

# Caractérisation quantitative et modélisation des cinétiques de précipitation : vers la précipitation anisotherme et les phénomènes couplés

A. Deschamps\*, M. Nicolas\*,\*\*, F. Perrard\*, M. Perez\*\*\*

\* LTPCM (UMR CNRS 5614), Institut National Polytechnique de Grenoble, Saint Martin d'Hères

\*\* Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Marseille

\*\*\* GEMPPM (UMR CNRS 5510), INSA de Lyon, Villeurbanne

**Cet article de synthèse présente un ensemble de travaux comprenant une démarche parallèle de caractérisation quantitative d'états de précipitation (taille, fraction volumique) et de modélisation de cinétiques de précipitation dans ces mêmes systèmes. Les méthodes expérimentales utilisées sont essentiellement la diffusion centrale des rayons X et des neutrons, avec également la microscopie électronique en transmission. La modélisation s'appuie sur des modèles semi-analytiques (équations différentielles couplées) et numériques (modélisation par discrétisation de la distribution de tailles). Divers systèmes sont étudiés dans les alliages d'aluminium et les aciers. Après s'être intéressé à la précipitation isotherme, on s'intéressera à la précipitation dynamique, la précipitation non-isotherme et la précipitation au cours du soudage.**

## ■ INTRODUCTION

La précipitation d'une seconde phase dans une matrice métallique est un des principaux outils utilisés pour contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux de structure. Les précipités sont soit utilisés directement pour s'opposer au mouvement des dislocations, soit indirectement pour leur rôle dans le contrôle des structures de grains et de dislocations.

Manuscrit reçu le 7 février 2004, bon à publier le 5 mai 2004.

© La Revue de Métallurgie 2004.

D'une manière générale, une optimisation des procédés d'élaboration, de transformation et même d'assemblage de matériaux dont les propriétés dépendent de phénomènes de précipitation nécessite la mise au point de modèles capables de prévoir, après un traitement thermomécanique généralement complexe, la microstructure obtenue. Les informations pertinentes dépendent bien sûr du problème posé, mais les informations universellement requises sont, outre la nature chimique et cristallographique des précipités, leur taille et leur fraction volumique. Pour atteindre l'objectif d'une modélisation prédictive de phénomènes de précipitation dans des situations réalistes et donc complexes, il est indispensable d'adopter une approche couplant la modélisation à des études expérimentales quantitatives.

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

- la précipitation sur structures de dislocations (1),
- la précipitation dans des systèmes multi-constitués (2),
- la précipitation anisotherme au refroidissement (3),
- le couplage précipitation / recristallisation (4).

Ces phénomènes complexes font souvent jouer un grand nombre de paramètres, et sont donc difficiles à caractériser en détail. Par exemple, une étude du couplage précipitation / recristallisation fait intervenir, en plus des paramètres habituels de composition d'alliage et température de précipitation, le taux de déformation, éventuellement la température de déformation, sa vitesse, etc... Un large panel de techniques expérimentales permet d'accéder de manière quantitative aux cinétiques de précipitation comme la diffusion centrale des rayons X, la microscopie électronique en transmission (MET) ou la calorimétrie différentielle à balayage (CDB). Dans le cadre de l'étude de phénomènes complexes de précipitation, il sera nécessaire de privilégier l'obtention de résultats in-situ à même de décrire l'ensemble des cinétiques dans des conditions réalistes.

# Quantitative characterization and modelling of precipitation kinetics : towards understanding non isothermal precipitation and coupled phenomena

A. Deschamps\*, M. Nicolas\*,\*\*, F. Perrard\*, M. Perez\*\*\*

\* LTPCM (UMR CNRS 5614), Institut National Polytechnique de Grenoble, Saint-Martin d'Hères

\*\* Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Marseille

\*\*\* GEMPPM (UMR CNRS 5510), INSA de Lyon, Villeurbanne

*This article synthesizes a number of studies involving both quantitative characterization of precipitate microstructures (size and volume fraction) and modelling of precipitation kinetics. The main experimental methods used are small angle X-ray and neutron scattering and transmission electron microscopy, and the modelling is based on two types of models, one semi-analytical (coupled differential equations), the other numerical (based on the discretization of the precipitate size distribution). A variety of systems are studied, both aluminium alloys and steels ; isothermal precipitation is first studied, then the problem complexity is raised towards dynamic precipitation and non-isothermal precipitation.*

*In chapter 2, it is shown on a ternary AlZnMg system that a satisfactory description of experimental data on isothermal precipitation kinetics by a simple semi-analytical model can be reached, at the condition that the nucleation conditions are properly described for each ageing temperature. In chapter 3, it is shown that the competitive precipitation between a metastable phase ( $\epsilon$  carbide) and a stable phase (cementite) in steels is well described by a model coupling the two precipitation phenomena via the evolution of the solid solution. Chapter 4 investigates the influence of dislocations on the precipi-*

*tation kinetics of NbC in ferrite, in the case where the volume fraction is extremely small (a few  $10^{-4}$ ). The heterogeneous nature of precipitation is shown to influence the compositional dependence of the precipitation kinetics. Chapter 5 shows direct evidence of low-temperature dynamic precipitation in aluminium alloys and proposes a mechanism which explains the negative strain rate sensitivity of this phenomenon. Chapter 6 is devoted to the temperature stability of precipitates subjected to rapid temperature increases. Isothermal reversion experiments are shown to provide very efficient tests of precipitation models, the key point being the competition between precipitate dissolution and coarsening. Temperature increases at constant rate are shown to reveal the kinetic nature of the phase transformation from metastable to stable phases. Models adapted for non-isothermal temperature histories are shown to be successful at describing the microstructure of MIG weld heat affected zones, including the details of the dissolution / coarsening zone. Finally, the microstructure of such Heat Affected Zone (HAZ) is quantitatively characterized as a function of the precipitation state before welding and the post-welding heat treatment. It is shown that an optimization of this couple can lead to suppress any microstructural heterogeneity in the HAZ.*

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

– une approche consistant à traiter en parallèle les trois régimes cinétiques individuels et à effectuer les transitions d'un régime à l'autre de manière continue (5-7) ;

– une approche ayant comme objectif de traiter l'ensemble de la distribution en tailles des précipités. Pour cela la distribution de tailles de précipités est discrétisée en « classes », dont l'évolution est gouvernée par une simple loi de croissance / dissolution (5, 8, 9).

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

Parallèlement à ces approches « macroscopiques », se sont également développés des modèles aux bases beaucoup plus fondamentales, dont l'objectif est de suppléer aux lois cinétiques individuelles, ou bien de justifier ces lois à partir de principes atomistiques fondamentaux, et non pas simplement une force motrice  $\Delta g$ , un coefficient de diffusion  $D$  et une énergie d'interface  $\gamma$ .

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

Les simulations de Monte-Carlo reposent uniquement sur les interactions inter-atomiques entre les atomes proches voisins (souvent premiers voisins, voire deuxièmes) (10, 11). Elles ne nécessitent donc pas d'incorporer des valeurs a priori de force motrice ou d'énergie d'interface. La diffusion est généralement traitée par le mouvement d'une lacune dans la boîte atomique de simulation. Les progrès algorithmiques et l'augmentation de la puissance de calcul disponible ont permis d'augmenter considérablement à la fois la taille de la boîte et la durée des simulations : désormais, le stade de coalescence est accessible, même s'il s'effectue avec un nombre réduit de précipités. Ces techniques ont notamment pu faire la liaison entre les paramètres obtenus par des calculs ab initio et les paramètres thermodynamiques macroscopiques. D'autre part, ces simulations ont pu proposer, dans des systèmes complexes (Fe-Nb-C par exemple), des scénarios possibles pour les tout premiers stades de la précipitation (en l'occurrence pour ce système, la précipitation de très petits carbures de fer précédant la formation du NbC d'équilibre) (12). Par contre, les simulations de Monte-Carlo sont toujours fortement limitées par la forme du réseau rigide généralement utilisé, qui impose que la phase précipitée ait la même structure cristallographique que la matrice, et qui rend difficile la prise en compte des effets élastiques. La prise en compte de ces effets par un réseau « relaxé » fait partie des développements en cours de cette technique de simulation.

La modélisation par dynamique d'amas (13, 14) ne travaille pas dans l'espace réel, mais dans l'espace des tailles de précipités. L'objectif de cette modélisation est la description aussi physique que possible des taux d'absorption et d'émission de solutés par chaque classe de taille de précipités. La dynamique d'amas présente l'intérêt de pouvoir traiter de manière détaillée l'ensemble du processus de précipitation, depuis le processus de germination, par une prise en compte précise de la distribution dynamique des petits amas sous-critiques (amas à 1, 2, ... n solutés), jusqu'à la coalescence, où cette technique rejoint parfaitement la théorie LSW (en termes de cinétique comme de distribution de tailles). Les développements actuels de cette technique de simulation comprennent la description précise de la distribution d'équilibre des tailles d'amas sous-critique, ainsi que le passage aux alliages ternaires.

Dans la suite de cet article, nous exposerons différents problèmes de précipitation que nous avons abordés, ainsi que

les techniques de modélisation qui ont été adaptées à chaque cas. Le détail des techniques expérimentales (essentiellement la diffusion centrale des RX et la MET) ne sera pas abordé ici et peut être trouvé dans les articles plus détaillés (15, 16).

## ■ PRÉCIPITATION HOMOGENE ISOTHERME : SYSTÈME AlZnMg

Intéressons-nous d'abord à la précipitation isotherme homogène à partir d'une solution solide. Dans le cas présent, comparativement simple, il s'agissait de valider les modèles de précipitation existants, et notamment de décrire la précipitation isotherme sur une gamme de températures, pour laquelle les mécanismes de germination n'étaient pas nécessairement constants (7).

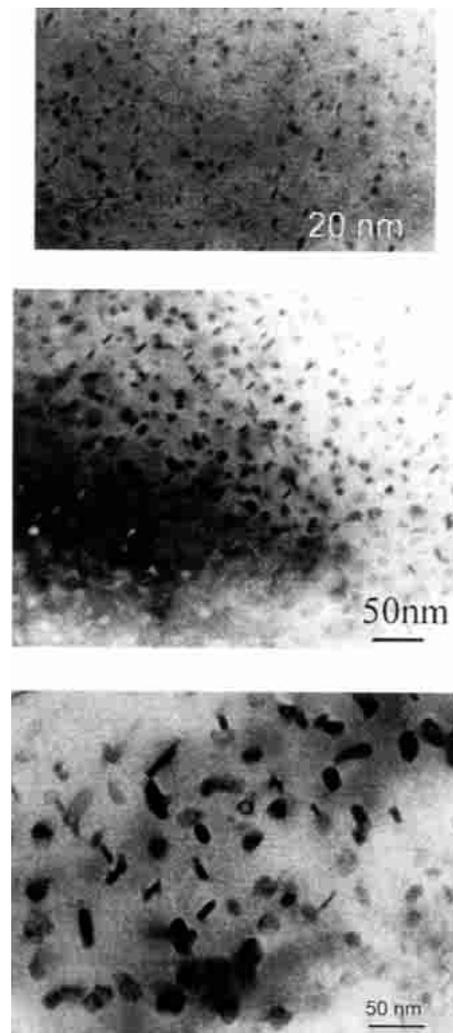


Figure 1 – Micrographies MET des états de précipitation après 7 h à : a) 120°C, b) 140°C et c) 170°C.

