous revenus ; sa fraction diminue pour une trempe lente : en effet, ce type de rupture est caractéristique de la présence de macro-bandes de cisaillement, qui sont présentes lorsque la sensibilité à la vitesse de déformation est faible voire négative, et donc quand la solution solide est riche et que les précipités sont cisailables. Notons que ce mode de rupture dissipe beaucoup d'énergie, puisque ces états sont les plus tenaces.
- La rupture intergranulaire est peu présente dans les états trempés rapidement et sous-revenus. En effet, dans ces états les joints de grains ne sont pas fragilisés par des précipités grossiers.
- La rupture intergranulaire est importante dans les états revenus au pic et au-delà, ainsi que dans tous les états trempés lentement. Ceci s'explique aisément par la présence de précipités intergranulaires grossiers.
- Cette même rupture intergranulaire semble peu sensible à la vitesse de trempe (dans les états revenus au pic et au-delà) et ne dépasse jamais 50%. Ainsi, il apparaît d'ores et déjà qu'il n'est pas possible d'expliquer entièrement l'influence de la trempe sur la ténacité par la précipitation intergranulaire.

	Under Aged		Peak Aged		Over Aged	
	Fast	Slow	Fast	Slow	Fast	Slow
7040	0.7	0.7	-	-	0.6	0.9
7050	-	2.2	2.2	2.2	2.3	2.1

Tableau IV.2. Fractions surfaciques (en %) d'intermétalliques sur les surfaces de rupture des essais Kahn.

	Under Aged		Peak Aged		Over Aged	
	Fast	Slow	Fast	Slow	Fast	Slow
7040	66% S 33% D	-	-	50% I 50% D	5% I 10% S 85% D	-
7050	10% I 15% S 75% D	45% I 5% S 50% D	-	50% I 50% D	20% I 30% I 80% D 70% D	

Tableau IV.3. Fractions surfaciques des différents modes de rupture (I intergranulaire, S cisaillement, et D ductile) suivant l'alliage, la vitesse de trempe et le revenu.

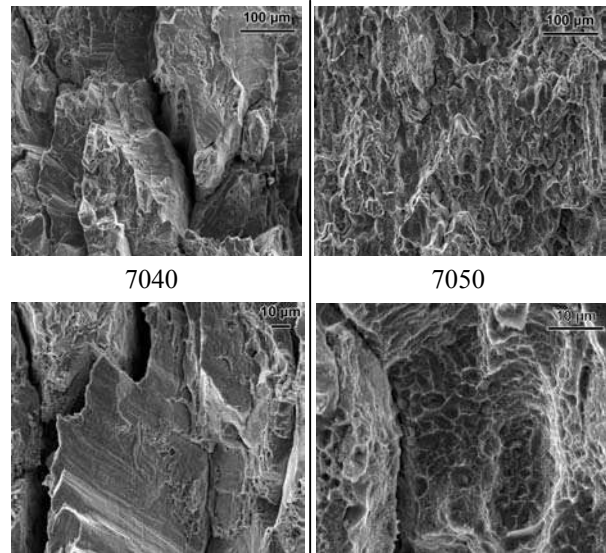


Figure IV.22 : micrographie MEB des surfaces de rupture d'essais Kahn pour les alliages 7040 et 7050, après une trempe lente et un sous-revenu. Dans le cas de l'alliage 7040, on observe surtout une combinaison de rupture par cisaillement et de rupture intergranulaire, et dans le cas de l'alliage une combinaison de rupture transgranulaire ductile germée sur les précipités de trempe, et de rupture intergranulaire.

#### IV.4.5. Analyse qualitative de la résistance à l'entaille en fonction des paramètres microstructuraux et mécaniques

Nous pouvons maintenant tenter de décrire qualitativement l'évolution de la résistance à l'entaille en fonction des différents paramètres métallurgiques que nous avons étudié.

##### - Evolution au cours d'un revenu suivant une trempe « parfaite »

La ténacité à l'état sous-revenu est très importante, la rupture étant entièrement de nature ductile (en cisaillement ou non). Les joints de grains ne sont pas fragilisés, les zones dénudées en précipités (PFZ) négligeables, et le taux d'écrouissage important. Lorsque l'on passe d'un état sous-revenu à un état revenu au pic, plusieurs phénomènes interviennent simultanément : précipitation intergranulaire (se traduisant par une augmentation du mode de rupture associé), développement de la PFZ, augmentation de la limite d'élasticité et du contraste entre celle-ci et celle de la PFZ, diminution du taux d'écrouissage. L'ensemble de ces phénomènes conduisent à une diminution très sensible de la résistance à l'entaille. Lorsqu'on passe à l'état survieilli, les modifications principales sont, d'une part une augmentation de la fragilisation des joints par précipitation intergranulaire, et d'autre part une diminution du contraste de limite

d'élasticité entre grain et PFZ ainsi qu'une augmentation modeste du taux d'érouissage. Malgré la fragilisation accrue des joints de grains, la diminution du contraste de PFZ permet de diminuer effectivement la fraction de rupture intergranulaire, et la résistance à l'entaille augmente légèrement.

#### **- Influence de la trempe**

Lorsqu'on diminue la vitesse de trempe, au moins trois modifications du matériau sont susceptibles de modifier sa résistance à l'entaille : la précipitation intergranulaire, la précipitation sur les dispersoïdes, et la modification des propriétés « à cœur » du matériau, comme sa limite d'élasticité. Nous pouvons d'ores et déjà négliger le troisième facteur : il est apparu dans tous les cas du deuxième ordre. Quant à l'importance relative des deux premiers facteurs, il est bien difficile de l'estimer sans avoir recours à la modélisation. Cependant, on peut tirer quelques conclusions de nos résultats expérimentaux. Tout d'abord, la précipitation intergranulaire est certainement de première importance, puisque la diminution de la vitesse de trempe augmente la proportion de rupture intergranulaire, surtout dans les états sous-revenus où ce mode de rupture était absent. Plus précisément, la précipitation intergranulaire de trempe « aplatit » le diagramme de résistance à l'entaille en réduisant considérablement l'écart entre les états sous, pic et sur-revenus. Cependant, il n'est pas certain que la fragilisation des joints de grains dans les états pic et sur-revenus soit considérablement aggravée par la précipitation intergranulaire de trempe : en effet, dans ces états la fraction surfacique de rupture intergranulaire est peu modifiée. Ainsi, étant donné l'ampleur de la chute de résistance à l'entaille lorsqu'on trempe imparfaitement le matériau, et la forte proportion de rupture transgranulaire, même dans les états les moins tenaces, la résistance à l'entaille de l'intérieur des grains est nécessairement modifiée par la trempe. Logiquement, cette modification provient des précipités de trempe germés sur les dispersoïdes, qui forment des sites préférentiels de germination de cavités.

#### **- Influence de l'alliage**

L'alliage 7040 présente une bien meilleure résistance à l'entaille par rapport à l'alliage 7050, dans tous les états métallurgiques. Une grande partie de cette différence tient à la différence de teneur en intermétalliques (ainsi que leur répartition). La différence entre les deux alliages après une trempe rapide tient également en partie à la moindre limite d'élasticité de l'alliage 7040, favorisant une plasticité plus homogène entre la PFZ et l'intérieur des grains. Cependant, après une trempe

lente l'écart entre les deux alliages se creuse (l'UIE du 7040 devient 2 fois supérieure à celle du 7050, alors qu'elle n'était que de 50% supérieure après une trempe idéale). Les deux alliages ne présentent pas de différence significative de microstructure de précipitation intergranulaire, par contre nous avons vu que l'alliage 7050 était beaucoup plus sensible à la précipitation intragranulaire de trempe sur les dispersoïdes. Ceci montre à nouveau l'importance de cette famille de précipités.

Ainsi, il ressort de cette étude que l'objectif d'amélioration du compromis limite d'élasticité / ténacité pour des tôles de fortes épaisseurs est rempli par le passage de l'alliage 7050 au 7040. En effet, pour une perte infime de limite d'élasticité (après une trempe lente), l'alliage 7040 possède une résistance à l'entaille bien supérieure. Ce gain de performance est obtenu notamment grâce à la diminution drastique de la sensibilité à la précipitation intragranulaire de trempe sur les dispersoïdes. Cependant, on observe tout de même une grande chute de résistance à l'entaille entre une trempe idéale et une trempe représentative d'une forte épaisseur, pour l'alliage 7040. La majeure partie de cette chute est due à la précipitation intergranulaire de trempe, que la composition du 7040 ne parvient pas à limiter. C'est vers ce type de précipitation qu'il faudrait diriger les efforts futurs de développement d'alliage.

#### **IV.4.6. Rationalisation de la relation microstructure / propriétés mécaniques / résistance à l'entaille**

Compte tenu de la complexité des mécanismes entrant en jeu dans la rupture des matériaux que nous avons étudiés, et en particulier, de la coexistence de plusieurs mécanismes de rupture concurrents, il serait illusoire de prétendre estimer quantitativement la ténacité à partir des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Notre propos est ici de rationaliser les effets observés en corrélant les évolutions microstructurales avec les énergies dissipées au cours de la rupture. Notre approche se bornera donc à s'appuyer sur des modèles simples de type « zone cohésive » pour évaluer les mécanismes dissipatifs opérant au cours de la rupture intergranulaire ou transgranulaire.

Nous utiliserons pour calculer l'énergie dissipée lors de la propagation transgranulaire ( $E_{trans}$ ) un modèle récemment développé par Zehnder et Hui [ZEH-2000]. Leur approche consiste à coupler une énergie de décohéation avec la dissipation plastique dans le grain.



La limite d'élasticité et le taux d'écroutissement jouent un rôle central dans ce modèle.

Parallèlement, nous déterminerons l'énergie dissipée lors de la propagation intergranulaire ( $E_{inter}$ ) par une méthode similaire. Nous calculerons l'énergie dissipée par la déformation plastique du matériau jusqu'à ce que la déformation locale dans la PFZ atteigne la valeur critique conduisant à la décohésion du joint de grain. Cette valeur critique de la déformation locale dépend très fortement de la couverture du joint de grain par les précipités.

Finalement, pour calculer l'énergie moyenne dans un mode de propagation mixte, il est nécessaire d'effectuer la moyenne sur les grandeurs extensives, les énergies, et non sur les ténacités :

$$E_{totale} = f_{inter} \cdot E_{inter} + f_{trans} \cdot E_{trans}$$

Il faut pour cela connaître la fraction de rupture intergranulaire ( $f_{inter}$ ) et la fraction de rupture transgranulaire ( $f_{trans}$ ) : le problème majeur réside dans la détermination de ces fractions. Nous n'avons pas prédit directement la fraction surfacique de rupture intergranulaire, ce qui est hors de portée dans l'état de l'art. Par contre, nous avons considéré que le paramètre contrôlant cette fraction, pour une structure granulaire donnée, est le rapport des énergies de propagation intergranulaires et transgranulaires.

Les essais mécaniques de déchirement nous ont permis de déterminer l'énergie d'initiation de fissure pour chaque alliage, et pour différents états de trempe et de revenu. Nous avons par ailleurs mis en évidence la relation linéaire liant cette énergie au carré du facteur critique d'intensité de contrainte, déterminé par des essais sur éprouvettes CT. Ainsi, par notre modélisation, nous essaierons de prédire l'évolution de l'énergie critique de rupture estimée à partir de la relation entre  $K_Q^2$  et UIE (figure IV.14) :

$$E_{totale} = G_{critique} = \frac{K_{critique}^2}{E} = \frac{(20,5 \cdot UIE - 138)}{E}$$

Nous avons utilisé les résultats expérimentaux sur les fractions de rupture transgranulaires et intergranulaires pour pondérer la contribution des énergies de propagation respectives à la ténacité. L'ajustement d'un point expérimental présentant une rupture totalement transgranulaire nous permet de calibrer un des paramètres ajustables du modèle de Zehnder et Hui. La valeur du paramètre équivalent dans le modèle de rupture intergranulaire est plus délicate à estimer, car elle n'influence la ténacité que via la fraction relative inter et trans et non pas via la dissipation due à la rupture intergranulaire, qui est toujours négligeable. Le

choix de la valeur de ce paramètre correspondant à l'énergie de décohésion du joint de grains est effectuée de façon à ce que la corrélation entre la fraction surfacique du mode intergranulaire (mesurée expérimentalement) et le rapport des énergies dissipées dans les deux modes (calculée par les modèles) soit optimale. La valeur de l'énergie de cohésion ainsi déterminée est d'un ordre de grandeur acceptable.

Une fois déterminées ces valeurs « de base », nous nous sommes attachés à comprendre dans le cadre de cette modélisation les effets de la trempe, du revenu, de l'anisotropie, et la différence entre les deux alliages, sur la ténacité.

Il ressort de ce travail que la résistance des joints de grains, susceptible d'évoluer au cours du traitement thermique, a un effet sur la ténacité essentiellement parce qu'elle contrôle la fraction surfacique de rupture transgranulaire ou intergranulaire. La dissipation plastique à l'intérieur des grains, liée à la limite d'élasticité et à au taux d'écroutissement, reste toujours le terme dominant dans l'énergie dissipée.

#### - Estimation de l'énergie critique d'une rupture purement transgranulaire

Zehnder et Hui [ZEH-2000] ont récemment développé un modèle simple permettant d'exprimer algébriquement l'énergie critique de rupture, en tenant compte des propriétés plastiques du matériau. La rupture en tête de fissure est modélisée par une loi de type traction/séparation, souvent appelée du nom de modèle de zone cohésive. Le modèle développée par Zehnder et Hui est intéressant car il permet de prédire rapidement l'influence de la plasticité du matériau sur son comportement en ténacité.

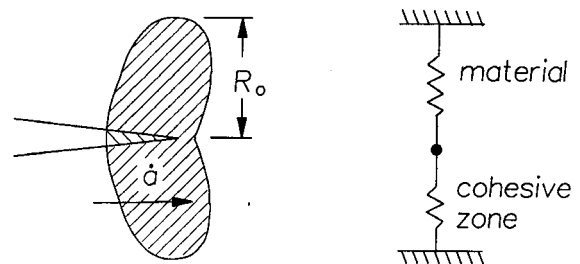


Figure IV.23. Définition du partage de l'énergie nécessaire à l'avancée de la fissure en deux parties : rupture de la zone cohésive et plasticité du matériau environnant.

Le principe de ce modèle est schématisé à la Figure IV.23. La propagation de la fissure conduit à la rupture des forces de cohésion. Ceci entraîne une relaxation du matériau qui mène à une dissipation d'énergie plastique. Les principaux paramètres contrôlant la loi de traction / séparation ( $\sigma, \delta$ ) sont la contrainte critique de séparation

des interfaces  $\sigma_{\text{décohésion}}$  et le travail de séparation  $\Gamma_{\text{trans}}$ . Pour une sollicitation en mode I,  $\delta$  est le déplacement suivant la direction de sollicitation, normale au plan moyen de propagation de la fissure.  $\sigma$  est la contrainte de traction appliquée dans cette même direction.

La première contribution énergétique représente le travail de décohésion par unité d'aire ( $\Gamma_{\text{trans}}$  en  $\text{J.m}^{-2}$ ) nécessaire à la création de l'interface. Dans la pratique nous avons déterminé l'énergie de cohésion  $\Gamma_{\text{trans}}$  d'un état présentant une rupture complètement transgranulaire ductile. Nous avons ainsi obtenu une valeur de  $3000 \text{ Jm}^{-2}$ .

La deuxième contribution énergétique dépend de la plastification de la zone en tête de fissure. Nous considérerons que le matériau se comporte suivant une loi d'écoulement avec écrouissage:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_{\text{totale}} \quad \text{pour } \sigma < \eta\sigma_{0,2\%} \quad \text{et}$$

$$\sigma = \sigma_{0,2\%} + k \left( \varepsilon_{\text{totale}} - \frac{\sigma}{E} \right)^n \quad \text{pour } \sigma > \eta\sigma_{0,2\%}$$

Le paramètre  $\eta$  tient compte de l'état de contrainte en tête de fissure. Par approximation nous considérerons que la géométrie des éprouvettes Kahn favorise des conditions de contraintes planes. Dans ce cas le paramètre  $\eta$  vaut 1,2 [ZEH-2000]. Dans ce modèle, la fissure commence à se propager lorsque la contrainte atteint la valeur critique  $\sigma_{\text{décohésion}}$ . L'énergie totale de rupture se calcule alors simplement d'après les expressions suivantes (voir la Figure IV.24):

$$E_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{trans}} \quad \text{pour } \sigma < \eta\sigma_{0,2\%}$$

$$E_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{trans}} + \Phi_p \cdot R_p \quad \text{pour } \sigma > \eta\sigma_{0,2\%}$$

$R_p$  représente la taille de la zone plastique. D'après Irwin [IRW-1961],  $R_p$  dépend de la limite d'élasticité suivant la relation (en conditions de contraintes planes):

$$R_p = \frac{E \cdot \Gamma_{\text{trans}}}{\pi \cdot \sigma_{0,2\%}^2}$$

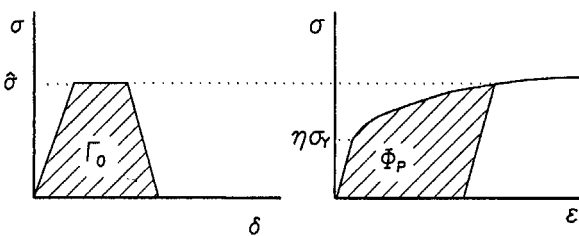


Figure IV.24 : L'énergie dissipée pendant la propagation d'une fissure est la somme de l'énergie de cohésion et du travail de plastification dans la zone plastique (aires hachurées).

Après calcul de l'énergie plastique dissipée, nous obtenons une expression de l'énergie de rupture en mode transgranulaire ductile:

$$E_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{trans}} \left\{ 1 + \frac{E}{\pi} \left( \eta\sigma_{0,2\%} \right)^{1-n} \left[ \frac{\left( \frac{\sigma_{\text{décohésion}}}{\eta\sigma_{0,2\%}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}}}{k} \right] \right\} \cdot \left\{ \frac{n + \frac{\sigma_{\text{décohésion}}}{\eta\sigma_{0,2\%}}}{n + 1} \right\}$$

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que cette énergie en mode transgranulaire traduit bien l'influence du revenu sur la ténacité: le rapport  $(\sigma_{\text{décohésion}}/\sigma_{0,2\%})$  est en effet minimal après un traitement au pic; le modèle prédit donc une dissipation minimale d'énergie.

Enfin, par souci de simplicité, nous avons pris pour la contrainte de décohésion de ce modèle la contrainte à striction déterminée par les essais de traction.

#### - Estimation de l'énergie critique d'une rupture purement intergranulaire

Nous avons essayé, dans la description de la rupture intergranulaire, de tenir compte non seulement de la microstructure granulaire, mais également de l'énergie dissipée par la déformation plastique autour du joint, à la fois dans la zone dénudée en précipité et dans la matrice.

Par souci de simplicité, nous considérerons pour ce modèle que notre matériau se déforme suivant une loi d'écoulement avec écrouissage linéaire noté  $h$ . En outre nous distinguerons la déformation plastique autour du joint (dans la zone dénudée en précipités) de celle à l'intérieur du grain, en définissant deux lois d'écoulement différentes:

$$\text{dans le grain: } \sigma_{\text{grain}} = \sigma_g + h_g \cdot \varepsilon_g$$

$$\text{autour du joint: } \sigma_{\text{GB}} = \sigma_b + h_b \cdot \varepsilon_b$$

La Figure IV.25 représente schématiquement un joint de grain et son environnement immédiat.  $D$  représente la taille de grain, et  $d$  la largeur de la PFZ. Par la suite ces paramètres interviendront dans le calcul par l'intermédiaire du rapport  $\Phi = d/D$ . On suppose que l'intérieur des grains et la zone dénudée en précipités sont chargés en série. On a donc en permanence égalité entre les contraintes  $\sigma_{\text{grain}}$  et  $\sigma_{\text{GB}}$ .

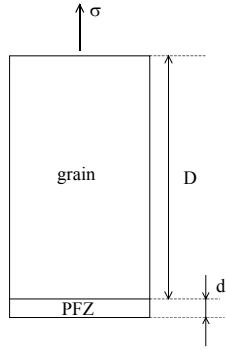


Figure IV.25 : Représentation schématique du joint de grains et de son environnement.

Suivant le modèle de Embury et Nes [EMB-1974], nous considérons dans ce modèle que la propagation de la fissure le long du joint de grain se produit dès que la déformation dans la PFZ a atteint une valeur critique  $\varepsilon^*$ . A partir des lois d'écoulement définies précédemment nous obtenons les relations suivantes pour la contrainte à rupture  $\sigma_R$ , liée à la déformation critique  $\varepsilon^*$ :

$$\sigma_R - \sigma_g = h_g \cdot \varepsilon_g \quad \text{et} \quad \sigma_R - \sigma_b = h_b \cdot \varepsilon_b = h_b \cdot \varepsilon^*$$

Par différence, nous obtenons une expression de la déformation correspondante à l'intérieur du grain, au moment où se produit la rupture:

$$\varepsilon_g = \frac{(\sigma_b - \sigma_g + h_b \cdot \varepsilon^*)}{h_g}$$

Finalement nous obtenons les expressions des déformations  $\varepsilon_R$  et contraintes à rupture  $\sigma_R$  du matériau, au niveau macroscopique:

$$\varepsilon_R = (1 - \Phi) \left[ \frac{(\sigma_b - \sigma_g)}{h_g} + \frac{h_b}{h_g} \cdot \varepsilon^* \right] + \Phi \cdot \varepsilon^* \quad \text{et}$$

$$\sigma_R = \sigma_b + h_b \cdot \varepsilon^*$$

La Figure IV.26 représente schématiquement la réponse du matériau sollicité en traction. Dans ce cas, l'aire sous la courbe correspondant à l'énergie totale dissipée dépend à la fois de la microstructure du joint de grains (via la déformation critique à rupture  $\varepsilon^*$ ) et des propriétés plastiques de la matrice. Au fur et à mesure que la contrainte imposée augmente, le matériau se déforme élastiquement, puis la zone dénuagée en précipité commence à se plastifier ( $\sigma_{\text{appliquée}} > \sigma_b$ ) et enfin l'ensemble du matériau se trouve dans le domaine plastique ( $\sigma_{\text{appliquée}} > \sigma_g$ ).

Après simplification ( $\phi$  négligeable devant 1), le calcul nous fournit une expression de l'énergie dissipée par rupture intergranulaire:

$$W_{\text{inter}} = \frac{(\sigma_{\text{rupture}}^2 - \sigma_g^2)}{2h_g} = \frac{((\sigma_b + h_b \cdot \varepsilon^*)^2 - \sigma_g^2)}{2h_g}$$

L'énergie dissipée par la rupture intergranulaire dépend non seulement de la résistance intrinsèque du joint de grains ( $\varepsilon^*$ ) mais aussi des caractéristiques de déformation plastique de la zone dénuagée en précipités ( $\sigma_b, h_b$ ) et de l'intérieur du grain ( $\sigma_g, h_g$ ).

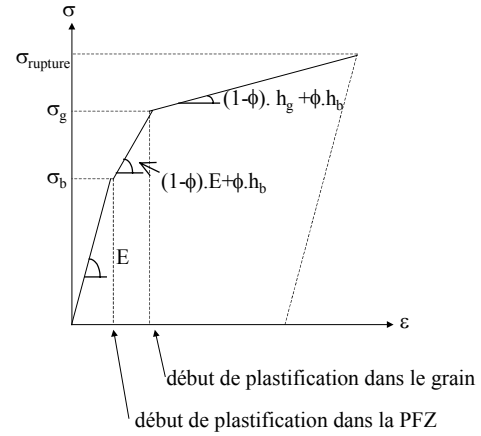


Figure IV.26 : Représentation schématique de la courbe contrainte/déformation, en tenant compte de la plastification autour du joint de grains.

Par ailleurs nous utilisons le modèle de Embury et Nes pour relier la déformation critique autour du joint ( $\varepsilon^*$ ) à l'ampleur de la précipitation de trempe:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{f_{GB}}} - 1 \right)$$

Nous obtenons finalement la relation suivante:

$$W_{\text{inter}} = \frac{1}{2h_g} \left( \left( \sigma_b + \frac{h_b}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{f_{GB}}} - 1 \right) \right)^2 - \sigma_g^2 \right)$$

Nous obtenons enfin une expression de l'énergie de rupture intergranulaire en multipliant la dernière relation par la taille de la zone plastique, de la même manière que pour le calcul de l'énergie transgranulaire :

$$E_{\text{inter}} = \frac{E \Gamma_{\text{inter}}}{2\pi \sigma_{0.2\%}^2 h_g} \left( \left( \sigma_b + \frac{h_b}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{f_{GB}}} - 1 \right) \right)^2 - \sigma_g^2 \right)$$

Pour l'application numérique nous avons utilisé les valeurs suivantes:

- $\sigma_b = 170$  MPa, correspondant à la limite d'écoulement d'une solution solide pure.
- $\sigma_g$  sera pris égale à la limite d'élasticité évaluée par les essais de traction.
- $h_b = 1300$  MPa

- $h_g$  vaut respectivement 1300, 1000 et 1200 MPa pour les états sous-revenu, revenu au pic et sur-revenu. Ces valeurs ont été déterminées à partir des essais de traction.

- $f_{GB}$  varie entre 20 % pour les trempes à l'eau froide et 40 % pour les trempes sandwich. La déformation critique déterminée à partir du modèle de Embury et Nes dépend très sensiblement de la fraction de précipités sur les joints de grains.

- $\Gamma_{inter} = 500 \text{ Jm}^{-2}$ . Elle est environ dix fois plus faible que l'énergie de cohésion de la matrice.

Rappelons ici que ce modèle ne peut être quantitatif car il prend en compte une simple contrainte uniaxiale. Par contre il permettra de déterminer les tendances associées à des variations de la microstructure.

### - Principes de calibrage des paramètres

Les essais de traction uniaxiale nous permettent d'évaluer la limite d'élasticité, la contrainte à striction et le taux d'érouissage du matériau, pour toutes les conditions de trempe et de revenu. Parallèlement nous avons déterminé en observant les faciès de rupture, la fraction de rupture intergranulaire pour chacune de ces conditions. Enfin nous connaissons approximativement la fraction surfacique de précipités grossiers sur les joints de grains (en tenant compte de la taille et de l'espacement).

Les seuls paramètres que nous devons donc estimer pour calculer directement l'énergie critique totale sont :

- l'énergie de cohésion de l'intérieur des grains :  $\Gamma_{trans}$
- l'énergie de cohésion des joints de grains :  $\Gamma_{inter}$

Qualitativement nous savons correctement prendre en compte l'influence de la plasticité de la matrice sur l'énergie dissipée par chaque mécanisme élémentaire. Par contre il nous est plus difficile de considérer l'influence des particules intermétalliques et de la couverture des joints de grains. Nous décrivons ci-dessous la démarche que nous avons adoptée, afin de trouver à partir des données expérimentales les données manquantes à notre modèle.

La première étape consiste à déterminer la valeur de l'énergie de cohésion de l'intérieur des grains  $\Gamma_{trans}$ . Il suffit de reproduire la résistance à l'entaille d'un état ne présentant pas de rupture intergranulaire. Seul l'alliage 7040, en sous-revenu, après une trempe à l'eau froide nous offre cette possibilité.

Une fois la valeur de  $\Gamma_{trans}$  fixée nous pouvons essayer de reproduire l'influence de la vitesse de trempe. Nous constatons que, quelles que soient les valeurs de l'énergie de cohésion des joints de grains ou la fraction de précipités grossiers intergranulaires, le modèle sous-estime l'effet de la vitesse de trempe. Ceci s'explique car la contribution de l'énergie dissipée par une propagation intergranulaire est négligeable en comparaison de celle dissipée par le mécanisme transgranulaire. Après une trempe lente, l'énergie totale critique est majoritairement contrôlée par l'énergie dissipée par ce dernier mécanisme.

Cependant il est impossible de négliger l'augmentation de la fraction de précipités sur les joints de grains, associée à un refroidissement plus lent pendant la trempe. Nous avons donc pris en compte la hausse du taux de couverture des joints de grains. La déformation locale de décohesion, déterminée par le modèle de Embury et Nes, dépend très sensiblement de la fraction de précipités intergranulaires  $f_{GB}$ . Nous avons déterminé un intervalle de fractions possibles pour que la contrainte de décohesion correspondante soit à la fois supérieure à la limite d'élasticité du grain, et au plus du même ordre de grandeur que les contraintes à striction mesurées par les essais de traction. Nous pouvons ainsi faire varier la fraction de couverture de 20 à 40%. Nous avons considéré, en accord avec nos observations en microscopie, qu'elle n'évolue pas sensiblement pendant le revenu. Nous pourrions cependant expliquer le plus fort écart de ténacité entre les états sous et sur-revenus, pour les états trempés rapidement, en prenant en compte une légère augmentation de cette précipitation.

En outre nous n'avons jusqu'alors considéré qu'une des deux familles de précipités apparaissant pendant la trempe. Les précipités grossiers en bandes, germés sur les dispersoïdes, influencent également la résistance à l'entaille en modifiant l'énergie de cohésion à l'intérieur des grains. Ils représentent effectivement de nouvelles sources d'endommagement certes plus petites que les particules intermétalliques (200 nm), mais dans de fortes proportions (avec des fractions volumiques atteignant 1%). L'étape suivante consiste donc à déterminer une seconde énergie de cohésion  $\Gamma_{trans}^-$  qui permet de reproduire la ténacité des états trempés lentement.

