HAL
open science

# Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre

Jean Le Coze

## To cite this version:

Jean Le Coze. Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre. Sciences de l'ingénieur [physics]. A l'université de Paris VI, 1972. Français. NNT : . tel-01133522

**HAL Id: tel-01133522**

**https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01133522**

Submitted on 31 Mar 2015

**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.

N° d'enregistrement
au CNRS
A.O. 7626

# THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

## A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par


## J. LE COZE


pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre

Soutenue le 5 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | G. CHAUDRON | Président |
| | J. TALBOT | |
| | C. GOUX | Examinateurs |
| | O. DIMITROV | |

N° d'enregistrement
au CNRS
A.O. 7626

# THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

## A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par


## J. LE COZE


pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre

Soutenue le 6 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | G. CHAUDRON | Président |
| | J. TALBOT | |
| | C. GOUX | Examinateurs |
| | O. DIMITROV | |


B.R.I.S.E E.M.S.E
3 4200 00724914 3

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON

Membre de l'Institut

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CLAUDE GOUX

Monsieur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut, a bien voulu s'intéresser à ce travail. Nous le prions d'accepter l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude.

Nous remercions Monsieur J. TALBOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir eu l'obligeance de nous faire bénéficier de son patronage.

Nous remercions Messieurs L. NELTNER et L. VIELLEDENT, Directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, de nous avoir permis d'effectuer cette étude dans les laboratoires de l'Ecole.

Monsieur C. GOUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, a su par sa direction bienveillante nous faire partager son enthousiasme. Nous lui demandons d'accepter l'expression de notre gratitude.

Que Monsieur J. LEVY, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, accepte nos remerciements pour l'exigence précieuse dont il a fait preuve lors de nos discussions amicales.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. BISCONDI, Maître de Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a su nous faciliter le travail par son souci constant de précision. Il a accepté la tâche ingrate de correction du manuscrit ; nous lui en sommes très reconnaissant.

Nous sommes heureux de remercier l'ensemble des personnes du laboratoire dont l'aide efficace nous a été indispensable.

I.G. DAVIES, C. RANSON et G. HASSON nous ont plus particulièrement aidé et soutenu ; qu'ils trouvent ici l'assurance de notre sentiment amical.

A MES PARENTS

# PRECIPITATION INTERGRANULAIRE

# DANS DES BICRISTAUX ORIENTES

# D'ALUMINIUM-CUIVRE

# P L A N

PAGES

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I - FABRICATION DE BICRISTAUX ORIENTES D'ALUMINIUM-CUIVRE. PREPARATION DES OBSERVATIONS ..... 9

I.1 - COULEE DE L'ALLIAGE ET MISE EN FORME ..... 9

I.2 - DEGAZAGE PAR REFUSION SOUS VIDE ..... 11

I.3 - DECAPAGE DES BARREAUX ET SOUDURE DES GERMES ..... 11

I.4 - CROISSANCE DES CRISTAUX ..... 13

I.5 - STRUCTURE DES CRISTAUX BRUTS DE SOLIDIFICATION. RECUIT D'HOMOGENEISATION ..... 15

I.6 - TRAITEMENT THERMIQUE DE PRECIPITATION ..... 21

I.7 - ASPECT GENERAL DES ECHANTILLONS. PLAN DE L'ETUDE EXPERIMENTALE 23

CHAPITRE II - DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE ..... 27

II.1 - TECHNIQUE MICROGRAPHIQUE ..... 27

II.2 - DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE, EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE ..... 29

II.3 - DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE, EN FONCTION DU TEMPS DE REVENU A 345°C ..... 31

II.4 - DENSITE DE PRECIPITATION DANS LES JOINTS DE FLEXION SYMETRIQUES ..... 33

II.41 - Joints de flexion autour de <001> ..... 33

II.42 - Joints de flexion autour de <011> ..... 37

II.5 - DENSITE DE PRECIPITATION DANS LES JOINTS DE FLEXION ASYMETRIQUES ..... 41

II.51 - Joints de flexion autour de <001> ..... 41

II.52 - Joints de flexion autour de <011> ..... 45

II.6 - CONCLUSIONS ..... 51

PAGES

CHAPITRE III - DIMENSIONS ET FORME DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES ... 53

III.1 - TECHNIQUE DE REPLIQUE. DEFINITION DES GRANDEURS EXPERIMENTALES ..... 53

III.11 - Technique de réplique ..... 53
III.12 - Définition des grandeurs expérimentales ..... 55

III.2 - DIMENSIONS DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE 57

III.3 - DIMENSIONS DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA NATURE DU JOINT 59

III.31 - Joints symétriques d'axe <001> ..... 59
III.32 - Joints symétriques d'axe <011> ..... 61
III.33 - Joints asymétriques d'axe <011>, de désorientation 90° ..... 63
III.34 - Remarques générales ..... 63

III.4 - FORME ET NATURE DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES ..... 67

III.5 - CONCLUSIONS ..... 69

CHAPITRE IV - OBSERVATIONS SUR LA ZONE DENUDEE BORDANT LES JOINTS DE GRAINS ..... 73

IV.1 - IDEES GENERALES SUR LA FORMATION DES ZONES DENUDEES ..... 75

IV.11 - Généralités ..... 75
IV.12 - Zones dénudées par ségrégation de lacunes ..... 77
IV.13 - Zones dénudées par ségrégation de soluté ..... 79
IV.14 - Quelques résultats expérimentaux ..... 81

IV.2 - LARGEUR DE LA ZONE BLANCHE DANS LES BICRISTAUX D'AXE <001> . 81

IV.21 - Variation de largeur de la zone blanche avec la teneur en cuivre ..... 83
IV.22 - Variation de largeur de la zone blanche avec la désorientation des bicristaux ..... 83
IV.23 - Remarque : zone blanche dans les bicristaux d'axe <011> ..... 87
IV.24 - Problème des "zones blanches infinies" ..... 87

IV.3 - EVOLUTION DE LA ZONE BLANCHE AVEC LE TRAITEMENT THERMIQUE : DOUBLE PRECIPITATION ..... 89

IV.31 - But de l'étude ..... 89
IV.32 - Premier traitement de double précipitation ..... 91
IV.33 - Deuxième traitement de double précipitation ..... 91
IV.34 - Conclusions ..... 93

IV.4 - CONCLUSIONS : BILAN EN CUIVRE ..... 95

PAGES

CHAPITRE V - RELATION ENTRE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES JOINTS ET LA PRECIPITATION INTERGRANULAIRE ..... 101

V.1 - MISE AU POINT ..... 101

V.2 - RAPPEL SUR LES THEORIES CLASSIQUES DE LA GERMINATION ..... 105

V.3 - GERMINATION IDEALE APRES REVENU PROLONGE : 1ère HYPOTHESE .. 109

V.4 - FORME DES GERMES : 2ème HYPOTHESE ..... 113

V.5 - DEFINITION DES SITES DE GERMINATION : 3ème HYPOTHESE ..... 115

V.51 - Problème ..... 115
V.52 - Structure atomique des joints de grains ..... 117
V.53 - Définition de $N_o$ : 3ème hypothèse ..... 119

V.6 - RELATION AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES : $N/N_o$ et Y ..... 123

V.61 - Etude de $N/N_o$ ..... 123
V.62 - Etude de la fonction Y ..... 125

V.7 - CALCUL DE LA DENSITE DE PRECIPITES ..... 129

V.8 - REMARQUES CRITIQUES : JOINTS DE TRES FAIBLE DESORIENTATION ET MACLE (111) ..... 133

V.9 - CONCLUSIONS ..... 137

CONCLUSION GENERALE ..... 143

ANNEXE I : VITESSE DE DISSOLUTION DES PRECIPITES ..... 149

ANNEXE 2 : ESTIMATION DE L'ENTROPIE DE FORMATION DE $Al_2Cu$..... 155

BIBLIOGRAPHIE

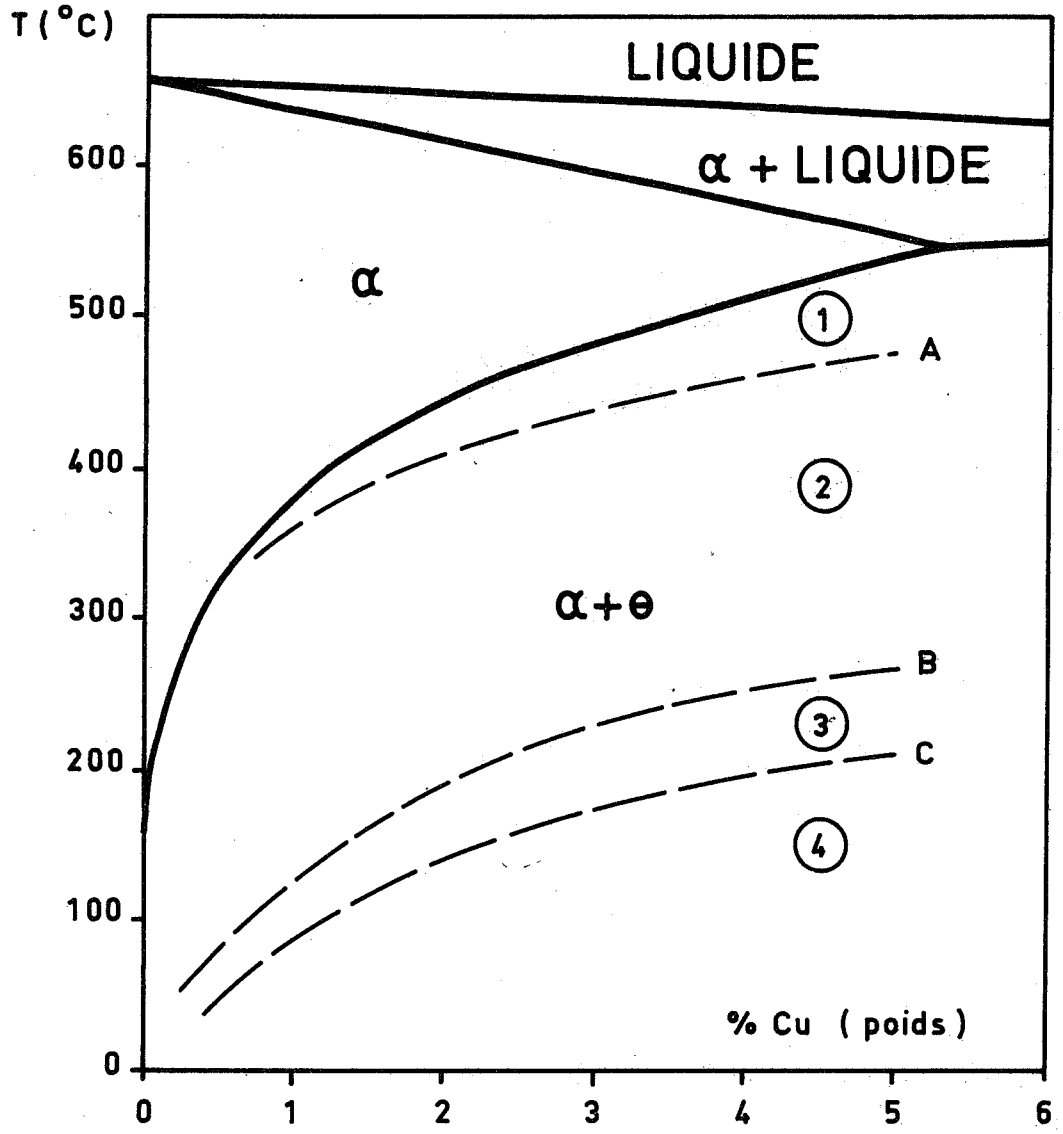



Fig. 1 - Diagramme de phase Aluminium-Cuivre.

En traits continus : diagramme d'équilibre.
En pointillés : Courbes de solubilité des formes métastables :
A : de θ' ; B : de θ" ; C: des zones de Guinier-Preston.

Germination de θ dans le domaine (1), de θ' dans (2), de θ" dans (3), et des zones G.P. dans (4).

# INTRODUCTION

Les caractéristiques essentielles des alliages d'aluminium-cuivre de teneurs inférieures à 5 % environ résident dans leurs propriétés de durcissement structural, liées aux phénomènes de précipitation qui se manifestent au cours de traitements thermiques de trempe et revenu. Différents articles font le point sur ces questions et précisent un certain nombre de résultats importants [1, 2, 4], en particulier :

- les variations des propriétés de l'alliage en fonction du traitement thermique utilisé et du type de précipité présent ;
- les structures cristallographiques des précipités stables et métastables qui apparaissent lors du vieillissement à différentes températures.

Le diagramme de phase permet de résumer l'ensemble des problèmes de la précipitation, si on le complète en superposant aux courbes représentatives de l'équilibre thermodynamique, les limites de solubilité des différents précipités métastables (fig. 1). Seule la phase $\theta$ est thermodynamiquement stable ; sa courbe de solubilité est celle correspondant au diagramme de phase conventionnel. Les limites de solubilité métastable des précipités intermédiaires : zones de GUINIER-PRESTON [5], $\theta''$ [5,6] et $\theta'$ [6], sont définies par rapport aux premiers stades de la précipitation, qui se produit après trempe à partir du domaine monophasé. Par exemple, si la température finale se situe dans la région 3 limitée par les courbes B et C, la germination a lieu sous forme $\theta''$. (On appelle parfois $\theta''$ : Zone de GUINIER-PRESTON 2). Après maintien prolongé à cette température, on verra l'apparition ultérieure de $\theta'$, puis de $\theta$, accompagnant la disparition progressive respectivement de $\theta''$ et $\theta'$. Lorsqu'on trempe à température ambiante,

la germination se développe sous forme de zones de GUINIER-PRESTON, localisées dans des plans du type (001), (région 4).

Ce qui précède n'est valable strictement que dans les portions de cristaux non perturbées par des défauts de structure. Dans les joints de grains, par exemple, cas qui fera l'objet de notre étude, on a mis en évidence l'apparition uniquement des phases $\theta'$ et $\theta$ [7], à l'exclusion de $\theta''$ et des zones de GUINIER-PRESTON, qui sont d'ailleurs difficiles à détecter. De plus, il est vraisemblable que les courbes A, B, C, de la figure 1, ne sont pas correctes lorsqu'il s'agit de la région de transition intergranulaire.

La cristallographie des différents types de précipités obtenus dans les alliages aluminium-cuivre, est complexe [1,6]. Les formes $\theta''$ et $\theta'$ présentent des faces cohérentes ou semi-cohérentes avec la phase $\alpha$, alors que entre $\alpha$ et $\theta$, les interfaces sont totalement incohérents. Les relations d'orientation entre $\alpha$ et $\theta''$ ou $\alpha$ et $\theta'$ sont simples [6] :

$(001)_{\theta''}$ parallèle à $(001)_{\alpha}$ ; $(001)_{\theta'}$ parallèle à $(001)_{\alpha}$

Entre $\alpha$ et $\theta$, on a dénombré 159 possibilités d'orientation [7].

Le but du présent travail, étude de la précipitation intergranulaire dans l'aluminium-cuivre, est d'obtenir des renseignements sur les joints de grains, plutôt que de rechercher les particularités présentées par les précipités intergranulaires.

On peut, en effet, aborder l'étude de ces problèmes suivant deux optiques différentes, mais complémentaires ;

- d'une part : comment se comportent les joints dans les premiers stades de la précipitation ; c'est-à-dire, quelles sont les phases en présence, leurs relations d'orientation mutuelles, la nature des interfaces ? etc...

- d'autre part : dans un stade de précipitation où tous les joints présentent le même type de précipité, quelles indications peut-on obtenir sur le joint de grains, en comparant la répartition des précipités et la structure calculée de la zone de transition intergranulaire ?

Dans l'ensemble de ce programme mis en oeuvre au Laboratoire, nous nous sommes attachés au deuxième point, en adoptant un traitement thermique tel que la précipitation soit dans un état de "quasi-équilibre thermodynamique", c'est-à-dire tel que les précipités, de phase $\theta$, soient visibles dans tous les joints et que les paramètres cinétiques (concentrations en lacunes, diffusion, transformations de phase...) n'aient plus qu'un rôle historique secondaire. Pour atteindre notre objectif, il paraît évident que seule l'utilisation de bicristaux orientés, comparables entre eux et présentant des joints de grains de caractéristiques géométriques bien définies, pouvait permettre une expérimentation systématique susceptible d'apporter des renseignements nouveaux et d'offrir une possibilité de confrontation avec les théories courantes.

Notre exposé comprend cinq chapitres, les quatre premiers consacrés au travail expérimental, le cinquième à l'interprétation des résultats :

Chapitre I : "Fabrication de bicristaux orientés d'aluminium-cuivre. Préparation des observations". Nous analysons les problèmes spécifiques posés par la fabrication des échantillons, dont nous décrivons l'aspect après un traitement thermique choisi pour atteindre le but fixé ci-dessus.

Chapitre II : "Densité de précipitation intergranulaire". Nous exposons les résultats du dénombrement des précipités dans les joints symétriques et asymétriques, obtenus par flexion des réseaux autour des axes <001> et <011>. Cette étude est faire au microscope optique.

Chapitre III : "Dimensions et formes des précipités intergranulaires". Nous étudions, en fonction de la nature des joints, les dimensions moyennes des précipités. Quelques remarques supplémentaires sont faites sur leur forme et leur nature cristallographique. Les résultats numériques sont obtenus à partir de mesures effectuées sur des photographies de répliques de carbone, prises au microscope électronique.

Chapitre IV : "Observations sur la zone dénudée bordant les joints de grains". Nous étudions, en fonction de la désorientation des réseaux la largeur de la zone à faible densité de précipitation qui borde les joints. Nous proposons un bilan en cuivre dans la bande intergranulaire, montrant le type de relation qui semble exister entre les trois phénomènes étudiés dans les chapitres II, III et IV.

Chapitre V : "Relation entre la structure atomique des joints et la précipitation intergranulaire". Grâce aux nombreux résultats numériques obtenus, nous sommes en mesure de tester les théories classiques de la germination des précipités. L'utilisation du modèle de joint de grains mis au point au Laboratoire [8-11] nous permet d'aboutir à une définition des sites de germination intergranulaire.

# CHAPITRE I

# FABRICATION DE BICRISTAUX ORIENTES D'ALUMINIUM-CUIVRE

# PREPARATION DES OBSERVATIONS

La préparation de bicristaux orientés d'aluminium-cuivre présente certaines difficultés propres aux alliages dont le coefficient de partage est différent de l'unité. Cependant, les techniques de solidification directionnelle, largement mises en service au Laboratoire, peuvent s'adapter sans modifications notables au cas de l'aluminium-cuivre.

Les différents appareillages utilisés et les techniques mises en oeuvre ont été décrits dans plusieurs publications [12-14]. Nous nous contenterons donc de rappeler les différentes phases de la fabrication, en insistant sur les problèmes particuliers que nous avons rencontrés.

Après la description des traitements thermiques, destinés à homogénéiser l'alliage et à produire des précipités détectables au microscope optique, nous donnerons l'image générale des bicristaux prêts pour l'étude expérimentale.

## I.1 - COULEE DE L'ALLIAGE ET MISE EN FORME

Un alliage à 5 % pondéral de cuivre est obtenu par fusion HF dans un creuset d'alumine, à partir d'aluminium de titre conventionnel 99,99 % et de cuivre électrolytique. Le bain liquide est protégé par un courant d'argon.

La coulée se fait à l'air, dans une lingotière plate en cuivre refroidie par circulation d'eau, permettant une solidification très rapide de l'alliage. La plaque obtenue, d'épaisseur 2 cm, présente une bonne homogénéité de composition et de structure.

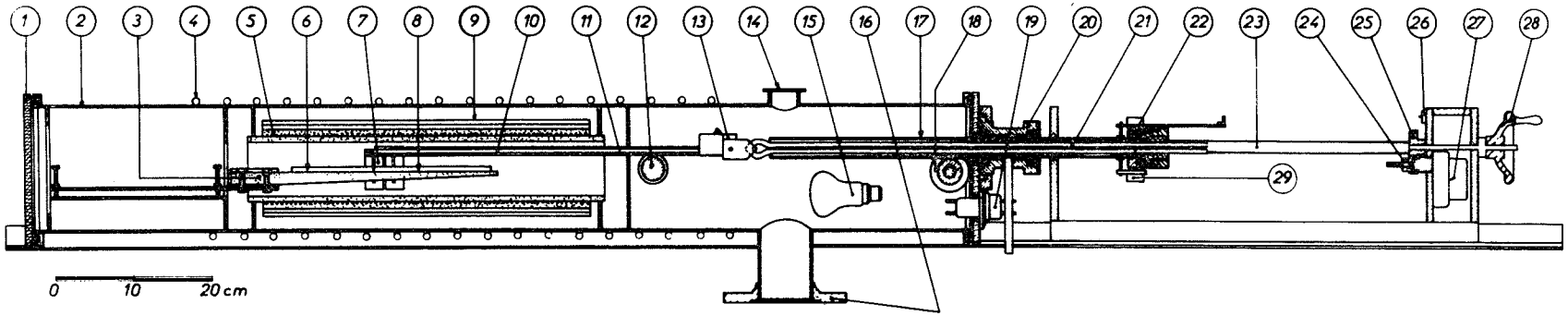
Par laminage à chaud (520°C), on réduit à 5 mm l'épaisseur de la plaque, dans laquelle sont découpés des barreaux de 5 x 16 x 160 $mm^3$.

## I.2 - DEGAZAGE PAR REFUSION SOUS VIDE

Pendant la coulée et la solidification, toutes deux au contact de l'air, le bain liquide dissout une grande quantité de gaz, principalement de l'hydrogène provenant de l'eau atmosphérique. Une refusion sous vide s'impose donc pour éliminer ce gaz. La solubilité de l'hydrogène est faible en phase solide, et une montée lente en température, sous vide primaire permet d'en éliminer la majeure partie avant fusion, sans produire de boursouflures de la peau. En début de fusion, se produit parfois un dégagement brutal de gaz créant des défauts macroscopiques jusqu'au coeur du barreau qu'il faut alors mettre au rebut.

## I.3 - DECAPAGE DES BARREAUX ET SOUDURE DES GERMES

Les barreaux dégazés sont décapés électrolytiquement pendant quelques minutes, dans la solution suivante :




1. Hublot en plexiglas
2. Enceinte en cuivre
3. Support de l'échantillon
4. Serpentin de refroidissement
5. Enroulement chauffant
6. Germe soudé à l échantillon
7. Anneau chauffant
8. Echantillon
9. Ecrans en acier inoxydable
10. Arrivée de courant de l'anneau
11. Support de l'anneau
12. Galet
13. Dispositif de positionnement de l'anneau
14. Prise pour jauge à vide
15. Eclairage
16. Vers les pompes à vide
17. Tube coulissant
18. Galet
19. Arrivée de courant de l'enroulement
20. Passage étanche à chambre de garde
21. Arrivée de courant de l'anneau
22. Bouchon d'étanchéité
23. Vis de traction
24. Pignon de débrayage
25. Engrenages
26. Micro-contact
27. Moteur
28. Volant
29. Liaison du tube coulissant aux vis de traction

Fig. 2 - Four utilisé pour la préparation des cristaux.

- Acide perchlorique (d = 1,67) : 2 volumes
- Alcool méthylique pur : 9 volumes

La tension appliquée est de 17 V.

La mince couche de cuivre colloïdal déposée en surface, se dissout à l'acide nitrique, éliminé par un lavage à l'eau et à l'alcool.

Les barreaux blanc-brillant ainsi obtenus sont soudés sous vide secondaire, par courant HF, à des germes bicristallins d'aluminium décapés dans des conditions identiques. Sous une pression résiduelle d'air de $10^{-3}$ à $10^{-4}$ Pa, la couche d'oxyde superficielle possède assez de résistance pour éviter un étalement important du liquide pendant les quelques secondes que dure la fusion. Un support plan d'alumine suffit donc pour maintenir le métal liquide.

## I.4 - CROISSANCE DES CRISTAUX

Rappelons que le four utilisé pour la croissance des cristaux se compose d'un enroulement horizontal et d'un anneau chauffant mobile le long de l'axe (fig. 2). L'enroulement porte l'échantillon à une température légèrement inférieure au point de fusion, avec un gradient de température tel que la zone la plus froide se trouve au niveau du germe. L'anneau fournit un supplément de puissance qui provoque la fusion complète du barreau et d'une petite portion de germe. En déplaçant l'anneau, on produit une solidification directionnelle à partir du germe [14].

Dans cette opération, l'échantillon est disposé sur un support plan d'alumine. La pression résiduelle d'air d'environ1 Pa, qui correspond au vide primaire, produit une couche d'oxydes d'aluminium et cuivre, suffisamment résistante pour maintenir en forme le métal liquide.

Comme pour l'aluminium, les puissances dissipées sont environ de 400 W dans l'enroulement et 40 W dans l'anneau. Pendant toute la solidification nous gardons constante la puissance de l'anneau, alors que celle de l'enroulement doit être baissée progressivement, de 10 % au total, entre le début et la fin de l'opération. En effet, le cuivre plus soluble dans le liquide que dans le solide est continuellement rejeté vers la queue de l'échantillon, ce qui a pour conséquence d'abaisser le point de fusion de l'alliage. Le gradient en cuivre résultant, très important, est fonction de la vitesse de solidification.

Nous avons adopté deux vitesses de déplacement de l'anneau, compromis entre ce gradient et le développement de sous-structures cristallines.

- Pour une vitesse de 0,6 cm/h, la teneur en cuivre varie de 1 % à 7 %, avec une sous-structure peu développée.
- Pour une vitesse de 3 cm/h, la variation est moins forte : 3 % en tête du barreau (partie où débute la solidification) et 6 % en queue (partie solidifiée en dernier lieu), mais les sous-structures sont sensiblement plus développées.

En général, la vitesse de 3 cm/h a été préférée, car elle permet d'obtenir des échantillons suffisamment riches en cuivre (3 à 4 %) à la tête du bicristal où les sous-joints sont moins nombreux ; alors que la vitesse de 0,6 cm/h ne fournit de telles teneurs que dans le dernier tiers du barreau, correspondant à la fin de la solidification, où les défauts cristallins se multiplient.

## I.5 - STRUCTURE DES CRISTAUX BRUTS DE SOLIDIFICATION. RECUIT D'HOMOGENEISATION

L'observation d'échantillons bruts de solidification met en évidence

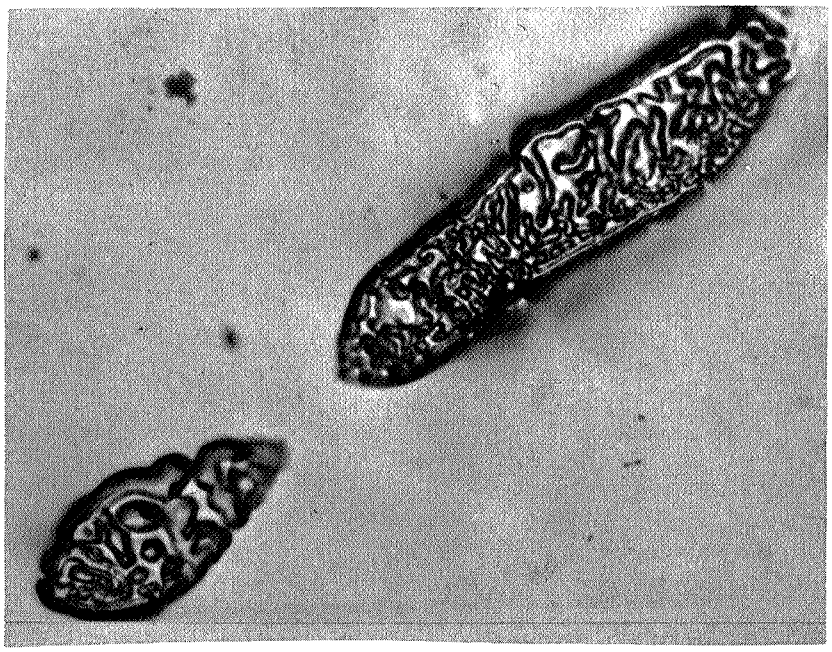


Fig. 3 - Echantillon brut de solidification (G x 400).

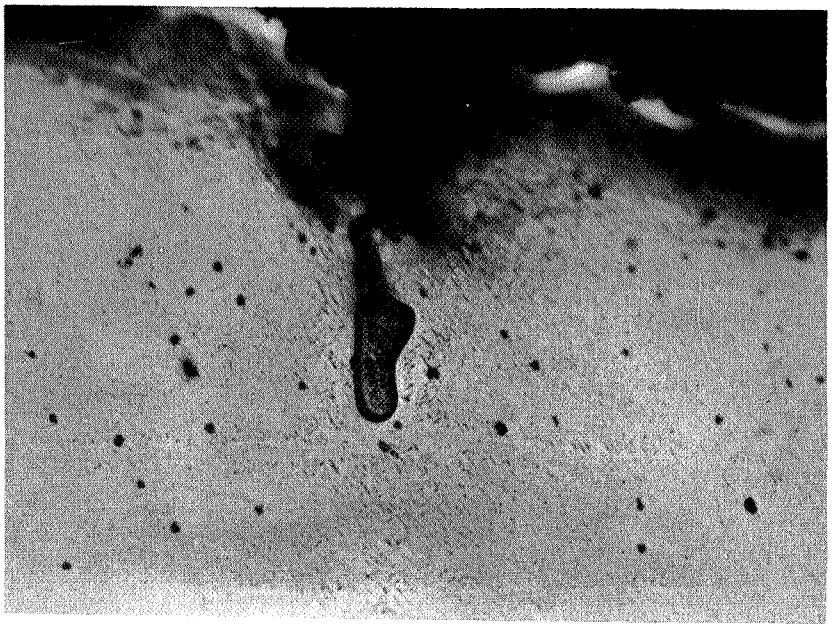


Fig. 4 - Echantillon recuit 1000 h à 540°C (G x 400).

un grave défaut. Partant de la face inférieure qui était en contact avec le support réfractaire, se développent des amas à allure d'eutectique, qui sont en général associés à un sous-joint (fig. 3). Ce phénomène a été observé jusque dans des échantillons où la teneur en cuivre ne dépassait pas 2 %.

La production d'eutectique hors d'équilibre s'explique bien, en considérant que la diffusion dans le solide est négligeable. On a pu calculer et mesurer [15] le pourcentage volumique d'eutectique hors d'équilibre pour différentes compositions d'alliages aluminium-cuivre, obtenus par solidification directionnelle. Cette étude montre aussi, qu'un traitement de 24 h à 535°C suffit à homogénéiser un alliage de teneur moyenne 4,5 % en cuivre.

Nous avons donc fait subir aux barreaux bicristallins un traitement de mise en solution à 540°C, température inférieure au point de fusion de l'eutectique (548°C). A 540°C, les alliages de teneur inférieure à 5,2 % en cuivre sont monophasés lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint (fig. 1). Mais, sauf exception, par des maintiens prolongés allant jusqu'à 1000 h, nous n'avons pas observé la dissolution complète de tous les amas. Le faciès de ceux-ci a changé : il ne reste plus que de très gros précipités de phase $\theta$ de forme irrégulière (fig. 4).