Figure 1 – TEM micrographs of the state of precipitation after 7 h at : a) 120°C, b) 140°C, c) 170°C

## cinétique de précipitation

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

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

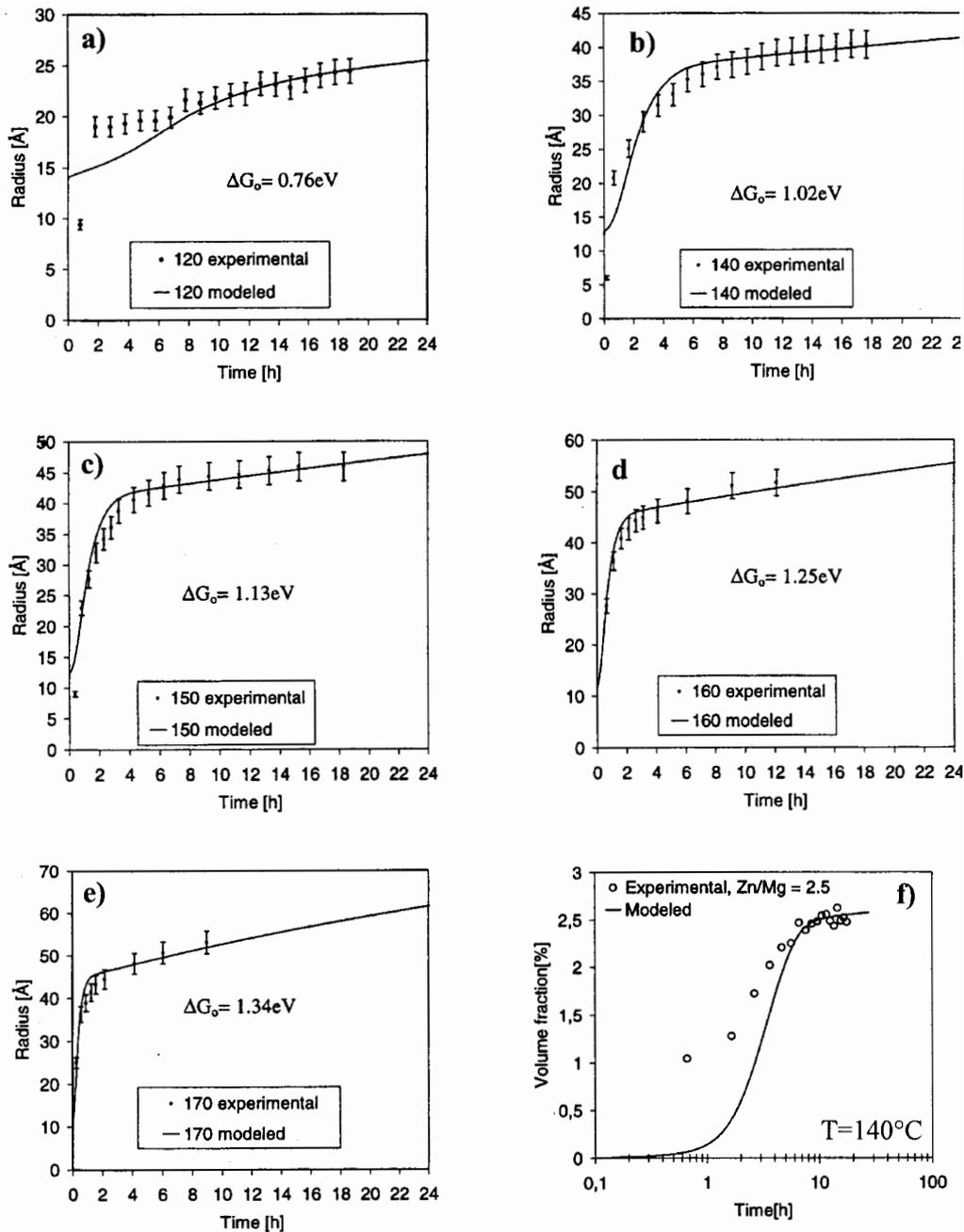


Figure 2 – Accord entre résultats expérimentaux (points) et modèle (traits) pour l'évolution du rayon des précipités aux différentes températures (a) à e) ; idem pour l'évolution de la fraction volumique à 140°C (f)

Figure 2 – Comparison between experimental results (symbols) and model predictions (lines) for the radius evolution at the different temperatures (a) to e) ; idem for the evolution of volume fraction at 140°C (f).

Sur la *figure 2* sont représentées les évolutions du rayon des précipités aux différentes températures. Il apparaît tout d'abord que le rayon de germination est relativement peu sensible à la température, hormis la température de 170°C où la phase d'équilibre  $\eta$  apparaît directement, et qu'il est toujours compris entre 0,7 et 1,3 nm.

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

Notre démarche de modélisation de ces résultats a été d'utiliser un modèle résolument simplifié, dont nous verrons qu'il capture l'essentiel des faits expérimentaux.

Le modèle considéré est un modèle semi-analytique, considérant dans ce cas-ci une thermodynamique extrêmement simple puisqu'il s'agit d'une seule phase constituée de soluté pur, et que le système est considéré quasi binaire, avec un soluté équivalent ayant ses propres diagrammes de phases et coefficient de diffusion. Les principales équations thermodynamiques intervenant dans le modèle sont les suivantes :

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

$$\Delta g = -\frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) \quad [1]$$

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

$$r^* = \frac{r_0}{\ln(C/C_{eq})} \quad \text{avec} \quad r_0 = \frac{2\gamma V_m}{RT} \quad [2]$$

- L'énergie d'activation pour la germination :

$$\Delta G^* = \frac{\Delta G_0}{\ln^2(C/C_{eq})} \quad [3]$$

$V_m$  étant le volume molaire (supposé identique dans le précipité et la matrice),  $C$  la fraction atomique de soluté dans la matrice,  $C_{eq}$  la fraction atomique d'équilibre en soluté,  $\gamma$  l'énergie d'interface précipité / matrice et  $\Delta G_0$  un paramètre ajustable permettant de décrire la nature hétérogène du phénomène de germination.

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

Le premier stade est décrit en considérant un taux de germination correspondant à la théorie classique de Becker-

Döring, adaptée du facteur de germination hétérogène évoqué ci-dessus :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germ}} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad [4]$$

avec :

$$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2} D C_0}{a^4}$$

le taux d'accrochage des solutés sur les précipités, et :

$$\text{et } \tau = \frac{1}{2\beta^* Z}$$

le temps d'incubation,

et où  $a$  est le paramètre de maille,  $Z$  le facteur de Zeldovich,  $N_0$  la densité de sites atomiques et  $D$  le coefficient de diffusion.

Dans ce même régime, la vitesse de croissance du rayon moyen est donnée par la combinaison de la croissance selon une cinétique de Zener des précipités existants et l'arrivée de nouveaux précipités à la taille critique :

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{\text{germ+croiss}} = \frac{D C - C^*}{r 1 - C^*} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \left( \alpha \frac{r_0}{\ln(C/C_{eq})} - r \right) \quad [5]$$

où  $C^* = C_{eq} \exp(r_0/r)$  est la concentration en équilibre avec un précipité de rayon  $r$  et  $\alpha$  un facteur numérique supérieur mais proche de l'unité, nécessaire pour amorcer la croissance des précipités ayant atteint le rayon de germination.

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

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{\text{croiss}} = \frac{D C - C^*}{r 1 - C^*} ; \quad \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{croiss}} = 0 \quad [6]$$

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{4}{27} \frac{C}{1 - C_{eq}} \frac{r_0 D}{r^2} ; \quad r = r^* = \frac{r_0}{\ln(C/C_{eq})} \quad [7]$$

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

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

- la fraction d'équilibre en soluté a été ajustée par une exponentielle  $C_{eq} = C_{eq}^0 \exp(-Q_c/RT)$  de façon à obtenir  $C_{eq} = 0,01$  à 160°C et le solvus  $C_{eq} = 0,054$  à 400°C (résultat de mesures de DSC) ;

## cinétique de précipitation

- le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhénius, et a été ajusté aux résultats expérimentaux. Les paramètres en résultant sont un facteur pré-exponentiel  $D_0 = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E_d = 1 \text{ eV}$  ;
- l'énergie d'interface a été également ajustée aux résultats expérimentaux, dans la limite des valeurs acceptées dans la littérature. Nous avons pris  $\gamma = 0,280 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Finalement, le facteur de germination  $\Delta G_0$  a été ajusté aux résultats expérimentaux à chaque température. Cet ajustement reflète la réalité de l'évolution d'une germination très aisée, à basse température, des phases cohérentes vers la germination difficile des phases incohérentes à plus haute température. Nous pouvons voir sur la *figure 2* qu'avec cet ajustement une description tout à fait convenable des résultats expérimentaux est obtenue.

Cette étude montre qu'une modélisation très simple est capable de rendre compte d'un grand nombre de résultats complexes. Il est apparu que le détail de la séquence de précipitation était ici de moindre importance par rapport aux conditions de germination qui déterminent la cinétique de précipitation.

### ■ PRISE EN COMPTE DES SÉQUENCES DE PRÉCIPITATION

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

- transformation in-situ des précipités métastables en la phase stable (par exemple par transformation martensitique comme dans les alliages Fe-Cu (17)) ;
- germination de la phase stable à l'interface phase métastable / matrice (par exemple, germination de la phase  $\eta'$  sur les zones GP dans le système AlZnMg (18)) ;
- germination indépendante des deux phases, qui n'interagissent donc que via la solution solide (par exemple précipitation de  $\epsilon$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$  dans les aciers (19)).

Comme première étape, nous avons traité le plus simple de ces trois cas (20) (le dernier), pour décrire les cinétiques compétitives de précipitation de  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ) et  $\text{Fe}_3\text{C}$  dans la ferrite (comparaison faite avec les mesures de Abe (21)). Pour cela, nous avons utilisé le modèle décrit ci-dessus (§ « Précipitation homogène isotherme : système AlZnMg »), pour les deux phases, comportant chacune leurs propres paramètres. Les deux phases interagissent donc via la solution solide, qui est le paramètre commun aux deux phénomènes de précipitation. Dans cette version du

modèle, la coalescence n'a pas été incluse : en effet, il s'agissait ici de décrire des courbes TTT à 60 % de fraction transformée, où la coalescence n'est pas un paramètre essentiel. Les paramètres utilisés pour ce modèle sont les suivants (m correspond à la phase métastable  $\epsilon$  et s à la phase « stable »  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) :

$$\gamma_m = 0,147 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} ; \gamma_s = 0,174 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

(ajustées pour décrire les données de Abe)

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

avec  $D_0 = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_D = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(données de la littérature)

$$X_{\text{Ceq}}^m = X_{\text{Ceq}}^{m^0} \exp(-Q_p^m / kT)$$

$$X_{\text{Ceq}}^s = X_{\text{Ceq}}^{s^0} \exp(-Q_p^s / kT)$$

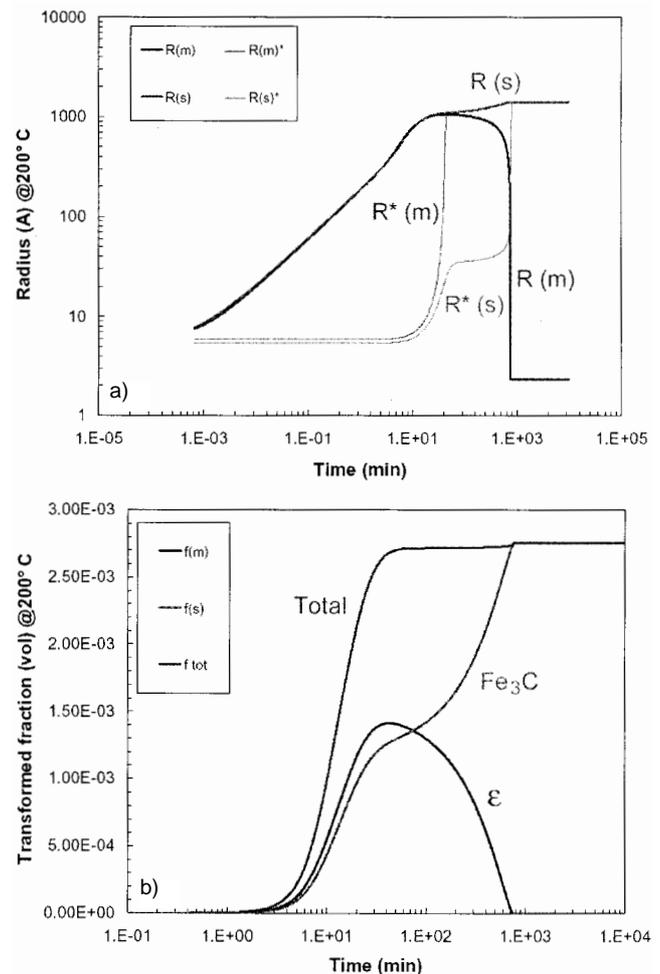


Figure 3 – Cinétiques de précipitation des phases  $\epsilon$  (notée m) et  $\text{Fe}_3\text{C}$  (notée s) à 200°C. (a) Évolution des rayons moyens et des rayons critiques ; (b) évolution des fractions transformées.