Une fois déterminées les énergies de cohésion de l'intérieur des grains de l'alliage 7040, après trempes rapides et lentes, nous devons évaluer les énergies correspondantes pour l'autre alliage. Si l'on ne considère que la précipitation fine intragranulaire,

formée pendant le revenu, ces énergies devraient être équivalentes. Cependant les particules intermétalliques, plus nombreuses dans l'alliage 7050, sont responsables d'un endommagement plus conséquent. Pour le calcul nous utilisons le fait que l'énergie de cohésion est directement proportionnelle à l'inverse de la racine cubique de  $f_{intermétalliques}$  [HAH-1975]:

$$\frac{\Gamma_{trans7050}}{\Gamma_{trans7040}} = \sqrt[3]{\frac{f_{inter7040}}{f_{inter7050}}}$$

Il est ainsi possible de déterminer les énergies de cohésion pour le 7050, après une trempe rapide ou lente. Notons que nous faisons ici l'hypothèse que la précipitation grossière sur les dispersoïdes est identique dans les deux alliages. Nous avons montré dans le chapitre V qu'elle est plus intense dans le 7050. Toutefois l'influence de la vitesse de trempe est correctement prédite par cette approche.

Il reste enfin à déterminer l'énergie de cohésion des joints de grains  $\Gamma_{inter}$ . Nous pouvons raisonnablement considérer qu'elle est identique dans les deux alliages. Par contre nous ne disposons pas d'état de revenu et de trempe présentant une rupture purement intergranulaire. Il est donc impossible de déterminer cette énergie de cohésion de la même manière que  $\Gamma_{trans}$ . Nous avons ajusté ce paramètre afin de maximiser la corrélation entre le rapport  $(E_{inter}/E_{trans})$  et la fraction de rupture intergranulaire. Le résultat est présenté à la Figure IV.27.

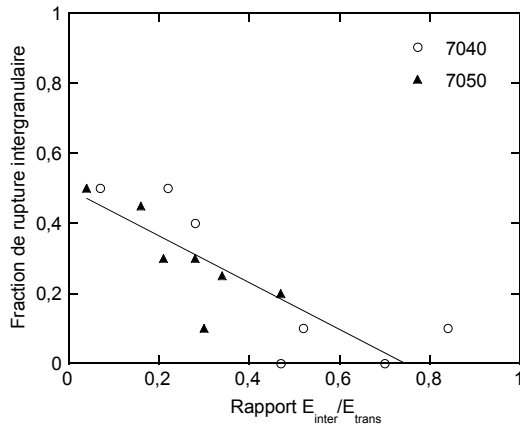


Figure IV.27 : Correspondance entre la fraction de rupture intergranulaire observée expérimentalement et le rapport  $(E_{inter}/E_{trans})$  calculé par le modèle.

L'énergie de cohésion du joint de grains, ainsi déterminée, s'élève à  $500 \text{ J.m}^{-2}$ . Elle est comme on s'y attendait plus faible que l'énergie de cohésion de l'intérieur des grains, d'environ un ordre de grandeur. Par contre nous nous attendions à obtenir une loi telle que :

$$f_{intergranulaire} = 0 \text{ pour } (E_{inter}/E_{trans}) = 1$$

$$\text{et } f_{intergranulaire} = 1 \text{ pour } (E_{inter}/E_{trans}) = 0$$

Pour les directions de sollicitations que nous avons utilisées, les joints de grains sont en moyenne alignés perpendiculairement à l'axe de traction et favorisent une rupture intergranulaire en mode I. Si l'énergie dissipée par propagation aux joints de grains est nulle  $((E_{inter}/E_{trans})=0)$ , on s'attend à ce que la rupture soit totalement intergranulaire. De la même manière, si les deux énergies sont équivalentes  $((E_{inter}/E_{trans})=1)$ , la rupture sera essentiellement transgranulaire : la proportion d'intergranulaire dépend en effet de la probabilité qu'un joint de grain soit exactement placé en face de la fissure. Cette probabilité est très faible.

Les résultats de la Figure IV.27 montrent une bonne correspondance entre la fraction de rupture aux joints de grains et le rapport  $(E_{inter}/E_{trans})$ . En particulier, à la marge d'erreur près pour déterminer les fractions surfaciques (environ +/- 10%), nous obtenons bien une relation monotone. Cependant, d'une part le rapport  $(E_{inter}/E_{trans})$  critique pour que la rupture soit complètement transgranulaire, et d'autre part la fraction de rupture intergranulaire pour des énergies  $E_{inter}$  négligeables, sont plus faibles que ce que nous aurions pu prévoir. Nous pouvons associer cette différence à la nécessité pour la fissure de bifurquer pour que la propagation continue le long des joints de grains.

Par un lissage linéaire nous obtenons la relation semi-empirique suivante :

$$f_{intergranulaire} = -0.8462 \cdot \frac{E_{inter}}{E_{trans}} + 0.55$$

#### - Description des résultats

La Figure IV.28 montre l'application du modèle au diagramme de ténacité de l'alliage 7050, avec les deux trempes extrêmes. La description des résultats expérimentaux est globalement très satisfaisante. Notamment, nous sommes capables de décrire correctement le couplage entre les effets de revenu et de trempe : nous trouvons le bon niveau de ténacité pour les deux trempes, et l'effet du revenu sur la résistance à l'entaille est bien réduit lorsque la vitesse de trempe est abaissée. Voici les paramètres du modèle qui ont été utilisés :

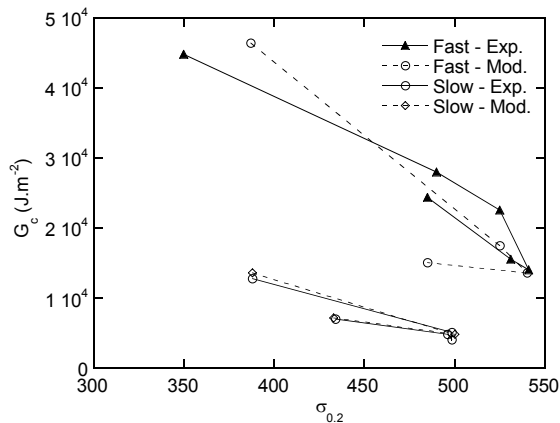
$$\Gamma_{trans-trempe\ rapide} = 2915 \text{ J.m}^{-2}$$

$$\Gamma_{trans-trempe\ lente} = 1670 \text{ J.m}^{-2}$$

$$f_{précipités\ intergranulaires-trempe\ rapide} = 0,2$$

$$f_{précipités\ intergranulaires-trempe\ lente} = 0,4$$

$$\Gamma_{inter} = 500 \text{ J.m}^{-2}$$



IV.28. Comparaison des résultats expérimentaux et de la modélisation pour l'alliage 7050 et les deux vitesses de trempe, en termes de diagramme énergie critique de rupture vs. limite d'élasticité.

Quelques imperfections subsistent, comme la description de la remontée de la résistance à l'entaille au cours d'un sur-revenu après une trempe idéale. En fait, dans la modélisation nous n'avons pas tenu compte de l'évolution de la précipitation intergranulaire lors du revenu. Si l'on tient compte de cette évolution, l'écart sous / sur-revenu devient encore plus grand, et on s'éloigne de la réalité.

Il est important de noter que la description correcte des résultats n'a été possible qu'en tenant compte de la diminution de l'énergie de cohésion de l'intérieur des grains  $\Gamma_{\text{trans}}$  lorsque la vitesse de trempe est abaissée. Si on ne tient pas compte de cette diminution (due à la précipitation intragranulaire de trempe), le niveau de résistance à l'entaille prédit est nettement trop élevé pour la trempe lente.

Nous avons pu également décrire les résultats sur l'alliage 7040, en tenant compte de la différence de fraction de particules intermétalliques et de la différence de sensibilité à la trempe.

#### IV.5. Conclusions

Je crois qu'on peut résumer ce chapitre en soulignant le fait qu'en matière d'étude des propriétés mécaniques des alliages à durcissement structural, on gagne énormément à effectuer une analyse détaillée, quantitative de la microstructure. Cela paraît évident pour l'étude de la limite d'élasticité, cependant de nombreuses études ont calé des modèles de précipitation directement sur des courbes de dureté, en sautant tout simplement l'étape de mesure de la taille des précipités. Pour ce qui est du comportement plastique, nous avons essayé de défricher les grandes tendances, mais nous sommes encore loin d'une description de lois constitutives. Cependant, le seul

moyen d'y arriver est bel et bien une étude très fine des microstructures. Enfin, concernant l'étude de la ténacité, l'étude détaillée quantitative de la microstructure précipitée est loin d'être généralisée. Bien qu'elle ne soit pas toujours nécessaire, j'espère avoir montré qu'elle est utile, et qu'elle permet d'aboutir à des recommandations sur les phénomènes dominants et les possibilités de mise au point d'alliages.



## Chapitre V. Perspectives

Dans les chapitres précédents, j'ai présenté les résultats principaux de mes activités de recherches des 5 dernières années, dans le domaine de la précipitation dans les matériaux de structure, touchant à l'étude de la précipitation elle-même et à ses conséquences sur les propriétés mécaniques des matériaux. Dans ce chapitre, je vais présenter, dans chacun des trois domaines qui ont fait l'objet de ce mémoire, les perspectives de recherches qui me semblent les plus intéressantes à développer ; j'aborderai également la façon dont je compte aborder certaines d'entre elles dans le futur.

### V.1. Méthodes de caractérisation de la précipitation

Dans le domaine de la caractérisation fine de la précipitation durcissante, trois domaines me paraissent particulièrement prometteurs, c'est-à-dire qu'ils combinent un grand intérêt scientifique et pratique avec une faisabilité expérimentale démontrée :

- i- La chimie des précipités de très petite taille, et son évolution au cours des traitements thermiques, et ce dans des alliages complexes et pour des phases non stœchiométriques. L'importance de ce thème est qu'en raison de la complexité des phénomènes, et peut-être faute de preuves expérimentales suffisantes, la grande majorité des modèles de précipitation ne tient aucun compte de ces évolutions. Dans les cas où l'évolution au cours d'un traitement de précipitation est notable (par exemple si le passage d'une phase métastable de chimie  $Al_2ZnMg$  à une phase stable  $MgZn_2$  est clairement démontré), elle devra être intégrée dans les efforts de modélisation. D'autre part, la mise en œuvre des mesures de chimie à l'échelle locale a immensément progressé dans la dernière décennie, et à travers une approche pluridisciplinaire, associant MET analytique, sonde atomique, diffusion centrale, des mesures fiables sont possibles, en tout cas dans les cas relativement simples.
- ii- Un deuxième point qui est resté trop obscur dans les phénomènes de précipitation durcissante est celui des séquences de précipitation, et de la caractérisation des phases métastables. Dans de nombreux systèmes de grande importance pratique (AlMgSi, FeNbC), la structure cristallographique des phases métastables précédant la phase

d'équilibre est méconnue, ainsi que les mécanismes permettant de passer d'une phase à l'autre. La plupart des procédés industriels faisant intervenir ces transformations métastable  $\rightarrow$  stable, une vaste campagne de caractérisation semble souhaitable. Dans le système AlMgSi(Cu), cette campagne bat son plein pour ce qui est de la caractérisation des phases métastables, par contre les mécanismes de transformation d'une phase à l'autre ne sont que peu abordés. Ici encore, la mise en œuvre pratique est maintenant possible, avec le formidable essor de la microscopie électronique haute résolution, qui peut être utilement complétée par des mesures de DSC.

- iii- Enfin, un troisième sujet de grande importance concerne la caractérisation quantitative des cinétiques de précipitation dans des situations complexes : traitements thermiques non-isothermes, couplage thermomécanique déformation / chauffage, ... Dans ces domaines tout ou presque est à faire. La complexité est grande, puisqu'on associe les difficultés précédentes (coexistence de phases métastables et stables, diagrammes de phases complexes, phases potentiellement non stœchiométriques), avec une description « hors équilibre », caractéristique de l'évolution perpétuelle des variables intensives du système. Au niveau pratique, de nombreux outils sont prêts pour accéder à des données expérimentales, comme la DSC, mais également la diffusion des RX in-situ.

### V.2. Cinétiques de précipitation

Dans le chapitre III, nous avons pu voir que, grâce à l'amélioration des techniques de caractérisation quantitative de la précipitation, et au développement de modèles robustes, il est désormais possible d'aboutir à une description complète d'un phénomène de précipitation, et de s'attaquer à des phénomènes comportant des couplages complexes.

Concernant les cinétiques de précipitation ne faisant pas intervenir de phénomènes couplés (i.e. une seule phase précipitée), il me semble que nous avons mis au point une méthode optimale pour caler les modèles sur la réalité. En effet, les études de réversion effectuées sur des états déjà précipités se révèlent très riches d'enseignements pour déterminer tous les paramètres du phénomène de précipitation (solubilité, diffusion, énergie interfaciale), excepté la germination, qui



n'intervient pas. Ainsi, une fois ces paramètres calés sur des expériences de réversion d'états précipités, on peut étudier de manière indépendante l'effet de la germination en étudiant des cinétiques isothermes (ou anisothermes) à partir de la solution solide. On a alors un modèle robuste, qu'il devrait être possible d'appliquer dans une large gamme de situations, isothermes et anisothermes.

Les perspectives dans ce cadre ne manquent pas. En effet, de nombreux systèmes d'intérêt pratique méritent une étude poussée, posant différentes questions intéressantes : l'influence de la sursaturation dans un système simple (FeCu par exemple), l'influence de l'aspect hétérogène de la précipitation (FeNbC), les effets élastiques dans les phases cohérentes ( $Al_3Zr$ ,  $Al_3Li$ ), la description de l'effet de changements de composition dans un ternaire (AlZnMg par exemple), le passage à une composition quaternaire (AlMgSiCu ou AlZnMgCu par exemple). Pour ma part, des études sont en cours ou prévues sur les systèmes FeCu (thèse F. Perrard), AlZr(Sc) (thèse L. Lae - LTPCM), AlZnMgCu (post-doc M. Nicolas - Manchester).

En parallèle, l'étude des phénomènes de précipitation couplée présente un immense champ d'investigation. Voici les thèmes qui me paraissent les plus mûrs, et dans lesquels je suis ou je serai impliqué :

- Précipitation couplée de plusieurs phases. Bien que j'aie abordé ce thème grâce à une collaboration avec Michel Perez du GEMPPM à l'INSA de Lyon, tout ou presque reste à faire. Dans ce domaine on peut distinguer deux type d'approches complémentaires. La première est similaire à celle que nous avons adoptée (précipitation de deux phases indépendantes couplées par la solution solide), mais fait intervenir des outils thermodynamiques plus fouillés. C'est l'approche adoptée par Charles-André Gandin du LSG2M aux Mines de Nancy ; calculant à chaque instant les concentrations d'équilibre local par le logiciel Thermocalc en incluant l'effet Gibbs-Thomson directement dans les calculs de diagramme de phases, elle permet de modéliser des cinétiques de précipitation dans des systèmes polyconstitués, de plusieurs phases simultanées, éventuellement non stœchiométriques. Cependant, pour des questions de bases de données, cette méthode est restreinte aux phases d'équilibre. Elle a été récemment appliquée à la précipitation dans le système AlMnFe. La deuxième approche vise à comprendre les transitions entre précipités métastables et stables dans des histoires thermiques complexes, et qui peut prendre de nombreuses formes comme la germination hétérogène d'une phase stable sur une phase métastable, ou la transformation d'une phase in-situ. Nous allons avec Michel Perez nous efforcer de

développer des modèles prédictifs de ce type, solidement appuyés sur des données expérimentales.

- Précipitation couplée à la déformation. Ce thème de recherche est d'une très grande richesse, à la fois du point de vue scientifique et par ses applications pratiques. Un problème particulièrement riche et épineux est le couplage entre déformation à chaud, précipitation et recristallisation. Nous étudions ce problème actuellement dans le cadre d'une thèse sur le Friction Stir Welding des alliages d'aluminium (thèse de Cécile Genevois), procédé où le maillon faible de la soudure est précisément contrôlé par ce phénomène. Dans le cadre des déformations plus modérées, un sujet intéressant est le « age forming », procédé utilisé dans l'industrie aéronautique consistant à mettre en forme des tôles « à tiède », la mise en forme par déformation plastique et la précipitation durcissante ayant donc lieu simultanément. Pour traiter ces types de sujet, la méthodologie de caractérisation in-situ de la précipitation s'avère particulièrement adaptée (il s'agira tout de même de construire une micro-machine de traction-chauffage...). La principale difficulté expérimentale est l'absence d'une technique rapide et quantitative permettant de mesurer les densités de dislocations dans un alliage contenant des précipités ; en effet toutes les techniques permettant d'accéder à la densité de dislocations (résistivité, densité, élargissement des pics de Bragg, DSC, ..) sont également sensibles, et dans des ordres de grandeur plus importants, à la déformation.

### **V.3. Propriétés mécaniques des alliages à durcissement par précipitation**

Le domaine des propriétés mécaniques des matériaux de structure est bien trop vaste pour en résumer des sujets de recherche prometteurs en quelques lignes. C'est pourquoi je me restreindrai ici à proposer des perspectives dans les quelques domaines que j'ai pu aborder. Je laisserai donc délibérément de côté la plus grande partie des propriétés d'usage, comme les propriétés en fatigue, la corrosion sous contrainte, la formabilité, le fluage, la tenue au crash, etc...

Tout d'abord, pour ce qui est de la prédiction de la limite d'élasticité, je crois avoir montré qu'elle ne présente plus de grande difficulté à partir du moment où l'on connaît avec suffisamment de précision la microstructure de précipités. En fait il y a là un demi constat d'échec : moyennant un ou deux paramètres ajustables on arrive dans chaque système à prédire la limite d'élasticité, par contre on est encore très loin de pouvoir prévoir, à partir de la simple connaissance de la

structure des précipités, la force d'obstacle qu'ils opposent au mouvement des dislocations. Des avancées très intéressantes sont en cours dans des cas bien précis, comme pour le durcissement par effet élastique [DOI-2001], cependant il semble que la prédiction de la limite d'élasticité ne soit plus le maillon faible de la chaîne de modèles partant des paramètres procédés jusqu'aux propriétés d'usage.

Il en est tout autre pour le simple problème de l'érouissage. Il est vraiment surprenant que ce sujet ait suscité aussi peu de recherches, étant donné qu'une description satisfaisante du simple effet de la solution solide sur l'érouissage en traction est inexistante. Quant à des lois constitutives de déformations tenant compte du type d'interaction précipité / dislocation, on en est encore bien loin. Pour traiter ce problème dans le cas d'un phénomène de précipitation, il est indispensable de décorrélérer l'influence de la solution solide (qui évolue au cours du traitement de précipitation) de la présence des précipités eux-mêmes. Mon impression est que dans le cas des précipités cisailables l'influence de la solution solide est déterminante, le cisaillement des précipités intervenant de façon secondaire. Pour pouvoir décorrélérer ces deux phénomènes, il serait judicieux d'effectuer des essais mécaniques sur des solutions solides ayant la même composition que la solution solide résiduelle des matériaux dans un état précipité. Pour cela, il est bien sûr nécessaire de mesurer avec précision cette composition. La sonde atomique tomographique pratiquée à l'université de Rouen semble être l'outil idéal pour effectuer de type de mesures. Ce type d'étude fait partie de mes projets.

Pour ce qui est de l'étude de la tolérance au dommage, l'impression que j'ai après la thèse de David Dumont est double. Tout d'abord, je crois que nous avons démontré l'intérêt d'aborder ce problème avec un point de vue de métallurgie physique : alors que la plupart des études de la littérature s'attachent à décrire en détail la ténacité d'un état métallurgique bien précis, notre démarche, complémentaire, a consisté à obtenir une vue plus générale de l'influence de la microstructure via une étude détaillée de celle-ci et en faisant varier les paramètres de traitement thermique assez largement. Par contre l'approche de modélisation de type phénoménologique que nous avons utilisée rencontre assez vite ses limites dans le monde complexe de la mécanique de la rupture. Pour aller plus loin, il est indispensable de nouer une collaboration avec une équipe spécialisée dans ce domaine, maîtrisant à la fois les méthodologies d'essais mécaniques (éprouvettes diabolo, CT, ...) et la modélisation de la déchirure ductile. C'est ce que nous

avons commencé à faire avec Thomas Pardoën, de l'université de Louvain, qui a développé des modèles de déchirure ductile à partir des modèles de type Gurson [Par-2000]. En appliquant ce type de modèle à la problématique de la thèse de David Dumont, nous avons déjà pu progresser dans la compréhension de la compétition entre rupture intragranulaire ductile et rupture intergranulaire ductile [A17].

Enfin, dans de nombreux problèmes auxquels je me suis intéressé, la déformation plastique est hétérogène. On peut citer notamment le cas d'assemblages soudés, où le maillon faible se déforme presque exclusivement, avec en prime une forte composante hydrostatique du tenseur des contraintes, qui accélère notablement la rupture par croissance de cavités. Si l'on veut prédire le comportement plastique mécanique de l'ensemble (par exemple pour estimer le comportement au crash d'une soudure), il est nécessaire de connaître la loi de comportement en chaque point du matériau. Pour cela, on peut s'aider de modèles reliant microstructure et comportement plastique, cependant ces modèles ne sont pas encore au point, comme on l'a vu. On peut également découper des micro-éprouvettes de traction, si l'échelle de l'hétérogénéité de la microstructure n'est pas trop fine. Une alternative consiste également à procéder à des essais de dureté instrumentée avec des indenteurs sphériques, une méthode inverse permettant alors de remonter de manière approchée à la loi de comportement locale. Une fois ces lois de comportement locales déterminées, le comportement global de la structure peut être prédit par la méthode des éléments finis en plasticité. Des modèles de type Gurson peuvent être inclus pour tenter de prédire la rupture de l'assemblage. Au niveau de la détermination expérimentale du comportement plastique d'un matériau aux propriétés mécaniques hétérogènes, une méthode est en plein essor actuellement : la mesure de déformations locales par corrélation d'images. Il s'agit tout d'abord de déposer un motif aléatoire sur l'éprouvette à analyser (généralement des gouttelettes de peinture). L'éprouvette est alors filmée en cours de déformation par une caméra, et les images sont traitées par un logiciel, qui détermine sur chaque carré d'une grille virtuelle le tenseur des déformations  $\varepsilon_{xy}$  permettant de corréler au mieux l'image déformée à l'image non déformée. On obtient ainsi avec une précision remarquable une cartographie du tenseur des déformations pour chaque image acquise. Ce type d'information est tout à fait précieux pour comparer avec des modélisations aux éléments finis. Grâce à une collaboration avec Pierre Vacher du laboratoire LMéca d'Annecy, qui a mis au point un tel logiciel, nous mettons actuellement en place cette méthode au

laboratoire. On peut voir sur la Figure V.1 des résultats préliminaires obtenus sur une ZAT de soudure et sur la figure V.2 la déformation d'une éprouvette entaillée d'alliage d'aluminium.

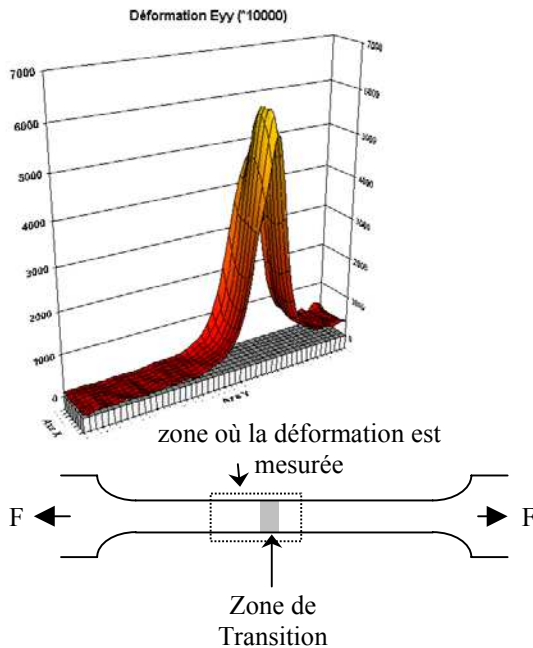


Figure V.1. Mesure de la déformation longitudinale dans la ZAT d'un échantillon T7 + W + T7 (cf. §III.6) lors d'un essai de traction (le cordon de soudure n'est pas inclus dans la longueur utile de l'éprouvette). Le maximum de déformation a lieu dans la zone de transition, à une valeur d'environ 55%, à comparer à une valeur de 5% en-dehors de la zone de transition.

#### V.4. Autres problèmes

Mon activité de recherche n'est pas restreinte à l'étude de la précipitation et de ses conséquences, bien que ce thème occupe une place prépondérante. J'ai été amené, parfois incidemment, à m'intéresser à d'autres phénomènes passionnants, et je suis certain que ce sera le cas encore dans le futur ! Notamment, étant étiqueté « spécialiste du soudage » grâce à ma « longue » expérience de 3 ans en matière de métallurgie physique de la précipitation dans la ZAT (qui n'est vraiment pas a cœur du métier de soudage !), j'ai été entraîné dans l'encadrement d'une thèse sur la fissuration à chaud lors du soudage laser d'alliages d'aluminium (thèse de Damien Fabrègue). N'ayant aucune expérience ni sur le soudage laser, ni en solidification, ni sur la rhéologie à l'état semi-solide, le projet était un peu une gageure (bien que je me sois tout de même associé avec Michel Suéry du laboratoire GPM2 pour encadrer cette thèse). Cependant, ce domaine est passionnant ; on m'avait pourtant prévenu : c'est bien trop compliqué pour y faire de la science ! A mi-chemin du projet, nous avons défriché les paramètres procédés pertinents, analysés en

détail les microstructures de cordons de soudure et de son interface avec le métal de base, isolé les conditions d'apparition de la fissuration à chaud, et monté une expérience modèle de fissuration à chaud en condition de refroidissement rapide, qui permettra de tester de manière indépendance la susceptibilité à la fissuration de nombreuses compositions chimiques. En plus nous avons la satisfaction d'être pour ainsi dire le seul laboratoire universitaire au monde à travailler sur ce sujet, alors que les soudures en question sont en industrialisation sur les dernières générations d'Airbus... Clairement, dans ce domaine nous avons beaucoup à faire, mais également beaucoup de compétences à transférer du monde de la solidification « lente » en lingots, où l'on s'est intéressé au problème de la fissuration à chaud depuis très longtemps.

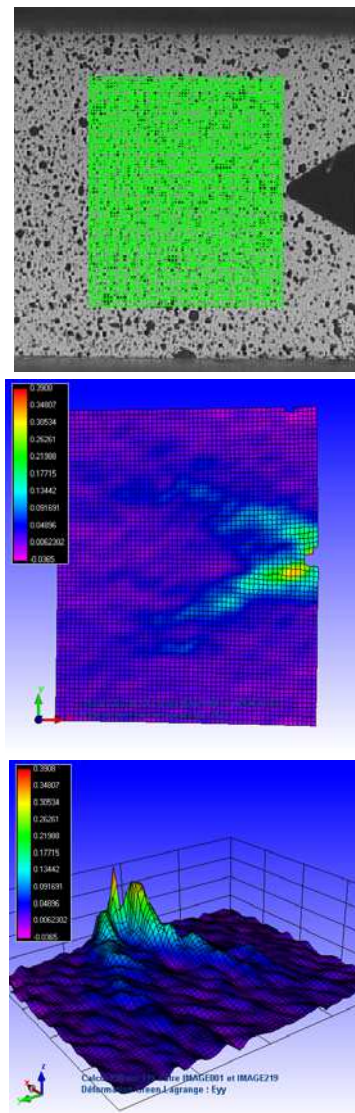


Figure V.2. Analyse par corrélation d'images de la déformation localisée en fond d'entaille sur une éprouvette de type Kahn (voir chapitre IV), sur un alliage d'aluminium de type 7040. (a) géométrie de l'éprouvette et zone analysée ; (b) Analyse 2D de la déformation : émission de bandes de cisaillement ; (c) mêmes résultats, représentés en 3D.

Dans la même veine, je serai amené dans les années qui viennent à m'intéresser au problème de l'assemblage acier-aluminium par brasage / soudage laser dans le cadre d'un projet avec Renault et Pechiney. En effet, l'utilisation de l'aluminium étant en plein essor dans le domaine automobile, son assemblage avec l'acier devient un problème de plus en plus présent. Il s'agit dans ce projet, en collaboration avec le laboratoire LTM de l'IUT du Creusot qui dispose des équipements laser, d'étudier les microstructures aux interfaces, et les propriétés mécaniques des assemblages soudés. Là encore, le projet peut sembler fantaisiste : souder de l'aluminium et de l'acier, comment éviter la formation d'intermétalliques fragiles et une corrosion généralisée ? Trois brèves réponses et une constatation viennent donner un peu d'espoir (et justifier la position de Renault qui souhaiterait industrialiser le procédé d'ici 2005-2006 !) :

- le point critique du soudage consiste à faire fondre l'aluminium mais pas l'acier, ainsi il n'y a pas de cordon de soudure mélange des deux espèces ;
- en deçà d'une certaine épaisseur de couche intermétallique, son effet fragilisant diminue fortement ; on constate que cette épaisseur, de 10  $\mu\text{m}$  environ, est envisageable en pratique ;
- on sait maintenant protéger convenablement les liaisons de la corrosion ; de toute manière l'assemblage de l'acier et de l'aluminium dans un véhicule est inéluctable ;
- il faut savoir à quoi l'on compare la tenue de la liaison. Les liaisons traditionnelles ne sont pas non plus excellentes, et des essais préliminaires de soudage ont montré qu'on pouvait notablement dépasser les valeurs de liaisons standard.