La contradiction qui apparaît entre nos observations et les précédentes [15], n'est qu'apparente. Nous pensons qu'elle est principalement due à la différence relative de dimensions des amas existant dans nos échantillons, par rapport à celles des eutectiques obtenus par les expérimentateurs cités ci-dessus. Les quelques réflexions qui suivent, ne prétendent pas être une interprétation du problème auquel nous nous heurtons.

Deux questions se posent au sujet de ces amas :

- Pourquoi se forment-ils surtout au contact de la face inférieure ?
- Comment se fait-il qu'après un traitement d'homogénéisation prolongé, d'aussi gros précipités aient pu subsister ?

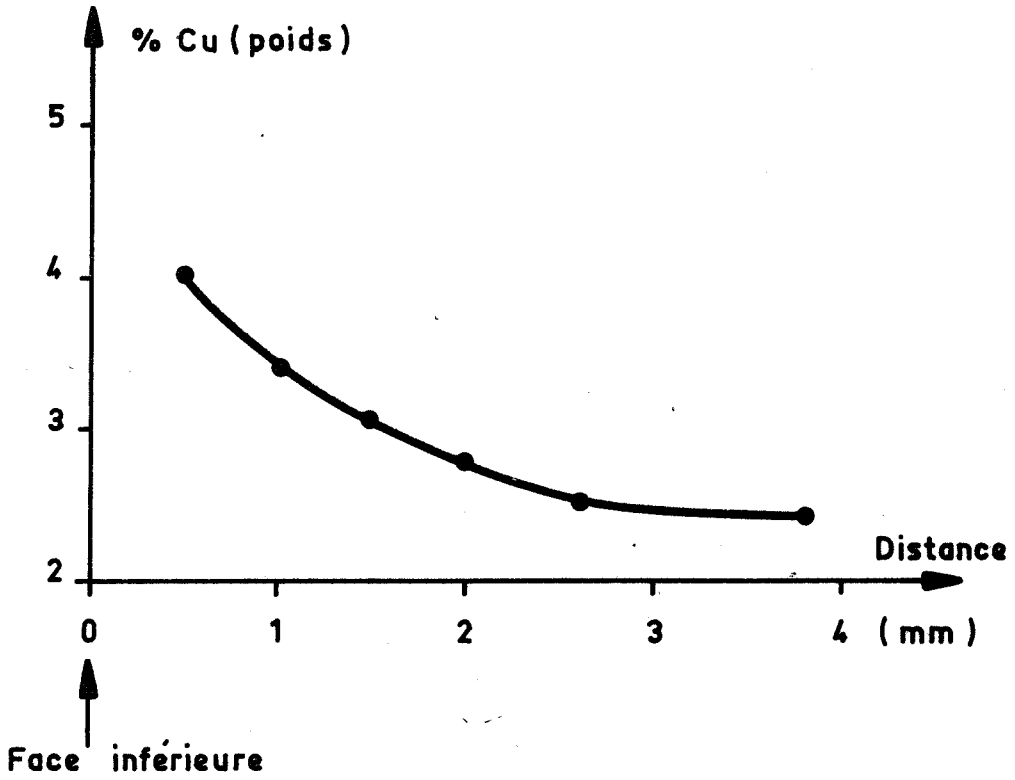



Fig. 5 - Gradient transversal en cuivre dans un échantillon de teneur moyenne 3,5 %.

A propos du premier point, on peut observer que la structure cristalline au niveau de la face inférieure des cristaux, en contact avec le réfractaire, est toujours défectueuse. Les sous-joints y sont nombreux, vraisemblablement à cause des tensions produites lors du refroidissement, par les différences de dilatation du liquide, du solide et de la couche d'oxyde plus ou moins ancrée dans le support d'alumine. Les eutectiques hors d'équilibre auraient alors tendance à germer dans cette région défectueuse, en relation avec les sous-structures.

Le deuxième point est plus obscur, car habituellement on considère que le cuivre diffuse relativement bien dans l'aluminium. On pourrait penser qu'une couche d'oxyde s'est formée à la surface des amas, en se développant à partir de la face inférieure des cristaux ; il existerait alors une barrière à la diffusion. Nous n'avons jamais eu d'indications mettant en évidence une telle couche. Il nous semble suffisant de constater que les amas sont assez compacts pour avoir un rapport surface-volume tel que la dissolution soit lente.

En reprenant un calcul simplifié, ordinairement fait pour décrire la croissance de précipités sphériques (Annexe I), on trouve une vitesse de dissolution de $5.10^{-17}$ $cm^3/s$ à 540°C. La variation de volume d'un précipité serait donc de $2.10^{-10}$ $cm^3$ au bout de 1000 h. Un précipité de rayon initial $10^{-2}$ mm serait entièrement dissout, alors qu'un plus gros de rayon $10^{-1}$ mm laisserait encore une trace après 1000 h à 540°C. Ce calcul simpliste fait penser que la dissolution de la phase $\theta$-$Al_2Cu$ n'est pas très rapide, et que la disparition des plus gros amas nécessiterait un temps de maintien 10 fois plus long.

En définitive, on s'est contenté d'un recuit à l'air pendant 1000 h à 540°C, dans un four dont l'homogénéité de température dans l'espace est de ± 1,5°C et la stabilité dans le temps ± 0,5°C en un point.

Il reste donc après traitement quelques gros précipités de phase $\theta$, non dissous, qui, agissant comme source permanente, produisent un gradient transversal de cuivre, superposé au gradient en long mentionné plus haut. La figure 5, obtenue par dosage à la microsonde de Castaing, montre l'importance

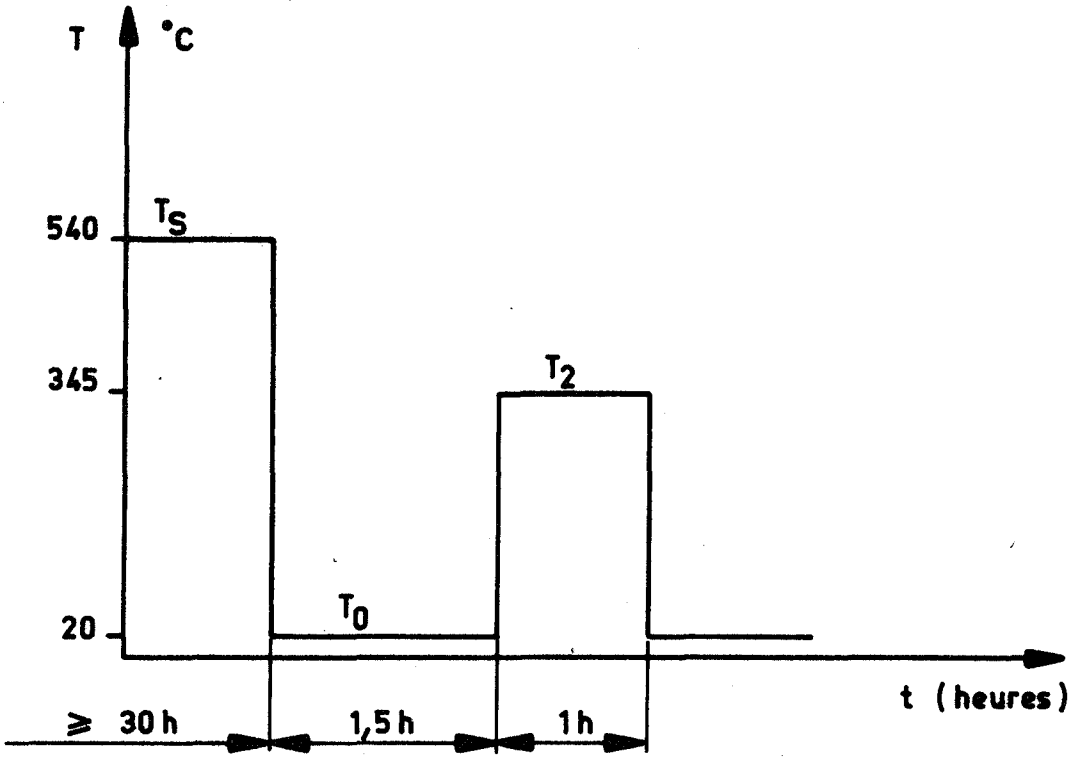



Fig. 6 - Schéma du traitement thermique de précipitation.

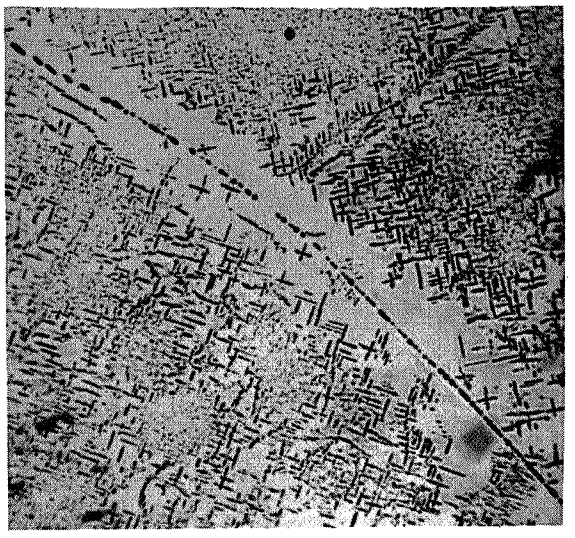


Fig. 7 - Précipitation dans un bicristal désorienté de 60° autour de < 001> (G x 400).

de cet effet sur un échantillon de teneur moyenne 3,5 %.

## I.6 - TRAITEMENT THERMIQUE DE PRECIPITATION

Après le premier traitement préparatoire, les barreaux bicristallins sont découpés à la scie électrolytique, en tranches de 3 à 4 mm d'épaisseur, dont une sur deux passe à l'analyse chimique.

Les échantillons sélectionnés subissent alors le traitement thermique suivant (fig. 6), destiné à l'obtention d'une précipitation bien définie, dans des conditions reproductibles :

- Maintien à $T_s$=540°C pendant au moins 30 h, afin de redissoudre les précipités formés au cours du refroidissement consécutif au premier recuit.
- Trempe à l'air.
- Maintien de 1 h 30 à la température ambiante $T_o$.
- Revenu à $T_2$=345°C, (en domaine biphasé), pendant 1 h dans la majorité des cas.
- Trempe à l'air.

Le refroidissement à l'air, après maintien à 540°C, a été préféré à une trempe rapide, afin d'éviter une sursaturation en lacunes risquant de modifier les cinétiques de précipitation et de formation de la zone sans précipités qui borde les joints de grains. Le maintien de 1 h 30 à l'ambiante fut imposé par la nécessité de modifier la température du four de traitement de 540°C à 345°C. Il est vraisemblable que ce maintien n'a qu'une importance secondaire sur la précipitation à 345°C (§V.1). Nous avons choisi 345°C comme température de revenu, afin d'obtenir le maximum de phase θ sous forme dispersée, mais de telle façon que les

précipités soient visibles au microscope optique. Une durée de maintien de 1 h a paru optimale pour que, dans ce domaine de températures, le métal ait un ensemble de propriétés quasi-stationnaires par rapport au temps. Cette idée a été suggérée par la forme des courbes montrant l'évolution à différentes températures de propriétés mécaniques et électriques, ainsi que du paramètre réticulaire de la phase α, en fonction du temps [3]. Nous verrons (§ II.3) qu'il en est de même pour la précipitation.

## I.7 - ASPECT GENERAL DES ECHANTILLONS. PLAN DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

La figure 7 est une micrographie optique (§ II.1), d'un échantillon bicristallin qui a subi les traitements précédemment décrits. Elle montre l'aspect général de nos bicristaux et résume, à elle seule, l'ensemble des problèmes que nous avons abordés.

Le joint de grains n'est pas plan, en général. Le même échantillon possède des portions de joint en position de symétrie pour les deux grains et des portions asymétriques.

De part et d'autre du joint existe une zone irrégulière à faible densité de précipités, que nous appellerons "zone blanche".

La précipitation dans les grains présente un double aspect : une précipitation très fine superposée à des aiguilles (traces de plaquettes θ'), orientées suivant des directions <001>. Certaines aiguilles se résolvent d'ailleurs en fins globules juxtaposés. La décoration ainsi faite des plans (001) sera très utile pour déterminer l'angle du joint avec la position de symétrie.

Nous étudierons donc tout à tour :

- la densité de précipitation dans les portions de joints symétriques et asymétriques.

- les dimensions et la forme des précipités.
- la largeur de la zone blanche en fonction du joint.

Chacune de ces études sera faite sur des bicristaux de flexion autour de <001> et <011>.

# CHAPITRE II

# DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE

Le premier type de mesure effectué sur les bicristaux consiste à dénombrer les précipités intergranulaires, au microscope optique, et l'essentiel de ce travail a été d'étudier l'influence de la nature du joint sur la densité de précipitation.

Avant d'exposer les résultats de ces mesures nous commencerons par déterminer rapidement l'influence de la teneur en cuivre et du temps de revenu à 345°C, sur le nombre de précipités intergranulaires.

## II.1 - TECHNIQUE MICROGRAPHIQUE

Les échantillons destinés à l'observation optique sont aplanis, en quelques minutes au papier abrasif, puis au diamant de 14 µ. Ils sont ensuite polis électrolytiquement pendant environ 5 mn, sous une tension de 5 V, dans un bain identique à celui du décapage (§ I.3). Ce traitement produit une attaque des précipités qui se colorent en noir. Le cuivre redéposé en surface est éliminé à l'acide nitrique. On rince à l'eau puis à l'alcool.

Les comptages de précipités sont faits au microscope métallographique, sous un grossissement voisin de 500, en utilisant un oculaire micrométrique gradué en 100 divisions. Un oculaire à réticule permet de mesurer les angles entre

directions <001> décorées par des plaquettes θ' (fig. 7). On détermine ainsi la position du plan de symétrie des deux réseaux cristallins et l'angle du joint de grains avec ce plan.

Dans les courbes suivantes, du présent chapitre, chaque point correspond à une moyenne obtenue par comptage de 500 précipités au moins. Les dispersions sont d'environ 10 %. L'erreur sur la mesure de l'angle d'asymétrie est estimée à 1°. L'erreur sur la désorientation des réseaux est plus faible, en relation avec la précision sur le germe d'aluminium qui est d'environ 0,5°.

## II.2 - DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE

Pour définir un échantillon bicristallin, on doit, en plus des caractéristiques géométriques, préciser la teneur moyenne en cuivre (analyse chimique) et le gradient transversal (obtenu à la microsonde de CASTAING). Afin d'obtenir le maximum de renseignements de l'observation de chaque échantillon, il a donc fallu déterminer l'influence de la teneur en cuivre sur la densité de précipités.

Sur un échantillon isolé (de teneur moyenne 3,5 % par exemple), on ne peut pas mettre en évidence de variation du nombre de précipités en fonction de la teneur ponctuelle, quand celle-ci varie de 2,5 % à 4 %. Plusieurs séries de comptages, sur des échantillons dont les compositions moyennes varient de 1,8 % à 4,5 % n'ont pas révélé d'influence de la teneur en cuivre sur la densité de précipitation, et ceci dans des sections perpendiculaires et parallèles à l'axe de flexion.

Nous concluons donc :

A la suite du traitement thermique utilisé (fig. 6), le nombre de

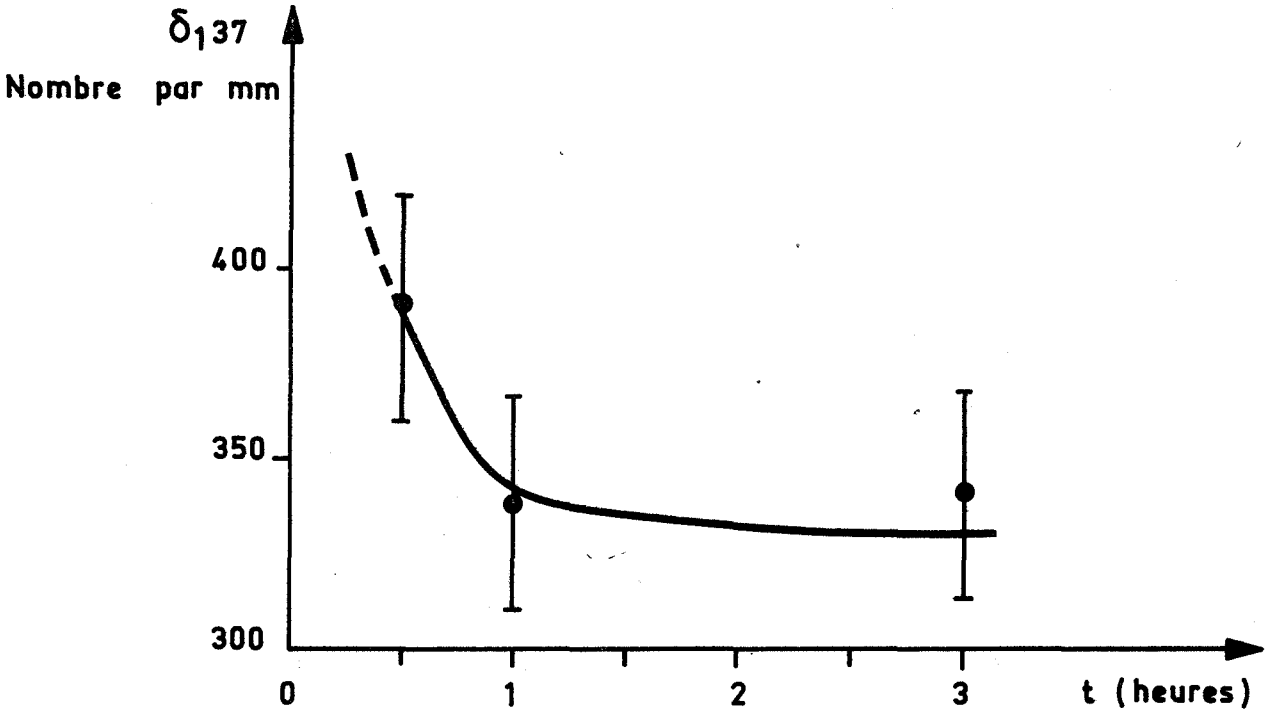



Fig. 8 - Densité linéaire de précipitation en fonction du temps de revenu à 345°C, dans un joint de désorientation 37° autour de l'axe < 001>.

précipités intergranulaires par unité de surface varie très peu avec la teneur en cuivre. Dans un intervalle de composition de 2 % à 4,5 %, on peut la considérer comme constante, à la précision des mesures près (10 %).

L'idée que suggère ce résultat est que la densité de précipitation est avant tout liée à des caractéristiques structurales des joints ; c'est-à-dire, en gros, que le nombre de sites favorables à la précipitation est fixe dans un joint de structure cristallographique définie.

Nous verrons par la suite que les dimensions des précipités varient par contre très largement avec la teneur en cuivre.

## II.3 - DENSITE DE PRECIPITATION INTERGRANULAIRE EN FONCTION DU TEMPS DE REVENU A 345°C

Nous n'avons pas cherché à faire une étude cinétique complète, mais simplement à déterminer si la densité de précipités avait atteint un état quasi-stationnaire comme le laissait prévoir l'évolution en fonction du temps d'un certain nombre de propriétés (§ I.6). Nous utilisons uniquement des échantillons de teneur moyenne 3,5 % en cuivre.

Après un temps de revenu à 345°C, inférieur ou égal à 1/4 h, aucune précipitation n'est détectée au microscope optique. Pour des temps variant de 1/2 h à 3 h, le nombre de précipités a tendance à décroître dans des limites restreintes (fig. 8), leurs dimensions variant assez peu.

On voit donc qu'une légère variation sur le temps de maintien à 345°C ne modifie sensiblement ni le nombre, ni les dimensions des précipités, à condition que ce temps soit au moins égal à 1 h.

La forme de la courbe (fig. 8) se comprend aisément en faisant

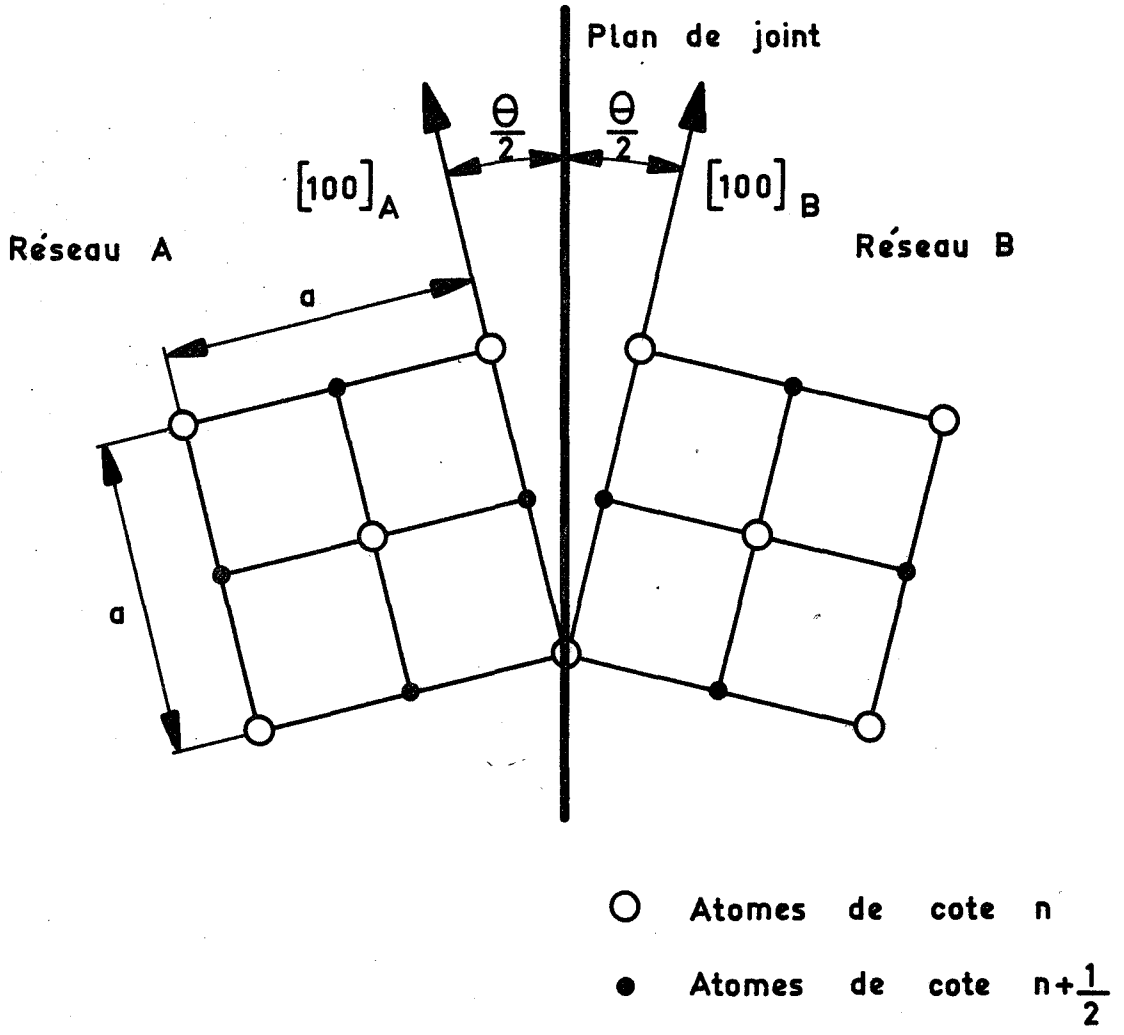



Fig. 9 - Description des joints symétriques de flexion autour d'un axe <001>.

intervenir le phénomène de "sélection en taille" (coalescence des précipités). Dans un premier temps ( t < 1 h ) les précipités à croissance la plus rapide grossissent au profit des plus petits qui se dissolvent. Au-delà, la distance entre précipités devient telle, que chacun d'entre eux croît indépendamment des autres en utilisant du cuivre contenu hors du joint de grains : leur nombre reste donc constant.

## II.4 - DENSITE DE PRECIPITATION DANS LES JOINTS DE FLEXION SYMETRIQUES

Pour obtenir les résultats suivants, nous avons sélectionné des échantillons à 3,5 % en cuivre, qui ont subi le traitement thermique décrit précédemment (§ I.6).

### II.41 - Joints de flexion autour de <001>

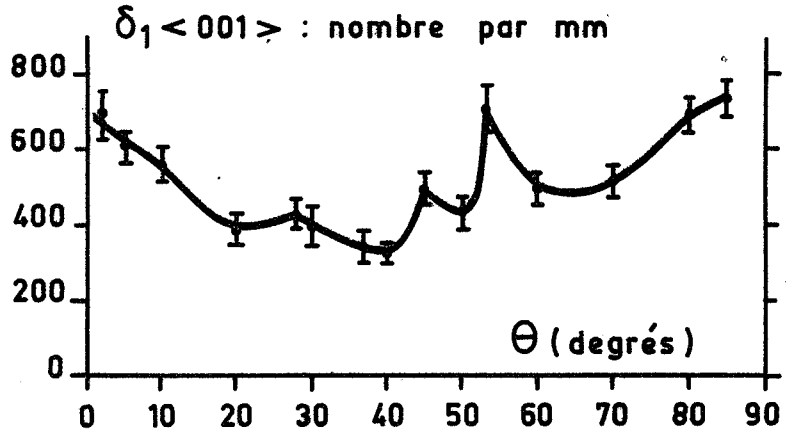
#### II.411 - Définition

Un joint de flexion symétrique autour d'un axe <001> est défini de la manière suivante (fig. 9) :

- L'axe de rotation permettant de passer d'un réseau à l'autre est un axe <001> commun.
- Le plan de joint, contenant l'axe de rotation, est plan de symétrie pour les deux réseaux.
- Entre les directions <100> de chacun des réseaux, l'angle de désorientation noté $\theta$, peut varier de 0 à 90°. En effet, <001> est un axe d'ordre 4.

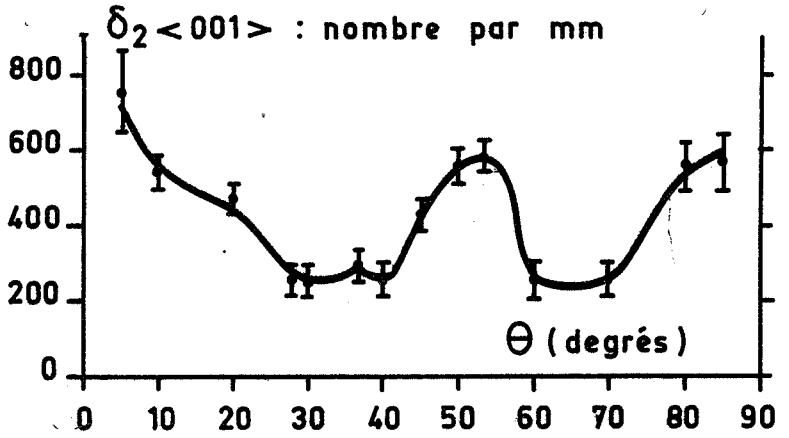
-a-

Densité linéaire
(rapportée à 1 mm de joint)
Coupes perpendiculaires à
l'axe de flexion.




-b-

Densité linéaire
(rapportée à 1 mm de joint)
Coupes parallèles à l'axe
de flexion.




-c-

Densité superficielle
(rapportée à 1 mm$^2$ de
joint).

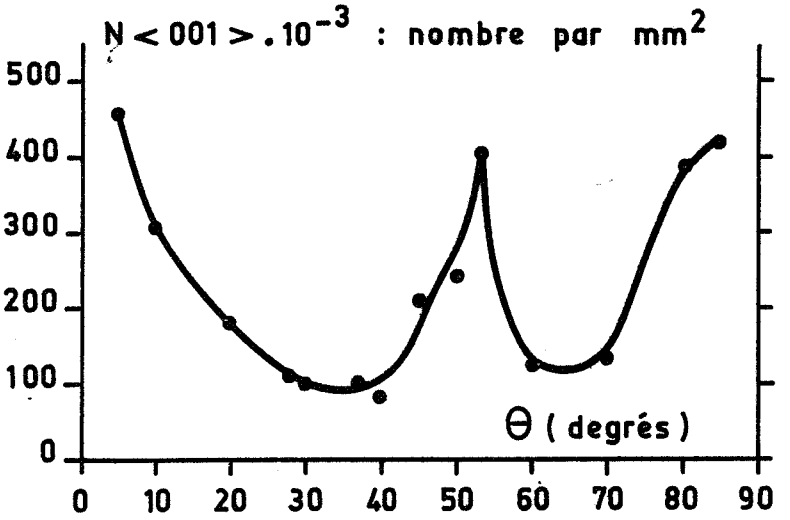



Fig. 10 - Densité de précipitation intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux symétriques de flexion autour de < 001>.

La figure 9 est tracée dans un plan (001) perpendiculaire à l'axe de flexion.

### II.412 - Influence de la désorientation sur la densité de précipitation

Sur les figures 10 a et b, nous avons porté, en fonction de la désorientation $\theta$, deux densités linéaires $\delta_1$ et $\delta_2$, obtenues dans les portions de joints symétriques. Ces densités s'expriment en nombre de précipités par mm de joint. $\delta_1$ correspond à une section du joint par le plan (001) perpendiculaire à l'axe de flexion commun aux deux réseaux. $\delta_2$ a été mesurée sur des coupes longitudinales, parallèles à l'axe de flexion. Les segments verticaux indiquent la dispersion des comptages.

A partir de ces valeurs mesurées, il est possible d'obtenir la densité superficielle de précipitation, en faisant l'hypothèse que le nombre de précipités intergranulaires par unité de surface ($mm^2$) est égal au produit des deux densités linéaires mesurées, soit : $N = \delta_1 \delta_2$. Cette idée est justifiée par le fait que les précipités sont très petits.

La figure 10 c montre la variation de N en fonction de $\theta$. L'incertitude sur N est évaluée à 20 % environ.

L'examen des trois courbes permet de faire les constatations suivantes :

- Dans les joints de faible désorientation, la densité de précipitation augmente d'autant plus que $\theta$ se rapproche de 0 ou 90°.

- La macle (012), d'angle $\theta$ = 53° présente une densité élevée, comparable à celle des joints de faible désorientation.