Figure 3 – Precipitation kinetics of the epsilon (noted m) and  $\text{Fe}_3\text{C}$  (noted s) phases at 200°C. a) Evolution of the average and critical radius ; b) evolution of the transformed fraction.

avec :

$$X_{\text{Ceq}}^{\text{m}} = 0.026, X_{\text{Ceq}}^{\text{p}} = 0.01$$

et

$$Q_{\text{p}}^{\text{m}} = Q_{\text{p}}^{\text{p}} = 28.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(données extraites de mesures de PTE effectuées à l'INSA de Lyon (22)).

La *figure 3* montre la cinétique de précipitation prédite à 200°C, température à laquelle la précipitation des deux phases apparaît en parallèle. Au départ, les deux familles de précipités apparaissent à peu près à la même taille. Cependant, le courant de germination de la phase métastable est bien plus grand, et donc l'essentiel de la fraction transformée correspond à celle-ci. Au bout d'environ 10 min, alors que la précipitation de la phase  $\epsilon$  est presque terminée, la fraction de cémentite devient significative (la solubilité du carbone vis-à-vis de cette phase étant plus faible, elle peut continuer à croître alors que  $\epsilon$  a atteint l'équilibre). La concentration moyenne devient alors inférieure à la concentration à l'équilibre avec les précipités de  $\epsilon$ , ce qui se traduit par une brusque augmentation de son rayon critique. Suite à cela, la phase  $\epsilon$  est déstabilisée et se dissout très rapidement au profit de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . L'équilibre final est enfin atteint.

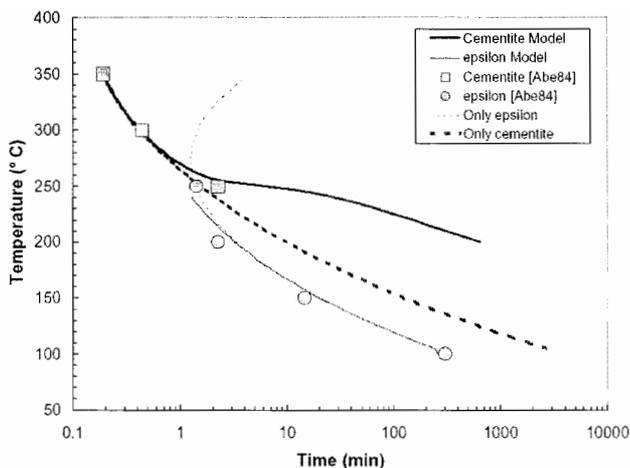


Figure 4 – Diagramme TTT (à 60 % de fraction transformée) des deux phases  $\epsilon$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$  prédit par le modèle, et comparaison avec les résultats expérimentaux de Abe.

Figure 4 – Comparison of the TTT diagrams (at 60 % transformed fraction) of the  $\epsilon$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$  phases predicted by the model and experimentally obtained from the results by Abe.

L'exploitation du modèle sur une large gamme de températures permet de tracer le diagramme TTT des deux phases précipitées (*fig. 4*). Ce diagramme fait bien apparaître le domaine de primo-apparition des deux phases, conformément aux données de Abe, et de plus prédit la cinétique de déstabilisation de  $\epsilon$  par la cémentite dans le domaine de température où celle-ci apparaît en premier ( $T < 250^\circ\text{C}$ ). Enfin, le modèle prédit la modification des cinétiques individuelles de précipitation de chacune des deux phases due à leur interaction.

## ■ MÉCANISMES DE PRÉCIPITATION DANS LE SYSTÈME Fe-Nb-C : INFLUENCE DES DISLOCATIONS

Nous nous intéressons ici à la précipitation des carbures de Nb dans la ferrite, dans un système modèle ternaire Fe-Nb-C (23). Deux alliages ont été synthétisés, contenant respectivement 50 et 100 ppm de carbone, et 400 et 800 ppm de niobium, afin de caractériser l'influence de la teneur en solutés sur la cinétique de précipitation.

Ainsi que nous pouvons le voir sur la *figure 5*, la précipitation dans cet alliage a lieu de manière essentiellement hétérogène, localisée sur les dislocations qui résultent de la transformation très rapide austénite  $\rightarrow$  ferrite. Pour étudier cette précipitation de manière quantitative, nous avons utilisé la diffusion centrale des neutrons aux petits angles à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. La *figure 6* montre la cinétique de précipitation pour l'alliage haut Nb aux températures de 600, 700 et 800°C.

Par ailleurs, la *figure 7* montre l'influence de la teneur en solutés et d'une prédéformation sur la cinétique de précipitation à 700°C.

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

- Le nez de précipitation de NbC dans la ferrite se trouve environ à 800°C.
- La sursaturation de l'alliage a une très faible influence sur la cinétique de précipitation. En effet, même si bien sûr la fraction volumique finale est très différente dans les deux alliages étudiés, la cinétique globale de précipitation est presque identique.

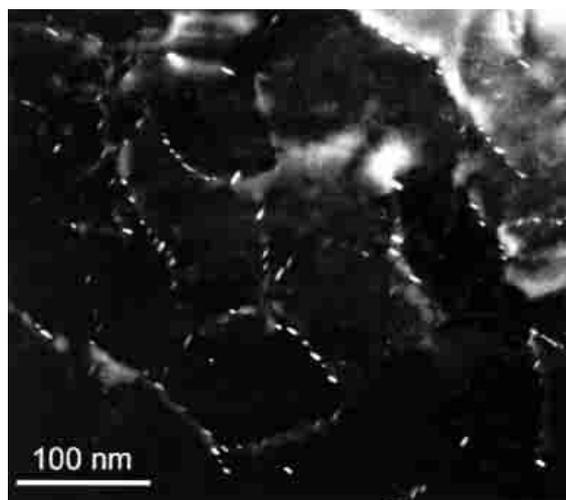


Figure 5 – Micrographie MET en champ sombre de précipités NbC après un revenu à 700°C, sur l'alliage à haut Nb.

Figure 5 – Dark field TEM micrograph of NbC precipitates after ageing at 700°C, in the high Nb alloy.

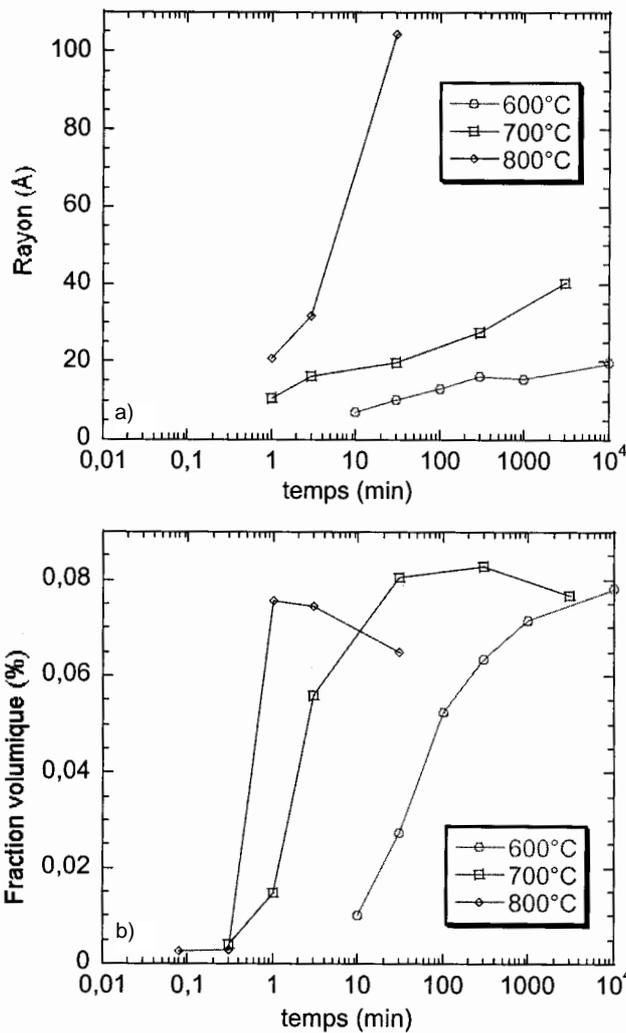


Figure 6 – Cinétiques de précipitation : a) rayon et b) fraction volumique, aux températures de 600, 700 et 800°C pour l'alliage à haut Nb.

Figure 6 – Precipitation kinetics for the high Nb alloy at 600°C, 700°C and 800°C : a) radius and b) volume fraction.

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

Les deux derniers points ne peuvent pas, a priori, être expliqués simplement par un modèle de précipitation homogène, et sont représentatifs de l'influence de la présence des dislocations comme sites de germination et courts-circuits de diffusion.

Notamment, il peut paraître surprenant que la pré-déformation (qui augmente la densité de dislocations) ait si peu d'influence, étant donné que les précipités apparaissent majoritairement sur les dislocations. Cela s'explique cependant par la faible fraction volumique de précipités présente (et donc leur faible densité), associée à la relativement grande densité de dislocations de trempe présentes dans le

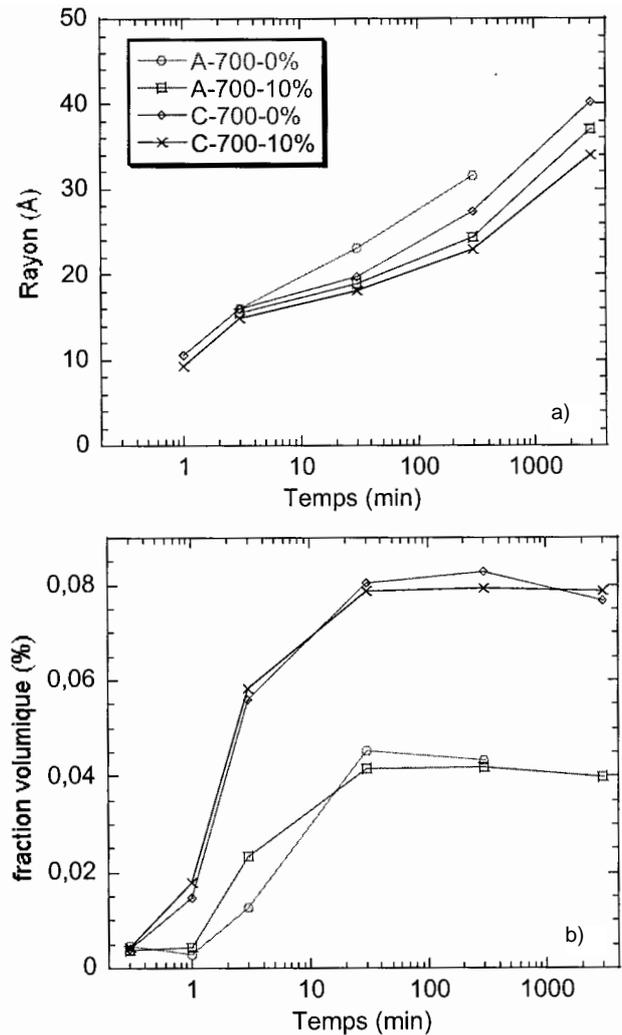


Figure 7 – Influence de la composition de l'alliage (nuances A à haut Nb et C à bas Nb) et de la pré-déformation sur les cinétiques de précipitation à 700°C : a) rayon et b) fraction volumique.