## Annexe : Sélection de trois publications significatives

1. A. Deschamps, A. Bigot, P. Auger, Y. Bréchet, F. Livet  
*A comparative study of precipitate composition in Al-Zn-Mg using Tomographic Atom Probe and Small-Angle X-Rays Scattering*  
Phil. Mag. A 81 (10), 2391-2414 (2001).
2. A. Deschamps, M. Militzer, W.J. Poole  
*Precipitation kinetics and hardening in a Fe-Cu alloy*  
ISIJ International, 41 (2), 196-205 (2001)
3. D. Dumont, A. Deschamps, Y. Bréchet  
*On the relationship between microstructure and toughness in AA7050 aluminum alloy*  
Materials Science and Engineering A (sous presse)



## 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

A. DESCHAMPS<sup>†||</sup>, A. BIGOT<sup>‡§</sup>, F. LIVET<sup>†</sup>, P. AUGER<sup>‡</sup>, Y. BRÉCHET<sup>†</sup>  
and D. BLAVETTE<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie Métallurgiques, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, Domaine Universitaire de Grenoble, BP 75, Saint-Martin d'Hères Cedex, France

<sup>‡</sup>Groupe de Métallurgie Physique, Faculté des Sciences de Rouen, France

<sup>§</sup>Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, BP 27, 38341 Voreppe Cedex, France

[Received 21 September 2000 and accepted in revised form 14 December 2000]

### ABSTRACT

The composition and volume fraction of precipitates in an Al–Zn–Mg alloy are investigated by tomographic atom probe (TAP), small-angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy. Three states of ageing are characterized in detail: slightly underaged, containing mostly the metastable  $\eta'$  phase; slightly overaged, containing  $\eta'$  and the stable  $\eta$  phase; overaged, containing only  $\eta$ . The different methods are in full agreement about the last state, with a composition of  $\eta$  close to the bulk composition  $\text{MgZn}_2$ , and a volume fraction of 4.5%. The TAP and SAXS results obtained for microstructures with smaller precipitates show some discrepancy. Notably, the TAP predicts a higher aluminium concentration in the precipitates as well as a higher volume fraction. The artefacts of the two techniques are reviewed in detail and a critical analysis of the results is carried out.

### §1. INTRODUCTION

Al–Zn–Mg–(Cu) alloys (7000 series) are used extensively for structural applications such as in the aerospace industry, owing to their good mechanical properties obtained through the precipitation of a dense distribution of small particles. The literature provides numerous data on the nature of the precipitates formed, the kinetics of precipitation and the resulting mechanical properties (Auger *et al.* 1974, Degischer *et al.* 1980, Guyot and Cottignies 1996). In recent years, several modelling approaches have attempted to describe in an integrated manner the microstructure evolution and the precipitation hardening in this system (Guyot and Cottignies 1996, Poole *et al.* 1997, Deschamps and Bréchet 1999).

However, most of these studies consider the precipitates as having a composition close to that of the equilibrium phase  $\text{MgZn}_2$ . This hypothesis is of importance when considering all models describing the structure–properties relationships, such as the following:

---

|| Author for correspondence. Email: alexis.deschamps@ltpcm.inpg.fr

- (i) thermodynamic models establishing the type of phases which can precipitate and the possible volume fraction;
- (ii) kinetic models, for which the precipitate composition is an important parameter;
- (iii) mechanical models describing the yield strength, for which the composition of precipitates directly influences the achievable volume fraction and thus the achievable strength; in addition, different compositions would give different interactions between precipitates and dislocations and a transformation from one precipitate to another even at constant size or volume fraction is likely to have consequences on the hardening.

In the past 10 years, development of the three-dimensional atom probes (tomographic atom probe (TAP), and position-sensitive atom probe) has made it possible to reconstruct the structure of materials on the atomic scale, thus enabling the measurement of local concentrations (Blavette *et al.* 1993a,b, Hono 1999, Warren *et al.* 2000). With such techniques the characteristics of the microstructure can be determined, such as the precipitate size, morphology and composition, and the composition of the matrix. These techniques have been widely used in precipitation-hardened aluminium alloys and have provided a large amount of information on the early stages of precipitation, such as evidence for clustering prior to precipitation and segregation of minor elements at the surface of precipitates in Al–Cu–Mg–Ag alloys (Reich *et al.* 1998). More specifically, a number of investigations have been carried out on 7000 series alloys, first using the conventional atom probes (Brenner *et al.* 1991, Warren *et al.* 1992), and more recently using the three-dimensional atom probe (Bigot *et al.* 1996, Bigot 1998, Maloney *et al.* 1999, Stiller *et al.* 1999). These studies concern the early stages (study of the Guinier–Preston (GP) zones) as well as the later stages of ageing ( $\eta'$  and  $\eta$  (MgZn<sub>2</sub>) precipitates). The current experimental data about the composition of precipitates in the Al–Zn–Mg system can be summarized as follows.

- (a) The zinc-to-magnesium concentration ratio in the precipitates is lower than the expected value of 2, especially in the early stages of GP zone formation, where it approaches 1. The zinc-to-magnesium ratio ranges from 1 to 1.4 for GP zones and from 1.2 to 1.6 for  $\eta'$  precipitates. Only for stable  $\eta$  precipitates does this ratio reach the bulk value of 2 (Maloney *et al.* 1999). Similar findings have also been reported for atom probe studies on Al–Mg–Si alloys for the Mg<sub>2</sub>Si precipitate (Murayama and Hono 1999).
- (b) The aluminium concentration inside the precipitates is very high up to late stages of ageing. GP zones are reported to contain up to 85 at.% of Al, and fine  $\eta'$  precipitates are usually found to contain more than 50 at.% Al. Only when coarser  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates are analysed is the aluminium content reported to decrease to less than 50%, and sometimes less than 30% (Maloney *et al.* 1999). Again, similar results have been reported for other systems such as Al–Mg–Si (Murayama and Hono 1999).

Such results question significantly the understanding of the precipitation processes and hardening response of these alloys and need therefore to be critically analysed by using complementary techniques which can give some data on the precipitates' composition at a very fine scale.



Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a well known technique for the study of fine scale precipitation and has been extensively applied to aluminium alloys (Groma *et al.* 1979, Gueffroy and Löffler 1981, Guyot and Cottignies 1996, Deschamps *et al.* 1999). The composition of precipitates is not directly accessible using this technique; however, some relationship between precipitate composition and volume fraction can be obtained via a detailed analysis of the integrated scattered intensity.

The aim of this paper is to bring together these two techniques, TAP and SAXS, on a ternary Al–Zn–Mg model alloy in order to compare the results of the two techniques and to examine their compatibility and complementarity. We also take this opportunity to investigate the possible artefacts of the two techniques and ways to correct them. In addition, transmission electron microscopy (TEM) has also been performed to obtain a broad overview of the microstructure in terms of nature and size of precipitates.

## §2. MATERIAL AND METHODS

The material used for this study is a ternary Al–Zn–Mg alloy the composition of which is given in table 1. It was received as cold-rolled plate 3 mm thick, solution treated for 1 hour at 475°C and quenched in cold water. The material was then naturally aged for 3 days at room temperature before it was given three different heat treatments to generate different types and sizes of precipitates (table 2). With respect to mechanical properties, state A is slightly underaged, state B slightly overaged and state C heavily overaged.

Analyses of the material in the three states were performed with the TAP designed at Rouen University. The TAP is a ultrahigh-vacuum instrument equipped with a time-of-flight mass spectrometer and a detector sensitive to the position of ion impacts (Blavette *et al.* 1993).

The sample is prepared in the shape of a very sharp needle. Analysis consists in field evaporating the specimen by high-voltage pulses. Ions leave the surface layer of the needle tip and then ‘fly’ to the detector where they are localized and identified. The analysed volume of material is reconstructed *a posteriori* in three dimensions on a subnanometric scale. Several hundreds of thousands of ions are collected per

Table 1. Composition of the alloy.

Element Concentration (wt% (at.%))	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si
	6.1 (2.7)	2.35 (2.6)	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1

Table 2. Heat treatments used in this study.

State	Heat treatment
A	1 h at 475°C; water quench; 3 days at room temperature; heating ramp up to 160°C at 30°C h <sup>-1</sup> ; water quench
B	1 h at 475°C; water quench; 3 days at room temperature; heating ramp up to 160°C at 30°C h <sup>-1</sup> ; 10 h at 160°C; water quench
C	1 h at 475°C; water quench; 3 days at room temperature; heating ramp up to 160°C at 30°C h <sup>-1</sup> ; 50 h at 160°C; water quench

analysis, corresponding to a volume in the range of  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ . The composition of a chosen region in this reconstructed material is obtained by counting the number of atoms of each species present in this region. The compositions of precipitates and matrix can thus be obtained.

Needle-shaped samples of the ternary Al–Zn–Mg alloy were electropolished in a solution consisting of one third  $\text{HNO}_3$  and two thirds methanol cooled to  $-10^\circ\text{C}$  at a 5–8 dc voltage. TAP analyses were conducted at a temperature of 30 K, with a pulse-to-steady-voltage ratio of 15%.

SAXS measurements were performed by recording the intensity diffracted by samples  $80 \mu\text{m}$  thick from a Cu  $\text{K}\alpha$  source ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) with a position sensitive detector measuring scattering vectors  $\mathbf{q}$  ranging from 0.02 to  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Spectra were corrected for background, fluorescence, Laue background and absorption effects.

The particle dimensions were calculated using the Guinier approximation, which gives the gyration radius of the particles. The Guinier plot ( $\ln(I)$  versus  $q^2$ ) shows a straight line in a wide range of scattering vectors (typically in the range  $0.8 < qR < 2$ , where  $R$  is the precipitate mean radius and  $q$  the scattering vector magnitude). The integrated intensity  $Q_0$  of the scattering spectra was calculated by integrating the scattered intensity:

$$Q_0 = \int_0^\infty I(q)q^2 dq. \quad (1)$$

The wide angle contribution of the scattered intensity to  $Q_0$  was estimated using the asymptotic Porod behaviour  $I \propto q^{-4}$ .

Finally, samples for the TEM observations were obtained by ultrasonically cutting 3 mm discs from the samples used for X-ray measurements. These discs were electropolished in a double-jet Tenupol with a 33% nitric acid solution in methanol maintained at  $-20^\circ\text{C}$  and 15 V. Samples were observed on a JEOL 200 CX microscope and a JEOL 3010 microscope.

### § 3. ELECTRON MICROSCOPY

Results of TEM investigations are considered first, as they provide an overview of the microstructure in the different states investigated.

The grain structure appears to be partially recrystallized with an average grain size of  $50 \mu\text{m}$ . After ageing, the precipitate distribution is homogeneous across the grains, except for a small precipitate-free zone on each side of the grain boundaries, approximately 50 nm wide.

State A is characterized by a fine distribution of plate-like precipitates, some of which are imaged edge on in figure 1(a). These precipitates are approximately 1.2 nm in thickness, and 0.8 to 2 nm in radius. They can be identified as the metastable  $\eta'$  phase by studying the  $[111]_{\text{Al}}$  diffraction pattern, shown in figure 2(a), which shows the characteristic  $\{2\bar{1}10\}_{\eta'}$  spot at the centre of the triangle defined by the (000) and two  $\{220\}$  matrix spots (Deschamps *et al.* 1997).

State B shows larger precipitates, which are rounder, with radii from 1.5 to 4 nm, as shown in figure 1(b). The study of the  $[111]_{\text{Al}}$  diffraction pattern (figure 2(b)) shows that they belong in majority to the stable  $\eta$  phase in the so-called  $\eta_1$  orientation (following the usual terminology (Degischer *et al.* 1980)), a small fraction of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates in the  $\eta_2$  orientation also being present.

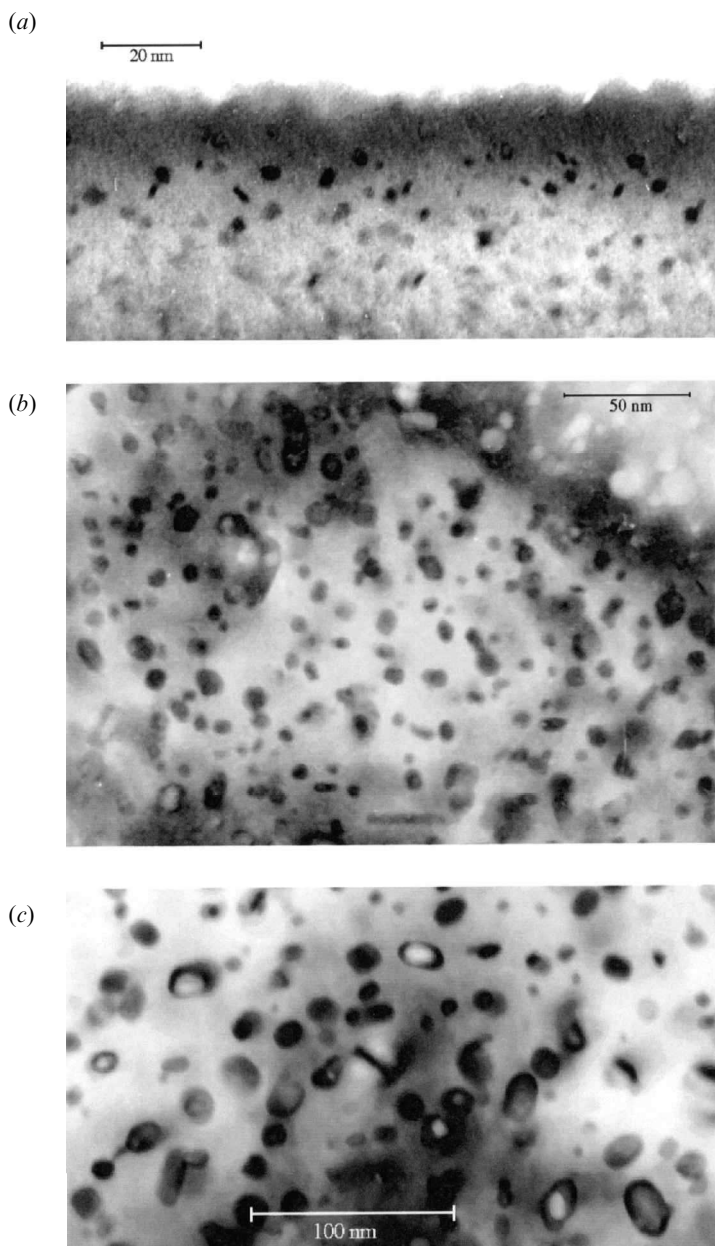


Figure 1. Bright-field electron micrographs showing the microstructures in (a) state A, (b) state B and (c) state C.

State C also shows relatively spherical precipitates, with radii between 4 and 10 nm (figure 1 (c)). The study of the  $[111]_{\text{Al}}$  diffraction pattern (figure 2 (c)) shows only  $\eta$  precipitates, mainly in the  $\eta_1$  orientation, some  $\eta_2$  and  $\eta_4$  also being present.

In conclusion, the three states show an increasing size of precipitates, in parallel with an evolution in the nature of the phases, from only  $\eta'$  in state A to only  $\eta$  in

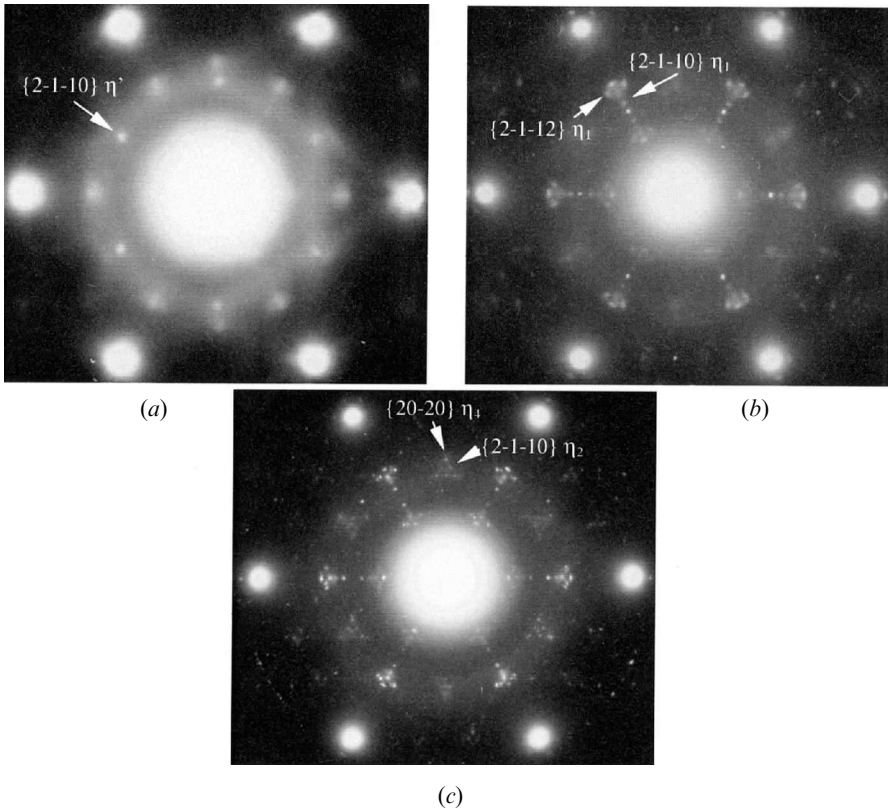


Figure 2.  $[111]_{Al}$  diffraction patterns corresponding to the three microstructures of figure 1: (a) state A; (b) state B; (c) state C. The analysis of these diffraction patterns (Deschamps *et al.* 1997) indicates that state A contains only  $\eta'$ , state B  $\eta'$  and  $\eta_1$ , and state C  $\eta_1$  with a small fraction of  $\eta_2$  and  $\eta_4$ .

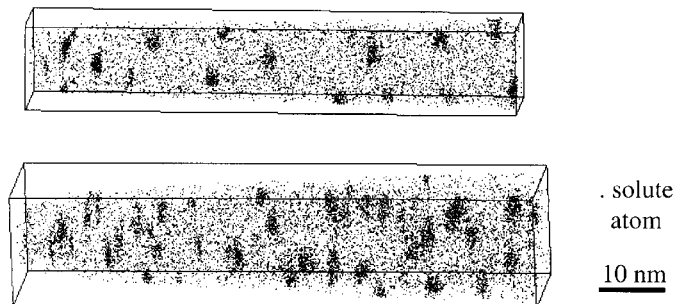
state C, state B showing a mixed distribution. The analysis of these three states is expected to provide information concerning the compositions of both the metastable and the stable phases.

#### §4. RAW DATA FROM TOMOGRAPHIC ATOM PROBE ANALYSIS

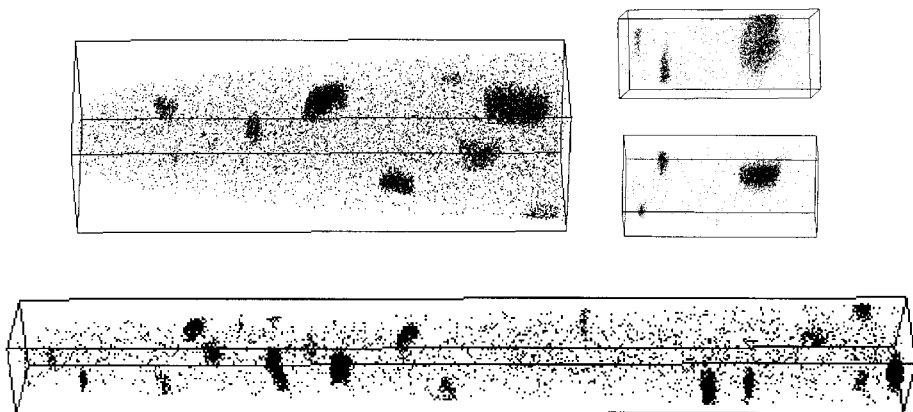
The microstructure of the alloy in the three states of ageing, as can be visualized from the reconstruction of the analysed volumes, is illustrated in figure 3.

State A contains a high density of platelet shaped particles, most of them thick although thin platelets can be found locally. The precipitates in state B are globules and platelets with a strong dispersion in shape and size: a few very thin platelets are present besides round precipitates. This shape variability seems to persist in state C. However, the increase in the mean size of particles observed by TEM from state B to state C cannot be quantitatively assessed by TAP, the number of particles collected being too small. The shapes, sizes and number density of  $\eta'$  and  $\eta$  particles analysed by TAP are summarized in table 3. The compositions of the precipitates and matrix, as measured from the raw TAP data are given in tables 4 and 5.

## STATE A



## STATE B



## STATE C

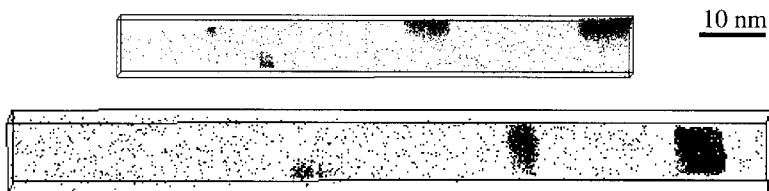


Figure 3. Three-dimensional maps of solute elements zinc and magnesium in several volumes of the ternary alloy in states A, B and C analysed by TAP. The solute clusters correspond to precipitates of  $\eta'$  and  $\eta$  phases.

## § 5. INTERPRETATION OF TOMOGRAPHIC ATOMIC PROBE DATA FOR DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND VOLUME FRACTION OF THE PRECIPITATES

### 5.1. Preferential evaporation of magnesium

The evaporation field of magnesium is slightly lower than that of aluminium. This difference is minimized when analysing the material at low temperature.

Table 3. Morphologies, number densities and dimensions of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates analysed by TAP in the three states of ageing.

State	Majority precipitate	Morphology	Dimensions of particles		Total analysed volume (nm <sup>3</sup> )	Number density (10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> )
			Diameter (nm)	<i>t</i> (nm)		
A	$\eta'$	Thick or thin platelets	25–4.5	0.6–2.5	88 400	7–9
B	$\eta$	Thick or thin platelets (sometimes globules)	4–11	0.8–4	68 120	2.2–2.5
C	$\eta$	Platelets of various thicknesses (Globules)	≥ 10 4–8	4	22 020	1–1.5

Table 4. Compositions of the precipitates for the three states of ageing (raw data).

State	$C_{Al}^p$ (at.%)	$C_{Mg}^p$ (at.%)	$C_{Zn}^p$ (at.%)	Zn-to-Mg ratio
A	54.2 ± 0.9	17.1 ± 0.7	28.7 ± 0.8	1.68 ± 0.12
B	30.4 ± 0.9	25.1 ± 0.9	44.5 ± 1.0	1.77 ± 0.10
C	15.5 ± 0.8	29.3 ± 1.0	55.2 ± 1.0	1.88 ± 0.10

Table 5. Compositions of the solid solution for the three states of ageing (raw data).

State	$C_{Al}^m$ (at.%)	$C_{Mg}^m$ (at.%)	$C_{Zn}^m$ (at.%)	$C_{Zn+Mg}^m$ (at.%)
A	96.73 ± 0.05	1.69 ± 0.03	1.58 ± 0.03	3.27 ± 0.06
B	98.56 ± 0.02	0.90 ± 0.02	0.54 ± 0.01	1.44 ± 0.03
C	98.62 ± 0.03	1.06 ± 0.02	0.32 ± 0.01	1.38 ± 0.03
Nominal	94.70	2.60	2.70	5.3

Table 6. Overall composition of material as obtained by TAP analysis compared with the nominal composition.

State	$C_{Al}^0$ (at.%)	$C_{Mg}^0$ (at.%)	$C_{Zn}^0$ (at.%)	$C_{Zn+Mg}^0$ (at.%)	Number of atoms collected
A	95.67	2.15	2.48	4.33	2 041 000
B	95.54	1.99	2.47	4.46	1 460 000
C	94.81	2.42	2.77	5.19	477 000
Nominal	94.70	2.60	2.70	5.3	—

However, preferential evaporation of magnesium may occur if the pulse to steady voltage ratio is not high enough. In this case, magnesium ions evaporate from the specimen surface between the high-voltage pulses and are therefore not detected. This results in an underestimation of the magnesium content in both the solid solution and the precipitates. This did occur during the TAP analyses reported in this paper. It can be evidenced in two ways.

- (i) The overall composition of the material is systematically depleted in magnesium with respect to zinc. Note from table 6 that it is the case for the three states of the ternary alloy.
- (ii) The mass balance between the precipitates and the aluminium solid solution is not coherent for the three elements aluminium, zinc and magnesium. The atomic fraction  $x$  of precipitates calculated from the general relation

$$C_E^0 = xC_E^p + (1 - x)C_E^m \quad (2)$$

is higher for  $E = \text{Mg}$  than for  $E = \text{Zn}$  or  $\text{Al}$ , as illustrated in table 7.

The concentration  $C_E^0$  of element  $E$  in the initially homogeneous solid solution, before precipitation starts, is assumed to be equal to that in the nominal composition of the alloy in table 6.

The magnesium loss rate is sensitive to small variations in the pulse to steady voltage ratio and to the cleanliness of the sample surface. In fact, evaporation of magnesium ions may be assisted by hydrogen adsorbed on the surface. This phenomenon depends on the partial pressure of hydrogen in the high vacuum chamber of the TAP and on the cone angle of the needle shaped sample, which more or less favours the migration of hydrogen to the tip.

### 5.2. Composition of the matrix and precipitates

The compositions of the solid solution and the precipitates can be corrected for preferential evaporation of magnesium. In the general case, the magnesium loss rates may be different for the matrix ( $\tau_m$ ) and for the precipitate ( $\tau_p$ ). The corrected compositions are related to the raw compositions by the following equations: for  $E = \text{Mg}$ ,

$$C_E^{m(\text{corr})} = \frac{C_E^m}{1 + \tau_m(C_E^m - 1)}, \quad C_E^{p(\text{corr})} = \frac{C_E^p}{1 + \tau_p(C_E^p - 1)}, \quad (3a)$$

Table 7. Calculated atomic fractions of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates in states A, B and C, with the raw compositions of precipitates and matrix and  $C_E^0$  equal to the nominal concentration in the alloy.

State	E	$x$ (%)	$\Delta x$
A	Al	4.8	0.3
	Mg	5.9	0.6
	Zn	4.1	0.3
B	Al	5.7	0.1
	Mg	7.0	0.4
	Zn	4.9	0.2
C	Al	4.7	0.1
	Mg	5.4	0.3
	Zn	4.3	0.1

Table 8. Corrected mean compositions of the precipitates for the three states of ageing, assuming that the loss rate of magnesium in the matrix is null ( $\tau = \tau_p$ )

State	$C_{Al}^{p(corr)}$ (at.%)	$C_{Mg}^{p(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn}^{p(corr)}$ (at.%)	Zn-to-Mg ratio
A	50.8	22.3	26.9	1.21
B	27.5	32.2	40.3	1.25
C	14.5	34.1	51.4	1.51

Table 9. Corrected mean compositions of the precipitates and of the solid solution for the three states of ageing, assuming that the loss rates of magnesium are equal in all phases ( $\tau_m = \tau_p = \tau$ ).

State	$C_{Al}^{p(corr)}$ (at.%)	$C_{Mg}^{p(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn}^{p(corr)}$ (at.%)	Zn-to-Mg ratio
A	53.1	18.7	28.2	1.5
B	28.6	29.5	41.9	1.42
C	14.9	32.1	53.0	1.65

State	$C_{Al}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Mg}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn+Mg}^{m(corr)}$ (at.%)
A	96.54	1.88	1.58	3.46
B	98.34	1.12	0.54	1.66
C	98.47	1.21	0.32	1.65

Table 10. Corrected mean compositions of the matrix for the three states of ageing, assuming that the loss rate of magnesium in the precipitates is null ( $\tau = \tau_m$ ).

State	$C_{Al}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Mg}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn}^{m(corr)}$ (at.%)	$C_{Zn+Mg}^{m(corr)}$ (at.%)
A	96.46	1.97	1.57	3.54
B	98.03	1.43	0.54	1.97
C	98.29	1.39	0.32	1.71

and, for E = Al or Zn

$$C_E^{m(corr)} = \frac{C_E^m(1 - \tau_m)}{1 + \tau_m(C_E^m - 1)}, \quad C_E^{p(corr)} = \frac{C_E^p(1 - \tau_p)}{1 + \tau_p(C_E^p - 1)}. \quad (3b)$$

By replacing  $C_E^{m(corr)}$  and  $C_E^{p(corr)}$  in equation (2) for matter conservation for E = Mg and E = Zn, a system of two independent equations is obtained, with three unknowns  $\tau_m$ ,  $\tau_p$  and  $x$ . This system admits a unique solution in three particular cases when the number of unknowns is reduced, which are as follows: case a,  $\tau_m = 0$  and  $\tau = \tau_p$ ; case b,  $\tau_m = \tau_p = \tau$ ; case c,  $\tau_m = \tau$  and  $\tau_p = 0$ .

In case a, only the precipitates are assumed to suffer from preferential evaporation of magnesium. The loss rate is therefore very high ( $\tau_p$  equals 28% in state A, 29.4% in state B and 20% in state C). In this hypothesis, the raw composition of the



solid solution (table 5) is correct. The corrected composition of the precipitates is given in table 8.

In case b, the loss rate is the same in the two phases:  $\tau = 10.5\%$  in state A,  $20\%$  in state B and  $12.5\%$  in state C. The corrected compositions of precipitates and matrix are given in table 9.

In case c, the preferential evaporation of magnesium is assumed to take place only in the solid solution. The loss rate  $\tau_m$  is  $14.6\%$  in state A,  $37.6\%$  in state B and  $23.9\%$  in state C. In this hypothesis, the raw composition of the precipitates (table 4) is the real composition. The corrected composition of the matrix is given in table 10.

The correction of the magnesium loss due to preferential evaporation has a minor influence on the aluminium content of precipitates ( $50\text{--}55\%$  in  $\eta'$  particles in state A, and  $15\%$  in  $\eta$  particles in state C) but has a significant effect on their zinc-to-magnesium ratio, which increases with increasing phase stability and increasing precipitate size in all cases (tables 4, 8 and 9). Overall, the three different hypotheses do not change the experimental results drastically, especially the aluminium content, which is the major concern. Since there is no direct way to demonstrate that one phase has the highest magnesium loss rate, we shall consider in the following the neutral hypothesis, that is hypothesis b. The corrected compositions of table 9 will be used for the comparison of TAP and SAXS results in §8.