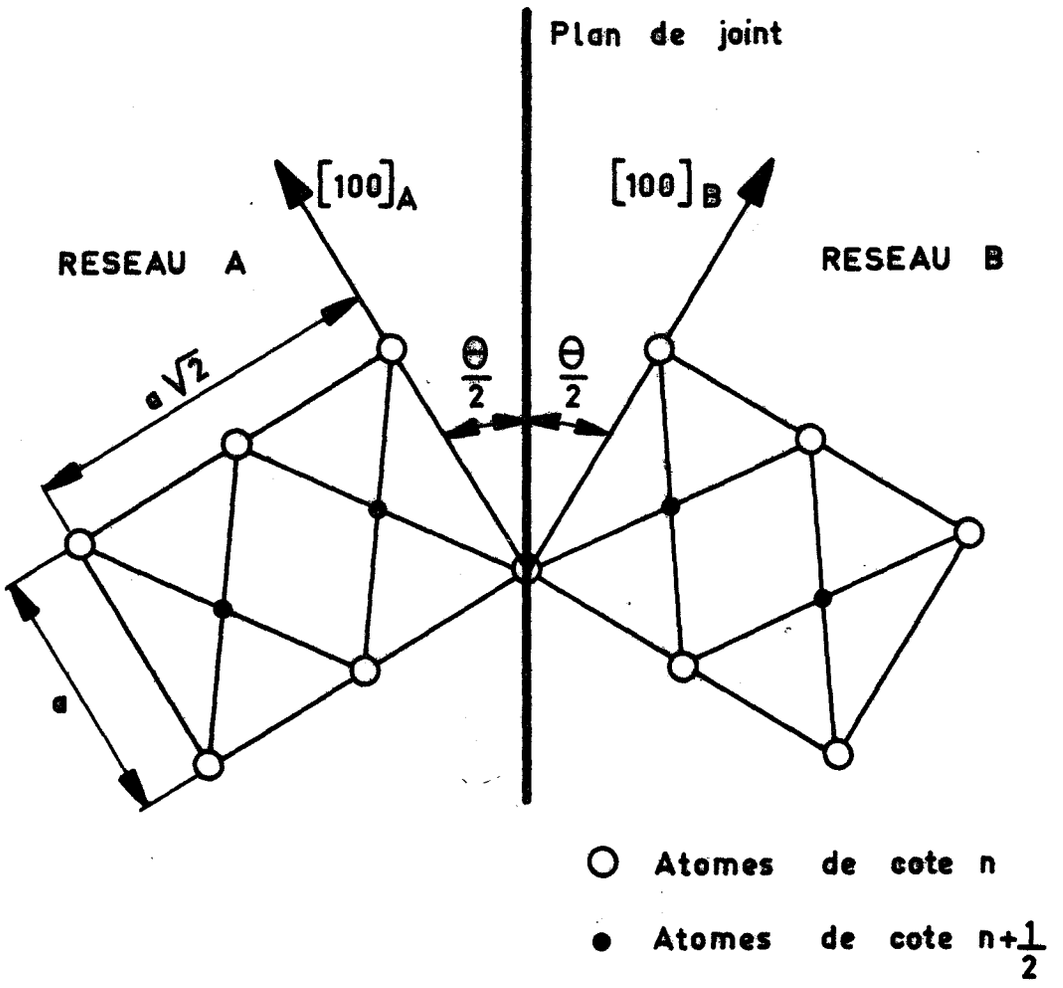



Fig. 11 - Description des joints symétriques de flexion autour d'un axe < 011>.

- La macle (013) d'angle $\theta = 37°$ ne se distingue pas des joints quelconques voisins, contrairement à (012), qui a pourtant le même indice de macle.

- Dans l'intervalle de désorientation $\theta = 40°$ à $53°$ les variations de $\delta_1$ et $\delta_2$ sont assez différentes : $\delta_1$ présente un accident pour $\theta = 45°$, contrairement à $\delta_2$, la variation de N déduite de ces mesures est monotone dansle domaine considéré.

Il est difficile d'imaginer une interprétation des différences d'allure présentées par les courbes $\delta_1$ et $\delta_2$, d'autant plus que la signification physique des densités linéaires n'est pas aussi claire que celle de N, nombre de précipités par unité de surface du joint.

En définitive, on voit que N augmente d'autant plus que le raccordement est bon au niveau du joint (macle (012) et joints de faible désorientation). Ceci n'est pas une règle absolument générale car la macle (013) y fait exception. Une interprétation plus élaborée, fondée sur la structure atomique des joints de grains, permettra de faire disparaître l'apparente anomalie présentée par la macle (013) (chapitre V).

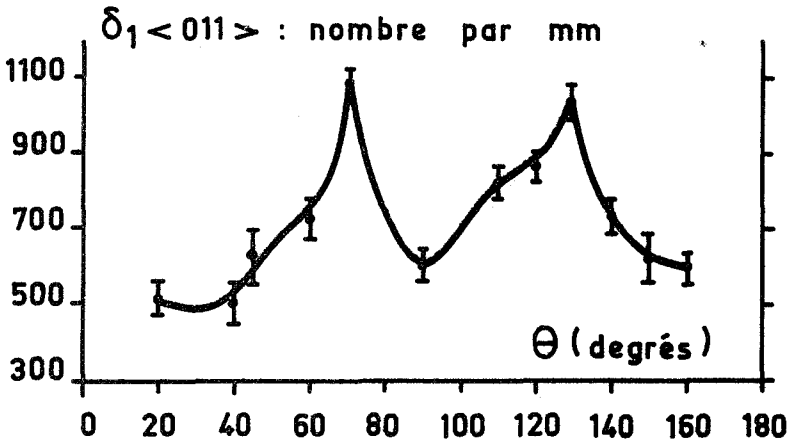
## II.42 - Joints de flexion autour de <011>

### II.421 - Définition

Nous définissons un joint symétrique de flexion autour de <011>, de la manière suivante (fig. 11) :

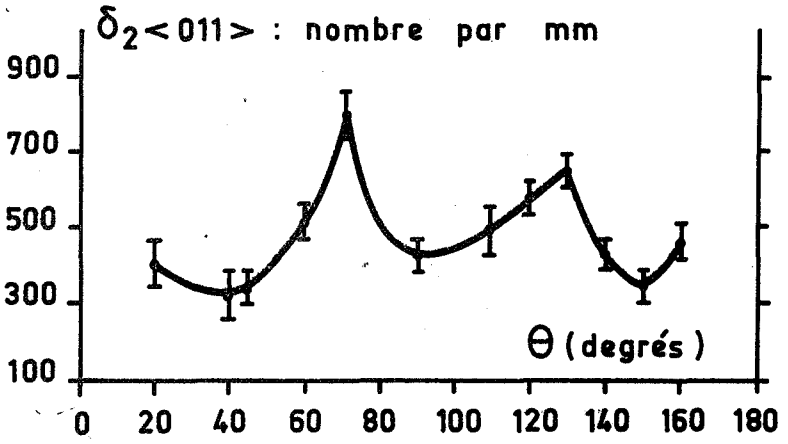
-a-

Densité linéaire (rapportée à 1 mm de joint). Coupes perpendiculaires à l'axe de flexion.




-b-

Densité linéaire (rapportée à 1 mm de joint). Coupes parallèles à l'axe de flexion.




-c-

Densité superficielle (rapportée à 1 $mm^2$ de joint).

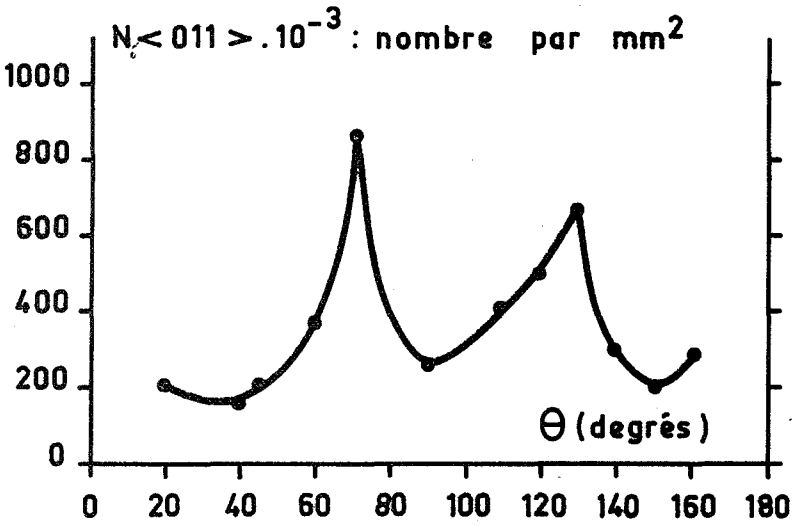



Fig. 12 - Densité de précipitation intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux symétriques de flexion autour de <011>.

- Les deux réseaux se correspondent par rotation autour d'un axe <011> commun.
- Le plan de joint contient l'axe de rotation. Il est plan de symétrie pour les deux réseaux.
- L'angle $\theta$ entre les directions <100> de chacun des réseaux représente la désorientation des deux cristaux. Cet angle peut varier de 0 à 180°, car <011> est un axe de rotation d'ordre 2.

La figure 11 est tracée dans un plan (011) normal à l'axe de flexion.

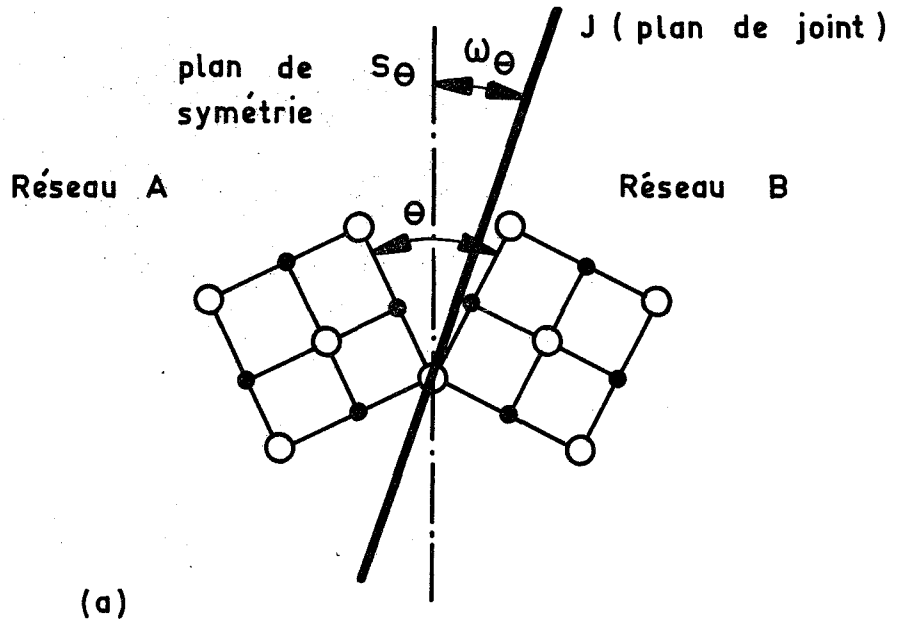
### II.422 - Influence de la désorientation sur la densité de précipitation

Sur les figures 12 a et b, nous avons porté, en fonction de $\theta$, les nombres de précipités par mm de joint, $\delta_1$ et $\delta_2$, comptés sur des sections respectivement perpendiculaires et parallèles à l'axe de flexion.

Nous supposerons encore que $N = \delta_1 \delta_2$ est une bonne approximation du nombre de précipités par unité de surface du joint. La figure 12 c montre la variation de N (pour 1 $mm^2$) en fonction de la désorientation $\theta$.

Les trois courbes de la figure 12 ont des allures comparables : les deux macles (111) et (113), de désorientations respectives $\theta$ = 70°30' et $\theta$ = 129°30' présentent des maxima de densité par rapport aux joints quelconques voisins. Par contre la macle (112) d'angle $\theta$ = 109°30' ne manifeste pas de comportement remarquable.

On voit d'autre part, que la densité dans les joints quelconques de flexion autour de <011>, est en moyenne supérieure à celle des joints comparables d'axe <001> (fig. 10).



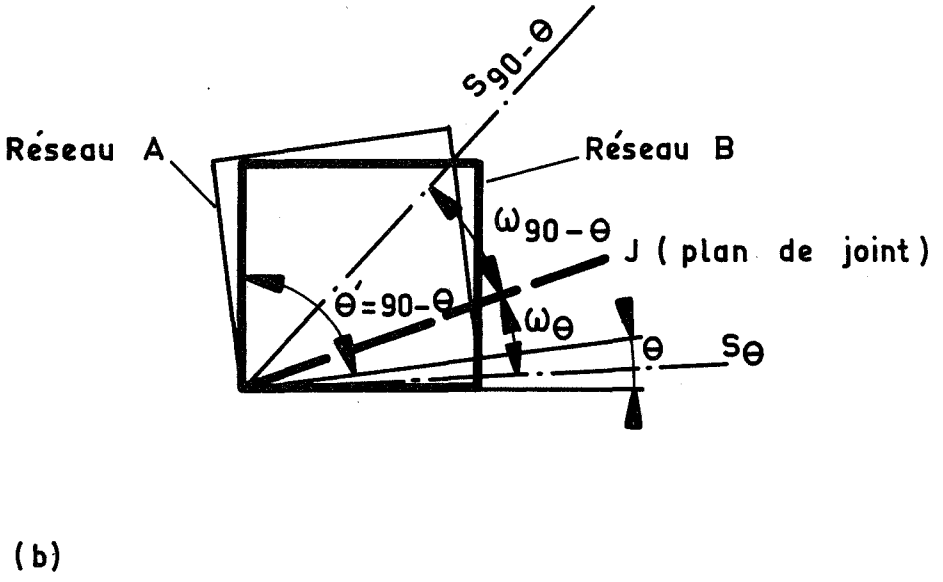




Fig. 13 - Description des joints asymétriques de flexion autour de < 001>.

## II.5 - DENSITE DE PRECIPITATION DANS LES JOINTS DE FLEXION ASYMETRIQUES

Dans cette étude, nous avons mis à profit le fait que dans nos bicristaux les joints de grains sont formés d'une succession de portions planes dont nous déterminons les angles avec le plan de symétrie des deux réseaux (§ II.1).

### II.51 - Joints de flexion autour de <001>

#### II.511 - Définition

A partir d'un joint symétrique de flexion autour de <001>, on peut obtenir géométriquement un joint asymétrique, par rotation du plan de joint autour de l'axe de flexion, d'un angle $\omega_\theta$ (fig. 13 a). Autrement dit :

- Les deux réseaux se correspondent par rotation autour d'un axe <001> commun.
- L'angle $\theta$ de cette rotation est fixé.
- Le plan de joint contient l'axe de rotation, mais il n'est plus plan de symétrie des deux réseaux. Il fait un angle $\omega_\theta$ avec le plan de symétrie.

Pour une valeur donnée de $\theta$, il existe un intervalle limité de $\omega_\theta$, permettant d'obtenir toutes les positions asymétriques dérivées du joint symétrique. La figure 13 b montre que, pour une position donnée des réseaux du cristal A et du cristal B, il existe deux catégories de plans de symétrie $S_\theta$ et $S_{90-\theta}$.

-a-
Couple complémentaire
5° - 85°.

-b-
Couple complémentaire
20° - 70°.

-c-
Couple complémentaire
40° - 50°.

-d-
Couple complémentaire
45° - 45°.

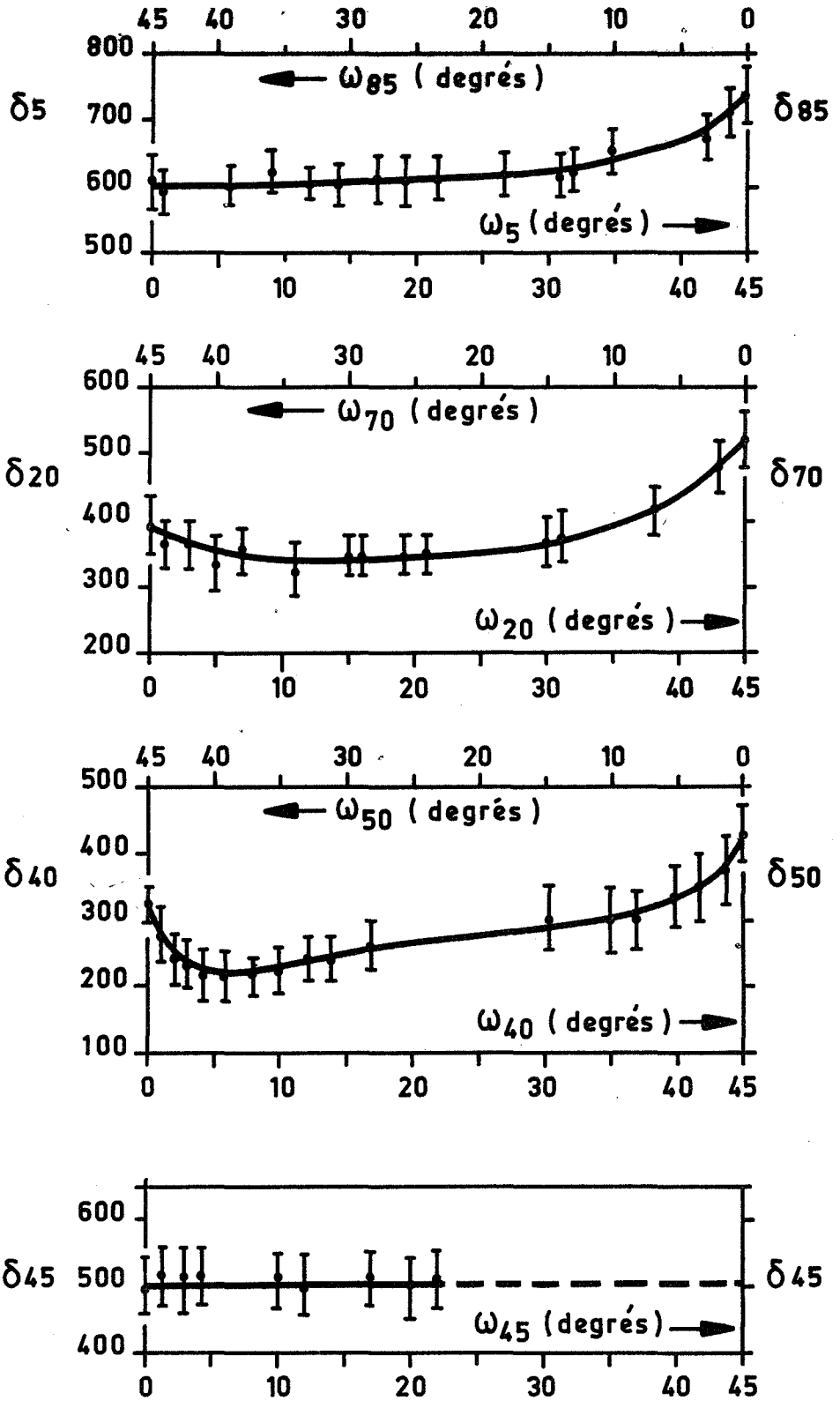
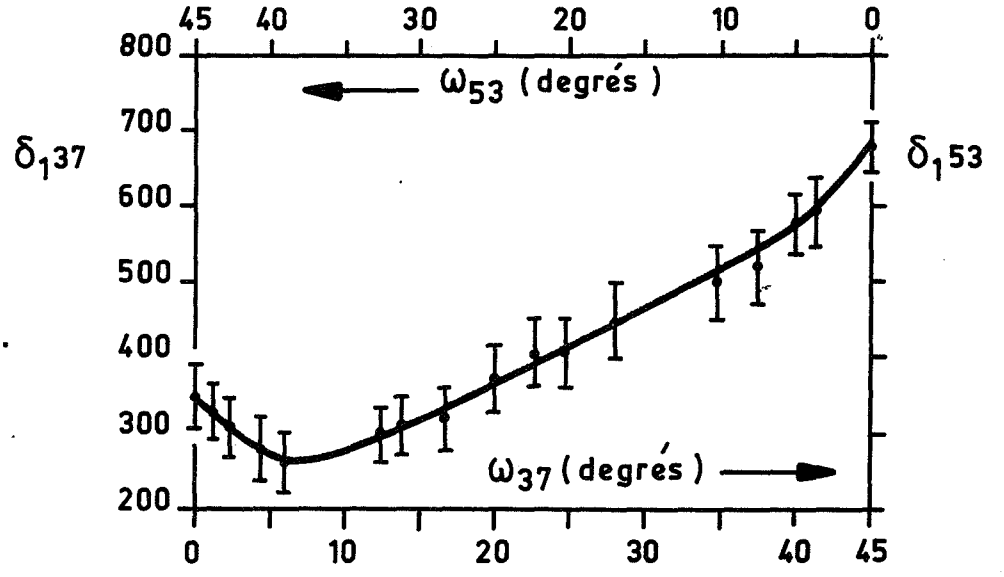



Fig. 14 - Densité linéaire de précipitation dans des joints asymétriques de flexion autour de < 001>. Coupes perpendiculaires à l'axe de flexion.

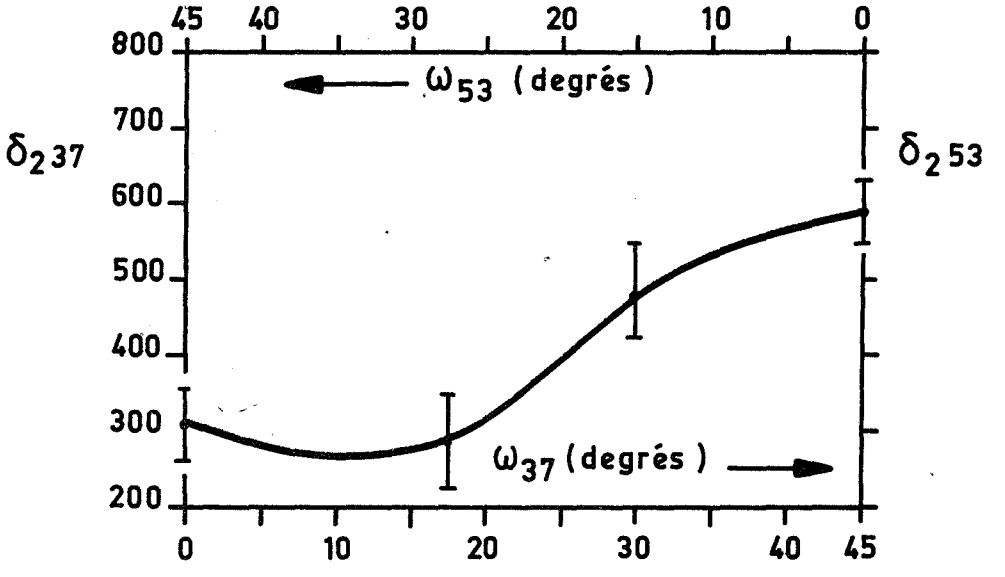
-a-

Densité linéaire (rapportée à 1 mm de joint).
Coupes perpendiculaires à l'axe de flexion.




-b-

Densité linéaire (rapportée à 1 mm de joint).
Coupes parallèles à l'axe de flexion.




-c-

Densité superficielle (rapportée à 1 mm$^2$ de joint).

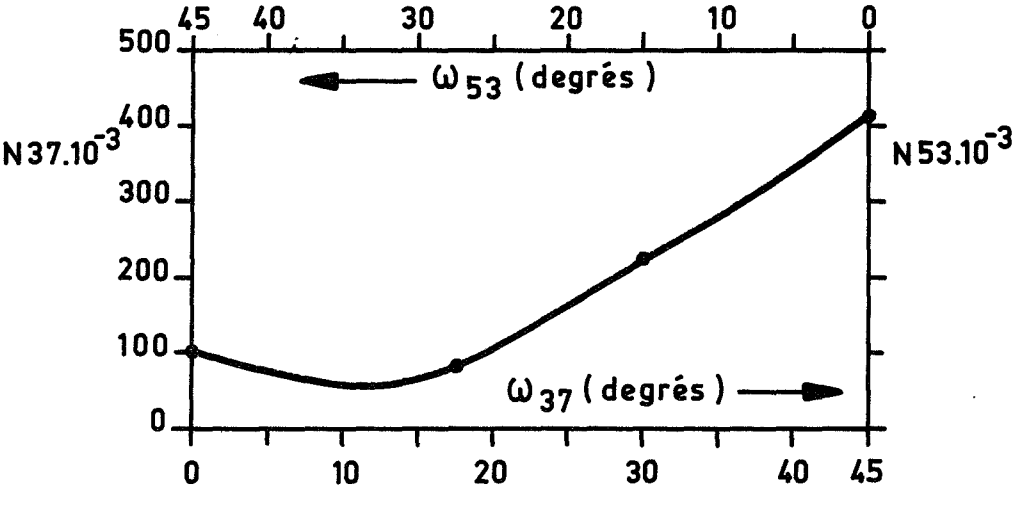



Fig. 15 - Densité de précipitation dans les joints asymétriques désorientés de 37° (ou 53°) autour de l'axe de flexion < 001 >.

Les deux réseaux étant fixés, on peut passer de façon continue d'un plan de symétrie à l'autre, en faisant tourner le plan de joint J de la position $S_\theta$ à $S_{90-\theta}$. On se rend compte qu'il suffit de faire varier la position de J dans un intervalle de 45°, pour obtenir tous les types possibles de joints asymétriques. Cet angle de 45° est l'angle géométrique entre $S_\theta$ et $S_{90-\theta}$. Nous avons noté $\omega_\theta$ l'angle entre $S_\theta$ et J, et $\omega_{90-\theta}$ l'angle entre $S_{90-\theta}$ et J.

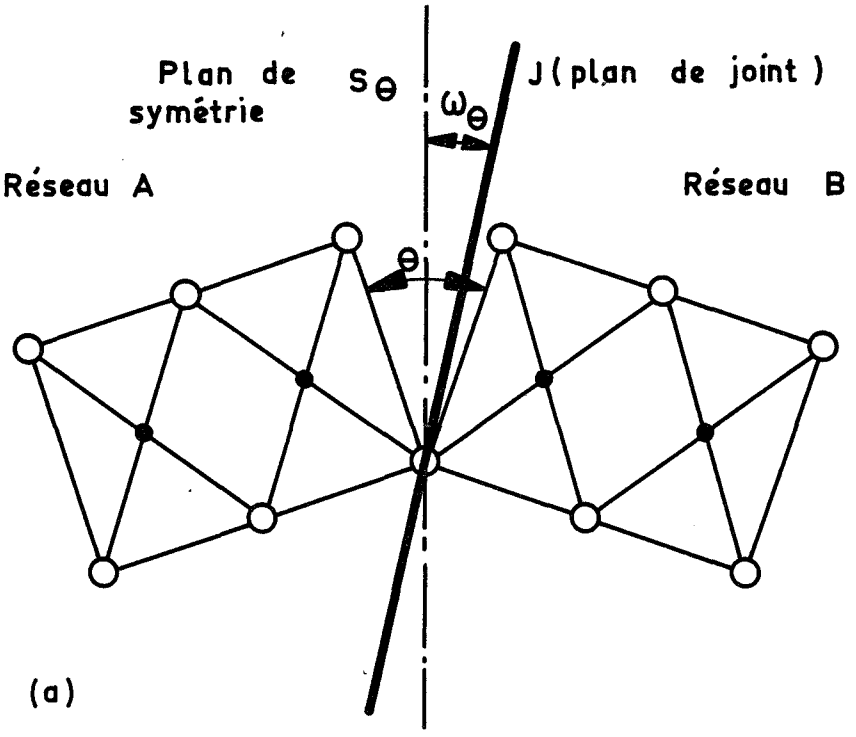
Les positions $S_\theta$ et $S_{90-\theta}$ correspondent à deux joints de grains symétriques différents, de désorientations conventionnelles θ et 90°-θ, que nous appellerons complémentaires.

### II.512 - Influence de la position du joint sur la précipitation

Dans la série de courbes des figures 14 et 15, nous avons groupé les joints complémentaires sur un même graphique. Par exemple, la figure 14 a montre la variation de la densité linéaire de précipités, (sur des coupes perpendiculaires à l'axe de flexion) lorsque le plan de joint passe de la position de symétrie θ = 5°, soit $\delta_5$, à la position symétrique complémentaire θ = 85°, soit $\delta_{85}$.

Nous avons fait une étude complète du couple de macles (013)-(012), qui nous a semblé le plus intéressant, en déterminant la densité superficielle N (fig. 15 c), à partir des mesures de $\delta_1$ et $\delta_2$ (fig. 15 a et b). Pour les autres joints, nous nous sommes contentés de la densité linéaire, perpendiculairement à l'axe de flexion <001>.

Dès que le joint s'écarte des positions de symétrie exacte, on constate généralement que la densité de précipités décroît notablement. On observe ensuite une transition progressive. Ceci est particulièrement net sur les couples



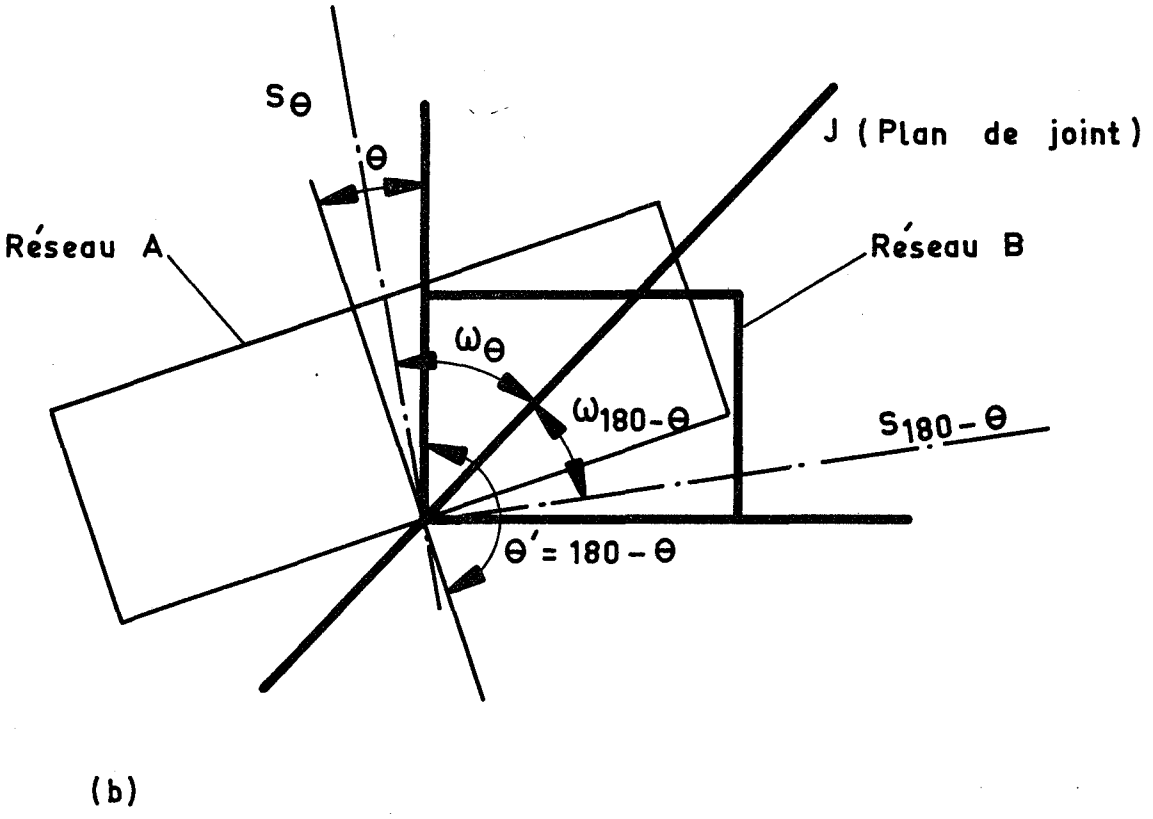




Fig. 16 - Description des joints asymétriques de flexion autour de < 011 >.

40°-50° (fig. 14 c) et 37°-53° (fig. 15 a). Bien que moins prononcé, cet effet apparait dans la plupart des cas, avec cependant quelques exceptions. La figure 14a montre que l'écart par rapport à la position de symétrie a peu d'influence au voisinage de $\theta = 5°$, contrairement à ce que l'on observe pour $\theta = 85°$. Le joint de 2°, que nous n'avons pas présenté ici, a un comportement comparable au joint de 5°. Enfin, pour une désorientation $\theta = 45°$ (fig. 14 d), on n'observe pas de variation de $\delta_{45}$ en fonction de $\omega_{45}$. Ceci est peut être à rapprocher du fait que le joint de 45° est son propre complémentaire.