Figure 7 – Influence of alloy composition (A : high Nb and B : low Nb alloy) and of pre-deformation on the precipitation kinetics at 700°C : a) radius and b) volume fraction.

matériau non pré-déformé : il semble donc que cet état présente déjà un nombre de sites de germination suffisant, ce qui explique qu'une pré-déformation n'apporte pas de changement significatif.

## ■ PRÉCIPITATION DYNAMIQUE

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

- Les dislocations sont des sites de germination préférentiels de la précipitation (24), ainsi si elles balayent l'ensemble du matériau, la germination peut être facilitée.

- Les dislocations sont des courts-circuits de diffusion, ainsi quand elles se retrouvent en contact avec des précipités, la croissance de ceux-ci peut être accélérée (25).

- Il existe des interactions élastiques entre les dislocations et les solutés, ainsi lorsque les dislocations sont bloquées sur des obstacles (notion de temps d'attente), une ségrégation de soluté peut avoir lieu dans leur environnement, favorisant la précipitation (cas bien connu par exemple du vieillissement dynamique ou « dynamic strain ageing ») (26).

- Tout simplement, le mouvement des dislocations implique un mouvement des atomes (comme une diffusion aléatoire). Ce mouvement des atomes, dans des cas favorables, peut favoriser un phénomène de précipitation.

Inversement, il est bien connu que la déformation plastique peut avoir un effet inverse sur une précipitation existante : en effet, le passage d'un grand nombre de dislocations à travers un précipité cisailable peut tout bonnement le couper en deux, et ce faisant le rendre sous-critique, l'amenant ensuite à se dissoudre. Ce type d'argument a été de nombreuses fois utilisé pour expliquer la faible ductilité de matériaux au pic de durcissement (27).

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

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

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

Il s'agissait d'un alliage AlZnMgCu (AA7010), pour applications aéronautiques. Nous avons étudié la précipitation dynamique par mesure in-situ au cours de la déformation du

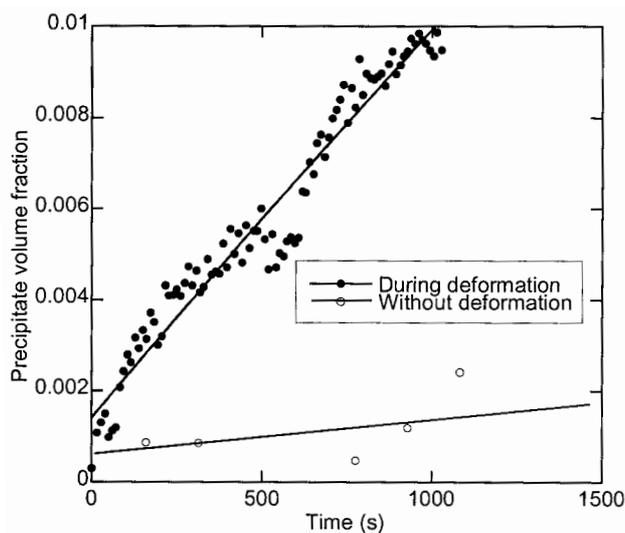


Figure 8 – Évolution de la fraction volumique précipitée à température ambiante, en précipitation statique et dynamique.

Figure 8 – Evolution of the precipitate volume fraction at room temperature, during static and dynamic ageing.

signal de diffusion centrale des RX (15). Les expériences ont été effectuées sur la ligne D2AM de l'ESRF, garantissant des mesures précises en quelques secondes. Les échantillons de traction devaient avoir une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$  pour obtenir un bon signal de diffusion centrale.

La *figure 8* montre l'évolution de la fraction volumique précipitée mesurée lors d'un essai de traction, en fonction du temps, comparée à la même évolution en précipitation statique, c'est-à-dire sans déformation. Il apparaît clairement que la déformation accélère grandement la cinétique de précipitation.

D'autre part, nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de déformation sur ce phénomène. La *figure 9* montre que cette influence est très importante : lorsqu'on multiplie par 20 la vitesse de déformation, la précipitation dynamique cesse pratiquement.

On peut d'ailleurs relier cette précipitation dynamique à l'évolution de l'écrouissage lors de la déformation : en effet, les précipités formés lors de la déformation plastique (d'un diamètre d'environ 0,8 à 1 nm) participent à la contrainte d'écoulement, et apportent donc un écrouissage supplémentaire. Ceci permet en partie d'expliquer le taux d'écrouissage anormalement élevé (supérieur d'un facteur 2 au taux d'écrouissage de stade II  $\mu/20$ ) rencontré dans ces matériaux. De plus, on retrouve bien une sensibilité négative à la vitesse de déformation du taux d'écrouissage, qui correspond à la même sensibilité en termes de cinétique de précipitation dynamique.

Cette dépendance en vitesse de déformation de la précipitation dynamique donne une indication précieuse vis-à-vis

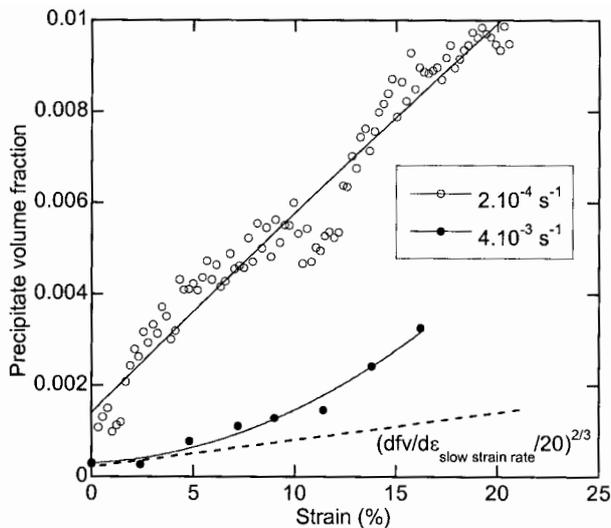


Figure 9 – Influence de la vitesse de déformation sur l'évolution de la fraction volumique précipitée au cours de l'essai de traction.

Figure 9 – Influence of strain rate on the volume fraction evolution during straining.

du mécanisme de précipitation dynamique : en effet, il est bien connu dans la théorie du vieillissement dynamique (DAS) que le temps d'attente d'une dislocation aux obstacles lors de la déformation plastique peut s'exprimer en fonction de la vitesse de déformation et du paramètre  $\Omega$  qui dépend des densités mobiles  $\rho_m$  et immobiles  $\rho_f$  de dislocations (26) :

$$t_w = \frac{\Omega}{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \rho_m \rho_f^{-1/2} b \quad [8]$$

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

$$\frac{df_v}{d\epsilon} = \frac{K \rho_m^{2/3} \rho_f^{1/6}}{\dot{\epsilon}^{2/3} b^{1/3}} \quad [9]$$

où  $K$  est une constante. Si, pour simplifier, on considère que l'influence de la vitesse de déformation sur les densités de dislocations est faible, alors on peut estimer que la cinétique de précipitation dynamique varie comme  $\dot{\epsilon}^{-2/3}$ . Ceci est en effet bien vérifié expérimentalement, comme on peut le voir sur la figure 9.

### ■ PRÉCIPITATION ANISOTHERME

Nous nous sommes intéressés à la précipitation anisotherme dans le cadre de l'étude des zones affectées thermiquement en soudage d'alliages d'aluminium à durcisse-

ment structural. Ce type de précipitation anisotherme est essentiellement contrôlé par les phénomènes de dissolution / coalescence (par comparaison, la précipitation anisotherme rencontrée lors de recuits industriels multi-palliers est contrôlée par la compétition dissolution / germination).

L'étude que nous avons menée portait sur un alliage AlZnMg pour applications automobiles (AA7108.50). Nous avons étudié la réponse à une augmentation de température de trois microstructures initiales : zones GP (correspondant à un état T4 revenu à température ambiante), précipités métastables  $\eta'$  (correspondant à un revenu au pic T6) et précipités stables  $\eta$  (correspondant à un état sur-revenu T7). Grâce aux mesures in-situ de microstructures précipitées par diffusion des rayons X, nous avons effectué deux types de traitements thermiques : recuits de réversion anisothermes et rampes de température à vitesse constante (16). Deux phénomènes vont nous intéresser particulièrement ici : la compétition entre dissolution et coalescence d'une part, l'influence de la vitesse de montée en température sur les transformations de phase que peuvent subir les précipités d'autre part.

### Compétition dissolution / coalescence

Considérons une distribution existante de précipités, de rayon  $r_{moy}$ . Cette distribution de précipités a été créée à une température de recuit  $T_o$  de telle sorte qu'on ait atteint un régime de coalescence, où le rayon moyen soit à peu près égal au rayon critique :  $r_{moy} = r^*(T_o)$ . Lorsqu'on augmente brutalement la température jusqu'à un niveau bien supérieur à  $T_o$ , mais inférieur à la température de solvus de ces précipités ( $T_o < T < T_{eq}$ ), l'évolution de la famille de précipités va suivre les étapes suivantes, schématisées sur la figure 10 :

- Si l'on augmente instantanément la température et donc qu'à l'instant  $t = 0$  la distribution de précipités n'est pratiquement pas modifiée, le rayon critique  $r^*(T)$  devient bien supérieur à  $r_{moy}$ , et tous les précipités sont sous-critiques. Tous les précipités sont donc en régime de dissolution, et la fraction volumique baisse rapidement.
- Les précipités en se dissolvant rejettent du soluté dans la matrice. Ce faisant, le rayon critique diminue à nouveau et se rapproche du rayon moyen. La vitesse de dissolution diminue progressivement, et lorsque le rayon critique entre à nouveau dans la distribution en taille des précipités, les plus gros d'entre eux deviennent à nouveau sur-critiques et se mettent à croître. On arrive ainsi à un minimum de fraction volumique.
- Lorsque le rayon critique et le rayon moyen sont de nouveau proches, on est dans un régime de coalescence à la température  $T$ .

