



HAL
open science

Trajectoires de précipitation dans les alliages multi-constitués

Frédéric de Geuser

► **To cite this version:**

Frédéric de Geuser. Trajectoires de précipitation dans les alliages multi-constitués. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2020. ⟨tel-03440343⟩

HAL Id: tel-03440343

<https://theses.hal.science/tel-03440343v1>

Submitted on 22 Nov 2021

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.



HAL Authorization

GRENOBLE INP

École doctorale I-MEP²

Unité de recherche SIMaP

Habilitation à diriger les recherches présentée par **Frédéric DE GEUSER**

Date de la soutenance : **20 novembre 2020**

Discipline **Génie des Procédés - Science des Matériaux**

Trajectoires de précipitation dans les alliages multi-constitués

Dialogue entre espace réciproque et espace direct

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Cristelle PAREIGE	professeure à l'Université de Rouen, GPM
	Frédéric PRIMA	professeur au Chimie Paris-Tech, IRCP
	Daniel BELLET	professeur à l'Université Grenoble Alpes, LMGP
<i>Examineurs</i>	Jean-Philippe COUZINIÉ	MCF HDR à l'Université Paris-Est Créteil, ICMPE
	Baptiste GAULT	professeur au MPIE, Düsseldorf, Allemagne

Table des matières

Table des matières	1
1 Introduction	3
2 Interprétation des données SAS	5
2.1 Équation générale de la diffusion aux petits angles	5
2.2 Facteur de forme, intégration isotrope	6
2.3 Approches simples ou « intégrales »	7
2.4 Ajustement de modèles d'interprétation – « model fitting »	9
2.5 Ajustement Monte-Carlo de distributions de taille	11
3 Germination et précipitation compétitive dans les alliages Al-Li-Cu	13
3.1 Précipitation, séquence ou trajectoire?	13
3.2 Etude <i>in situ</i> de la compétition entre T_1 et θ'	14
3.2.1 Interprétation SAXS de précipités en plaquettes	14
3.2.2 Transition entre T_1 et θ'	16
3.3 Soudure FSW pour l'étude des trajectoires de précipitation	21
3.4 Pilotage des microstructures de T_1 dans Al-Li-Cu	29
3.5 Rôle des éléments d'addition secondaires dans la compétition $T_1 - \theta'$. .	32
3.6 Récapitulatif sur la précipitation compétitive $T_1 - \theta'$	37
4 SAXS – APT : dialogue entre espace réciproque et espace direct	39
4.1 Rappel des équations de base	39
4.1.1 La notion de contraste en SAXS	41
4.1.2 Calcul de la fraction volumique	42
4.1.3 Fluctuation carrée moyenne : généralisation	43
4.1.4 Fonctions de corrélation de paires	45
4.2 Espace direct : APT	46
4.2.1 Fonctions de corrélation en APT	46
4.2.2 Application du formalisme SAXS à l'APT	48
4.3 Résolution spatiale de l'APT mesurée en SAXS	51
5 Perspectives	55
Premiers stades de décomposition des solutions solides	55
Théorie et modélisation	56
Aspect multi-constitués	57
Alliages multi-constitués aux teneurs mal contrôlées : recyclage	57
Au delà de l'aluminium, au delà des métaux?	58
6 Bibliographie	61

Introduction

Mon sujet de recherche est la précipitation dans les alliages métalliques multiconstitués. En particulier, je cherche à mieux comprendre et caractériser les tout premiers stades des trajectoires de précipitation, c'est-à-dire le passage d'une solution solide aux premiers objets durcissants, en passant par tous les états intermédiaires (fluctuations, clusters).

Ces premiers stades se caractérisent par des tailles extrêmement faibles, de l'ordre de 1 nm. A cette échelle, on se confronte à deux types de limites, des limites conceptuelles, et des limites techniques. Conceptuellement, on est à la frontière d'applicabilité des descriptions continues et discrètes du matériaux. Il en résulte des incompatibilités des différentes représentations. Les techniques de caractérisations héritent de ces mésententes conceptuelles tout en atteignant les limites physiques de leur résolution.

Ces premiers stades sont pourtant cruciaux dans les matériaux de structures notamment. D'une part, la plupart des alliages structuraux sont utilisés dans des états métastables voire instables, qu'on peut qualifier de premiers stades au regard de la trajectoire thermodynamique complète. D'autre part, ce sont pendant ces premiers instants qu'une grande partie de la complexité de la cinétique se concentre. C'est souvent là, au stade de la solution solide sursaturée, que le système semble « choisir » la trajectoire qu'il va prendre en amplifiant des fluctuations de concentrations. C'est dans les premiers stades que l'on peut observer (ou provoquer) des « bifurcations » de trajectoires de précipitation.

Les mots-clés seront donc « précipitation », « trajectoires », « premiers stades » et « multiconstitués ». Ils déterminent les outils (expérimentaux, dans un premier temps) nécessaires. On souhaite caractériser de manière « directe » la précipitation en ces premiers stades, lorsqu'elle est très fine. A cette échelle, il n'y a, à ma connaissance, que 3 techniques le permettant :

- la microscopie électronique en transmission (TEM) et ses techniques dérivées
- la sonde atomique tomographique (APT)
- les techniques de diffraction, et parmi elles, la diffusion aux petits angles ou diffusion centrale (SAS, SAXS, SANS)

Puisque l'on souhaite étudier les trajectoires de précipitation, il est indispensable de caractériser la précipitation *in situ*. Ceci n'est pas véritablement possible en TEM (même si on peut le discuter) et exclu en APT. Les études *in situ* sont en revanche un point fort des techniques de diffusion aux petits angles.

Leur point faible, en revanche, est qu'elles se placent dans le réseau réciproque et

qu'elles nécessitent de ce fait une connaissance préalable des objets de la microstructure. C'est pour cela que la diffusion aux petits angles ne peut se concevoir en tant qu'unique technique de caractérisation et doit être accompagnée. La microscopie électronique, bien-sûr, est indispensable. C'est dans une certaine mesure, le juge de paix. Mais pour interpréter correctement la diffusion aux petits angles, il est indispensable d'avoir des informations chimiques à l'échelle atomiques sur les objets qui se forment. C'est d'autant plus vrai que les objets sont petits, fluctuants, métastables, multiconstitués. Pour cela, notre meilleur atout est la sonde atomique tomographique.

Ces techniques expérimentales (SAS et APT), bien que répandues, nécessitent une expertise importante pour aller au delà du « presse-bouton ». Une caractéristique de mes recherches est que j'ai toujours considéré qu'il était important pour moi de développer cette expertise instrumentale et méthodologique afin de :

1. comprendre l'origine et les incertitudes de mes données, et les récolter de manière fiable.
2. aller au delà du « statu quo » et extraire un maximum d'information des expériences.

Ceci m'a amené à consacrer une part très substantielle de mes recherches aux développements méthodologiques, à tel point que l'on peut considérer qu'ils se placent désormais parmi les axes principaux de mes activités. Si je ne prétend pas du tout être un expert de microscopie électronique, j'ai en revanche consacré beaucoup d'énergie à repousser les limites d'utilisation de la diffusion aux petits angles et de la sonde atomique, ainsi qu'à faciliter leur interactions à l'aide d'un formalisme commun.

J'ai tenté dans le présent mémoire de respecter cet équilibre. Sa partie scientifique sera donc composée de trois chapitres principaux :

- Un chapitre décrivant brièvement le formalisme permettant l'interprétation des données de diffusion aux petits angles afin d'introduire les notions indispensables à la compréhension des études impliquant la diffusion aux petits angles.
- Un chapitre central d'un point de vue applicatif où, en se basant sur un seul alliage (aluminium - lithium - cuivre) qui s'est trouvé au centre de nombre de mes encadrements, on décrira des résultats issus de plusieurs thèses encadrées illustrant le cœur de ma démarche : une étude cinétique *in situ* permettant de mettre à jour les mécanismes en jeu dans les trajectoires complexes de précipitation dans les alliages à durcissement structural.
- Un dernier chapitre illustrant ma démarche méthodologiques et les efforts fournis ces dernières années pour coupler de manière fructueuse la sonde atomique tomographique et la diffusion aux petits angles.

A la suite de ces trois chapitres principaux, j'essayerai de traduire en perspectives de recherches les potentielles avancées, à la fois expérimentales et théoriques, que permettraient d'obtenir une utilisation véritablement couplée de la diffusion aux petits angles et de la sonde atomique, en particulier sur une meilleure description des fluctuations de compositions dans les solutions solides multi-constituées et leurs implications sur les propriétés.

En dernière partie de ce mémoire, on trouvera un CV, la liste détaillées de mes encadrements et enseignements, suivie d'une liste de toutes mes publications, suivant les préconisations.

Interprétation des données SAS

2.1 Équation générale de la diffusion aux petits angles

Une description complète de la théorie de la diffusion aux petits angles va clairement au delà des objectifs de ce mémoire. On dirigera le lecteur intéressé vers les « textbooks » classiques [1, 2]. On se contentera ici d'une brève introduction du formalisme ainsi qu'une présentation des techniques d'interprétation des données. La diffusion aux petits angles (SAS) permet d'étudier les fluctuations chimiques (avec ou sans ordre à long distance), le tout à une échelle plus grande que les distances inter-atomiques. A cette échelle, la somme discrète de fonctions de Dirac représentant la distribution dans la matière des particules diffusantes (électrons pour les photons, noyaux pour les neutrons) peut être remplacée par une fonction continue $\rho(\vec{r})$ représentant la densité locale de « facteur de diffusion ¹ ».

L'intensité SAS normalisée par le volume peut s'écrire :

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left| \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV \right|^2 = \frac{1}{V} \iiint_V \bar{\rho}^2(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV \quad (2.1)$$

où \vec{q} est le vecteur différence entre les vecteurs d'onde diffusé et incident. $q = 4\pi/\lambda \sin \theta$ est son amplitude, avec λ , la longueur d'onde de la radiation et 2θ , l'angle de diffusion.

Cette expression est tout à fait générale, mais dans le cas d'un système cristallin, cette intensité peut être vue comme un cas particulier de diffusion diffuse autour du faisceau transmis (en l'absence de distorsions cristallines, le signal SAS a d'ailleurs la même périodicité que le cristal et peut s'observer autour de chaque pic de Bragg). Ceci étant posé, nous omettrons à partir de maintenant les pics de Bragg dans le traitement afin de ne considérer que le signal « entre » les pics.

Dans les systèmes métalliques, les changements de densité de facteur de diffusion sont essentiellement dus à des fluctuations de concentration. Les études SAS s'intéressent aux solutions et à la distributions des solutés dans ces solutions. L'équation (2.1) montre que l'intensité est la transformée de Fourier de $\bar{\rho}^2(\vec{r})$, qui est l'autocorrélation de la densité de facteur de diffusion. Si cette densité est constante, cette autocorrélation sera constante, et l'intensité sera alors nulle (sauf en $q = 0$, hors de portée expérimentale). En d'autres termes, un échantillon homogène de donne lieu à aucun signal, et le SAS est une mesure de l'inhomogénéité de la matière.

1. Homogène à une longueur

Puisqu'une densité constante ne donne pas lieu à un signal, il est utile d'introduire η , la fluctuation de densité de facteur de diffusion, en soustrayant la densité moyenne :

$$\eta = \rho - \bar{\rho} \quad (2.2)$$

2.2 Facteur de forme, intégration isotrope

Dans bien des cas, le signal SAS peut être considéré comme isotrope. Cette isotropie peut être due à la symétrie des objets diffusants eux-mêmes (e.g. des particules sphériques) ou à une distribution aléatoire d'orientations d'objets anisotropes. Ce dernier cas se retrouve souvent dans les études de solutions liquides, mais n'est pratiquement jamais observé dans les matériaux cristallins.

Il y a tout un spectre de situations allant du monocristal (dont les relations d'orientations entre les objets et le cristal définissent l'isotropie) jusqu'à la « poudre » (au sens de la diffraction de poudre) pour laquelle suffisamment de grains couvrant suffisamment d'orientations se retrouvent dans le faisceau pour pouvoir considérer que la distribution d'orientations est isotrope.

Les matériaux polycristallins se situent entre ces deux cas extrêmes, et la validité de l'hypothèse d'isotropie va essentiellement dépendre de la texture, de la taille des grains par rapport au volume irradié et du degré d'anisotropie des objets diffusants.

Lorsque l'hypothèse d'isotropie est valide, l'intensité peut s'écrire [3–5] :

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.3)$$

$\gamma(r)$, est la fonction de corrélation introduite notamment par Debye [3, 4]. Il s'agit de l'autocorrélation de la fluctuation de densité de facteur de diffusion ou

$$\gamma(r) = \langle \eta(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_2) \rangle \quad \text{avec} \quad r = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\| = \text{constant} \quad (2.4)$$

où $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}$ est la fluctuation locale de densité de facteur de diffusion (électrons pour les rayons X, longueur de diffusion pour les neutrons).

Suivant Porod [5], on exprimera utilement $\gamma(r)$ comme le produit d'une fonction de corrélation réduite $\gamma_0(r)$ par une amplitude initiale. Cette valeur $\gamma(0)$ est, par définition, (cf équation (2.4)) égale à la fluctuation carrée moyenne (mean square fluctuation) :

$$\overline{\eta^2} = \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle \quad (2.5)$$

et

$$\gamma(r) = \overline{\eta^2} \gamma_0(r) \quad \text{avec} \quad \gamma_0(0) = 1 \quad (2.6)$$

$$I(q) = \overline{\eta^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.7)$$

L'intégrale de l'équation (2.7) est homogène à un volume. L'intensité peut s'envisager comme une fluctuation carrée moyenne en interaction avec un volume définie par cette

intégrale. En particulier, quand $q = 0$:

$$I(0) = \overline{\eta^2} v_c \text{ avec } v_c = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.8)$$

v_c est le volume de corrélation. Pour un système dilué de particules, il représente le volume (moyen) des particules, mais pour un système dense ou un système de particules en interaction, les interférences entre les domaines rendent cette valeur moins intuitive.

Dans le cas d'un système à 2 phases, comme une distribution de précipité de densité de facteur de diffusion ρ_p dans une matrice de densité ρ_m , on peut exprimer la fluctuation carrée moyenne comme une fonction de la fraction volumique f_v et du contraste de densité $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$:

$$\overline{\eta^2} = \Delta\rho^2 f_v (1 - f_v) \quad (2.9)$$

L'équation (2.7) montre que $\gamma(r)$ et $I(q)$ sont reliés par une transformée de Fourier. La transformée inverse s'écrit :

$$\gamma(r) = \overline{\eta^2} \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (2.10)$$

En particulier pour $r = 0$:

$$\overline{\eta^2} = \Delta\rho^2 f_v (1 - f_v) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I q^2 dq \quad (2.11)$$

L'équation (2.11) montre que la fluctuation carrée moyenne $\overline{\eta^2} = \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle$ est directement proportionnelle à l'intensité intégrée, indépendamment de la forme ou de la taille des fluctuations. Pour cette raison, cette intégrale est souvent appelée *invariant*, ce qui ne doit pas s'entendre comme *constant*, en particulier dans le contexte des alliages métalliques. En effet, la fluctuation carrée moyenne varie bien avec le développement de la réaction et, dans la plupart des cas, peut d'ailleurs être considérée comme une bonne mesure de l'avancement d'une réaction.

Le formalisme de la fonction de corrélation est très général. La fonction de corrélation capture la distribution des solutés quel que soit son arrangement. L'expression de $\gamma(r)$ peut cependant être non-triviale. Si l'on ne s'intéresse qu'à des paramètres moyens (ou intégraux), on peut parfois se contenter de ne décrire qu'une partie de la courbe afin d'extraire des observations moyennes. Ces approches sont décrites dans la section suivante.

2.3 Approches simples ou « intégrales »

Plutôt que de tenter de décrire la courbe de diffusion (ou la fonction de corrélation) au complet, les pionniers de la diffusion aux petits angles ont introduit certaines approximations afin d'extraire des paramètres intégraux. Dans le contexte des alliages métalliques et dans le cas de particules, les 2 approximations les plus utiles sont celles de Guinier [2] et de Porod [5, 6].

L'approximation de Guinier note que dans un système dilué de particules, indépendamment de la forme de ces particules, l'intensité à très petits angles est bien approximée

par une gaussienne :

$$I(q) \stackrel{q \rightarrow 0}{=} \overline{\eta^2} v_c \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.12)$$

R_g est l'analogie du rayon de giration, i.e. R_g^2 est la distance carrée moyenne avec le centre de gravité, la densité de facteur de diffusion jouant le « rôle » de masse. R_g est aussi appelé « rayon de Guinier ». La relation entre R_g et les paramètres de tailles des particules dépend de la forme. Pour une sphère, par exemple, $R_g = \sqrt{3/5}R$.

En principe, cette approximation est valide pour des q très petits (i.e. pour $qR_g \ll 1$) ainsi que pour des particules sans interactions. En pratique, pour des systèmes avec des dispersions en taille raisonnables, le domaine de validité est plus étendu [7].

L'équation (2.12) montre qu'en traçant $\log(I)$ vs q^2 on trouve, dans le domaine de validité, une droite dont la pente donne R_g . La figure 2.1a montre un « plot de Guinier » ($\log(I)$ vs. q^2) pour un échantillon Al-Li-Mg.

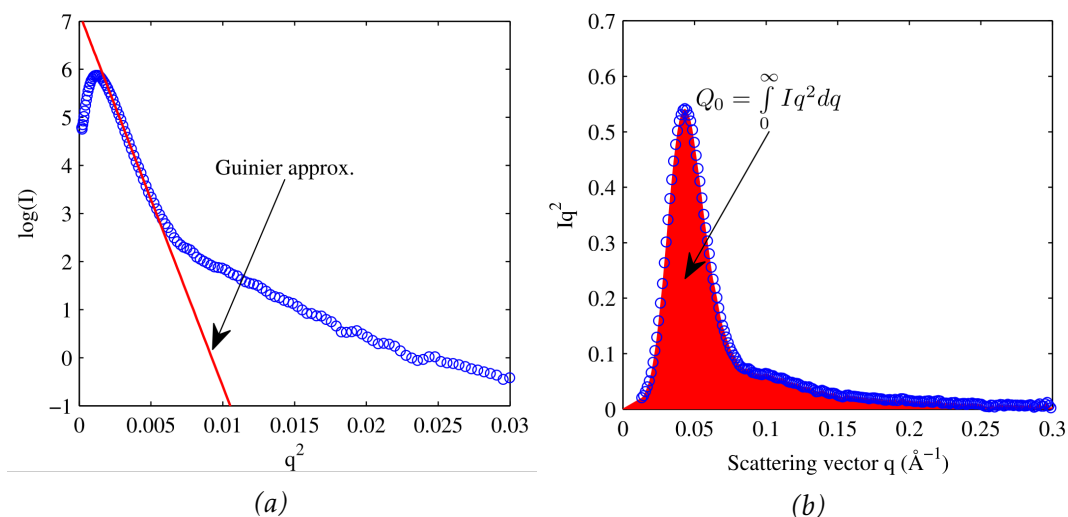


FIGURE 2.1 – Intensité SAXS d'un échantillon Al-Li-Mg contenant de petit précipités. (a) Plot de Guinier $\log(I)$ vs. q^2 (b) Plot de Kratky Iq^2 vs. q . Adapté de [8].

Afin d'éviter de devoir sélectionner manuellement le domaine d'évaluation de la pente, une méthode itérative auto-cohérente peut consister à choisir un domaine constant en qR_g , i.e. une gamme $a/R_g < q < b/R_g$ (avec des valeurs typiques $a = 1$ et $b = 2$, à adapter suivant les situations). Ceci peut être fait de manière itérative en partant d'une première estimation de R_g , en trouvant la pente de $\log(I)$ vs. q^2 entre a/R_g et b/R_g , en déduisant le nouveau R_g de cette pente, et en recommençant jusqu'à convergence. C'est ce qui a été fait pour la figure 2.1a.

L'estimation initiale de R_g peut être obtenue par un « plot de Kratky » : Iq^2 vs. q . La figure 2.1b en donne un exemple pour le même signal SAXS sur Al-Li-Mg qu'à la figure 2.1a. Ce type de représentation présente un maximum à une valeur de q donnant une bonne estimation de R_g , via :

$$q_{\max} \approx \frac{\sqrt{3}}{R_g} \quad (2.13)$$

En plus de donner une estimation immédiate de la taille caractéristique des objets, la représentation de Kratky offre une bonne visualisation de la « quantité ». En effet, l'intensité intégrée pour un système isotrope est l'intégrale du plot de Kratky, i.e. l'aire

sous la courbe visualisée en rouge sur la figure 2.1b, cf. équation (2.11).

La représentation de Kratky permet donc une comparaison rapide de différent spectre SAS, à la fois en terme de quantité (i.e. $\overline{\eta^2}$) et en terme de taille, en comparant la position des maxima et de l'aire sous la courbe.

2.4 Ajustement de modèles d'interprétation – « model fitting »

Les approches intégrales de la section précédentes sont très utiles pour obtenir rapidement et de manière visuelles des informations à propos des spectres SAS. Elles ont longtemps été la norme, y-compris dans le cadre des études de précipitation dans les alliages métalliques menées notamment au SIMaP.

Leur degré de validité peut cependant être très limité dans la plupart des cas pratiques, comme discuté par Pauw [9]. En particulier, ces approches renforcent artificiellement un certain domaine des données (e.g. les bas q pour l'analyse de Guinier ou les hauts q pour l'analyse de Porod) qui sont souvent plus sujets aux artefacts expérimentaux, alors qu'ils ne s'appuient pas sur les incertitudes expérimentales.

Ces méthodes sont également bien trop simplistes pour pouvoir tenir compte de contributions multiples au signal SAS, alors que, dans les alliages métalliques, ces contributions multiples sont plutôt la norme que l'exception.

L'approche de modélisation complète du signal, popularisée par Pedersen [10], consiste à trouver une expression paramétrique de l'intensité et de l'ajuster à l'expérience en trouvant les paramètres minimisant

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{\text{exp}}(q_i) - I_{\text{model}}(q_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (2.14)$$

avec N , le nombre de points expérimentaux et M le nombre de paramètres du modèle d'interprétation. I_{exp} est l'intensité expérimentale, I_{model} l'intensité trouvée par le modèle en fonction des M paramètres, et σ_i est l'incertitude expérimentale au point i . Cette formule met en évidence l'importance d'obtenir des incertitudes fiables, qui, dans ce contexte, peuvent se comprendre comme des pondérations des moindres carrés. Ceci est particulièrement important pour le SAS car les données couvrent typiquement plusieurs ordres de grandeur en terme d'intensité. Une pondération correcte est donc primordiale afin que chaque point contribue à hauteur de sa précision relative et non de son intensité absolue.

Comme toujours dans une optimisation de moindres carrés, la dérivation du modèle est essentielle. Il est indispensable d'avoir un modèle cohérent et informatif, même si cela passe par un « fit » (accord avec les données) un peu moins bon. Rajouter au modèle d'interprétation des contributions qui n'ont pas de sens peut améliorer l'accord avec les données, mais n'apporte aucune information sur l'échantillon, tout en ayant une influence difficile à maîtriser sur les paramètres utiles.

Un modèle un peu simpliste mais réaliste (i.e. dérivé d'informations préalables obtenues par d'autres techniques sur l'échantillon), quand bien même il n'aurait qu'un accord partiel avec les données pour des raisons que l'on est capable d'expliquer, est beaucoup plus utile pour comprendre ce qu'il se passe dans l'échantillon.

Il y a deux types d'approches pour construire un modèle d'interprétation. En premier lieu, on peut utiliser une description statistique des hétérogénéités dans le matériaux, typiquement sous forme de fonction de corrélation. Ceci conduit alors à l'expression de l'intensité par transformée de Fourier, comme dans l'équation (2.3).

Cette approche est très générale mais pour les métaux, elle a principalement été utilisée dans le contexte de la décomposition spinodale, où les fluctuations de compositions peuvent être avantageusement décrites comme un champ de concentration, avec une distribution de longueurs d'onde qui se prête volontiers à la transformée de Fourier [11–13].

La seconde approche se base sur la modélisation de chaque objet diffusant individuellement. Cela se prête plutôt bien aux particules comme les précipités dans le contexte des alliages métalliques. L'intensité diffusée est alors celle d'une assemblée d'objets, avec ou sans interactions (i.e. facteur de structure). Chaque particule est décrite par sa forme (sphère, cylindre ou autre) et son contraste de diffusion si elle est homogène².

Si l'on considère une assemblée de particules de même forme et de contraste de diffusion homogène avec la matrice environnante, l'intensité SAS peut s'écrire :

$$I(q) = n_v V_p^2 \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (2.15)$$

où n_v est la densité numérique de particules, V_p leur volume, $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ leur contraste de diffusion. $P(q)$ est appelé « facteur de forme ». C'est le carré de la transformée de Fourier de la forme de l'objet (ou la transformée de Fourier de fonction de corrélation réduite $\gamma_0(r)$ de la forme de l'objet). Pour des sphères de rayon R , son expression est connue depuis Lord Rayleigh [14] et s'écrit :

$$P(q) = \left(3 \frac{\sin qR - qR \cdot \cos qR}{(qR)^3} \right)^2 \quad (2.16)$$

Dans la plupart des cas, une ou plusieurs intégration(s) numériques sont nécessaires (sur les orientations et/ou les distributions en taille) pour calculer $P(q)$.

$S(q)$ est le facteur de structure qui correspond à l'arrangement des particules. Dans les limites d'un alliage très dilué, $S(q)$ est partout égal à 1. Mais dans tous les autres cas, il dépend de l'interaction entre les objets. Un modèle classique d'interaction est celui de « sphères dures ». Il consiste à considérer que les objets n'ont aucune interaction mais ne peuvent se superposer. Ils sont donc répartis aléatoirement, mais pas l'un sur l'autre. On peut résoudre ce modèle pour des sphères dans le cadre de l'approximation de Percus-Yevick [15] ce qui conduit à une expression analytique de $S(q)$. En pratique, pour la précipitation dans des alliages, on utilisera un rayon de sphère dure plus grand que la tailles des précipités pour prendre en compte le champ de diffusion des solutés autour de chaque précipité, qui exclut la formation d'un nouveau précipité immédiatement à proximité.

Le problème se complique rapidement par tout écart de sphéricité, car alors il convient de prendre en compte les orientations dans l'arrangement, et le nombre de degrés de liberté s'envole. Certains auteurs se sont attaqués à cette problématique [16–18] mais dans notre contexte des alliages métalliques, c'est encore un territoire largement inexploré, en particulier pour ce qui concerne les précipités non-sphériques (avec ou sans relation d'orientation avec la matrice).