Il est remarquable de constater un comportement aussi net dans les couples de joints tels que 40°-50° ou 20°-70°, alors que les positions de symétrie ne correspondent à aucun plan simple, contrairement au cas 37°-53° où les joints symétriques sont des macles de bas indices.

Il apparait donc encore, que la densité de précipitation augmente généralement lorsque les réseaux cristallins se raccordent mieux au niveau du joint, c'est-à-dire lorsque le joint est plan de symétrie du bicristal.

## II.52 - Joints de flexion autour de <011>

### II.521 - Définition

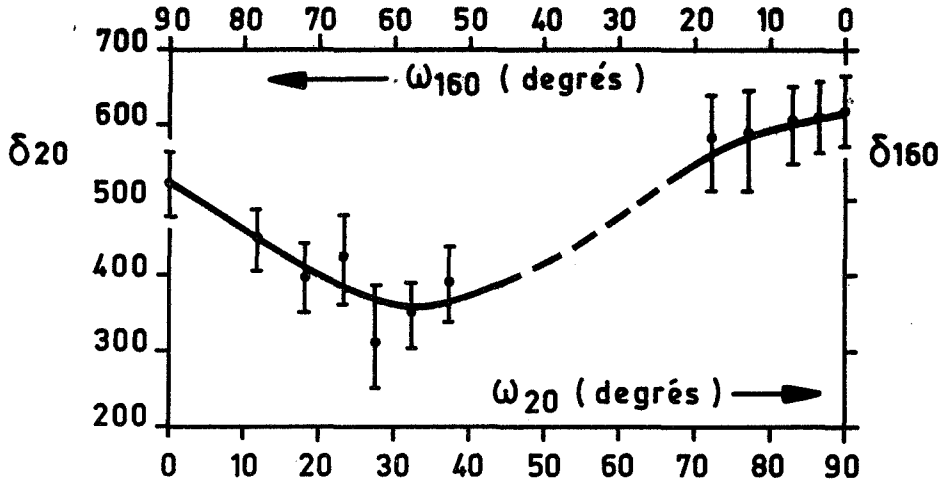
La description des joints asymétriques, de flexion autour de <011> est tout à fait comparable à celle des joints d'axe <001> :

- Les deux réseaux se correspondent par rotation d'un angle $\theta$ donné, autour d'un axe <011> commun.
- Le plan de joint contient l'axe de rotation et fait un angle $\omega_\theta$ avec le plan de symétrie des deux réseaux (fig. 16 a)

-a-

Couple supplémentaire

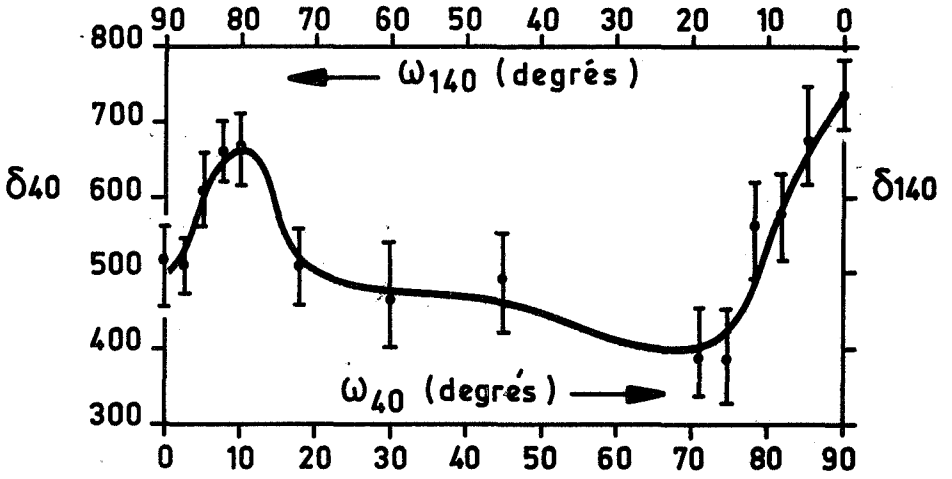
20° - 160°.




-b-

Couple supplémentaire

40° - 140°.




-c-

Couple supplémentaire

60° - 120°.

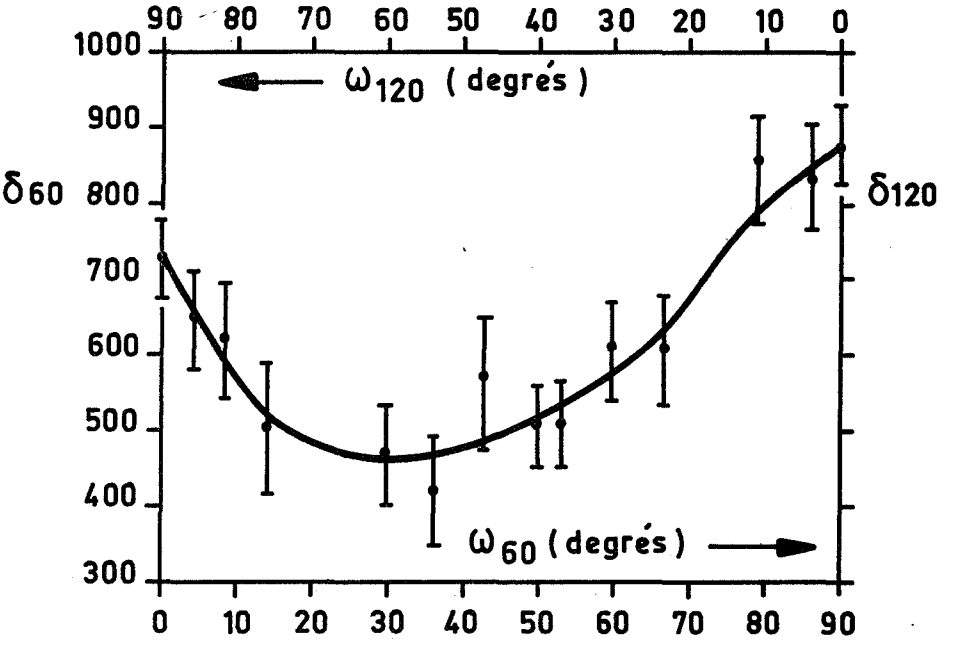



Fig. 17 - Densité linéaire de précipitation dans des joints asymétriques de flexion autour de <011>. Coupes perpendiculaires à l'axe de flexion.

Pour une position fixée des réseaux, il existe deux catégories de plans de symétrie $S_\theta$ et $S_{180-\theta}$ (fig. 16 b). Chacune de ces positions correspond à des joints de grains symétriques d'angle θ ou 180°-θ, que nous appellerons supplémentaires. On voit qu'il suffit de faire varier le plan de joint J de $S_\theta$ à $S_{180-\theta}$, dans un intervalle de 90°, pour obtenir tous les joints asymétriques du couple supplémentaire (θ, 180°-θ). On représente par $\omega_\theta$ l'angle entre $S_\theta$ et J, par $\omega_{180-\theta}$ l'angle entre $S_{180-\theta}$ et J.

### II.522 - Influence de la position de joint sur la précipitation

La série de courbes des figures 17 et 18, résume l'ensemble des mesures faites dans des coupes perpendiculaires à l'axe de flexion <011>.Les couples de joints supplémentaires apparaissent sur le même dessin.

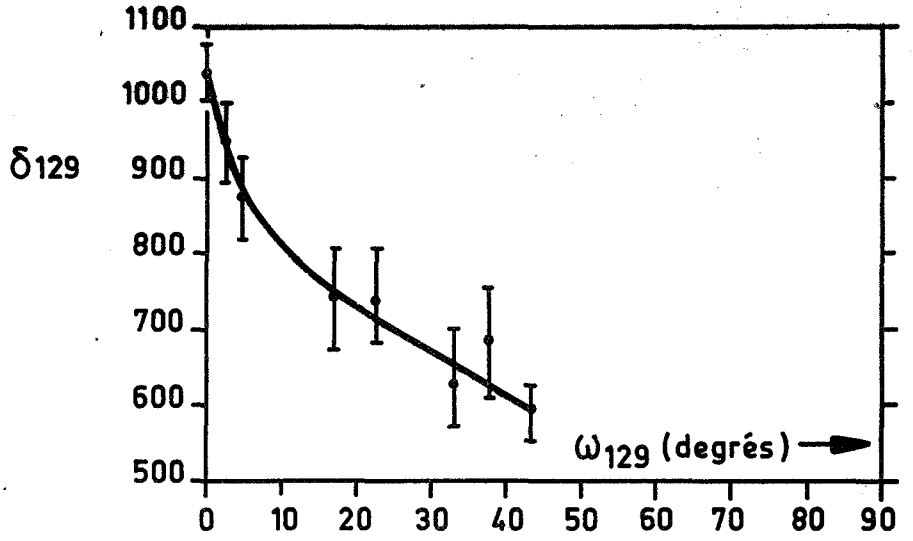
Les joints asymétriques dérivés des trois macles (111) où θ = 70°30', (112) où θ = 109°30' (fig. 18 b) et (113) où θ = 129°30' (fig. 18 c) ont un comportement identique : la densité de précipités diminue très rapidement dès que le joint s'écarte de la position de symétrie. Le même comportement se manifeste clairement dans le couple supplémentaire 60°-120° (fig. 17 c). Pour θ = 140° (fig. 17 b) la décroissance est également très rapide, par comparaison aux désorientations θ = 20° et θ = 160° (fig. 17 a) où il faut atteindre des écarts d'au moins 10° par rapport à la position de symétrie, pour observer une variation notable de la densité.

Deux des joints étudiés présentent un comportement tout à fait différent : θ = 40° (fig. 17 b) et θ = 90° (fig. 18 c). Une croissance rapide de δ, à maximum très accusé, se manifeste dès que le joint s'écarte de la position de symétrie.

-a-

Joints asymétriques de désorientation 129°30'.

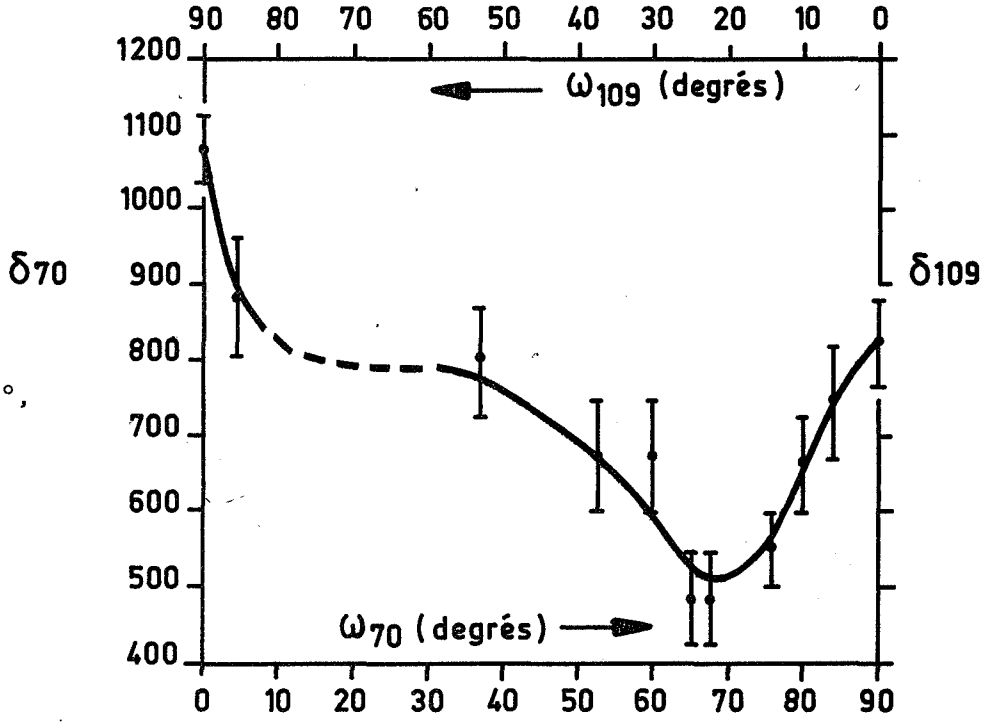
La position de symétrie $\omega_{90}$ = 0 correspond à la macle (113).




-b-

Couple supplémentaire 70°30' - 109°30'

$\omega_{70}$ = 0 correspond à la macle (111) et $\omega_{70}$ = 90°, à la macle (112).




-c-

Joints asymétriques de désorientation 90°.

La courbe est symétrique par rapport à $\omega_{90}$ = 45°.

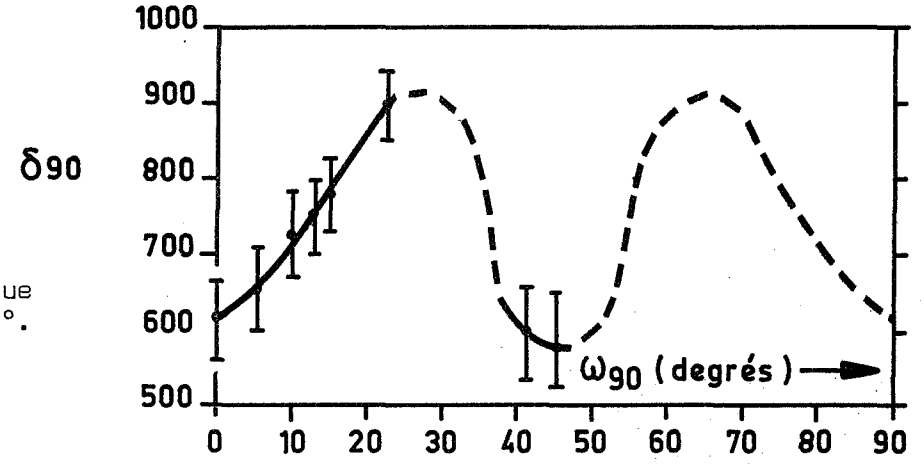



Fig. 18 - Densité linéaire de précipitation (suite de la figure 17).

L'étude de la corrosion intergranulaire de l'aluminium a mis en évidence un phénomène comparable : l'attaque du joint symétrique $\theta = 90°$ est plus importante que celle d'un asymétrique dérivé, correspondant à $\omega_{90} \simeq 10°$ [14]. Dans ce type d'expérience, l'attaque du joint est d'autant plus faible que la coïncidence des réseaux est meilleure dans le joint (par exemple dans la macle (111)). Vis-à-vis de la corrosion, comme de la précipitation, le joint asymétrique cité a donc tendance à se comporter comme une zone de meilleur raccordement que le joint symétrique.

On peut remarquer d'autre part [14] que dans le cas d'une désorientation des réseaux de 90° autour de <011>, les plans $(p\ q\ \bar{q})$ d'un cristal sont parallèles aux plans $(2q\ p\ \bar{p})$ de l'autre. Quelques joints asymétriques de cette famille peuvent donc se décrire par l'accolement de plans simples correspondant aux valeurs suivantes de $\omega_{90}$ :

$\omega_{90} \simeq 10°$ , $(11\bar{1})$ et $(21\bar{1})$

$\omega_{90} \simeq 20°$ , $(31\bar{1})$ et $(23\bar{3})$

$\omega_{90} \simeq 45°$ , $(100)$ et $(01\bar{1})$

Il semble donc que le parallèlisme du joint avec certains plans du type (111), (112), (113) soit particulièrement favorable à une précipitation dense, alors que les plans (001) et (011) produisent l'effet contraire. En effet, la densité de précipitation correspondant à $\omega_{90} = 45°$ est comparable à celle du joint symétrique ($\omega_{90} = 0$), auquel on peut affecter les indices rationnels approchés (755).

Le cas des joints de désorientation $\theta = 40°$ est vraisemblablement comparable : un plan (111) d'un des cristaux est parallèle au joint lorsque

$\omega_{40} \simeq 15°$. Le plan associé dans l'autre cristal est quelconque.

## II.6 - CONCLUSIONS

La mesure de densité de précipitation fournit une première conclusion évidente : le nombre de précipités intergranulaires est très largement fonction de la nature du joint, définie par l'axe de flexion, l'angle de désorientation des réseaux et l'angle du joint avec le plan de symétrie des deux cristaux.

De façon plus précise, on constate que la densité est plus grande lorsque le raccordement des réseaux est meilleur au niveau du joint. C'est le cas des faibles désorientations et de la plupart des macles de bas indices, comparées aux joints quelconques. C'est le cas général des joints quelconques symétriques comparés aux asymétriques de même désorientation. Cependant, lorsqu'un plan cristallographique dense du type (111) ou (113) de l'un des grains est parallèle au plan de joint, la densité de précipités tend à augmenter. Ce comportement devient très net lorsque le plan associé dans l'autre grain est lui-même d'indices simples.

Les exceptions remarquables présentées par les macles (013) et (112) montrent qu'une interprétation plus raffinée ne pourra se faire qu'en approfondissant les relations entre la précipitation et la structure atomique des joints.

# CHAPITRE III
# DIMENSIONS ET FORME DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES

Pour obtenir une description plus complète de la précipitation intergranulaire, il faut étudier, en plus de la densité de précipités, d'autres grandeurs au moins aussi importantes telles que :

- les relations d'orientation et structures d'interfaces entre précipités et matrice ;
- les dimensions et forme des précipités.

Le premier groupe de grandeurs, en cours d'étude au laboratoire [16-18], pose des problèmes complexes et nécessite la mise en oeuvre de techniques difficiles liées, en particulier, à la production de lames minces utilisables en microscopie électronique. Nous avons évité ces difficultés en nous contentant d'observer, sur des répliques de carbone, l'aspect général des précipités, c'est-à-dire leurs formes et leurs dimensions, en fonction de la nature des joints de grains.

## III.1 - TECHNIQUE DE REPLIQUE. DEFINITION DES GRANDEURS EXPERIMENTALES

### III.11 - Technique de réplique

Les répliques sont obtenues par évaporation de carbone sur des

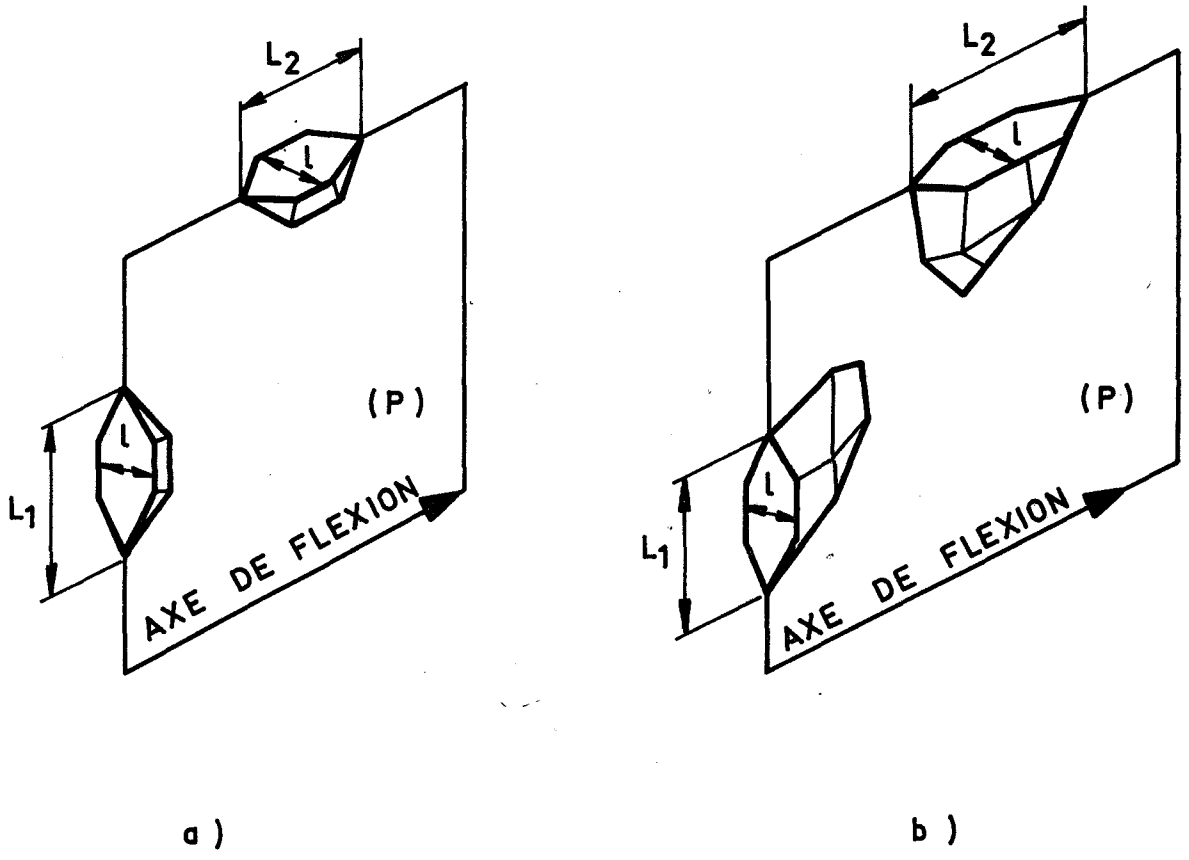



Fig. 19 - Définition des dimensions L, $L_1$, $L_2$, mesurées sur les précipités intergranulaires.

sections parallèles et perpendiculaires à l'axe de flexion des bicristaux, dont la préparation était identique à celle décrite pour l'observation optique (§II.1). Les répliques sont décollées électrolytiquement, sous une tension de 17 V, dans le bain d'attaque déjà cité (§ I.3). Cette tension élevée favoriserait le développement de bulles au niveau de l'échantillon, si on maintenait le courant au-delà d'une fraction de seconde. Par application d'impulsions de tension très brèves, on obtient le décollement au bout de quelques secondes. Des déchirements de la pellicule sont fréquents, mais la rapidité de la manipulation, liée au fait que l'échantillon reste intact, rend acceptable un déchet d'environ 50 %. On récupère les répliques dans l'alcool méthylique, dans lequel on introduit goutte à goutte de l'eau distillée, jusqu'à étalement complet de pellicule de carbone.

L'observation au microscope électronique a lieu sous une tension de 75 kV et un grandissement d'environ 5 000.

### III.12 - Définition des grandeurs expérimentales

Sur les photographies agrandies 2 fois, on mesure les dimensions des précipités : l, $L_1$ (coupes perpendiculaires à l'axe de flexion) et l, $L_2$ (coupes parallèles à l'axe de flexion), (fig. 19).

Le produit de ces trois longueurs, soit $V = l\ L_1\ L_2$, donne une image approximative du volume d'un précipité, si l, $L_1$ et $L_2$ sont trois dimensions principales de ce précipité.

Lorsque celui-ci est à peu près globulaire, on est pratiquement assuré de mesurer trois dimensions principales. Ce cas est schématisé dans la figure 19 a. Si les précipités sont allongés suivant une direction différente de l'axe de flexion ou de la perpendiculaire à cet axe, les valeurs mesurées risquent

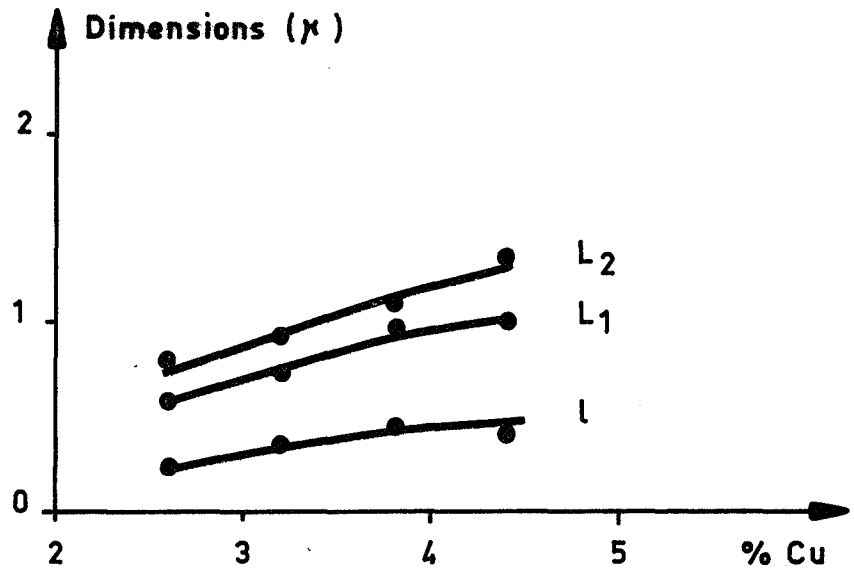



Fig. 20 - Dimensions des précipités intergranulaires en fonction de la teneur en cuivre, dans des bicristaux symétriques de désorientation 20° autour de l'axe de flexion <001 >.

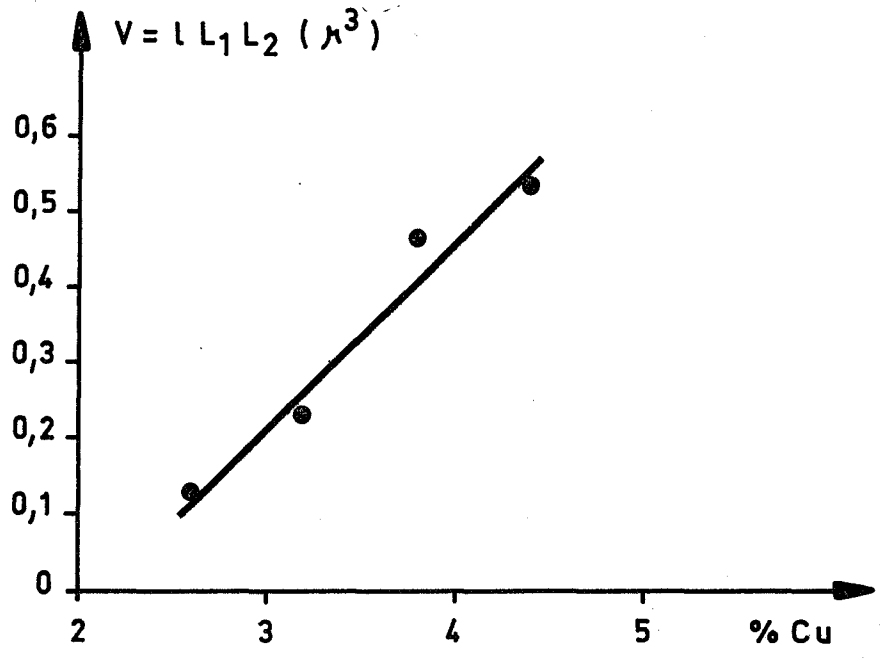



Fig. 21 - Volume des précipités intergranulaires en fonction de la teneur en cuivre dans les mêmes bicristaux que fig. 20.

d'être inférieures aux dimensions principales (fig. 19 b). Le volume calculé serait alors une valeur minorante.

Dans tous les cas, il nous a semblé que les dimensions principales étaient effectivement visibles. En effet, le polissage électrolytique des échantillons, produit une attaque de la matrice autour du précipité et enlève suffisamment de phase α pour révéler un contour extérieur plus étendu que celui existant dans le plan de section. Ceci est d'autant plus vrai que les précipités sont plus petits.

## III.2 - DIMENSIONS DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE

Nous avons montré précédemment que la densité de précipitation ne variait pratiquement pas avec la composition (§ II.2), mais il était visible, même au microscope optique, que la taille des précipités était très sensible à ce paramètre. La présente étude a surtout pour but de fournir, pour les mesures ultérieures (§ III.3), des courbes de correction, rendues indispensables par l'existence du gradient transversal en cuivre. En effet, une réplique de 2 mm de côté (délimitée sur l'échantillon par du papier adhésif), peut recouvrir un intervalle étendu de compositions ponctuelles. Pour réduire celui-ci, on situe l'emplacement de la réplique dans une zone où la teneur en cuivre varie peu, c'est-à-dire vers la face supérieure des cristaux (fig. 5). En utilisant des échantillons de teneurs moyennes différentes, sur lesquels on a déterminé la partie horizontale de la courbe composition-distance (fig. 5), on peut obtenir les variations de dimensions avec une teneur en cuivre correctement définie.

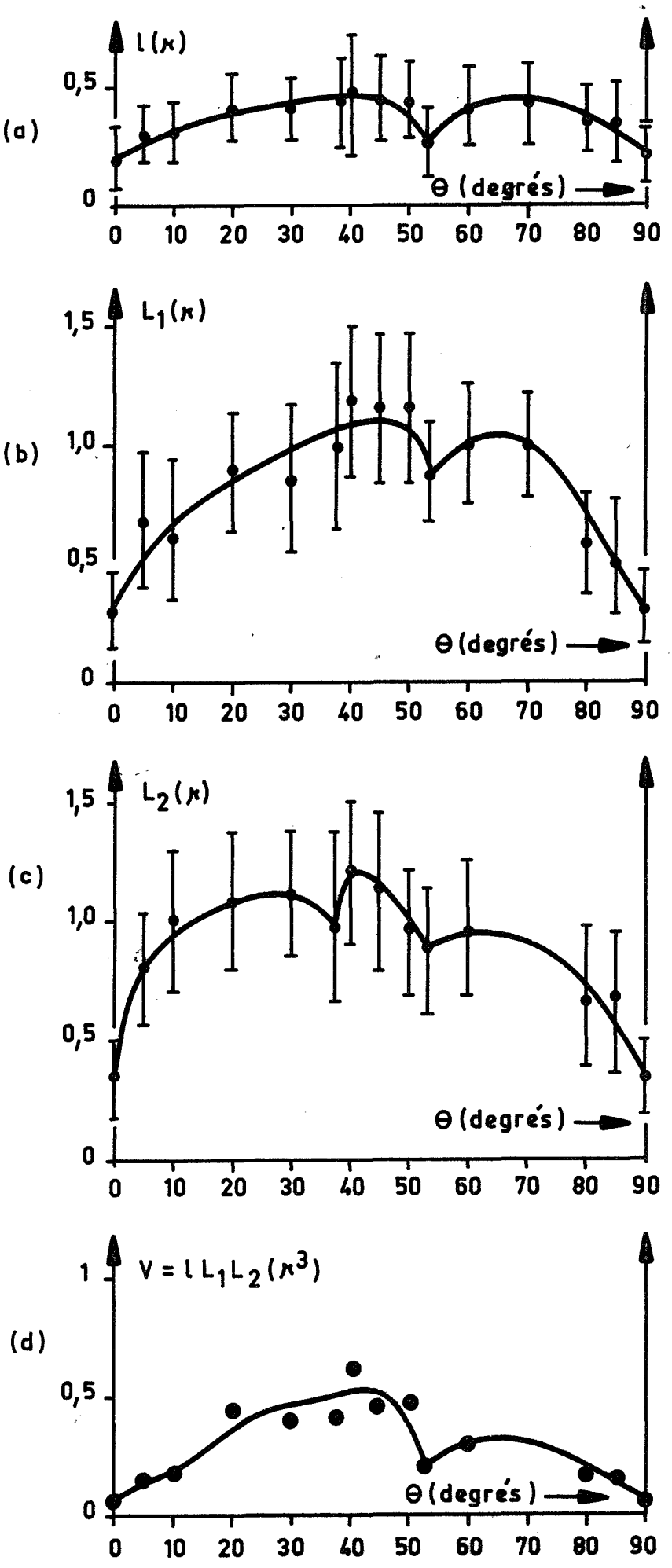



Fig. 22

Dimensions (en μ) et volume (en $\mu^3$) des précipités intergranulaires en fonction de la désorientation de bicristaux symétriques de flexion autour de < 001>.