### 5.3. Local magnification artefact

The mean radius of curvature of the needle shaped sample depends on the voltage applied to it and on its mean evaporation field  $E$ , through the relation

$$R = \frac{V}{E\beta}, \quad (4)$$

where  $\beta$  is a constant which takes into account the fact that the sample is not a sphere but a needle. The evaporation field  $E_p$  of the  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates is lower than the evaporation field  $E_m$  of the Al matrix (Bigot 1998). As  $\beta$  and  $V$  are common to both phases,  $E_p < E_m$  implies that  $R_p > R_m$ , that is the local radius of curvature of a precipitate arising at the specimen surface is larger than the radius of the needle tip itself. The surface of the specimen is imaged on the TAP detector with a magnification  $G \propto 1/R$ , which means that the magnification of the TAP instrument is not fixed but is determined by the radius of curvature of the specimen. As a consequence of  $R_p > R_m$ , the local magnification of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates at the detector is lower than the overall magnification of the matrix ( $G_p < G_m$ ). This results in a higher atomic density in the particles with respect to the matrix, in the post analysis reconstructed volumes of material.

The information that  $R_p > R_m$  is obtained from field ion microscopy images where  $\eta'$  and  $\eta$  particles appear in a dark contrast typical of this feature. However, the local magnification artefact is not the only possible contribution to the high atomic density in particles. Ion trajectory aberrations could lead aluminium ions evaporating from the surrounding matrix to hit the detector on the image of the precipitate. These aluminium ions would increase the atomic density in the reconstructed particles as well and would also increase the aluminium content of the  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates.

This trajectory aberration artefact cannot be quantified and corrected. However, useful information can still be derived from the compositions obtained by TAP, as

will be demonstrated. Notably, it is impossible that all aluminium atoms in the reconstructed precipitate come from the matrix, for the following reasons.

- (a) The mean aluminium content of precipitates decreases from 53% in state A to 15% in state C, although the atomic density in the particles remains about twice that as in the matrix. The local magnification contribution is therefore the main cause for the atomic density observed in state C.
- (b) If all aluminium atoms of precipitates in state A came from the matrix, that is the whole densification were due to trajectory aberrations, there would be no local magnification effect. On the other hand, the precipitates would have the same composition in states A, B and C. It is improbable that precipitates with the same evaporation field would undergo a local magnification artefact in state C and not in state A. Therefore,  $\eta'$  precipitates must contain aluminium, and the aluminium content of the precipitated phases does decrease from state A to state C.
- (c) The shorter the ageing time, the higher is the aluminium content in the particles. Trajectory aberration effects could be negligible for large particles and significant for small particles. However, in the same state of ageing, some large particles measured did contain more aluminium than smaller particles did.
- (d) A fourth argument from previous work should also be mentioned. T' particles with a mean composition very close to  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  were analysed by TAP in another ternary alloy containing 5.5 at% Mg and 1.3 at% Zn (Bigot *et al.* 1997). The globular particles, 3–10 nm in size, had a mean aluminium content of 37 at% and a mean magnesium content of 38 at%, although the atomic density in the reconstructed precipitates was twice to three times that in the matrix.

To summarize, a full correction of the aluminium content of particles is not possible in the state of the art. However, the present experimental data shows that both the metastable  $\eta'$  and the stable  $\eta$  phases do contain aluminium in underaged (A) and near peak aged (B) conditions. The aluminium content of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates is probably overestimated by TAP analyses.

#### 5.4. Precipitate volume fraction

The atomic fractions of  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates can be obtained from the mass balance equation (2), where  $C_E^p$  and  $C_E^m$  are the corrected concentrations in the precipitate and matrix taken from table 9, corresponding to the hypothesis b of §5.2. The atomic fraction  $x$  is 4.2% in state A, 5.2% in state B and 4.5% in state C.

As already mentioned, the hypothesis chosen for the correction of magnesium loss has a minor influence on the aluminium content of the precipitates, and therefore on the atomic fraction precipitated. Thus  $x$  would be 4.4% or 4.15% in state A, 5.4% or 4.9% in state B, and 4.7% or 4.35% in state C, with hypothesis a and hypothesis c respectively. Neither the order of magnitude nor the evolution of the fraction of precipitates is changed.

The volume fraction of a precipitate is related to the atomic fraction by the equation

$$f_v = \frac{x\Omega^p}{x\Omega^p + (1-x)\Omega^m}, \quad (5)$$

where  $\Omega^p$  and  $\Omega^m$  are the atomic volumes of the precipitate and matrix.

The average atomic volume in the stable  $\eta$  phase, of hexagonal structure  $P6_3/mmc$  with  $a = 0.518$  nm and  $c = 0.852$  nm, containing 12 atoms per unit cell (Villars and Calvert 1985), is the same as in the aluminium matrix:  $\Omega^p = \Omega^m = 16.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ . The same calculation for the metastable phase  $\eta'$  is more problematic, given that it does not exist in large sizes. However, a recent study has proposed a detailed structure of  $\eta'$ , modelled from high-resolution electron microscopy, as hexagonal  $P\bar{6}$ , of lattice parameters  $a_{\eta'} = 0.496$  nm and  $c_{\eta'} = 1.402$  nm (Li *et al.* 1999). With a total of 18 atoms per unit cell, this structure results in an average atomic volume of  $16.59 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ , which is again very close to the atomic volume of the matrix.

In this case, equation (5) simplifies as  $f_v = x$ . Even if the compositions of nanometric  $\eta'$  and  $\eta$  particles differ from the ideal concentrations stated above ( $\text{MgZn}_2$  for  $\eta$  and  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_{2+x}$  for  $\eta'$ ), which may also imply a difference in atomic volume, the calculated atomic fractions of precipitates will be considered as good estimates of the precipitate volume fractions.

#### §6. RAW DATA FROM SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING

Figures 4(a), (b) and (c) show the scattering spectra associated with the three states A, B and C respectively, presented in Guinier plots ( $\ln(I)$  versus  $q^2$ ,  $I$  being the

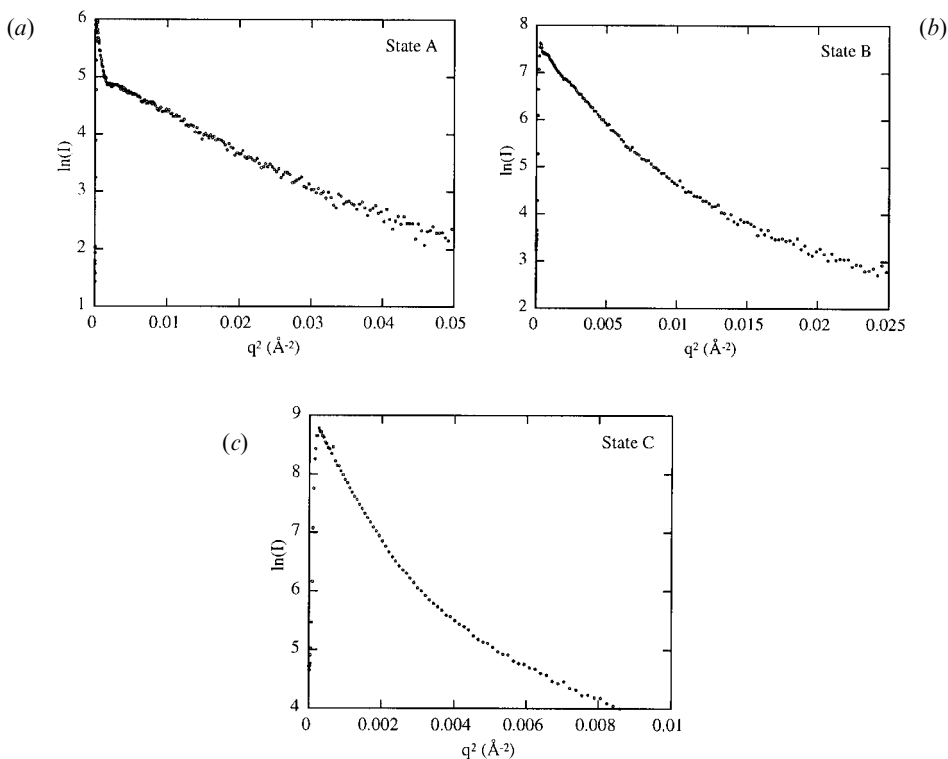


Figure 4. SAXS spectra corresponding to the three states of ageing: (a) state A; (b) state B; (c) state C. The gyration radius of the particles is calculated from the slope of the linear part of these Guinier plots, which is  $-R_g^2/3$ .

Table 11. Evolution of the integrated intensity  $Q_0$  and of the gyration radius  $R_g$  of precipitates as determined from SAXS data, and  $Q_0$  calculated from TAP data.

State	$R_g$ (nm)	$Q_0$ ( $\text{\AA}^{-6}$ )	
		SAXS	TAP
A	1.5	$0.14 \pm 0.02$	$0.045 \pm 0.01$
B	3.2	$0.19 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.02$
C	6.2	$0.21 \pm 0.02$	$0.185 \pm 0.03$

scattered intensity and  $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$  the magnitude of the scattering vector). The slope of the linear part of these curves gives the gyration radius of the precipitates. The precipitate sizes for the three states, as shown in table 11, are fully compatible with the TEM measurements and the TAP results.

Table 11 also shows the value of the calculated integrated intensity  $Q_0$  in the three states. The integrated intensity increases during the ageing, which is expected from the advancement of the precipitation process.

## § 7. INTERPRETATION OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING DATA FOR PRECIPITATE COMPOSITION DETERMINATION

### 7.1. General Method

The integrated intensity of a SAXS spectrum cannot provide a full determination of the composition of precipitates. Indeed, even in a simple binary alloy A–B, a given volume fraction of pure B precipitates will give the same scattering signal as a larger volume fraction of more dilute ( $A_xB_y$ ) precipitates. However, the value of the integrated intensity provides a relationship between the volume fraction and the composition of the precipitates. Moreover, if the composition of the matrix in solute is known, applying a mass balance between the matrix and the precipitates provides a second relationship between the precipitate composition and their volume fraction. The exact composition and volume fraction of precipitates should then be given by the intersection of these two relationships.

Of course, in a more complicated alloy such as a ternary or a quaternary alloy, such analysis is complicated by the existence of several contrasts between the various atomic species. The contrast in SAXS is proportional to the square of the difference in atomic number (far away from an absorption edge). However the atomic numbers of aluminium and magnesium are very close and therefore they scatter X-rays almost identically. Thus, in the system of interest in this study (Al–Zn–Mg), the contrast between the atomic species arises almost entirely from the contrast between the zinc atoms and the group consisting of aluminium and magnesium ( $(\Delta Z_{\text{Zn/Al}})^2 = 289$ ,  $(\Delta Z_{\text{Mg/Al}})^2 = 1$ ). Thus, in terms of X-ray scattering interpretation, the alloy can be almost considered as a binary (Al + Mg)–Zn alloy, and the calculations proposed above can be envisaged. In the more complicated case of a quaternary 7000 series aluminium alloy, the same analysis can be applied, if the material is considered to be a binary (Al + Mg)–(Zn + Cu) alloy.

The principle of the calculation will be to estimate the two relationships between the composition difference (precipitate–matrix) of zinc as a function of the precipi-

tate volume fraction and of two parameters which are the aluminium concentration the precipitates and the zinc concentration in the matrix.

In a two-phase model, the integrated intensity of a SAXS spectrum can be written

$$Q_0 = 2\pi^2 |\Delta\rho|^2 f_v (1 - f_v), \quad (6)$$

where  $\Delta\rho$  is the difference between the electron densities of the precipitate and the matrix, which is given by

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m}{\Omega}, \quad (7)$$

where  $i$  represents the different atomic species,  $\Omega$  is the atomic volume (assumed identical for the precipitate and the matrix; see § 5.4),  $f_i$  is the X-ray scattering factor for the atom  $i$ , and  $C_i^p$  and  $C_i^m$  are the concentrations of element  $i$  in the precipitate and matrix respectively.

In the ternary system Al-Zn-Mg, equation (7) can be written (given the balance  $\sum_i C_i^p = 1$  and  $\sum_i C_i^m = 1$ )

$$\Omega \Delta\rho = \Delta f_{\text{Zn/Mg}} \Delta C_{\text{Zn}} + \Delta f_{\text{Al/Mg}} \Delta C_{\text{Al}}, \quad (8)$$

where  $\Delta f_{i/j} = f_i - f_j$  and  $\Delta C_i = C_i^p - C_i^m$ . The first term is the main term of the scattering contrast, and the second term is only corrective.

The scattering factor of an atomic species is to a first approximation its atomic number. However, for a precise analysis, corrective terms need to be introduced in order to take into account the decrease in this factor when the wavelength of the X-rays approaches an absorption edge of the species. It is then possible to calculate precisely the scattering contrast between the various elements (Cromer and Liberman 1970, 1981). For the wavelength corresponding to the CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), the X-ray contrast can be calculated as follows:

$$\Delta f_{\text{Zn/Mg}} = A_0 + iB_0, \quad \Delta f_{\text{Al/Mg}} = A_1 + iB_1, \quad (9)$$

with

$$\begin{aligned} A_0 &= 16.2214, & B_0 &= 0.5004, \\ A_1 &= 1.0399, & B_1 &= 0.0684. \end{aligned}$$

The combination of equations (6), (8) and (9) gives a relationship between the various parameters:

$$\Delta C_{\text{Zn}} = a_1 \Delta C_{\text{Al}} + \left( a_2 \Delta C_{\text{Al}}^2 + \frac{Q_0 \Omega^2}{2\pi^2 f_v (1 - f_v) (A_0^2 + B_0^2)} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{A_0 A_1 + B_0 B_1}{A_0^2 + B_0^2} = -0.0642, \\ a_2 &= -\left( \frac{A_0 B_1 - A_1 B_0}{A_0^2 + B_0^2} \right)^2 = -5 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

On the other hand, the mass balance between the precipitates and the matrix gives another relationship between the zinc concentration difference and the volume fraction:

$$\Delta C_{\text{Zn}} = \frac{C_{\text{Zn}}^0 - C_{\text{Zn}}^{\text{m}}}{f_{\text{v}}}, \quad (11)$$

where  $C_{\text{Zn}}^0$  is the zinc concentration in the homogeneous solid solution (before precipitation starts), and  $C_{\text{Zn}}^{\text{m}}$  is the zinc concentration remaining in solid solution after the precipitation treatment.

One can now represent in a graph ( $\Delta C_{\text{Zn}}$  versus  $f_{\text{v}}$ ) the two relationships (10) and (11). The zinc concentration difference and the volume fraction are then simply given by the intersection of the two curves. In order to do this, one needs to make some assumptions on some parameters of the microstructure, and test how these values affect the end result.

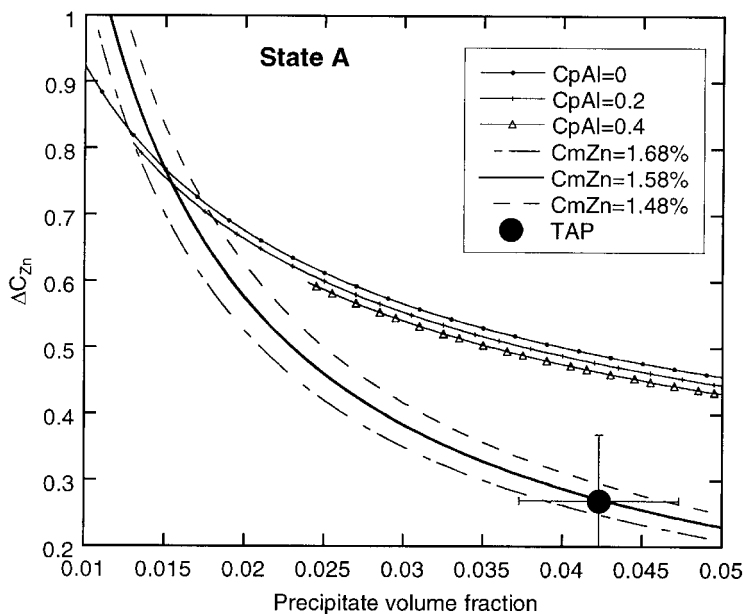
- (i) The zinc concentration in the solid solution is taken from the TAP measurements and allowed to vary by  $\pm 0.1$  at.%. These measurements are calculated from large areas of the TAP needles and are likely to be very accurate.
- (ii) The aluminium concentration difference ( $C_{\text{Al}}^{\text{p}} - C_{\text{Al}}^{\text{m}}$ ) depends mostly on aluminium concentration in the precipitate, which we can allow to vary in a relatively broad range such as 0–50 at.%. We shall see that this parameter does not have a very large effect on the result in terms of zinc concentration of the precipitates (it will mostly change the aluminium-to-magnesium ratio inside the precipitates).

### 7.2. Interpretation of the three states in the ternary alloy

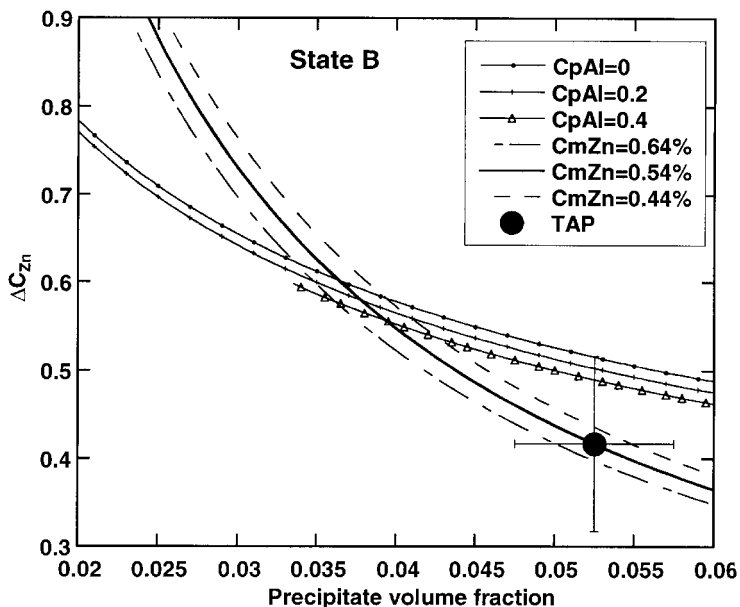
Figures 5(a), (b) and (c) show the interpretations of the SAXS intensity for states A, B and C respectively, together with the concentration and volume fraction measured by TAP. For the integrated intensity curve, several values were taken for the aluminium concentration in the precipitates (from 0 to 40 at.%). One can already see that, when  $C_{\text{Al}}^{\text{p}} \neq 0$  (e.g. 40 at.%), the zinc concentration in the precipitates is limited to  $1 - C_{\text{Al}}^{\text{p}}$ .

The zinc concentration appears to decrease slightly during the ageing process; the intersection of the curves for state A gives  $76 \pm 7$  at.%, and for states B and C  $58 \pm 5$  at.%. In state A the zinc concentration seems to be somewhat overestimated by the SAXS measurements. Overall, these results cannot be considered to be significantly different from each other, as will be discussed in §7.3. The important point here is that the calculated zinc concentration is close to two thirds. The situation is much clearer for the evaluation of the volume fraction of precipitates. The intersection of the curves gives, for state A,  $f_{\text{v}} = 1.5 \pm 0.3\%$ , for state B,  $f_{\text{v}} = 3.8 \pm 0.5\%$  and, for state C,  $f_{\text{v}} = 4.2 \pm 0.5\%$ . This evolution of volume fraction is reasonable, as the total solute content of the material ( $C_{\text{Zn}}^0 + C_{\text{Mg}}^0$ ) is 5.3%. Thus, assuming that the precipitates do not contain any aluminium in state C, the total solute content left in solid solution would be approximately 1%.

In these graphs the data obtained with the TAP are also represented. The comparison between the two sets of data will be carried out in §8.

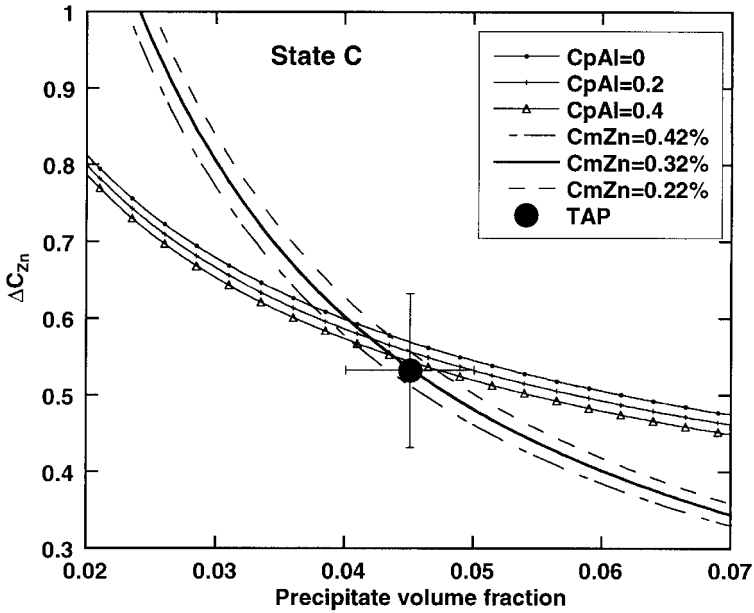


(a)



(b)

Figure 5. Graphs comparing the results obtained by the TAP and by the analysis of the SAXS data: (a) state A; (b) state B; (c) state C. The lines represent the relationship between the precipitated volume fraction  $f_v$  and the zinc concentration difference between the precipitates and the matrix:  $\Delta C_{Zn} = C_{Zn}^p - C_{Zn}^m$ . The different lines correspond to various assumptions concerning the aluminium content of the precipitates and the zinc content of the solid solution.



(c)

Figure 5. (continued)

### 7.3. Artefacts in the interpretation of small-angle X-ray scattering data

In order to discuss the results obtained above, it is necessary to review in detail the possible artefacts that could alter the validity of the results, obtained by the present analysis.

A first artefact can arise from the precision of the experimental measurements. The integrated intensity of a SAXS spectrum is actually difficult to calculate with very good precision for several reasons. First, its calculation depends on the intensity of the incoming beam, which has to be measured separately. For this purpose, the incoming beam has to be filtered substantially in order to preserve the integrity of the X-ray detector (about 7000 times in our case). The difficulty is to measure the transmission of these filters. The usual method is to use a large number of filters and to measure their transmission separately and to multiply them. We estimate the resulting precision of the measurement of the incoming beam at  $\pm 5\%$ . The second difficulty arises in the calculation of the integrated intensity itself; the intensity of the beam is recorded only in a limited range of scattering vector magnitudes  $[q_0, q_1]$ , whereas the range  $[0, \infty]$  is needed. The range  $[0, q_0]$  was estimated by extrapolating the Guinier behaviour to zero with good precision and anyway does not give a large contribution to the integrated intensity. The large-angle contribution is more important and was estimated by extrapolating the asymptotic Porod behaviour  $I \propto 1/q^4$  fitted in the large-angle area of the detector. Overall, we estimate the precision of the calculation of the integrated intensity to be better than  $\pm 5\%$ . Thus the estimated value of  $Q_0$  is known with a precision better than 10%.

Other problems arise from the theory which is used as a background for the calculations. The actual material does not strictly answer the criteria for applying the equations. The first problem arises from possible differences between the average



atomic volumes of the precipitates and the matrix. Indeed, the equality of these volumes was a condition for writing equation (7) in a simple way. If the average atomic volumes are different, equation (7) can be written

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p}{\Omega_p} - \frac{\sum_i f_i C_i^m}{\Omega_m} \approx \frac{Z_p}{\Omega_p} - \frac{Z_m}{\Omega_m}. \quad (12)$$

However, we have seen in §5 that the average atomic volumes of both  $\eta$  and  $\eta'$  phases are very close (by better than 1%) to the atomic volume of the aluminium matrix. Therefore the approximation that the atomic volumes are equal in the matrix and precipitates can be considered as satisfactory.

The last artefact arises from the deviations of the two phase model. In theory, all the calculations performed on the integrated intensity are valid only if the material consists of two phases that are each perfectly uniform in composition. The TAP results have shown that this is a very rough approximation; there are large discrepancies between the compositions of different precipitates. Let us estimate the magnitude of this effect to first order; if we consider a simple binary alloy A-B (here A would be Al + Mg and B would be Zn), in which the anomalous scattering effects are negligible and the atomic volumes in the matrix and the precipitates identical (thus  $\Delta\rho = \Delta Z/\Omega$ ), then equation (7) can be written

$$Q_0 = 2\pi^2 f_v (1 - f_v) (\Delta\rho)^2 \approx \frac{2\pi^2 f_v (1 - f_v) (Z_p - Z_m)^2}{\Omega^2}, \quad (13)$$

where  $Z_p$  and  $Z_m$  are the average atomic numbers in the precipitates and matrix respectively. These can be calculated as a function of the concentrations  $C_p$  and  $C_m$  of atoms B in the precipitates and matrix:

$$Z_m = (1 - C_m)Z_A + C_m Z_B, \quad Z_p = C_p Z_B + (1 - C_p)Z_A. \quad (14)$$

The volume fraction can also be estimated as a function of the precipitate composition from the solute mass balance (where  $C_0$  is the total content of atoms B in the material):

$$C_0 = C_p f_v + C_m (1 - f_v) \quad (15)$$

Thus equation (13) can be written

$$Q_0 = \frac{2\pi^2 (C_0 - C_m) (C_p - C_0) (Z_A - Z_B)^2}{\Omega^2}. \quad (16)$$

It appears that the expression for the integrated intensity is linear (to the first order) with respect to the solute concentration in the precipitates. Thus, if a given material shows precipitates with different compositions in solute, the integrated intensity should average linearly with respect to the compositions; in other words, the average composition given by the analysis of the integrated intensity should be the linear average of the actual compositions of the precipitates.

## §8. COMPARISON OF TOMOGRAPHIC ATOM PROBE AND SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING RESULTS

### 8.1. Direct comparison of the compositions and volume fractions

The first and most obvious way of comparing the SAXS and TAP results is the comparison of the couples  $\Delta C_{Zn}, f_v$ . This is shown in figure 5 and summarized in table 12.

The match between the TAP measured values and the interpretation of the SAXS results is perfect in state C. The Zn concentration in the precipitates appears to be close to 55 at.%, which is not very far from the concentration in the bulk equilibrium phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> (67 at.%). The precipitated volume fraction is around 4.3% and, according to the TAP results, the aluminium concentration in the precipitates is around 15 at.%, the magnesium concentration being around 30 at.% (balance). The match becomes poor for state B, where the SAXS-predicted zinc concentration is different by more than 10 at.% and the predicted volume fraction by 1% (in absolute values). For state A, the TAP and SAXS predicted volume fractions also differ by more than 2%, and the zinc concentrations differ by 40 at.%.

The zinc concentration difference  $\Delta C_{Zn}$  measured by TAP is much lower than that predicted by interpretation of SAXS experiments, because of the high aluminium content of precipitates measured in states A and B.

### 8.2. Calculation of small-angle X-ray scattering intensity from the tomographic atom probe results

Another way of comparing the outcome of the two experiments is to calculate the integrated intensity that would be measured in the microstructure predicted by the TAP experiments. This can be done by applying the following equation to the TAP results

$$Q_0 = \frac{2\pi^2}{\Omega^2} |\Delta f_{Zn/Mg} \Delta C_{Zn} + \Delta f_{Al/Mg} \Delta C_{Al}|^2 f_v (1 - f_v), \quad (17)$$

which can also be expressed as

$$Q_0 = \frac{2\pi^2}{\Omega^2} f_v (1 - f_v) [(A_0^2 + B_0^2) \Delta C_{Zn}^2 + 2(A_0 A_1 + B_0 B_1) \Delta C_{Zn} \Delta C_{Al} + (A_1^2 + B_1^2) \Delta C_{Al}^2]. \quad (18)$$

The values of  $Q_0$  for the three states are given in table 11.

Table 12. Ranges of precipitate volume fraction and zinc concentration differences between precipitate and matrix, as obtained from curve intersections in figure 5: comparison with  $(f_v, C_{Zn}^p)$  obtained from TAP analyses.

State	SAXS		TAP	
	$f_v$ (%)	$\Delta C_{Zn} \approx C_{Zn}^p$ (at.%)	$f_v$ (%)	$\Delta C_{Zn} \approx C_{Zn}^p$ (at.%)
A	1.2–1.8	84–69	4.2	28
B	3.3–4.3	63–53	5.2	42
C	3.7–4.7	62–53	4.5	53

In state A, the integrated intensity  $Q_0$  corresponding to the precipitate volume fraction  $f_v$  and zinc content  $C_{Zn}^p$  measured by TAP is much lower than the experimental  $Q_0$  measured by SAXS. It is still lower in state B. Only in state C do the values become compatible.

Again, the low integrated intensity  $Q_0$  calculated from the TAP experiments essentially results from the low zinc concentration difference between precipitates and matrix, as a result of the high aluminium content of  $\eta'$  particles analysed by TAP.

### 8.3. General discussion

The possible causes for errors in the measurements of TAP and SAXS results can now be summarized as follows.

As far as SAXS measurements are concerned, the precision in the SAXS integrated intensity was estimated to be better than 10%. This can explain the slight discrepancy for state C (see table 11), but cannot explain the concentration differences in states A and B. Another possible cause for errors in the SAXS interpretation is the difference between the mean atomic volume of the precipitates and matrix. However, the literature on this subject suggests that these differences are negligible. The last cause that can be considered is the heterogeneity of the precipitate compositions in the microstructure. However, the precipitate compositions should average linearly in the integrated intensity, at least to first order. Moreover, the heterogeneity in precipitate composition is present in all states, including state C where the match between SAXS and TAP results is good.