2. Ou son profil dans le cas contraire

La paramétrisation du modèle d'interprétation conduit à un strict minimum de 3 paramètres pour des objets de forme et de taille unique (taille, quantité et contraste de diffusion). De manière plus réaliste, en plus de la possibilité de contributions multiples, la complexité de la forme (e.g. épaisseur et longueur pour des cylindres plats), et surtout la polydispersion des tailles des objets qui est la norme dans les alliages métallique augmentent le nombre des paramètres d'ajustement.

Les distribution de taille sont souvent décrites comme des fonction de distribution (normale, log-normale, exponentielle, Schulz-Airy,...) afin de limiter leur contribution à 2 paramètres (typiquement une taille moyenne et une « largeur » de distribution).

En l'absence de facteur de structure, la contribution d'une distribution de précipités s'écrira alors :

$$I(q) = \int_0^{\infty} f(R, \bar{R}, \sigma) V_p(R)^2 \Delta \rho^2 P(q, R) dR \quad (2.17)$$

où $f(R, \bar{R}, \sigma) = \frac{dn_v}{dR}$ est la fonction de distribution de taille (e.g. log-normale) définie par sa taille moyenne \bar{R} et sa largeur σ . $P(q, R)$ est donné par l'équation (2.16). Cette intégration est le plus souvent faite numériquement, sauf pour la distribution de Schulz-Airy de sphères pour laquelle il existe une solution analytique [15].

2.5 Ajustement Monte-Carlo de distributions de taille

Ajuster une distribution paramétrique à un spectre existant nécessite une connaissance préalable de la forme de la distribution. C'est une hypothèse raisonnable pour des distributions fines pour lesquelles la forme exacte a peu d'importance. C'est beaucoup plus problématique quand la distribution est plus étalée.

Il est particulièrement pertinent dans ce contexte de se poser la question de l'observabilité des objets appartenant à une distribution en taille. Une façon triviale de l'exprimer est que les gros peuvent cacher les petits. Pauw et al.[19] ont montré que l'observabilité est proportionnelle à R^2 lorsque les tailles sont bien centrées dans la gamme observable de l'expérience, mais décroît comme R^6 lorsque $R < \pi/q_{\max}$.

Les fonctions de distribution les plus utilisées (log-normale, Schulz-Airy) sont biaisées vers les grandes tailles, avec un pic inférieur à la taille moyenne. En raison de l'observabilité favorables aux grandes tailles, un ajustement paramétrique basé sur ces fonctions va favoriser la partie grands- R de la distribution, celle-ci masquant potentiellement la partie petits- R . Cela peut résulter en un accord excellent, bien que la taille moyenne soit très éloignée de la taille moyenne réelle.

Cette notion d'observabilité, associée au fait que la convergence de l'algorithme d'ajustement n'est pas du tout la garantie de la validité des résultats ni du modèle d'interprétation, peut conduire à se poser la question de la détermination de la distribution de taille sans hypothèse *a priori*. En principe, si l'on connaît la forme des particules, on devrait pouvoir remonter à la distribution.

Il y a plusieurs approches pour résoudre ce problème. Elles reviennent en réalité à inverser l'équation (2.17). Ce type d'inversion n'est jamais unique. Le choix d'une solution se fait par des critères de régularisation : soit un critère de lisseté [20, 21], soit un critère de maximum d'entropie (on choisit la fonction qui contient le moins d'information) [22–24]. Ces méthodes ne sont pas toujours simples à faire converger et l'influence des incertitudes et des biais expérimentaux est difficile à contrôler.

Une alternative est d'utiliser une procédure de reconstruction de la distribution de taille

par un algorithme de Monte-Carlo [19, 25]. Le principe est conceptuellement très simple. On part d'une population de N précipités de forme donnée dont on calcule l'intensité totale. Cette intensité est ajustée au signal expérimental via un facteur d'échelle. Puis l'on change aléatoirement la taille de l'un de ces précipités et on vérifie si l'accord expérimental est meilleur.

De manière itérative, en acceptant les changements de rayons qui améliorent l'accord, on finit par reconstruire la distribution en taille. Très souple, cette procédure est à la fois simple à implémenter, mais surtout à interpréter. Il est intéressant de noter qu'une telle procédure de Monte-Carlo se rapproche en réalité par nature d'une maximisation de l'entropie tout en étant plus souple et plus facile à contrôler.

On ne présentera pas d'exemple de ce type de traitement dans le présent mémoire, mais ces approches sont de plus en plus utilisées dans la communauté du SAS. Leur application aux alliages métalliques est en cours d'adoption [26], mais se heurte aux écueils classiques de notre domaine comparé aux autres domaines utilisateurs de la technique : variabilité morphologique, polydispersion des tailles, contributions multiples et anisotropie...

Germination et précipitation compétitive dans les alliages Al-Li-Cu

3.1 Précipitation, séquence ou trajectoire ?

La grille de lecture classique de la précipitation dans les alliages à durcissement structural, qui provient des « textbooks » de la discipline, montre une réaction monotone partant d'une solution solide pour arriver à la formation de la phase stable. Des arguments cinétiques montrent que former la phase stable est généralement bien plus long que de former des phases intermédiaires de structures plus proches de la matrice. Ces précipités dits *métastables*, bien que moins intéressants énergétiquement, auront une barrière de germination plus faible et seront donc cinétiquement plus favorables. Le système formera l'une après l'autre chacune de ces phases métastables dans l'ordre croissant de leur barrière de germination. Cette séquence est souvent appelée « séquence de précipitation » et est souvent présentée comme caractéristique d'une famille d'alliage.

La notion de « séquence » est toutefois trompeuse, en particulier dans les alliages multiconstitués. Parmi les nombreuses phases métastables possibles, il est très complexe de prévoir lesquelles sont susceptibles de se former, car cela implique des aspects cinétiques complexes qui dépendent tout autant de la microstructure de départ (taille des grains, densité de dislocations, particules pré-existantes...) que des paramètres de la réaction (température).

L'étude de cette problématique est au cœur mes premières années au laboratoire SIMaP. Le contexte à mon arrivée était, d'une part, la thèse CIFRE de Benjamin Decreus encadrée par A. Deschamps et qui a marqué le point de départ d'un cycle d'une dizaine d'année et 3 thèses CIFRE avec Constellium C-TEC sur le durcissement des alliages Al-Li-Cu de 3ème génération pour l'aéronautique (et la création d'une sorte de pôle « aluminium » autour d'Alexis Deschamps et moi), et d'autre part, ma participation au projet ANR « ContraPreci » sur l'effet des contraintes externes sur la précipitation.

Le système Al-Li-Cu-(Mg-Ag), selon les conditions, peut voir la formation de phases métastables provenant plutôt du système Al-Cu (zones GP, θ'' , θ' , $\theta...$), des phases du système Al-Cu-Mg (S' , S) ou des phases du système Al-Cu-Li comme la phase T_1 (Al_2CuLi). Pour ces alliages aéronautiques, les phases potentiellement les plus intéressantes sont les phases $\theta'Al_2Cu$ et T_1Al_2CuLi , qui précipitent sous la forme de plaquettes fines dans les plans d'habitat $\{002\}$ et $\{111\}$ de la matrice, respectivement.

On le voit, ces 2 phases contiennent du cuivre et sont donc en compétition sur la même ressource (le cuivre en sursaturation). L'étude de ces deux phases est riche d'enseignements car elles sont tout à la fois très similaires et différentes par bien des aspects.

Les deux phases forment des précipités en plaquette à fort rapport d'aspect (avec des rapports longueur sur épaisseur pouvant atteindre 100).

Dans les deux cas, ces plaquettes ont une relation d'orientation bien définie avec la matrice d'aluminium. Elles se forment dans les plans $\{002\}$ pour la phase θ' et dans les plans $\{111\}$ pour la phase T_1 . Ces plans d'habitats donnent lieu à 3 et 4 variants d'orientations, respectivement, ce qui, pour des plaquettes très fines, forme une sorte de réseau très efficace pour le blocage du mouvement des dislocations, ce qui explique que ces deux types de précipités soient des objets très durcissants. Ils sont les phases durcissantes classiques de la série 2xxx des alliages d'aluminium.

Bien que l'on puisse considérer les deux phases comme des phases métastables dans les alliages aéronautiques aux températures de traitements thermiques habituelles (de 120 °C à 200 °C environ), la phase T_1 se distingue par le fait qu'il s'agit d'une phase stable du diagramme ternaire Al-Cu-Li [27]. Leurs structures cristallographiques sont relativement connues [28–30], même si leurs interfaces avec la matrice est complexe à caractériser [31–33]. Les deux phases sont semi-cohérentes avec la matrice.

La phase T_1 est en général associée à un durcissement plus élevé que la phase θ' [34]. Cet avantage des précipités T_1 a plusieurs origines possibles :

- l'obtention de précipités plus nombreux au rapport d'aspect plus élevé
- une configuration géométrique plus favorable des plans d'habitat $\{111\}$ vis-à-vis des plans de glissement des dislocations [35]
- un mécanisme de cisaillement différents des précipités.

Si la phase θ' est le plus souvent considérée comme non-cisaillable [36] et doit être contournée par les dislocations, la phase T_1 , quant à elle, est cisaillable [37]. Un raisonnement sur une « force d'obstacle » ne suffit alors pas à expliquer l'avantage des T_1 . Une piste supplémentaire pourrait être le mécanisme complexe de cisaillement des T_1 qui ne peuvent être cisaillés qu'une fois [38, 39].

En tout état de cause, ces deux types de précipités sont tous les deux des sujets d'étude parfaits en ce sens qu'ils sont à la fois un prototype de précipité durcissant non-sphérique et à la fois d'une importance considérable dans leur application dans l'industrie des transports. Le présent chapitre ne s'intéressera pas directement à l'aspect durcissement de ces précipités, qui a fait l'objet de la thèse CIFRE de Thomas Dorin (co-encadrée avec A. Deschamps).

En revanche, on utilisera ces 2 phases pour étudier les séquences complexes de précipitation que, pour ma part, j'aime à appeler « trajectoires de précipitation » pour bien montrer la non-monotonie et les possibles bifurcations.

3.2 Etude *in situ* de la compétition entre T_1 et θ'

3.2.1 Interprétation SAXS de précipités en plaquettes

L'étude des « trajectoires de précipitation » nécessite un suivi cinétique des réactions, pour lequel le SAXS est particulièrement bien adapté. Mais, comme on l'a vu au chapitre précédent, le SAXS donne une image globale dans l'espace réciproque des inhomogénéités. En cela, il n'est pas capable *a priori* de séparer les contributions de différentes

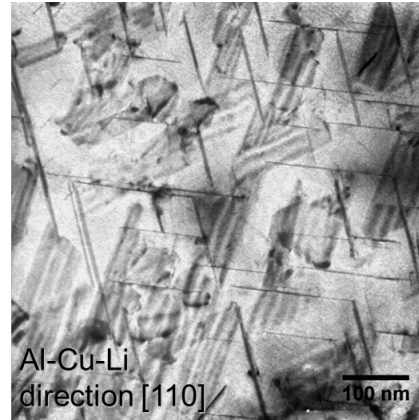
phases, ni de détecter des transitions de phases. Durant ces 10 dernières années, l'un de mes efforts méthodologiques a été de parvenir à contourner cette limitation. J'ai pu y parvenir de plusieurs manières en fonction du système. Ici, l'idée a été d'utiliser l'orientation des plaquettes (i.e. leur plan d'habitat) pour les différencier.

Le point de départ est le développement d'un protocole d'interprétation des données SAXS obtenues sur des précipités en plaquettes dans des échantillons texturés polycristallins. La figure 3.1 est un champ clair TEM obtenu sur un alliage AA2198 (dont la composition est donnée dans le tableau 3.1) vieilli 16h à 155 °C dans une direction [110]. Cette direction d'observation permet de visualiser 2 variants de plaquettes T_1 (dans les plans {111}) et 1 variant de plaquette θ' (dans les plans {002}), puisque leur normale se trouve dans l'échantillon, et on observe donc de fines trainées correspondant à leurs sections.

Les plans (110) sont aussi des plans denses qui se retrouvent le plus souvent dans le plan de l'échantillon dans la texture laiton typique du laminage de ces alliages d'aluminium. Autrement dit, ce sont les plans les plus courants lorsqu'on prépare un échantillon de SAXS ou de TEM à partir de tôles laminées.

Element	Li	Cu	Mg	Ag	Zr
wt%	0,8 à 1,1	2,9 à 3,5	0,25 à 0,8	0,1 à 0,5	0,04 à 0,18

TABLEAU 3.1 – Composition de l'alliage AA2198.



T_1 precipitates in $(111)_\alpha$

FIGURE 3.1 – Observation de précipités T_1 dans un Al-Li-Cu au TEM.

Si l'on se trouvait dans le cas d'un échantillon sous forme de « poudre » (au sens de la diffraction de poudre, c'est-à-dire de grains très petits par rapport à la taille du faisceau et avec des orientations aléatoires), alors quelle que soit la forme des objets diffusants, le signal sera isotrope.

Si au contraire, l'échantillon est un monocristal, alors nos précipités anisotropes avec des relations d'orientation avec la matrice auront également un signal anisotrope.

Si l'on considère les précipités en plaquettes comme des cylindres plats de rayon R et d'épaisseur ε , on distingue alors les composantes du vecteur de diffusion \vec{q} dans les coordonnées cylindriques (q_z, q_R, ψ) définies par le précipité (cf figure 3.2). L'intensité

peut alors s'écrire [2] :

$$I(q_z, q_R, \psi) = \Delta\rho^2 V^2 \left| \frac{\sin(q_z \varepsilon/2)}{q_z \varepsilon/2} \right|^2 \left| \frac{2J_1(q_R R)}{q_R R} \right|^2 \quad (3.1)$$

où J_1 est la fonction de Bessel de type 1, V et le volume du précipité et $\Delta\rho$ son contraste de diffusion.

Comme l'axe z est un axe de symétrie, l'intensité ne dépend pas de φ . Si $\varepsilon \ll R$, l'intensité s'étend bien plus loin le long de q_z que dans les autres directions. On a donc une traînée le long de la normale à la particule.

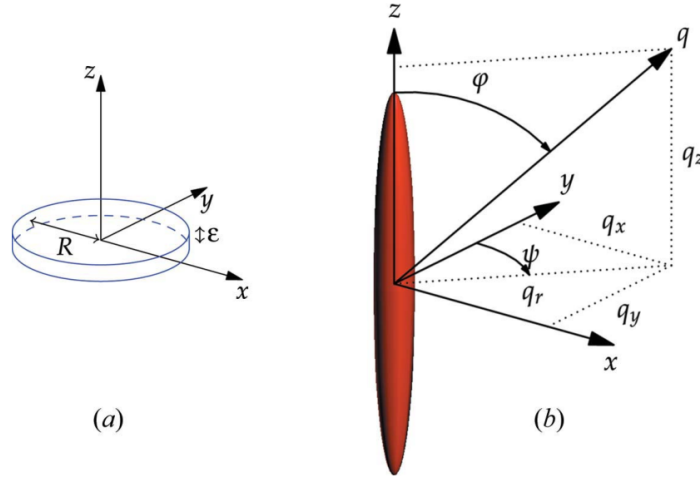


FIGURE 3.2 – (a) Schéma d'un précipité en cylindre plat avec son système de coordonnées (b) Représentation schématique de son intensité dans l'espace réciproque avec son système de coordonnées.

Nos échantillons n'étant ni des poudres, ni des monocristaux, mais bien des polycristaux préparés à partir d'une tôle possédant une texture de laminage, que l'on peut schématiser selon la figure 3.3, où les plans de l'échantillon sont majoritairement les plans $\{110\}$ et la direction de laminage une direction $\langle 112 \rangle$. Seuls les précipités dont la normale est proche du plan (et donc à 90° du faisceau) vont donner lieu à une traînée.

On utilise alors les figures de poles EBSD pour situer les directions $\{111\}$ et $\{001\}$ qui sont les normales aux précipités T_1 et θ' respectivement. Elles sont montrées sur la figure 3.4a. Les nuages de points proches du bord du cercle correspondent à des angles proches de 90° avec le plan de l'échantillon, et vont donc donner lieu à une traînée sur l'image SAXS (figure 3.4b). L'identification des directions des traînées sur les images SAXS permet alors d'indexer les traînées avec les phases T_1 et θ' respectivement, comme indiqué sur la figure 3.4b.

Le protocole de mesure que j'ai mis en œuvre [40] implique ensuite de modéliser les effets de la distribution de texture sur l'intensité des traînées, et permet au final d'extraire d'une image telle que celle de la figure 3.4b les paramètres morphologiques (longueur et épaisseur) et les quantités (relatives) de chaque famille de précipités séparément.

3.2.2 Transition entre T_1 et θ'

On dispose alors d'un outil incomparable pour nous permettre d'étudier la précipitation compétitive entre les phase T_1 et θ' dans un alliage Al-Li-Cu-(Mg-Ag). Pour cela, on

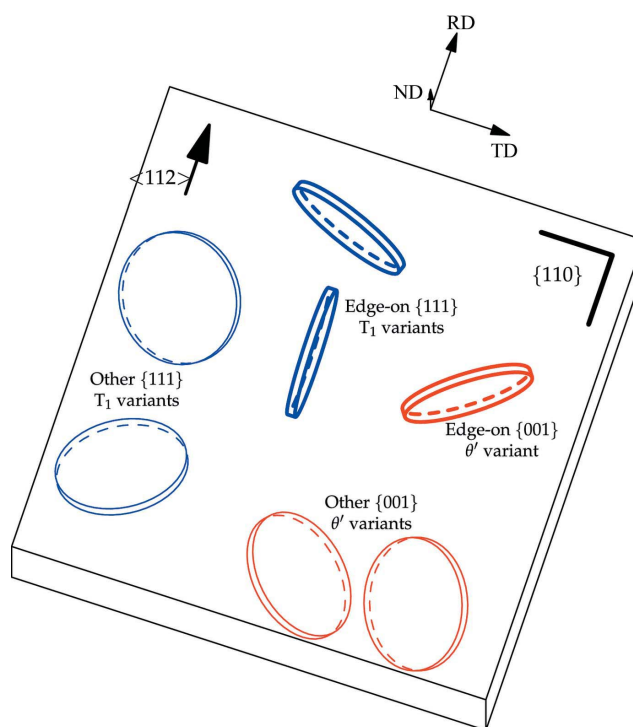


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des 2 familles de précipités en plaquette T_1 et θ' et leur plan d'habitat par rapport à un échantillon pris sur une tôle avec une texture de laminage laiton. D'après [40].

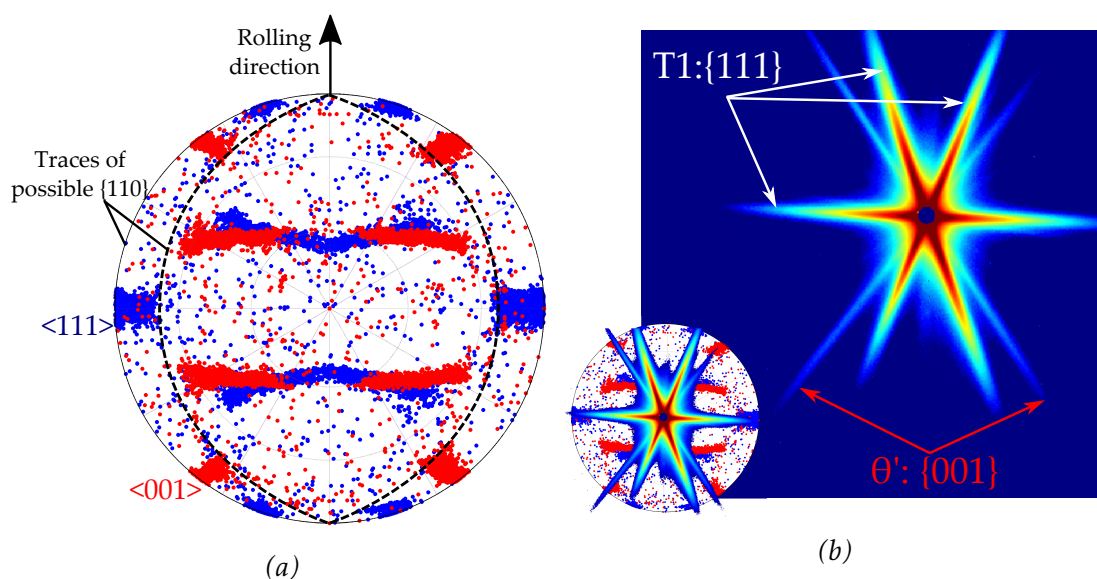


FIGURE 3.4 – (a) Superposition des figures de pôles 111 et 001 obtenues par EBSD sur un alliage Al-Li-Cu. (b) Images SAXS obtenues sur ce même alliage. Les relations entre les directions cristallographiques et les trainées SAXS permettent d'indexer chaque trainée. D'après [40].

va partir d'un échantillon d'alliage 2198 et lui faire subir un traitement thermique de 48h à 120 °C, traitement dont la température ne devrait pas suffire à former des T_1 . La microstructure obtenue est conforme aux attentes (figure 3.5a), puisqu'une image TEM obtenue dans un axe $\langle 110 \rangle$ ne montre que des petits précipités en plaquettes situés dans les plans $\{001\}$. A cette taille, il peut s'agir de zones GP et/ou de précipités θ' ou θ'' , qui sont tous riches en Cu et partagent le même plan d'habitat.

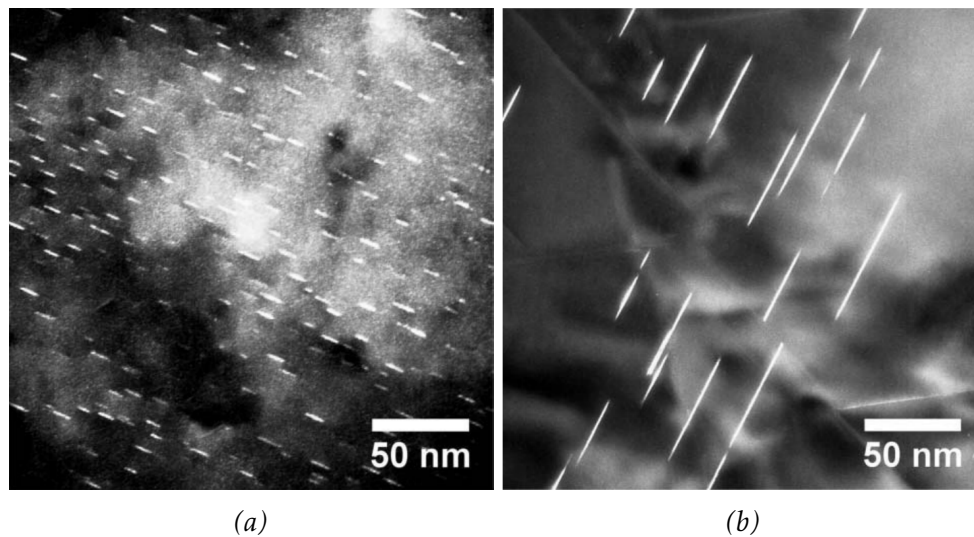


FIGURE 3.5 – (a) Champ sombre obtenu sur l’Al-Li-Cu 2198 vieilli 48h à 120 °C (axe de zone $\langle 110 \rangle$) (b) Champ sombre obtenu dans les mêmes conditions sur l’échantillon ayant, de plus subi 16h à 155 °C . D’après [40].

Si l’on prépare un échantillon SAXS à partir de cette microstructure et que l’on réalise un traitement thermique *in situ* de 16h à 155 °C tout en mesurant des images SAXS (toutes les 3min environ), on peut alors suivre toute la transformation « en direct ». La figure 3.6 montre les images SAXS des états initiaux et finaux ainsi que 2 états intermédiaires ; tandis que la figure 3.5b est l’image TEM obtenue sur l’état final.

L’état initial ne montre que des trainées dans les directions correspondant aux plans $\{001\}$, c’est à dire à des précipités GP/ θ' , ce qui est en accord avec l’image TEM de la figure 3.5a.

Dans l’état final, l’image SAXS a très nettement évolué, avec un affinement très net des trainées correspondants aux GP/ θ' qui s’attribue à un allongement de ces précipités, et surtout l’apparition de trainées dans les directions $\{111\}$ correspondant aux précipités T_1 qui deviennent les objets dominants la microstructure, ainsi que le confirme l’image TEM obtenue sur l’état final (figure 3.5b).

Les images intermédiaires font état de l’apparition des précipités T_1 avec une intensité croissante, sans évolution importante de leur longueur, ce qui donne à penser que l’épaisseur des précipités évolue peu.

Pour aller au delà de ces considérations qualitatives, on peut appliquer le protocole d’extraction des paramètres et de séparation des contributions à partir de ces images. Le résultat est montré sur la figure 3.7.

Les contributions des 2 phases sont bien séparées et sont montrées en bleu pour les T_1 et en rouge pour les GP/ θ' . La figure 3.7a montre le diamètre des précipités en fonction du temps et, pour les T_1 , leur épaisseur (l’épaisseur des GP/ θ' n’est pas représentée car trop faible pour être mesurable dans les conditions de la manip). A des fins de comparaison, on a également représenté les mesures de diamètres faites sur les images TEM obtenues sur les états initiaux (GP/ θ') et finaux (T_1).