Expérimentalement, nous avons caractérisé ce type de comportement sur l'état initial T7, qui contient des précipités de la phase stable  $\eta$ , créés à la température de 170°C. Nous pouvons voir sur la figure 11 les différentes étapes de la

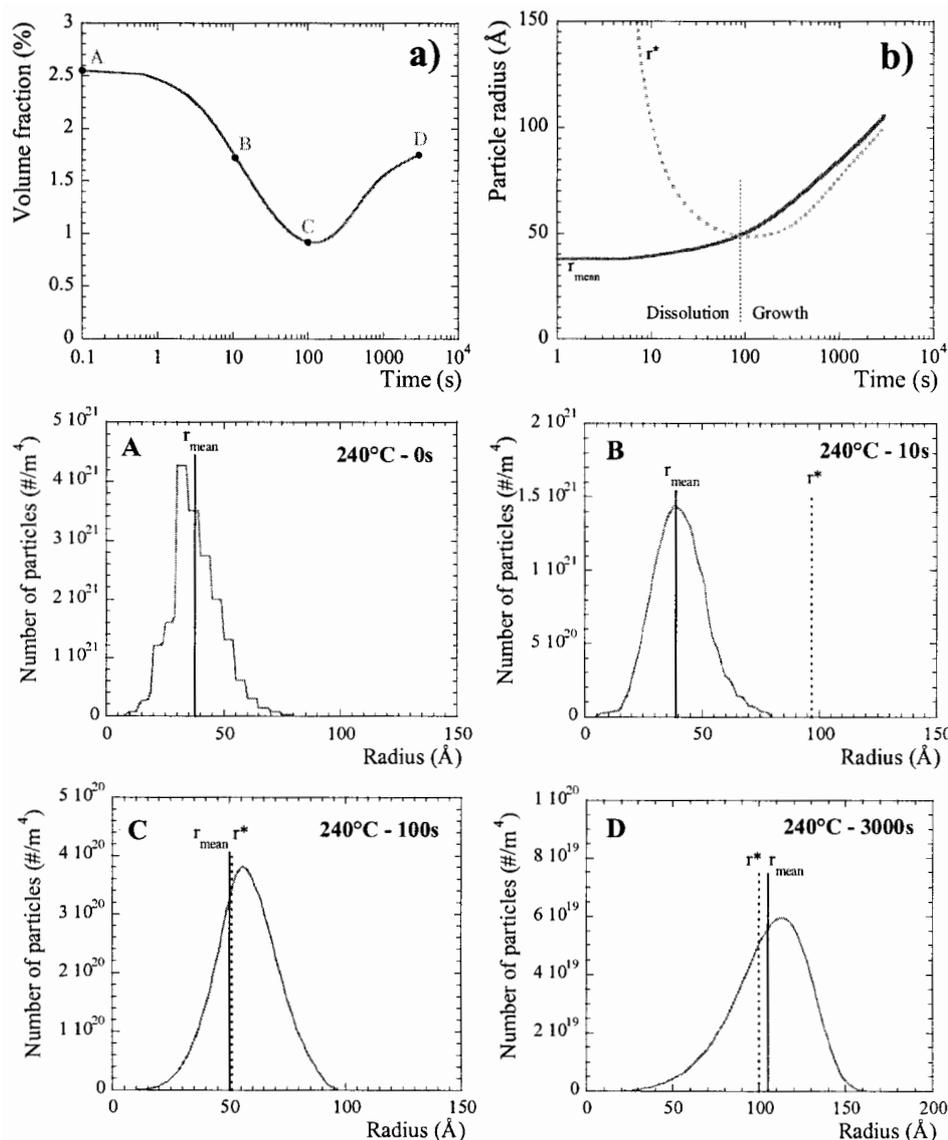


Figure 10 – a) Évolution schématique de la fraction volumique lors d'un traitement de réversion isotherme à partir d'un état de précipitation initial ; b) évolution de la taille moyenne et du rayon critique lors de ce même traitement ; A à D : distributions en tailles des précipités à différentes étapes du traitement de réversion, repérées en a).

Figure 10 – a) Evolution of precipitate volume fraction during an isothermal reversion heat treatment starting from an initial precipitated state ; b) evolution of the average and critical radius during the same treatment ; A to D : precipitate size distributions at different steps of the reversion treatment, labeled in a).

dissolution et de la coalescence des précipités en fonction de la température du traitement de réversion. Ce manière assez évidente, on peut remarquer que :

- le minimum de fraction volumique est d'autant plus bas que la température de réversion est élevée, ce qui s'explique aisément par le fait que plus la température est haute, plus l'augmentation du rayon critique est importante, et donc plus il aura de mal à revenir dans la distribution en taille de précipités ;
- il existe une température critique au-delà de laquelle la réversion est totale ;
- la cinétique de coalescence suivant le minimum de réversion est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Un point assez surprenant qui ressort de ces expériences est que la taille moyenne des précipités ne varie pratiquement pas dans toute la phase de dissolution : elle reste pour

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

Nous avons effectué le même type d'expériences sur l'état de départ T6, contenant des précipités  $\eta'$  métastables. On retrouve le même type de comportement que pour l'état initial T7, avec une dissolution plus précoce ; cependant, en phase de coalescence, le comportement des deux matériaux se superpose. Ceci laisse à penser que les précipités de l'état T6 ayant survécu à la réversion subissent une transformation de phase  $\eta' \rightarrow \eta$  avant de coalescer (16).

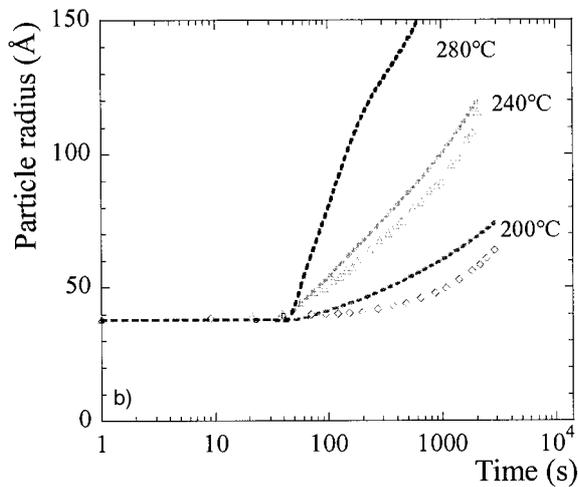
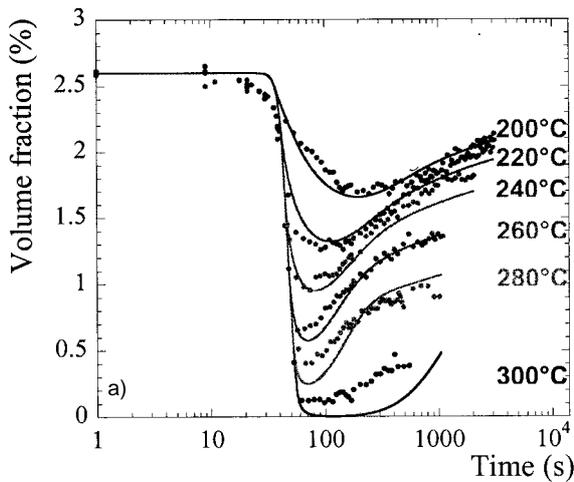


Figure 11 – Évolution de la fraction volumique précipitée et du rayon des précipités au cours des traitements de réversion anisothermes de 200 à 300°C effectués sur l'état initial T7 : points expérimentaux (symboles) et résultats de la modélisation (courbes).

Figure 11 – Evolution of the precipitate volume fraction during reversion experiments at temperatures ranging from 200 to 300°C carried out on the T7 initial state : experimental results (symbols) and model predictions (lines).

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

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

Considérons tout d'abord l'alliage contenant les précipités de phase stable  $\eta$  (fig. 12). Lorsqu'on chauffe l'échantillon à une vitesse relativement importante (300°C/min), on

observe une diminution « sigmoïde » de la fraction volumique précipitée, caractéristique d'un phénomène de dissolution simple (= pic de dissolution en DSC). Lorsqu'on diminue la vitesse de chauffage, la courbe se complique un peu et on observe un ralentissement temporaire de la dissolution, aux alentours de 250°C, ce ralentissement étant d'autant plus marqué que la vitesse de montée est plus lente. Nous verrons l'explication de cet effet dynamique via la modélisation.

Considérons maintenant l'état initial T6 (fig. 13a). À grande vitesse de chauffage, sa courbe de dissolution correspond à celle de l'état T7, bien qu'elle soit légèrement décalée vers les basses températures, ce qui reflète la différence de stabilité des deux états initiaux. Lorsqu'on abaisse la vitesse de

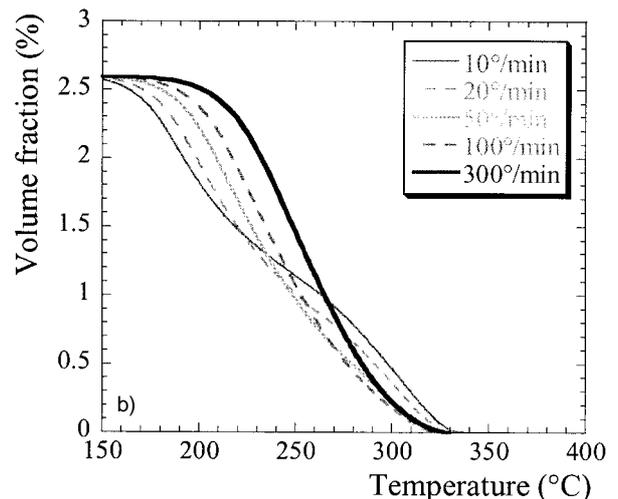
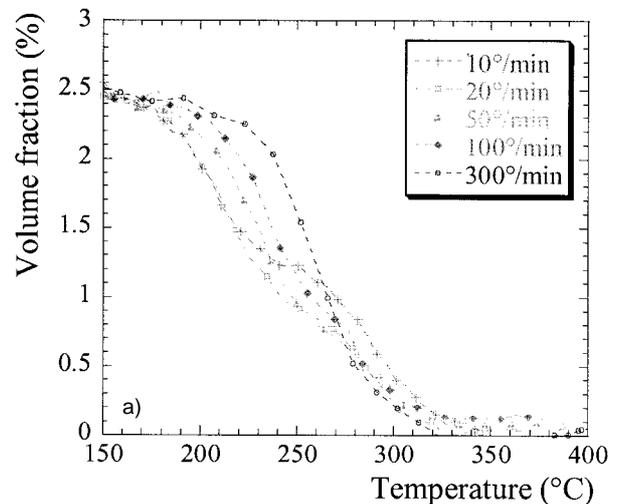


Figure 12 – Évolution de la fraction volumique précipitée en fonction de la température lors de rampes en température effectuées à différentes températures de chauffage, sur l'état initial T7 : points expérimentaux (symboles) et résultat de la modélisation (courbes).

Figure 12 – Evolution of the precipitate volume fraction as a function of temperature during reversion experiments at constant heating rate carried out on the T7 initial state : experimental results (symbols) and model predictions (lines).