As far as the TAP measurements are concerned, the mismatch is observed to be stronger in the underaged (A) than in the slightly overaged (B) condition, which contains larger precipitates. In fact, trajectory aberrations during TAP analysis, bringing aluminium atoms from the surrounding matrix into the reconstructed precipitates, are expected to affect the composition of small particles more than that of large particles. However, it is impossible that all the aluminium present in the reconstructed particles in states A and B originate from the matrix, as was demonstrated in §5.3. If it were the case, the contribution of the local magnification effect to the high atomic density in the precipitates would be zero, which contradicts the measured atomic density and aluminium content of precipitates in state C. Although trajectory aberrations may amplify this tendency, the TAP experiments show conclusively that the aluminium content of precipitates decreases from state A to state C.

Taking the 10% precision in the determination of  $Q_0$  into account, the range of zinc concentration difference  $\Delta C_{Zn}$  between matrix and precipitate obtained from the interpretation of SAXS data is coherent with the composition of the bulk  $MgZn_2$  phase, of which  $\eta$  is supposed to be a nanometre sized but stable form and  $\eta'$  a metastable precursor (see table 12). The zinc content in  $\eta$  particles in state C (53–62 at.%) allows either some aluminium to be present or the zinc-to-magnesium ratio to be lower than 2, in agreement with the TAP results, but the evolution of  $C_{Zn}^p$  during ageing is opposite to that observed by TAP; the metastable phase  $\eta'$  is predicted to contain more zinc (69–84 at.%) than the stable phase  $\eta$  (53–62 at.%) according to SAXS results. However, this difference in zinc concentrations from state A to C is at the limit of significance.

Finally it is of interest to discuss the evolution of the volume fraction of precipitates during ageing. As derived from the interpretation of the SAXS experiments,

it is fully compatible with a growth and coarsening process. The volume fraction doubles from state A (1.2–1.8%) to state B (3.3–4.3%) and then increases much more slowly while overaging to state C (3.7–4.7%).

The volume fraction in state A is relatively low, considering that the alloy almost reaches peak hardness in this slightly underaged condition (a Vickers hardness of 150 HV against 160 HV in the peak-aged state). In contrast, the volume fraction derived from TAP analysis of state A, with  $\eta'$  particles containing 53 at.%Al is twice the value (4.2%).

The effect on the mechanical properties of the volume fraction is not really conclusive. First,  $\sigma_y \propto f_v^{1/2}$ , and thus a change of 2 in volume fraction gives a change of only 1.4 in yield strength. The individual precipitate dislocation interactions are not known to this accuracy. Moreover, it is quite possible that precipitates with a high aluminium content present a lower strength to dislocation movement compared with solute-rich precipitates, and therefore at equal size the strength would be comparable for a large volume fraction of dilute precipitates or a low volume fraction of concentrated precipitates.

The volume fraction determined from TAP analysis increases to 5.2% in state B, slightly overaged, and decreases to 4.5% when the alloy is heavily overaged to state C, while the remainder of the  $\eta'$  precipitates left in state B are transformed into the  $\eta$  phase. The mean aluminium content in precipitates, measured by TAP, decreases from state B to state C whereas the solute content of the matrix remains the same. The volume fraction of precipitates is observed to decrease while they reject some aluminium.

## §9. CONCLUSIONS

The composition of nanometre-sized precipitates in a ternary Al–Zn–Mg alloy has been investigated by a combination of TAP and SAXS in three states corresponding to underaged (A), slightly overaged (B) and heavily overaged (C) conditions. A TEM investigation showed that state A contains  $\eta'$  precipitates, state B contains  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates, and state C contains  $\eta$  particles.

TAP analyses give direct information about the compositions of the matrix and the  $\eta'$  and  $\eta$  precipitates. The measured aluminium content decreases from state A to state C, from about 50 to 15 at.%. The zinc-to-magnesium ratio in the precipitates is slightly lower in the  $\eta'$  phase than in the  $\eta$  phase. Unlike the aluminium content, this ratio depends on the correction of the magnesium loss which occurred during the TAP analyses. Assuming that the matrix and the precipitates have the same loss rate, the zinc-to-magnesium ratio is 1.5 for  $\eta'$  and 1.65 for  $\eta$ . The solute content of the solid solution strongly decreases from 3.5 at.% in state A to 1.65 at.% in state B and then remains constant. The measured volume fraction increases only slightly from 4.2 to 5.2% from state A to state B and decreases to 4.5% when overaging the alloy to state C.

SAXS experiments provide a direct estimation of the Guinier radius of precipitates and the integrated scattered intensity, which is then interpreted in terms of volume fractions and composition difference of phases using a two phase model. This technique is sensitive to the contrast between heavy (zinc) and light (aluminium plus magnesium) species. The size evaluation of precipitates gives  $R_g = 1.5$  nm for state A, 3.2 nm for state B, and 6.2 nm for state C.

The concentration of heavy atoms (zinc) in the precipitates and the volume fraction can be determined provided that the solid solution content is known. The

TAP solid solution content was taken for these calculations. The calculated zinc content in the precipitates is higher in state A (about 75 at.%) than in states B and C (about 60 at.%). These concentrations are compatible with the equilibrium  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) phase. The calculated volume fraction increases strongly from state A to C, from 1.5% to 4.2%.

TAP and SAXS results show very good agreement in state C, where only the  $\eta$  phase is precipitated in the form of relatively large particles, 5–10 nm in diameter ( $R_g = 6.2$  nm), with a number density of about  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (TAP) and a volume fraction of 4.4% (TAP and SAXS).

A discrepancy is observed for states A and B, especially for state A, which contains a majority of  $\eta'$  particles smaller than 5 nm ( $R_g = 1.5$  nm) with a number density of almost  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (TAP). The precipitates containing about 50 at.% Al according to TAP analyses (without any correction for the trajectory aberration artefact), their volume fraction (4.2%) is twice the value derived from SAXS experiments (1.2–1.8%), which predict a zinc concentration of 69–84 at.% in the precipitate.

The discrepancy observed for the early stages of precipitation can be partly attributed to the artefacts in the two techniques. As far as TAP is concerned, preferential evaporation of magnesium and local magnification effects can alter the measurement of the composition of precipitates. In the SAXS experiments, systematic errors in the measurement of integrated intensity can change the result of the composition calculation. Even if no full agreement has been obtained in this study between the two techniques, two conclusions can be drawn about the precipitate composition.

- (1) The particles of  $\eta'$  and  $\eta$  phases contain some aluminium in underaged A and slightly overaged B states. The aluminium content decreases during ageing, reaching less than 15 at.% in the overaged state C.
- (2) The high aluminium content measured by TAP in the early stages of ageing (precipitates approximately 3 nm in diameter in state A and 6 nm in state B) is an overestimation of the concentration really present in the microstructure.

This study has shown that the mutual comparison of three complementary techniques, namely TAP, SAXS and TEM, is extremely powerful in determining the domain of validity of their respective outputs. Such parallel studies are necessary steps to direct improvements in the interpretation and correction of each of these experimental techniques. Further steps in fully determining the characteristics of precipitation by microanalytical techniques should also address quantitative TEM in addition to the techniques used here. Combining image analysis of bright- and dark-field images with sample thickness determination using convergent-beam diffraction, the volume fraction of nanometre-scale precipitates may be obtained with good precision, as was demonstrated recently on an Al-Mg-Si-Cu alloy (Donnadieu *et al.* 1999).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Pechiney Centre de Recherches de Voreppe for providing the material for this study and for financial support.

## REFERENCES

- AUGER, P., RAYNAL, J. M., BERNOLE, M., and GRAF, R., 1974, *Mém. Etud. Sci. Rev. Métall.*, **71**, 557.
- BIGOT, A., 1998, PhD Thesis, University of Rouen, France.
- BIGOT, A., AUGER, P., CHAMBRELAND, S., BLAVETTE, D., and REEVES, A., 1997, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **8**, 103.
- BIGOT, A., DANOIX, F., AUGER, P., BLAVETTE, D., and REEVES, A., 1996, *Mater. Sci. Forum*, **217-222**, 695.
- BLAVETTE, D., BOSTEL, A., SARRAU, J. M., DECONIHOUT, B., and MENAND, A., 1993, *Nature*, **363**, 432.
- BLAVETTE, D., DECONIHOUT, B., BOSTEL, A., SARRAU, J. M., BOUET, M., and MENAND, A., 1993, *Rev. scient. Instrum.*, 2911.
- BRENNER, S. S., KOWALIK, J., and MING-JIAN, H., 1991, *Surf. Sci.*, **246**, 210.
- CROMER, D. T., and LIBERMAN, D. A., 1970, *J. chem. Phys.*, **53**, 1891; 1981, *Acta Crystallogr. A*, **37**, 267.
- DEGISCHER, H. P., LACOM, W., ZAHRA, A., and ZAHRA, C. Y., 1980, *Z. Metallk.*, **71**, 231.
- DESCHAMPS, A., and BRÉCHET, Y., 1999, *Acta mater.*, **47**, 293.
- DESCHAMPS, A., BRÉCHET, Y., GUYOT, P., and LIVET, F., 1997, *Z. Metallk.*, **88**, 601.
- DONNADIEU, P., ROUX-MICHOULET, M., and CHASTAGNIER, V., 1999, *Phil. Mag. A*, **79**, 1347.
- GROMA, G., KOVACS-CSETENYI, E., KOVACS, I., LENDVAI, J., and UNGAR, T., 1979, *Phil. Mag. A*, **40**, 653.
- GUEFFROY, B., and LOFFLER, H., 1981, *Cryst. Res. Technol.*, **16**, 1079.
- GUYOT, P., and COTTIGNIES, L., 1996, *Acta metall.*, **44**, 4161.
- HONO, K., 1999, *Acta mater.*, **47**, 3127.
- LI, X. Z., HANSEN, V., GJØNNES, J., and WALLENBERG, L. R., 1999, *Acta mater.*, **47**, 2651.
- MALONEY, S. K., HONO, K., POLMEAR, I. J., and RINGER, S. P., 1999, *Scripta mater.*, **41**, 1031.
- MURAYAMA, M., and HONO, K., 1999, *Acta mater.*, **47**, 1537.
- POOLE, W. J., SHERCLIFF, H. R., and CASTILLO, T., 1997, *Mater. Sci. Technol.*, **13**, 897.
- REICH, L., MURAYAMA, M., and HONO, K., 1998, *Acta mater.*, **46**, 6053.
- STILLER, K., WARREN, P. J., HANSEN, V., ANGENETE, J., and GJØNNES, J., 1999, *Mater. Sci. Engng. A*, **270**, 55.
- VILLARS, P., and CALVERT, L. D. (editor), 1985, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (Metals Park, Ohio: American Society for Metals).
- WARREN, P. J., CEREZO, A., and SMITH, G. D. W., 2000, *J. Japan Inst. Light Metals*, **50**, 255.
- WARREN, P. J., GROVENOR, C. R. M., and CROMPTON, J. S., 1992, *Surf. Sci.*, **266**, 342.

# Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0.8 wt% Cu alloy

A. Deschamps<sup>1</sup>, M. Militzer<sup>2</sup> and W.J. Poole<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LTPCM / ENSEEG, UMR5614, Domaine Universitaire de Grenoble, Grenoble, France

<sup>2</sup>The Centre for Metallurgical Process Engineering, The University of British Columbia, 309-3950 Stores Road, Vancouver, BC, V6T 1Z4, Canada

## Abstract

Precipitation kinetics and strengthening have been investigated for a Fe-0.8wt%Cu alloy. Microstructure evolution during aging at 500°C has been studied by a combination of Transmission Electron Microscopy and Small-Angle X-ray Scattering to provide information on the nature and location of the precipitates as well as a quantitative estimate of their size and volume fraction. The associated mechanical properties have been studied by hardness and tensile tests.

The precipitation kinetics measured in this study are fully compatible with results reported for alloys with higher Cu levels. Nucleation of Cu precipitates is promoted by the presence of dislocations whereas coarsening rates in the later stages of aging appear to be not affected by fast diffusion paths along dislocations.

The strength of individual precipitates increases with precipitate size based on the analysis of the mechanical test results. However, the strength of the largest precipitates observed remains approximately half of the strength required for the Orowan by-passing mechanism. The Russell-Brown model for modulus strengthening has successfully been applied to the current data. Study of the plastic behavior shows that the maximum initial hardening rate is related to the highest strength of the material. This unusual result may be explained by a dynamic strained-induced phase transformation of the precipitates from the bcc to the 9R structure. Consequently, the hardening potential of Fe-Cu alloys is associated with good plastic properties close to peak strength thereby indicating the excellent potential of copper as hardening element for the development of novel high strength interstitial free (IF) steels.

**Keywords :** iron-copper alloy, precipitation kinetics, precipitation strengthening, strain hardening, small-angle X-ray Scattering

## 1. Introduction

Precipitation of copper in iron and steels has been studied extensively in the past<sup>1,2</sup>, particularly in reference to pressure vessel steels which are used for nuclear reactors<sup>3,4</sup>. Further, copper bearing high strength low alloy (HSLA) steels provide a good combination of strength, toughness and weldability making them suitable for applications in natural gas pipelines, shipbuilding and offshore platforms exposed to Arctic environments<sup>2,5</sup>. The beneficial role of Cu has recently received renewed attention due to the potential of developing post heat treatment steels which combine high strength with high formability for automotive applications<sup>6-8</sup>. Copper alloying has the benefit of substantial strengthening due to precipitation hardening. A useful model alloy for understanding the precipitation behavior is the Fe-Cu system<sup>3,4,9</sup>. The precipitation of copper in both iron and steels is usually observed in the temperature range 400°C to 650°C. Copper precipitation has been examined with a variety of experimental techniques such as evolution of Young's modulus<sup>10</sup>, field ion microscopy (FIM)<sup>11,12</sup>, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)<sup>13,14</sup>, x-ray absorption techniques such as EXAFS and XANES<sup>4,15</sup>. Based on these studies, it is now generally accepted that the following sequence is characteristic of precipitation in this system:

$\alpha$  (supersaturated solid solution)  $\rightarrow$  BCC copper  $\rightarrow$  9R copper  $\rightarrow$  FCC  $\epsilon$

Initially, metastable body centered cubic (BCC) precipitates which are fully coherent with the matrix are observed. When the precipitates reach a critical size; i.e., a radius in the range of 2.3 to 3 nm<sup>16,17</sup>, the coherency strain

energy becomes too large and a martensitic transformation to the 9R structure occurs<sup>13</sup>. The 9R structure has a face centered cubic lattice with a high density of twins, which help to minimize the misfit with the iron matrix. Finally, at larger precipitate sizes, the twins disappear and the precipitates attain the equilibrium  $\epsilon$  phase; i.e., face centered cubic. The solubility limit for copper at the typical aging temperatures is less well characterized. Extrapolation of higher temperature data from Salje and Feller-Kniepmeier<sup>18</sup> gives a solubility of 0.03 at% at 500 °C while recent data obtained by Atom Probe Field Ion Microscopy (APFIM) suggests a solubility of approximately 0.1 at%<sup>12</sup>.

The contribution of the precipitates to the strength of the steels is difficult to model, because of the complicated precipitation sequence. Most researchers consider that at the peak strength the precipitates have the BCC structure<sup>3,4,15,17</sup>, although there is some evidence that the transformation to the 9R structure has been initiated<sup>10,11,19</sup>. The strengthening is usually described by employing the approach of Russell and Brown which is based on modulus strengthening<sup>20</sup>. This approach allows for the prediction of mechanical properties during an aging treatment assuming that the strength of the interaction between the dislocation and the precipitate increases with particle size. An alternative approach has recently been proposed by Osamura *et al.*<sup>19</sup>, assuming that the hardening during the initial stage is controlled by coherency strains. The decrease in strength after the peak strength is attributed to the loss of coherency of the precipitates. Currently available experimental data do not allow to give preference to one of these two models.

The effect of precipitation, coupled with the evolution of solid solution content, on the overall work hardening behavior is still poorly understood. Current knowledge derives from the pioneering contribution of Hornbogen *et al.*<sup>21)</sup> where a few curves of initial work hardening rates are presented. More generally, a limited theoretical framework including the effect of bypassed precipitates has been proposed recently by Estrin<sup>22)</sup>, but the complete picture is still missing.

The goal of the present study is to evaluate the precipitation process in a Fe-0.8%Cu alloy. An in-depth understanding is sought using an investigation which includes the evolution of i) microstructure and ii) the corresponding mechanical properties using a variety of experimental techniques. The emphasis of the microstructural investigation is to combine transmission electron microscopy (TEM), which gives direct information about the type, morphology and nucleation mechanisms of the precipitates, and Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS), which gives quantitative data on precipitate size and volume fraction. In addition, hardness and tensile tests are conducted to relate the precipitation characteristics quantitatively to the mechanical property evolution of the material. The analysis will be conducted based on aging treatments of samples after they are subjected to either i) a simple solution treatment and quench, or ii) a solution treatment followed by deformation. Deformation was used in order to study the influence of dislocations on the precipitation behavior.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Material and Heat Treatment

The Fe-Cu alloy was received as forged bar from Dofasco Inc. The alloy composition is shown in Table 1. Samples cut from the forged bar were cold rolled from 12 mm to 1mm. The samples were then solution treated for 5 hours at 820°C and quenched into cold water. This solution treatment resulted in a fully equiaxed ferritic structure with a grain size of approximately 50  $\mu\text{m}$ .

Pre-deformation, when applied, was performed after the quench at a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  up to a true plastic strain of 10%. Aging treatments were conducted in a salt bath at 500°C for aging times of up to 8 hours. For longer aging times, the samples were sealed in a quartz tube under vacuum and then placed in an air furnace at 500 °C.

Element	C	N	Cu	Si	Al	S	Mn
Comp.	0.0014	0.002	0.78	0.005	0.004	0.005	0.032

Table 1 : Composition of the alloy (in wt%)

### 2.2. Transmission Electron Microscopy (TEM)

Disks for transmission electron microscopy were prepared by mechanical grinding down to 200  $\mu\text{m}$ , followed by electroerosion, and final grinding down to 80  $\mu\text{m}$ . The thin foils were then etched in a Tenupol jet polisher with a 5% perchloric acid – 95% acetic acid solution, held at 15°C using a voltage of 70V. Image analysis was conducted on several heat treatment conditions. In each case, the precipitate size distribution was determined from a sample of at least 700 precipitates.

### 2.3. Small-Angle X-rays Scattering (SAXS)

Small-Angle X-ray Scattering is a common way to study precipitation kinetics on the nanometer scale<sup>23)</sup>. However,

it has been very rarely used in Fe-Cu alloys because of the poor contrast between Fe and Cu atoms<sup>9)</sup>. The development of powerful synchrotron X-ray sources enables now the use of the anomalous scattering effect in order to maximize the contrast and obtain data of high quality. In this work, SAXS experiments were conducted on the D2AM beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. A wavelength,  $\lambda$ , of 0.1745 nm was chosen corresponding to an energy of 7.104 keV. The beam was highly monochromatic with  $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-4}$ . The X-ray energy is close to the Fe edge in order to maximize the contrast between the precipitates and the matrix while limiting the fluorescence of Fe, using the anomalous scattering behavior. Thus, in this experiment the apparent difference in atomic weight,  $\Delta Z_{\text{app}}$ , between Fe and Cu was 8.09, as calculated by the Cromer-Lieberman method<sup>24,25)</sup>. Since the intensity scales as  $(\Delta Z_{\text{app}})^2$ , the improvement in contrast compared to a non-anomalous scattering situation is approximately a factor of 7. Samples for SAXS measurements were mechanically thinned to 40  $\mu\text{m}$ , and then electropolished to 20 to 30  $\mu\text{m}$  in a 5% perchloric acid - 95% acetic acid solution at a temperature of 15°C and a polishing voltage of 70V. The scattering intensity of x-rays was recorded using a two-dimensional CCD camera located 600 mm from the sample. With this configuration, scattering vectors ( $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ) ranging between  $4 \times 10^{-3}$  and  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  could be measured. The recorded intensity was then corrected for background noise and normalized to absolute intensity  $I^{23)$ .

### 2.4. Mechanical Property Measurements

Microhardness results were obtained using a Buehler Micromet 3 micro-hardness machine with a load of 0.5 kg. At least 5 measurements were made for each condition, and the measurements were estimated to be accurate within 2 HV. Tensile tests were conducted using a screw-driven Instron machine, with an initial strain rate of  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Load-extension data were converted to true stress and true strain data in the usual manner. Work hardening rate analysis was performed by fitting the stress-strain curve between the end of the Lüders plateau and the necking point using a polynomial function which was then analytically differentiated.

## 3. Study of precipitation kinetics

### 3.1. Transmission Electron Microscopy

The location, shape and size of precipitates were examined by TEM in the overaged state. These studies provided the basis for the assumptions required to analyze the SAXS data. For the case where no deformation is applied prior to aging, the precipitates show a predominantly spherical morphology and are homogeneously distributed, as shown in Figures 1 for 100 hours and 1000 hours at 500°C, respectively. For samples with pre-deformation, the precipitation process is modified due to the presence of dislocations and subgrains. Figure 2a shows an example of the deformed microstructure exhibiting a fine cell structure with a size of approximately 0.5  $\mu\text{m}$ , although a significant density of dislocations is observed in the cell interiors. Figure 2b and 2c clearly show that most precipitates are located on dislocations after aging of 100 and 1000 hours, respectively. Precipitates on dislocations also exhibit a



more elongated morphology as compared to the homogeneously distributed precipitates.

Figure 3 shows the precipitate size distribution obtained from image analysis for the samples after 100 and 1000 hours of aging at 500 °C with and without a pre-deformation. The precipitates size distributions are close to log-normal (see Appendix A). After 100 hours, the samples with pre-deformation showed an average radius of 5.4 nm compared to 4.3 nm for the sample without pre-deformation. However, after 1000 hours of aging the size difference decreases; the average precipitate radii of 9.8 and 9.5 nm for the samples with and without deformation, respectively.

For 1000 hours of aging, the precipitate size distribution is similar, except for the presence of some larger precipitates in the pre-deformed material.

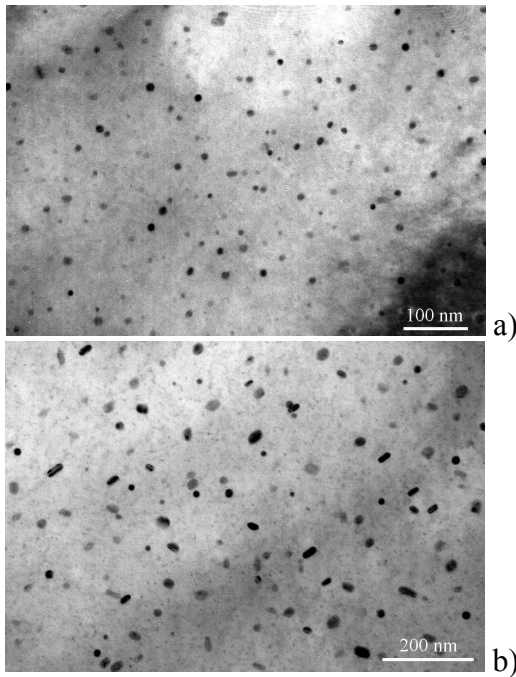


Figure 1 : TEM micrographs of the undeformed material : a) after 100h at 500°C ; b) after 1000h at 500°C.

These large precipitates are responsible for the slightly higher average radius and larger standard deviation of the precipitate size distribution (2.9 nm vs. 2.6 nm) for the pre-deformed material.

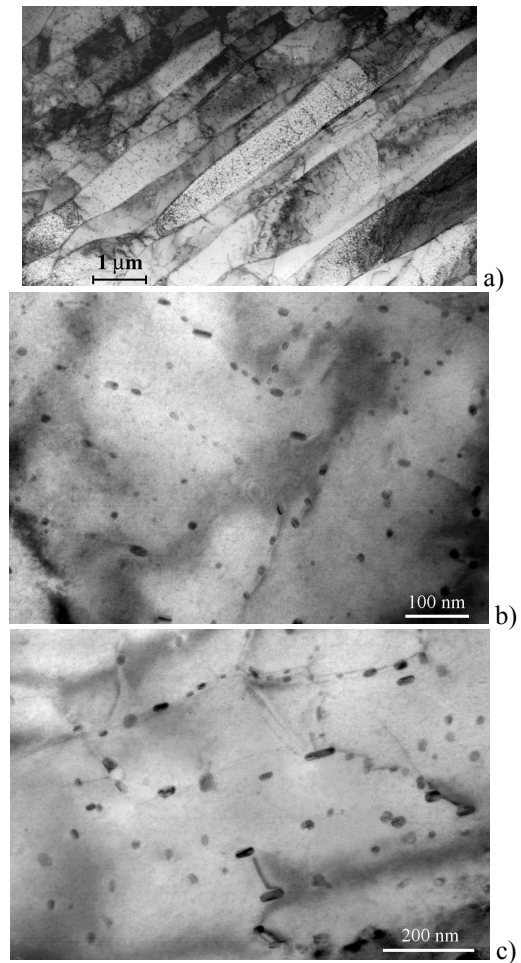


Figure 2 : TEM micrographs of the 10% predeformed material : a) dislocation and subgrain structure after aging ; b) precipitates after 100h at 500°C ; c) after 1000h at 500°C.

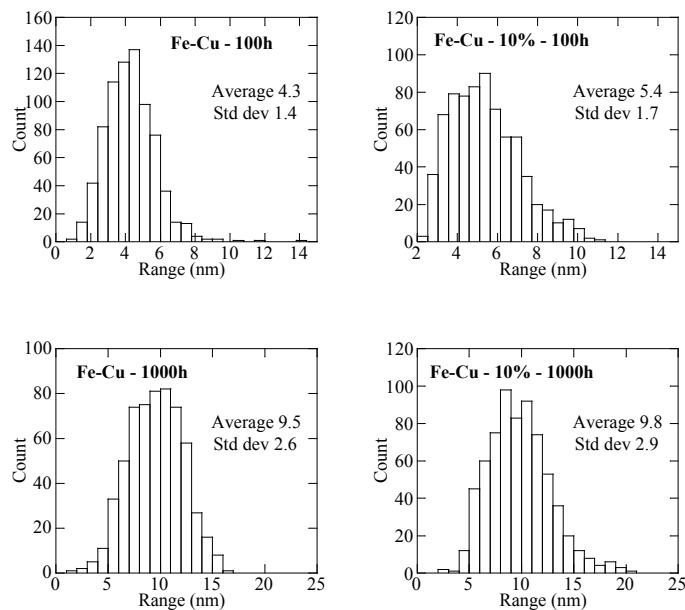


Figure 3 : Precipitate radius histograms obtained from image analysis of TEM micrographs. The average radius is indicated in nanometers as well as the standard deviation of this mean size.

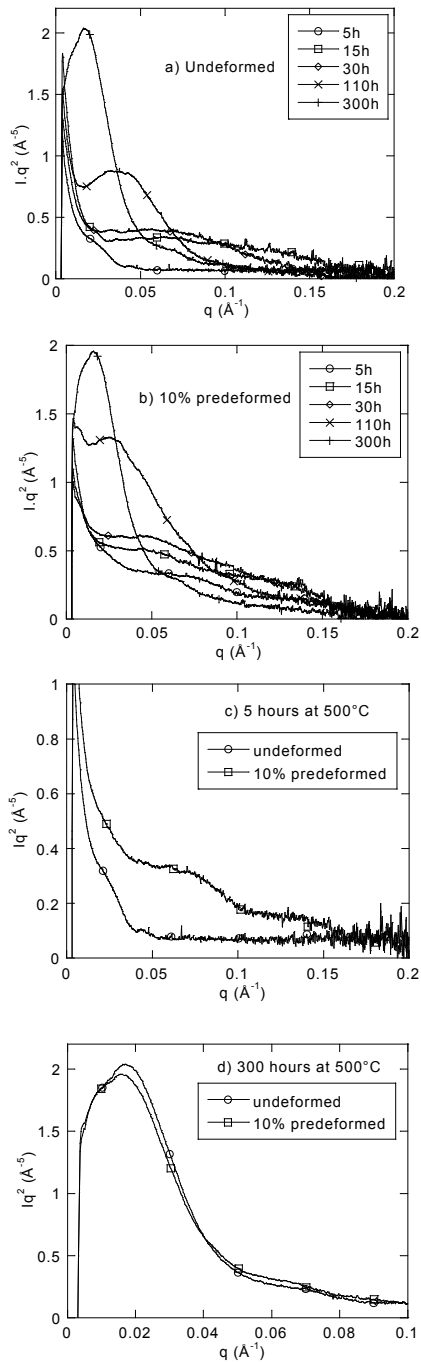


Figure 4 : Results from small angle x-ray scattering experiments plotted as  $I.q^2$  vs.  $q$ . a) evolution of scattering with aging time for the undeformed material, b) scattering curves as a function of aging for the 10 % predeformed sample, c) effect of predeformation on scattering for 5 hours at 500°C and d) effect of predeformation on scattering for 300 hours at 500°C.

### 3.2. Small-Angle X-Ray Scattering

The calculation of precipitate radii from the SAXS results was not straightforward. Frequently, SAXS results are analyzed with the Guinier approximation. In the present case, the low signal from the precipitates made it difficult to separate the scattering due to precipitates from other scattering centers such as grain boundary precipitates, dislocations or the sample surface. Therefore, the Guinier approximation could not be used. However, by plotting  $I.q^2$  vs.  $q$  as shown in Figure 4a and 4b, a maximum in the data could be readily observed. Appendix A shows that by conducting a simple computer simulation, the average

diameter of precipitates can be correlated to the scattering angle at the maximum. Using this correlation, the precipitate size was calculated as a function of aging time for both the undeformed and the deformed material; the results are summarized in Table 2. From the area under the  $I.q^2$  curve, the integrated intensity ( $Q_0$ ) may also be calculated allowing the volume fraction of precipitates be estimated as shown in Appendix A; the experimental results are given in Table 2.