Les précipités GP/ θ' s’allongent de manière particulièrement remarquable puisque leur diamètre augmente d’un facteur 10 (de 8 nm à 80 nm environ). Cet allongement doit s’interpréter comme une coalescence qui fait suite à une dissolution presque totale, comme le montre la figure 3.7b qui montre les fractions volumiques relatives des 2

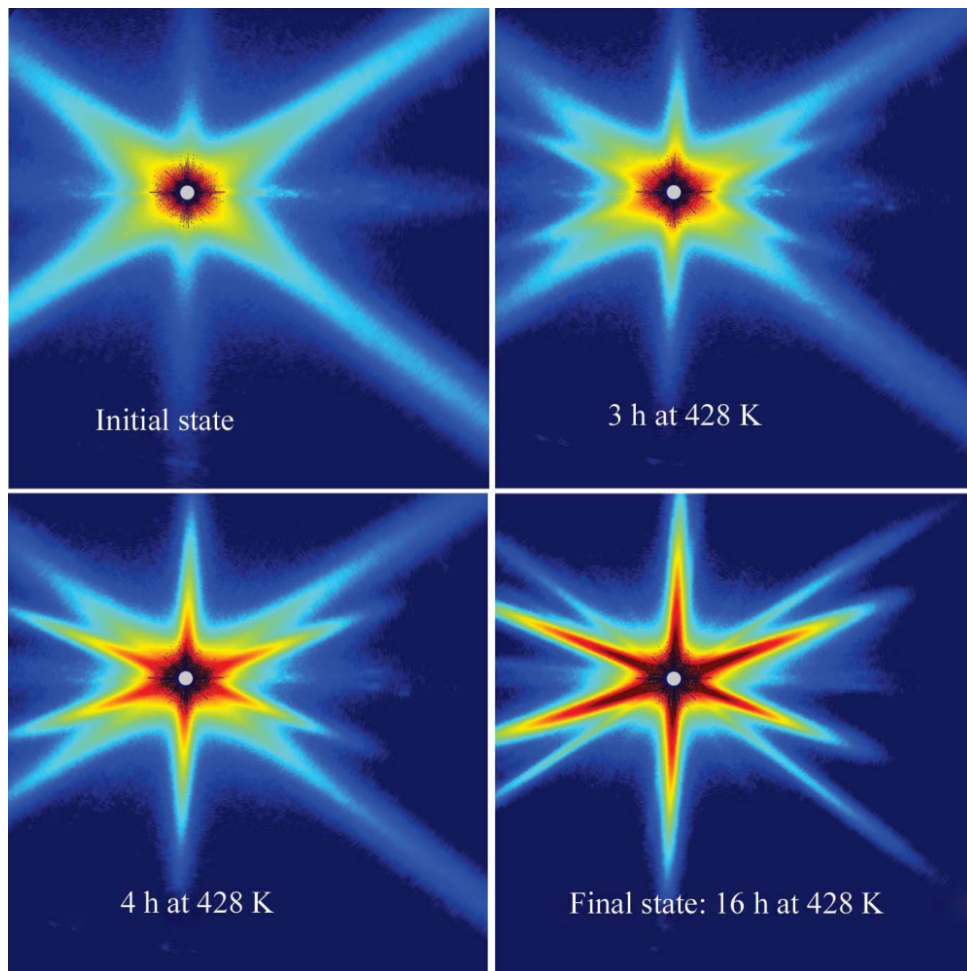


FIGURE 3.6 – Captures issues de la manip SAXS *in situ* de 16h à 155 °C à partir d'un échantillon ayant subi 48h à 120 °C . L'état final montre uniquement les trainées liées aux GP/ θ' alors que l'état final est dominé par les trainées correspondant aux T_1 , mais les θ' n'ont pas entièrement disparu. D'après [40].

phases, et montre bien la formation progressive de T_1 au dépens des θ' dont la fraction finale est très faible mais non nulle.

La figure 3.7c confirme cela en estimant les densités numériques (relatives) des 2 phases par un calcul simple consistant à diviser les fractions par un volume moyen. Si la densité des T_1 semble se stabiliser, celle des GP/ θ' s'effondre littéralement et perd 3 ordres de grandeur.

Il est intéressant de noter que la germination des T_1 prend du temps, avec un temps d'incubation d'au moins 1h. Durant ce temps, la réversion des GP/ θ' a déjà commencé et se fait essentiellement par diminution de leur nombre sans grand changement de dimension. Dès l'apparition des T_1 , la compétition pour les solutés rend la réversion des θ' bien plus rapide. Leur nombre décroît très rapidement, en parallèle d'un allongement important de la taille moyenne, correspondant à une coalescence (i.e. une disparition des plus petits et un allongement des plus grands).

La fin de l'expérience montre également une faible coalescence de type Ostwald sur les T_1 dont la longueur continue à progresser, alors que leur densité numérique décroît doucement, le tout à fraction constante. Ce comportement d'Ostwald aurait tendance à montrer que la fraction volumique a atteint sa valeur d'« équilibre » (méta-stable), or, on le verra plus loin, cette saturation de la fraction est plutôt due à un encombrement

« stérique » lié à la géométrie de la diffusion (les plaquettes ne croissant que dans leur plan, elles vont rapidement se gêner les unes les autres) plutôt qu'à une disparition de la sursaturation.

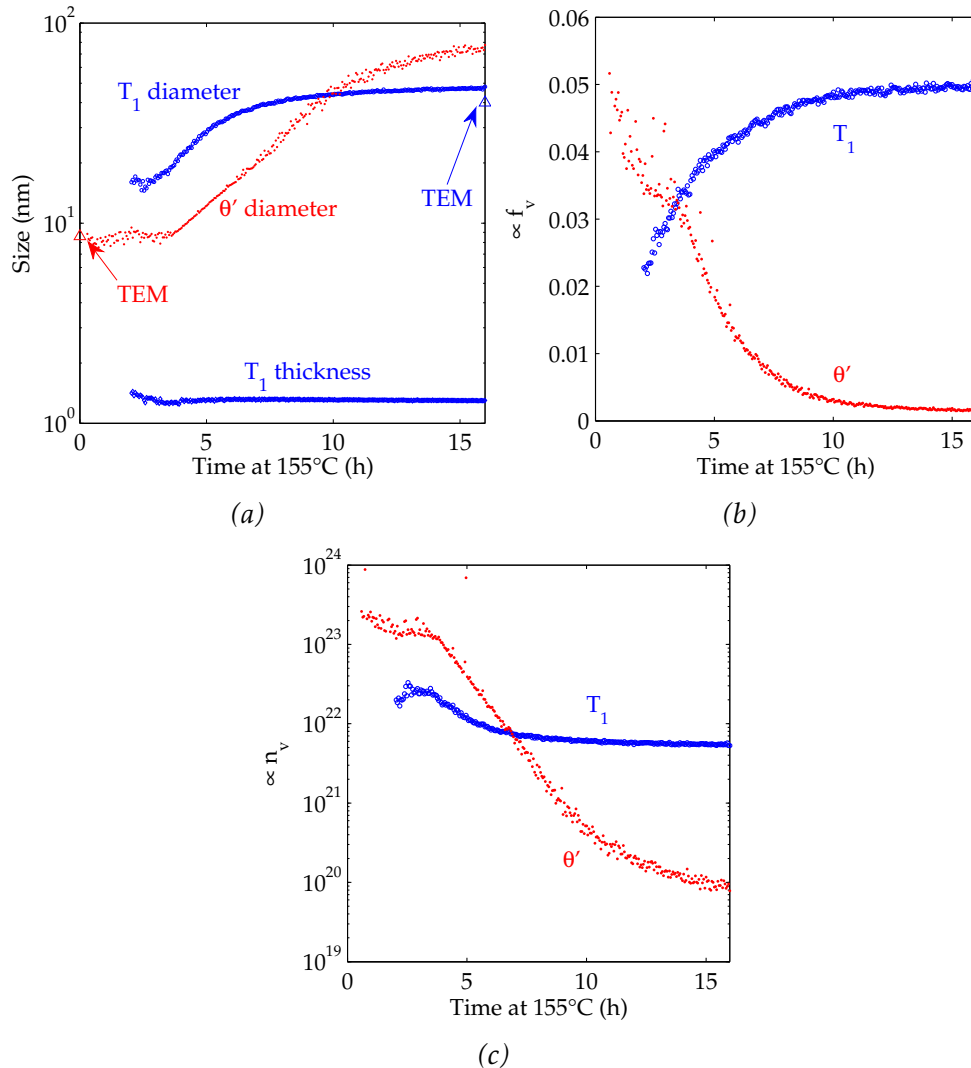


FIGURE 3.7 – Suivi in situ de réaction de précipitation où l'on suit la compétition entre la phase T_1 et la phase θ' . (a) Taille des précipités, (b) fraction volumique et (c) densité numérique. D'après [40].

Mais la figure 3.7a montre également très bien une propriété absolument remarquable des précipités T_1 et qui explique sans doute une partie de leurs propriétés : aux températures de traitement thermiques habituelles, leur épaisseur reste rigoureusement constante dès leur formation, et seul leur diamètre augmente. C'est d'autant plus remarquable que cette épaisseur d'environ 1 nm correspond à une fois le paramètre de maille de la structure. Les précipités ont donc une maille élémentaire d'épaisseur [31, 32].

La structure des T_1 est hexagonal avec le plan basal dans les plans d'habitats $\{111\}$ de la matrice. Former un germe de T_1 correspond donc à créer une faute d'empilement dans cette direction, ce qui est coûteux énergétiquement. Une fois germée, il est bien plus simple (i.e. rapide) pour le précipité de croître dans son plan d'habitat, plutôt que de germer une nouvelle marche. Bien sûr, on peut imaginer que si l'on réalise le traitement thermique à une température plus élevée, on devrait pouvoir passer la barrière de germination d'une marche de croissance et les T_1 pourraient alors épaissir. C'est bien ce qui se passe, comme on le verra plus loin.

3.3 Soudure FSW pour l'étude des trajectoires de précipitation

Le soudage par friction-malaxage (friction stir welding, FSW) [41] est une technique d'assemblage à l'état solide qui consiste à passer un outil en rotation entre les deux pièces à assembler, comme schématisé sur la figure 3.8.

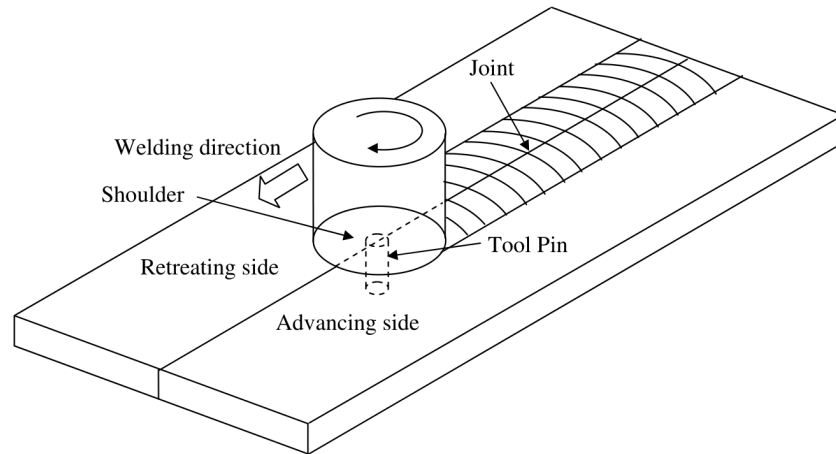


FIGURE 3.8 – Schéma de principe du soudage par friction malaxage. Les 2 tôles à assembler sont maintenues en contact et un outil en rotation vient passer entre les deux pièces. L'échauffement et la déformation introduite provoquent une recristallisation sans atteindre la fusion. D'après [42].

La rotation de l'outil associée aux frottements de l'épaulement introduisent une déformation importante ainsi qu'un échauffement, tout en maintenant une température inférieure à la température de fusion. Ce traitement thermomécanique donne lieu à une microstructure très hétérogène, dans laquelle on peut schématiquement distinguer :

- Le matériau de base (base metal BM), non-affecté.
- La zone affectée thermiquement (heat affected zone, HAZ) qui a subi un échauffement.
- La zone affectée thermiquement *et* mécaniquement (thermo-mechanically affected zone, TMAZ), qui a subi un échauffement et une déformation.
- Le noyau (nugget), où la déformation et l'échauffement étaient tels que le matériau a recristallisé.

On voit bien qu'outre l'intérêt technologique et industriel de l'étude du procédé et des ses applications [41], les échantillons ainsi traités offrent des opportunités uniques d'études microstructurales, notamment sur l'influence de l'histoire thermomécanique de l'échantillon.

Ces opportunités ont été offertes par plusieurs projets, notamment une ANR « Coralis » sur le comportement en corrosion des joints soudés FSW des alliages aéronautiques Al-Li-Cu AA2050 à la composition très similaire à celle des AA2198 utilisés pour la section 3.2.2 (cf. tableau 3.2). Dans cette ANR, pour laquelle j'ai commencé à travailler comme postdoc et à laquelle j'ai continué à contribuer après ma prise de fonction comme chargé de recherche CNRS, la tâche du SIMaP (avec notamment le postdoc de B. Malard) était de réaliser les caractérisations microstructurales des joints soudés, afin de faire le lien avec les propriétés en corrosion étudiées chez les autres partenaires.

Ces alliages étant durcis par précipitation de T_1 , on imagine bien qu'un échauffement potentiellement au delà du solvus des précipités ainsi qu'une déformation va avoir

Element	Li	Cu	Mg	Ag	Zr
wt%	0,7 à 1,3	3,2 à 3,9	0,2 à 0,6	0,2 à 0,7	0,06 à 0,14

TABLEAU 3.2 – Composition de l'alliage AA2050.

un effet très important et dépendant de la séquence du procédé. Les 2 états métallurgiques les plus traditionnellement utilisés par les fabricants pour ce type d'alliages sont conventionnellement nommés « T3 » pour l'alliage mûri et détensionné (c'est-à-dire mis en solution, trempé, détensionné en traction puis laissé à température ambiante) et « T8 » pour l'alliage T3 ayant en plus été revenu au pic de dureté. On peut alors souder l'alliage dans l'état T8 pour obtenir l'échantillon que l'on appellera « T8W ». On peut également le souder dans l'état T3, pour obtenir l'état « T3W », que l'on peut alors revenir au pic de dureté pour obtenir l'état « T3WT8 ».

La figure 3.9 montre une filiation de microdureté obtenue à travers chacun de ces échantillons soudés. On le voit, l'échantillon T3W (en bleu sur la figure 3.9), qui n'a donc pas reçu un traitement thermique de précipitation, a une dureté à peu près homogène¹. L'échantillon T8W (en vert sur la figure 3.9), en revanche, soudé dans l'état vieilli, montre un creux important de dureté au centre de la soudure. On peut attribuer ce creux à une dissolution des précipités liée au soudage. Une meilleure stratégie de soudage consisterait alors à souder à l'état T3, puis à faire précipiter la pièce.

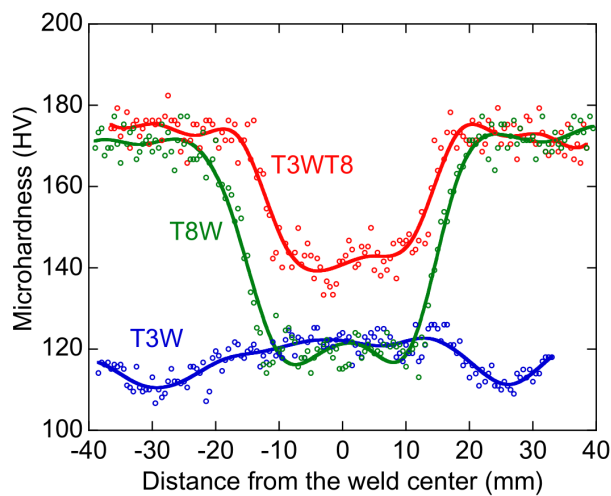


FIGURE 3.9 – Profils de micro-dureté obtenus à mi-profondeur sur les échantillons T8W (soudé après traitement de précipitation), T3W (soudé sans traitement de précipitation) et T3WT8 (soudé, puis traité pour précipitation). D'après [43].

C'est ce qui a été fait pour l'échantillon T3WT8 (en rouge sur la figure 3.9). Si son creux de dureté est moins important, et un peu moins large, que celui du T8W, on voit que le problème est moins simple que prévu et l'on ne peut pas dire que changer la séquence des procédés ait réglé l'homogénéité des propriétés. Il est alors nécessaire de mieux caractériser la distribution des précipités dans toutes les zones de la soudure. On utilise alors le SAXS pour cartographier la microstructure de précipitation.

On prélève pour cela une « tranche » dans le plan normal à la direction de soudure. Les tôles faisant 15 mm d'épaisseur, l'échantillon fait alors 15 mm × 60 mm de surface,

1. pas tout à fait en réalité, car il est légèrement durci par des clusters formés à l'ambiante pour qui le soudage n'est complètement anodin

aminci à une épaisseur d'environ 500 μm , idéale pour l'énergie de travail (16 keV) [43, 44]. On va alors balayer l'échantillon avec le faisceau (ou plutôt déplacer l'échantillon dans le faisceau) de telle manière à collecter une image SAXS tous les 0,5 mm. La figure 3.10 est une mosaïque faite d'une sélection d'images SAXS (une image tous les 2 mm) obtenues sur l'échantillon T8W, l'ensemble de l'expérience représentant 3360 images SAXS.

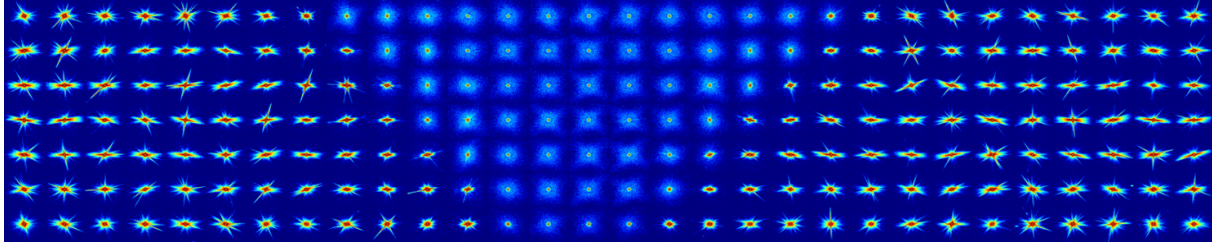


FIGURE 3.10 – Mosaïque réalisée à partir d'une sélection de 210 images SAXS (sur 3360) couvrant une surface de 15 mmx60 mm de l'échantillon T8W (soudé dans l'état précipité). Le centre montre des motifs diffus et isotropes, alors que loin de la soudure on retrouve des motifs « en étoile » caractéristiques des précipités en plaquette T_1 . D'après [44].

Le centre de la soudure se compose d'images où le signal semble diffus et à peu près isotrope. Loin du centre, les images ne sont plus isotropes et ont des motifs « en étoile » rappelant les figures 3.5b et 3.6. En effet, il s'agit du même type d'alliages, durci par des précipités T_1 qui donnent donc des trainées sur les images SAXS. Il y a cependant plusieurs raisons rendant l'utilisation du protocole décrit dans la section 3.2.1 impossible :

- l'échantillon n'ayant pas été prélevé dans le plan de la tôle, la texture est moins favorable
- si dans le matériau de base, la texture est à peu près connue, elle est en réalité très inhomogène dans l'échantillon, celui-ci ayant recristallisé dans le noyau, et ayant subi de fortes déformations dans la TMAZ
- le protocole n'est pas réellement adapté à un traitement automatisé de milliers de fichiers pris dans des conditions différentes

Il convient donc de simplifier le problème de l'interprétation des données. On se résout ici à utiliser l'hypothèse d'un signal isotrope et on réalise une intégration azimuthale de chaque image afin d'obtenir l'intensité en fonction de q , le vecteur de diffusion. Le résultat de cette intégration est montrée sur la figure 3.11 pour 3 points caractéristiques : dans le matériau de base (BM en bleu), dans la zone affectée thermiquement (HAZ en rouge) et dans le noyau (en vert).

Les courbes rouges et bleues présentent des caractéristiques qui justifient partiellement *a posteriori* notre choix de traiter ces images comme si elles étaient isotropes. En effet, elles présentent un comportement « linéaire » (en log-log) qui correspond à un comportement en puissance de q , avec deux zones, l'une à grand q avec un exposant -4 et l'autre à petit q avec un exposant -2 . Ce comportement est caractéristique d'objets plats avec une épaisseur petite par rapport à la section [5]. On voit d'ailleurs que la transition entre la zone d'exposant -2 et la zone d'exposant -4 est située à des q plus petits pour la courbe rouge (HAZ) que pour la courbe bleue (BM). Ceci permet d'affirmer qualitativement que les précipités en plaquette de la HAZ ont des épaisseurs plus grandes que ceux du matériau de base.

La courbe verte du centre a, quant à elle, une forme radicalement différente des autres. Elle n'a pas cette contribution en puissance q^{-2} caractéristique des plaquettes et est

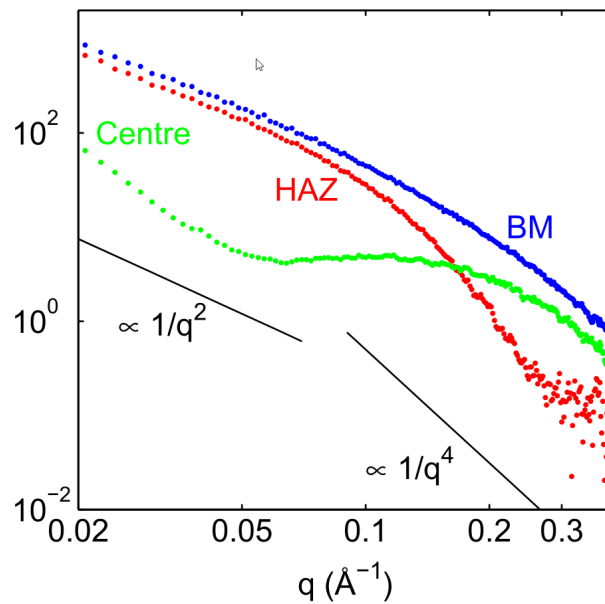


FIGURE 3.11 – Profils SAXS caractéristiques de l'état T8W après intégration azimuthale des images (figure 3.10). La courbe bleue (matériau de base) et la courbe rouge (HAZ) ont une zone en q^{-2} caractéristique d'objets en plaquette. D'après [44].

concentrée à plus grands q . On a là des objets très petits et plutôt isotropes (sphériques). On attribue ce signal à des « clusters » formés à la température ambiante après le soudage. On peut mettre en place un modèle d'ajustement permettant de séparer les contributions des plaquettes et des clusters. Les résultats de cet ajustement sur les 3360 images nous donnent donc des cartes des différents paramètres, que l'on peut représenter en 2D comme sur la figure 3.12 qui montrent l'épaisseur et la fraction de précipités en plaquettes T_1 dans la soudure.

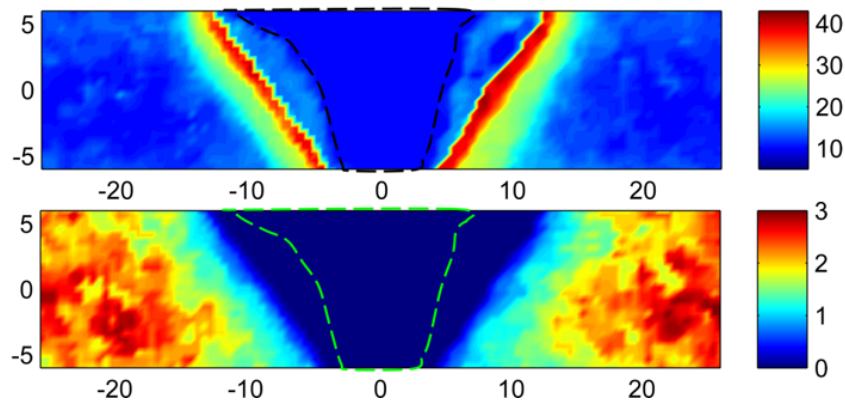


FIGURE 3.12 – Cartographies de microstructure obtenues après interprétation des 3360 images SAXS sur l'échantillon T3WT8 (soudé après le traitement de précipitation). (a) Epaisseur des précipités (Å). (b) Fraction volumique (relative) des précipités (A.U.). Les distances sont en mm. D'après [44].

La figure 3.12 montre très clairement l'effet du passage de l'outil sur la microstructure avec des T_1 préexistants. Le court passage à une température au delà de leur solvus va dissoudre les T_1 au centre de la soudure (comme le montre la fraction sur la figure 3.12b), alors que dans la HAZ proche, sans être entièrement dissous, ils ont coalescé et sont bien plus épais (figure 3.12a).

On peut doubler cette observation par la réalisation d'une cartographie de micro-

dureté (figure 3.13). On voit bien sur cette figure la zone d'abaissement des propriétés mécaniques, que l'on peut directement attribuer, par comparaison avec la figure 3.12b, à la zone de dissolution des précipités T_1 .

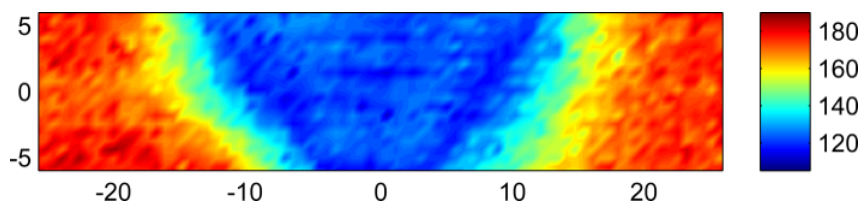


FIGURE 3.13 – Cartographie de microdureté obtenue sur le même échantillon T8W que celui de la figure 3.12. Les distances sont en mm. D'après [44].

Il est intéressant de noter que cette dissolution est relativement indépendante de l'aspect « déformation » du procédé et ne semble dépendre que de l'aspect « échauffement ». En effet, on a superposé sur la figure 3.12 la position du noyau recristallisé matérialisée par des pointillés. La zone de dissolution des T_1 s'étend bien au delà, et ne s'explique en réalité que par l'exploration thermique : les T_1 ont disparu là où la température a dépassé leur solvus et ils se sont épaissis dans la HAZ lorsque la température était comprise entre leur solvus et la température de traitement T8 (155 °C).

Comme évoqué plus haut, il paraît naturel d'envisager une séquence différente dans laquelle on souderait les tôles dans l'état T3, puis on effectue le traitement de précipitation à 155 °C. Ceci donne l'état T3WT8, également analysé par cartographie SAXS dans les mêmes conditions. Les résultats de l'ajustement sont donnés sur la figure 3.14.

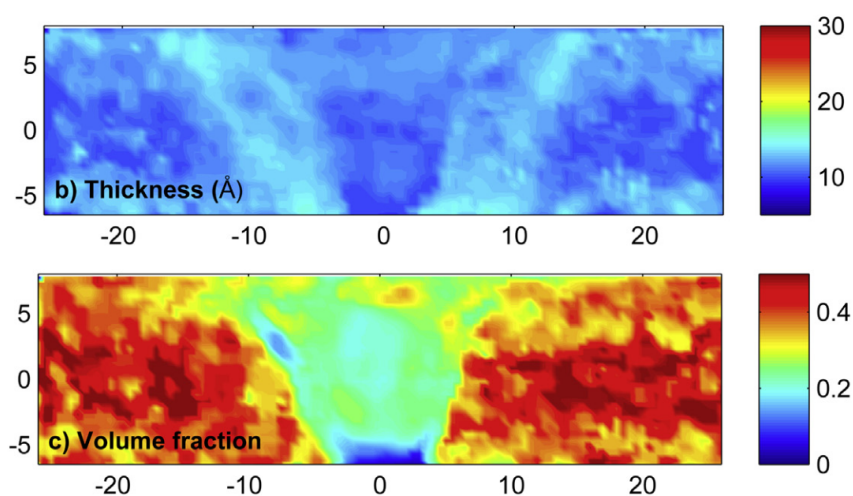


FIGURE 3.14 – Cartographies de microstructure obtenues après interprétation des 3360 images SAXS sur l'échantillon T3WT8 (soudé avant le traitement de précipitation). (a) Epaisseur des précipités (Å). (b) Fraction volumique (relative) des précipités (A.U.). Les distances sont en mm. D'après [43].