Nous présentons les résultats d'une étude systématique faite sur un bicristal désorienté de 20° autour de l'axe de flexion <001> . Les variations de l, $L_1$, $L_2$ sont donnés par la figure 20 ; celles du volume V apparaissent (fig. 21) en fonction de la teneur en cuivre.

La droite obtenue par V se justifie aisément si on utilise la "règle des rapports inverses" dans le diagramme de phases : on sait, en effet, que la masse totale m de précipités est, à température constante, une fonction linéaire croissante de la teneur en soluté, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. En appliquant cette idée à la zone de joint de grains, on constate que le produit NV, proportionnel à m, doit varier linéairement avec la teneur en cuivre. Le nombre de précipités N, rapporté à l'unité de surface, ne dépend pas de la composition (§ II.2) ; il s'ensuit donc que la courbe représentant la variation de volume d'un précipité en fonction de la teneur en cuivre est nécessairement une droite.

## III.3 - DIMENSIONS DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA NATURE DU JOINT

### III.31 - Joints symétriques d'axe <001>

Les figures 22 a, b et c représentent, en fonction de la désorientation θ, les variations de trois dimensions des précipités intergranulaires l, $L_1$, $L_2$, dans les joints symétriques d'axe <001>. Sur la figure 22 d, on a porté le volume moyen V obtenu par la formule $V = l\, L_1\, L_2$. Toutes les mesures ont été corrigées pour se rapporter à une teneur commune de 3,5 % en cuivre.

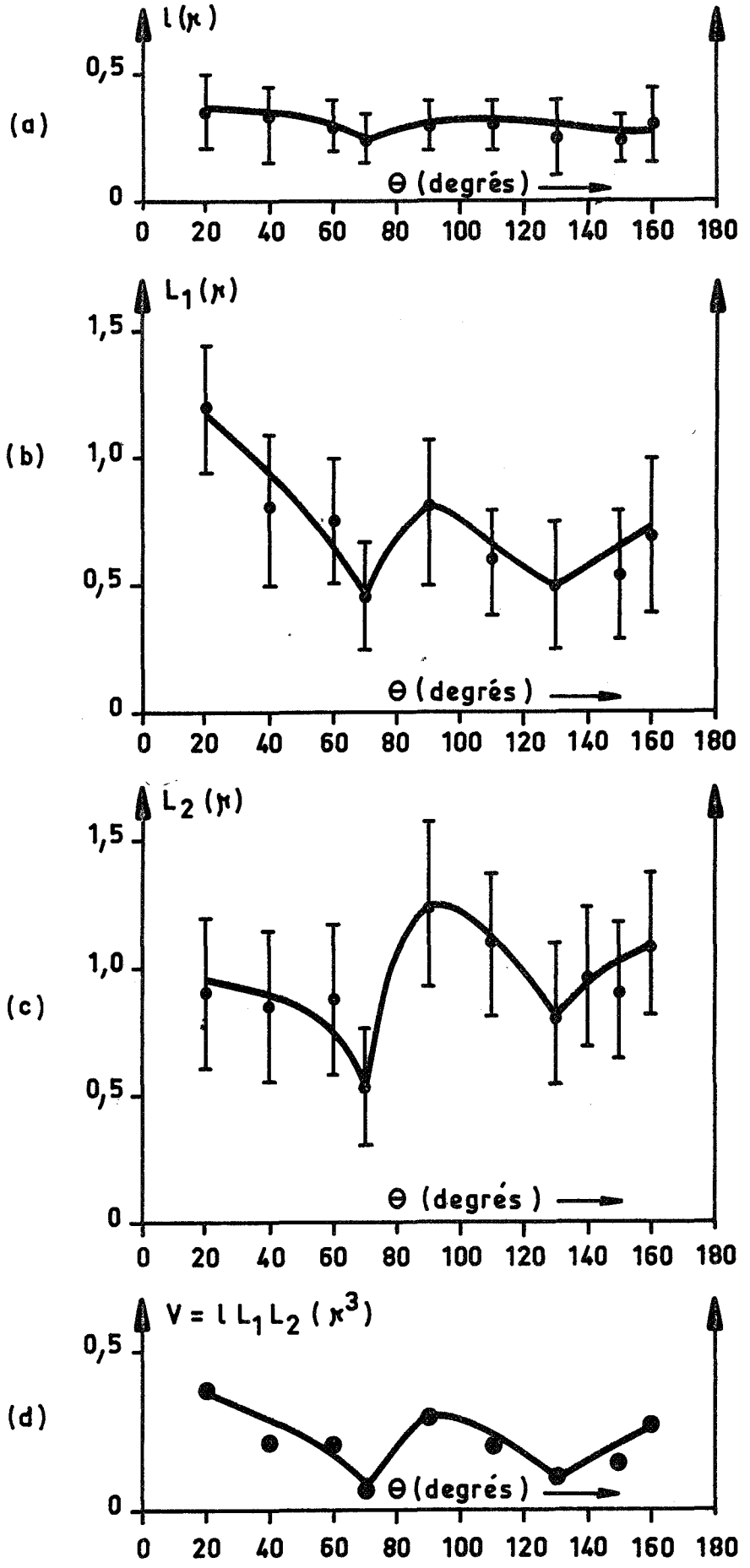



Fig. 23

Dimensions (en μ) et volume (en $\mu^3$) des précipités intergranulaires en fonction de la désorientation de bicristaux symétriques de flexion autour de < 011>.

Les extrêmités des intervalles, tracés de part et d'autre de chaque point figuratif des mesures de l, $L_1$, $L_2$, représentent les valeurs extrêmes observées. Elles ne correspondent pas vraiment à la précision sur les dimensions mesurées. En effet, tous les précipités n'ont pas la même taille ; ceci est une conséquence, d'abord du fait que la germination n'est pas instantanée, ensuite du phénomène de dissolution des petits précipités au profit des plus gros. Des études théoriques ont été faites sur les courbes de distribution [19] ; elles permettent par exemple de calculer les dimensions des précipités dont la vitesse de croissance est la plus grande, par rapport aux dimensions moyennes décrivant la répartition en taille. Le nombre de précipités observés dans nos expériences est trop faible (quelques dizaines dans chaque réplique), pour permettre de tracer des courbes de distribution. Nous avons cependant considéré que le point milieu des intervalles tracés (fig. 22), représente assez bien la moyenne de la distribution inconnue.

La précision sur V est certainement faible, mais on voit cependant que dans la macle (012) de désorientation $\theta = 53°$ et dans les joints de faible désorientation, les précipités sont plus petits que dans les autres joints.

### III.32 - Joints symétriques d'axe <011>

Dans cette série de joints, on constate (fig. 23) que les précipités les plus petits se situent dans les deux macles (111) et (113), de désorientations respectives $\theta = 70°30'$ et $129°30'$. Dans la macle (111), en particulier, les dimensions sont comparables à celles des précipités de même nature qu'on observe parfois dans les grains.

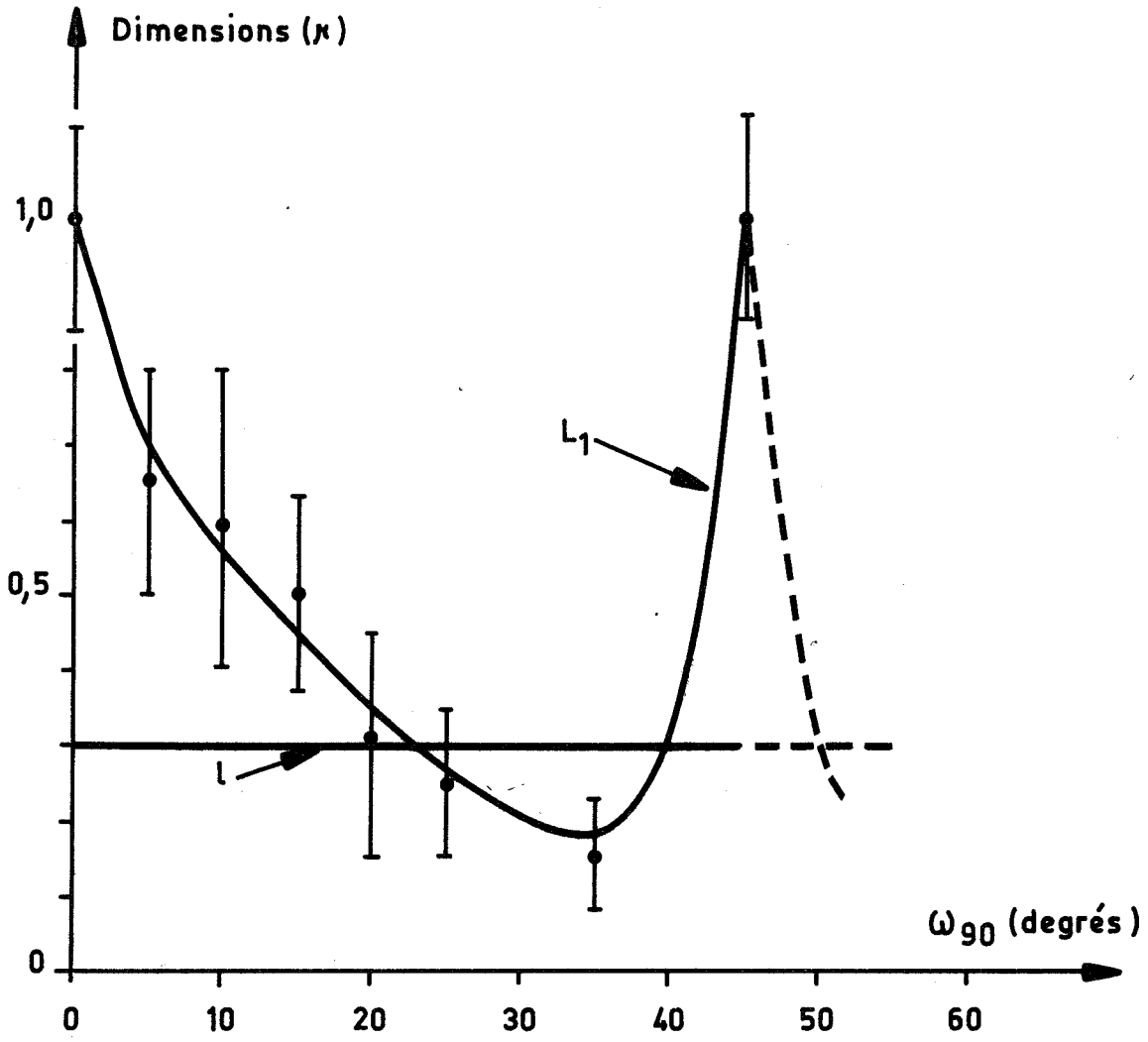



Fig. 24 - Dimensions (en μ) des précipités intergranulaires en fonction de l'angle d'asymétrie $\omega_{90}$ dans des bicristaux de désorientation 90° autour de l'axe de flexion <011>.

On remarque de plus, que les valeurs de V dans cette famille de bicristaux sont généralement inférieures aux valeurs de V dans les bicristaux d'axe <001> (fig. 22 d).

### III.33 - Joints asymétriques d'axe <011>, de désorientation 90°

Nous n'avons pas fait d'étude systématique des joints asymétriques, mais ceux obtenus par désorientation des réseaux de 90° autour de <011> ont retenu notre attention, principalement à cause des variations de formes, visibles en fonction de la position du joint (§ III.4).

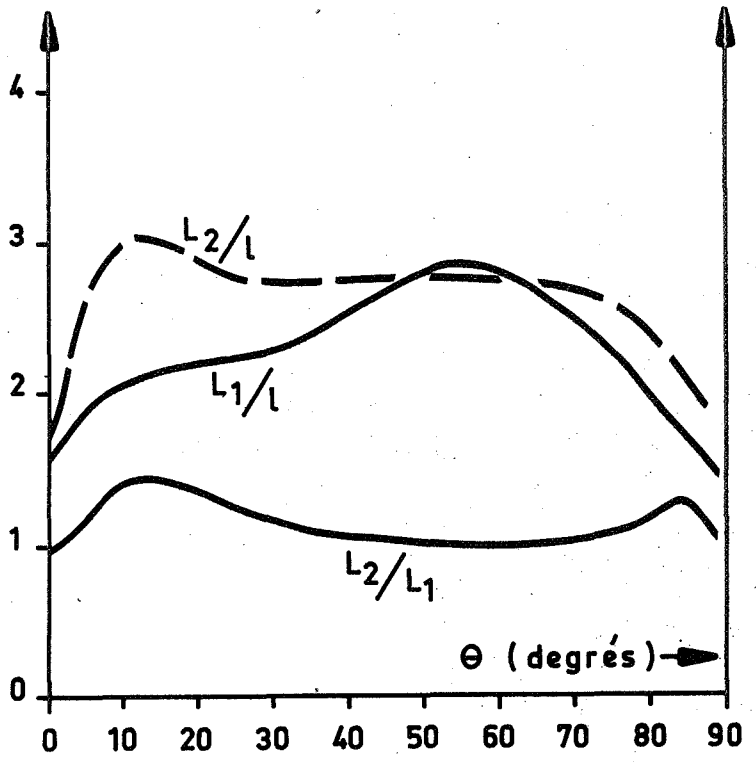
La figure 24 montre les variations de l et $L_1$ en fonction de $\omega_{90}$. A la précision des mesures près, l est constant. Par contre $L_1$ diminue très rapidement quand $\omega_{90}$ croît, jusqu'à prendre des valeurs inférieures à celles de l. Une croissance s'amorce ensuite et pour $\omega_{90}$ = 45° (axe de symétrie de la courbe totale), $L_1$ est pratiquement égal à sa valeur dans le joint symétrique, ($\omega_{90}$ = 0).

### III.34 - Remarques générales

On constate de façon assez nette que les dimensions des précipités et, en particulier, les valeurs du volume sont les plus petites lorsque la densité de précipitation est la plus élevée, c'est-à-dire dans les joints de faible désorientation et les macles (012), (111) et (113). Les quelques joints asymétriques présentés fournissent une conclusion analogue.

-a-

Joints de flexion autour de < 001 >.




-b-

Joints de flexion autour de < 011 >.

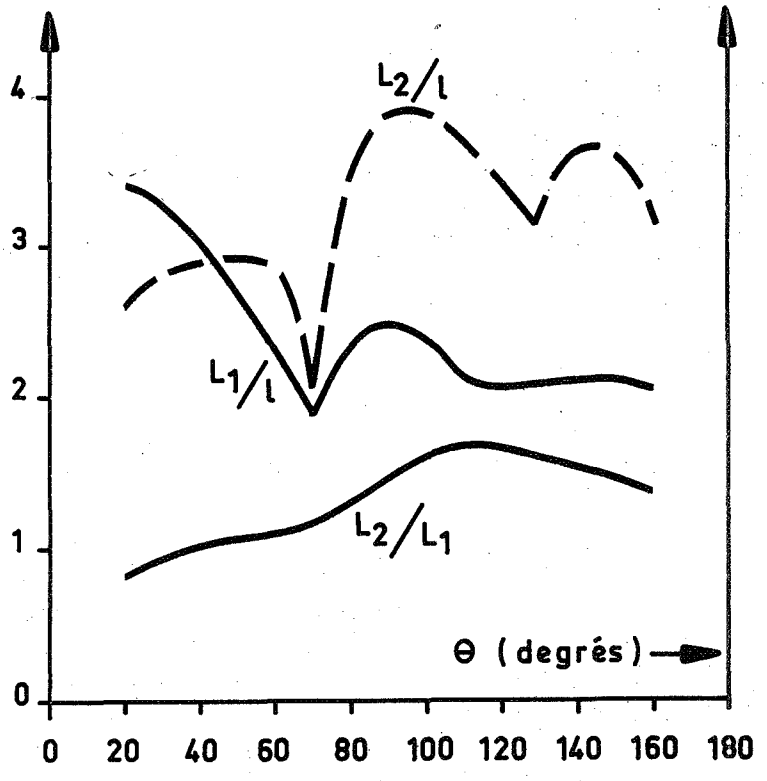



Fig. 25 - Rapports des dimensions linéaires des précipités intergranulaires en fonction de la désorientation de bicristaux symétriques.

Dans les conditions expérimentales adoptées, l varie très peu d'un joint à l'autre. Ceci est compréhensible dans la mesure où l'on peut supposer que l'épaisseur des précipités de part et d'autre du joint est principalement reliée aux conditions de diffusion dans les cristaux, en direction du joint de grains.

Par contre, $L_1$ et $L_2$ varient très nettement en fonction des caractéristiques des joints. Les rapports $L_1/l$ et $L_2/l$ (fig. 25) pourraient donner une image approximative des vitesses de diffusion intergranulaire dans deux directions, perpendiculaire et parallèle à l'axe de flexion, en prenant comme référence la diffusion dans le monocristal. Cette image est certainement très déformée, car la diffusion dans l'interface précipité-matrice masque partiellement l'anisotropie du phénomène de diffusion propre au joint. Cependant, en comparant la figure 25 aux courbes expérimentales obtenues sur la profondeur de pénétration intergranulaire du zinc dans des bicristaux d'aluminium [20], on voit apparaître quelques analogies intéressantes :

- la courbe de pénétration perpendiculairement à <001>, a une forme rappelant celle de $L_1/l$ (fig. 25 a), avec un maximum vers $\theta = 50°$:

- $L_2/l$ présente un maximum pour $\theta = 10$ à $20°$, (axe <001> ), de même que la pénétration parallèlement à <001> ;

- $L_1/l$ et $L_2/l$ sont minima pour $\theta = 70°30'$ autour de <011> et maxima pour $\theta = 20$ à $40°$ et $\theta = 150$ à $160°$ autour de cet axe (fig. 25 b). Ces variations ressemblent à celles de la pénétration du zinc perpendiculairement et parallèlement à <011>.

Tout ceci est cependant trop approximatif, pour permettre une véritable discussion, mais nous évite d'oublier que la diffusion est un facteur important dans les phénomènes de précipitation.

Fig. 26

Précipitation de phase θ' dans un joint de désorientation 5°, autour de l'axe <001>.
Coupe perpendiculaire à l'axe de flexion.
G x 10000

Fig. 27

Précipitation des phases θ et θ' dans un joint désorienté de 85° autour de l'axe <001>.
Coupe perpendiculaire à l'axe de flexion.
G x 10000

## III.4 - FORME ET NATURE DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES

Dans la plupart des cas observés, les précipités, de phase $\theta$-$Al_2Cu$, présentent un facettage très accusé (fig. 26 à 30). Il n'est pas possible, en général, d'indicer simplement les traces des facettes par rapport à l'un ou l'autre des grains. Ceci n'a rien d'étonnant car le facettage indique une évolution vers un profil d'équilibre du précipité au contact de la phase $\alpha$ : les facettes auraient plutôt tendance à être des plans simples du précipité.

On observe parfois des traces de précipitation de la phase métastable $\theta'$, reconnaissable à sa forme aiguillée (section de plaquettes contenues dans des plans (001)). Les joints de faible désorientation (fig. 26 et 27) et la macle (111) (fig. 29 b) montrent de telles aiguilles parallèles à des directions <001> d'un cristal, donc en relation d'orientation avec celui-ci. L'observation de $\theta'$ est cependant exceptionnelle ; la figure 29 a, qui représente également une portion de macle (111) est l'image typique des précipités intergranulaires présents dans tous les joints que nous avons étudiés. Ce sont des précipités facettés de phase $\theta$. $\theta'$ n'est jamais visible dans les joints quelconques de forte désorientation. Nous insistons sur le fait qu'on en trouve uniquement dans les joints de faible désorientation, plutôt de façon exceptionnelle, intercalés avec des précipités de phase $\theta$, comme le montre la figure 27.

Dans ces joints, il semble donc que la germination a débuté sous forme $\theta'$, tout au moins partiellement. Ceci est en accord avec les conclusions d'observations faites après revenu à 220°C [7] : germination de $\theta'$ dans les joints d'angle inférieur à 9° et de $\theta$ dans les autres joints. On notera que la cinétique de dissolution de $\theta'$ et de germination simultanée de $\theta$ est vraisemblablement plus rapide à 345°C qu'à 220°C, ce qui expliquerait la disparition presque totale de $\theta'$, dans nos échantillons. Il est possible également que $\theta'$ n'ait

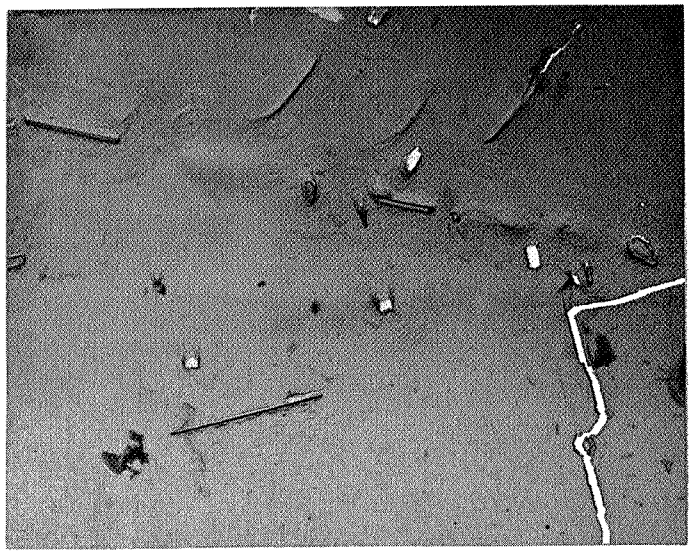
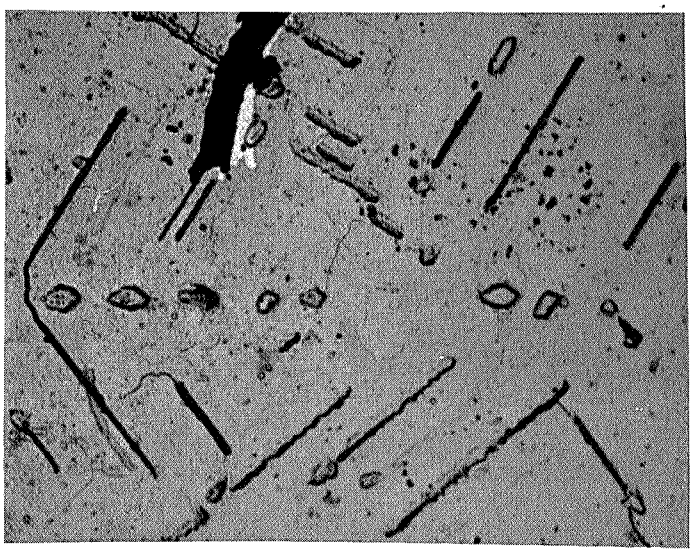
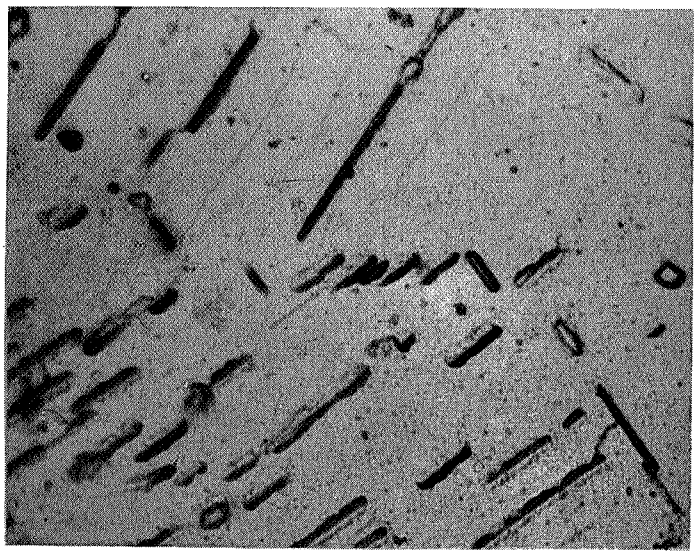


Fig. 28

Précipitation dans la macle (113).
Coupe perpendiculaire à l'axe de flexion < 011>.
G x 10000



(a)



(b)

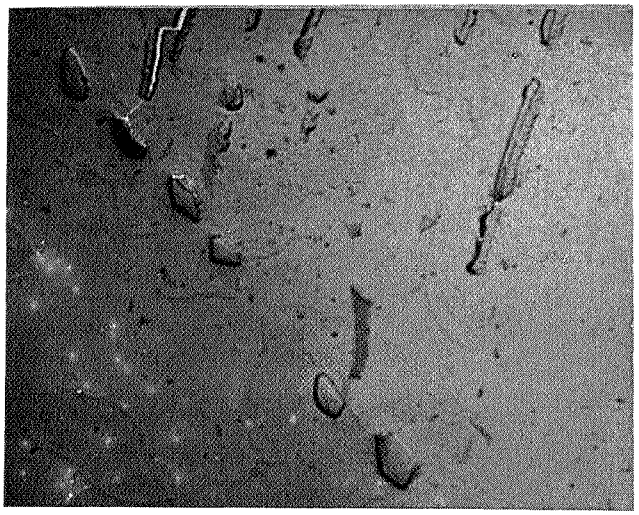
Fig. 29

Précipitation dans la macle (111) :

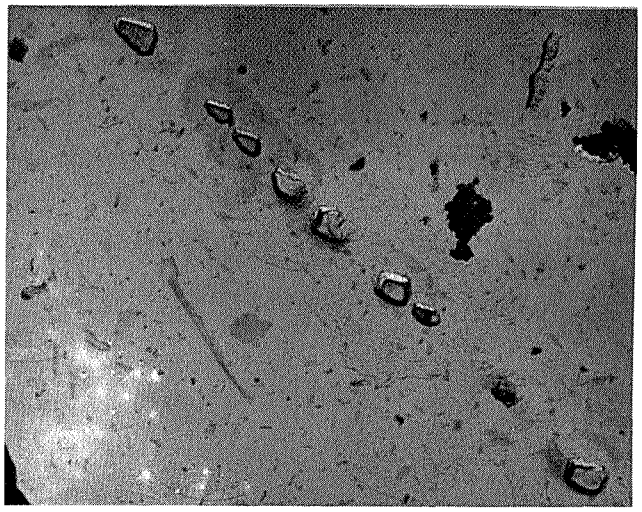
a) phase θ.
b) phase θ'.

Coupes perpendiculaires à l'axe de flexion < 011>.
G x 10000

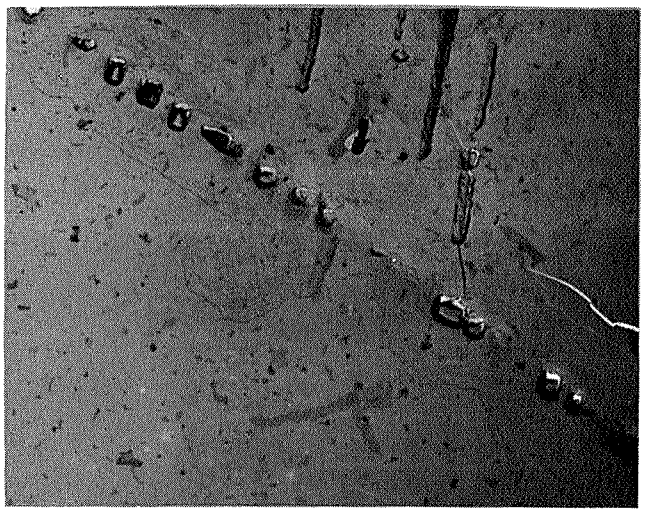
(a) $\omega_{90} = 0$



(b) $\omega_{90} = 10°$



(c) $\omega_{90} = 15°$



(d) $\omega_{90} = 20°$

(e) $\omega_{90} = 35°$

(f) $\omega_{90} = 45°$

Fig. 30 - Précipitation en fonction de l'angle d'asymétrie $\omega_{90}$ dans des bicristaux de flexion désorientés de 90° autour de < 011>.
G x 10000

fait qu'une apparition dispersée, au cours de notre traitement thermique, c'est-à dire que θ et θ' ont peut-être germé simultanément, dans les joints où nous observons quelques traces de θ'.

Dans la macle (113), (fig. 28), on observe quelques précipités allongés contenus dans le plan de joint et qui font penser à l'aspect habituel de la phase θ'. Il s'agit vraisemblablement de phase θ, car ces précipités ne présentent aucune des relations d'orientation de θ' avec les grains. Cette forme aiguillée de θ a déjà été signalée dans des joints de grains [7].

On peut remarquer, de façon plus générale, que le rapport $L_2/L_1$ dans les joints d'axe <011> (fig. 25 b) est notablement supérieur à 1 quand la désorientation dépasse 90°. Les précipités sont, en effet, plus allongés suivant l'axe de flexion que suivant la normale à cet axe. Quant la désorientation des réseaux est inférieure à 90°, les précipités sont plus globulaires ($L_2/L_1 \simeq 1$). Dans les joints d'axe <001> $L_2/L_1$ reste voisin de 1, sauf pour des désorientations de 10 à 20° ou de 85°, où les précipités sont un peu plus allongés suivant l'axe de flexion (fig. 25 a).

Dans la série de joints obtenus par rotation des deux réseaux de 90° autour de l'axe <011>, les variations de forme des précipités apparaissent très nettement, en fonction de la position du joint par rapport au plan de symétrie du bicristal (fig. 30). Le contour facetté des précipités, compliqué dans le joint symétrique ($\omega_{90}$ = 0), se simplifie de plus en plus quand $\omega_{90}$ augmente (fig. 30 a à d). Des aiguilles θ' apparaissent ensuite pour $\omega_{90} \simeq 35°$ (fig. 30 e), en relation d'orientation avec un seul grain. Lorsque $\omega_{90}$ = 45°, (fig. 30 f), on retrouve une forme semblable à celle du joint symétrique.

## III.5 - CONCLUSIONS

Puisque la densité de précipitation N et le volume des précipités V

varient en sens inverse quand on passe d'un joint à l'autre, il serait tentant d'écrire que la quantité totale de cuivre sous forme $Al_2Cu$ est indépendante du joint considéré. La composition des précipités est constante, car on a à faire presque exclusivement à la phase θ, en négligeant les rares précipités θ' observés. L'idée énoncée se traduirait par : NV = cste. Pratiquement, il n'est pas plus possible d'affirmer que de rejeter cette idée, en raison de l'imprécision affectant le produit NV. Celle-ci résulte certes des incertitudes des mesures (de $\delta_1$, $\delta_2$, l, $L_1$, $L_2$), mais surtout semble-t-il de l'hypothèse définissant V comme le produit $l\ L_1\ L_2$.

Les observations faites n'ont pas vraiment permis d'obtenir les variations de forme des précipités. Celles-ci sont peut-être plus complexes que l'image qui en est donnée par les rapports $L_1/l$, $L_2/l$ et $L_2/L_1$. C'est pour cette raison que nous nous sommes contentés d'une définition aussi simpliste de V, à peu près correcte pour les précipités globulaires, mais donnant sans doute une valeur minorante lorsque les précipités sont allongés suivant une direction inclinée par rapport à l'axe de flexion.

De plus, après le traitement thermique mis en oeuvre, il est possible que la quantité de cuivre contenu dans l'ensemble des précipités d'un joint varie avec la désorientation, en relation avec des paramètres de diffusion. Nous aborderons ce problème dans le chapitre suivant.