Table 2 shows that both the precipitate size and volume fraction increase with aging time. Furthermore, Figure 4c and 4d compare the SAXS data for undeformed and deformed material. After 5 hours at 500°C, Figure 4c, the undeformed material shows no measurable precipitation, whereas the deformed material shows a significant amount of precipitation. Consistent with the TEM observations, Figure 4d shows that there is very little difference between the deformed and undeformed material in the overaged state after 300 hours at 500°C.

	5h	15h	30h	110h	300h
$q_{max}(nm^{-1})$	-	0.66	0.53	0.35	0.16
R	-	2.6	3.2	4.9	10.4
0% $Q_0$	0.026	0.054	0.041	0.059	0.079
$f_v$ (%)	0.28	0.58	0.44	0.64	0.85
$q_{max}(nm^{-1})$	0.66	0.55	0.47	0.25	0.16
R	2.6	3.1	3.6	6.8	10.4
10% $Q_0$	0.05	0.06	0.06	0.09	0.07
$f_v$ (%)	0.54	0.65	0.69	0.97	0.75

Table 2 : Radii (in nm) and volume fraction of precipitates calculated from the SAXS data

## 4. Mechanical Properties

### 4.1. Precipitation strengthening

The strengthening resulting from this precipitation process is presented in Figure 5 in terms of the hardness increase. The undeformed material shows a hardness increase by precipitation of 65 HV, after approximately 30 hours at 500°C.

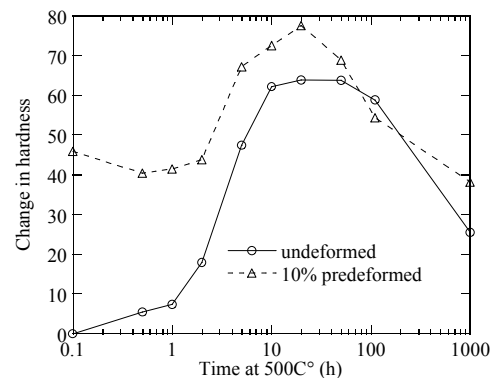


Figure 5 : Change in microhardness during aging at 500°C for the undeformed and 10 % pre-deformed samples with reference to the as-quenched hardness of the undeformed material.

The alloy shows little hardening in the two first hours of aging, however after 5 hours the hardness has increased to a substantial amount (approximately 40 HV). The

precipitates responsible for this initial hardening process must be very small since they were not detected in the SAXS experiments.

The deformed material shows a quite different behavior. The hardness is higher due to the dislocation hardening during the pre-deformation. Recovery of this structure during annealing can be inferred from the initial decrease in hardness during the first hour of aging. However, after 1 hour, the increase in hardness due to precipitation is greater than the rate of recovery. It is also possible that the rate of recovery is reduced as precipitation proceeds. The pre-deformed material shows a well defined peak strength, with an overall hardness increase of approximately 80 HV which is significantly higher than the peak strength of the undeformed material. After the peak strength, the deformed material shows a decrease of the strength which is similar to the undeformed material.

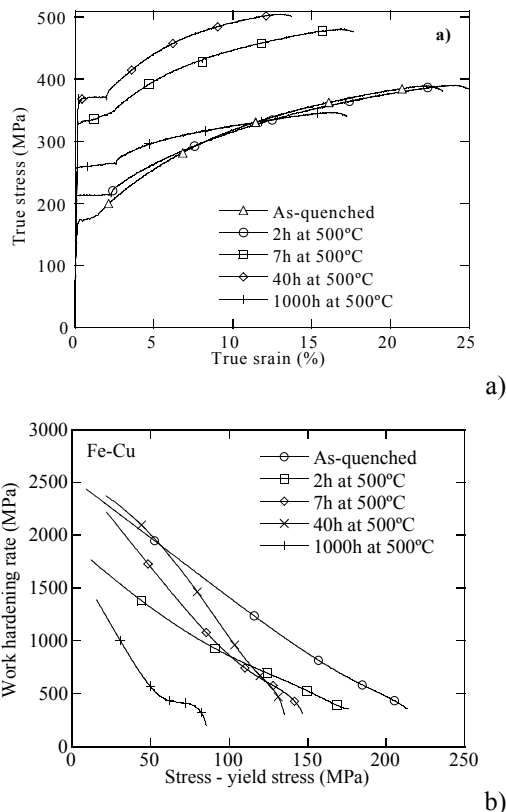


Figure 6 : Tensile test results for the undeformed materials for different aging times, a) Stress-strain curves, b) work hardening rate vs. reduced flow stress.

#### 4.2. Effect of precipitation on the work hardening behavior

Figure 6a shows the stress-strain curves for the undeformed material at selected aging times including as-quenched, under-aged, peak-aged and over-aged states. This family of stress-strain curves allows for a quantitative evaluation of the work hardening behavior as a function of precipitate state. The yield stress,  $\sigma_y$ , at the peak strength is approximately 200 MPa higher than the as-quenched value. Upon initial observation, the stress-strain curves appear roughly parallel to each other except for the longest aging time (1000 hours), which shows a much lower level of work hardening. In order to study the work hardening processes in more detail, the work hardening rate,  $\theta$  or  $d\sigma/d\varepsilon$ , can be plotted as a function of the reduced flow stress,  $\sigma - \sigma_y$ ,<sup>26,27</sup> as shown in Figure 6b for the different aging times. The work hardening rate is usually

characterized by the initial rate and the slope of the decrease in the hardening rate. The general course of the work hardening evolution is as follows. For the as-quenched material, the initial hardening rate is observed to be high; i.e., approximately 2500 MPa, and the slope is relatively low. After 2 hours of aging at 500 °C, the major change appears to be a decrease in the initial hardening rate to approximately 2000 MPa while the slope is similar. At 7 hours and 40 hours, the initial hardening rate returns to the high level (2500 MPa) but the slope is now significantly increased. Finally, after 1000 hours of aging, the initial hardening rate has been reduced to substantially lower levels; i.e., below 1500 MPa, whereas the slope reaches its highest level throughout the aging treatment.

### 5. Discussion

#### 5.1. Microstructure evolution

Most of the existing studies on Fe-Cu alloys have been carried out on higher Cu levels in the range of 1.3 to 1.5 wt%<sup>4,9</sup>. It is of interest to evaluate whether the same characteristics of the precipitation process can be applied to lower Cu alloying such as the present 0.8 wt%. The first observation of significance from the present work is that the precipitate sizes measured with SAXS and TEM are consistent. For example at the longest aging times, both techniques measure a precipitate radius of approximately 10 nm. Furthermore, the precipitate radius at the peak strength determined from the SAXS measurements is 3 nm which is consistent with the results for higher Cu contents reported in the literature<sup>4,9,16,17</sup>. This finding suggests that the peak strength is related to a critical size of the copper precipitates, regardless of the total concentration in copper. Table 2 shows the volume fractions calculated from the SAXS data for various aging times. It appears that at peak strength no complete precipitation has occurred, e.g. in the undeformed material the volume fraction at the peak (30h at 500°C) is 0.44 %, only approximately half of 0.85 % measured after 300 hours. This is consistent with previous studies<sup>11</sup> and can be related to the fact that at peak strength precipitates are still metastable; i.e. BCC precipitates are dominant. The volume fraction of precipitates at long aging times is expected to approach the equilibrium value. In the overaged state the SAXS results suggests a volume fraction of approximately 0.8%. This is slightly higher but in reasonable agreement with the data provided by Miller *et al.*<sup>6</sup> who concluded a Cu solubility of 0.1at% which translates into a precipitate volume fraction of 0.6% for the given system assuming that the precipitates contain only copper, as verified by Worrall *et al.*<sup>16</sup>. The maximum volume fraction if all Cu were precipitated would be 0.7%. The variability and slight overprediction of the volume fraction calculated from the SAXS data may arise from several uncertainties, including precision in the wavelength of the X-rays close to an absorption edge and inaccuracies in the measurement of the integrated intensity from the scattered spectrum. Nonetheless, the calculated values give a good estimate without having to introduce additional assumptions.

In the pre-deformed material, the effect of the presence of dislocations affects the precipitation process. It has been observed by several authors<sup>4,28</sup> that introducing dislocations prior to aging changes some characteristics of the copper precipitation reaction. It was observed by

EXAFS and XANES that a cold-rolled material contained a higher proportion of FCC precipitates than the undeformed material for the same aging time<sup>4)</sup>. Furthermore, it has also been observed that precipitation occurs at a much lower temperature; i.e., 350°C, in the presence of dislocations<sup>28)</sup>. This is consistent with the present observations where, compared to the undeformed material, the pre-deformed material shows a significant acceleration of the precipitation process at the shorter aging times. This suggests that the effect of dislocations is to decrease the activation energy for nucleation of the copper precipitates, most probably by a relief of the coherency strains.

It appears from the present study that the faster precipitation rates observed in the first stages of aging do not continue to very long aging times. During overaging, the precipitate size distribution is similar in undeformed and pre-deformed materials, as confirmed by the SAXS results after 300 hours of aging and the TEM micrographs after 1000 hours of aging. This suggests that dislocations do not play a significant role as fast diffusion paths at the later stages of the precipitation process.

## 5.2. Precipitation hardening

The prediction of precipitation strengthening requires knowledge on precipitate spacing and the obstacle strength of precipitates. Based on the investigations by Pyhtian *et al.*<sup>3)</sup> and Osamura *et al.*<sup>19)</sup> it can be assumed that the Cu precipitates are weak obstacles. Thus, the Friedel assumption applies where the critically resolved shear stress is given by<sup>29)</sup>:

$$\tau_c = \frac{2}{bLT^{1/2}} \left( \frac{F}{2} \right)^{3/2} \quad (1)$$

Here,  $F$  is the strength of the precipitate as an obstacle,  $T$  is the line tension of the dislocation,  $b$  is the magnitude of the Burgers vector. For spherical precipitates, the average spacing on the glide plane is given by:

$$L = \sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} \bar{R} \quad (2)$$

where  $f_v$  is the volume fraction of precipitates and  $\bar{R}$  is the average precipitate radius<sup>30)</sup>. Substituting (2) into (1) and converting from a resolved shear stress to tensile stress using the Taylor factor,  $M$ , gives:

$$\Delta\sigma_p = \frac{M}{\sqrt{2T} b} \sqrt{\frac{3f_v}{2\pi}} \frac{\bar{F}^{3/2}}{\bar{R}} \quad (3)$$

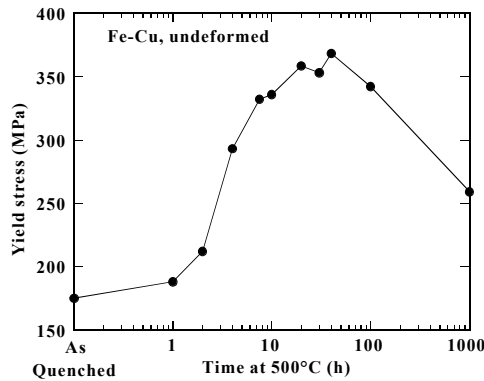


Figure 7 : The evolution of yield stress with aging time for the undeformed material.

Figure 7 shows the evolution of yield stress with aging time for the undeformed material. The precipitation contribution to the yield stress can be estimated by simply subtracting the yield stress of the as-quenched material. This assumes that the base strength (i.e. grain size and intrinsic strength) and precipitate strengthening are linearly additive and that solid solution strengthening due to copper is negligible. The volume fraction and radius of precipitates have been estimated from the SAXS results. The only unknown in equation (3) is the average obstacle strength of the precipitates. It is useful to normalize the strength of the precipitates relative to the maximum strength that the precipitates could attain, i.e. the Orowan condition where  $\bar{F} = 2T$ :

$$k = \frac{\bar{F}}{2T} \quad (4)$$

The normalized strength,  $k$  can range from 0 to 1, with the latter case corresponding to the strength for by-passing the precipitates. The value of  $k$  can also be related to the critical breaking angle,  $\varphi_c$ , (i.e. the angle between the dislocation segments when the particle can no longer resist shearing by the dislocation) by

$$k = \frac{\bar{F}}{2T} = \cos \frac{\varphi_c}{2} \quad (5)$$

The value of  $k$  can now simply be estimated by rearranging equation (5) and assuming a line tension of  $Gb^2/2$ ; i.e.,

$$k = \left( \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{R}{M\mu b} \frac{\Delta\sigma_p}{f_v^{1/2}} \right)^{2/3} \quad (6)$$

Taking a Taylor factor of approximately 3, the shear modulus of iron; i.e. 80 GPa, and the magnitude of the Burgers vector of 0.25 nm, the values of normalized precipitate strength,  $k$ , or the critical breaking angle,  $\varphi_c$ , have been calculated as a function of the aging time; the results are summarized in Table 3. The normalized strength is plotted in Figure 8 as a function of the normalized precipitate radius,  $R/R_p$ , where  $R_p$  is the precipitate radius at the peak strength. Clearly, at all the conditions examined, the strength of the precipitates is far below the strength for non-shearable precipitates. The calculated critical breaking angles are consistent with the observations of Pyhtian *et al.*<sup>3)</sup>, who measured a breaking angle at the peak strength of 120°, and with the breaking angle results of 140-170° reported by Osamura *et al.*<sup>19)</sup>.

	R	$f_v$ (%)	$\Delta\sigma_p$	k	angle
15 h	2.6	0.58	175	0.27	150°
30 h	3.2	0.44	185	0.35	140°
110 h	4.9	0.64	162	0.38	135°
300 h	10.4	0.85	125	0.48	120°

Table 3 : Microstructural and mechanical parameters for the undeformed Fe-Cu alloy ( $R$  in nm,  $\Delta\sigma_p$  in MPa, angle refers to the breaking angle of the dislocation)

The Russell and Brown model<sup>20)</sup> for strengthening due to the modulus effect can be applied to the present results. In this approach, the critical breaking angle between the arms of the dislocation, is related to the relative moduli,  $E_1$  and  $E_2$ , of the precipitates and the matrix as:

$$\varphi_c = 2 \sin^{-1} \left( \frac{E_1}{E_2} \right) \quad (7)$$

Using Equations (5) and (7), it can be shown that:

$$k = \left[ 1 - \frac{E_1^2}{E_2^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

where the relative line energy of the dislocation  $T_1/T_2$  in the precipitate and the matrix is related to the ratio  $E_1/E_2$ . This ratio is size dependent and Russell and Brown suggest the following form:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{E_1^\infty \log \frac{\bar{R}}{r_{in}}}{E_2^\infty \log \frac{r_{out}}{r_{in}}} + \frac{\log \frac{r_{out}}{\bar{R}}}{\log \frac{r_{out}}{r_{in}}} \quad (9)$$

where  $E_1^\infty$  is the modulus of the precipitate (i.e. 130 GPa),  $E_2^\infty$  is the modulus of the matrix (i.e. 210 GPa for iron),  $r_{in}$  is the inner cutoff radius and  $r_{out}$  is the outer cutoff radius. The inner and outer cutoff radii can be taken as adjustable parameters but must be in the ranges of the dislocation core radius and the distance between dislocations, respectively. In Figure 8, the Russell - Brown model is compared with the experimental data assuming reasonable values for the adjustable parameters; i.e., an inner cutoff radius of 1.2 nm and an outer cutoff radius of 1000 nm. The agreement with the experiments is very good considering that the Russell - Brown model neglects the complexities of the precipitation sequence.

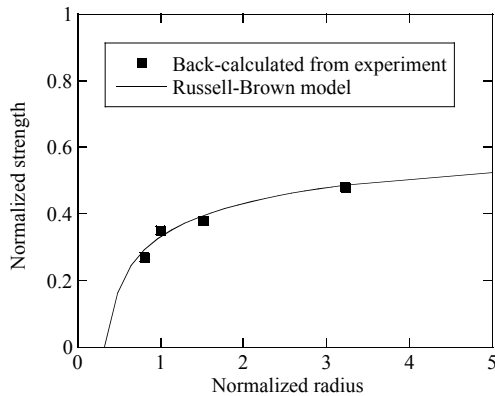


Figure 8 : The effective normalized precipitate strength vs. normalized precipitate radius calculated from the SAXS data (symbols) and predicted from the Russell - Brown model (line).

Based on the above information regarding precipitation, the combined strengthening response of precipitates and dislocations can be discussed. Onodera and Mizui<sup>28)</sup> found a much lower hardening potential in the predeformed Fe-1.4%Cu alloy as compared to the undeformed material. However, they considered the age hardening relative to the hardness after deformation thereby removing the dislocation strengthening contribution from their analysis. Comparing the hardness to the initial hardness, as illustrated in Figure 5, the maximum hardening in the presence of dislocations is substantially higher than in the undeformed material. This maximum hardening can be adequately described by adopting a square-root addition law for the strength contributions from the precipitates and the dislocations which are both obstacles with similar strength and density<sup>31,32)</sup>

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{precipitates}^2 + \sigma_{dislocations}^2} \quad (10)$$

With  $\sigma_{precipitates} = 62$  HV and  $\sigma_{dislocations} = 45$  HV, the calculated strength contribution is 76 HV, which is very close to the experimental value of 78HV.

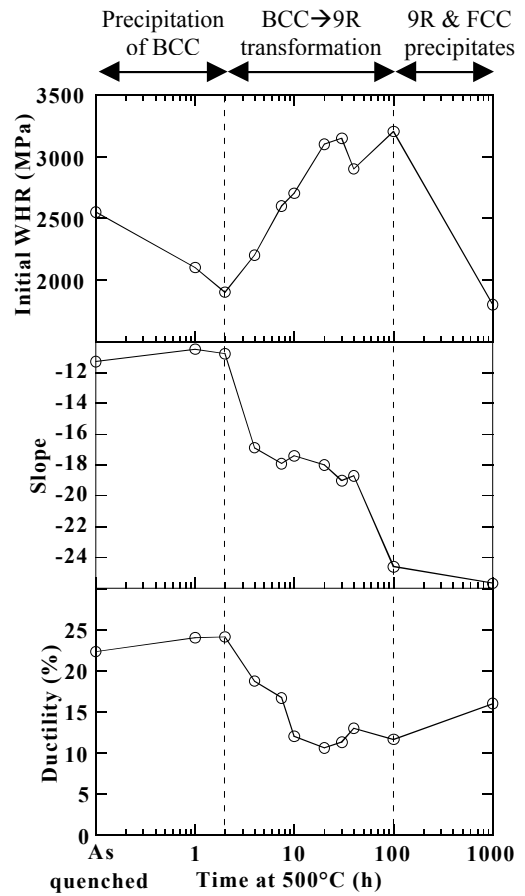


Figure 9 : The evolution of mechanical property parameters as a function of aging time, a) initial work hardening rate, b) slope of the work hardening rate vs. stress and c) the ductility in tension.

### 5.3. Work hardening Behavior

In the classic framework developed by Kocks, Mecking and Estrin<sup>22,26,27)</sup>, work hardening is seen as a competition between dislocation storage and dynamic recovery (dislocation loss) mechanisms. There are a number of ways in which these two processes can be affected by the solid solution content and the presence of precipitates. The effect of solid solution content has usually been assumed to lower the rate of dynamic recovery<sup>33)</sup>, although the detailed mechanism of this remains poorly understood. If the precipitates are non-shearable, the dislocation storage rate can be enhanced due to the storage of geometrically necessary dislocations<sup>34)</sup>. This is not of significance in the present case since the precipitates remain shearable for all conditions investigated. The role of small shearable precipitates on work hardening behavior has not been well examined, although Hornbogen and Gahr<sup>35)</sup> have considered a model for local strain softening on the slip plane which would result in a lowering of the macroscopic strain hardening rate.

Turning to the current results, it is useful to simplify the work hardening results. For this purpose, work hardening rate data can be represented as a function of the reduced stress by fitting a straight line to the data. The data can then be characterized by i) its intercept (i.e. the initial work hardening rate) and ii) the slope as a measure of the rate of

dynamic recovery. Figure 9 shows these two parameters together with the data for ductility as a function of the aging time at 500°C for the undeformed material. These graphs indicate three distinct stages which are believed to correspond to the three stages of the precipitation sequence.

In detail, this apparently complex behavior can be rationalized as follows. First, dynamic recovery will be considered (see Figure 9b). For the first 2 hours of aging no change is observed in the slope. Between 2 and 3 hours there is a dramatic drop in the slope and it then remains nearly constant for aging times of 3-40 hours. After 40 hours, the slope decreases rapidly. It is difficult to conclusively relate these changes to a particular mechanism. However, the overall increase in the rate of recovery (i.e. a decrease in the slope) can be rationalized due to the loss of solid solution from the matrix as precipitation proceeds as described by Rollett<sup>33)</sup>.

Perhaps of more interest is the change in the initial work hardening rate. The initial hardening rate first decreases and then after 2 hours of aging it increases. The peak in the initial hardening rate is in the range 10-100 hours which also corresponds to the peak in the yield stress. At the longest time studied, the initial hardening rate decreases to a low value. It has been shown above that the precipitates are shearable for all times studied in this work. Therefore, it is a very unusual behavior that the initial hardening rate increases as precipitation proceeds in the absence of a transition to non-shearable precipitates. A possible explanation for such behavior might be a dynamic change in the microstructure during straining. In the regime where the work hardening rate is high, most precipitates have the BCC structure but they are close to the size where they would transform to the 9R structure. The transformation can be induced by stress or strain, analogous to the TRIP (transformation induced plasticity) effect in steels. In this case, the precipitates would become stronger during the deformation process, which induces an extra contribution to the work hardening rate. When the BCC to 9R transformation is completed during the heat treatment (i.e. after 100 hours at 500°C), no extra hardening is present, and the initial work hardening rate decreases to a comparatively low value of approximately 1500 MPa. This is consistent with the equilibrium FCC copper precipitates remaining shearable to large sizes, facilitated by the Kurdjumov-Sachs orientation relationship between the precipitates and matrix, which results in some common slip systems<sup>36)</sup>.

In summary, this precipitation hardening system displays two unusual phenomena in its plastic behavior: i) the peak strength is associated with a high work hardening rate and ii) the lowest level of work hardening rate occurs for long term overaged conditions. This has consequences on the evolution of ductility, as shown in Figure 9c. The ductility is comprised of uniform and necking components. The uniform elongation can be understood in terms of the Considère criterion<sup>37)</sup>, i.e.:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma \quad (11)$$

As can be seen in equation (11), when the flow stress is raised the necking condition is reached at a lower strain resulting in the usual observation that uniform elongation decreases with strength level. However, if, as in the present case, the work hardening rate increases as the flow

stress increases, these two factors can offset each other resulting in large uniform elongation. The high work hardening rate associated with the peak strength in the present alloy is very beneficial for combining high values of ductility with high strength. Finally, as the material is overaged, there is little change in the ductility even though the flow stress is much lower. This is a consequence of the low work hardening rate in the overaged condition.

## 6. Conclusions

This study has used a combination of experimental techniques to quantitatively characterize the nature and kinetics of precipitation, in conjunction with mechanical tests which describe the resulting yield strength and work hardening behavior. The kinetics of precipitation in Fe-0.8wt%Cu are consistent with previously reported studies, which had been obtained for higher Cu contents. Notably, it appears that the precipitate radius for peak strength is 3 nm independently of the solute content. The presence of dislocations appears to promote the nucleation of precipitates with the SAXS technique being particularly useful for detecting precipitates early in the aging process. However, the characterization of the early precipitation stages is challenging. In particular, a significant strengthening contribution has been observed before recording precipitates by SAXS in the present investigation. Additional studies on alloys with higher Cu alloying may be useful to gain further insight into detail of precipitation and associated strengthening in these early stages.

Based on the quantitative microstructural data, the influence of precipitates on the yield stress has been examined using the classical framework for precipitation hardening summarized by Brown and Ham<sup>29)</sup>. The strength of precipitates as obstacles has been back calculated from the yield stress, precipitate size and the volume fraction of precipitates. These calculations show that the precipitates stay shearable throughout the aging process, and that the highest strength the precipitates achieve is only approximately one half of that necessary for the precipitates to be non-shearable. Further, the current investigation confirms the Russell-Brown approach to reduce the complexity of the precipitate-dislocations interactions in the Fe-Cu system to simple modulus strengthening. When considering the overall strength of the alloy in the presence of pre-deformation, the age hardening response can be adequately described in terms of a square root addition law between the hardening contributions from precipitates and dislocations, as again is expected from theoretical considerations.

The plastic response of the material in the presence of precipitates show unusual characteristics for an age-hardening material. Notably, the peak strength is associated with a high work hardening rate, whereas the overaged state shows the lowest work hardening response. The consequence is a relatively mild decrease of the ductility up to the peak strength, and a lack of increase of ductility from the peak strength to the overaged state. The relatively high work hardening rate of the alloy at the peak strength may be associated with a stress or strain assisted transformation of the precipitates from the BCC to the 9R crystal structure. Further investigations are necessary to examine this hypothesis.

The excellent combination of high strength and comparatively high formability in the peak aged material further fuels the idea of developing a new class of high strength Cu bearing steels with superior properties. It is suggested to confirm these findings for Cu-bearing IF steels which appear to be candidates for an appropriate industrial material.

### Acknowledgements

This work was conducted as part of the Dofasco Chair program in Advanced Steel Processing. The authors would like to thank Dofasco Inc. for financial support and for providing the material for this study. Financial support has also been received from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the French ministry of foreign affairs. The help of Dr. F. Bley, F. Livet and J.-P. Simon with the Small-Angle X-Ray Scattering experiments is gratefully acknowledged. Professor E. Gauthier is also thanked for fruitful discussions.

### References

- 1- D.T. Llewellyn: *Ironmaking and Steelmaking*, **22** (1) (1995), 25.
- 2- A.K. Lis, M. Mujahid, C.I. Garcia, A.J. DeArdo: Proc. of the Gilbert R. Speich Symposium *Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products*, Montreal, 1992, Iron and Steel Society (1992), 129.
- 3- W.J. Phythian, A.J.E. Foreman, C.A. English, J.T. Buswell, M. Hetherington, K. Roberts, S. Pizzini: Proc. of the 15th International Symposium on the effect of radiation on materials, 1992, ASTM (1992), 131.
- 4- F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. De Novion, P. Lagarde: *J. Phys. Cond. Matter*, **6** (1994), 569.
- 5- T.W. Montemarano, B.P. Sack, J.P. Gudas, M.G. Vassilaros and M.H. Vanderveldt: *J. Ship Production*, **2** (1986), 145.
- 6- H. Shirasawa: High Strength Sheet Steels for the Automotive Industry, ed. R. Pradhan, ISS, Warrendale, PA (1994), 3.
- 7- D.P. Dunne, S.S. Ghasemi Banadkouki and D. Yu: *ISIJ International*, **36** (3) (1996), 324.
- 8- S.W. Thomson and G. Krauss: *Metall. Mater. Trans.*, **27A** (1996), 1573.
- 9- M. Charleux, F. Livet, F. Bley, F. Louchet and Y. Bréchet: *Phil. Mag. A*, **73** (4) (1996), 883.
- 10- S.K. Lahiri, D. Chandra, L.H. Schwartz and M.E. Fine: *Trans. AIME*, **245** (1969), 1865.
- 11- S.R. Goodman, S.S. Brenner and J.R. Low: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2363.
- 12- M.K. Miller, K.F. Russell, P. Pareige, M.J. Starink and R.C. Thomson: *Mat. Sc. Eng.*, **A250** (1998), 49.
- 13- P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith and W.J. Phythian: *Phil Mag Letters*, **64** (6) (1991), 383.
- 14- N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara and H. Tamehiro: *Materials Transactions, JIM*, **40** (4) (1999), 268.
- 15- S. Pizzini, K.J. Roberts, W.J. Phythian, C.A. English and G.N. Greaves: *Phil. Mag. Letters*, **61** (4) (1990), 223.
- 16- G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington and G.D.W. Smith: *J. Nucl. Mat.*, **148** (1987), 107.
- 17- W.J. Phythian, S. Dumbill, P. Brown and R. Sinclair: Proc. of the 6th International Symposium on Environmental Degradation in Nuclear Power Systems - Water reactors, 1993, TMS (1993), 729.
- 18- G. Salje and M. Feller-Kniepmeier: *J. Appl. Phys.*, **48** (5) (1977), 1833.
- 19- K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai, M. Takashima, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida and F. Kurosawa: *ISIJ Int.*, **34** (4) (1994), 359.
- 20- K.C. Russell and L.M. Brown: *Acta Metall.*, **20** (1972), 969.
- 21- E. Hornbogen, G. Lütjering and M. Roth: *Arch. für das Eisenhüttenwesen*, **37** (1966), 523.
- 22- Y. Estrin: in Unified constitutive laws for plastic deformation, Academic Press, London (1996), 1.
- 23- O. Glatter and O. Kratky: Small Angle X-ray Scattering, Academic press, London (1982).
- 24- D.T. Cromer and D.A. Liberman: *J. Chem. Phys.*, **53** (1970), 1891.
- 25- D.T. Cromer and D.A. Liberman: *Acta Crystall.*, **A37** (1981), 267.
- 26- U.F. Kocks: *J. Eng. Mat. Techn.*, **98** (1976), 76.
- 27- H. Mecking and U.F. Kocks: *Acta Metall.*, **29** (1981), 1865.
- 28- R. Onodera and N. Mizui: *Tetsu*, **79** (6) (1993), 53.
- 29- L.M. Brown and R.K. Ham: Strengthening methods in crystals, ed. A. Kelly and R.B. Nicholson, Applied Science Publishers, London (1965), 10.
- 30- A.J. Ardell: *Metall. Trans.*, **16A** (1985), 21.
- 31- U.F. Kocks, A.S. Argon and M.F. Ashby: *Prog. Mat. Sc.*, **19** (1975), 1.
- 32- A.J.E. Foreman and M.J. Makin: *Can. J. Phys.*, **45** (1967) 511.
- 33- A.D. Rollett, U.F. Kocks, M.G. Stout, J.D. Embury and R.D. Doherty: in Proc. of the International conference on the strength of metals and alloys (ICSMA 8), ed. P.O. Kettunen, T. Lepisto and M.E. Lehtonen, Pergamon Press, Oxford (1988), 433.
- 34- M.F. Ashby: *Phil. Mag.*, **21** (1970), 399.
- 35- E. Hornbogen and K-H.Z. Gahr: *Metallography*, **8** (1975), 181.
- 36- B. Verhaeghe, F. Louchet, B. Doisneau-Cottignies and Y. Bréchet: *Phil. Mag. A*, **76** (5) (1997), 1079.
- 37- G.E. Dieter: Mechanical Metallurgy, 3rd edition (1986), 289.