Si les épaisseurs semblent assez homogènes, la fraction montre encore un creux de précipitation au centre de la soudure. Cette fois-ci, en revanche, la fraction ne retombe pas à zéro, ce qui est cohérent avec les courbes de dureté (figure 3.9). On a bien des précipités en plaquettes, mais il semble il y en avoir moins que dans le matériau de base. Il y a également une autre différence entre la figure 3.12b et la figure 3.14b : cette fois-ci, le creux de fraction volumique dessine exactement la zone recristallisée du noyau.

A nouveau, on peut confronter cette observation microstructurale à une caractérisation mécanique, en l'espèce une cartographie de microdureté (figure 3.15). A nouveau, on

corrèle bien la zone où la fraction de précipités est plus faible avec la zone d'abaissement des propriétés mécaniques. On note toutefois deux différences avec le case précédent : d'une part l'abaissement de dureté est moindre ; d'autre part, il s'étend plus loin que la zone de dissolution qui ne semble concerner que le noyau recristallisé.

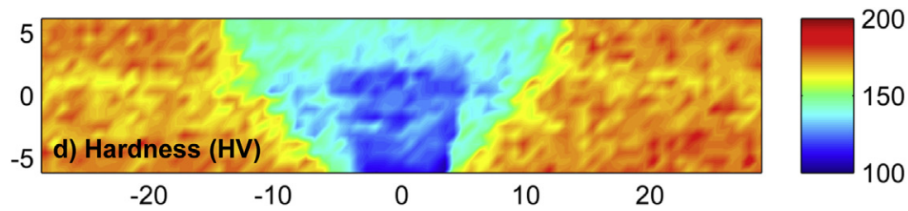


FIGURE 3.15 – Cartographie de microdureté obtenue sur le même échantillon T3WT8 que celui de la figure 3.14. Les distances sont en mm. D'après [43].

Le SAXS a permis de cartographier la répartition des précipités « en plaquettes », toutefois il ne permet pas de distinguer les différentes phases possibles. Si l'on sait que le matériau de base est dominé par les T_1 , est-ce le cas du noyau de la soudure ? La figure 3.16 montre deux champs clairs TEM obtenus dans le matériau de base à gauche, et dans le noyau à droite.

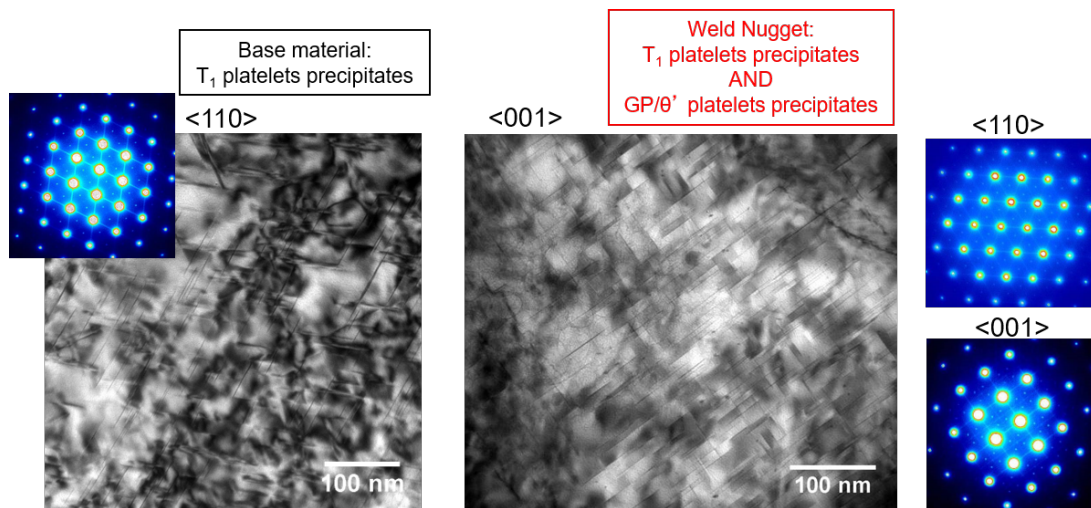


FIGURE 3.16 – Champs clairs TEM obtenus sur des lames prélevées : (a) dans le matériau de base de l'échantillon T3WT8 et dans la direction d'observation $\langle 110 \rangle$ (b) dans le noyau de l'échantillon T3WT8 et dans la direction d'observation $\langle 001 \rangle$. Les clichés de diffraction correspondant sont également représentés. D'après [43].

Le champ clair du matériau de base obtenu dans la direction $\langle 110 \rangle$ (ainsi que sa diffraction correspondante) confirme bien la domination de T_1 sous la forme de très fines plaquettes dans les plans $\{111\}$. Le champ clair dans la direction $\langle 001 \rangle$ dans le noyau montre, quant à lui, que la microstructure semble cette fois dominée par les précipités θ' dans les plans $\{001\}$. Les clichés de diffraction en direction $\langle 110 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ confirme bien la présence de θ' mais montre que des T_1 sont également présents.

On montre bien ici que les états de départ, pourtant proches d'un point de vue mécanique, puisque l'échantillon T3W a un profil de dureté relativement plat (figure 3.9) ont conduit à des microstructures de précipitation différentes après le traitement T8 appliqué. En particulier dans le noyau, on semble avoir favorisé la phase θ' au détriment de la phase T_1 qui était la phase souhaitée pour la résistance mécanique.

L'histoire thermomécanique de chaque zone explique la distribution obtenue. Le matériau de base dans l'état T3 (maturé et détensionné) est dans un état sursaturé dans lequel on a introduit des dislocations pendant le traitement de détensionnement. Les précipités T_1 ont une structure hexagonale dont la germination nécessite une faute d'empilement. Celle-ci est favorisée par la présence de dislocations dont la dissociation permet l'apparition de cette faute d'empilement. La pré-déformation va donc augmenter le nombre de sites de germination et donc de précipités T_1 [34, 45, 46]. Le traitement T8 (30 h à 155 °C) appliqué au matériau de base va donc créer une grande quantité de T_1 .

Dans le noyau recristallisé, la température a augmenté fortement, probablement au delà du solvus (comme pour l'échantillon T8W). Le refroidissement, ne peut pas s'apparenter à une trempe, et il est probable qu'une partie des solutés aient précipité sous la forme de phases grossières qui ne contribuent pas au durcissement. De plus, sous l'influence de la déformation et de l'échauffement, le noyau a recristallisé, de telle sorte que les dislocations apportées par le détensionnement ont disparu. En l'absence de dislocations, les T_1 ne sont plus favorisés, et ce sont les θ' moins durcissants, qui dominent la microstructure. Dans la zone affectée thermiquement, une certaine restauration des dislocations peut avoir modifié la densité de sites de germinations ce qui peut expliquer l'extension du « creux » de microdureté (figure 3.15) au delà du noyau recristallisé.

On peut résumer ces observations de la manière suivante :

- Le traitement T8 sur un état T3 détensionné (i.e. avec des dislocations) favorise la formation de T_1 souhaitables pour les propriétés mécaniques
- Le soudage après traitement T8 dissout les précipités T_1
- Souder avant le traitement T8 donne lieu à une zone recristallisée sans dislocations dans laquelle, les T_1 ne pouvant pas germer facilement, les θ' domineront

De ceci, on peut alors formuler un scénario qui pourrait potentiellement amener à un état de précipitation de T_1 plus homogène à travers la soudure et donc à une homogénéisation de la dureté. Il conviendrait de souder dans l'état T3, puis de réintroduire des dislocations dans le noyau avant de réaliser le traitement T8.

Pour cela, comme une preuve de concept, on peut déformer par laminage (10 % d'amin-cissement) une tranche de la soudure T3W, avant de réaliser le traitement T8. Si on réalise une cartographie de microdureté sur un tel échantillon, on obtient la figure 3.17. On voit que l'on a cette fois obtenu des propriétés bien plus homogènes dans toutes les zones de la soudure.

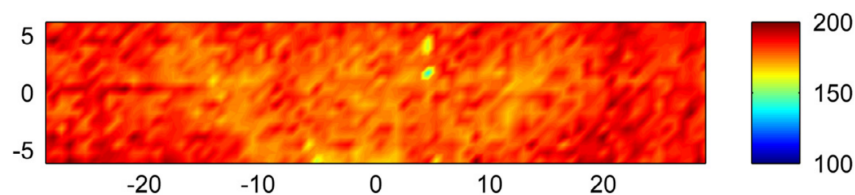


FIGURE 3.17 – Cartographie de microdureté obtenue sur un échantillon T3W laminé à 10 % pour introduire des dislocations et favoriser la phase T_1 puis traité T8. Les distances sont en mm. D'après [43].

Ce scénario et les diverses trajectoires de précipitation peuvent se résumer dans les courbes de dureté pendant un traitement à 155 °C montrées sur la figure 3.18. La courbe noire est celle du matériau de base, dans l'état T3. Assez classiquement pour ces alliages, la dureté diminue légèrement au chauffage (dissolution des clusters à l'ambiante), puis, après un temps d'incubation, la germination des T_1 fait augmenter la dureté jusqu'à un maximum obtenu autour de 30 h à 155 °C.

On peut réaliser la même courbe de vieillissement à 155 °C sur des échantillons prélevés dans le noyau de la soudure T3W. Comme on observe sur les figures 3.14 et 3.15 que les propriétés du noyau ne sont pas tout à fait homogène dans sa hauteur, on réalise 3 prélèvements à des hauteurs différentes. Les courbes de vieillissement à 155 °C pour ces 3 prélèvements sont montrés en bleu, rouge et vert respectivement (top, middle, bottom, figure 3.18). On voit que, en l'absence de dislocations introduites pour favoriser les T_1 , la dureté du noyau finit par augmenter avec une cinétique bien plus lente, ce qui ne lui permet pas d'atteindre celle du matériau de base après 30 h à 155 °C. Cette expérience permet également de confirmer que les T_1 sont souhaitables d'un point de vue des propriétés mécaniques, puisqu'ils atteignent un pic plus élevé et qu'ils l'atteignent plus rapidement (environ 30 h plutôt que 200 h).

Sans rentrer dans les détails [43], on peut également vérifier que les différences entre les hauteurs de prélèvements sont liées à des différences sur les proportions de phases grossières créés au refroidissement après soudage qui « pompent » une partie des solutés disponibles pour la précipitation.

Une dernière confirmation du rôle central des dislocations introduites pour favoriser les T_1 peut être donné par la courbe pointillée (figure 3.18) correspondant à un morceau de matériau de base remis en solution et trempé avant de lui faire subir le vieillissement à 155 °C. La mise en solution ayant restauré les dislocations amenées par le détensionnement, les T_1 ne sont plus favorisés et l'on se retrouve dans la situation du noyau soudé avec un pic décalé à plusieurs centaines d'heures.

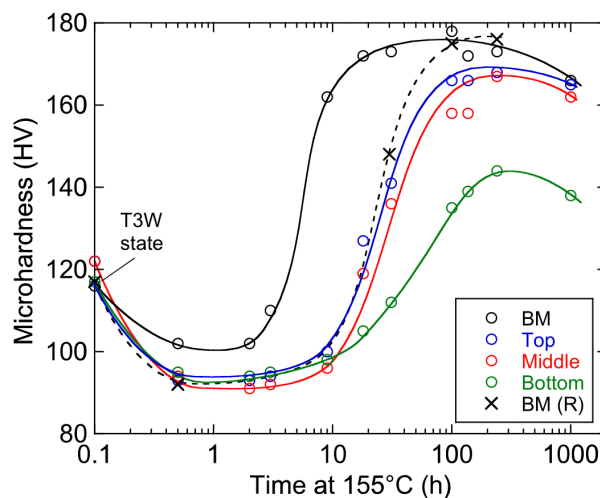


FIGURE 3.18 – Courbes de duretés à 155 °C obtenues sur le matériau de base (noir) ainsi que sur 3 échantillons prélevés dans le noyau soudé à 3 profondeurs (bleu, rouge et vert). La courbe pointillée a été mesurée sur un morceau du matériau de base remis en solution. D'après [43].

Cette étude sur le soudage par friction-malaxage (FSW) nous a donc bien fourni des outils de compréhension des bifurcations dans les trajectoires de précipitation dans les Al-Li-Cu, notamment sur l'influence des dislocations sur le choix d'une trajectoire T_1 ou θ' . Dans les sections suivantes, on tentera de mieux contrôler l'influence des dislocations et d'identifier les mécanismes de germination qui sont en jeu.

3.4 Pilotage des microstructures de T_1 dans Al-Li-Cu

Les sections précédentes ont montré que l'on pouvait faire bifurquer le système Al-Li-Cu en utilisant la pré-déformation par injection de dislocations. On va chercher ici à contrôler l'usage des dislocations afin de créer des microstructures différentes de précipités T_1 . Cette étude provient de la thèse CIFRE de Thomas Dorin avec Constellium (co-dirigée avec A. Deschamps) dont l'objectif était la compréhension et la modélisation du durcissement structural par des précipités non-sphériques, en l'occurrence en plaquettes. En effet, le durcissement structural par des précipités sphériques reste le prototype décrit dans tous les « textbooks ». Pourtant, les alliages à fort durcissement structural, dont les alliages d'aluminium aéronautiques comme le système Al-Li-Cu, ne sont pratiquement jamais durcis par des précipités sphériques.

Le travail de thèse de Thomas Dorin, en se basant sur la fabrication contrôlée de microstructures de précipités T_1 aux morphologies et densités différentes, a montré que l'on était loin de la grille de lecture classique provenant des « textbooks », à savoir un durcissement qui passe par un maximum lié au changement de mécanismes de passage des dislocations entre cisaillement à petites tailles et contournement d'Orowan à grandes tailles. Pour les T_1 dans un Al-Li-Cu AA2198 (tableau 3.1 page 15) on montre que si la courbe de vieillissement atteint un pic, celui-ci n'est pas lié à un changement de mécanisme, les précipités étant cisailés pendant toute la courbe de vieillissement [47].

Si l'on cherche à créer des microstructures de T_1 différentes, il convient de jouer sur leur densité numérique, leur longueur (ou diamètre), leur épaisseur et leur fraction volumique, tous ces paramètres n'étant pas indépendants. Les sections précédentes nous ont appris 2 choses facilement exploitables dans ce cadre : la dépendance des T_1 aux dislocations pour leur germination et la difficulté pour eux de s'épaissir à des températures modérées. On va donc tenter de jouer sur ces 2 aspects.

Dans le cadre de la thèse de Thomas, on a réalisé des expériences de SAXS *in situ* sur des éprouvettes à sections variables prédéformées en traction, ce qui a permis de suivre la cinétique de formation des T_1 à des niveaux variables de prédéformation [47]. On montre ici uniquement les cinétiques de précipitation de T_1 pour 3 niveaux de prédéformations : 0,5 %, 2,5 % et 12 %. Ces cinétiques sont montrées sur la figure 3.19.

Les figures 3.19a et 3.19b montrent l'évolution des paramètres morphologiques (diamètre, épaisseur) obtenues en SAXS. La figure 3.19c montre la fraction volumique, qui cette fois n'est pas la fraction volumique *relative* obtenue en SAXS, mais bien la fraction volumique *absolue* obtenue par un protocole corrélatif DSC-SAXS-TEM (décrit dans [48]). La densité numérique de la figure 3.19d est la fraction divisée par le volume moyen.

La figure 3.19 peut être étudiée en parallèle avec la figure 3.20 qui montre l'évolution de la limite d'élasticité de ces mêmes niveaux de pré-déformation en fonction du temps de traitement à 155 °C. Cela permet d'observer que des microstructures très différentes peuvent aboutir à des limites d'élasticités égales. L'état « final » (après 250 h), par exemple, montre que la même limite d'élasticité est obtenue pour les 3 niveaux de pré-déformation alors que les densités numériques couvrent une gamme de près d'un ordre de grandeur. Nous avons expliqué en détail les mécanismes de durcissement pendant la thèse de T. Dorin en utilisant un modèle de durcissement ne prenant en compte que le cisaillement et la création d'interfaces supplémentaires [35, 47]. On ne décrira pas plus ce modèle ici.

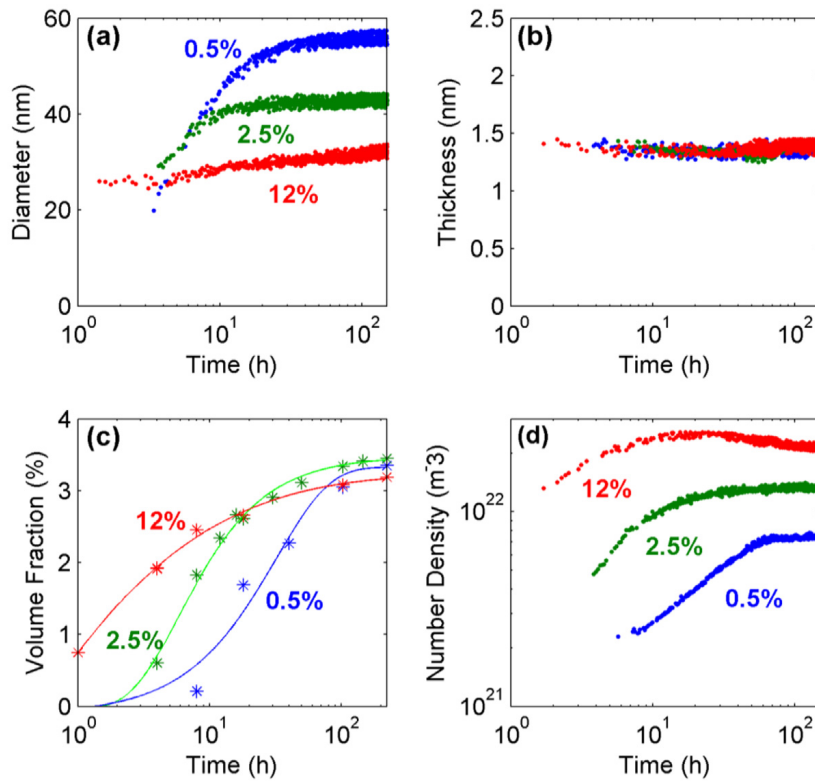


FIGURE 3.19 – Cinétique de précipitation d'un alliage AA2198 à 155 °C après avoir subi 3 niveaux de pré-déformation (0,5 %, bleu, 2,5 % vert, 12 % rouge). (a) Diamètre des précipités (nm) (b) Épaisseur des précipités (nm) (c) Fraction volumique des précipités (%) (d) Densité numérique des précipités (m^{-3}). D'après [47].

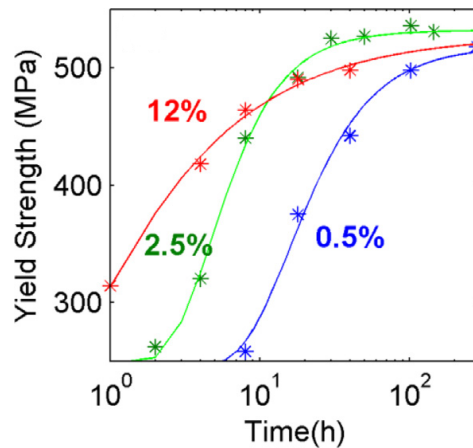


FIGURE 3.20 – Limite d'élasticité en traction sur des éprouvettes plates de $3\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ en fonction du temps de revenu à 155 °C pour les 3 niveaux de pré-déformation. D'après [47].

En revanche on notera que l'application de différents niveaux de pré-déformation à l'alliage a un effet très important sur la densité numérique de précipités. Puisque l'on admet que les T_1 germent sur des dislocations, on peut attribuer cet effet à une augmentation de la densité de sites de germination. Plusieurs aspects peuvent être également remarqués. D'une part, comme on l'a déjà observé à la section 3.2.1, à cette température les précipités, quel que soit le niveau de pré-déformation, maintiennent

une épaisseur rigoureusement constante².

Autrement dit, une fois germés, les précipités croissent de manière bidimensionnelle uniquement dans leur plan d'habitat. Comme il y a 4 variants d'orientations $\{111\}$, ces précipités vont très rapidement se croiser dans le plan de croissance. Cet empiètement physique, ou « hard impingement », va rapidement limiter leur croissance, ce qui explique, par exemple, que le 12 % dans les 10-15 premières heures de traitement ne présente ni épaissement ni allongement. Sa fraction n'augmente que par germination de nouveaux précipités.

Lorsque les sites de germination sont plus écartés, comme pour le 2,5 % ou le 0,5 %, les précipités ont alors plus d'espace pour croître, et leur diamètre va s'allonger beaucoup plus. Il semble donc que cette première étape de croissance à épaisseur constante n'atteint pas une saturation comme dans la vision traditionnelle de la précipitation pour laquelle les précipités cesse de croître lorsqu'ils ont épuisé la sursaturation en solutés de la solution solide. Ici, au moins dans cette première étape, les précipités croissant dans leur plan d'habitat et se retrouvant bloqués par les précipités voisins, tout porte à croire que ce « hard impingement » arrive avant la consommation totale de la sursaturation.

On peut donc émettre l'hypothèse qu'il reste du soluté disponible à la précipitation en solution à l'intérieur des « cellules » formées par les précipités en plaquette dans les directions $\{111\}$. Une fois la croissance des précipités dans leur plan « auto-bloquée », et une fois les sites de germination saturés, seul l'épaississement des précipités pourrait alors consommer cette sursaturation et former ce surplus de fraction volumique. On a finalement un mécanisme de croissance en 2 étapes, que l'on a décrit dans [48], qui s'explique par 2 échelles différentes de diffusion : tant que les précipités croissent à épaisseur constante, ils n'ont accès qu'aux solutés situés à distance proche de leur circonférence. Cela crée des cellules dans lesquelles il reste du soluté en sursaturation loin de tout front de croissance de précipité. Pour que ces solutés puissent rejoindre les précipités, il faut plus de temps et permettre la germination de marches de croissance pour l'épaississement des T_1 .

Puisque ce scénario implique qu'il reste des solutés en sursaturation même après saturation de la fraction volumique à 155 °C, une façon de le confirmer est l'expérience suivante : on réalise un traitement thermique en 2 paliers, d'abord à 155 °C (donc sans épaissement) (ici pendant 18 h), puis on augmente la température à 190 °C. Le résultat est montré sur la figure 3.21 pour l'échantillon prédéformé à 2,5 % (en rose). On compare le résultat avec le traitement simple palier à 155 °C (en vert).

On voit bien sur la figure 3.21 que le passage à 190 °C active l'épaississement des précipités T_1 . Cet épaissement s'accompagne d'une baisse de la densité numérique, et d'un allongement rendu possible par la baisse de la densité.

Mais on observe surtout une augmentation de la fraction volumique finale entre l'expérience à 155 °C, et l'expérience 155 °C+190 °C. Ceci est tout à fait révélateur puisque la thermodynamique aurait tendance à prédire une fraction volumique plus faible à plus haute température. Cela prouve le raisonnement précédent, à savoir que la saturation de la fraction à 155 °C n'est pas lié à un « équilibre » (métastable) mais à des effets cinétiques liés aux mécanismes de diffusion en 2 étapes, d'abord dans le plan du précipités, puis dans l'épaisseur, les cinétiques d'allongement et d'épaississement étant très différentes.

2. En réalité, ils finiront par épaisser très lentement si on leur laisse suffisamment de temps (plusieurs centaines d'heures).

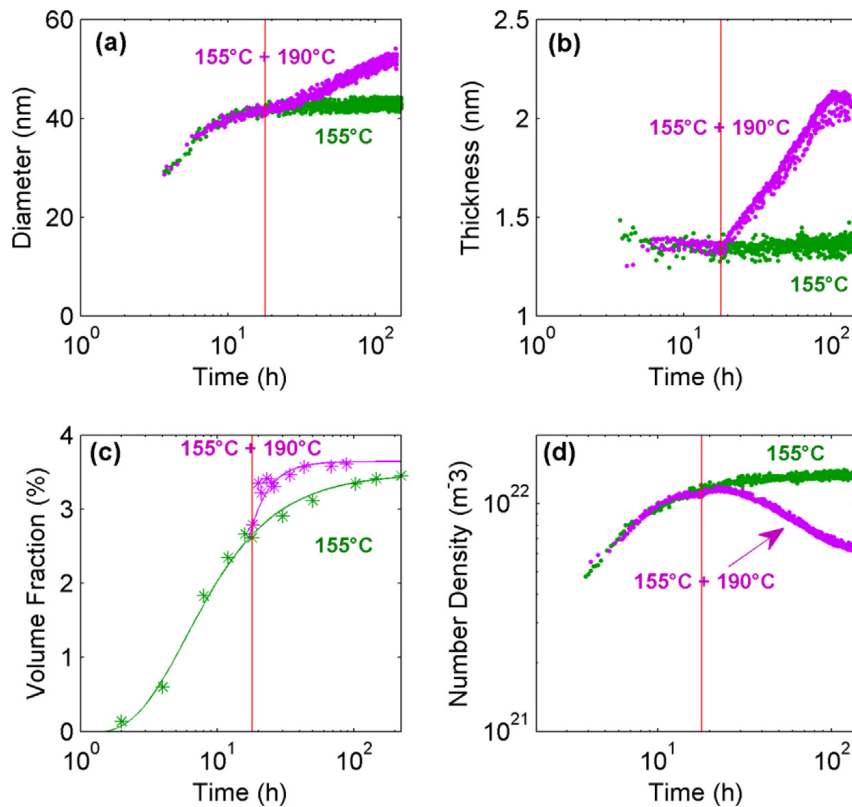


FIGURE 3.21 – Cinétique de précipitation d'un alliage AA2198 prédéformé à 2,5 %. Les courbes vertes montre le traitement à 155 °C, et la courbe rose le traitement à 155 °C pendant 18 h suivi d'un traitement à 190 °C. (a) Diamètre des précipités (nm) (b) Épaisseur des précipités (nm) (c) Fraction volumique des précipités (%) (d) Densité numérique des précipités (m^{-3}). D'après [47].

Grâce à ces expériences, on a donc une meilleure compréhension de ce qui gouverne la cinétique de germination et de croissance des précipités T_1 , notamment l'asymétrie des cinétiques d'allongement et d'épaississement qui conduisent à des épaisseurs constantes autour de 155 °C, et l'influence des dislocations sur les densités et les cinétiques de germination.

3.5 Rôle des éléments d'addition secondaires dans la compétition $T_1 - \theta'$

Dans le cadre d'une compréhension des choix de trajectoires de précipitation entre T_1 et θ' dans les alliages Al-Li-Cu, on a vu que l'injection de dislocations par pré-déformation allait favoriser les T_1 aux détriment des θ' . Il est alors tentant de conclure que l'effet des dislocations est simplement de fournir des sites de germination pour T_1 en l'absence desquels ce serait la germination homogène de θ' qui prendrait le dessus.

Toutefois, si l'on sait qu'il est nécessaire pour favoriser T_1 d'introduire des dislocations (cf. sections précédentes), on sait également que la phase T_1 Al_2Cu est très difficile à germer dans un alliage Al-Cu-Li sans ajout d'éléments d'additions secondaires tels que le Mg et l'Ag [49–51]. C'est pour cela que les alliages aéronautiques tels que le AA2050 et AA2198 étudiés dans les sections précédentes en contiennent quelques dixièmes de %.