En considérant qu'un précipité a évidemment peu de chances de croître, s'il n'existe pas, il nous semble logique d'affirmer, en définitive, que la taille des précipités est conséquence de la densité de germination. L'ensemble des phénomènes postérieurs à la germination : coalescence des précipités et croissance au profit des grains, pourrait ne pas avoir masqué fondamentalement, au cours de notre traitement thermique, la partie principale du phénomène, c'est-à-dire les variations de densité de germination avec la structure des joints.

# CHAPITRE IV

## OBSERVATIONS SUR LA ZONE DENUDEE BORDANT LES JOINTS DE GRAINS

Après avoir donné une description de la précipitation intergranulaire par le nombre, la taille et la forme des précipités situés strictement dans les joints de grains, nous allons élargir notre domaine d'observation en abordant l'étude de ce qu'on pourrait appeler la perturbation produite par les joints dans les deux cristaux, qui se traduit par une zone à faible densité de précipitation bordant les joints. Sur la figure 7, on voit bien que cette région n'est pas véritablement dépourvue de précipités ; nous l'appellerons "zone blanche" pour la différencier des bandes dénudées (Precipitate Free Zone) généralement étudiées. L'aspect plus complexe de la zone blanche qui apparaît dans nos échantillons, résulte du traitement thermique adopté, c'est-à-dire : de la trempe à l'air et de la température élevée du revenu (345°C).

Une étude approfondie de ce problème nous écarterait de la précipitation intergranulaire. D'ailleurs, les mécanismes responsables du phénomène de bande dénudée commencent à être assez bien compris [21]. Nos intentions sont plus modestes : essayer de donner un sens plus précis à la tentative de bilan en cuivre amorcée dans le chapitre précédent. Nous voulons voir si la quantité de cuivre contenu dans l'ensemble des précipités d'un joint de grain, varie avec le joint considéré, et ceci, pour tenir compte, au moins en partie, de l'influence des conditions de diffusion dans les grains et dans le joint, sur la précipitation intergranulaire.

L'étude de la largeur de la zone blanche va nous fournir quelques éléments de réponse à ces questions. Nous ferons tout d'abord un bref exposé des théories avancées pour expliquer la formation des bandes dénudées en précipités.

## IV.1 - IDEES GENERALES SUR LA FORMATION DES ZONES DENUDEES

Dans l'exposé rapide que nous allons faire, nous avons quelque peu simplifié les théories plus élaborées que différents auteurs ont contribué à mettre au point [22-26]. Nous pensons, malgré tout, avoir préservé l'essentiel de leurs idées, tout en essayant, par souci de concision, d'en dégager les points fondamentaux, ou au moins, ceux qui seront utiles à l'explication de nos observations.

### IV.11 - Généralites

Les théories avancées pour interpréter la formation d'une zone dénudée en précipités de part et d'autre des joints, sont fondées sur l'idée très générale de la compétition entre deux types de germination : d'une part, la germination hétérogène (sur les défauts cristallins tels que dislocations, joints de grains...) ; d'autre part, la germination homogène (apparaissant de façon idéale dans un monocristal parfait). Les vitesses de ces processus, différentes dans les deux cas, sont déterminées par : la température, les teneurs en soluté et en lacunes, le nombre de sites potentiels et l'énergie d'activation à la germination.

Dans les deux types de germination, une augmentation de la teneur en soluté ou en lacunes accroit la vitesse du processus.

Dans le cas de la germination hétérogène, le nombre de sites potentiels est petit, mais l'énergie d'activation faible. Au contraire, dans la germination homogène, le nombre de sites est beaucoup plus grand (tous les sites atomiques du réseau cristallin sont équivalents), mais l'énergie d'activation est élevée. Celle-ci peut être sensiblement diminuée par l'intervention de germes à structure cristallographique métastable de façon telle que la vitesse de germination homogène puisse devenir, sinon supérieure, du moins comparable à la vitesse de germination hétérogène d'une phase thermodynamiquement plus stable.

On distingue, en général, deux types de zones dénudées, selon le phénomène qui leur donne naissance : ségrégation de lacunes ou ségrégation de soluté. Il est évident que tous les cas intermédiaires existent entre ces deux extrêmes.

## IV.12 - Zones dénudées par ségrégation de lacunes

Après trempe rapide à partir du domaine monophasé, on obtient, par exemple à température ambiante, une solution sursaturée en soluté et en lacunes. On considère, semble-t-il, que les germinations hétérogène et homogène ont des vitesses comparables après ce traitement thermique. Au voisinage d'un joint de grains qui joue le rôle de puits de lacunes, se produit une bande où la concentration en lacunes est faible. Dans cette région, la vitesse de germination homogène est très petite devant la vitesse de germination homogène dans le reste des grains (où la concentration en lacunes est plus élevée). Même si la

germination a lieu dans la région appauvrie en lacunes, la vitesse de croissance y est plus faible. Lorsqu'on porte l'alliage à une température plus élevée, afin que la croissance des précipités soit suffisante pour qu'on puisse les observer, on peut s'attendre à ce que les germes de la zone bordant les joints se dissolvent au profit des précipités plus gros situés dans le joint et les grains. On sait, en effet, qu'il existe un rayon critique, fonction de la température, en-dessous duquel les précipités ont tendance à disparaître. On voit donc apparaître une zone sans précipités, dont la cause première est un phénomène de ségrégation des lacunes vers le joint de grains. On remarquera que la zone dénudée reste sursaturée en soluté.

## IV.13 - Zones dénudées par ségrégation de soluté

Le deuxième type de zone dénudée se produit après refroidissement relativement lent (à l'air par exemple), pendant lequel la germination hétérogène commence à se développer. On considère qu'il n'existe pas de sursaturation en lacunes et que la ségrégation possible de celles-ci vers les joints est négligeable. Le phénomène prépondérant est la croissance des précipités hétérogènes, produisant une ségrégation du soluté vers le joint de grains. Dans la bande appauvrie en soluté, les vitesses de germination homogène d'une part, et de croissance des germes d'autre part, sont plus faibles que dans le reste des grains. Lorsqu'on porte à température supérieure, pour les mêmes raisons que dans le cas précédent, on voit apparaître une région dénudée en précipités de part et d'autre du joint de grains. Cette bande est encore temporairement sursaturée en soluté.

## IV.14 - Quelques résultats expérimentaux

On constate expérimentalement, que dans le premier type de zone dénudée (ségrégation de lacunes), la largeur de la bande est indépendante de la désorientation des cristaux, sauf lorsque celle-ci devient très faible [22,27].

Dans le deuxième type de zone dénudée (ségrégation de soluté), la largeur de la bande varie avec les caractéristiques du joint considéré. Cette variation résulte des différences de vitesse de germination et croissance des précipités en fonction de la nature du joint. On indique que les joints de haute coïncidence et ceux de très faible désorientation (≤2°) présentent une zone dénudée plus étroite que les joints quelconques de forte désorientation [22].

## IV.2 - LARGEUR DE LA ZONE BLANCHE DANS LES BICRISTAUX D'AXE <001>

Nous exposons ici nos propres résultats expérimentaux. Malgré le peu de régularité de la frontière de la zone blanche, il est possible de mesurer un ordre de grandeur de sa largeur, aux grossissements 400 à 800 du microscope optique. Ces mesures ont été faites sur les échantillons servant aux déterminations de densité de précipitation intergranulaire (chapitre II).

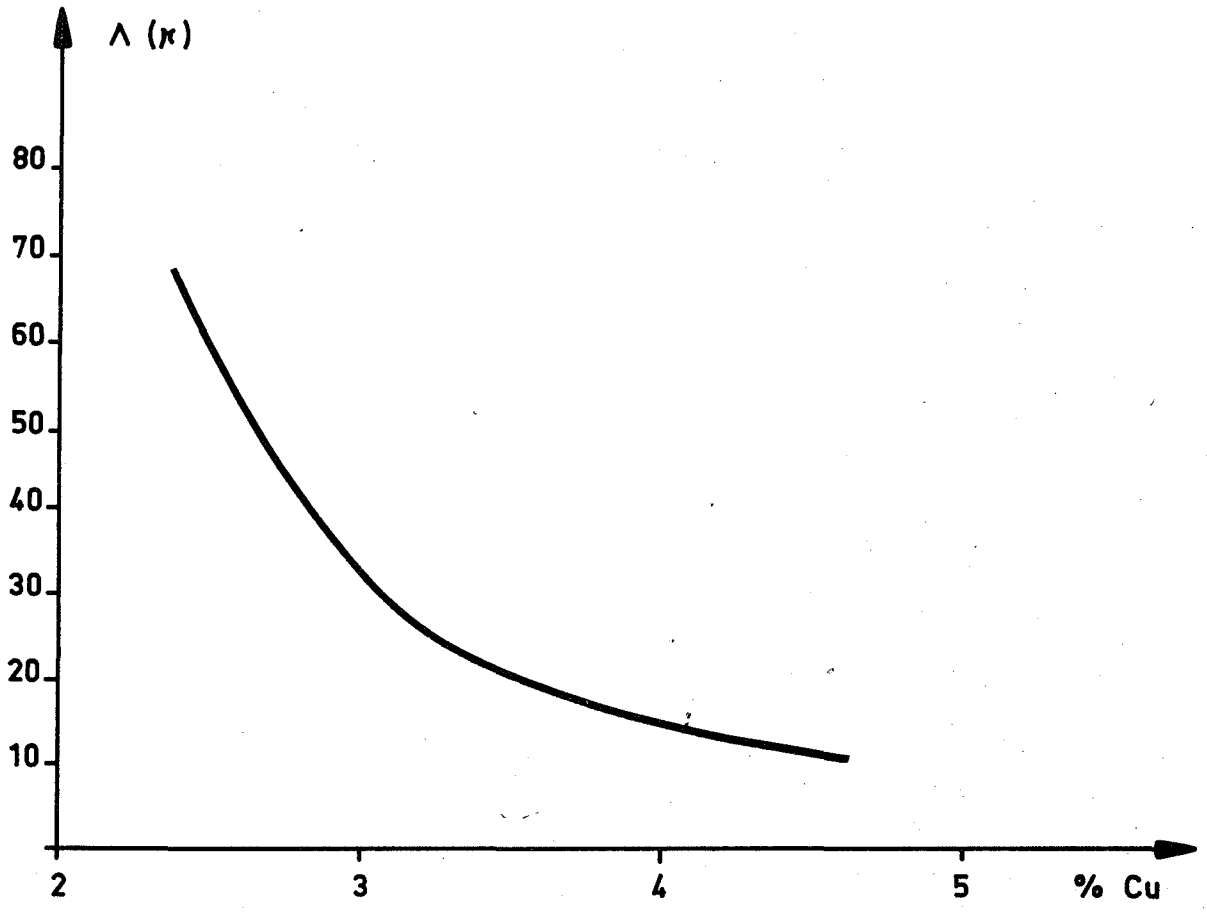



Fig. 31 - Largeur de la zone blanche Λ (en μ) en fonction de la teneur en cuivre.

## IV.21 - Variation de largeur de la zone blanche avec la teneur en cuivre

Compte tenu de l'existence du gradient transversal en cuivre, nous observons de façon continue, sur chaque échantillon, la variation de largeur de la zone blanche en fonction de la composition. La courbe obtenue (fig. 31) est une moyenne de l'ensemble des mesures effectuées sur des bicristaux de différentes désorientations autour de <001>. Les courbes expérimentales correspondant à chaque joint ont des rayons de courbure différents, mais la précision n'est pas suffisante pour que nous puissions affirmer que ces différences d'allure sont significatives. Elles apparaîtrons, cependant, dans le paragraphe suivant (fig. 32).

Pour une teneur inférieure à 2,5 %, la zone blanche est difficile à définir expérimentalement. On pourrait dire par extrapolation de la courbe (fig. 31), que sa largeur $\Lambda$ "tend vers l'infini". En réalité, celle-ci n'est pas mesurable parce que la précipitation dans les grains est trop dispersée. Pour des teneurs supérieures à 4,5 %, $\Lambda$ tend vers zéro : la zone blanche existe, mais sa largeur devient trop petite pour qu'on puisse la mesurer au microscope optique.

Le fait que la largeur de la zone blanche diminue quand la teneur en cuivre augmente est facile à interpréter dans l'esprit des théories avancées pour expliquer sa formation (§ IV.1).

## IV.22 - Variation de largeur de la zone blanche avec la désorientation des bicristaux

Nous avons porté (fig. 32) les résultats de mesures de largeur de la

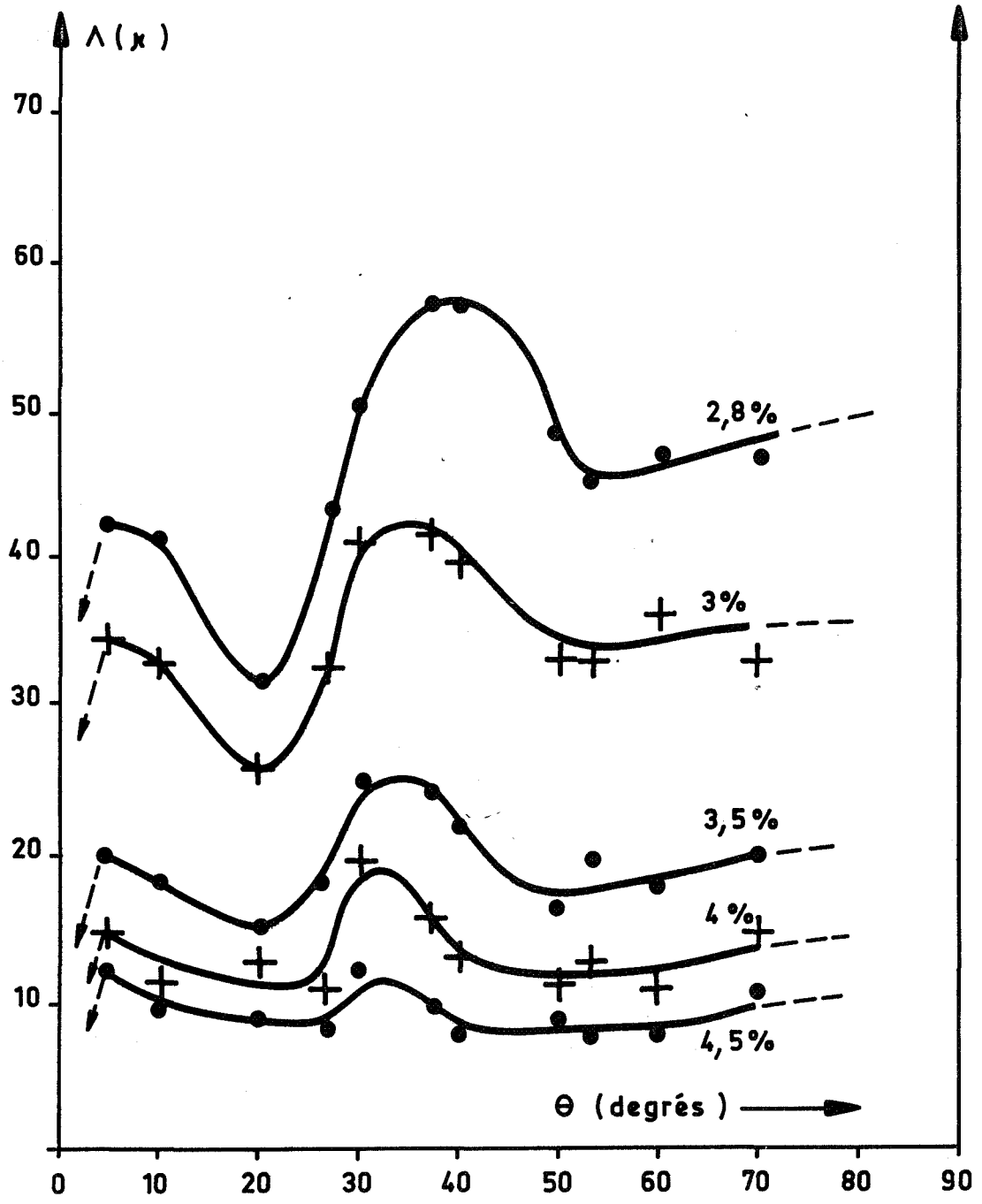



Fig. 32 - Variation de largeur de la zone blanche Λ (en μ) en fonction de la désorientation de bicristaux de flexion autour de < 001> , pour différentes teneurs en cuivre.

zone blanche $\Lambda$ , en fonction de la désorientation de bicristaux d'axe <001>. Plusieurs courbes sont tracées, correspondant à différentes teneurs en cuivre. Ces courbes ne sont pas affines l'une de l'autre parce que la relation expérimentale entre $\Lambda$ et la teneur en cuivre, varie d'un joint à l'autre ; nous avons utilisé les résultats bruts des mesures et non la relation moyenne fournie par la figure 31.

On constate que pour des teneurs en cuivre inférieures à 4 %, $\Lambda$ varie notablement d'un joint à l'autre, présentant un maximum dans les bicristaux de désorientations comprises entre 30° et 40°. Pour des teneurs supérieures à 4 % on peut dire que $\Lambda$ est constant. Si nous avions travaillé uniquement sur des échantillons à 4 % en cuivre, il aurait été impossible de mettre en évidence les légères variations de $\Lambda$ avec la désorientation, détectées pour 4 % et 4,5 %. Nous avons pu les observer grâce à la continuité des mesures, rendue possible par l'existence du gradient transversal en cuivre. Pour la même raison, nous avons réussi à repérer les limites de la zone blanche lorsque la teneur en cuivre est de 2,8 %. En effet, sur un échantillon homogène de même composition, on aurait sans doute considéré que la zone blanche n'existait pas.

Autour des joints d'angles inférieurs à 5° ou supérieurs à 70°, nous n'avons pas observé de zone blanche, mais le phénomène est différent dans les deux cas. En effet, certains sous-joints de désorientations proches de zéro, présentent une zone blanche de largeur très petite, non mesurable (partie pointillée, à gauche de la figure 32) ; alors que les joints de 80° et 85° auraient une zone blanche de largeur "infinie". En fait, celle-ci n'existe pas parce que la précipitation est trop dispersée dans les grains. Nous pensons que ce dernier aspect résulte d'un phénomène parasite, lié à la structure des grains et non au joint lui-même (§ IV.24).

## IV.23 - Remarque : Zone blanche dans les bicristaux d'axe <011>

Avec nos échantillons, il a été impossible d'obtenir des résultats cohérents, dans les bicristaux désorientés autour de <011> . Une zone blanche apparaît autour des macles (111), (113) et un joint quelconque de 60°, alors que dans la plupart des autres cristaux, la bande dénudée n'existe pas (elle serait de largeur "infinie").

## IV.24 - Problème des "zones blanches infinies"

Pendant le traitement thermique que nous avons adopté (fig. 6), une première germination hétérogène se développe au cours de la trempe à l'air à partir de 540°C, d'une part dans les joints de grains, d'autre part dans les cristaux, en relation avec les défauts de structure. Une deuxième germination a lieu pendant la montée en température de 20°C à 345°C et au début du revenu à 345°C. Cette deuxième germination ayant lieu sans doute à température plus basse que la première, donne naissance à des précipités finement dispersés, répartis entre les plaquettes θ', nettement plus développées, issues de la première germination. Cette double répartition de précipités est visible dans la figure 7. Nous avons passé sous silence la possibilité de germination, à température ambiante, des zones de GUINIER-PRESTON, dont les dimensions, après maintien de 1 h 30 à 20°C sont trop petites pour qu'elles puissent servir de germe à 345°C ; leur dissolution est sans doute complète avant que s'amorce la deuxième germination.

La région que nous appelons zone blanche, est en fait limitée par les précipités de la seconde germination. Une zone blanche infinie correspond donc au cas où la deuxième précipitation n'a pas eu lieu : la sursaturation était trop faible à l'issue de la première germination, pour permettre l'apparition du deuxième type de précipités. Dans la plupart des cas, en effet, nous avons pu relier l'absence de zone blanche à l'existence d'une structure défectueuse des grains. Les nombreux sous-joints existants, favorisent une première précipitation grossière et très dispersée s'étendant jusqu'au joint de grains. La quantité de cuivre utilisé est alors telle que la concentration résiduelle dans la matrice n'est plus suffisante pour permettre une deuxième germination de caractère plus homogène.

## IV.3 - EVOLUTION DE LA ZONE BLANCHE AVEC LE TRAITEMENT THERMIQUE : DOUBLE PRECIPITATION

### IV.31 - But de l'étude

Nous voulons, d'une part illustrer l'idée que la relation entre la zone dénudée et la précipitation intergranulaire est avant tout déterminée par le traitement thermique ; d'autre part, vérifier que la zone blanche est encore sursaturée en cuivre, même après revenu de 1 h à 345°C. Nous avons donc effectué quelques traitements de double précipitation, par interruption de revenu. Les micrographies présentées (fig. 34 et 36) ont été obtenues sur un bicristal de désorientation 37° autour de <001>. Le même échantillon a été utilisé dans les traitements thermiques décrits dans les figures 33 et 35 ; les photographies

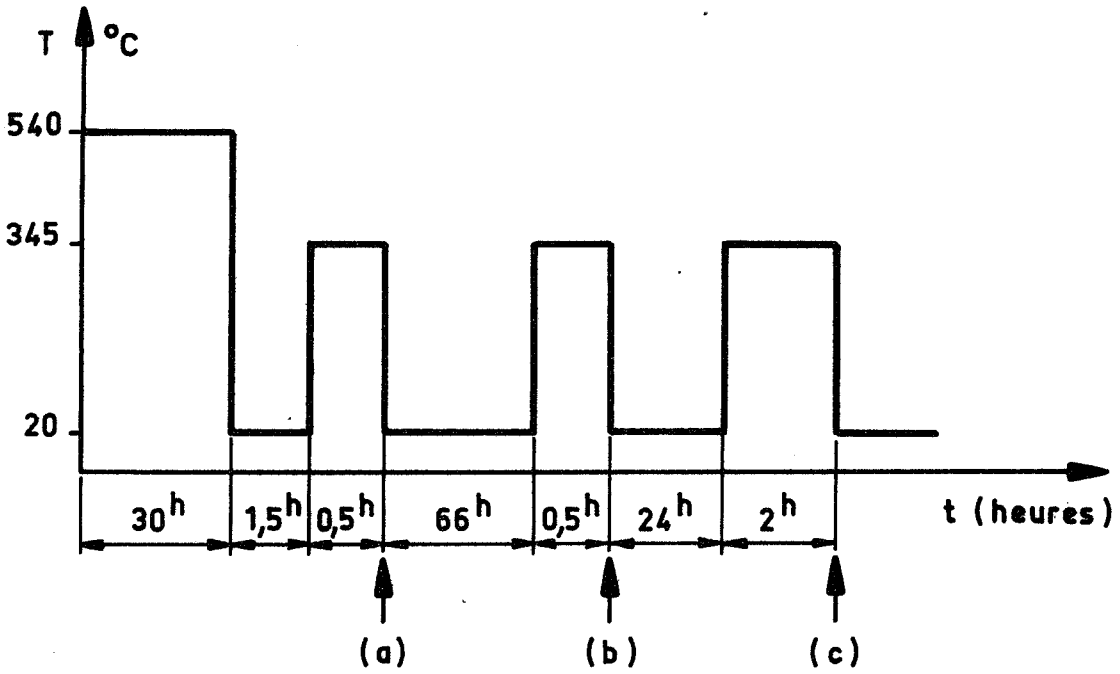



Fig. 33 - Premier traitement thermique de double précipitation.

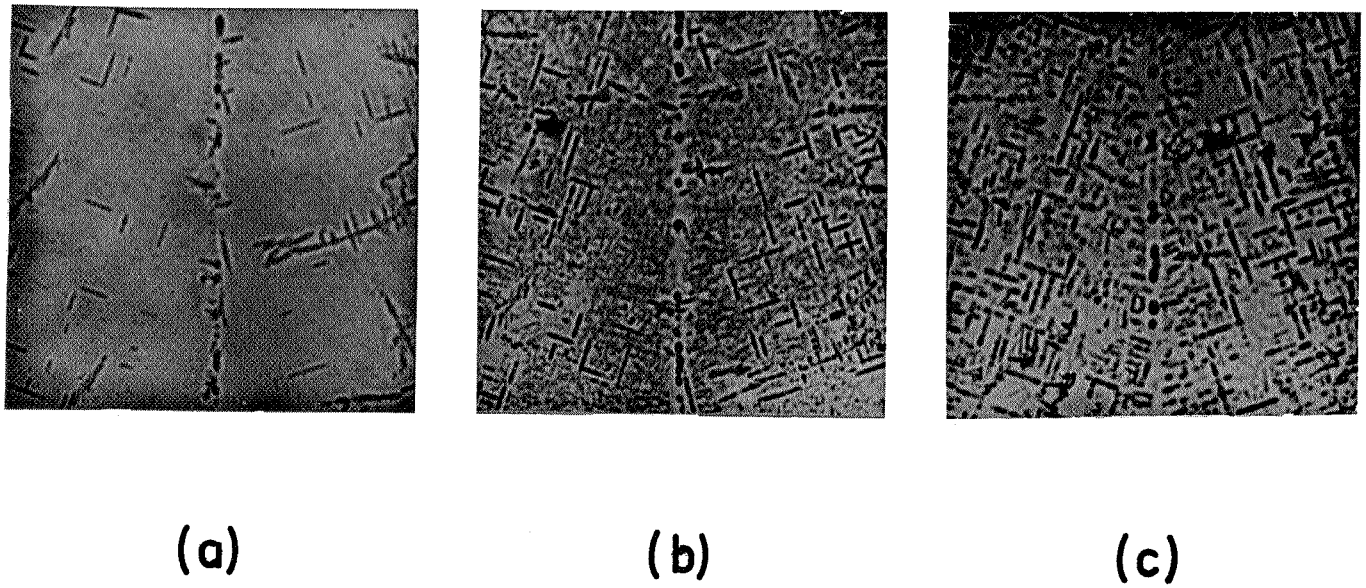



Fig. 34 - Evolution de la précipitation dans la zone intergranulaire au cours du traitement thermique décrit fig. 33. (Joint de 37° autour de < 001>).
G x 400

prises dans une seule région préalablement repérée de cet échantillon, correspondent donc à une même teneur en cuivre.

IV.32 - Premier traitement de double précipitation (fig. 33 et 34)

a) - Après 1/2 h de revenu à 345°C (fig. 33 repère (a) et fig. 34a), la précipitation, dispersée dans les grains est essentiellement hétérogène, en relation avec les défauts cristallins.

b) - Un maintien prolongé à l'ambiante (66 h) et un nouveau revenu de 1/2 h à 345°C produisent une deuxième précipitation fine s'étendant jusq'au joint (fig. 33 repère (b) et fig. 34b). Dans l'état décrit en (a), la matrice était donc encore sursaturée en cuivre.

c) - Un maintien de 24 h à température ambiante et un troisième revenu de 2 h à 345°C, rendent uniforme l'aspect de la précipitation (fig. 33 repère (c) et fig. 34c). Après coalescence des petits précipités issus du stade (b), la précipitation finale, assez dispersée, s'étend jusqu'au joint de grains.

IV. 33 - Deuxième traitement de double précipitation (fig. 35 et 36)

Le même échantillon est reporté à 540°C, dans le domaine monophasé, avant de subir le deuxième traitement.

a) - Après 1 h de revenu à 345°C (fig. 35 repère (a) et fig. 36a), la zone blanche est assez bien délimitée. La précipitation, relativement

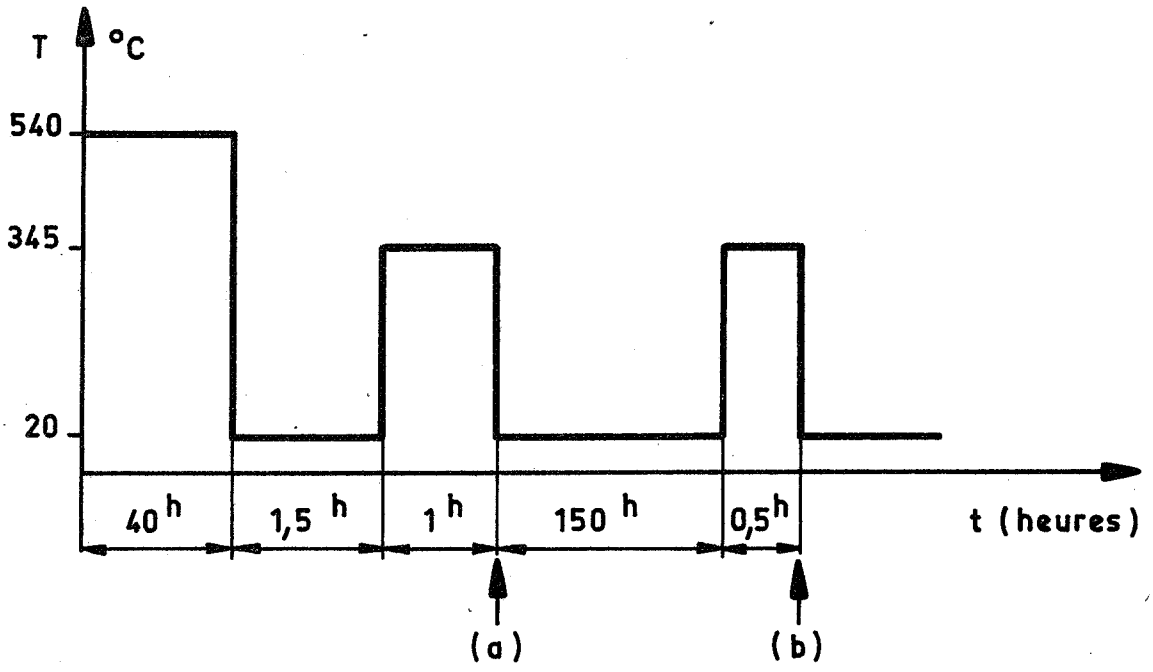
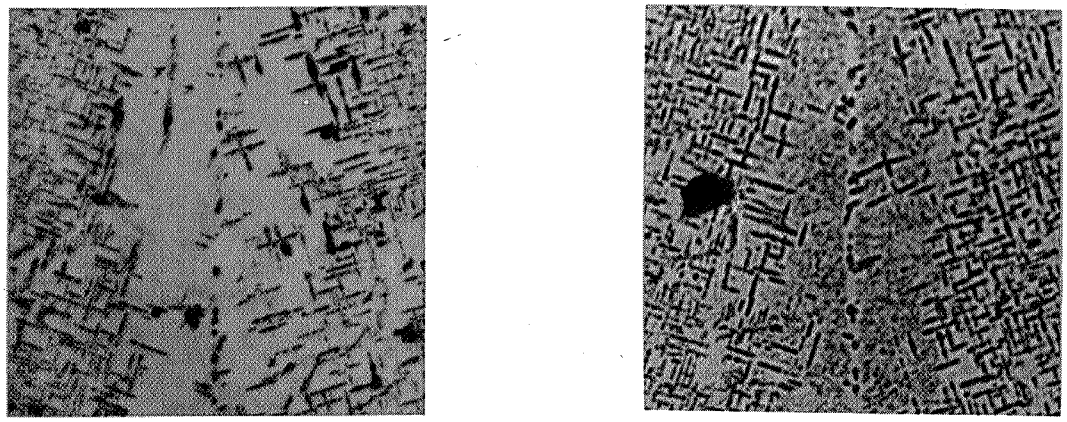



Fig. 35 - Deuxième traitement thermique de double précipitation.