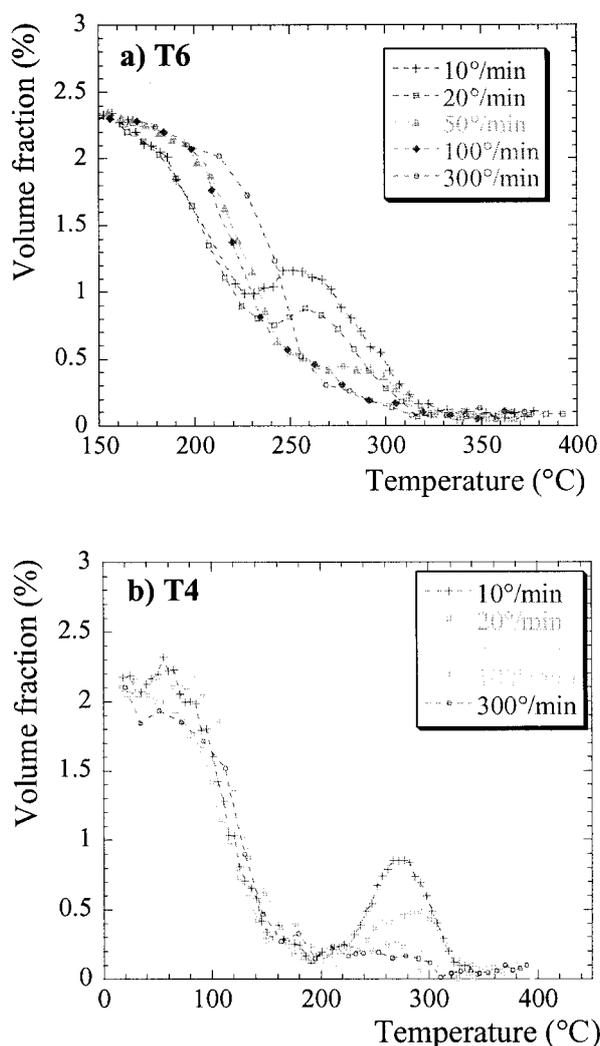


Figure 13 – Évolution de la fraction volumique précipitée en fonction de la température lors de rampes en température effectuées à différentes températures de chauffage, sur l'état initial T6 a) et T4 b).

Figure 13 – Evolution of the precipitate volume fraction as a function of temperature during heating ramps carried out on a) the T6 initial state and b) the T4 initial state.

chauffage, on voit apparaître une interruption temporaire de la réversion, et même une légère augmentation de la fraction volumique pour la plus faible vitesse (5°C/min). Cette interruption, qui a lieu vers 250°C, trouve son explication dans la transformation des précipités  $\eta'$  en précipités  $\eta$  : lorsque cette transformation survient, la stabilité moyenne des précipités est accrue et on a une interruption de leur dissolution. L'aspect cinétique de cette transformation de phase est clairement mis en évidence par le fait qu'elle disparaît lorsque la vitesse de montée en température augmente. Ainsi, bien que son mécanisme exact ne soit pas déterminé, on peut estimer que cette transformation nécessite au minimum le franchissement d'une barrière d'activation, et peut être de la diffusion à courte distance.

Considérons finalement l'état initial T4 (fig. 13b). Cet état initial, constitué de zones GP, est beaucoup moins stable en

température que les états T6 et T7. Ainsi, la dissolution totale de ces zones a lieu vers 150°C, et ceci quelle que soit la vitesse de montée en température. La différence entre ces vitesses réside dans le comportement à plus haute température : pour les basses vitesses de chauffage, on observe une précipitation de phase stable  $\eta$  (à partir de 220°C), qui se dissout elle-même à plus haute température, alors que pour les vitesses de chauffage plus élevées l'alliage reste en solution solide jusqu'à haute température. Là encore, l'aspect cinétique de la précipitation de la phase  $\eta$  à partir de la solution solide est mis en évidence.

### Modélisation de la précipitation anisotherme dans un alliage ternaire

Pour modéliser l'évolution d'une distribution de précipités initiale soumise à une augmentation de température, nous avons utilisé un modèle dit « par classes » semblable au modèle numérique originalement développé par Wagner et Kampmann (5). Ce type de modèle décompose la famille de précipités en classes de tailles, et traite les cinétiques d'évolution de chaque classe en rapport avec la valeur instantanée de la solution solide, via une simple loi de croissance / dissolution de Zener :

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i(r)}{C_p - C_i(r)} \frac{D}{r} \quad [10]$$

Les concentrations se rapportent à l'espèce de plus faible coefficient de diffusion.  $\bar{C}$  est la concentration moyenne en soluté,  $C_p$  est la concentration du soluté,  $C_i$  est la concentration d'équilibre local à l'interface. Les concentrations considérées sont les concentrations de l'espèce ayant le coefficient de diffusion le plus lent ; dans notre cas, il s'agit du magnésium. Nous avons considéré que le précipité était stœchiométrique avec la composition  $MgZn_2$ .

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

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

$$\ln K = \ln \left( (C_{Zn}^{eq})^2 C_{Mg}^{eq} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [11]$$

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

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

$$K(r) = K_\infty \exp \left( \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right) \quad [12]$$

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

$$D_{Zn}(C_{i,Zn}(r) - \bar{C}_{Zn}) = 2 D_{Mg}(C_{i,Mg}(r) - \bar{C}_{Mg}) \quad [13]$$

Cette égalité des flux se traduit dans le diagramme de phases par une droite de pente  $D_{Zn}/2D_{Mg}$ , et lève l'indétermination sur les concentrations à l'interface (fig. 14). L'évolution des différentes familles de tailles de précipités se fait ensuite par intégration numérique.

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

$$\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ/mol} ; \Delta S^\circ = 21,4 \text{ J/mol/K},$$

$$D_{o,Mg} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1} ; D_{o,Zn} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1} ,$$

$$Q_{D,Mg} = 88,3 \text{ kJ/mol} ; Q_{D,Zn} = 88,3 \text{ kJ/mol},$$

$$\gamma = 0,65 \text{ J/m}^2.$$

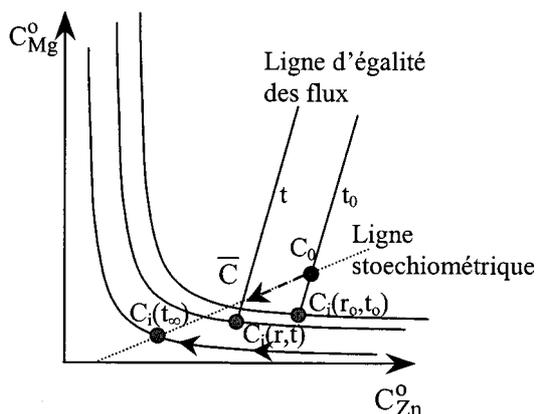


Figure 14 – Représentation dans le diagramme de phase ternaire AlZnMg du produit de solubilité, de son évolution en fonction de l'effet Gibbs Thomson et de l'évolution de la concentration à l'interface précipité-matrice au cours du traitement de précipitation (ici, au cours de la croissance des précipités).

*Figure 14 – Ternary phase diagram for the AlZnMg system, Al rich corner. The solubility product is represented, as well as its evolution as a function of the Gibbs Thomson effect for finite precipitate size ; the evolution of the concentration at the interface between the precipitate and the matrix is given during the precipitate growth.*

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

Avec ce jeu de paramètres, on aboutit à une description excellente des résultats expérimentaux, à la fois en termes de fraction volumique ou de rayon, comme on peut le voir sur la figure 11.

Le modèle ayant été calibré sur les expériences de réversion isothermes, nous l'avons directement appliqué aux expériences de chauffage continu. Nous pouvons voir sur la figure 12 que l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution des précipités  $\eta$  est très précisément décrite par le modèle, et ce y compris le ralentissement de la dissolution vers 250°C pour les vitesses de montée lentes.

Ce ralentissement de la cinétique de dissolution est un phénomène dynamique de compétition entre dissolution et coalescence des précipités. Pour s'en convaincre, il suffit de représenter pour deux vitesses de chauffage très différentes (10 et 100°C/min) l'évolution du rayon moyen et du rayon critique prédits par le modèle (fig. 15). Lorsque la vitesse de chauffage est relativement lente, la dissolution pour une température donnée est plus importante. Du fait de la dépendance du rayon critique à la fois de la température et de la teneur en solution solide, celui-ci est donc moins élevé, et la croissance de la taille moyenne des particules lui permet même de revenir au niveau du rayon moyen entre 200 et 250°C. Le système est alors en régime de coalescence, et la dissolution s'interrompt pour reprendre bien sûr à plus haute température. Il en résulte le palier qui est observé expérimentalement.

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

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

Le soudage de tôles initialement dans les états T4, T6 et T7 a été effectué de manière instrumentée, la température étant mesurée en trois points différents de la zone affectée thermiquement. L'application d'un modèle par éléments finis, calibré sur les mesures de ces trois thermocouples, nous informe sur le cycle thermique subi par le matériau en chaque point de la ZAT. Trois de ces cycles thermiques sont représentés sur la figure 16a.

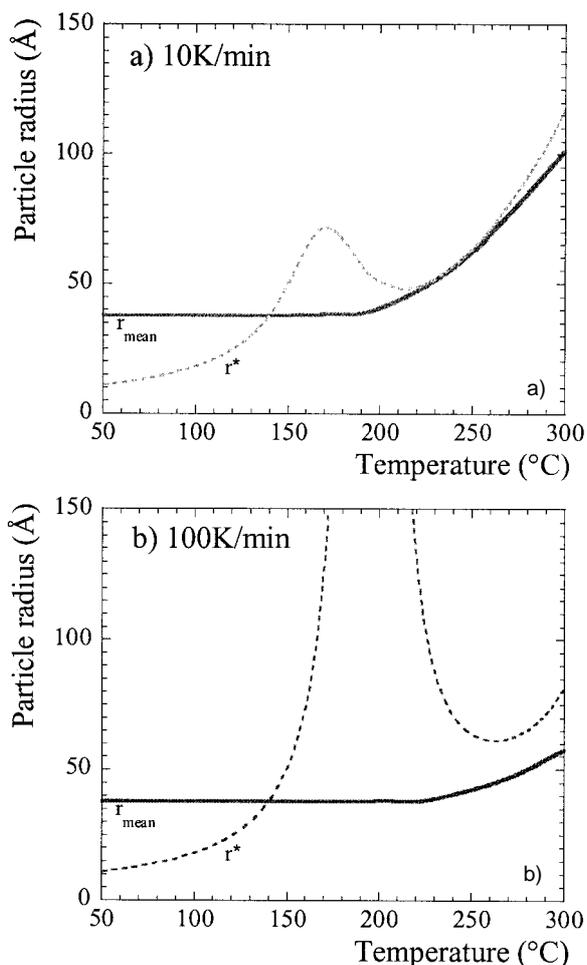


Figure 15 – Évolutions comparées du rayon moyen et du rayon critique prédites par le modèle, lors des rampes en températures effectuées sur l'état initial T7 à 10 K/min a) et 100 K/min (b).

Figure 15 – Comparative evolution of the average and critical radius predicted by the model, during temperature ramps carried out on the T7 initial state at a) 10 K/min and b) 100 K/min.

On peut voir que la température de pic subie par le matériau varie très fortement en fonction de l'emplacement dans la ZAT. Nous avons mesuré l'effet d'un tel cycle thermique sur les précipités présents dans l'état initial en effectuant des mesures de diffusion centrale des rayons X tout au long de la ZAT. On peut voir le résultat d'un tel profil sur la *figure 16b*.

La ZAT peut être divisée en trois zones. Loin de la soudure, les précipités ne sont pas affectés par le cycle thermique. Cela se produit lorsque la température de pic ne dépasse pas 170°C environ. Plus près de la soudure, on observe une dissolution des précipités, tout d'abord à taille constante<sup>1</sup>, puis vers la fin de la dissolution avec une taille croissante.

<sup>1</sup> Ce comportement en dissolution, qui peut apparaître paradoxal à première vue, résulte d'un effet dynamique de compensation entre la forme de la distribution en taille des précipités et la dépendance en taille de leur vitesse de dissolution.

Enfin, dans les 15 mm les plus proches de la soudure, les précipités initiaux ont tous été dissous, et la fraction volumique non nulle reflète la présence de zones GP germées lors du refroidissement lent subi par la tôle après le soudage.