C'est d'autant plus surprenant que ni le Mg ni l'Ag ne sont des espèces constituantes

de la phase T_1 , même s'ils ont tous les deux depuis été associés aux précipités T_1 , en particulier à l'interface avec la matrice [51–53].

La compétition $T_1 - \theta'$ se joue donc sur des mécanismes plus subtils que l'on tentera d'élucider en se servant des travaux de thèse de Eva Gumbmann (CIFRE Constellium, co-dirigée avec A. Deschamps) qui avait précisément pour objectif de comprendre le rôle de ces éléments d'addition (en l'occurrence Mg, Ag, Zn).

Pour cela, on a utilisé des échantillons d'alliages « modèles » dont la composition était basée sur celle de l'alliage AA2050. L'alliage « de base » est un alliage ternaire Al-0,9 wt%Li-3,5 wt%Cu sans autres éléments. Sur cette base, on a préparé toute une série d'alliages contenant toutes les combinaisons de Mg, Ag et Zn.

En plus de cette approche « discrète », la thèse de E. Gumbmann a également permis de développer une approche combinatoire en créant des couples de diffusion entre l'alliage ternaire de base et un alliage avec éléments d'additions secondaire, et en créant un gradient de concentration [54].

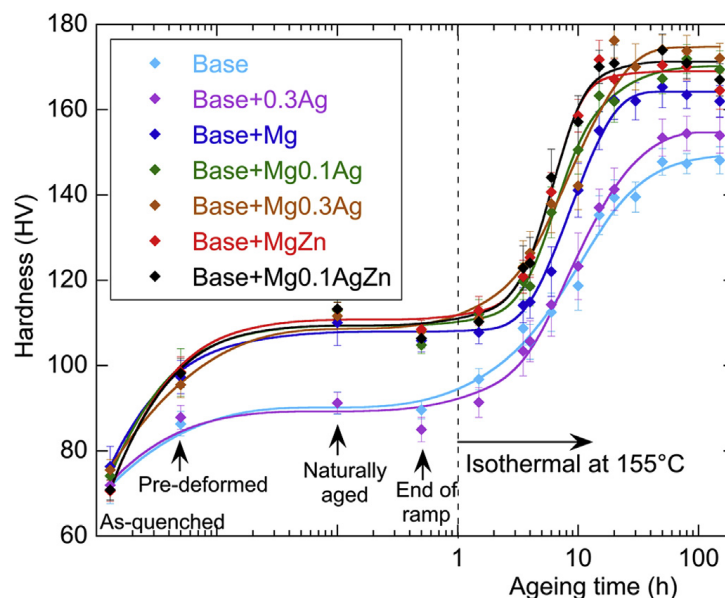


FIGURE 3.22 – Courbes de dureté au cours du vieillissement à 155 °C obtenues sur tous 7 alliages avec la même base ternaire Al-Li-Cu. D'après [55].

La figure 3.22 montre les courbes de duretés obtenus sur tous les alliages différents lors d'un traitement thermique « classique » à 155 °C. On distingue très clairement 2 familles de courbes : les alliages contenant du Mg et les alliages sans Mg. Cette figure peut être rapprochée de la figure 3.18 qui montrait les courbes de duretés du matériau de base de la soudure FSW comparée aux courbes de duretés obtenus sur des échantillons prélevés dans le noyau recristallisé (c'est-à-dire sans dislocations). Pour la figure 3.18, on avait pu conclure que l'absence de dislocations dans le noyau avait défavorisé la germination des T_1 et donc favorisé les θ' , ce qui conduisait à une cinétique plus lente (un retard à l'apparition du pic de dureté) et un pic légèrement plus bas.

La conclusion est la même ici : sans Mg on ne forme pas de T_1 et ce sont les θ' qui prennent le dessus, comme on peut le confirmer en microscopie électronique en transmission sur des alliages proches du pic de dureté. La figure 3.23a est un champ sombre obtenu dans l'alliage de base ternaire AlLiCu dans la direction d'observation $\langle 001 \rangle$, ce qui permet d'observer 2 des 3 variants d'orientation des précipités θ' . Cette direction d'observation montre beaucoup moins d'objets dans les alliages avec Mg (non montré

ici), en revanche, dans une direction $\langle 112 \rangle$ permettant d'observer 1 variant sur 4 de T_1 , on voit bien que ce sont eux qui dominent la microstructure.

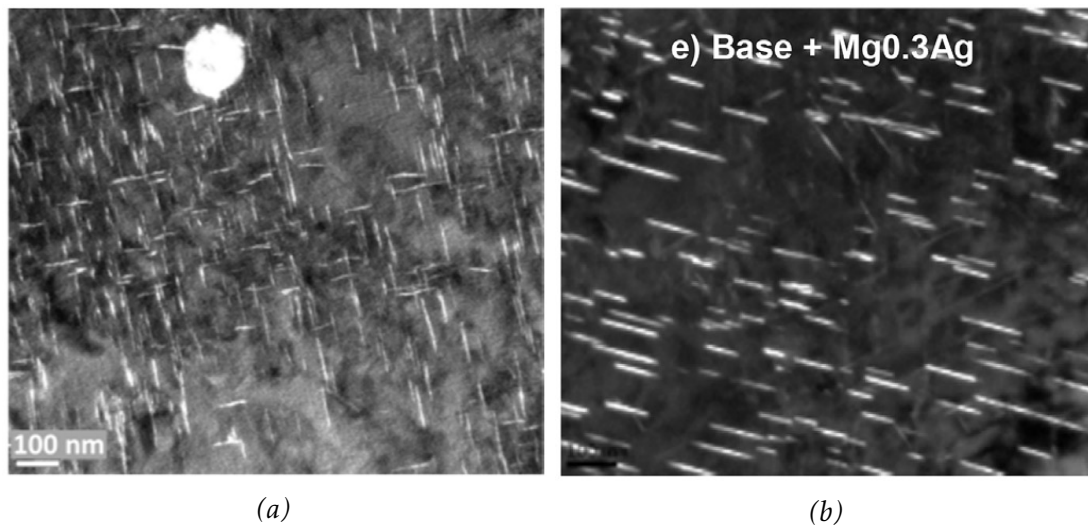


FIGURE 3.23 – (a) Alliage de base Al-Li-Cu sans Mg au pic de dureté. Champ sombre dans la direction $\langle 001 \rangle$ montrant des θ' . (b) Alliage Al-Li-Cu avec Mg (ici avec Mg et Ag) au pic de dureté. Champ sombre dans la direction $\langle 112 \rangle$ montrant la domination des T_1 . D'après [55].

Tout se passe comme si l'ajout de Mg avait le même effet que l'injection de dislocations. On peut alors tenter de comprendre pourquoi, en regardant des états intermédiaires dans des alliages avec et sans Mg. Les figures 3.24a et 3.24b montre images de STEM-HAADF obtenus dans la direction d'observation $\langle 001 \rangle$ après seulement 1 h de vieillissement à 155 °C sur des échantillons *sans Mg* et *avec Mg*, respectivement.

La figure 3.24a montre dans l'échantillon *sans Mg* des précipités θ' globalement alignés dans les directions $\langle 001 \rangle$. En plus de leur orientation globale, ces plaquettes semblent légèrement courbées. Elles sont en réalité associées aux dislocations dues à la pré-déformation et « suivent » les lignes de dislocations, ce qui leur donne cet aspect courbe.

On voit bien que le scénario simpliste qui impliquerait que seuls les T_1 germent de manière hétérogène sur les dislocations et que c'est l'absence ou la présence de dislocations qui contrôle le choix entre θ' et T_1 ne tient pas puisque les θ' sont également formés sur les dislocations.

Dans un échantillon *avec Mg*, une telle image de STEM-HAADF ne montre pas de θ' . En revanche, à plus fort grandissement, on peut observer que les dislocations sont décorées de « chapelets » que l'on voit sur la figure 3.24b. Ces structures dont on peut établir qu'elles respectent l'ordre et les relations d'orientation associés aux précipités S' Al_2CuMg du système Al-Cu-Mg sont en réalité observées dès la fin de la rampe de température (c'est-à-dire après 0 min à 155 °C). Ils ne montrent pas toujours un tel degré d'ordre local que sur la figure 3.24b mais ils semblent toujours s'allonger selon les lignes de dislocations.

Nous avons déjà observé ces « chapelets » dans un alliage AA2198 lors d'une étude en sonde atomique (APT) réalisée en collaboration avec l'université de Sydney [53]. Une partie d'un volume obtenu sur un échantillon « fin de rampe » est montrée sur la figure 3.25a. Sur cette représentation, seuls les atomes de Cu (orange) et de Mg (vert) sont représentés. Afin de mettre en évidence les hétérogénéités de composition, on a également représenté des surfaces d'isoconcentration (3,6 % Cu en orange, 1,6 % Mg

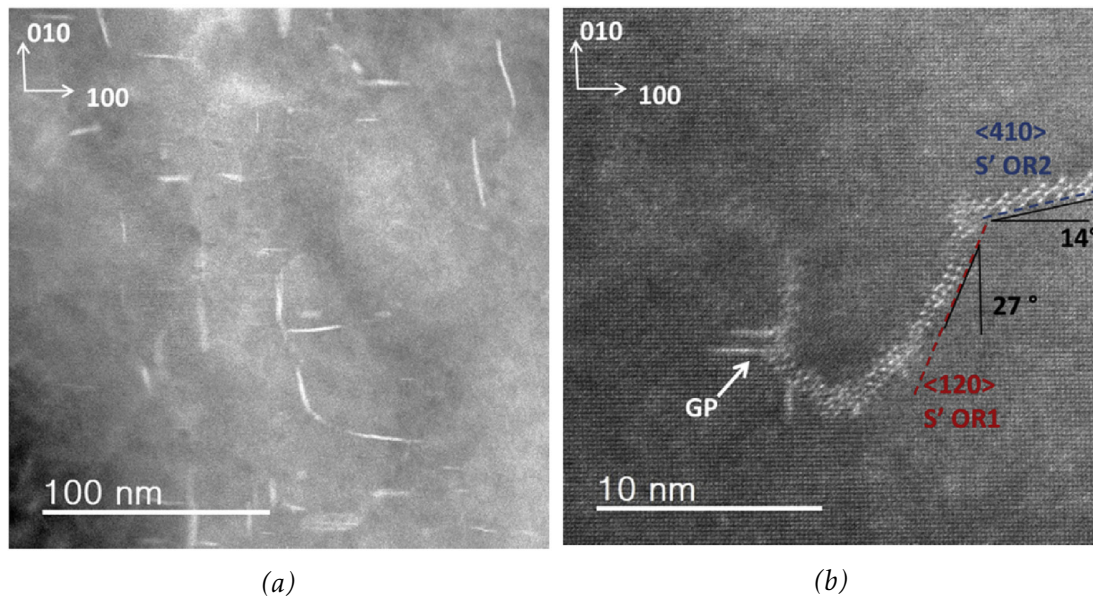


FIGURE 3.24 – Images STEM-HAADF obtenues dans la direction d'observation $\langle 001 \rangle$ après 1 h à 155 °C sur (a) un échantillon sans Mg et (b) avec Mg. Les échelles sont différentes. D'après [56].

en vert). On observe également des structures courbes dont on peut cette fois affirmer qu'elles sont enrichies en Cu et Mg.

L'association des observations HAADF (figures 3.24a et 3.24b) et APT (figure 3.25a) nous montre que, dans les échantillons *avec Mg*, dès les premiers instants, les dislocations se « décoorent » de Cu et Mg qui forment un ordre local tendant vers la structure S' Al_2CuMg et/ou ce que la littérature appelle zones GPB (Guinier – Preston – Bagaryatsky) [57]. Après 1 h à 155 °C, on observe à la fois en microscopie électronique [56] et en sonde atomique (figure 3.25b) que ces objets sont retrouvés en association avec les petits T_1 qui apparaissent, et on peut donc en conclure qu'ils offrent des sites de germination favorable à la formation de la structure hexagonale de T_1 .

Au final, essayant de comprendre le rôle d'éléments d'additions secondaires comme le Mg sur la germination de T_1 et sur la compétition $T_1 - \theta'$ on a pu également comprendre le rôle des dislocations, auxquelles on prêtait un fonctionnement plus simpliste : sites de germination préférentielles de T_1 et pas de θ' , elles favorisaient donc T_1 lorsqu'elles étaient présentes.

On comprend à présent que ce sont plutôt les θ' qui sont favorisés par les dislocations puisqu'ils s'y forment massivement dans l'alliage ternaire Al-Cu-Li sans Mg. Ils semblent cependant avoir une cinétique de croissance plus lente que les T_1 (cf. figure 3.22). Dans les alliages au Mg, les « chapelets » riches en Cu et Mg se formant aux dislocations ne semblent pas favoriser la germination de θ' , mais en revanche favoriser celle de T_1 . Comme ceux-ci croissent alors plus vite que les θ' , ce sont eux qui sortent vainqueur du duel pour les solutés en sursaturation et dominant la microstructure.

La précipitation compétitive des T_1 et des θ' est donc arbitrée par un mécanisme complexe impliquant la germination des deux phases de manière hétérogène aux dislocations, mais via la présence (ou l'absence) d'enrichissement intermédiaires aux dislocations en Cu et Mg qui permettent de favoriser (ou non) les T_1 au détriment des θ' .

Le Mg étant très minoritaire par rapport au Cu, on peut se demander s'il y a une

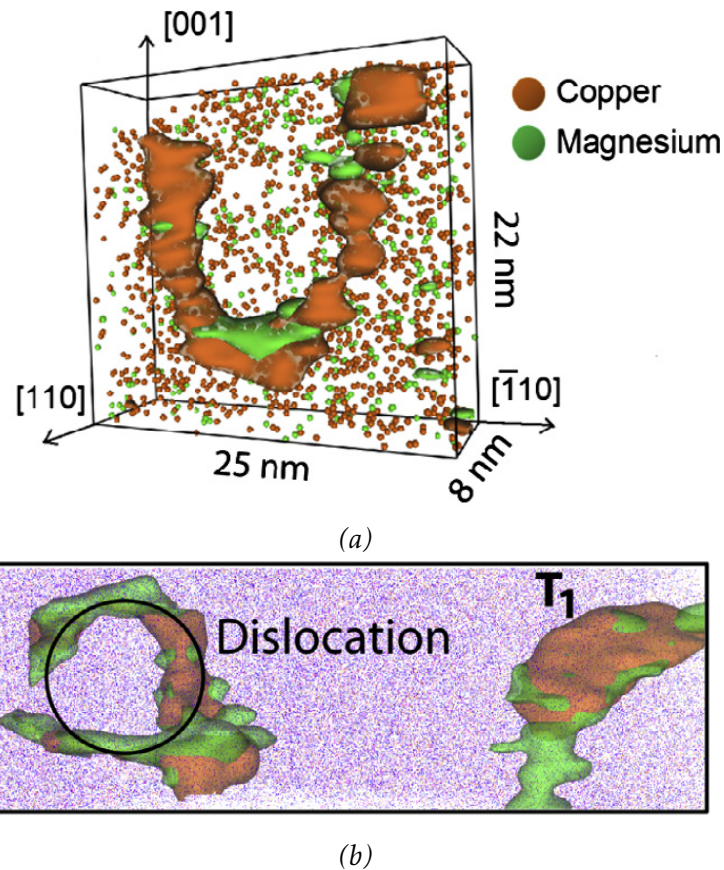


FIGURE 3.25 – Sous-volumes d’une analyse de sonde atomique tomographique obtenu sur un alliage AA2198 (a) dans un état « fin de rampe » (0 min à 155 °C (b) 1 h à 155 °C. Seuls les atomes de Cu (orange) et Mg (vert) sont représentés, ainsi que des surfaces d’isoconcentration (3,6 % Cu en orange, 1,6 % Mg en vert). Elles dessinent un enrichissement en Cu et Mg le long de lignes de dislocation. La figure (b) montre l’association entre un petit T_1 et une dislocation décorée. D’après [53].

quantité « seuil » de Mg en dessous de laquelle les θ' reprendrait la domination de la microstructure. Pour vérifier cela, on va se servir de l’approche combinatoire grâce à laquelle on a créé un couple de diffusion en joignant (par soudage par friction linéaire [54]) un échantillon ternaire Al-Li-Cu sans Mg et le même ternaire avec 0,35 wt% de Mg. Par une combinaison de diffusion et de laminage, on obtient un gradient de 10 mm entre les 2 compositions.

On peut alors appliquer le traitement thermique de précipitation à 155 °C *in situ* dans le SAXS à ce couple de diffusion, ce qui permet de mesurer les cinétiques de précipitation pour toutes les compositions intermédiaires entre 0 wt% de Mg et 0,35 wt% de Mg. Les fractions (relatives) de précipités obtenues en SAXS sont montrées sur la figure 3.26, chaque couleur représentant une composition allant du ternaire Al-Cu-Li (rouge foncé) au maximum de Mg (bleu foncé).

A l’image des courbes de duretés des figures 3.18 et 3.22, qui montraient 2 groupes de cinétiques : lentes pour les échantillons sans dislocation (noyau soudé FSW) ou pour les échantillons sans Mg et rapides pour les échantillons prédéformés (matériau de base FSW) et avec Mg, les cinétiques de la figure 3.26 se séparent en 2 groupes. La cinétique semble brutalement accélérer lorsque la composition en Mg dépasse les 0,1 %, ce que l’on peut donc considérer comme la limite pour laquelle on va saturer les dislocations de « chapelets » de Cu et Mg favorisant les T_1 au détriment des θ' .

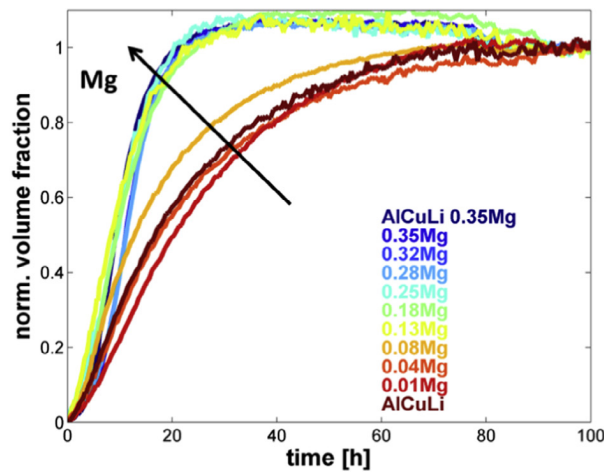


FIGURE 3.26 – Cinétique de précipitation à 155 °C le long du gradient de concentration du couple de diffusion entre Au-Cu-Li et Al-Cu-Li-Mg. Chaque couleur correspond à un point différent et donc à une composition en Mg différente. D'après [54].

3.6 Récapitulatif sur la précipitation compétitive $T_1 - \theta'$

L'objectif de ce chapitre était de questionner la notion de « séquence de précipitation » dont sont friands les textbooks et la littérature au sujet des alliages d'aluminium et de lui substituer la notion de « trajectoire de précipitation » qui n'implique pas une séquence figée dont chaque étape doit être franchie. On a pris l'exemple des alliages d'aluminium aéronautiques à base Al-Li-Cu pour lesquels, dans les gammes de traitement thermo-mécaniques usuelles, on a compétition entre les phases θ' Al_2Cu et T_1 Al_2CuLi , cette dernière étant à privilégier au niveau des propriétés mécaniques (et de la cinétique de durcissement).

Grâce à une combinaison de techniques expérimentales de caractérisation centrée autour du SAXS qui nous permet — et cet aspect est crucial — de mesurer les cinétiques de précipitation, nous avons pu étudier en détails les paramètres permettant de contrôler la bifurcation de trajectoire entre les θ' et les T_1 . On montre que ces objets ont des cinétiques de germination et de croissance non usuelles, liées notamment à leur anisotropie, et qu'ils sont en compétition non seulement sur les solutés (puisqu'ils contiennent du Cu tous les deux) mais également sur les dislocations en tant que sites de germination.

Si la cinétique de croissance semble favorable aux T_1 , les θ' semblent avoir une cinétique de germination plus rapide ce qui leur permet de prendre rapidement le dessus en l'absence de Mg. C'est donc en ajoutant un élément extrinsèque (le Mg) qui va occuper les dislocations et défavoriser les θ' que l'on sera en mesure de permettre au T_1 de germer, et donc de dominer la microstructure.

En un sens, l'effet du Mg peut être considéré comme « catalytique » vis-à-vis des T_1 puisqu'il va favoriser *indirectement* les T_1 . J'avais d'ailleurs déjà eu l'occasion de proposer un effet « catalytique » du Mg lors d'une étude antérieure à mon arrivée au SIMaP [51], sans aucun indice à l'époque sur les mécanismes exacts mis en œuvre.

Si cette étude ne prétend pas décrire tous les innombrables mécanismes en jeu dans les choix de trajectoires de précipitation, elle a permis de mettre au jour la richesse des mécanismes mis en jeu. Clairement, une lecture purement thermodynamique du problème (la « stabilité des phases ») n'apporte aucune réponse. Ici, seule la cinétique gouverne. La cinétique de croissance, dont l'anisotropie et les échelles d'espace associés

donnent des comportements inattendus avec une grille de lecture thermodynamique (cf. l'incrément de fraction volumique de T_1 lorsque l'on augmente la température). Mais surtout ici la cinétique de germination, dont il convient de contrôler les sites (dislocation) et leur environnement (enrichissement en éléments d'additions secondaires) afin de maîtriser les espèces se formant.

SAXS – APT : dialogue entre espace réciproque et espace direct

On a vu au chapitre 2 que la diffusion aux petits angles (SAS), en tant que méthode globale dans l'espace réciproque, nécessitait un modèle d'interprétation. La relation microstructure – signal SAS n'est pas unique et il convient d'injecter un modèle paramétrique que l'on pourra ajuster au signal. Ceci nécessite donc une connaissance préalable des objets que l'on cherche à analyser. Le chapitre 3 a bien montré que, si l'on peut utiliser le SAXS comme instrument central de caractérisation de la microstructure de précipitation, il est indispensable de lui associer d'autres méthodes, « indirectes » et « globales » (DSC, caractérisations mécaniques...) ou « directes » et « locales » (TEM, APT).

La construction du modèle d'interprétation ne peut s'affranchir de l'utilisation d'informations ponctuelles venues des méthodes locales directes que sont le TEM et l'APT. Le TEM va fournir la morphologie, la structure, la distribution des précipités, tandis que l'APT va, de manière cruciale, fournir les informations chimiques indispensables à calibrer les modèles.

Le présent chapitre va poser les bases du formalisme qui m'a permis de progresser dans le lien entre SAS et APT, afin que les apports puissent se faire dans les deux sens, et que ces deux techniques uniques de caractérisation puissent progresser ensemble. Comme exemple de ces interactions fructueuses, on appliquera la méthodologie d'interprétation du SAS directement aux volumes APT, puis l'on utilisera une méthode corrélative permettant d'évaluer pour la première fois la résolutions spatiale « utile » de la sonde atomique.

4.1 Rappel des équations de base

On rappelle tout d'abord ici les équations (2.3) et (2.7) page 6 qui donnent le lien entre l'intensité en fonction de q , donc *dans l'espace réciproque*, avec la distribution des éléments diffusants *dans l'espace réel* (mesurée par sa fonction de corrélation $\gamma(r)$).

$$\begin{aligned}
I(q) &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \\
&= \overline{\eta^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr
\end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\begin{aligned}
\text{avec } \gamma(r) &= \overline{\eta^2} \gamma_0(r) \\
\text{et } \gamma_0(0) &= 1
\end{aligned}$$

On va revenir sur les notions de fonctions de corrélation, mais l'équation (4.1) fait également ressortir l'importance du facteur $\overline{\eta^2}$, la fluctuation carrée moyenne, en tant que facteur de « mise à l'échelle ». La fluctuation carrée moyenne $\overline{\eta^2}$ a une définition tout à fait générale et indépendante des objets diffusants. On rappelle (équation (2.11) page 7) qu'elle est analogue à ce qu'on appelle communément *l'intensité intégrée* obtenue par intégration de l'intensité expérimentale :

$$\overline{\eta^2} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I q^2 dq \tag{4.2}$$

On peut préciser sa valeur dans le cadre d'un modèle à 2 phases : des précipités dans une matrice. Dans la suite, on considèrera le cas du SAXS (par souci de clarté, sans préjudice de généralité) où les éléments diffusants les photons X sont les électrons portés par les atomes de l'échantillon et la densité pertinente est la densité électronique.

Si les densités électronique des précipités et de la matrice sont ρ_p et ρ_m , respectivement, on a alors un contraste électronique $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ et la fluctuation carrée moyenne se calcule trivialement :

$$\overline{\eta^2} = \Delta\rho^2 f_v(1 - f_v) \tag{4.3}$$

On voit donc que le pré-facteur $\overline{\eta^2}$ de l'équation (4.1) est le produit d'un terme de fraction volumique $f_v(1 - f_v)$ et d'un terme de contraste. L'intégrale de l'équation (4.1) ne dépend, quant à elle, que de l'arrangement géométrique (forme, distribution...) des objets diffusants.

Autrement dit, on ne peut extraire la fraction volumique des objets que si on connaît leur contraste. Ce contraste électronique est nécessairement fonction des compositions des précipités et de la matrice. C'est là qu'intervient la sonde atomique qui est la seule technique analytique capable de mesurer la composition d'objets nanométriques.

La plupart du temps, le lien entre SAXS et APT se limite à cela : l'APT fournit les compositions des phases en présence pour alimenter les modèles de diffusion. Ces dernières années, j'ai beaucoup travaillé à aller au delà, et faire converser de façon plus étroite ces deux techniques afin d'obtenir un dialogue qui permette d'enrichir les informations obtenues de chaque côté et qui fasse progresser chacune des techniques indépendamment.

La raison pour laquelle j'ai toujours été persuadé que c'était pertinent est que ces deux techniques *parlent le même langage*, comme on va s'efforcer de le montrer dans les lignes qui suivent.

4.1.1 La notion de contraste en SAXS

Le contraste est fonction des densités électronique des 2 phases qui s'exprime en fonction de leur composition :

$$\begin{aligned}\rho_p &= \frac{1}{\Omega_p} \sum_{i=0}^{\text{éléments}} f_i C_{p,i} \\ \rho_m &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=0}^{\text{éléments}} f_i C_{m,i}\end{aligned}\quad (4.4)$$

où f_i est le facteur de diffusion¹ de l'élément i , $C_{p,i}$ et $C_{m,i}$ sont les compositions en élément i des précipités et de la matrice, respectivement, et Ω_p et Ω sont les volumes atomiques des précipités et de la matrice, respectivement.