(a) (b)

Fig. 36 - Evolution de la précipitation dans la zone intergranulaire au cours du traitement thermique décrit fig. 35. (Même échantillon que Fig. 34).
G x 400

grossière, est uniformément répartie, mais l'influence des défauts cristallins est nette. Ce premier stade correspond au traitement habituel de nos échantillons (fig. 6 et 7).

b) - Après maintien prolongé de 150 h à l'ambiante, puis revenu de 1/2 h à 345°C (fig. 35 repère (b) et fig. 36 b), on observe une nouvelle germination finement dispersée dans la zone blanche. Contrairement au cas de la figure 34 b, le reste des cristaux est resté sans modification ; seule la zone blanche était encore sursaturée en cuivre.

Une troisième étape de revenu, semblable à celle de la figure 33 (repère c), produit une homogénéisation comparable à celle visible sur la figure 34 c.

## IV.34 - Conclusions

Sans faire une analyse complète des expériences ci-dessus, nous nous contenterons des remarques suivantes :

Les figures 34(b) et 36(a) ont été obtenues après un revenu total de 1 h à 345°C. Le nombre et la taille des précipités intergranulaires sont tout à fait semblables dans les deux cas, mais l'aspect de la zone bordant le joint est fondamentalement différent. Dans un cas (fig. 36 a), on observe une zone blanche sursaturée en cuivre ; dans l'autre (fig. 34 b), la sursaturation a disparu au profit d'une précipitation très fine s'étendant jusqu'au joint.

Ces remarques suffisent à montrer que la relation entre précipitation intergranulaire et zone blanche n'est qu'indirecte : elle a lieu par l'intermédiaire du traitement thermique adopté. Une zone blanche sursaturée va

s'appauvrir lentement par diffusion du cuivre vers les précipités du joint et vers ceux des grains bordant la zone, sauf si on arrive à provoquer une germination dans la région sursaturée ; le cuivre est alors fixé sur place.

Tout ceci n'offre rien de vraiment nouveau qui ne soit interprétable par les théories avancées pour décrire la formation des zones dénudées (§ IV.1). Notre propos n'était d'ailleurs pas d'envisager les mécanismes de formation de la zone blanche, mais d'achever sur le plan macroscopique, la description expérimentale de nos échantillons.

## IV.4 - CONCLUSIONS : BILAN EN CUIVRE

L'apparition de la zone blanche, en relation avec la précipitation intergranulaire, est avant tout déterminée par le traitement thermique utilisé. Dans le cas du revenu de 1 h à 345°C, adopté dans les mesures de densité de précipitation N et de volume V, la zone blanche est encore sursaturée en cuivre. Nous observons une variation de sa largeur $\Lambda$, en fonction de la désorientation, indice d'une influence du joint sur la teneur en cuivre de part et d'autre. La liaison entre les phénomènes de zone blanche et de précipitation intergranulaire se fait par l'intermédiaire des vitesses de diffusion (dans les grains et dans le joint), facteurs prépondérants dans la cinétique de croissance des précipités du joint et de ceux bordant la zone blanche. Autrement dit :

Dans notre type de traitement thermique, l'apparition de la zone blanche est liée à l'absorption par les précipités intergranulaires d'une partie du cuivre appartenant à cette zone, qui reste cependant temporairement sursaturée. Si on prolongeait le revenu, la sursaturation disparaitrait par diffusion

du soluté vers les précipités existants : dans ce cas, la zone blanche reste apparente. Une autre façon de réduire la sursaturation consiste à utiliser un traitement de revenu interrompu. Si le maintien intermédiaire à température ambiante est suffisamment long, on observe une nouvelle germination qui fixe sur place le cuivre de la zone blanche : celle-ci disparait donc.

Le calcul suivant a pour objet d'expliciter le genre de relation qui nous semble exister entre la précipitation intergranulaire et la zone blanche, ou plus exactement, compte tenu des remarques précédentes, entre la précipitation intergranulaire et la teneur en soluté de part et d'autre du joint, que le soluté soit en sursaturation dans une zone dénudée, ou qu'il soit fixé dans des précipités.

On va considérer que, après 1 h de revenu à 345°C, la zone blanche possède une sursaturation en cuivre, indépendante de la désorientation des cristaux. Pour simplifier, nous la prendrons constante $C_z$, en fonction de la distance normale au joint. Elle est inférieure à la teneur initiale $C_o$, qui est également la teneur moyenne de l'alliage. $C_\theta$ décrira la composition des précipités. On considèrera, également, que la composition au voisinage d'un précipité est proche de la teneur à l'équilibre thermodynamique $C_e$, et que cette teneur existe dans une bande de largeur W, petite devant celle de la zone blanche $\Lambda$ (W est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur l des précipités (fig. 19)). Les compositions $C_z$, $C_o$, $C_\theta$ et $C_e$ sont définies par des nombres d'atomes de soluté par unité de volume. Nous utilisons $\Sigma$ pour représenter la section moyenne des précipités par le joint de grains. Si on écrit qu'une quantité de soluté correspondant à $C_o - C_z$ est passée dans les précipités intergranulaires, le bilan en cuivre est facile à faire, par unité de surface de joint :

$$NVC_\theta + (1 - N\Sigma)\, C_e W + (\Lambda - W)\, C_z = \Lambda\, C_o$$

En faisant quelques approximations évidentes, on arrive à une relation du type : $NV = A + B\Lambda$, où A et B sont des fonctions des différentes compositions. (Le phénomène de "zone blanche infinie" se traduit par $\Lambda = 0$).

De cette façon, on obtient, dans la bande intergranulaire, un meilleur bilan en cuivre que celui exposé précédemment (§ III.5). Répétons cependant, que la précision affectée au produit NV est trop faible pour qu'on puisse vérifier cette relation de façon correcte. Ce calcul n'a pour seul but que de chercher à établir le type de relation globale qui doit exister entre la zone blanche et la précipitation intergranulaire, sans faire intervenir les mécanismes fondamentaux qui sont les suivants : en fonction de la diffusion intergranulaire, la vitesse de croissance des précipités est plus ou moins grande, produisant un drainage du soluté dans une bande de largeur variable bordant les joints.

# CHAPITRE V

# RELATION ENTRE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES JOINTS ET LA PRECIPITATION INTERGRANULAIRE

## V.1 - MISE AU POINT

Avant de proposer une interprétation de la densité de précipitation intergranulaire, en relation avec la structure des joints de grains, nous allons examiner les différentes possibilités de germination offertes au cours du traitement thermique subi par nos échantillons, afin de préciser l'origine des précipités observés.

A la fin du maintien en domaine monophasé à 540°C (fig. 6), les cristaux contiennent quelques gros précipités non dissous, hérités des conditions de solidification (§ I.5). Il ne sera pas question de ceux-ci dans toute la suite. Après trempe à l'air, aucune précipitation n'est décelable au microscope optique, ni dans les joints, ni dans les grains. Il est vraisemblable, cependant, qu'une première germination a eu lieu sur les sites les plus favorables énergétiquement, en particulier dans les joints de grains. Nous avons discuté de ce problème à propos de l'étude de la zone dénudée (§ IV.24).

Un maintien à l'ambiante a ordinairement pour effet de produire, dans les cristaux, la formation de zones de GUINIER-PRESTON dont les dimensions croissent en fonction du temps. Il est vraisemblable que ces zones sont dissoutes au

cours de la montée en température faisant passer l'échantillon à 345°C, car après maintien de 1 h 30 à 20°C leurs dimensions sont encore très faibles. La dissolution sera terminée après passage de la température critique $T_{GP} \simeq 175°C$, que l'on relie au phénomène de réversion [25].

Après la montée en température de l'ambiante à 345°C, on peut donc supposer qu'à l'instant t = 0 du revenu, il existe déjà quelques germes dont il nous est difficile de préciser la nature : θ'', θ' ou θ. Ces germes croissent et subissent un cycle de transformation θ'' → θ' → θ, pendant que se développe une nouvelle germination. Celle-ci ne fera pas intervenir θ'' car les échantillons à 3,5 % de cuivre se trouvent dans le domaine de germination de θ' (fig. 1). Dans les grains, il y a toujours eu apparition intermédiaire de θ', car même après revenu de 1 h à 345°C, on observe encore des aiguilles non résolues en globules de phase θ. Par contre, dans les joints, la germination a eu lieu sous forme θ dans la plupart des cas et parfois θ' quand la désorientation des réseaux est faible ou proche de celle d'une macle de bas indices telle que (111), (§ III.4).

La mesure des dimensions des précipités intergranulaires n'a pas permis de mettre en évidence la germination susceptible de s'être développée dans les joints au cours de la première trempe à l'air. (Les précipités correspondant seraient plus gros que la moyenne générale). Au cours du calcul exposé plus loin, nous considèrerons que ce phénomène a été d'amplitude négligeable, et que la majorité des précipités a germé à 345°C.

Il est difficile d'admettre que les précipités dénombrés au cours de nos comptages (chapitre II) sont en nombre égal à celui des germes, étant donné la décroissance de la densité de précipitation observée en fonction du temps de revenu (§ II.3). Malgré tout, en supposant que le phénomène de sélection en taille a joué dans des proportions comparables quelle que soit la désorientation des

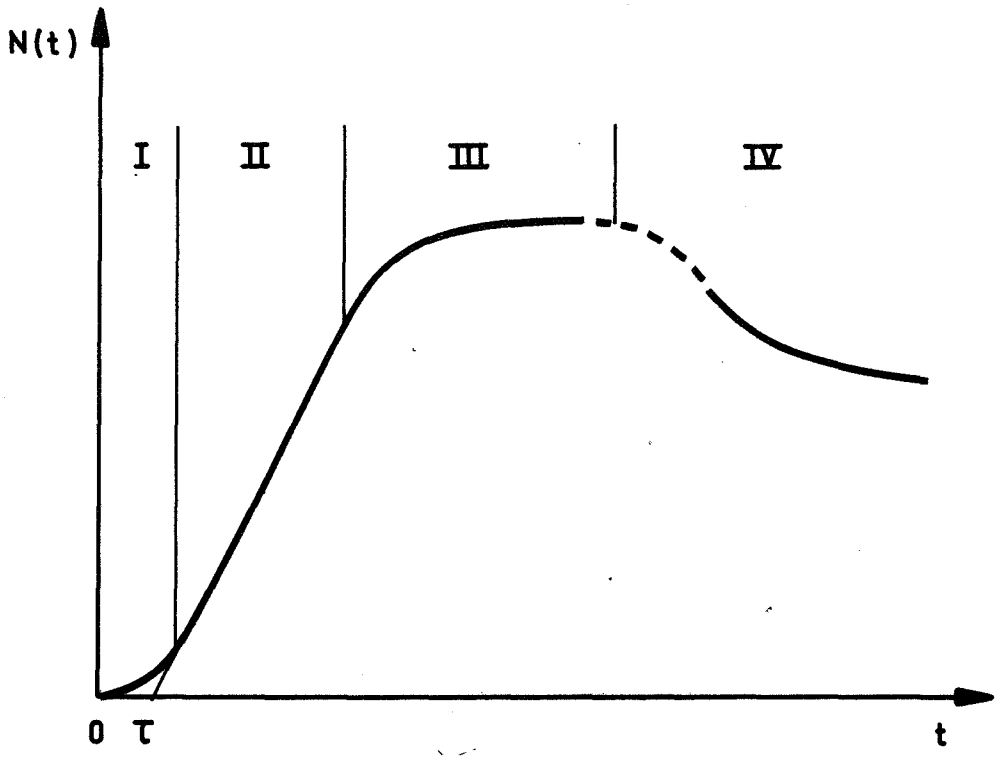



Fig. 37 - Variation théorique du nombre de précipités, N (t), en fonction du temps t. τ est le temps d'incubation à la germination.

I - Régime transitoire de germination.
II - Régime stationnaire de germination.
III - Fin de la germination.
IV - Coalescence des précipités.

réseaux, nous espérons que les densités mesurées donneront une image acceptable des conditions de germination.

Le but de notre interprétation sera donc de relier les valeurs mesurées des densités de précipitation, d'une part aux théories de la germination couramment développées, d'autre part à la structure atomique des joints de grains décrite par le modèle théorique mis au point au Laboratoire [8-11].

## V.2 - RAPPELS SUR LES THEORIES CLASSIQUES DE LA GERMINATION

Nous reprenons ici une partie du calcul exposé par K.C. RUSSEL [28,29].

Les théories classiques de la germination expriment, à une température T donnée, la vitesse J(t) de formation des germes de dimensions critiques, en fonction du temps t par :

$$J(t) = J_S \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$

Cette formule est valable uniquement entre t = 0 et le début du régime stationnaire où la vitesse de germination est constante, égale à $J_S$ (fig. 37). $\tau$ représente le temps d'incubation.

Le nombre de germes N(t) formés au bout du temps t se calcule par la formule :

$$N(t) = \int_0^t J(t)\, dt$$

L'allure générale de N(t) en fonction du temps, représentée sur la figure 37, serait donc calculable jusqu'à la fin du régime stationnaire, à partir des expressions de $J_S$ et $\tau$. Mais, à notre connaissance il n'existe ni calcul d'un temps correspondant à la fin du régime stationnaire, ni expression de J(t) représentant la fin du régime de germination. Nous serons conduits à faire une hypothèse à ce sujet (§ V.3).

Les expressions de $J_S$ et $\tau$ sont données de façon générale par :

$$J_S = Z\,\beta_k\,C_k^\circ$$

avec $$C_k^\circ = \frac{N_o}{\hat{c}}\exp(-\Delta G_k^\circ/kT)$$

$$\tau = \alpha\,\frac{n_k^2}{\beta_k}\,\frac{kT}{\Delta G_k^\circ}$$

Les différentes notations utilisées sont les suivantes :

$Z$ : facteur de Zeldovich (peu différent de 0,1).

$\beta_k$ : facteur de fréquence de saut des atomes à l'interface germe-matrice.

$C_k^\circ$ : nombre de germes critiques par unité de volume (ou par unité de surface dans le cas d'un joint de grains).

$\hat{c}$ : fraction atomique du soluté dans le germe.

$N_o$ : dans un monocristal, c'est le nombre de sites atomiques par unité de volume. Dans un joint de grains sa signification n'est pas claire. Nous en donnerons une définition précise (§ V.5).

$\Delta G_k^\circ$ : énergie libre d'activation à la germination (fig. 38).

$n_k$ : nombre d'atomes de soluté dans le germe de dimensions critiques (fig. 38).

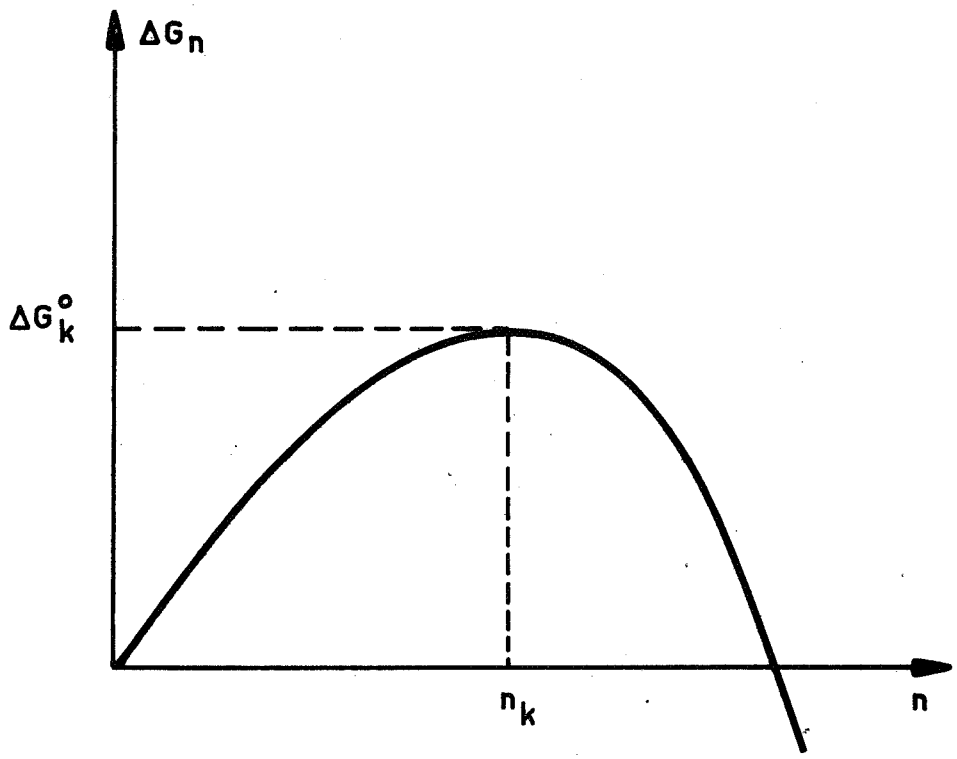



Fig. 38 - Energie libre de formation d'un germe en fonction du nombre d'atomes de soluté dans le germe.
$\Delta G_k^\circ$ et $n_k$ correspondent au germe critique.

kT : a son sens habituel.

$\alpha$ : constante numérique dépendant de la forme du germe et qui vaut de 6 à 8.

Le calcul de $\Delta G_k^\circ$ et $n_k$ se fait de façon classique, à partir de la variation d'énergie libre $\Delta G_n$ mise en jeu à la formation d'un précipité intergranulaire contenant n atomes de soluté (cf. fig. 38) :

$$\Delta G_n = V(n)\ \Delta G_v + S(n)\ \gamma - \Sigma\ (n)\ \gamma_g$$

Notations :

V(n), S(n) et $\Sigma$(n) : volume, surface totale et section par le joint de grain d'un précipité contenant n atomes de soluté.

$\Delta G_v$ : énergie libre de transformation de l'unité de volume de solution solide saturée, en un précipité de composition donnée ($\Delta G_v < 0$).

$\gamma$ : énergie libre d'interface précipité-matrice (supposée constante).

$\gamma_g$ : énergie libre du joint de grain.

La variation de $\Delta G_n$ avec n apparaît sur la figure 38. Le maximum, correspondant à $\frac{d(\Delta G_n)}{dn} = 0$ définit $\Delta G_k^\circ$ et $n_k$. Pour expliciter ce calcul, il faut connaître la forme des germes : nous ferons une hypothèse simplificatrice à ce sujet (§ V.4).

## V.3 - GERMINATION IDEALE APRES REVENU PROLONGE:

### 1ère HYPOTHESE

Nous cherchons une approximation du nombre de précipités N(t) au

bout d'un temps grand devant le temps d'incubation $\tau$, correspondant à la région III de la figure 37. A 345°C, $\tau$ peut être estimé à quelques secondes [30] . Le temps de revenu de 1 h que nous avons adopté est donc très grand devant $\tau$. Il est également certain que le phénomène de "sélection en taille" (Ostwald ripening) a déjà pris de l'importance au cours de ce revenu prolongé (§ V.1 ).Nous n'en tiendrons pas compte cependant, car il est difficile d'en donner une représentation correcte.

1ère hypothèse

Afin d'interpréter la forme de la courbe N(t), pour $t \gg \tau$, nous faisons l'approximation mathématique suivante :

$$J(t) = J_S \exp(1 - \frac{t}{\tau})$$

Cette forme de la vitesse de germination exprime que N(t) tend très vite vers une limite finie lorsque t augmente, et que pour t de l'ordre de $\tau$, J(t) est voisin de $J_S$.

Nombre idéal de germes pour $t \gg \tau$

On peut considérer que le nombre maximal de germes, formés au cours d'un maintien prolongé, s'exprime correctement par :

$$N^* = \int_{\tau}^{\infty} J(t)\, dt = J_S \int_{\tau}^{\infty} \exp(1 - \frac{t}{\tau})\, dt \quad ,$$

soit $\quad N^* = J_S\, \tau$

En utilisant les expressions de $J_S$ et $\tau$, (§ V.2), on obtient :

$$N^* = K' N_o \frac{n_k^2}{\Delta G_k^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^\circ}{kT}\right)$$

K' est une constante égale à $\frac{Z\alpha}{\hat{c}} kT$

Il reste à calculer $\Delta G_k^\circ$ et $n_k$.

## V.4 - FORME DES GERMES : 2ème hypothèse

Pour simplifier les calculs, nous supposerons que les germes sont sphériques. Ceci est physiquement incorrect, mais il est certain que le sens de variation de $\Delta G_k^\circ$ et $n_k$ en fonction de $\gamma_g$ ne sera pas modifié. Toutes les autres hypothèses que l'on a pu faire sur la forme des germes [29] ont pour effet de compliquer les calculs, sans permettre cependant de tenir compte d'un phénomène qui semble très important : le facettage.

On calcule aisément $\Delta G_k^\circ$ et $n_k$, ainsi que le rayon critique $r_k$, à partir du maximum de $\Delta G_r$, dont la signification est évidemment équivalente à celle de $\Delta G_n$ :

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma - \pi r^2 \gamma_g$$

on obtient : $r_k = \dfrac{4\gamma - \gamma_g}{-2\Delta G_v}$

$$n_k = \frac{4\pi}{3} n_o r_k^3 = \frac{\pi}{6} n_o \frac{(4\gamma - \gamma_g)^3}{(-\Delta G_v)^3}$$

$$\Delta G_k^o = -\frac{2\pi}{3}\,\Delta G_v\, r_k^3 = \frac{\pi}{12}\,\frac{(4\gamma-\gamma_g)^3}{(\Delta G_v)^2}$$

$n_o$, supposé constant, représente le nombre d'atomes de soluté par unité de volume du précipité.

Expression de $N^*$ :

En utilisant les résultats précédents, et en posant $u = (4\gamma-\gamma_g)^3$, on voit que :

$$N^* = K\, N_o\, u \exp(-bu)$$

b est une constante qui vaut : $b = \frac{\pi}{12kT}\,\frac{1}{\Delta G_v^2}$

K s'exprime aisément en fonction de K', b et $n_o$.

La relation précédente est à la base de l'interprétation que nous proposons de la variation de densité de précipitation intergranulaire avec la nature du joint, représentée ici par $\gamma_g$. Il nous reste à définir $N_o$.

## V.5 - DEFINITION DES SITES DE GERMINATION : 3ème hypothèse

### V.51 - Problème

Dans un monocristal, où la germination est homogène, $N_o$ est défini sans ambiguité comme le nombre de sites atomiques par unité de volume. Dans les joints, on a parfois étendu cette idée, en disant que $N_o$ était le nombre de sites atomiques par unité de surface, tout en précisant que, s'il existait des

(A)

| Site N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_i.10^{+2}$ (e.v.) | 12 | 2 | 9 | 12 | 2 | 6 | 13 | 17 | 0 | 0 | 5 | 9 |

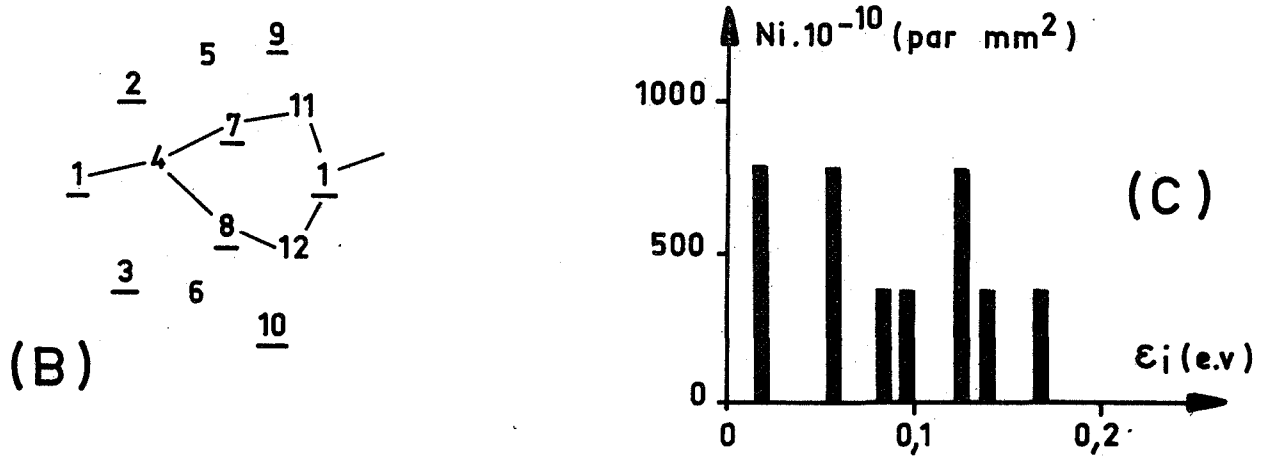



Fig. 39-1 - Macle (013). Surface de la période : 25,9 $A°^2$

(A)

| Site N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_i.10^{+2}$ (e.v.) | 8 | 2 | 2 | 17 | 17 | 1 | 1 | 8 | 8 |
| Site N° | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |

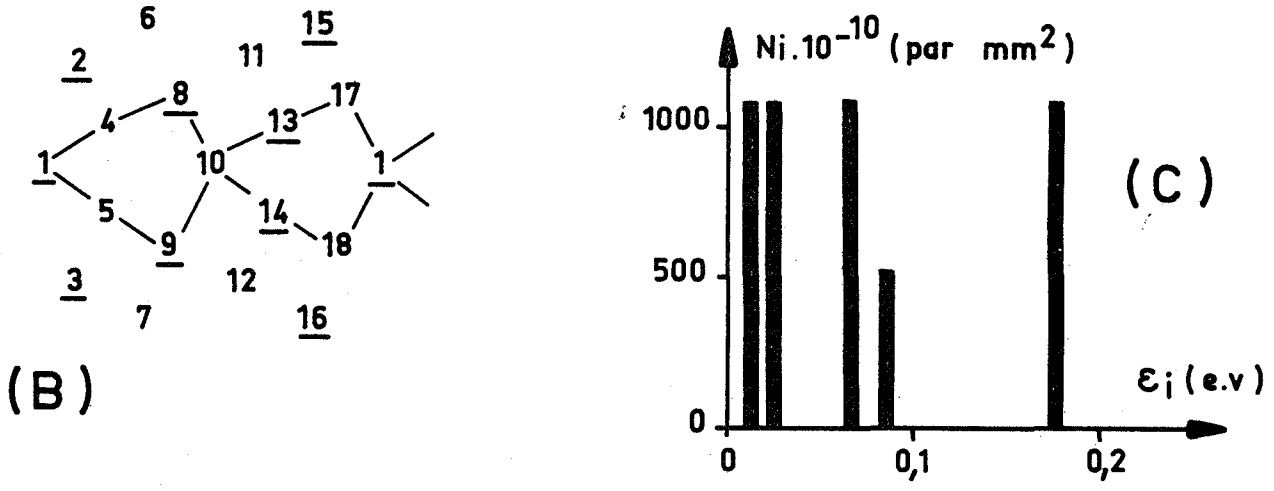



Fig. 39-2 - Macle (012). Surface de la période 36,6 $A°^2$.

Fig. 39 - Structure de joints symétriques de flexion autour de < 001 >. (A) : énergie $\varepsilon_i$ des sites atomiques repérés dans (B). Les sites soulignés (Ex : 2) ont la cote n, les autres (Ex : 4), la cote n + 1/2. (C) représente le nombre Ni de sites d'énergie $\varepsilon_i$, pour 1 $mm^2$ de joint.

sites d'énergies différentes, chacun d'entre eux devait être considéré séparément [29]. Les vitesses de germination ainsi calculées seront valables uniquement pour un type de sites d'énergie donnée ; ce ne sont pas vraiment les vitesses de germination dans des joints de grains.

Nous allons préciser ces questions en examinant de plus près la structure atomique des joints de grains.

## V.52 - Structure atomique des joints de grains

L'analyse théorique précise de la bande de transition intergranulaire, permet d'aboutir à une description de la structure intime des joints de grains, indispensable à la compréhension des phénomènes particuliers affectant les zones de raccordement entre cristaux désorientés.

Le modèle mis au point au Laboratoire [8,10] fournit à 0°K, la position et l'énergie $\varepsilon_i$ de chaque atome de la région intergranulaire. Le niveau origine des $\varepsilon_i$ correspond à l'énergie d'un atome situé sur un site non perturbé d'un des monocristaux. Nous reproduisons deux exemples de structures calculées (fig. 39-1B et -2B), en indiquant l'énergie correspondante des sites atomiques (fig. 39 -1A et -2A). De manière générale, chaque joint présente un spectre discontinu de $\varepsilon_i$, limité par une valeur maximale $\varepsilon_M(J)$, variable d'un joint à l'autre. A titre d'exemples, dans l'aluminium pur, $\varepsilon_M(J)$ vaut 0,17 ev dans les deux joints représentés (fig. 39) ; pratiquement zéro dans la macle (111) ; de l'ordre de 0,25 ev dans un joint de désorientation 12° autour de l'axe <001>.

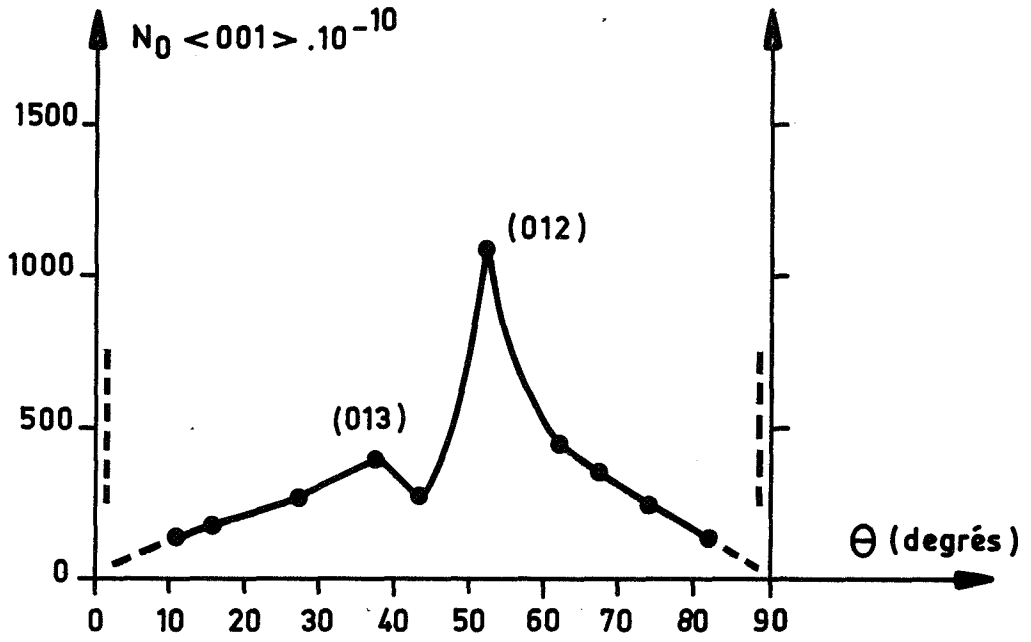
$N_i$ représente le nombre de sites d'énergie $\varepsilon_i$, par unité de surface du joint (fig. 39 -1C et -2C) ; on calcule l'énergie du joint à 0°K par $\gamma_g = \Sigma N_i \varepsilon_i$. De plus, on a pu obtenir une bonne estimation de l'entropie intergranulaire, à partir du modèle structural [31] et calculer l'énergie libre à toute température [8,11] . Des mesures relatives de $\gamma_g$ sur des tricristaux d'aluminium ont permis de vérifier le bien fondé de l'ensemble des résultats théoriques [11] , [cf. aussi ref. 32].