Nous pouvons voir que le modèle, calibré sur les traitements de réversion isothermes, décrit parfaitement l'évolution du rayon et de la fraction volumique des précipités le long de la ZAT (bien sûr, il n'est pas capable de décrire la fraction volumique correspondant aux zones GP). Un aspect intéressant du modèle est de comprendre comment la microstructure finale est obtenue pendant le cycle de soudage. On peut voir

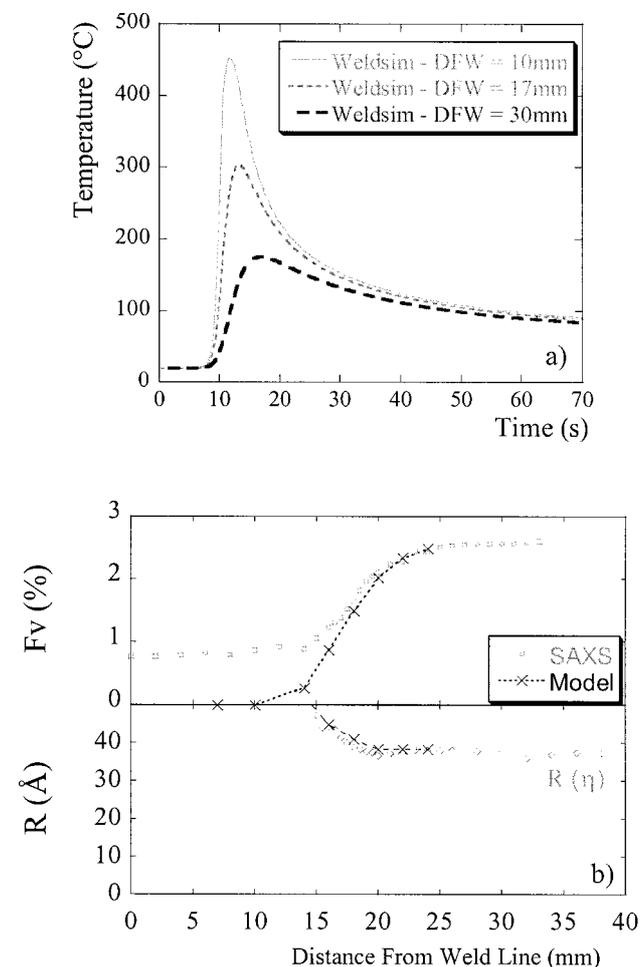


Figure 16 – a) Cycles thermiques subis par différents points de la ZAT dont la distance par rapport à la soudure est repérée par DFW. Profils thermiques prédits par le logiciel Weldsim, calculs calibrés sur des mesures de thermocouples ; b) profils mesurés et prédits par le modèle des fractions volumiques et tailles de précipités le long de la zone affectée thermiquement de la soudure effectuée sur l'état initial T7.

Figure 16 – a) Thermal cycles in different points of the HAZ (distance from the weld line is noted DFW), predicted by the Weldsim software, calibrated on thermocouple measurements ; b) comparison between the precipitate profiles measured experimentally on the T7 welded material, and the predictions of the model applied to the temperature profiles of a).

## cinétique de précipitation

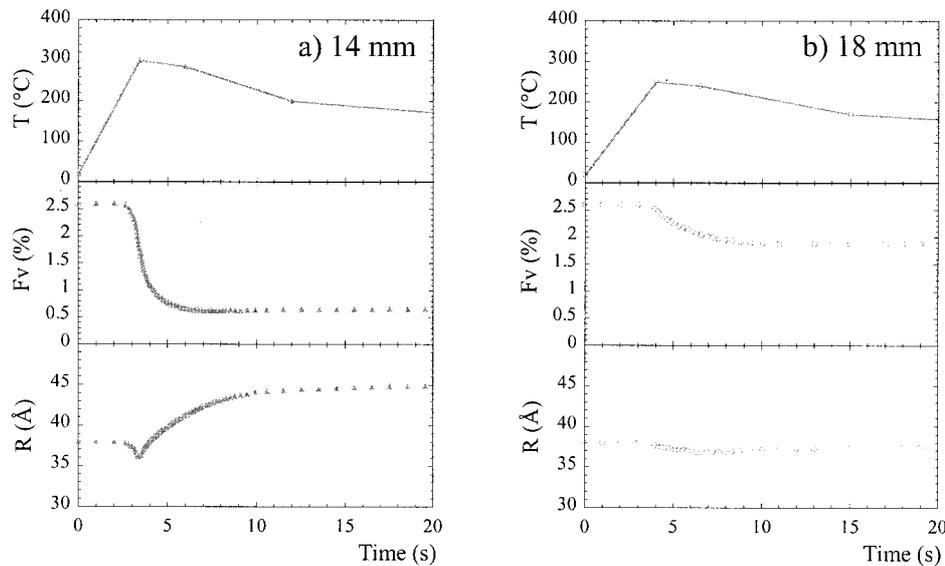


Figure 17 – Évolution prédite par le modèle de la microstructure précipitée pendant le cycle de soudage, en deux points de la ZAT : a) 14 mm, zone de coalescence, et b) 18 mm, zone de dissolution à rayon constant.

Figure 17 – Predicted evolution of the precipitate microstructure during the welding cycle in two points of the HAZ : a) 14 mm (coarsening zone) and b) 18 mm (constant radius dissolution).

dans la *figure 17* l'évolution prédite de la microstructure lors du cycle en deux points de la ZAT, correspondant respectivement à la zone de coalescence et à la zone de dissolution à taille constante.

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

L'applicabilité de ce type de modèle à des situations aussi complexes que les cycles de soudage montre sa souplesse. Dans le cadre du soudage, on peut se servir de ce modèle de précipitation, couplé avec un modèle thermique aux éléments finis, comme outil d'optimisation des paramètres de soudage en vue d'obtenir une microstructure « idéale », limitant au maximum la présence de précipités grossiers par exemple.

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

Nous allons, dans cette partie, nous intéresser plus spécifiquement à l'étude du couple état de départ / traitement thermique post-soudage sur la microstructure et (dans une moindre mesure) aux propriétés mécaniques des ZAT (28).

#### Microstructure après soudage

Nous avons mesuré par SAXS les profils de microstructure de précipitation le long des ZAT pour les deux états initiaux T4 et T7 (contenant respectivement en majorité des zones

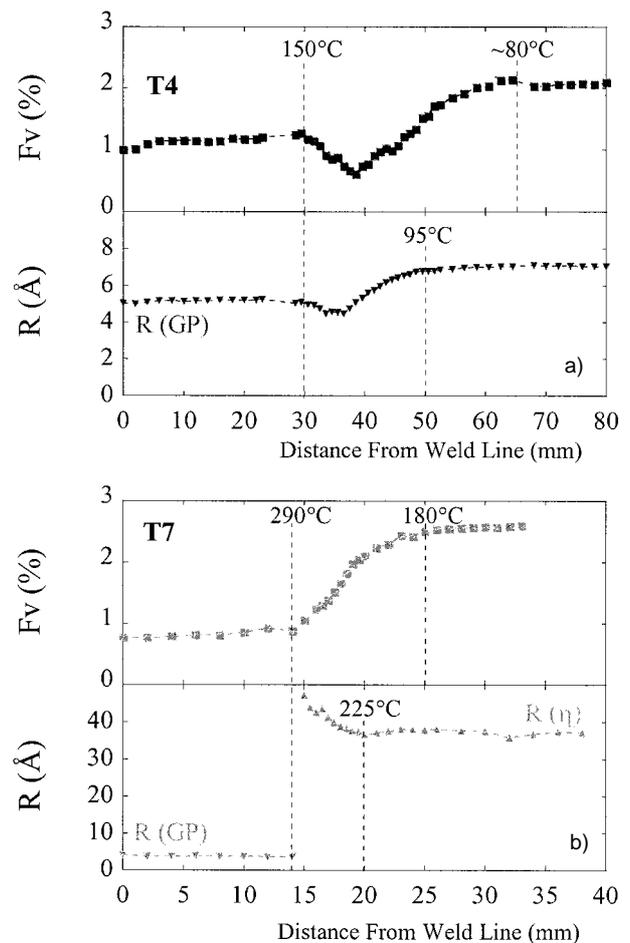


Figure 18 – Profils microstructuraux après soudage des états initiaux a) T4 et b) T7. Les températures indiquées correspondent aux températures de pic lors du cycle thermique de soudage.

Figure 18 – Microstructural profiles after welding of the a) T4 and b) T7 initial states. The indicated temperatures correspond to the peak temperatures met during welding.

GP et  $\eta$ ). On peut voir sur la *figure 18* que l'état initial a une grande influence sur le profil de microstructure. Tout d'abord, la stabilité des précipités joue bien évidemment sur l'étendue de la ZAT : les zones GP commencent à se dissoudre dès que la température de pic dépasse 80°C, alors que les précipités  $\eta$  sont stables jusqu'à une température de 180°C environ. Cependant, ceci n'est pas le point le plus important : en effet, quel que soit l'état de départ, la ZAT comporte une zone totalement révertie, et l'emplacement exact de la zone de transition a moins d'importance que la microstructure qu'on y trouve. Là encore l'état de départ joue un rôle important. Alors que pour l'état T7 (contenant déjà des phases stables) la zone de transition voit le rayon moyen augmenter, c'est le contraire pour l'état T4, où aucune coalescence n'est observée. Au contraire, les précipités y sont plus petits que dans l'état de départ.

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

#### *Microstructure après maturation à température ambiante*

La microstructure résultant du soudage n'est pas stable à température ambiante : en effet, la zone où une réversion importante des précipités a lieu lors du soudage connaît une sursaturation importante, même si des zones GP ont précipité à la fin du refroidissement de la tôle. On peut voir sur la *figure 19* l'évolution de la microstructure précipitée au cours de la maturation à température ambiante, pour les deux états de départ avant soudage T4 et T7.

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

Ici encore, on peut voir que l'état de départ a une influence importante sur la microstructure finale. Dans le cas de l'état initial T4, la précipitation à température ambiante « gomme » l'effet du soudage, et on finit par obtenir une microstructure homogène dans la ZAT. Ceci reflète le fait, d'une part qu'il n'existe pas de zone coalescée dans la ZAT, et d'autre part que les précipités formés à température ambiante sont les mêmes que ceux de l'état de départ. Par contre, pour l'état initial T7, on observe que la cinétique de formation des

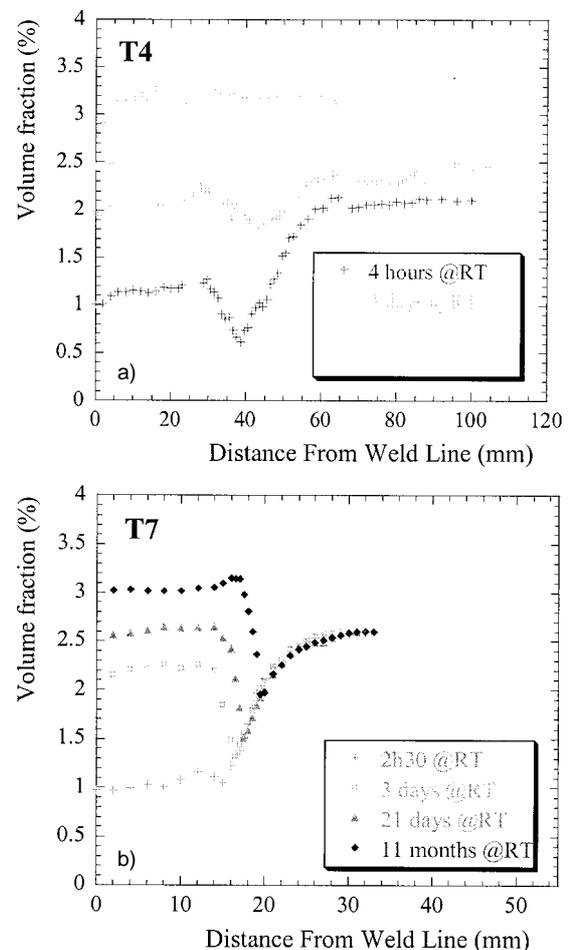


Figure 19 – Profils de fraction volumique précipitée après soudage et différents temps à température ambiante des états initiaux a) T4 et b) T7.