On peut introduire le facteur α comme étant le rapport des volumes atomique matrice/précipités :

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_p} \quad (4.5)$$

α est nécessairement relativement proche de 1 dans les cas qui nous intéressent (précipités durcissants) car ces précipités sont le plus souvent cohérents ou semi-cohérents avec la matrice.

On peut alors écrire le contraste $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho = \rho_p - \rho_m = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=0}^{\text{éléments}} f_i (\alpha C_{p,i} - C_{m,i}) \quad (4.6)$$

On peut réorganiser cette expression en choisissant (arbitrairement) un élément « de référence ». Dans des alliages dilués, on choisit naturellement le solvant (par exemple l'aluminium dans les alliages étudiés dans les chapitres précédents). Si l'on a attribué l'indice $i = 0$ à cet élément de référence, on peut alors noter que :

$$C_{p,0} = 1 - \sum_{i=1}^{\text{solutés}} C_{p,i} \quad (4.7)$$

où, cette fois, l'indice i commence à 1, et l'on précise par souci de clarté que la somme court sur les solutés². On a évidemment la même relation pour $C_{m,0}$. Le contraste est donc finalement :

$$\begin{aligned}\Delta\rho &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\text{solutés}} (f_i - f_0) (\alpha C_{p,i} - C_{m,i}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\text{solutés}} \Delta f_i \Delta C_i\end{aligned}\quad (4.8)$$

On voit que le contraste peut s'entendre comme la somme pour chaque soluté du produit d'un contraste Δf_i de facteur de diffusion avec l'élément de référence et d'un

1. Dans le cas du SAXS, loin des seuils d'absorption, f_i est proche du numéro atomique, le nombre d'électrons portés par l'atome. Proche d'un seuil d'absorption, sa valeur n'est plus réelle, mais complexe.

2. En réalité sur tous les éléments autre que l'élément référence $i = 0$.

contraste ΔC_i de composition entre les précipités et la matrice.

4.1.2 Calcul de la fraction volumique

Ce mémoire est l'occasion d'aborder un aspect souvent occulté de l'interprétation du SAXS dans le cadre de la précipitation et qui tient à l'hypothèse usuelle d'un contraste *constant* en cours de réaction.

L'hypothèse sous-jacente consiste à considérer la composition des précipités comme constante, à l'image de la théorie « classique » de la germination-croissance, qui suppose la formation de germes ayant la composition finale de la phase. Cette hypothèse est déjà en soi discutable et n'est clairement pas toujours vérifiée. En pratique, et à défaut de mieux, on l'utilisera tout de même le plus souvent.

Toutefois, l'équation (4.8) montre clairement que l'évolution de la composition de la matrice joue également. Or, il est clair que celle-ci varie au fur et à mesure de la formation des précipités, ceux-ci consommant les solutés de la matrice. Si, dans le cas d'alliage dilués formant des précipités très riches en solutés, il peut arriver que C_m soit négligeable devant C_p , ce n'est pas le cas général.

Or, l'obtention de la fraction volumique en SAXS revient à calculer f_v à partir de $\overline{\eta^2}$ (équation (4.3)) et nécessite donc bien *à la fois* les $C_{p,i}$ et les $C_{m,i}$. J'introduis ici une « astuce » que je n'ai pas vu utilisée ailleurs et qui permet de s'en affranchir. Pour l'introduire, je me place dans le cas d'un alliage binaire (un seul soluté) pour lequel $\alpha = 1$.

Calculer la fraction volumique revient alors à résoudre l'équation (4.3), soit la solution « classique » suivante pour f_v (2 solutions symétriques pour f_v et $(1 - f_v)$) :

$$f_v = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\overline{\eta^2}}{\Delta\rho^2}}}{2} \quad (4.9)$$

$$f_v \approx \frac{\overline{\eta^2}}{\Delta\rho^2} \quad \text{si } f_v \ll 1$$

Le carré du contraste vaut :

$$\Delta\rho^2 = \left(\frac{\Delta f}{\Omega}\right)^2 (C_p - C_m)^2 \quad (4.10)$$

et un bilan de masse nous donne les valeurs suivantes pour f_v et $1 - f_v$:

$$f_v = \frac{C - C_m}{C_p - C_m} \quad (1 - f_v) = \frac{C_p - C}{C_p - C_m} \quad (4.11)$$

avec C étant la composition *globale* de l'alliage cette fois-ci.

Pour se débarrasser de C_m qui est variable, on peut combiner les équations (4.10) et (4.11) pour écrire :

$$\Delta\rho^2 = \left(\frac{\Delta f}{\Omega}\right)^2 \frac{(C_p - C)^2}{(1 - f_v)^2} \quad (4.12)$$

On le réinjecte dans l'équation (4.3) :

$$\begin{aligned}\overline{\eta^2} &= \left(\frac{\Delta f}{\Omega}\right)^2 \frac{(C_p - C)^2}{(1 - f_v)^2} f_v (1 - f_v) \\ &= \left(\frac{\Delta f}{\Omega}\right)^2 (C_p - C)^2 \frac{f_v}{1 - f_v}\end{aligned}$$

ou

$$\overline{\eta^2} = \Delta\rho^{*2} \frac{f_v}{1 - f_v} \quad (4.13)$$

avec

$$\Delta\rho^* = \frac{\Delta f}{\Omega} (C_p - C) \quad (4.14)$$

On voit que l'on a remplacé l'équation (4.3) par l'équation (4.13), où le contraste $\Delta\rho$ qui dépend de la composition de matrice C_m variable au cours du temps a été remplacé par un contraste alternatif $\Delta\rho^*$ qui ne dépend que de la composition des précipités et de la composition globale.

La résolution de l'équation (4.13) pour la fraction volumique donne la relation suivante entre la fraction volumique et l'intensité intégrée (à comparer avec l'équation (4.9)) :

$$\begin{aligned}f_v &= \frac{\overline{\eta^2}}{\overline{\eta^2} + \Delta\rho^{*2}} \\ f_v &\approx \frac{\overline{\eta^2}}{\Delta\rho^{*2}} \quad \text{si } f_v \ll 1\end{aligned} \quad (4.15)$$

Cette solution se généralise trivialement pour les alliages multiconstitués. Elle est *exacte* lorsque $\alpha = 1$. Si α est différent de 1, l'équation (4.14) devient :

$$\Delta\rho^* = \frac{\Delta f}{\Omega} (\alpha C_p - C) \quad (4.16)$$

et l'expression de la fraction volumique de l'équation (4.15) devient une approximation. Il est important de noter que l'on peut vérifier facilement sur des cas simulés que c'est une bien meilleure approximation que d'utiliser la solution « classique » (équation (4.9)) avec des valeurs de C_m constantes. Ceci est d'autant plus vrai que, comme on l'a déjà évoqué, le « misfit » α est nécessairement proche de 1 dans les systèmes à précipitation durcissante.

4.1.3 Fluctuation carrée moyenne : généralisation

On a vu à l'équation (4.3) une expression de la fluctuation carrée moyenne $\overline{\eta^2}$ dans le cadre d'un modèle à 2 phases (des précipités de composition uniforme et une matrice de composition uniforme). Si ce modèle à 2 phases est souvent ce qu'on utilise, à défaut de mieux, il est certain qu'il présente de nombreuses limitations. On peut penser à des précipités non-uniformes, de composition différentes suivant leur taille, ou avec une interface très diffuse. On peut aussi penser aux tout premiers stades de décomposition de la solution solide, où on aura plutôt des fluctuations de concentration dont la description se rapprochera plus de ce qui est utilisé dans le formalisme de la décomposition spinodale. Dans tous ces cas, il n'est pas possible de définir une densité

électronique ρ_p (ou une composition C_p) pour les précipités et une densité électronique ρ_m (ou une composition C_m) pour la matrice, les notions mêmes de précipités et de matrice étant discutables.

L'équation (4.1) est cependant tout à fait générale et s'applique quel que soit le cas. De même, la notion de fluctuation carrée moyenne, liée à l'intensité intégrée (espace réciproque) et à l'amplitude de la fonction de corrélation (espace directe) est toujours pertinente. La généralisation de l'équation (4.3) dans le cas d'un alliage binaire s'écrit (en négligeant les effets de déformation du réseau) :

$$\begin{aligned}\overline{\eta^2} &= \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle = \frac{\Delta f^2}{\Omega^2} \langle (C(\vec{r}) - C)^2 \rangle \\ &= \frac{\Delta f^2}{\Omega^2} \overline{\Delta C^2}\end{aligned}\quad (4.17)$$

qui introduit $\overline{\Delta C^2}$, la fluctuation carrée moyenne de composition. Puisque C est la composition moyenne et $C(\vec{r})$ la composition locale, la moyenne de la fluctuation de $(C(\vec{r}) - C)$ est nécessairement nulle. Sa moyenne carrée en revanche ne l'est pas, et c'est ce qui donne lieu au signal SAXS.

On a ici factorisé les termes dépendants de la techniques utilisés Δf et la constante Ω pour obtenir un paramètre objectif, quantitatif et indépendant de la technique du degré d'inhomogénéité de composition de la solution solide. Son interprétation dépend du problème.

La généralisation à un alliage multiconstitué s'écrit :

$$\begin{aligned}\overline{\eta^2} &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{\text{éléments}} |f_i - f_j|^2 \langle (C_i(\vec{r}) - C_i)(C_j(\vec{r}) - C_j) \rangle \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{\text{éléments}} |f_i - f_j|^2 \overline{\Delta C_i \Delta C_j}\end{aligned}$$

où la somme est une double somme sur i et j parcourant tous les éléments. Si l'on procède comme précédemment et que l'on choisit l'élément 0 comme référence (e.g. le solvant) et que l'on distribue les carrés et les doubles-produits³ :

$$\begin{aligned}\overline{\eta^2} &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_i^{\text{solutés}} |f_0 - f_i|^2 \overline{\Delta C_i^2} \\ &\quad + \frac{2}{\Omega^2} \sum_{\substack{i>0 \\ j>i}}^{\text{solutés}} (f_0 - f_i)(f_0 - f_j)^* \overline{\Delta C_i \Delta C_j}\end{aligned}\quad (4.18)$$

L'équation montre les interactions existant entre les éléments, et leur nature dépendante de la techniques, car dépendante des facteurs de diffusion. En effet, on voit bien ici que si 2 éléments font partie d'un même précipité, mais dont l'un a un facteur de diffusion plus élevé que la matrice et l'autre moins élevé, le double produit va alors être négatif et peut compenser les termes carrés, jusqu'à les annuler. C'est pourquoi, certains systèmes

3. Les f_i étant complexes dans le cas général, cela explique les signes modules et conjugué.

ne sont pas adaptés au SAXS car leur signal est trop faible. C'est notamment le cas des alliages d'aluminium de la série 6xxx (Al-Mg-Si) qui forment des précipités riches en Mg et Si. Non seulement, les f (i.e. le nombre d'électrons Z) du Mg et du Si sont très proches de celui de l'aluminium, mais en plus l'un est supérieur, l'autre inférieur. Lorsque les 2 sont présents en même proportion dans les précipités, la fluctuation carrée moyenne donnée par l'équation (4.18) peut s'annuler purement et simplement. En SANS (neutrons), l'origine du contraste étant l'interaction nucléaires, les f ont alors des valeurs différentes, et il peut être avantageux de changer de technique (SANS et SAXS ont par ailleurs chacun des limitations propres à prendre en compte).

4.1.4 Fonctions de corrélation de paires

L'équation de base (4.1), rappelée en ce début de chapitre, donne le lien entre l'espace réciproque et l'espace direct. Elle donne l'équivalence de l'intensité $I(q)$ (espace réciproque) et de la fonction de corrélation $\gamma(r)$ (espace direct). Elle sépare également $\gamma(r)$ en une fonction de corrélation *réduite* $\gamma_0(r)$ qui porte l'information « géométrique » et une fluctuation carrée moyenne qui porte « l'amplitude ». Cette dernière a fait l'objet des sections précédentes.

La fonction de corrélation réduite $\gamma_0(r)$ est liée à la distribution spatiale des électrons (dans le cas du SAXS). Dans le cadre de l'étude de solides cristallins, on peut considérer la densité atomique comme constante. Dans le cas d'un alliage binaire, la distribution des électrons peut s'exprimer uniquement en fonction de la distribution d'un seul élément, la composition locale en l'un des éléments étant le complémentaire de l'autre.

Dans un alliage multiconstitué, la situation est différente et la distribution des électrons ne peut pas s'expliquer uniquement par la distribution des éléments indépendamment, il faut également connaître les interactions entre les éléments. Dans ces conditions, $\gamma_0(r)$ n'est pas très informatif dans le cas général. Il convient dans ce cas de décomposer la fonction de corrélation en fonctions de corrélation *de paires* ou *partielles*. L'intensité SAXS pourra alors s'écrire, dans le cas le plus général :

$$I(q) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_i^{\text{solutés}} |f_0 - f_i|^2 \int_V \gamma_{i-i}(r) 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr + \frac{2}{\Omega^2} \sum_{\substack{\text{solutés} \\ i>0 \\ j>i}} (f_0 - f_i)(f_0 - f_j)^* \int_V \gamma_{i-j}(r) 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (4.19)$$

dans laquelle apparaissent les fonctions $\gamma_{i-j}(r)$ qui sont les fonctions de corrélation de paires entre i et j . De la même manière que la fonction globale, on peut écrire ces fonctions en séparant leur amplitude de leur « forme » :

$$\gamma_{i-j}(r) = \overline{\Delta C_i \Delta C_j} \gamma_0(r) \quad \text{avec } \gamma_0(0) = 1 \quad (4.20)$$

et en particulier pour $i = j$:

$$\gamma_{i-i}(r) = \overline{\Delta C_i^2} \gamma_0(r) \quad \text{avec } \gamma_0(0) = 1 \quad (4.21)$$

Dans le cas d'un modèle à « 2 phases » précipités – matrice, ou plus généralement dans le cas où l'on n'a qu'un seul type d'objets ou de fluctuations, alors on se trouve dans ce qu'on appelle un système « pseudo-binaire », et toutes les fonctions de corrélations

partielles sont proportionnelles et ne diffèrent que par leur amplitude (les $\overline{\Delta C_i \Delta C_j}$ et $\overline{\Delta C_i^2}$). On peut alors factoriser $\gamma_0(r)$ et l'on se retrouve à nouveau avec un produit de 2 termes, une amplitude (chimie, distribution) et une fonction de la géométrie (forme, distribution).

En dehors du modèle pseudo-binaire, la situation se complique de manière très importante. On ne possède que 2 équations (une forme, une amplitude) pour un nombre d'inconnues croissant très vite avec le nombre d'éléments. C'est là un désavantage certain du SAXS (et des méthodes de diffraction en général) : agissant dans l'espace réciproque, on n'a qu'une information globale sur la distribution de tout ce qu'il y a dans l'échantillon. Séparer les contributions n'est pas possible dans le cas général. S'il est en principe possible d'obtenir les fonctions de corrélation globales d'une expérience SAXS, les fonctions de corrélation partielles ne sont pas accessibles simplement (bien que l'on puisse avoir certaines informations en utilisant le contraste « anomal » cf. e.g. [58]).

4.2 Espace direct : APT

4.2.1 Fonctions de corrélation en APT

Si l'une des faiblesses du SAXS est le fait qu'il ne donne qu'une contribution globale et n'ait pas accès aux interactions partielles (i.e. entre éléments), c'est précisément l'un des nombreux avantages de la sonde atomique tomographique (APT). Si l'on ne détaillera pas ici les principes de fonctionnement de l'instrument (le lecteur intéressé pourra avantageusement se référer aux récents « textbooks » produits par la communauté [59–62]), on peut le résumer en disant qu'il s'agit de soumettre un échantillon taillé sous la forme d'une pointe ultra-fine (environ 100 nm) à un champ électrique suffisamment intense pour ioniser les atomes de sa surface. Ceux-ci sont alors accélérés jusqu'au détecteur. Le temps de vol des ions jusqu'au détecteur donne leur masse (par spectrométrie de masse à temps de vol), et leur position sur le détecteur 2D associée à la séquence d'évaporation permet de remonter à leur position dans l'échantillon de départ grâce à un protocole de reconstruction tomographique.

Le résultat d'une expérience d'APT est donc un petit volume d'environ 100 nm par 100 nm par 100 nm dans lequel chaque atome est identifié et positionné. Le rendement de détection est d'environ 50 % selon les instruments, et la résolution spatiale, bien qu'elle soit annoncée par le constructeur dans la gamme du pm sur la base de cas idéaux sans intérêt pratique, est plus réalistement de l'ordre du nanomètre [63, 64] (cf. chapitre suivant), ce qui en fait la seule technique analytique résolue en 3D avec une telle précision.

Bien que le volume soit petit, il peut contenir des dizaines de millions d'atomes, ce qui représente une quantité d'information potentiellement énorme. Si dans certains cas, l'interprétation des données est relativement simple et consiste à mesurer des compositions locales (dans des boîtes, ou à travers des profils), de nombreuses méthodes de « data mining » ont vu le jour pour tenter d'extraire les informations d'un volume 3D où l'œil ne permet pas de distinguer les objets d'intérêt.

Dans de tels cas, 2 catégories de méthodes se distinguent. D'une part, les méthodes de « cluster identification » (ou détection d'amas) dont l'objectif est de pouvoir étiqueter les atomes un par un comme faisant partie ou pas de « clusters » sur des critères de concentration ou de composition [65]. De telles méthodes se heurtent, lors des

tout premiers stades, à l'aspect stochastique des données. Un amas d'une dizaine d'atomes est-il un « vrai » cluster, ou simplement une fluctuation statistique vouée à se dissoudre, ou encore un rassemblement aléatoire créé par la résolution spatiale finie? Cette question même a-t-elle un sens? Dans la communauté de la sonde atomique, c'est dans cette direction que se dirige la majorité des efforts méthodologiques, sans doute guidés par une volonté de vouloir « montrer » les objets.

La deuxième catégories de méthodologies consiste à caractériser le volume de manière statistique et globale sans chercher à trancher si un atome en particulier fait partie d'une fluctuation statistique ou d'un vrai cluster. On cherche par exemple à répondre à des questions simples du type « la répartition des solutés est-elle aléatoire? » grâce à des test statistiques [66, 67]. Moins « spectaculaires », ces méthodes ne sont pas toujours les plus employées.

Plus récemment ont été introduites des notions qui relèvent de cette catégories de méthodologies et que la communauté de l'APT appelle globalement des « radial distribution function » (RDF) [68–70].

La manière de calculer la RDF entre l'élément i et l'élément j (i pouvant être égal à j) est schématisée sur la figure 4.1. Elle consiste à compter le nombre $n_{i-j}(r)$ d'atomes de j situées à une distance r (ou plutôt entre r et $r + \Delta r$ d'un atome de i . Ce nombre « brut » n'est pas très informatif tel quel. Il convient de le normaliser par le nombre attendu dans le cas d'une distribution aléatoire. Il y a plusieurs façon d'y parvenir, je donne ici la façon la plus classique qui consiste à calculer la composition moyenne $C_{i-j}(r)$ en j dans les coquilles de rayon r autour des atomes de i et de la normaliser par la composition globale en j C_j . Soit la définition de la RDF $g_{i-j}(r)$:

$$g_{i-j}(r) = \frac{C_{i-j}(r)}{C_j} \quad (4.22)$$

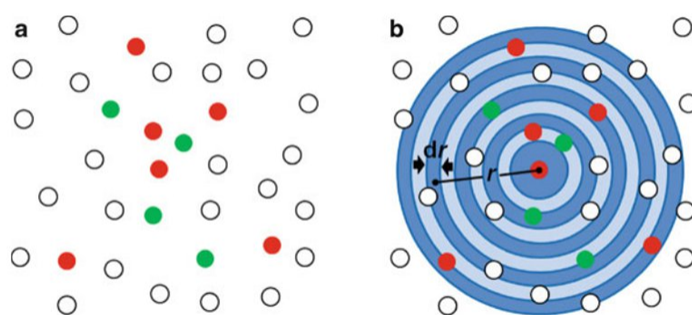


FIGURE 4.1 – Schéma de principe des « radial distribution function » (RDF). (a) Les distributions des atomes rouges, verts et blancs sont elles corrélées. (b) On observe autour de chaque atome e.g. rouge la distribution des autres couleurs d'atomes dans une coquille de rayons r et d'épaisseur dr , et on l'a compare avec ce qu'on pourrait attendre en moyenne. D'après [59, p.281]

Définie ainsi, la RDF $g_{i-j}(r)$ tend vers 1 au grande distance, et s'écarte de 1 si la distribution n'est pas aléatoire. Très sensible, cette technique permet à la fois de répondre à la question « les solutés sont-ils répartis aléatoirement? » mais également de quantifier l'amplitude à des fins de comparaisons et surtout, elle donne accès à une taille caractéristique, qu'on peut appeler longueur de corrélation, qui est la distance au delà de laquelle il n'y a plus de corrélation et $g_{i-j}(r)$ tend de nouveau vers 1 (analogue à la taille

dans le cas de particules). Elle est une alternative intéressante aux techniques de cluster identification y-compris dans l'étude du clustering [68, 71–73].

On voit bien qu'il s'agit d'une fonction de corrélation de paires $i - j$ tout à fait analogue aux fonctions $\gamma_{i-j}(r)$ décrites dans les sections précédentes. Bien que ce parallèle et ce lien potentiel entre RDF en APT et SAXS ait déjà été mentionné [70], il n'avait jamais été réellement exploité. C'est pour cette raison que je m'y suis attaché depuis une dizaine d'année, essayant d'avancer le formalisme commun et de pousser plus loin le lien APT-SAXS tout au long des différents projets pour lesquels cette technique était pertinente

Pour faire le lien entre $\gamma_{i-j}(r)$ et $g_{i-j}(r)$, il faut se rappeler que $\gamma_{i-j}(r)$ est une corrélation de l'écart à la concentration moyenne, soit :

$$\gamma_{i-j}(r) = \langle (C_i(\vec{r}_1) - C_i) \cdot (C_j(\vec{r}_2) - C_j) \rangle \text{ avec } r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$$

ou

$$\gamma_{i-j}(r) = C_i C_{i-j}(r) - C_i C_j \quad (4.23)$$

où $C_{i-j}(r)$ peut être calculé à partir de n'importe quel volume d'APT (de fait, tous les logiciels de traitement APT disponibles sont capables de le calculer) et les C_i et C_j sont les compositions globales en i et j respectivement. Le premier terme de l'équation (4.23) est la corrélation des concentrations en i et j et le deuxième terme est la valeur moyenne vers laquelle doit tendre cette corrélation à longue distance, ce qui garantit le fait que $\gamma_{i-j}(r)$ tend vers 0 pour les grands r .

Défini de cette manière, les équations (4.20) et (4.21) sont toujours valables, puisque ce sont bien les mêmes fonctions, et on peut donc bien affirmer que le SAXS et l'APT *parlent le même langage!*

4.2.2 Application du formalisme SAXS à l'interprétation des volumes APT

Une fois établi que le SAXS et l'APT pouvait parler la même langue, c'est-à-dire mesurer les fluctuations de compositions, on peut alors appliquer le même type de méthodes d'interprétation pour l'APT que l'on a décrit aux chapitres 2 et 3. En effet, en présence d'un volume de sonde atomique comme celui de la figure 4.2 obtenu dans le cadre de la thèse de Huan Zhao (encadrée par B. Gault, au MPIE Düsseldorf) sur un alliage d'aluminium de la série 7xxx Al-Zn-Mg-(Cu) présentant une distribution de petits précipités riches en Zn, Mg et Cu, il n'y a pas de protocole bien défini permettant de décrire la microstructure de manière à la fois synthétique et complète : on est en quelque sorte noyé par l'information.

Dans ce type de cas, classiquement, on présentera le volume 3D, accompagné d'un ou de plusieurs profils de concentration « caractéristiques » donnant une idée de la composition des précipités (ou encore ce qu'on appelle un « proxigram » [74] qui présente sensiblement la même information). Puis on donnera le plus souvent une taille caractéristique ou une taille moyenne, dont la définition n'est pas nécessairement normalisée. Au final, l'analyse s'arrêtera le plus souvent à une observation détaillée d'un certain nombre d'objets « caractéristiques », laissant le plus souvent de côté la masse d'information cachée dans le nombre conséquent de précipités contenus dans un tel volume.

Si les analyses détaillées d'objets individuels sont précieuses, il est avantageux d'y

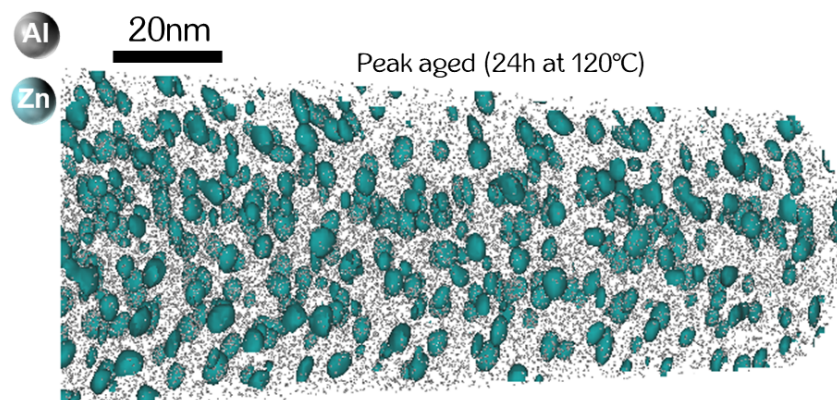


FIGURE 4.2 – Volume APT obtenu sur un échantillon Al-2.7at%Zn-2.9at%Mg-1at%Cu vieilli 24 h à 120 °C. Seuls les atomes de Zn et une fraction des atomes d’Al sont représentés, ainsi qu’une surface d’isoconcentration à 10% Zn. Adapté de [75, 76].

associer un traitement global et des métriques moyennes prises sur l’ensemble du volume. Le protocole que nous utilisons en SAXS est pour cela très utile car il moyenne par nature en intégrant toutes les contributions du volume analysé. Comme on l’a vu, il consiste à bâtir un modèle d’interprétation, par exemple, une distribution de sphères de composition C_p dans une matrice de composition C_m , et d’ajuster le signal (en SAXS, $I(q)$) pour en extraire les paramètres du modèles, par exemple la taille moyenne et la fraction volumique.

Cette collaboration dans le cadre de la thèse de H. Zhao a pu montrer que l’on pouvait appliquer directement ce type d’approches aux volumes de sonde atomique en ajustant cette fois les fonctions $\gamma_0(r)$ dont on peut, tout aussi facilement que dans l’espace réciproque, trouver les expressions paramétriques en fonctions de la morphologie et de la taille des objets.