In order to relate the scattering curves of the SAXS experiments to radius and volume fraction of precipitates, assumptions have to be made regarding shape and size distribution of the precipitates. Based on the TEM observations, the precipitate distribution can be approximated with a log-normal distribution of spheres. Figure A1 shows the comparison of the experimental distribution measured by image analysis for the 110h aged un-deformed material and a log-normal distribution defined as :

$$f(R) = \frac{1}{\alpha R \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(R/\bar{R})}{\alpha}\right)^2\right] \quad (A1)$$

with  $\bar{R} = 4.5$  nm is the average radius and  $\alpha$  is the dimensionless parameter describing the width of the size distribution. The value of  $\alpha$  chosen to obtain good agreement with the experimental distribution was 0.25. Starting from this log-normal distribution, it is now possible to calculate theoretically the scattering curve. The intensity of scattering in SAXS is related to the radius of a precipitate and the scattering vector,  $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ . For a single sphere of radius,  $R$ , the scattering per unit volume of precipitate is given by<sup>17)</sup> :

$$I_R(q) = A \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{q^3 R^3} \quad (A2)$$

The total scattering from the entire precipitate size distribution is then given by

$$I(q) = \int_0^{\infty} I_R(q) f(R) dR \quad (A3)$$

The resulting simulated scattering curve can be represented in a Guinier plot, as shown in Figure A2 for an average radius of 4 nm. The Guinier plot shows a linear portion, from which the Guinier radius can be calculated. However, it is frequently difficult to choose a linear portion from experimental data, particularly when scattering is weak, as in the present case. Alternatively, the plot of  $I \cdot q^2$  vs.  $q$  can be used for further analysis. As shown in Figure A2, this curve shows a maximum as a function of  $q$  for the simulated precipitate distribution. This maximum which is also clearly observed in the experimental spectra is closely related to the average precipitate radius. A series of simulations were carried out in order to calibrate the relationship between the average precipitate radius and the scattering vector  $q_{max}$  at which the maximum of  $I \cdot q^2$  occurs. In all the simulations the width of the log-normal distribution was taken as 0.25. A nearly perfect linear relationship was found between the Guinier radius  $R_g$  and the reciprocal of  $q_{max}$  such that

$$R_g = \frac{1.7}{q_{max} (I \cdot q^2)} \quad (A4)$$

This relationship has been used to access the precipitate sizes.

From the area under the  $I \cdot q^2$  curve, i.e. the integrated intensity,  $Q_o$ , may be calculated; i.e.,

$$Q_o = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \quad (A5)$$

The value of  $Q_o$  has been shown to only depend on the volume fraction and composition of the precipitates<sup>23)</sup>:

$$Q_o = 2\pi^2 f_v (1 - f_v) (\Delta\rho)^2 \quad (A6)$$

where  $\Delta\rho = \Delta Z_{app} / \Omega$  is the difference in electronic density between the matrix and the precipitate.  $\Delta Z_{app}$  is 8.09 (see section 2.3),  $\Omega$  is the atomic volume of copper (11.8 Å<sup>3</sup>) and  $f_v$  is the volume fraction of the precipitates. This equation can be used for the determination of the precipitated volume fraction, provided that the composition of the precipitates is known. It will be assumed that the precipitates only contain copper and this remains constant throughout the aging process.

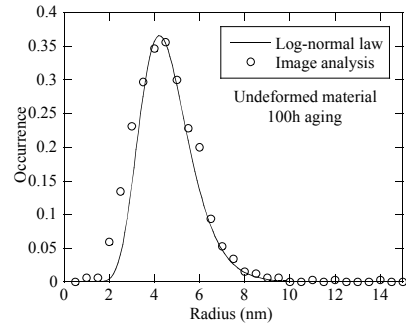


Figure A1 : Comparison between the experimental precipitate size distribution obtained from image analysis of TEM micrographs for the undeformed material aged 110h with a log-normal distribution of width 0.25 and average radius of 4.5

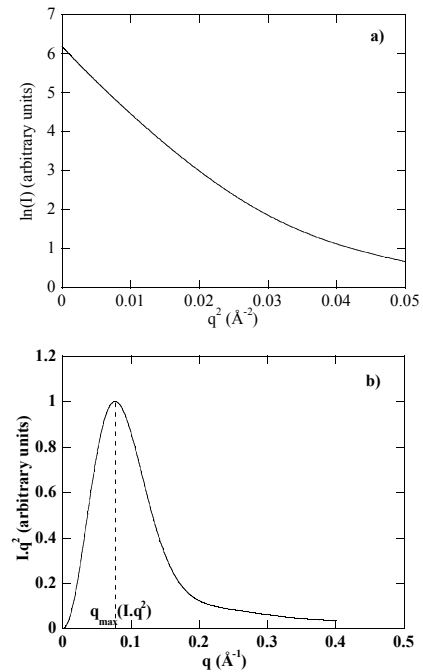


Figure A2 : simulated scattering curve for a log-normal distribution of spherical precipitates. Average radius was chosen to be 4 nm, and the width of the distribution,  $\alpha$  was 0.25. a) represents the Guinier plot  $\ln(I)$  vs.  $q^2$  (the slope of linear part at small angles is proportional to the square of the Guinier radius); b) represents the  $I \cdot q^2$  vs.  $q$  plot.





# On the relationship between microstructure, strength and toughness in AA7050 aluminum alloy

D. Dumont<sup>a,b</sup>, A. Deschamps<sup>a,\*</sup>, Y. Brechet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *LTPCM, CNRS UMR 5614, Domaine Universitaire de Grenoble, INPG, BP 75, 38 402 Saint Martin d'Hères Cedex, France*

<sup>b</sup> *Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, 725 rue Aristide Bergès, BP 27, 38 341 Voreppe Cedex, France*

Received 25 October 2002; received in revised form 19 February 2003

## Abstract

The effect of process parameters such as quench rate and precipitation heat treatment on the compromise between the toughness and the yield strength of AA7050 aluminum alloy (AlZnMgCu) are investigated, as well as the anisotropy of this compromise in the rolling plane. Fracture toughness is experimentally approached by the Kahn tear test. The microstructure is studied quantitatively in detail by a combination of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and small-angle X-ray scattering, and the relative fractions of the various fracture modes as a function of microstructural state are quantitatively determined on scanning electron microscopy images. Toughness is confirmed to be minimum at peak strength, and lower for an overaged material than for an underaged material of the same yield strength. A lower quench rate is shown to result in an overall reduction of toughness, and in a reduced evolution of this toughness during the aging heat treatment. The overall toughness is also lowered when the main crack propagation direction is parallel to the preferential elongation direction of the coarse constituent particles (rolling direction). The competition between intergranular and transgranular fracture is explained in terms of the modifications of the work hardening rate, and of grain boundary precipitation. The evolution of fracture toughness is qualitatively explained in terms of evolution of yield stress, strain hardening rate, grain boundary precipitation and intragranular quench-induced precipitates.

© 2003 Published by Elsevier Science B.V.

**Keywords:** Aluminum alloy; Al–Zn–Mg–Cu; Fracture toughness; Precipitation; Yield strength; Strain hardening; Kahn tear test

## 1. Introduction

The design of alloy composition and heat treatments in aluminum alloys of the 7000 series for aerospace applications aims at a good compromise between strength and damage tolerance [1,2]. The requirements for high yield stress and good fracture toughness are known to be contradictory [3,4]. The triangular relationship between microstructure and these two properties has been the focus of much research effort [5–8]. A number of models are now available which describe the evolution of toughness as a function of microstructural parameters, such as the volume fraction of constituent particles [9,10], the fraction of precipitates on grain boundaries [11–14], the value of yield strength and the

strain hardening exponent [15,16]. The evolution of fracture toughness in complex situations involving multiple fracture modes have been modeled [7,12,17–19], and its evolution as a function of aging treatments and quenching rates has been rationalized [8,20]. However, very little data is available, which contains simultaneously a detailed quantitative analysis of the microstructure and the associated mechanical tests in a wide range of process parameter situations. The aim of this paper is to contribute to a better understanding of the toughness/strength relationship in the AA7050 alloy, via (i) a quantitative analysis of the relevant microstructural features controlling the yield strength and fracture; and (ii) mechanical tests, including the measurement of strength, strain hardening and notch resistance, and a quantitative analysis of the fracture mechanisms involved.

The individual features controlling fracture of precipitation hardening aluminum alloys are well identified:

\* Corresponding author. Tel.: +33-476-826607; fax: +33-476-826644.

E-mail address: alexis.deschamps@ltpcm.inpg.fr (A. Deschamps).

- 61 – The coarse constituent particles act as initiation sites  
62 for damage [21–23], and the toughness is experimen-  
63 tally observed to decrease when the volume fraction  
64 of constituent particles increases [24–26].  
65 – The dispersoids used for avoiding recrystallisation  
66 modify the granular structure and the plastic flow  
67 [15,16,25], as well as they provide sites for ductile  
68 cavity growth [9,17,18]. As a consequence, their direct  
69 influence on toughness is unclear, and contradictory  
70 statements exist in the literature: they are reported  
71 either to enhance toughness [13,27,28] or to be  
72 detrimental [9,21,29,30].

73 The fracture path goes either in an intragranular  
74 manner or through the soft zone around grain bound-  
75 aries [31,32]. This duality of fracture modes implies an  
76 influence of the plastic behavior (yield stress and work  
77 hardening capacity) of the grains, as well as of the  
78 intrinsic strength of the grain boundaries. These two  
79 aspects of the materials behavior are in turn influenced  
80 by the characteristics of the heat treatment.

- 81 – The quenching characteristics influence the propor-  
82 tion of coarse precipitates able to embrittle the grain  
83 boundaries, (intergranular precipitation and precipi-  
84 tate-free zone (PFZ) close to the grain boundaries)  
85 and to deplete the solid solution (precipitation on  
86 dispersoids).  
87 – The aging treatment influences the plastic behavior of  
88 the grains. The effects of strain localization asso-  
89 ciated with precipitate shearing is well documented in  
90 the literature [33–36], and is known to be detrimental  
91 to the fracture toughness and to promote intergra-  
92 nular fracture by stress concentrations at the bound-  
93 aries ahead of localized shear bands [37,38]. In  
94 addition the intrinsic influence of the yield stress  
95 and the work hardening behavior on dissipation  
96 ahead of the crack tip is also to be considered [39,40].  
97 – In addition, the crystallographic and morphological  
98 texture produced by the rolling procedure [32],  
99 associated with the presence of the PFZs [41], as  
100 well as the spatial distribution of constituent particles  
101 [10], give preferential directions for intragranular  
102 crack propagation and an intrinsic plastic anisotropy  
103 to the material, so that the fracture toughness as well  
104 is expected to be anisotropic within the plate. The  
105 influence of the state of recrystallisation is unclear  
106 [42–44] and will not be considered in the present  
107 study where the granular structure is not influenced  
108 by the various heat treatments (quenching and  
109 aging).

110 This evaluation of the microstructural actors of the  
111 problem, as well as the ambiguities existing in the  
112 literature, set up the strategy adopted in the present  
113 study. The process parameters used to vary the micro-

structure are the quench rate and the duration of the 114  
subsequent aging treatment. The microstructural fea- 115  
tures investigated are the constituent particles, the grain 116  
structure, and the state of precipitation. The mechanical 117  
properties studied are the tensile behavior, and the 118  
fracture toughness, measured by the Kahn tear test. 119  
The relationships between the microstructural features 120  
and the fracture behavior are established from fracto- 121  
graphy observations (allowing to identify the major 122  
fracture modes and their evolution with varying micro- 123  
structure). The evolution of fracture modes dominance 124  
with respect to microstructural features, and their 125  
relation with the value of fracture toughness are then 126  
interpreted qualitatively in terms of competition be- 127  
tween energies dissipated inside the grains and in grain 128  
boundary fracture. 129

## 2. Materials and heat treatments 130

The alloy studied in this work is AA7050, whose 131  
composition is (in wt.%) Al–6.33Zn–2.46Mg–2.2Cu– 132  
0.11Zr–0.1Fe–0.08Si. It was received as 150 mm thick 133  
plates; all the samples for this investigation were 134  
sampled at 1/8th of the thickness below the surface, in 135  
order to ensure a maximum homogeneity of composi- 136  
tion and grain structure. 137

The samples, 3 mm thick, were first solutionised for 138  
80 min, with a temperature ramp from 470 to 483 °C. 139  
They were then quenched with three different proced- 140  
ures: cold water quench (Fast quench rate  $F = 850 \text{ K s}^{-1}$ ), 141  
quench in boiling water (Intermediate quench rate 142  
 $I = 19 \text{ K s}^{-1}$ ) and quench in boiling water, the sample 143  
being held between two 5 mm plates (Slow quench rate 144  
 $S = 7 \text{ K s}^{-1}$ ). The quench rates given here are average 145  
values, in the critical temperature range 450–250 °C. 146

After quenching, the samples were held for 84 h at 147  
room temperature, and then subjected to a heating ramp 148  
at  $30 \text{ K h}^{-1}$  up to 120 °C, left at 120 °C for 6 h, 149  
subjected to a heating ramp at  $30 \text{ K h}^{-1}$  up to 160 °C, 150  
and held for various times at 160 °C. This two stage 151  
heat treatment enables a good control of the hardening 152  
precipitate distribution, and is coherent with industrial 153  
practice. The microstructural and toughness investiga- 154  
tions were carried out notably on three reference states 155  
of aging: underaged (UA), peakaged (PA) and overaged 156  
(OA). The UA and OA heat treatments were determined 157  
in order to achieve a constant Vickers microhardness of 158  
170 HV. The corresponding heat treatment times for the 159  
different quench rates are indicated in Table 1. 160

## 3. Experimental methods 161

Tensile tests were performed at a strain rate of  $5 \times 162$   
 $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . The strain hardening rate  $\theta$  was calculated by 163

Table 1  
Summary of heat treatment times for the three main aging states and the three different quenching conditions

Quench rate	Underaged	Peak aged	Overaged
Fast	1 h 40 min at 120 °C	5 h at 160 °C	60 h at 160 °C
Intermediate	1 h 40 min at 120 °C	7 h at 160 °C	40 h 30 min at 160 °C
Slow	1 h 30 min at 120 °C	6 h at 160 °C	41 h at 160 °C

164 numerically differentiating the stress strain curve, and  
165 plotted versus the increase in flow stress ( $\sigma - \sigma_{0.2}$ ) in a  
166 Kocks–Mecking plot [45,46]. Notch resistance was  
167 characterized using the Kahn tear test [47]. This test  
168 consists in pulling at constant speed a notched thin  
169 specimen (3 mm thick), with no prior fatigue crack  
170 initiation, but a tip radius lower than 0.025 mm. The  
171 notch resistance is then characterized by the unit  
172 initiation energy (UIE) and the unit propagation energy  
173 (UPE). The geometry of the sample and the method of  
174 analysis are shown in Fig. 1. The Kahn tear test has  
175 been extensively used to characterize the notch resis-  
176 tance of precipitation hardening aluminum alloys  
177 [15,47,48]. Despite the fact that the deformation mode  
178 is quite different from the classical CT test (closer to  
179 plane stress for KTT as compared to plane strain for  
180 CT), this test has been proven to be remarkably  
181 representative of toughness [49,50]. In the present study,  
182 the UIE has been used to investigate systematically the  
183 effect of process parameters on notch resistance. The  
184 proportionality between UIE and the square of  $K_Q$  has  
185 been checked by selected tests on CT specimens, as  
186 shown in Fig. 2. Two orientations of straining in the  
187 plate plane have been investigated: longitudinal direc-  
188 tion (L for tensile tests, L–T for Kahn tests), and  
189 longitudinal–transverse direction (LT for tensile tests,  
190 T–L for Kahn tests).

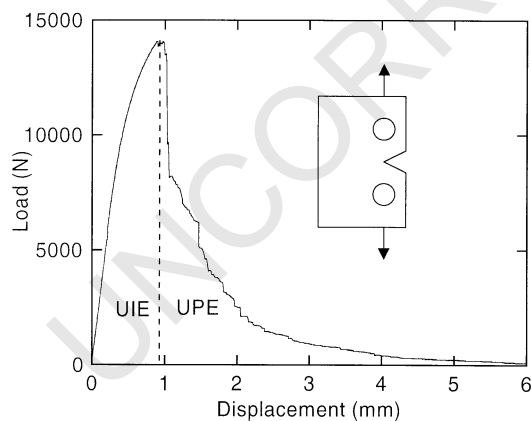


Fig. 1. Load–displacement curve for a Kahn Tear Test on the fast quench, under aged state. The UIE is calculated from the area under the curve before maximum load, and the UPE after maximum load.

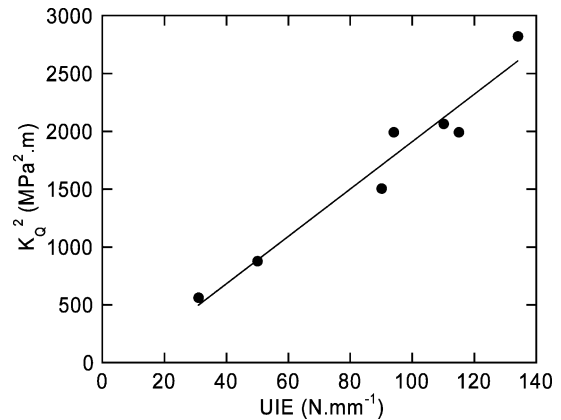


Fig. 2. Some selected tests have been carried out both by the Kahn Tear Test geometry and by CT toughness tests. A good correlation is found between  $K_Q^2$  from the toughness tests and the UIE from the Kahn tests.

191 The microstructure evolution has been investigated  
192 with a range of complementary experimental techniques.  
193 Constituent particles have been studied by SEM, both  
194 on polished and fracture surfaces. In-situ deformation of  
195 notched samples in the SEM has been used to char-  
196 acterize the sequence of damage initiation. Transmission  
197 electron microscopy (TEM) has been used to charac-  
198 terize the particles present in the various microstructural  
199 states, namely hardening precipitates, coarse intragran-  
200 ular particles and intergranular precipitates. These  
201 different particles were also characterized by small-angle  
202 X-ray scattering (SAXS). The relative importance of the  
203 different fracture modes has been quantitatively assessed  
204 by image analysis of SEM micrographs.

#### 4. Microstructures

205  
206 In this section we will present the microstructural  
207 features found in the 7050 alloy that are most important  
208 for controlling its yield stress and toughness.

##### 4.1. Grain structure and coarse constituent particles

209  
210 The grain structure of the 7050 alloy, after solution  
211 treatment and quenching, is mostly fibrous, with a  
212 recrystallised fraction of approximately 25% (see Fig. 3).

213 Constituent particles are present in the form of  
214  $Al_7Cu_2Fe$  and  $Al_2CuMg$  (total area fraction on polished  
215 surface of 0.7%) and  $Mg_2Si$  (area fraction of 0.2%).  
216 These constituent particles are found mostly in conjunc-  
217 tion with the recrystallised areas, suggesting that recryst-  
218 allisation has occurred mainly with the particle  
219 stimulated nucleation (PSN) mechanism [15]. These  
220 particles are weakly aligned in the rolling direction, as  
221 compared to the long transverse direction, due the  
222 rolling mode used in this case (broadsideing).

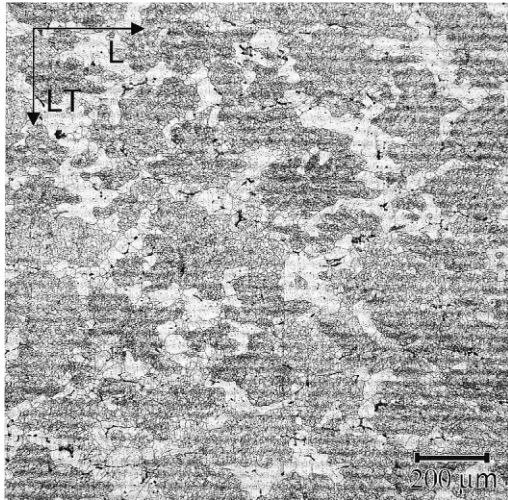


Fig. 3. Grain structure of the 7050 material in the (L,LT) plane. The unrecrystallized regions appear in dark.

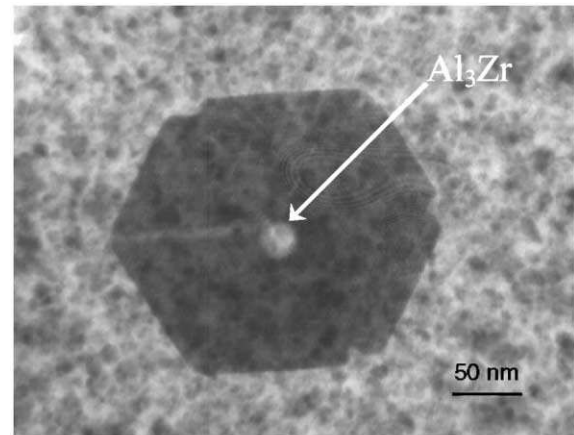
#### 223 4.2. Quench-induced precipitates nucleated on dispersoids

224 When a slow or intermediate quench is applied to the  
 225 material after the solution treatment, coarse precipita-  
 226 tion occurs on the  $\text{Al}_3\text{Zr}$  dispersoids, see Fig. 4(a). These  
 227 precipitates are of the equilibrium  $\eta$  phase and are  
 228 distributed in bands, which correspond to the maximum  
 229 concentration of Zr in the former dendrite interiors of  
 230 the cast structure, see Fig. 4(b). The band-like precipi-  
 231 tate distribution corresponding to the former casting  
 232 dendrites can be evidenced by optical microscopy after  
 233 etching of the  $\eta$  particles, see Fig. 5.

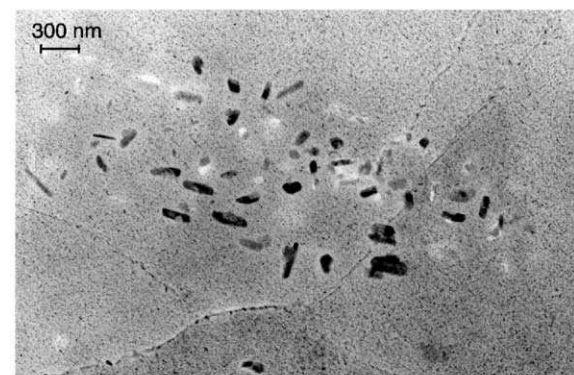
234 The effect of the quench rate on this precipitation  
 235 process is of course dramatic. No precipitate can be seen  
 236 on dispersoids after the fast quench. After the inter-  
 237 mediate quench, isolated bands can be observed. The  
 238 average diameter of these quench-induced precipitates  
 239 was measured both from TEM and field-emission gun  
 240 (FEG) SEM observations to  $200 \pm 40$  nm, and the  
 241 volume fraction was estimated from FEG-SEM obser-  
 242 vations to  $0.5 \pm 0.1\%$ . After a slow quench, the bands  
 243 cover a large part of the microstructure. The average  
 244 size of the particles is still  $200 \pm 40$  nm, but their volume  
 245 fraction is much higher, of the order of  $1.5 \pm 0.5\%$ .

#### 246 4.3. Quench-induced precipitates nucleated on grain 247 boundaries

248 The second type of quench induced precipitation  
 249 occurs on grain and subgrain boundaries. Again, just  
 250 after a fast quench, no such precipitates can be  
 251 observed. However, they appear subsequently during  
 252 the aging treatment, as can be seen in Fig. 6, and reach  
 253 an average size of approximately  $40 \pm 5$  nm in the over-  
 254 aged condition. After a slower quench, precipitates are  
 255 largely present on the grain boundaries, and their size



(a)



(b)

Fig. 4. (a) TEM micrograph showing an  $\eta$  particle nucleated on an  $\text{Al}_3\text{Zr}$  dispersoid during a slow quench. (b) TEM micrograph showing a band of  $\eta$  particles nucleated on  $\text{Al}_3\text{Zr}$  precipitates during an intermediate quench

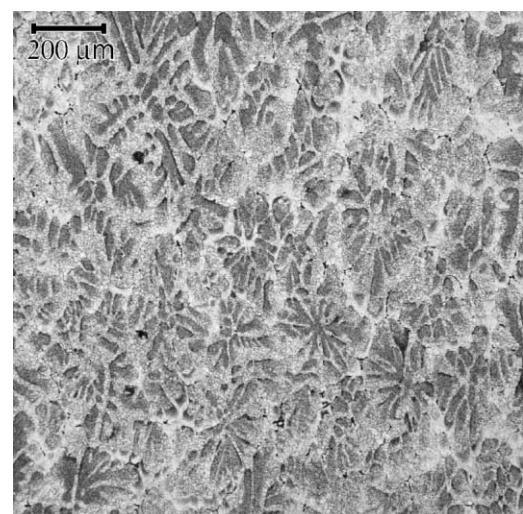


Fig. 5. Optical micrograph showing the distribution of etched  $\eta$  particles nucleated on  $\text{Al}_3\text{Zr}$  particles during a slow quench. The spatial distribution of these quenched-induced precipitates is governed by the peritectic segregation of Zr during solidification, which is conserved during rolling.

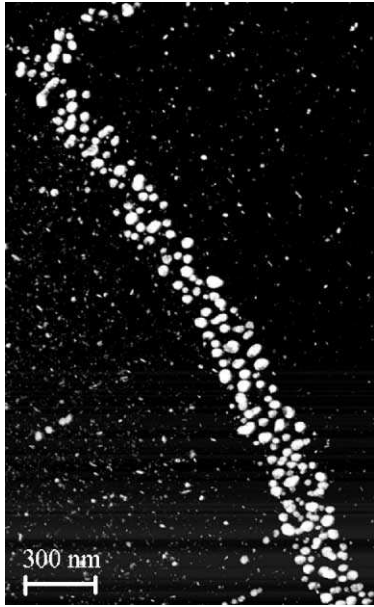


Fig. 6. TEM micrograph of intergranular precipitates after a fast quench and in the overaged state.

vary from  $55 \pm 5$  nm after an intermediate quench to  $75 \pm 5$  nm after a slow quench. These precipitates do not evolve significantly during the aging treatment.

#### 4.4. Hardening precipitates

The hardening precipitates are formed during the aging treatment. This aging treatment occurs in three steps: natural aging, where Guinier–Preston (GP) zones of diameter less than 1.5 nm develop, aging at 120 °C, where  $\eta'$  precipitates nucleate on the dissolving GP zones, and aging at 160 °C, where  $\eta'$  precipitates obtain their optimal size (diameter of approximately 6 nm) and are then gradually replaced by the equilibrium  $\eta$  precipitates. This precipitation occurs homogeneously in the grain and subgrain interiors. It was characterized quantitatively for the main states of aging and the different quench rates by SAXS. The results are summarized in Table 2.

It appears that the precipitate size leading to a given hardness level (170 HV for the underaged and overaged material) is not very sensitive to the quench rate, except for the slowest quench rate. In this case the precipitate

Table 2  
Main characteristics of the hardening precipitates (average radius and volume fraction) as a function of quench rate and aging state

Quench rate	Underaged		Peak aged		Overaged	
	$R$ (Å)	$f_v$ (%)	$R$ (Å)	$f_v$ (%)	$R$ (Å)	$f_v$ (%)
Fast	12.8	1.81	29	4.32	67	5.26
Intermediate	12.4	1.81	35.4	4.00	70.6	4.87
Slow	14.5	3.03	32.9	4.09	54.1	4.21

size leading to the required hardness is closer to the size of the peak hardening condition (namely higher in the underaged condition and lower in the overaged condition), due to the higher amount of solute trapped in quench-induced precipitates, not available for hardening. This is reflected in the volume fraction of precipitates: it is quite similar for a given state for aging for the fast and intermediate quench rates, and significantly lower for the slowest rate.

## 5. Mechanical properties

A necessary step before understanding the evolution of notch resistance is to characterize in detail the tensile properties, namely yield stress and strain hardening. Fig. 7 shows the evolution of yield stress during aging as a function of the different quench rates. As can be expected from the loss of solute to quench-induced precipitates available for fine scale hardening precipitation, the level of yield stress is lowered in the case of a slow quench. This decrease of yield stress is at maximum about 10% of the nominal value.