*Figure 19 – Volume fraction profiles after welding and holding at room temperature for various times : a) T4 initial state ; b) T7 initial state.*

zones GP décroît très rapidement au fur et à mesure que la quantité de solution solide libérée par le cycle de soudage diminue, pour devenir nulle dès que la fraction de précipités  $\eta$  ayant survécu dépasse 2 %.

Ces paramètres microstructuraux se retrouvent sur les propriétés mécaniques de la ZAT. Nous avons mis en évidence que pour l'état initial T4, on obtient une dureté uniforme après quelques jours de maturation, alors que la ZAT de l'état initial T7 présente un creux de dureté permanent (28).

#### *Microstructure après traitement thermique post-soudage*

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

## cinétique de précipitation

En conséquence logique des différences microstructurales après soudage, les deux états initiaux réagissent de manière très différente au traitement thermique post-soudage (fig. 20). L'état initial T4, qui après trois jours de maturation présente une microstructure de zones GP pratiquement homogène dans toute la ZAT, présente après un traitement T6 post-soudage une microstructure rigoureusement identique à celle d'un état T6. Ainsi, l'histoire du cycle thermique de soudage est dans ce cas totalement oubliée.

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

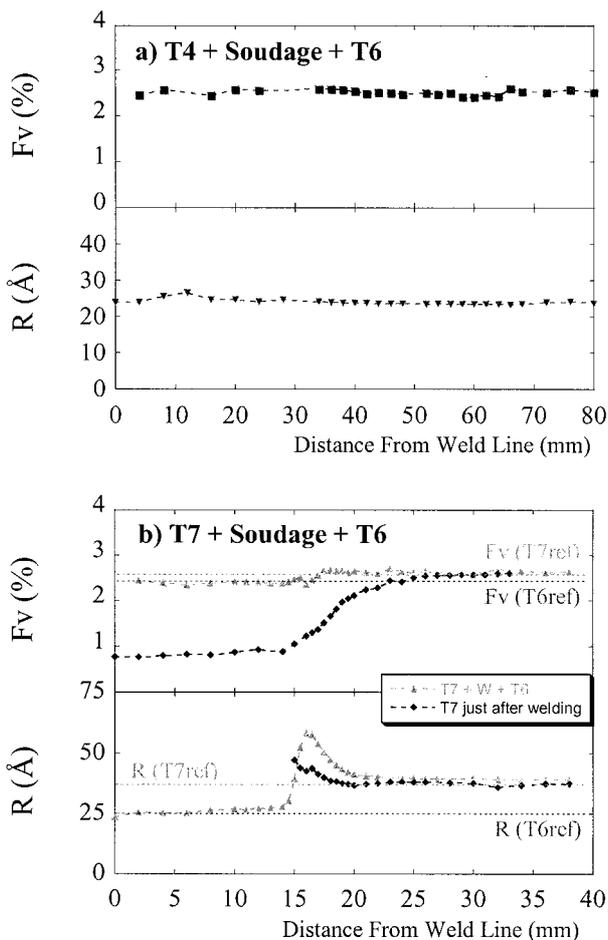


Figure 20 – Profils de microstructure précipitée après soudage et traitement thermique post-soudage T6 effectué sur les états initiaux a) T4 et b) T7.

Figure 20 – Precipitate microstructure profiles after welding and T6 post-welding heat treatments carried out on the a) T4 and b) T7 initial states.

Nous avons également mesuré les profils de dureté résultant des microstructures que nous avons présentées (28). Logiquement, l'état initial T4 traité T6 post-soudage présente une dureté homogène, reflet de l'homogénéité de la microstructure de précipitation. L'état T7 présente un creux de dureté assez marqué au niveau de la zone de transition, correspondant à la présence de précipités de grande taille ( $R > 5$  nm).

En conclusion de cette étude, nous avons montré qu'il est possible, par une étude quantitative de la microstructure des ZAT, de comprendre la séquence complexe d'événements intervenant lors du cycle de soudage et des traitements thermiques ultérieurs, et d'optimiser le couple état initial / traitement post-soudage en vue d'une minimisation de l'abatement de propriétés dans la ZAT.

## ■ CONCLUSIONS

Nous sommes passés progressivement de problèmes de cinétiques de précipitation relativement simples (cinétiques de précipitation isothermes au revenu dans les alliages d'aluminium) à des problèmes plus compliqués : cinétiques anisothermes rapides, précipitation dynamique, précipitation sur dislocations. Les conclusions qu'on peut tirer de cet ensemble sont les suivantes :

- Dans la description des cinétiques de précipitation, la caractérisation et la modélisation gagnent à être menées de front. Ainsi, par exemple, il nous a été possible de nous rendre compte de la richesse des traitements de réversion pour caler un modèle de précipitation. De tels résultats expérimentaux existaient déjà dans une certaine mesure dans la littérature (29), mais n'avaient jamais été utilisés par les modèles existants.

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

- Concernant les cinétiques de précipitation ne faisant pas intervenir de phénomènes couplés (i.e. une seule phase précipitée), il nous semble avoir mis au point une méthode intéressante pour caler les modèles sur la réalité. En effet, les études de réversion effectuées sur des états déjà précipités se révèlent très riches d'enseignements pour détermi-

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

Les perspectives dans ce cadre ne manquent pas. En effet, de nombreux systèmes d'intérêt pratique méritent une étude poussée, posant différentes questions intéressantes : l'influence de la sursaturation dans un système simple (FeCu par exemple), l'influence de l'aspect hétérogène de la précipitation (FeNbC), les effets élastiques dans les phases cohérentes ( $Al_3Zr$ ,  $Al_3Li$ ), la description de l'effet de changements de composition dans un ternaire (AlZnMg par exemple), le passage à une composition quaternaire (AlMgSiCu ou AlZnMgCu par exemple).

## Remerciements

Le travail expérimental présenté dans cet article a impliqué un grand nombre de personnes que les auteurs tiennent à remercier particulièrement : F. Bley, F. Livet, J.P. Simon et P. Donnadiou au LTPCM, toute l'équipe de soutien de la ligne D2AM / ESRF, et C. Dewurst de la ligne D22 / ILL. Y. Bréchet est également remercié pour les nombreuses discussions. Enfin, ce travail a bénéficié du soutien financier d'un certain nombre d'organismes que nous souhaitons remercier, et notamment Hydro Automotive Structures, Arcelor, le CNRS.

## bibliographie

- (1) POOLE (W.J.), SAETER (J.A.), SKJERVOLD (S.), WATERLOO (G.) – **Metall. and Mater. Trans.**, 31A, (9) (2000), p. 2327.
- (2) M. SERRIÈRE (M.), GANDIN (C-A), GAUTIER (E.), ARCHAMBAULT (P.), DEHMAS (M.) – **Materials Science Forum**, 747 (2002), p. 396-402.
- (3) GODARD (D.), ARCHAMBAULT (P.), AEBY-GAUTIER (E.), LAPASSET (G.) – **Acta Mater.**, 50 (9) (2002), p. 2319.
- (4) ZUROB (H.S.), HUTCHINSON (C.R.), BRECHET (Y.), PURDY (G.) – **Acta Mater.**, 50 (12) (2002), p. 3075.
- (5) WAGNER (R.), KAMPMANN (R.) – In *Materials Science and Technology, a comprehensive treatment*, VCH, Weinheim, Germany, vol. 5 (1991), p. 213.
- (6) DESCHAMPS (A.), BRÉCHET (Y.) – **Acta Materialia**, 47 (1) (1999), p. 293.
- (7) WERENSKIOLD (J.C.), DESCHAMPS (A.), BRÉCHET (Y.) – **Mat. Sci. and Enging A**, A293 (2000), p. 267-274.
- (8) MYHR (O.R.), GRONG (Ø.) – **Acta Mater.**, 48 (2000), p. 1605.
- (9) MYHR (O.R.), GRONG (Ø.), ANDERSON (S.G.) – **Acta Mater.**, 49 (2001), p. 65.
- (10) ABINANDANAN (T.A.), HAIDER (F.), MARTIN (G.) – **Acta Mater.**, 46 (1998), p. 4243.
- (11) SOISSON (F.), MARTIN (G.) – **Phys. Rev. B**, 62 (2000), p. 203.
- (12) GENDT (D.), MAUGIS (P.), MARTIN (G.), NASTAR (M.), SOISSON (F.) – **Defect and Diffusion Forum**, 194-199, (2001), p. 1779.
- (13) MATHON (M.H.), BARBU (A.), DUNSTETTER (F.), MAURY (F.), LORENZELLI (N.), DE NOVION (C.-H.) – **J. of Nuclear Materials**, 245 (1997), p. 224.
- (14) STARON (P.), HAESE-SEILLER (M.), KAMPMANN (R.), WAGNER (R.) – **Physica B : Physics of Condensed Matter.**, 234-236 (1997), p. 989.
- (15) DESCHAMPS (A.), BLEY (F.), LIVET (F.), FABREGUE (D.), DAVID (L.) – **Phil. Mag. A**, 83 (6), (2003), p. 677-692.
- (16) NICOLAS (M.), DESCHAMPS (A.) – **Acta Materialia**, 51 (20) (2003), p. 6077-6094.
- (17) OTHEN (P.J.), JENKINS (M.L.), SMITH (G.W.) – **Phil. Mag.**, A, 70 (1994), p. 1.
- (18) MUKHOPADHYAY (A.K.), YANG (Q.B.), SINGH (S.R.) – **Acta Metall.** 42 (1994), p. 3083.
- (19) BRAHMI (A.) – Thèse de doctorat, INSA Lyon (1993).
- (20) PEREZ (M.), DESCHAMPS (A.) – **Mat. Sci. and Enging**, A360, No. 1-2 (2003), p. 214-219.
- (21) ABE (H.) – **Scand. J. of Met.**, 13 (1984), p. 226.
- (22) MERLIN (J.), GARNIER (S.), BOUZEKRI (M.), SOLER (M.) – **Revue de Métallurgie-CIT/SGM**, ce numéro, p. 403.
- (23) PERRARD (F.), DESCHAMPS (A.), DONNADIEU (P.), MAUGIS (P.) – *Proceedings of Euromat 2003, Lausanne (in press)*.
- (24) NICOLAS (M.), DESCHAMPS (A.) – **Metall. and Mat. Trans. A**, 35A, No. 5 (2004), p. 1437-1448.
- (25) HOYT (J.J.) – **Acta Metall.**, 39 (1991), p. 2091.
- (26) KUBIN (L.P.), ESTRIN (Y.) – **Acta Metall. Mater.**, 38 (5) (1990), p. 697.
- (27) ESTRIN (Y.) – In *Unified constitutive laws for plastic deformation*, Academic Press (1996).
- (28) NICOLAS (M.), DESCHAMPS (A.) – *Precipitate microstructures and resulting properties of Al-Zn-Mg MIG-weld heat affected zones. Mat. and Metall. Trans. A (sous presse)*.
- (29) GUEFFROY (B.), LÖFFLER (H.) – **Physica Status Solidi (a)**, 66 (1981), p. 585.