L’application de ce protocole à l’APT est en outre d’une richesse supérieure à son application en SAXS, car on est cette fois capable de mesurer les fonctions de corrélation de paires entre chaque espèce indépendamment plutôt que de ne mesurer que la contribution globale comme en SAXS. C’est ce que l’on voit sur la figure 4.3a où toutes les corrélation entre les 3 solutés Zn, Mg et Cu sont représentées. On voit bien que leurs amplitudes sont différentes.

Cette information supplémentaire permet d’ajouter des équations au système et de remonter aux compositions des précipités [75], là où ils étaient un paramètre d’entrée indispensable du protocole pour le SAXS.

Afin de pouvoir clore le système d’équations, il convient de vérifier que l’on peut effectivement valider l’hypothèse pseudo-binaire (un seul type de précipités). Une façon de le vérifier est de voir si la fonction de corrélation entre 2 espèces peut bien s’écrire comme le produit des auto-corrélations de chaque espèce, comme imposé par la conservation de la densité dans l’hypothèse pseudo-binaire :

$$\gamma_{i-j}(r)^2 = \gamma_{i-i}(r)\gamma_{j-j}(r) \quad (4.24)$$

On vérifie sur la figure 4.3b que c’est bien le cas pour Zn et Mg, ce qui confirme que l’on a bien un seul type de précipités (ou, formulé autrement, que tous les précipités du volume ont la même composition). Cette hypothèse vérifiée, on a donc tous les ingrédients en main. On peut réaliser le fit de toutes les fonctions de corrélations

obtenues dans tous les volumes obtenus le long d'une cinétique de vieillissement à 120 °C.

La figure 4.3c montre le résultat avec un modèle de sphères à différents niveaux de vieillissement (à chacun correspond un volume d'APT différent). Le résultat peut se représenter en termes de taille et de fraction volumique, comme sur la figure 4.3d, la composition des précipités n'étant pas ici représentée, bien qu'elle fasse également partie des paramètres obtenus par cette méthode.

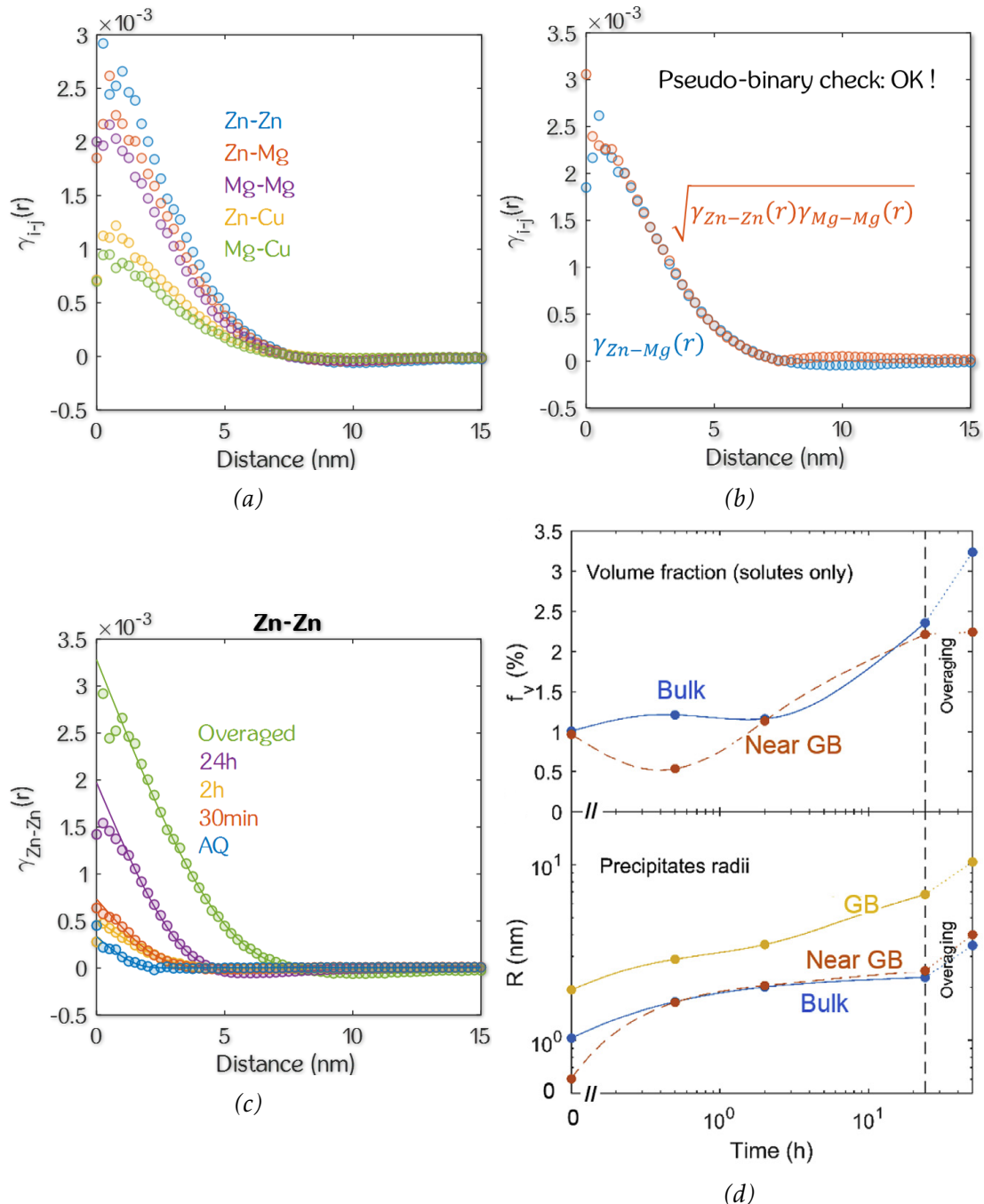


FIGURE 4.3 – Analyse par fonction de corrélation de paires de la précipitation dans l'alliage Al-2.7at%Zn-2.9at%Mg-1at%Cu de la figure 4.2 vieilli à 120 °C. (a) Fonction de corrélation partielles entre tous les solutés pour un état (b) Vérification de l'hypothèse pseudo-binaire (c) Évolution des fonctions de corrélation Zn-Zn au cours du temps, avec le fit du modèle (trait continu) (d) Fraction volumique et tailles des précipités extrait de ce protocole pour différents temps et différentes zones de l'échantillon. Adapté de [75, 76].

L'application d'un même formalisme aux deux techniques a donc permis d'enrichir l'arsenal d'interprétation des données de l'APT d'une manière très importante, et surtout grâce à une approche complémentaires des méthodes classiques qui se basent sur l'analyse individuelle des objets présents dans le volume.

Appliqué ici dans le cas de précipités relativement « grands » (pour l'APT) et bien formés, on peut également appliquer ce protocole dans le cadre de l'étude du clustering où les objets sont plus insaisissables. On peut à nouveau avoir recours à un modèle de sphères, même si l'on peut se poser la question du bien-fondé d'un tel modèle pour des objets de quelques atomes. C'est ce que j'ai fait dans le cadre de la thèse de Sebastian Medrano (encadrée par Chad Sinclair, UBC Vancouver) [72].

On peut aussi adapter le modèle d'interprétation et sortir d'un modèle à 2-phases, comme je l'ai fait avec plusieurs étudiants ces dernières années où l'on a modélisé des fluctuations de compositions en postulant une forme paramétrique « ad hoc » des fonction de corrélation. Cette approche a permis de décrire la décomposition spinodale dans des aciers martensitiques [77, 78], mais également le clustering complexe observé dans les alliages à base Al-Cu-Mg [73, 79].

Mais dans le cadre de ces études d'objets très petits, il convient de toujours se poser la question de la qualité de la reconstruction tomographique dès lors qu'on utilise un protocole qui suppose que les atomes sont parfaitement à leur place. L'évaluation de la précision de la reconstruction dans le cadre de l'étude de clusters ou de petits précipités va faire l'objet de la section suivante.

4.3 Résolution spatiale de l'APT mesurée en SAXS

Ce chapitre a montré comment l'APT et le SAXS parlait le même langage, a montré que l'apport de l'APT était indispensable pour calibrer la chimie des modèles d'interprétation du SAXS et enfin a montré que le SAXS pouvait aider l'APT en transposant des formalismes utilisés depuis des décennies à l'interprétation du SAXS. Dans cette section, on va pousser encore plus loin la synergie des techniques afin de les faire potentiellement progresser.

La sonde atomique n'a pas d'équivalent en termes de résolution spatiale pour un instrument analytique. Elle est capable de sonder la chimie des matériaux en 3D pour des tailles que les autres techniques analytiques ne peuvent pas atteindre. Bien qu'elle soit souvent présentée (à mon avis à tort) comme une technique de microscopie (cf le textbook de référence [59]), les questions de sa résolution spatiale, de sa « fonction d'étalement du point » (point spread function, PSF) et de sa limite de résolution sont toujours des questions très largement ouvertes.

La résolution spatiale de l'APT a en réalité été étudiée de nombreuses fois sur la base d'analyses de paramètres cristallographiques de matériaux purs [63, 80, 81]. On sait qu'elle est très anisotrope, meilleure en profondeur que latéralement. Les valeurs citées sont de l'ordre de 0,05 nm en profondeur et 0,2 nm latéralement (2σ). Ces valeurs ont été obtenues en observant l'empilement des plans cristallins dans des matériaux purs et dans l'optique de démontrer les capacités de l'instrument.

Or, l'observation de plans cristallins en sonde atomique n'est pas généralisée. Elle est favorisée dans les matériaux purs (les observations citées plus haut ont été réalisées sur de l'aluminium pur ou du tungstène pur) et en tout état de cause, n'est possible que dans une zone très limitée du volume, autour d'un « pôle » cristallographique [59]. La

présence de solutés est plutôt défavorable en général, mais l'apparition d'une deuxième phase (comme des précipités ou des clusters) donne lieu à l'apparition d'artefacts dits de « grandissement local » [82] qui perturbent encore plus la reconstruction.

On le voit, les tentatives de mesure de la résolution spatiale de l'APT ont été réalisées dans des conditions sans réel intérêt pratique, avec l'objectif de démontrer les performances de l'instrument dans des conditions idéales. Il y a eu très peu de tentatives d'évaluation de la résolution spatiale ou de la PSF effective de l'APT dans des conditions de mesures. La raison en est simple : à cette échelle, il n'y a ni échantillon « de référence », ni autre technique à laquelle se comparer.

C'est en partant de ce constat qu'avec B. Gault (MPIE, Düsseldorf), nous avons travaillé sur un moyen d'évaluer la résolution spatiale effective de l'APT dans un cadre d'étude de précipitation/clustering [64]. L'idée est de se baser sur le « langage » commun, développé dans les sections précédentes, entre le SAXS et l'APT. En effet, si le SAXS est en quelque sorte « daltonien », en ce sens qu'il nécessite un modèle d'interprétation afin de séparer les contributions, il n'a en revanche aucune limite de résolution spatiale. Comme toutes les techniques de diffraction, la résolution du SAXS est liée à sa résolution en q , le vecteur de diffusion. C'est donc une résolution dans l'espace réciproque qui peut dans le cas du SAXS être interprétée comme la plus *grande* taille d'objets que l'on peut mesurer. Pour peu que le contraste soit suffisant, des clusters des quelques Å sont détectés sans problèmes (e.g. [79]).

Si l'on utilise *le même* modèle d'interprétation pour analyser des données collectées en SAXS (ou en SANS) et en APT sur le même échantillon, on devrait pouvoir évaluer l'effet de la résolution spatiale de l'APT. On trace sur la figure 4.4 la taille obtenue en APT en fonction de la taille obtenue en SAXS pour un certain nombre d'échantillons pour lesquels nous disposons de données des deux techniques sur le même échantillon : des précipités dans Al-Li-Mg [83, 84], des précipités dans Al-Zn-Mg-Cu [75], de la spinodale au Cr dans des aciers [78], des clusters dans des Al-Cu-Mg [79]. Ce qu'on entend par « taille » dépend légèrement du modèle d'interprétation, mais l'important est d'utiliser le même modèle pour les deux techniques.

Pour compléter la comparaison, on a également rajouté sur cette figure des données de la littérature pour lesquelles des tailles ont été rapportées à la fois pour la sonde atomique et pour le SAS (SAXS ou SANS). Les données ont été représentées par des croix de couleurs sur la figure 4.4 (pour les distinguer de nos propres données, représentées par des symboles pleins).

Pour ces données de la littérature, nous n'avons pas la maîtrise des modèles d'interprétation et rien ne garantit qu'ils soient les mêmes pour l'APT et pour le SAS. Les tendances sont toutefois très claires : si l'accord est correct pour les « grandes » tailles, il y a une déviation des points au dessus de la diagonale pour les petites tailles.

On a superposé à ces points une courbe représentant l'effet sur les tailles mesurées en APT d'un « brouillage » des positions des atomes par une gaussienne de $\sigma = 0,5$ nm (et représenté en gris la zone comprise entre les courbes pour $\sigma = 0,2$ nm et $\sigma = 1,25$ nm).

On voit que, malgré une dispersion des données, on semble en mesure d'affirmer que la résolution spatiale effective est de l'ordre de 0,5 nm (σ), ou 1 nm (2σ). La dispersion de ces mesures s'explique bien sûr par le fait qu'elles proviennent de matériaux différents, de groupes différents, de techniques différentes et de modèles d'interprétation différents. Mais elle s'explique également par le fait que la résolution en APT, comme les paramètres de reconstruction, est très dépendante de l'échantillon lui-même ainsi que des conditions d'expérience.

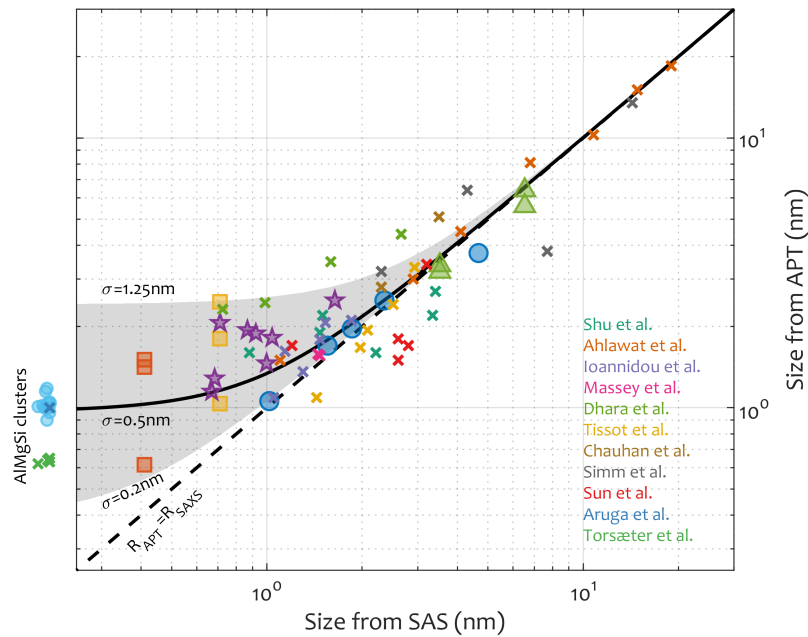


FIGURE 4.4 – Taille obtenue en APT en fonction de la taille obtenue en SAXS sur le même échantillon. Données tirées mes propres études et collaborations (triangles, cercles et carrés) et de la littérature (croix). Les références vers ces données peuvent être trouvées dans [64]. D'après [64].

Malgré cette dispersion, on a une tendance claire à une saturation des tailles mesurées à une valeur de 2σ qu'on estime donc autour de 1 nm. Il ne s'agit pas de la plus petite taille en dessous de laquelle les objets ne sont plus détectés. Les objets plus petits peuvent être détectés, mais seront « étalés » jusqu'à une taille de 2σ . C'est donc bien une mesure de la fonction d'étalement du point (PSF).

Il est important de noter qu'il s'agit d'une valeur excellente, unique parmi les instruments analytiques résolus en 3D. Cependant, c'est une valeur sans doute plus élevée que la plupart des opérateurs de sonde atomique aurait imaginé. Il convient par exemple de rapprocher cette valeur des distances entre premiers voisins dans un cristal d'aluminium par exemple. On constate rapidement qu'il est illusoire de compter sur l'APT pour retrouver le voisinage immédiat d'un atome, la résolution spatiale brouillant les positions au moins jusqu'au 5ème voisin, ce qui doit être considéré lorsque l'on cherche à « rectifier le réseau » [85] ou à mesurer l'ordre à courte distance [86]. Cette valeur doit également questionner les méthodes de « cluster identification » reposant sur des distances entre premiers voisins de l'ordre du nm, qui risquent de non seulement passer à côté de vrais clusters, mais aussi d'en créer des « fantômes » .

Pour se convaincre, on a réalisé des traitements classiques sur des volumes simulés avec des précipités sphériques contenant 100 % de soluté dans une matrice avec 0 % de soluté. La figure 4.5a montre l'effet d'une résolution de $\sigma = 0,5\text{nm}$ sur un profil de concentration (ici, un profil radial) calculé sur des précipités de tailles différentes. On voit clairement l'effet sur l'interface qui devient diffuse quelle que soit la taille du précipité. Les plus gros ne voient cependant pas leur composition « à cœur » modifiée. En dessous de 1 nm de rayon, toutefois, la composition « à cœur » n'atteint plus 100 % nulle part, et culmine à moins de 25 % dans les précipités de 0,5 nm de rayon.

L'effet est encore plus marqué si l'on s'intéresse à la composition moyenne que l'on

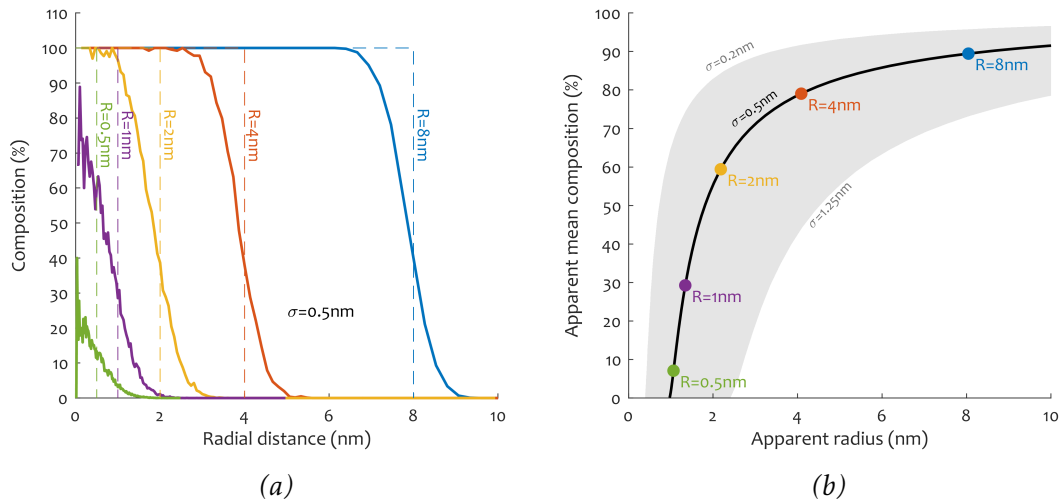


FIGURE 4.5 – Effet d’une résolution de $\sigma = 0,5 \text{ nm}$ sur les compositions apparentes de précipités simulés de 100 % de solutés en fonction de leur taille. (a) Profil de concentration radial (b) concentration moyenne après « cluster identification ». D’après [64].

obtiendrait sur les atomes issus d’une « cluster identification », comme on le voit sur la figure 4.5b. Même sur les précipités les plus gros, la composition moyenne est déjà significativement en dessous de 100 %, et n’est plus qu’à 60 % pour les précipités de 2 nm de rayon. Cet effet drastique peut paraître surprenant à première vue, mais s’explique par le fait qu’à ces tailles, la grande majorité des atomes se situent dans les 1 nm de l’interface et sont donc affectés par le « brouillage » de la résolution.

On le voit, cette étude a permis pour la première fois d’estimer la résolution spatiale effective de la sonde atomique dans le cadre d’une étude de précipités ou de clusters, c’est-à-dire la résolution qui va effectivement affecter les mesures pertinentes, et non la résolution optimale obtenue par l’instrument dans des conditions idéales sans intérêt en pratique. Les valeurs obtenues, bien qu’excellentes en réalité, sont toutefois bien au dessus des valeurs attendues par la plupart des opérateurs, et leur effet sur les mesures de composition vont bien au delà de ce qui était estimé auparavant. La combinaison du SAXS et de l’APT a donc permis une avancée qui, je l’espère, aura des implications importantes sur la façon dont la communauté mène les analyses et présentent les résultats APT dans le futur.

Perspectives

Si je dresse le bilan de ces onze années depuis mon recrutement comme chargé de recherche au CNRS au laboratoire SIMaP, et que je le confronte avec mon projet de recherche présenté pour mon recrutement, je peux trouver certains motifs de satisfaction.

En particulier, j'ai étudié en détail les cinétiques de précipitation dans des systèmes multiconstitués. J'ai cherché à montrer comment (et pourquoi) le système choisit ses « trajectoires » de précipitation parmi les multiples phases (meta)stables possibles, et comment on peut parfois le faire bifurquer.

J'ai réalisé cela avec en parallèle un souci de pousser les instruments de caractérisation dans leur retranchement, au point d'en faire un des axes principaux de mes recherches.

Premiers stades de décomposition des solutions solides

À l'époque de mon recrutement, j'avais toutefois mis en avant certains aspects sur lesquels il reste beaucoup de travail à faire. En premier lieu, les tout premiers stades de décomposition de la solution solide avant la précipitation, ceux qu'on aimerait appeler germination (nucleation) mais qui, semble-t-il, se comportent de manière bien différente des théories classiques de la germination. Ces tout premiers stades sont encore bien mal compris.

Mes recherches, notamment, ont toutefois montré que ces premiers stades ne peuvent pas être occultés, y-compris dans les alliages de structures à vocations industrielles. On peut le voir dans le vieillissement naturel (i.e. à température ambiante) des alliages d'aluminium utilisés dans l'automobile freinant leur formabilité par emboutissage, par exemple. Mais les cas présentés au chapitre 3 montrent que même indirectement, ce sont aux tout premiers stades que se décident en grande partie la microstructure finale.

Or, dans une large mesure, les étapes initiales des évolutions des solutions solides telles que la mise en ordre à courte distance, la formation d'amas, la germination... sont inaccessibles aux expérimentateurs. Bien sur, il y a l'échelle nanométrique mise en jeu, mais les progrès des instruments de caractérisation repoussent chaque jour cette limite. En revanche, on souffre surtout de l'absence d'un formalisme unique permettant de décrire ces fluctuations en lien avec les techniques de caractérisation. Ces lacunes expérimentales sur les premiers stades de décomposition des solutions solides sont un goulot d'étranglement empêchant de progresser sur la compréhension théorique de ces phénomènes et donc d'optimiser les procédés de fabrication de ces matériaux.

On part donc du constat suivant : les fluctuations dans les solutions solides sont mal

comprises, notamment parce que mal décrites et mal observées. Or, elles sont la genèse des microstructures. La première étape pour franchir cet obstacle est de bâtir un formalisme d'interprétation *commun* permettant de décrire les solutions solides décomposées. Il doit s'agir d'une description unique, s'affranchissant des formalismes « classiques » issus des communautés respectives de chaque technique expérimentale et théorique. Pour cela, je suis convaincu qu'il faut s'appuyer sur les notions de corrélations [3] et d'ondes de concentrations [87] qui permettent des allers-retours entre espace réciproque et espace direct. Ce type de traitements se rapproche des concepts introduits pour décrire la décomposition spinodale [88], concepts sous-exploités dans les traitements récents.

Si j'ai déjà travaillé en ce sens comme montré au chapitre 4, c'était surtout dans une optique méthodologique et instrumentale, à des fins de caractérisation. Il convient d'aller plus loin, et de resserrer le lien entre ce formalisme décrivant les solutions solides et les théories existantes. En particulier, j'aimerais revisiter les descriptions existante du durcissement des solutions solides (solutions solides, clustering, spinodale) à la lumière d'une description unique sous forme de fonctions de corrélations et d'ondes de concentrations.

Théorie et modélisation

Parmi les ambitions que j'avais affichées à mon recrutement, j'avais mis en avant l'envie de combiner expériences et modélisation pour l'étude des trajectoires de précipitation. Bien que mes recherches comportent souvent une partie modélisation, je n'y ai clairement pas consacré autant de mon activité que ce qui était prévu, notamment parce que j'ai avancé sur le front des développements méthodologiques et instrumentaux. Or, dans le cadre de l'étude de ces premiers stades de décomposition, il me semble qu'il y aurait beaucoup à faire, et que je ne suis sans doute pas le moins bien placé pour y contribuer.

L'état de l'art théorique pouvant s'appliquer à ces problématiques se situe précisément à la croisée des chemins entre la description continue utilisée par la théorie « classique » de la germination [89] et des simulations atomistiques de type Monte-Carlo cinétique ou dynamique moléculaire. L'échelle ne permet pas un « coarse graining » permettant de définir un germe (nucleus) avec son énergie libre et son énergie d'interface. De même, la dégénérescence des objets possibles rend très complexe les calculs de thermodynamique statistique sur les clusters [90] qui permettraient de remonter aux propriétés macroscopiques de la solution solide. La communication entre ces deux échelles se heurte, à nouveau, à l'absence d'un vocabulaire commun, qui ne peut se baser ni sur des concepts uniquement continus (composition, interface...) ni uniquement discrets (nombre, liaisons...).

J'ai pu, dans ma carrière, utiliser à la fois des modèles thermo-cinétiques utilisant des descriptions continues [91, 92], mais aussi des modèles atomistiques de type Monte-Carlo cinétiques [93]. Je souhaite tenter de faire communiquer ces deux types de descriptions, en me basant sur le formalisme mis en place pour les méthodes expérimentales SAXS – APT. Lorsqu'expériences et modélisations parleront le même langage, peut-être arriverons-nous de manière auto-cohérente à relier de manière satisfaisante les théories de la décompositions des solutions solides aux propriétés mécaniques ?

Aspect multi-constitués

Comme on l'a constaté dans le présent mémoire, les alliages de structure sont composés d'un très grand nombre d'éléments. C'est vrai des alliages aéronautiques dont la liste d'éléments en contient au minimum 5, mais c'est également vrai pour à peu près n'importe quel alliage utilisé en pratique. Or, mes recherches m'ont permis de constater que :

- Même les éléments d'additions secondaires dont les compositions s'apparentent à des « traces » peuvent avoir une influence considérable sur les trajectoires de précipitation et donc sur les microstructures et propriétés finales (cf. par exemple la section 3.5).
- Le comportement d'un alliage multi-constitué ne peut en aucun cas se comprendre comme une somme d'alliages binaires et il est nécessaire de faire intervenir les interactions entre les éléments.