The strain hardening behavior plays also a very important role for the fracture properties, and is well known to evolve with the state of aging. Fig. 8 shows the Kocks–Mecking plots, representing the strain hardening rate  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  versus the incremental flow stress  $\sigma - \sigma_{0.2}$ , for the different states of aging in the cases of the fast and slow quench. The evolution of the strain hardening rate is classically described as follows: the underaged material, containing shearable GP zones along with a still high solute supersaturation, shows a high strain hardening rate, comparable to that of the material in full solid solution. This high work hardening rate is possibly related to dynamic precipitation during the tensile test [51]. The lowest strain hardening rate is experienced in the peak aging condition, due to the combination of a low solute content and the presence of

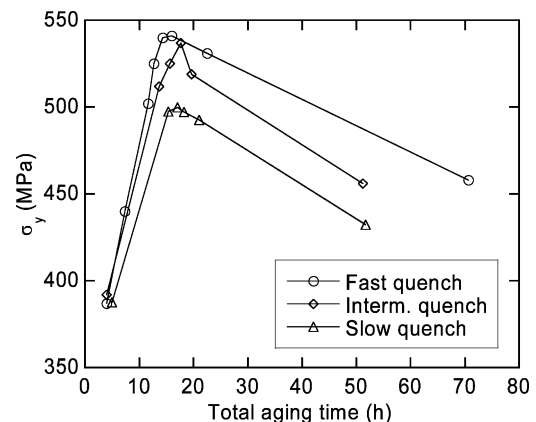


Fig. 7. Evolution of the yield stress with aging time, as a function of the quench rate.

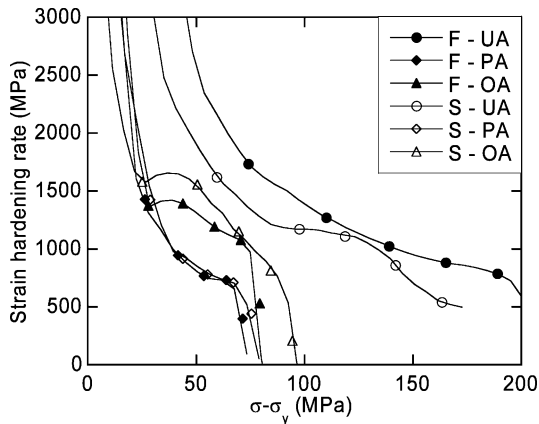


Fig. 8. Strain hardening rate vs. incremental stress showing the evolution of the strain hardening capability as a function of aging state and quench rate (F, fast quench; S, slow quench). The quench rate appears to be of second order as compared to the aging state.

shearable precipitates. In the overaged condition, the strain hardening rate increases again due to the storage of geometrically necessary dislocations on non-shearable precipitates, but this high initial strain hardening rate is not sustained for very long because of the high rate of dynamic recovery due to the low solute content.

Compared to the strong influence on the aging treatment, the influence of quench rate on strain hardening rate appears to be of secondary importance. Only in the underaged condition is the strain hardening rate somewhat lowered in the case of a slow quench, probably due to the lower solute content resulting from the presence of the coarse quench induced precipitates. In the following we will consider the strain hardening properties to be unchanged by changes in quench rate.

A convenient way to present the evolution of the compromise yield strength/toughness with the different aging and quench parameters is to draw graphs UIE versus  $\sigma_{0.2}$ , in which each point corresponds to a given heat treatment.

Fig. 9 shows the evolution of this compromise during aging for the three quench rates. We can first concentrate on the behavior after a fast quench. In this classical situation, two main features are observed:

- i) The minimum notch resistance is associated with maximum yield strength;
- ii) For a given yield strength, the overaged material shows a lower notch resistance as compared to the underaged material.

Changing the quench rate has a dramatic effect on the value of the notch resistance. Between an ideal quench and the  $7 \text{ K s}^{-1}$  quench, the UIE is reduced by up to a factor of 4 (which corresponds to a factor of 2 in fracture toughness). The main effect of reducing the quench efficiency is thus an overall decrease of the notch

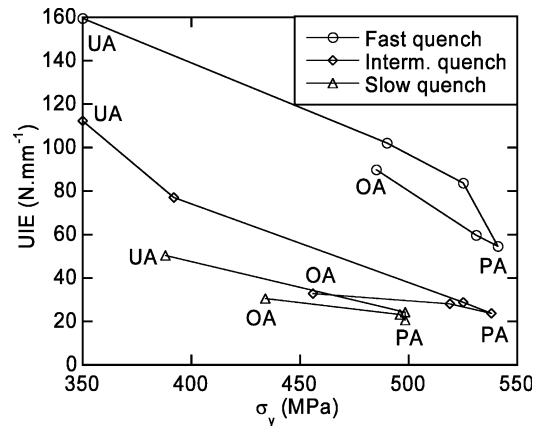


Fig. 9. Evolution of the relationship between UIE and yield stress as a function of quench rate. Loading direction is L-T.

resistance. This effect is to be compared to the 10% difference in yield stress: the latter appears to be much less quench sensitive than the notch resistance. Additionally, lowering the quench rate also minimizes the evolution of notch resistance during the aging treatment.

Finally, the anisotropy of the notch resistance is shown in Fig. 10. The testing direction has little influence on the yield stress (i.e. the yield stress anisotropy is very small), but changes the overall level of notch resistance, which is much lower when pulling in the LT direction (i.e. the crack propagating along the rolling direction). It can be noticed as well that the notch resistance is much less dependent upon the state of aging in the latter case.

In order to interpret these clear qualitative features, we need to investigate, via analysis of fracture surfaces, the occurrence of the different fracture modes.

## 6. Elementary fracture mechanisms

The fracture surfaces of the Kahn tear test specimens show four basic fracture mechanisms, which are dis-

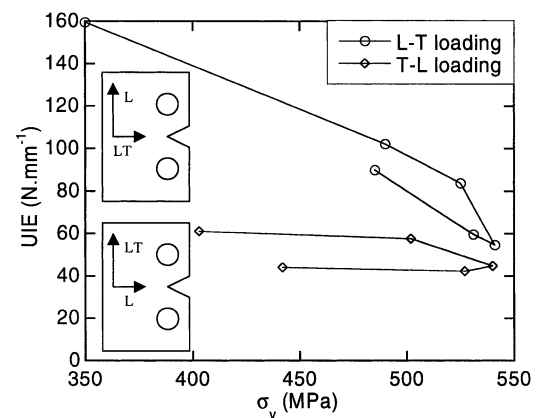


Fig. 10. Evolution of the relationship between UIE and yield stress as a function of the loading direction, after a fast quench.

369 tributed in various proportions depending on the  
370 thermomechanical condition of the alloy:

- 371 i) Fracture or decohesion of the coarse constituent  
372 particles (essentially  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  and  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), see Fig.  
373 11(a);  
374 ii) Ductile transgranular fracture, characterized by  
375 dimples, the center of which contain constituent  
376 particles, see Fig. 11(b);  
377 iii) Ductile transgranular shear fracture, showing large  
378 planar areas crossed by intense slip lines, see Fig.  
379 11(c);  
380 iv) Ductile intergranular (or inter-subgranular) frac-  
381 ture, characterized by relatively smooth surfaces,  
382 revealing the initial grain structure, see Fig. 11(d).

383 The first fracture event (fracture of constituent  
384 particles) is known to contribute significantly to the  
385 overall toughness level of the material: the coarse

386 constituent particles being very brittle, their fracture or  
387 decohesion can occur in the very first stages of plastic  
388 flow, providing a damage initiation. In order to better  
389 understand the relationship between this particle frac-  
390 ture and the macroscopic crack propagation, in-situ  
391 straining in the SEM was performed on the cold  
392 quenched, underaged material (showing maximum  
393 notch resistance). The outcome is that most particles  
394 in the section in front of the notch are damaged in the  
395 first stages of plasticity, very long before the macro-  
396 scopic fracture of the material occurs. These observa-  
397 tions suggest that the influence of the constituent  
398 particles on the toughness can be treated independently  
399 from the other metallurgical effects such as plastic  
400 properties of the matrix or weakening of grain bound-  
401 aries by intergranular precipitation.

402 This hypothesis is further supported by the measure-  
403 ments of the surface area fraction of constituent

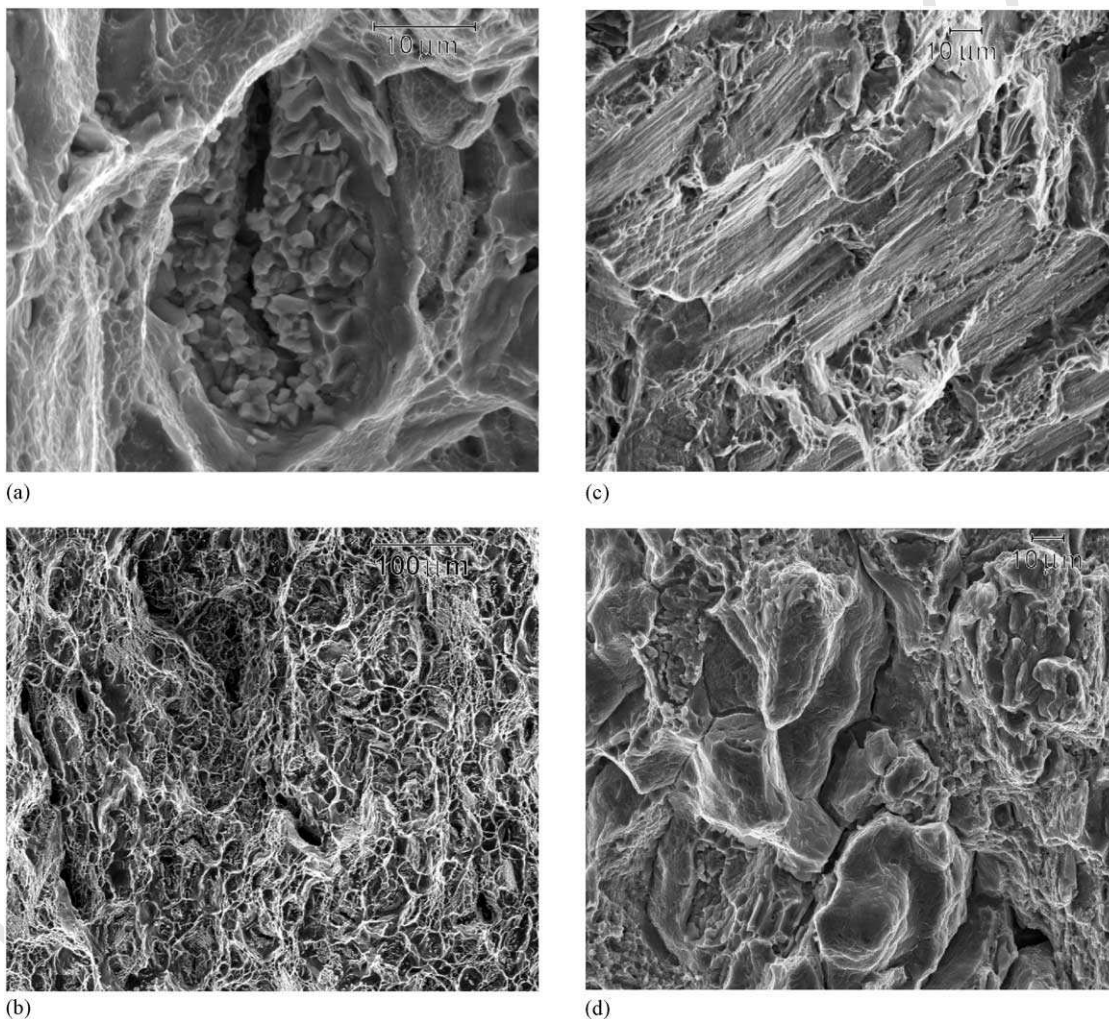


Fig. 11. Elementary fracture mechanisms met in the fracture surfaces of Kahn Tear Test specimens. (a) Intermetallic fracture (intermediate quench, under aged); (b) ductile fracture (fast quench, over aged); (c) ductile shear fracture (fast quench, under aged); (d) intergranular fracture (slow quench, peak aged).

Table 3

Area fractions in % of intermetallic Fe,Cu phases on the fracture surfaces, as a function of loading direction, quench rate and aging state

Loading direction	Underaged		Peak aged		Overaged	
	Fast	Slow	Fast	Slow	Fast	Slow
LT loading		2.2	2.2	2.2	2.3	2.1
TL loading		3.4	3.4		3.4	3.4

These area fractions can be compared with the aeraged area fraction as measured on a polished surface, which is 0.7%.

particles present on the fracture surfaces. Table 3 shows the area fraction measurements for both pulling directions and a number of different microstructural states.

The fraction of constituent particles is remarkably constant for a given sample orientation, regardless of quench rate and aging treatment. In all cases it is much higher than the bulk value of 0.7%. As expected, the higher area fraction is encountered in the T–L Kahn specimens, where the crack propagation in mode I is in the rolling direction, which is also the direction along which the constituent particles are distributed. This observation suggests that the main factor determining the difference in notch resistance between the L–T and T–L directions is the spatial distribution of the constituent particles.

The other fracture events are clearly interrelated and cannot be studied separately. Their relative importance as a function of the microstructural state was quantified by studying a large number of fracture surface micrographs. This data is summarized in Table 4.

It can be first pointed out that the ductile shear mode is only present in the underaged condition, and mostly after a rapid quench. This fracture mode is actually related to the presence of intense shear banding, which originate in these microstructures due to the combination of shearable precipitates and a very low or negative strain rate sensitivity, resulting in Portevin–LeChâtelier serrated flow. When the material is slowly quenched, coarse intragranular particles probably inhibit the formation of macroscopic shear bands and thus decrease

Table 4

Area fractions (in %) of the three main fracture modes (I, intergranular; S, transgranular shear; D, transgranular ductile)

Loading direction	Underaged		Peak aged		Overaged	
	Fast	Slow	Fast	Slow	Fast	Slow
L–T	10% I	45% I	–	50% I	20% I	30% I
	15% S	5% S				
	75% D	50% D		50% D	80% D	70% D
T–L		20% I	25% I	–	10% I	20% I
	50% S					
	50% D	80% D	75% D		90% D	80% D

the proportion of this fracture mode. It has to be emphasized that this fracture mode is ductile and very dissipative, since large local plastic deformations are involved. Thus it is not surprising to find the highest values of toughness when it is present.

The effect of aging on the distribution of fracture modes is twofold. During the aging treatment, the ductile shear fracture mode is replaced by the ductile fracture mode, and an increase of the proportion of intergranular fracture is observed. The proportion of intergranular fracture is maximum at peak aging and decreases slightly in the over-aging condition. This apparition of the intergranular fracture mode is related to the precipitation on grain boundaries which reduces their cohesion, and to the development of the soft PFZ which promotes strain localization in the grain boundary vicinity. The decrease of intergranular fracture from the peak aging condition to the over aging state can be explained by the lower difference in yield stress between the PFZ and the grain interior in the latter case, promoting a more homogeneous plastic flow [52].

Finally, the effect of quench rate on the fracture mode is mainly to increase the proportion of intergranular fracture. Notably, it is observed that the under-aged material after a slow quench shows a significant proportion of intergranular fracture, whereas the under-aged material after a fast quench did not exhibit this fracture mode at all. This is undoubtedly due to the precipitation during the slow quenching of coarse precipitates on the grain boundaries. This conclusion is further supported by the fact that the proportion of intergranular fracture is almost independent on the aging condition in the case of a slow quench: the coarse quench induced precipitates are not significantly modified during the aging treatment at 160 °C.

## 7. Discussion: effects of the microstructural features on notch resistance and yield stress

Having identified the main microstructural features affecting the mechanical properties and the notch resistance in our testing conditions, we are now in position to explain, the effect of aging, the effect of quenching and the effect of pulling direction on the general features of the [ $\sigma_{0.2}$ , UIE] diagram.

### 7.1. Influence of the heat treatment

We have shown that the evolution of yield stress during aging is mainly controlled by the hardening precipitates. The maximum value of yield stress is determined by the amount of solute not trapped in the coarse quench induced precipitates.

The evolution of notch resistance during aging is controlled both by the plastic properties of the matrix



485 and the grain boundary structure. During the aging  
486 treatment three parameters change simultaneously: the  
487 yield stress, which shows a maximum at peak aging, the  
488 strain hardening rate, which is high in the underaged  
489 condition and low in the peak aged and overaged  
490 condition, and the grain boundary precipitation, which  
491 develops during aging if the material has been rapidly  
492 quenched, and is approximately independent of the heat  
493 treatment if the material has been slowly quenched.

494 From the present experiments, we can conclude that  
495 the two factors influencing most the evolution of notch  
496 resistance during aging are grain boundary precipitation  
497 and strain hardening rate.

- 498 i) The important influence of grain boundary precipi-  
499 tation is illustrated by the fact that the influence of  
500 the aging condition on the notch resistance is much  
501 reduced when a slow quench rate is applied (Fig. 9).  
502 This is a consequence of the constant grain bound-  
503 ary precipitation structure in the latter case, whereas  
504 the yield stress and strain hardening rate evolve  
505 almost in the same manner as compared to the fast  
506 quenched material.
- 507 ii) The influence of strain hardening rate (through the  
508 energy dissipation at the crack tip during fracture,  
509 see e.g. [15,16]) is evidenced by the difference in  
510 notch resistance between the underaged and over-  
511 aged materials in the slowly quenched material (Fig.  
512 9): whereas it has the same grain boundary pre-  
513 cipitate structure and almost the same yield  
514 strength, the underaged material shows a signifi-  
515 cantly higher notch resistance.

516 In conclusion, the difference in notch resistance  
517 between an underaged and overaged material of similar  
518 hardness is controlled mainly by the strain hardening  
519 properties in the case of a slow quench. However, when  
520 the heat treatment follows a rapid quench, the evolution  
521 of the notch resistance results from the combination of  
522 strain hardening properties and grain boundary pre-  
523 cipitation processes.

524 The absolute value of yield stress also influences the  
525 notch resistance. The material in the overaged condition  
526 shows a reduced yield stress contrast between the PFZ  
527 and the grain interior as compared to the peak aged  
528 material, which promotes a more homogeneous flow.  
529 This can explain the observed fact that it has a slightly  
530 higher notch resistance.

## 531 7.2. Influence of the quench rate

532 We have observed that the evolution of yield stress as  
533 a function of quench rate for a given aging condition is  
534 relatively weak, namely 10% for the two extreme quench  
535 rates used in the present study. The general precipitation  
536 mechanisms are not fundamentally modified by the

quench rate for the present double aging treatment. 537  
However, two phenomena can be observed: the time to 538  
peak aging is somewhat longer in the slowly quenched 539  
materials, and the corresponding precipitate size is quite 540  
larger. This shows that the slower quench rate results in 541  
a less efficient GP zone formation and  $\eta'$  nucleation on 542  
GP zones, leading to a less efficient hardening. Thus the 543  
effect of quench rate on the yield stress as a function of 544  
aging results from the combination of a less efficient 545  
hardening and a decrease in the solute available for 546  
hardening precipitation, leading to a lower volume 547  
fraction of small precipitates [53]. 548

549 The effect of quench rate on notch resistance is much  
550 more dramatic. Several factors can explain the severe  
551 decrease in notch resistance when the efficiency of the  
552 quench is decreased: grain boundary precipitation,  
553 coarse intragranular precipitation, yield stress of the  
554 matrix and work hardening rate. Given the magnitude  
555 of the notch resistance decrease, the two last factors are  
556 very weakly dependent on the quench rate and thus can  
557 be considered to be of secondary importance.

558 Grain boundary precipitation is necessarily of major  
559 importance. We have seen that it was controlling for a  
560 significant part the decrease of notch resistance from the  
561 under-aged to the peak-aged condition in the rapidly  
562 quenched material. We have also evidenced that a  
563 slower quench resulted in a higher area fraction of  
564 intergranular fracture. However, the grain boundary  
565 precipitation is not sufficient to explain by itself the  
566 decrease in notch resistance, for the two following  
567 reasons:

- 568 i) The toughest state (underaged) after a slow quench 568  
has a much lower notch resistance than the weakest 569  
state (both peak and overaged) after a fast quench, 570  
despite a much larger strain hardening rate and a 571  
much lower yield stress. The fast quenched overaged 572  
material having a large fraction of its grain bound- 573  
aries covered with coarse precipitates, the contrast 574  
in notch resistance has to originate from an other 575  
source. 576
- 577 ii) As shown in Table 4, even in the slowly quenched 577  
material, the proportion of intergranular fracture 578  
on the fracture surfaces is never higher than 50%. 579  
Thus, in order to explain such a high decrease in 580  
notch resistance as is observed experimentally, it is 581  
necessary to take into account a mechanism which 582  
decreases the intrinsic resistance of the grain inter- 583  
iors. 584

585 It is actually expected that the bands of coarse 585  
precipitates formed in the grain interiors on the dis- 586  
persoids during a slow quench significantly reduce the 587  
energy required to nucleate and coarsen voids in the 588  
grain interior, thus decreasing their intrinsic toughness. 589  
This mechanism must be responsible for a significant 590

591 part of the notch resistance decrease in the case of a slow  
592 quench.

### 593 7.3. Anisotropy of the mechanical properties

594 The loading direction in the (L,LT) plane is irrelevant  
595 to many features of the microstructure: the grain  
596 structure is rather isotropic, both intragranular and  
597 intergranular precipitates are isotropically distributed as  
598 well, the texture is not very pronounced, as evidenced by  
599 the very weak dependence of the yield stress on the  
600 tensile direction. The main microstructural feature  
601 which is anisotropically distributed is the constituent  
602 particles, which are globally aligned in the rolling  
603 direction. Thus the main effect of the loading direction  
604 on the notch resistance is on the damage initiation,  
605 which occurs much more densely in the T–L specimens  
606 as compared to the L–T specimens. This is reflected by  
607 the larger area fraction of constituent particles on the  
608 fracture surface in the T–L specimens, which conversely  
609 is at first order independent of all the other parameters  
610 (aging and quenching states). As a consequence, the  
611 UIE is always smaller in the T–L specimens, irrespec-  
612 tively of heat treatment.

### 613 8. Conclusions

614 A detailed analysis of the microstructure evolution for  
615 different quench rates and heat treatments, coupled with  
616 a fractography analysis of the elementary failure modes  
617 allows to understand qualitatively the main reasons for  
618 the evolution in the toughness/yield stress compromise  
619 in the 7050 alloy. The spatial distribution of constituent  
620 particles has been identified as the main cause of  
621 toughness anisotropy. Intergranular precipitation as a  
622 process weakening the strength of the grain boundaries,  
623 together with the evolution of the strain hardening  
624 capability of the material depending on the state of  
625 precipitation, account both for the low value of tough-  
626 ness at the peak aged treatment, and for the difference in  
627 toughness for underaged and overaged samples with  
628 similar yield stress. After a slow quench, coarse intra-  
629 granular precipitates appear to play a key role in the  
630 decrease of the intrinsic toughness of the grain interiors.  
631 The present approach provides some guidelines for alloy  
632 development when a good compromise between yield  
633 stress and toughness is searched for. The quantitative  
634 interpretation of the various phenomena studied in the  
635 present paper is in progress, involving both the estima-  
636 tion of toughness in the case of competing failure modes  
637 [7], and the quantitative micro-mechanical modeling of  
638 the influence of grain boundary precipitation on the  
639 interfacial strength [11,54].

### Acknowledgements

The authors wish to thank Dr J.C. Ehrström and C. Sigli, Professors J.D. Embury and A. Pineau for useful discussions. This work was supported by Pechiney Centre de Recherches de Voreppe and ANRT through a PhD grant (DD).

### References

- [1] T. Megson, Aircraft Structures, Butterworth Heinemann, Woburn, MA, USA, 1999. 647
- [2] J. Fielding, Introduction to Aircraft Design, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999. 648
- [3] M. Ashby, D. Jones, Engineering Materials, vol. 1, Butterworth Heinemann, Woburn, MA, USA, 1996. 649
- [4] I. Polmear, Light Alloys, Arnold, London, UK, 1995. 650
- [5] J.A. Wagner, R.N. Shenoy, Metall. Trans. 22A (11) (1991) 2809. 651
- [6] R.C. Dorward, C. Bouvier, Mater. Sci. Eng. A254 (1998) 33. 652
- [7] N.U. Deshpande, A.M. Gokhale, D.K. Denzer, J. Liu, Metall. Mater. Trans. 29A (1998) 1191. 653
- [8] N. Kamp, I. Sinclair, M.J. Starink, Metall. Mater. Trans. 33A (2002) 1125. 654
- [9] G.T. Hahn, A.R. Rosenfield, Metall. Trans. 6A (1975) 653. 655
- [10] P. Achon, J.C. Ehstrom, A. Pineau, J. de Phys. IV 6 (1996) C6-3. 656
- [11] J.D. Embury, E. Nes, Z. Metallk. 65 (1974) 45. 657
- [12] E. Hornbogen, M. Gräf, Acta Metall. 25 (1977) 877. 658
- [13] T. Kawabata, O. Izumi, Acta Metall. 24 (1976) 817. 659
- [14] B.Q. Li, A.P. Reynolds, J. Mater. Sci. 33 (24) (1998) 5849. 660
- [15] G.G. Garret, J.F. Knott, Metall. Trans. 9A (1978) 1187. 661
- [16] C.Q. Chen, J.F. Knott, Met. Sci. 15 (1981) 357. 662
- [17] T. Kawabata, O. Izumi, Acta Metall. 25 (1977) 505. 663
- [18] M. Sugamata, C.P. Blankenship, E.A. Starke, Jr., Mater. Sci. Eng. A163 (1993) 1. 664
- [19] A.M. Gokhale, N.U. Deshpande, D.K. Denzer, J. Liu, Metall. Mater. Trans. 29A (4) (1998) 1203. 665
- [20] J.T. Staley, R.D. Doherty, A.P. Jaworski, Metall. Trans. 24A (1993) 2417. 666
- [21] D. Broek, Eng. Fract. Mech. 5 (5) (1973) 55. 667
- [22] G. Lapasset, C. Renon, la Recherche Aérospatiale 5 (1985) 313. 668
- [23] H. Cai, J.T. Evans, Eng. Fract. Mech. 42 (4) (1992) 589. 669
- [24] C.J. Peel, R.N. Wilson, P.J.E. Forsyth, Met. Sci. J. 6 (1972) 102. 670
- [25] J.A. Blind, J.W. Martin, Mater. Sci. Eng. 57 (1983) 49. 671
- [26] T. Ohira, T. Kishi, Mater. Sci. Eng. 78 (1986) 9. 672
- [27] B.J. Dunwoody, D.M. Moore, A.T. Thomas, J. Inst. Met. 101 (1973) 172. 673
- [28] D.S. Thompson, B.S. Subramanya, S. Levy, Metall. Trans. 2 (1971) 1149. 674
- [29] D.S. Thompson, R.E. Zinkham, Eng. Fract. Mech. 7 (1975) 389. 675
- [30] D.S. Thompson, Metall. Trans. 6A (1975) 677. 676
- [31] A.K. Vasudévan, R.D. Doherty, Acta Metall. 35 (1987) 1193. 677
- [32] R. Lebensohn, G. Canova, D. Solas, Y. Brechet, Acta Mater. 44 (1) (1996) 315. 678
- [33] N. Ryum, B. Haegland, T. Lindtveit, Z. Metallk. 58 (1967) 28. 679
- [34] N. Ryum, Acta Metall. 16 (1968) 327. 680
- [35] S.P. Lynch, A.R. Wilson, R.T. Byrnes, Mater. Sci. Eng. A172 (1993) 79. 681
- [36] R. Hamano, Metall. Trans. 24A (1) (1993) 127. 682
- [37] N. Ryum, Acta Metall. 17 (1969) 921. 683
- [38] K. Welpmann, A. Gysler, G. Lütjering, Z. Metallk. 71 (1980) 7. 684
- [39] A.T. Zehnder, C.Y. Hui, Scripta Mater. 42 (10) (2000) 1001. 685
- [40] T. Pardoen, J.W. Hutchinson, J. Mech. Phys. Solids 48 (2000) 2467. 686

- 700 [41] C. Sauer, F. Busongo, G. Lutjering, *Mater. Sci. Forum* 396–402, 714  
701 part 2 (2002) 1115 (Proc. of the 8th ICAA, Cambridge UK). 715
- 702 [42] O.E. Alarcon, A.M. Nazar, W.A. Monteiro, *Mater. Sci. Eng.* 716  
703 A138 (1991) 275. (1988) 9. 717
- 704 [43] R.C. Dorward, D.J. Beerntsen, *Metall. Trans.* 26A (1995) 2481. 718
- 705 [44] B. Morere, J.C. Ehrström, P.J. Gregson, *Metall. Mater. Trans.* 719  
706 31A (10) (2000) 2503. 720
- 707 [45] U.F. Kocks, *J. Eng. Mater. Technol.* 98 (1976) 76. 721
- 708 [46] Y. Estrin, in: A.S. Krauz, K. Krauz (Eds.), *Unified Constitutive* 722  
709 *Laws of Plastic Deformation*, Academic Press, London, UK, 723  
710 1996, p. 69. 724
- 711 [47] J.G. Kaufman, A.F. Knoll, *Mater. Res. Std.* 4 (1964) 151. 725
- 712 [48] H.D. Dudgeon, N.C. Parson, S.A. Court, R.A. Ricks, *Proceed-* 726  
713 *ings of the 4th Int. Conf. on Aluminum Alloys*, vol. I, Atlanta, 727  
728 USA, 1994, Georgia Institute of Technology Atlanta, GA, USA (1994) 443.
- [49] T. Kobayashi, M. Niinomi, K. Ikeda, *Jpn. Light Met.* 38 (1) (1988) 9.
- [50] T. Kobayashi, M. Niinomi, Y. Takabayashi, S. Kohmura, *J. Jpn. Light Met.* 38 (11) (1988) 723.
- [51] A. Deschamps, M. Niewczas, F. Bley, Y. Brechet, D. Embury, L. Lesinq, *F. Livet, Phil. Mag.* A79 (10) (1999) 2485.
- [52] G.M. Ludtka, D.E. Laughlin, *Metall. Trans.* 13A (1982) 411.
- [53] A. Deschamps, Y. Bréchet, *Mater. Sci. Eng.* A251 (1998) 200.
- [54] T. Pardoën, D. Dumont, Y. Brechet, A. Deschamps, *J. Mechanics Phys. Solids*, in press.

UNCORRECTED PROOF