Concernant le premier point, on a montré récemment dans la thèse de Rosen Ivanov que les cinétiques de clustering dans les alliages à base Al-Cu-(Mg) sont essentiellement pilotées par la présence (ou non) de Mg, indépendamment de sa participation aux clusters. Tout se passe comme si le Cu diffusait plus rapidement en présence de traces de Mg que en leur absence. On a pu montrer que ce comportement était lié aux interactions des différents solutés avec les lacunes de trempes en sursaturation, mais le mécanisme est toujours un peu mystérieux. Si une partie de ce travail a été publiée [73, 79, 94], certaines expériences réalisées (de réversion et reformation des clusters) sont toujours largement inexplicables et mériteraient des études complémentaires. Il est clair que, si la notion d'interaction avec les lacunes est bien commode pour expliquer les comportements cinétiques que l'on ne comprend pas, cela relève bien souvent de l'imagination pure, et on souhaiterait marcher sur des bases plus saines. Les expériences complémentaires permettant d'observer les lacunes ne sont cependant pas nombreuses, et si les techniques de positrons semblent prometteuses, leur interprétation n'en est pas moins souvent acrobatique [95].

Le deuxième point concernant l'importance des interactions multiples est une question qui me court après depuis ma thèse sur le clustering dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu). Si les outils mathématiques pour aborder les interactions à plusieurs espèces existent, et si les calculs thermodynamiques, par exemple, les utilisent fréquemment, dans le cadre des descriptions des cinétiques des premiers stades de décomposition, on a tendance à raisonner en termes de paires.

Les simulations de Monte-Carlo cinétiques qui permettent de simuler des cinétiques de mise en amas à partir de solutions solides se contentent pratiquement exclusivement d'interactions de paires. J'avais pourtant eu moi-même l'occasion de montrer, durant mon postdoc à Monash que ces interactions multiples avaient une influence considérable sur les premiers stades de clustering simulées en Monte-Carlo cinétique, même dans un alliage binaire [93]. J'aimerais tenter d'appliquer ces approches aux alliages plus complexes qui montrent un clustering à l'ambiante (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li-Mg, ...).

Alliages multi-constitués aux teneurs mal contrôlées : recyclage

Mon activité de recherche autour d'alliages d'aluminium utilisés dans le transport peut, je l'espère, avoir un impact important sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre du fait d'un allègement des structures lié à l'optimisation des propriétés mécaniques (comme par exemple pour les alliages Al-Li-Cu utilisés dans l'aéronautique) et au remplacement de l'acier par de l'aluminium (dans le cas des alliages automobiles

Al-Mg-Si par exemple).

Mais il y a un aspect de la réduction de la consommation d'énergie où mes thématiques de recherches autour de les trajectoires de précipitation dans les alliages multi-constitués pourrait jouer un rôle extrêmement important, c'est le recyclage.

Si les alliages d'aluminium sont déjà largement fabriqués à partir d'aluminium recyclé, ce taux varie d'une catégorie d'alliage à une autre. Surtout, les alliages à haute résistance, dont les compositions sont très optimisées, ne peuvent se mélanger. Les filières de recyclage sont donc très complexes, et doivent intégrer toute la chaîne, du fabricant au client en passant par l'usineur.

Un enjeu est donc de permettre de créer des alliages (ou d'en adapter des existants) qui soient moins sensibles aux impuretés (Fe, Cu, Mn...). On retombe ici sur les problèmes évoqués plus haut : quels sont les effets d'éléments d'addition secondaires ? quelles sont les interactions multiples entre les éléments ?

En plus de caractériser les effets de ces éléments sur la séquence de précipitation classique, on peut également envisager de nouvelles stratégies qui feraient usage des éléments indésirables, plutôt que de se contenter de les contrôler. A titre d'illustration, je prendrais l'exemple de l'ANR « PRASA » (avec le GPM de Rouen, et le LEM3 de Metz), dont l'objectif était de combiner le durcissement par des précipités avec un durcissement de type Hall-Petch par une réduction de la taille des grains par hyperdéformation. Nous avons pour cela introduit du Fe dans un alliage d'aluminium. L'objectif était que les intermétalliques au Fe additionnels, morcelés par l'hyperdéformation, ancrent les joints de grains et empêchent la recristallisation [96].

On voit ici qu'un élément considéré comme une impureté indésirable dans le procédé de recyclage peut être utilisé comme un atout, à condition de revoir les procédés de fabrication.

Il me paraît souhaitable de proposer des sujets autour de cette thématique. Une première étape pourrait être d'évaluer la sensibilité des grandes classes d'alliages d'aluminium à durcissement structural (Al-Zn-Mg, Al-Li-Cu, Al-Mg-Si) à une augmentation de la teneur dans éléments Cu ou Fe, par exemple, ainsi que les modifications à apporter aux compositions de base et/ou aux traitements thermiques pour améliorer cette sensibilité.

Au delà de l'aluminium, au delà des métaux ?

Les fluctuations de compositions dans les solutions solides sont à l'origine d'importantes modifications de propriétés qui touchent de nombreux domaines de la science des matériaux, et pas uniquement la métallurgie. Si le concept de solution solide trouve certes son origine dans la métallurgie (en tant que discipline), il s'applique tout autant aux matériaux fonctionnels. La notion de dopage en microélectronique n'est rien d'autre qu'une mise en solution et la formation d'amas et/ou de fluctuations de composition est cruciale pour les propriétés de conduction. L'homogénéité chimique des différentes zones d'un dispositif (transistor, diode...) conditionne son fonctionnement (conduction, émission...). Les solutions solides complexes se trouvent actuellement également revisités dans les cadres des alliages à haute entropie pour leur combinaison unique de propriétés.

Si j'ai concentré jusque là mes recherches aux alliages métalliques, en particulier à l'aluminium, il me semble que ma démarche et mes intérêts scientifiques peuvent s'appliquer au delà. Si l'occasion m'est parfois présentée lors de mon activité de « local contact » sur la ligne D2AM à l'ESRF, je ne suis encore que trop peu sorti des sentiers

battus que je fréquente depuis longtemps.

J'espère aborder une nouvelle étape de ma carrière qui me permettra cela.

Bibliographie

- [1] O. Glatter and O. Kratky, Eds., *Small-Angle X-Ray Scattering*. London: Academic Press, 1982, 17-51.
- [2] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York: John Wiley & Sons, 1955.
- [3] P. Debye, H. R. A. Jr, and H. Brumberger, Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application, *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 6, pp. 679–683, Jun. 1, 1957.
- [4] P. Debye and A. M. Bueche, Scattering by an Inhomogeneous Solid, *Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. 6, pp. 518–525, Jun. 1, 1949.
- [5] G. Porod, “General Theory”, in *Small-Angle X-Ray Scattering*, O. Glatter and O. Kratky, Eds., London: Academic Press, 1982, pp. 17–51.
- [6] ———, Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, *Colloid & Polymer Science*, vol. 124, no. 2, pp. 83–114, Nov. 1, 1951.
- [7] A. Deschamps and F. De Geuser, On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 2, pp. 343–352, Apr. 2011.
- [8] F. De Geuser and A. Deschamps, Precipitate characterisation in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering, *Comptes Rendus Physique*, vol. 13, no. 3, pp. 246–256, Apr. 2012.
- [9] B. R. Pauw, Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 38, p. 383 201, Sep. 25, 2013.
- [10] J. S. Pedersen, Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 70, pp. 171–210, Jul. 18, 1997.
- [11] J. S. Langer, M. Bar-on, and H. D. Miller, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Physical Review A*, vol. 11, no. 4, pp. 1417–1429, Apr. 1, 1975.
- [12] T. Ujihara and K. Osamura, Kinetic analysis of spinodal decomposition process in Fe-Cr alloys by small angle neutron scattering, *Acta Materialia*, vol. 48, no. 7, pp. 1629–1637, Apr. 19, 2000.
- [13] J. P. Simon, P. Guyot, and A. G. D. Salva, An analysis of the unmixing kinetics of aluminium alloys in terms of nucleation and spinodal decomposition models, *Philosophical Magazine A*, vol. 49, no. 1, pp. 151–164, Jul. 1, 1984.

- [14] L. Rayleigh, On the Diffraction of Light by Spheres of Small Relative Index, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 90, no. 617, pp. 219–225, May 1, 1914.
- [15] A. Vrij, Mixtures of hard spheres in the Percus–Yevick approximation. Light scattering at finite angles, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, no. 8, pp. 3267–3270, Oct. 15, 1979.
- [16] S. Hansen, The structure factor in small-angle scattering and the effect of deviation from spherical symmetry, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 2, pp. 265–271, Feb. 2, 2011.
- [17] —, Approximation of the structure factor for nonspherical hard bodies using polydisperse spheres, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 4, Jul. 4, 2013.
- [18] D. I. Svergun and M. H. J. Koch, Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution, *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, no. 10, p. 1735, Oct. 1, 2003.
- [19] B. R. Pauw, J. S. Pedersen, S. Tardif, M. Takata, and B. B. Iversen, Improvements and considerations for size distribution retrieval from small-angle scattering data by Monte Carlo methods, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 2, Feb. 14, 2013.
- [20] O. Glatter, Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 13, no. 1, pp. 7–11, Feb. 1, 1980.
- [21] S. Hansen, Bayesian estimation of hyperparameters for indirect Fourier transformation in small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, no. 6, pp. 1415–1421, Dec. 1, 2000.
- [22] D. Tatchev and R. Kranold, Maximum-entropy method as a routine tool for determination of particle size distributions by small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, no. 1, pp. 32–39, Jan. 2004.
- [23] J. A. Potton, G. J. Daniell, and B. D. Rainford, Particle size distributions from SANS data using the maximum entropy method, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, no. 6, pp. 663–668, Dec. 1988.
- [24] C. S. Tsao and T. L. Lin, Analysis of Small-Angle Scattering Data from Spherical Particles by both the Indirect Transform Method and the Maximum-Entropy Method, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 30, no. 3, pp. 353–361, Jun. 1, 1997.
- [25] I. Bressler, B. R. Pauw, and A. F. Thünemann, McSAS: software for the retrieval of model parameter distributions from scattering patterns, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 3, pp. 962–969, 3 Jun. 1, 2015.
- [26] J. M. Rosalie and B. R. Pauw, Form-free size distributions from complementary stereological TEM/SAXS on precipitates in a Mg-Zn alloy, *ACTA MATERIALIA*, vol. 66, pp. 150–162, Mar. 2014.
- [27] H. K. Hardy and J. M. Silcock, The Phase Sections at 500 and 350 C of Aluminum-Rich Aluminum-Copper-Lithium Alloys, *J. Inst. Met*, vol. 56, no. 84, pp. 423–28, 1955.
- [28] J. C. Huang and A. J. Ardell, Crystal structure and stability of T_1 precipitates in aged Al–Li–Cu alloys, *Materials Science and Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 176–188, Mar. 1, 1987.
- [29] S. Van Smaalen, A. Meetsma, J. De Boer, and P. Bronsveld, Refinement of the crystal structure of hexagonal Al₂CuLi, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 85, no. 2, pp. 293–298, Apr. 1990.

- [30] J. M. Silcock and T. J. Heal, The θ' structure in aluminium–copper alloys, *Acta Crystallographica*, vol. 9, no. 8, pp. 680–680, 8 Aug. 10, 1956.
- [31] P. Donnadieu, Y. Shao, **F. De Geuser**, G. Botton, S. Lazar, M. Cheynet, M. de Boissieu, and A. Deschamps, Atomic structure of T1 precipitates in Al–Li–Cu alloys revisited with HAADF-STEM imaging and small-angle X-ray scattering, *Acta Materialia*, vol. 59, no. 2, pp. 462–472, Jan. 2011.
- [32] C. Dwyer, M. Weyland, L. Y. Chang, and B. C. Muddle, Combined electron beam imaging and ab initio modeling of T[_{sub 1}] precipitates in Al–Li–Cu alloys, *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 20, p. 201 909, 2011.
- [33] L. Bourgeois, C. Dwyer, M. Weyland, J.-F. Nie, and B. C. Muddle, Structure and energetics of the coherent interface between the Θ' precipitate phase and aluminium in Al–Cu, *Acta Materialia*, vol. 59, no. 18, pp. 7043–7050, Oct. 2011.
- [34] B. M. Gable, A. W. Zhu, A. A. Csontos, and E. A. Starke, The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al–Li–Cu–X alloy, *Journal of Light Metals*, vol. 1, no. 1, pp. 1–14, 2001.
- [35] J. F. Nie and B. C. Muddle, Microstructural design of high-strength aluminum alloys, *Journal of Phase Equilibria*, vol. 19, no. 6, p. 543, Dec. 1, 1998.
- [36] ———, Strengthening of an Al–Cu–Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates, *Acta Materialia*, vol. 56, no. 14, pp. 3490–3501, Aug. 1, 2008.
- [37] ———, On the form of the age-hardening response in high strength aluminium alloys, *Materials Science and Engineering A*, vol. 319–321, pp. 448–451, Dec. 2001.
- [38] B. Li and F. Wawner, Dislocation interaction with semicoherent precipitates (Ω phase) in deformed Al–Cu–Mg–Ag alloy, *Acta Materialia*, vol. 46, no. 15, pp. 5483–5490, Sep. 18, 1998.
- [39] T. Dorin, **F. De Geuser**, W. Lefebvre, C. Sigli, and A. Deschamps, Strengthening mechanisms of T1 precipitates and their influence on the plasticity of an Al–Cu–Li alloy, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 605, pp. 119–126, May 2014.
- [40] **F. De Geuser**, F. Bley, and A. Deschamps, A new method for evaluating the size of plate-like precipitates by small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 45, no. 6, pp. 1208–1218, Nov. 2012.
- [41] R. Mishra and Z. Ma, Friction stir welding and processing, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, no. 1–2, pp. 1–78, Aug. 31, 2005.
- [42] R. Nandan, T. DebRoy, and H. K. D. H. Bhadeshia, Recent advances in friction-stir welding – Process, weldment structure and properties, *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 6, pp. 980–1023, Aug. 1, 2008.
- [43] B. Malard, **F. De Geuser**, and A. Deschamps, Microstructure distribution in an AA2050 T34 friction stir weld and its evolution during post-welding heat treatment, *Acta Materialia*, vol. 101, pp. 90–100, Dec. 2015.
- [44] **F. De Geuser**, B. Malard, and A. Deschamps, Microstructure mapping of a friction stir welded AA2050 Al–Li–Cu in the T8 state, *Philosophical Magazine*, vol. 94, no. 13, pp. 1451–1462, 2014.
- [45] W. A. Cassada, G. J. Shiflet, and E. A. Starke, The effect of plastic deformation on Al₂CuLi (T₁) precipitation, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 22, no. 2, pp. 299–306, 1991.
- [46] S. Ringer, B. Muddle, and I. Polmear, Effects of cold work on precipitation in Al–Cu–Mg–(Ag) and Al–Cu–Li–(Mg–Ag) alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, no. 7, pp. 1659–1671, Jul. 1, 1995.
- [47] T. Dorin, A. Deschamps, **F. De Geuser**, and C. Sigli, Quantification and modelling of the microstructure/strength relationship by tailoring the morphological pa-

- rameters of the T1 phase in an Al-Cu-Li alloy, *Acta Materialia*, vol. 75, pp. 134–146, Aug. 2014.
- [48] T. Dorin, A. Deschamps, **F. De Geuser**, W. Lefebvre, and C. Sigli, Quantitative description of the T1 formation kinetics in an Al-Cu-Li alloy using differential scanning calorimetry, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy, *Philosophical Magazine*, vol. 94, no. 10, pp. 1012–1030, Apr. 2014.
- [49] G. Itoh, Q. Cui, and M. Kanno, Effects of a small addition of magnesium and silver on the precipitation of Tj phase in an Al-4% Cu-11% Li-0.2% Zr alloy¹, *Materials science & engineering: Structural materials*, vol. 211, pp. 128–137, 1996.
- [50] D. L. Gilmore and E. A. Starke, Trace element effects on precipitation processes and mechanical properties in an Al-Cu-Li alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, no. 7, pp. 1399–1415, Jul. 1, 1997.
- [51] B. Gault, **F. De Geuser**, L. Bourgeois, B. Gable, S. Ringer, and B. Muddle, Atom probe tomography and transmission electron microscopy characterisation of precipitation in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy, *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 683–689, May 2011.
- [52] M. Murayama and K. Hono, Role of Ag and Mg on precipitation of T1 phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy, *Scripta Materialia*, vol. 44, no. 4, pp. 701–706, 2001.
- [53] V. Araullo-Peters, B. Gault, **F. De Geuser**, A. Deschamps, and J. M. Cairney, Microstructural evolution during ageing of Al-Cu-Li-x alloys, *Acta Materialia*, vol. 66, pp. 199–208, Mar. 2014.
- [54] E. Gumbmann, **F. De Geuser**, A. Deschamps, W. Lefebvre, F. Robaut, and C. Sigli, A combinatorial approach for studying the effect of Mg concentration on precipitation in an Al-Cu-Li alloy, *Scripta Materialia*, vol. 110, pp. 44–47, Jan. 2016.
- [55] E. Gumbmann, **F. De Geuser**, C. Sigli, and A. Deschamps, Influence of Mg, Ag and Zn Minor Solute Additions on the Precipitation Kinetics and Strengthening of an Al-Cu-Li Alloy, *Acta Materialia*, vol. 133, pp. 172–185, Jul. 2017.
- [56] E. Gumbmann, W. Lefebvre, **F. De Geuser**, C. Sigli, and A. Deschamps, The effect of minor solute additions on the precipitation path of an AlCuLi alloy, *Acta Materialia*, vol. 115, pp. 104–114, 2016.
- [57] L. Kovarik *et al.*, GPB zones and composite GPB/GPBII zones in Al-Cu-Mg alloys, *Acta Materialia*, vol. 56, no. 17, pp. 4804–4815, 2008.
- [58] G. Goerigk, H. G. Haubold, O. Lyon, and J. P. Simon, Anomalous small-angle X-ray scattering in materials science, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, no. 3, pp. 425–429, Apr. 2003.
- [59] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, ser. Springer Series in Materials Science. New York: Springer-Verlag, 2012.
- [60] D. J. Larson, T. Prosa, R. M. Ulfig, B. P. Geiser, and T. F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography*. New York, US: Springer Science, 2013, vol. 2.
- [61] M. K. Miller and R. G. Forbes, *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe*. Springer, 2014.
- [62] W. Lefebvre, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography: Put Theory into Practice*. Academic Press, 2016.
- [63] B. Gault, M. P. Moody, **F. De Geuser**, A. La Fontaine, L. T. Stephenson, D. Haley, and S. P. Ringer, Spatial Resolution in Atom Probe Tomography, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, no. 01, pp. 99–110, 2010.
- [64] **F. De Geuser** and B. Gault, Metrology of small particles and solute clusters by atom probe tomography, *Acta Materialia*, vol. 188, pp. 406–415, Apr. 15, 2020.

- [65] Y. Dong, A. Etienne, A. Frolov, S. Fedotova, K. Fujii, K. Fukuya, C. Hatzoglou, E. Kuleshova, K. Lindgren, A. London, A. Lopez, S. Lozano-Perez, Y. Miyahara, Y. Nagai, K. Nishida, B. Radiguet, D. K. Schreiber, N. Soneda, M. Thuvander, T. Toyama, J. Wang, F. Sefta, P. Chou, and E. A. Marquis, Atom Probe Tomography Interlaboratory Study on Clustering Analysis in Experimental Data Using the Maximum Separation Distance Approach, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. 02, pp. 356–366, Apr. 2019.
- [66] M. G. Hetherington and M. K. Miller, On the statistical analysis of atom probe data, *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 48, no. C6, pp. C6–559, 1987.
- [67] M. P. Moody, L. T. Stephenson, P. V. Liddicoat, and S. P. Ringer, Contingency table techniques for three dimensional atom probe tomography, *Microscopy research and technique*, vol. 70, no. 3, pp. 258–268, 2007.
- [68] **F. De Geuser**, W. Lefebvre, and D. Blavette, 3D atom probe study of solute atoms clustering during natural ageing and pre-ageing of an Al-Mg-Si alloy, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 86, no. 4, pp. 227–234, 2006.
- [69] C. K. Sudbrack, R. D. Noebe, and D. N. Seidman, Direct observations of nucleation in a nondilute multicomponent alloy, *Physical Review B*, vol. 73, no. 21, p. 212 101, 2006.
- [70] D. Haley, T. Petersen, G. Barton, and S. P. Ringer, Influence of field evaporation on Radial Distribution Functions in Atom Probe Tomography, *Philos. Mag.*, vol. 89, no. 11, pp. 925–943, 2009.
- [71] P. Dumitraschkewitz, S. S. A. Gerstl, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, and S. Pogatscher, Atom Probe Tomography Study of As-Quenched Al-Mg-Si Alloys: Atom Probe Tomography Study of As-Quenched Al-Mg-Si Alloys... *Advanced Engineering Materials*, Dec. 2016.
- [72] S. Medrano, H. Zhao, **F. De Geuser**, B. Gault, L. T. Stephenson, A. Deschamps, D. Ponge, D. Raabe, and C. W. Sinclair, Cluster hardening in Al-3Mg triggered by small Cu additions, *Acta Materialia*, vol. 161, pp. 12–20, Dec. 2018.
- [73] R. Ivanov, A. Deschamps, and **F. De Geuser**, A combined characterization of clusters in naturally aged Al-Cu-(Li, Mg) alloys using small-angle neutron and X-ray scattering and atom probe tomography, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 50, no. 6, pp. 1725–1734, Dec. 2017.
- [74] O. C. Hellman, J. A. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim, and D. N. Seidman, Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 6, no. 05, pp. 437–444, 2002.
- [75] H. Zhao, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, and **F. De Geuser**, Parameter free quantitative analysis of atom probe data by correlation functions: Application to the precipitation in Al-Zn-Mg-Cu, *Scripta Materialia*, vol. 154, pp. 106–110, Sep. 2018.
- [76] H. Zhao, **F. De Geuser**, A. Kwiatkowski da Silva, A. Szczepaniak, B. Gault, D. Ponge, and D. Raabe, Segregation assisted grain boundary precipitation in a model Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Acta Materialia*, vol. 156, pp. 318–329, Sep. 2018.
- [77] L. Couturier, **F. De Geuser**, and A. Deschamps, Direct Comparison of Fe-Cr Unmixing Characterization by Atom Probe Tomography and Small Angle Scattering, *Materials Characterization*, vol. 121, pp. 61–67, Nov. 2016.
- [78] L. Couturier, **F. De Geuser**, and A. Deschamps, Microstructural evolution during long time aging of 15–5PH stainless steel, *Materialia*, vol. 9, p. 100 634, Mar. 1, 2020.

- [79] R. Ivanov, A. Deschamps, and **F. De Geuser**, Clustering kinetics during natural ageing of Al-Cu based alloys with (Mg, Li) additions, *Acta Materialia*, vol. 157, pp. 186–195, Jul. 2018.
- [80] F. Vurpillot, G. Da Costa, A. Menand, and D. Blavette, Structural analyses in three-dimensional atom probe: a Fourier transform approach, *Journal of Microscopy*, vol. 203, no. 3, pp. 295–302, Sep. 1, 2001.
- [81] B. P. Geiser, T. F. Kelly, D. J. Larson, J. Schneir, and J. P. Roberts, Spatial Distribution Maps for Atom Probe Tomography, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. 6, pp. 437–447, Dec. 2007.
- [82] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 3127–3129, 2000.
- [83] B. Gault, X. Y. Cui, M. P. Moody, **F. De Geuser**, C. Sigli, S. P. Ringer, and A. Deschamps, Atom probe microscopy investigation of Mg site occupancy within δ' precipitates in an Al-Mg-Li alloy, *Scripta Materialia*, vol. 66, no. 11, pp. 903–906, Jun. 2012.
- [84] **F. De Geuser**, T. Dorin, W. Lefebvre, B. Gault, and A. Deschamps, “Complementarity of atom probe, small angle scattering and differential scanning calorimetry for the study of precipitation in aluminium alloys”, in *ICAA13: 13th International Conference on Aluminum Alloys*, Mater. Sci. Forum Vols. 794-796, 2014.
- [85] M. P. Moody, B. Gault, L. T. Stephenson, R. K. Marceau, R. C. Powles, A. V. Ceguerra, A. J. Breen, and S. P. Ringer, Lattice Rectification in Atom Probe Tomography: Toward True Three-Dimensional Atomic Microscopy, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 17, no. 2, pp. 226–239, Apr. 2011.
- [86] A. V. Ceguerra, M. P. Moody, R. C. Powles, T. C. Petersen, R. K. W. Marceau, and S. P. Ringer, Short-range order in multicomponent materials, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 68, no. 5, pp. 547–560, Sep. 1, 2012.
- [87] A. G. Khachaturyan, T. F. Lindsey, and J. W. Morris, Theoretical investigation of the precipitation of δ' in Al-Li, *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, no. 2, pp. 249–258, Feb. 1988.
- [88] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 3, pp. 688–699, Sep. 1, 1959.
- [89] R. Becker and W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Annalen der Physik*, vol. 416, no. 8, pp. 719–752, Jan. 1, 1935.
- [90] J. Lépinoux, Evolution of cluster free energy during precipitation in concentrated binary alloys, *Philosophical Magazine Letters*, Jun. 12, 2020.
- [91] A. Deschamps, C. Sigli, T. Mourey, **F. De Geuser**, W. Lefebvre, and B. Davo, Experimental and modelling assessment of precipitation kinetics in an Al-Li-Mg alloy, *Acta Materialia*, vol. 60, no. 5, pp. 1917–1928, Mar. 2012.
- [92] **F. De Geuser**, M. Styles, C. Hutchinson, and A. Deschamps, High-throughput in-situ characterization and modeling of precipitation kinetics in compositionally graded alloys, *Acta Materialia*, vol. 101, pp. 1–9, Dec. 2015.
- [93] **F. De Geuser**, B. Gable, and B. Muddle, CALPHAD based kinetic Monte Carlo simulation of clustering in binary Al-Cu alloy, *Philosophical Magazine*, vol. 91, no. 2, pp. 315–336, 2011.
- [94] R. Ivanov, A. Deschamps, and **F. De Geuser**, High throughput evaluation of the effect of Mg concentration on natural ageing of Al-Cu-Li-(Mg) alloys, *Scripta Materialia*, vol. 150, pp. 156–159, Jun. 2018.

- [95] M. Madanat, M. Liu, X. Zhang, Q. Guo, J. Čížek, and J. Banhart, Co-evolution of vacancies and solute clusters during artificial ageing of Al-Mg-Si alloys, *Physical Review Materials*, vol. 4, no. 6, p. 063 608, Jun. 26, 2020.
- [96] A. Duchaussoy, X. Sauvage, K. Edalati, Z. Horita, G. Renou, A. Deschamps, and **F. De Geuser**, Structure and mechanical behavior of ultrafine-grained aluminum-iron alloy stabilized by nanoscaled intermetallic particles, *Acta Materialia*, vol. 167, pp. 89–102, Apr. 1, 2019.