## V.53 - Définition de $N_o$ : 3ème hypothèse

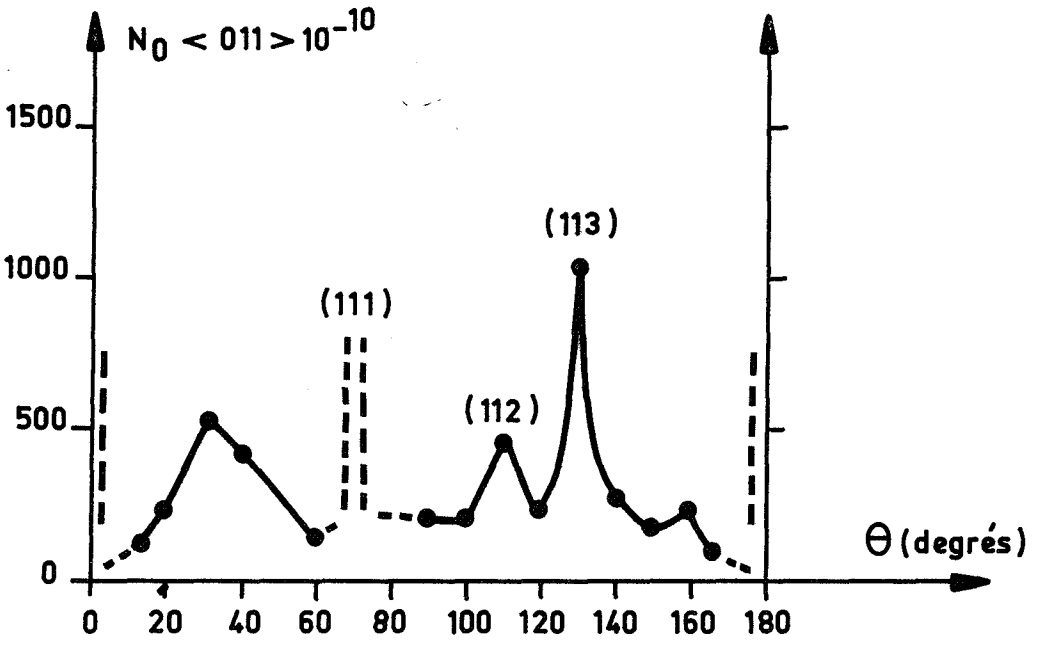
Nous allons considérer que les sites atomiques du joint qui possèdent l'énergie maximale $\varepsilon_M(J)$ sont les plus actifs pour engendrer une fluctuation (de structure, composition...), susceptible d'aboutir à la formation d'un germe, et nous définirons $N_o$ de la façon suivante :

> $N_o$ est le nombre de sites, par unité de surface de joint, dont l'énergie appartient à l'intervalle limité par les deux valeurs $\varepsilon_M(J)$ et $0,99\varepsilon_M(J)$.

Par exemple (fig. 39-2C), dans la macle (012), il existe 4 sites d'énergie maximale, $\varepsilon_M(J) = 0,17$ ev, dans la période plane $S = 36,6\ (A°)^2$. On trouve donc $N_o = 1090.10^{10}$ (par $mm^2$). On peut remarquer que les autres sites du joint ont une énergie beaucoup plus faible que $\varepsilon_M(J)$. Par contre, dans la macle (013), où $\varepsilon_M(J)$ vaut également 0,17 ev, un seul site par période plane est d'énergie maximale : la période vaut $S = 25,9(A°)^2$ et on calcule $N_o = 386.10^{10}$ par $mm^2$.




-a- Joints de flexion autour de < 001>




-b- Joints de flexion autour de < 011>.

Fig. 40 - Nombre de sites atomiques d'énergie maximale par $mm^2$ dans les joints symétriques de flexion.

Dans ce cas (fig. 39-1c) , l'écart entre $\varepsilon_M(J)$ et le niveau immédiatement inférieur est beaucoup plus restreint que dans la macle (012).

Nous n'avons pas pris une limite $\varepsilon_o$ absolue, telle que $\varepsilon_i > \varepsilon_o$ définirait $N_o$ dans tous les joints, pour les raisons suivantes :

- les joints que nous étudions sont situés dans des échantillons séparés, il n'y a donc évidemment aucune interaction entre eux ;

- il est visible expérimentalement que la précipitation a toujours lieu si on attend assez longtemps, même dans un monocristal. Il faudrait donc logiquement considérer que $\varepsilon_o = 0$ et, par ce fait, $N_o$ serait le nombre total de sites atomiques par unité de surface du joint, ce qui nous semble injustifié. En effet, avec cette définition de $N_o$, il deviendrait impossible de tenir compte des différences de comportement entre la macle (012) et les autres joints de forte désorientation autour de <001> : on sait que $\gamma_g$ est pratiquement constant pour $\theta$ compris entre 20° et 70° [11] ; $u = (4\gamma-\gamma_g)^3$ et donc $N^*$ ne varieraient pas dans cet intervalle ; $N^*$ ne pourrait pas représenter les densités de précipitation mesurées (fig. 10C).

Dans un polycristal à grains très fins, la situation serait sans doute différente : pour tenir compte des interactions entre les joints, il faudrait vraisemblablement utiliser une valeur $\varepsilon_o$ absolue pour définir $N_o$.

Les figures 40 a et b montrent les variations de $N_o$ dans les joints symétriques de flexion autour de <001> et <011> respectivement ; les figures 41 et 42 représentent deux familles de joints asymétriques. Un problème délicat est posé par les joints de faible désorientation et ceux voisins de la macle (111), (parties en pointillés des figures 40 et 42). Cette question sera discutée en détails, un peu plus loin (§ V.8). Nous ferons seulement remarquer ici que $N_o$ doit comprendre tous les sites atomiques de la zone intergranulaire, quand le joint de grains prend une désorientation nulle, c'est-à-dire quand on a affaire au monocristal, car tous les sites sont alors d'énergie maximale $\varepsilon_M(J) = 0$. Il en est

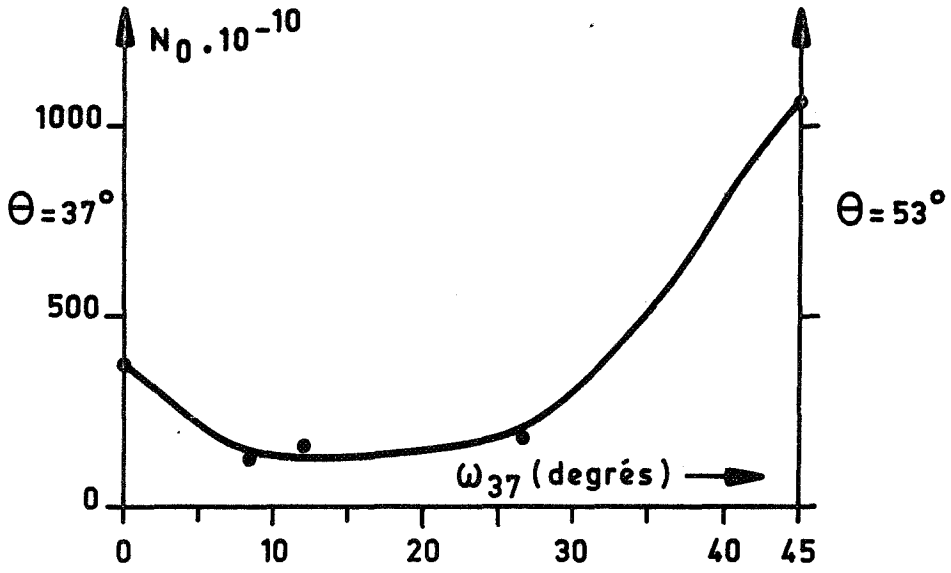



Fig. 41 - Nombre de sites atomiques d'énergie maximale par $mm^2$ dans les joints asymétriques du couple complémentaire 37° - 53° (Axe de flexion < 001>).

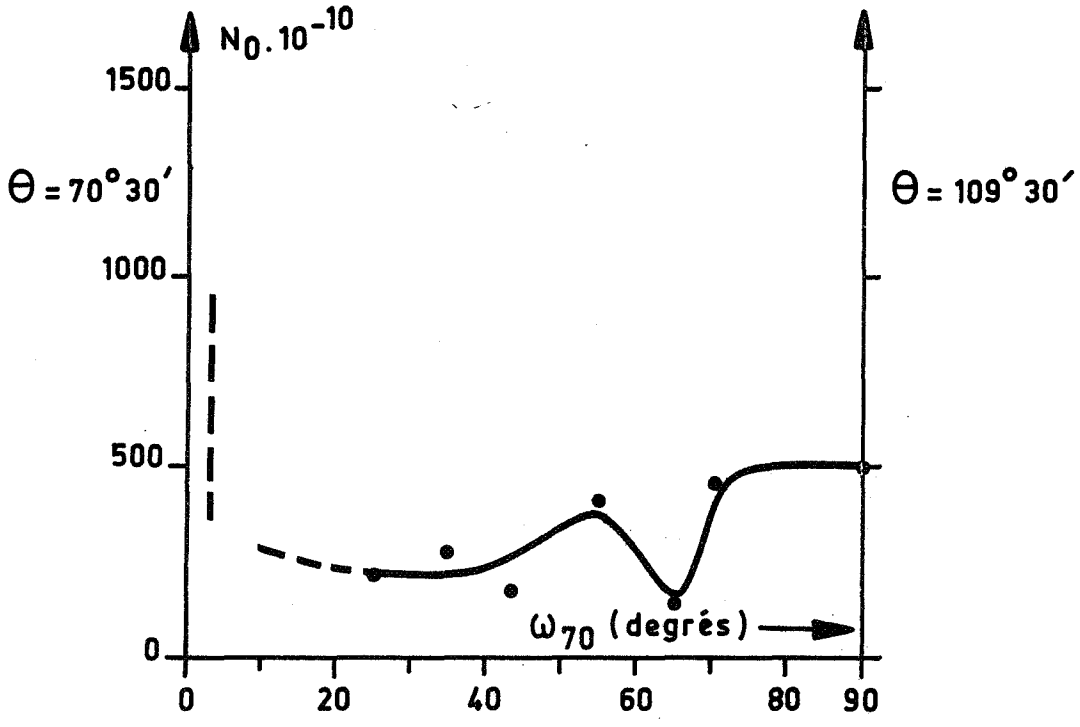



Fig. 42 - Nombre de sites atomiques d'énergie maximale par mm2 dans les joints asymétriques du couple supplémentaire 70°30' - 109°30'. (Axe de flexion < 011>).

sensiblement de même pour la macle (111) où tous les sites du joint sont des sites de coïncidence des deux réseaux. Dans ces différents cas, nous avons défini la zone intergranulaire par un ensemble de 3 plans atomiques de type soit (001) pour $\theta = 0$, soit (011) pour $\theta = 90°$ autour de <001>, soit (111) pour $\theta = 70°30'$ autour de <011>, (§ V.8).Les valeurs de $N_o$ dans ces joints, sont alors d'environ $3.10^{14}$ par $mm^2$, valeur beaucoup plus élevée que dans les autres, où $N_o$ est compris entre $3.10^{12}$ et $10^{13}$ par $mm^2$.

## V.6 - RELATION AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES : $N/N_o$ et Y

Notre intention est de comparer N, densité de précipitation mesurée (chapitre II) et la densité idéale de germination $N^*$ que nous venons de calculer. Nous ne connaissons pas la valeur de $\gamma$ (énergie d'interface précipité-matrice) qui intervient dans la variable u, ni celle de l'autre constante b proportionnelle à $\Delta G_v^{-2}$. Pour comparer N et $N^*$ et obtenir des ordres de grandeur de $\gamma$ et b, nous allons tracer séparément les courbes $N/N_o$ et $Y = u \exp(-bu)$, en fonction de l'énergie des joints de grains $\gamma_g$.

### V.61 - Etude de $N/N_o$

La variation de $\Delta = N/N_o$ en fonction de $\gamma_g$ est représentée sur la figure 43. Nous avons utilisé pour ceci les valeurs de N, $N_o$ et $\gamma_g$ des joints

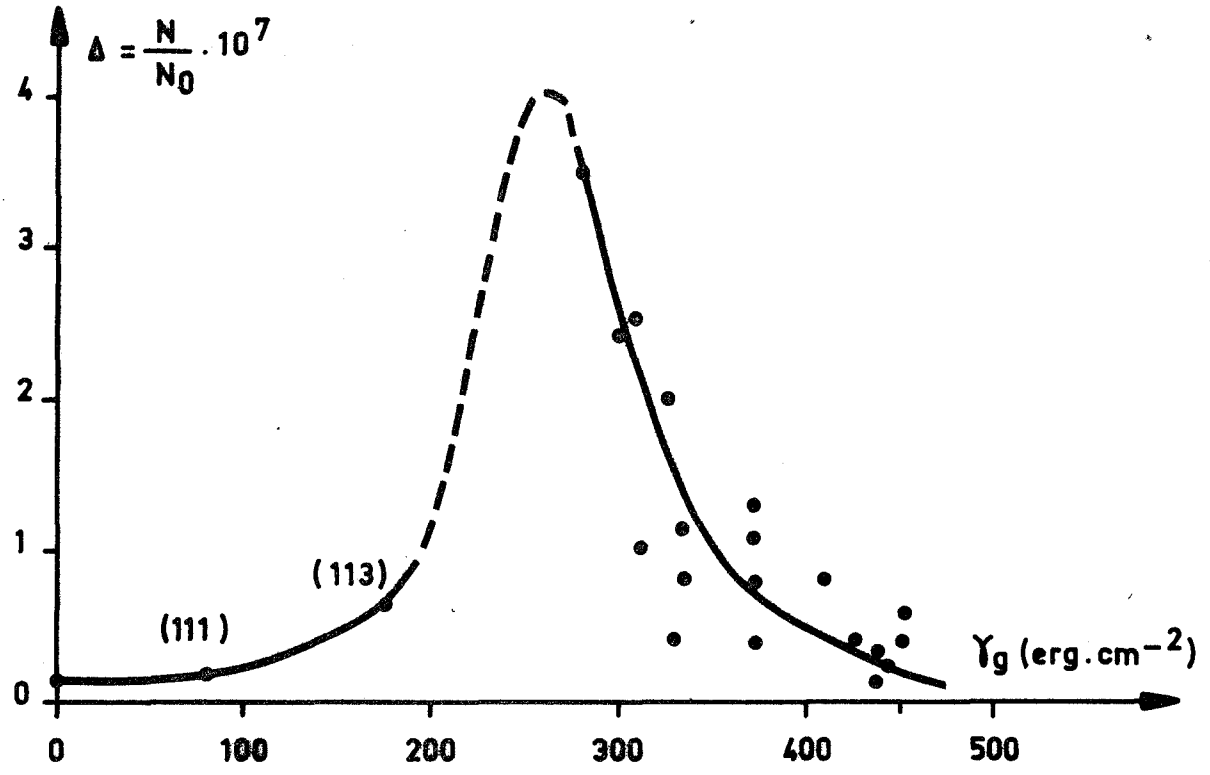



Fig. 43 - Rapport du nombre N de précipités intergranulaires au nombre No de sites atomiques d'énergie maximale, en fonction de l'énergie libre intergranulaire à 345°C. La partie pointillée est tracée par comparaison avec la courbe théorique Y (fig. 44).

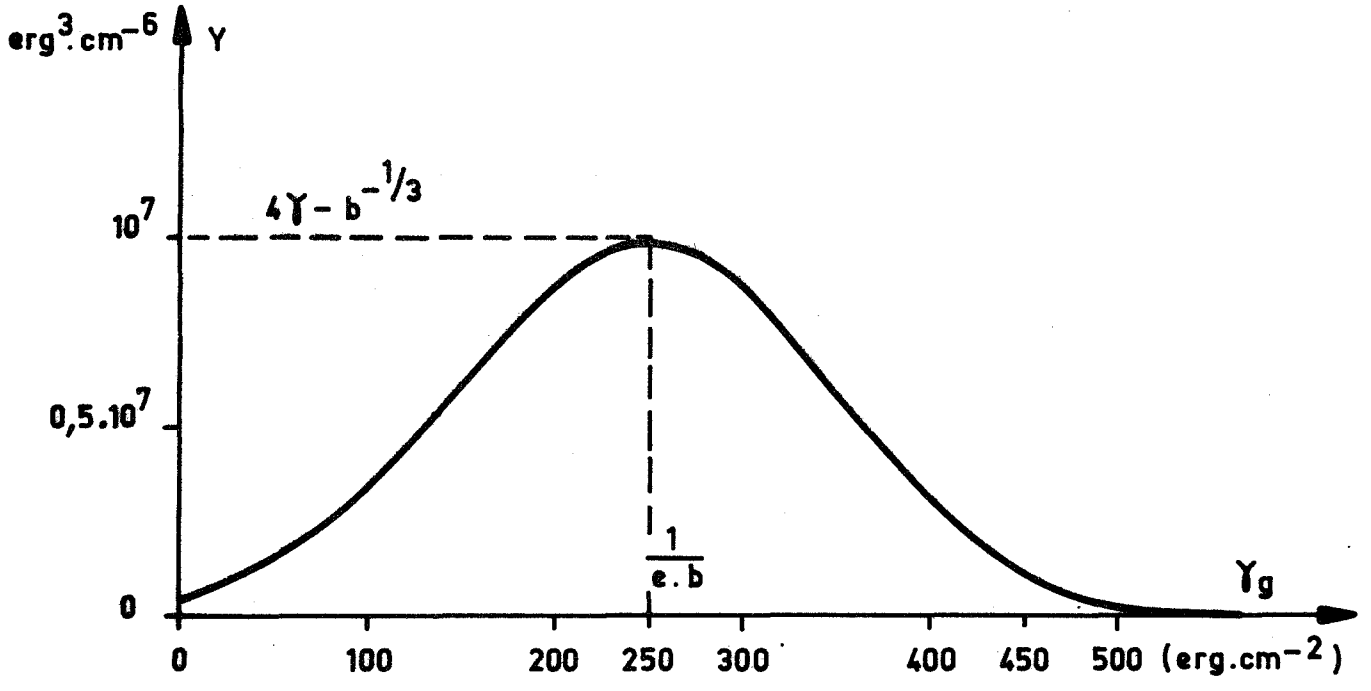



Fig. 44 - Y = u exp (-bu), tracée pour b = $3,7.10^{-8}$ C.G.S., et $\gamma$ = 140 erg.cm$^{-2}$.

symétriques de flexion autour de <001> et <011>. La dispersion des points se comprend aisément si on remarque que $N_o$ et $\gamma_g$ sont obtenus à partir du calcul de la structure de joints dans l'aluminium pur, $N_o$ à 0°K et $\gamma_g$ à 640°K, alors que N est rattaché à un alliage à 3,5 % de cuivre après revenu à 618°K.

Les valeurs de $\gamma_g$ ont été fixées de la façon suivante :

- Pour les joints de grands angles d'axes <001> , $\gamma_g$ est fixé à 450 erg/cm$^2$, d'après les valeurs calculées à 640°K [8]. La variation de $\gamma_g$ avec la désorientation est déduite des courbes expérimentales donnant $\gamma_g/\gamma_o$, où $\gamma_o$ est l'énergie du joint de 37° [11].

- Pour les joints d'axe <011>, l'énergie de la macle (111) a été fixée à 80 erg/cm$^2$ [8]. Les valeurs de $\gamma_g$ s'en déduisent à partir des mesures de $\gamma_g/\gamma_o$, où $\gamma_o$ est l'énergie de la macle (113) [11].

- Dans la plupart des cas, nous avons pris un point moyen entre les valeurs purement théoriques et celles semi-expérimentales déduites des mesures de $\gamma_g/\gamma_o$.

La partie pointillée de la courbe $\Delta = N/N_o$ (fig. 43) a été tracée par comparaison avec la courbe représentative de la fonction $Y = u \exp(-bu)$, que nous allons étudier.

### V.62 - Etude de la fonction Y

Le rapport $N^*/N_o$, que nous voulons comparer à $\Delta = N/N_o$, varie comme $Y = u \exp(-bu)$, où $u = (4\gamma - \gamma_g)^3$. Pour $\gamma_g > 4\gamma$, le calcul n'a pas de sens physique. La dérivée de Y par rapport à $\gamma_g$ s'annule pour $\gamma_g = 4\gamma$ (où Y = 0) et $\gamma_g = 4\gamma - b^{-1/3}$ (où $Y = 1/eb$ , e étant la base des logarithmes népériens). L'allure de la courbe représentative de Y apparait sur la figure 44.

La comparaison de $\Delta$ et Y nous autorise à situer le maximum à la valeur $\gamma_g \simeq 250$ erg/cm$^2$, ce qui permet de graduer l'axe $\gamma_g$ et fournit une première relation :

$$b = \frac{1}{(4\gamma-250)^3}$$

Pour calculer $\gamma$ et b, il faut une deuxième relation obtenue de la façon suivante : tous les joints de grand angle d'axe <001> ont une énergie $\gamma_g \simeq 450$ erg/cm$^2$ et un rapport $\Delta \simeq 0{,}4.10^{-7}$ ; d'après la courbe $\Delta$ on doit avoir à peu près $\Delta_{max}/\Delta_{450} \simeq 10$ ; nous allons identifier ce rapport avec $R = Y_{max}/Y_{450}$. On trouve :

$$R = \frac{1}{eb} \; \frac{\exp[b(4\gamma-450)^3]}{(4\gamma - 450)^3}$$

En utilisant l'expression précédente de b, et en posant: $\Gamma = \frac{4\gamma-250}{4\gamma-450}$, on arrive à l'équation :

$$\Gamma^3 \exp\left(\frac{1}{\Gamma^3}\right) = 10e$$

On en tire $\Gamma \simeq 3$, c'est-à-dire :

$$\gamma \simeq 140 \text{ erg/cm}^2 \quad \text{et} \quad b \simeq 3{,}7.10^{-8} \text{cgs}$$

Ces deux valeurs numériques ont été utilisées pour graduer les axes de la figure 44. Comme b s'exprime en fonction de $\Delta G_v^{-2}$, on en tire :

$$\Delta G_v = -\ 9.10^9 \text{ erg/cm}^3 = -\ 218 \text{ cal/cm}^3$$

Le volume molaire de $Al_2Cu$ vaut environ 27 $cm^3$, ce qui permet de calculer : $\Delta G_v = -5,8$ kcal/mole. La notation conventionnelle [33] représente $Al_2Cu$ comme ayant 3 Atg ; $\Delta G_v$ vaut donc :

$$\Delta G_v = -1,9 \text{ kcal/Atg}$$

On trouve dans la littérature [34] des valeurs $\Delta H_{298}$ d'enthalpies de formation des phases de HUME-ROTHERY : ces grandeurs se situent entre 1 et 6 kcal/Atg, en général. Nous estimons l'entropie de formation de $Al_2Cu$ à $\Delta S_v = +0,65$ cal/°K.Atg, (Annexe II) ; le terme entropique $T\Delta S_v$ vaut donc : + 400 cal/Atg à 345°C. L'enthalpie de formation de $Al_2Cu$ s'en déduit : $\Delta H_v = -1,5$ kcal/Atg.

Cette enthalpie de réaction est donc d'un ordre de grandeur acceptable, si on la compare aux limites 1 et 6 kcal/Atg. La valeur de 140 erg/$cm^2$ trouvée pour $\gamma$, semble également correcte pour une énergie d'interface entre deux phases. On l'a estimée par ailleurs à 300 erg/$cm^2$ [35]. Nous tenons à insister sur le fait que nous parlons d'ordres de grandeurs, c'est-à-dire que $\gamma$, par exemple, n'est ni de 10 ni de 1000 erg/$cm^2$. Il n'est pas dans notre intention de prétendre avoir obtenu des valeurs expérimentales de $\Delta G_v$ et $\gamma$.

## V.7 - CALCUL DE LA DENSITE DE PRECIPITES

Connaissant b et $\gamma$, on obtient les valeurs numériques de Y et du produit $N_oY$ qui donne le sens de variation de $N^*$ dans les joints de grains considérés. $N_oY$ a été représenté en fonction de la désorientation de bicristaux symétriques de flexion autour de <001> et <011> (fig. 45 et 46). Ces courbes sont

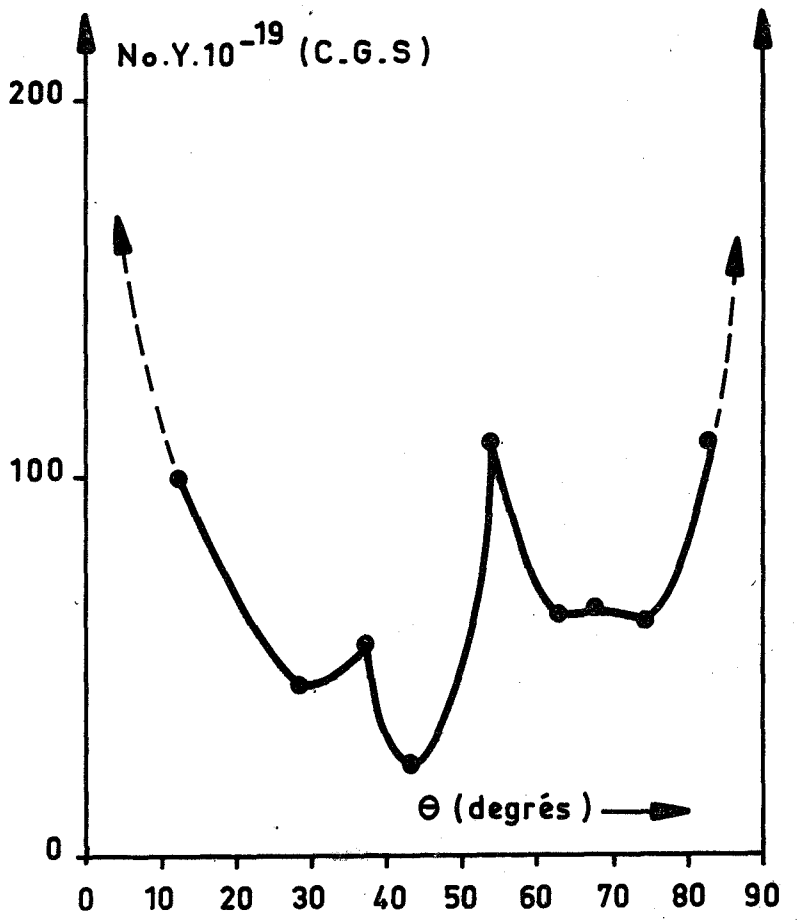



Fig. 45

Fonction NoY, en unités C.G.S., (proportionnelle au nombre idéal de germes), dans les joints symétriques de flexion autour de < 001>.

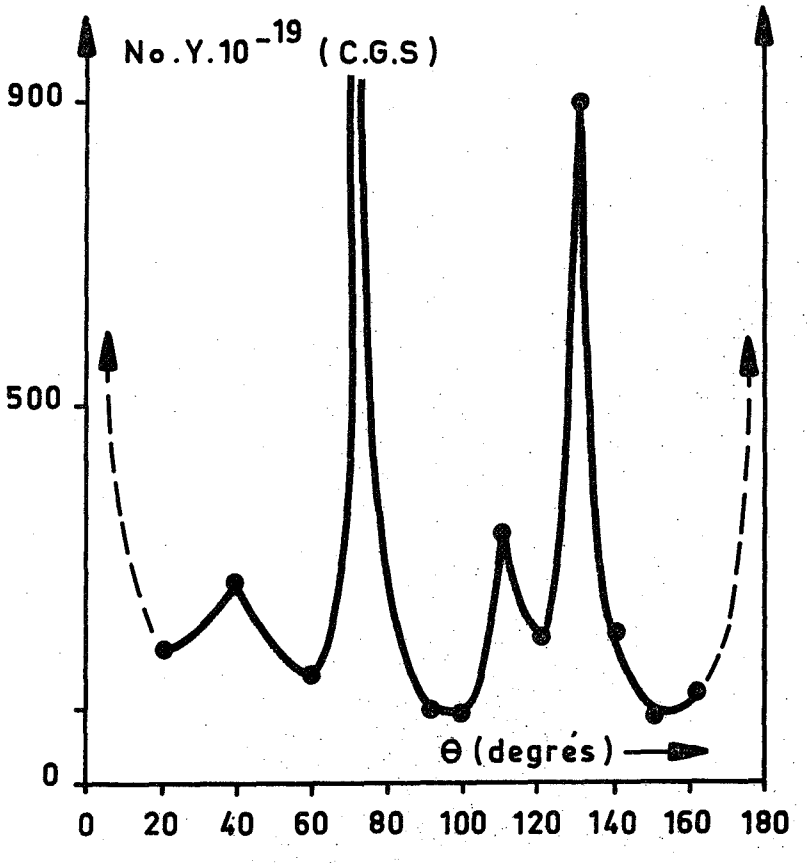



Fig. 46

Fonction NoY, en unités C.G.S., (proportionnelle au nombre idéal de germes), dans les joints symétriques de flexion autour de < 011>.

donc proportionnelles à ce que nous avons appelé densité de germination idéale : $N^*$.

Si on compare les figures 45 et 46 aux résultats expérimentaux donnant la densité de précipitation N dans les mêmes joints (fig. 10 et 12), on constate que la concordance est assez bonne :

- N et $N^*$ présentent des maxima dans les macles (012), (111) et (113).

- Malgré la diminution du nombre de sites $N_o$ dans les joints de faibles désorientations (fig. 40a), $N^*$ montre une croissance nette lorsque $\theta < 20°$ ou $\theta > 70°$, dans les joints d'axe <001> étudiés. Ceci est dû à l'influence du terme préexponentiel $n_k^2/\Delta G_k^\circ$ qui contrebalance l'effet de $N_o$ et du terme d'activation $\exp(-\Delta G_k^\circ/kT)$.

Nous n'avons pas représenté la fonction $N_o Y$ dans les joints asymétriques cités précédemment (fig. 41 et 42) ; il suffit en effet, de constater que, $\gamma_g$ variant assez peu avec l'angle d'asymétrie, Y doit être constant et donc que $N^*$ varie comme $N_o$ (fig. 41 et 42). La comparaison de N et $N_o$ dans ces joints montre encore que l'accord est bon entre les courbes expérimentales et théoriques :

- $N_o$ décroit quand le joint quitte la position de symétrie, de même que N (fig. 15) ou $\delta$ (fig. 18b).

- On notera un minimum très accusé de $N_o$ (fig. 42), pour $\omega_{70} \simeq 65°$, comparable à celui que l'on observe sur $\delta$ (fig. 18b).

Il aurait été intéressant de faire le même travail de comparaison, sur les joints asymétriques de désorientation $\theta = 90°$ autour de <011>. On a vu en effet, que la densité de précipitation augmente, dans ce cas, dès que le joint s'écarte de la position de symétrie (fig. 18c), ce comportement non conforme à la règle générale étant lié au parallèlisme du joint avec certains plans simples (§ II.522). La structure de ces joints n'a pas été obtenue pour l'instant, uniquement en raison des capacités limitées de l'ordinateur utilisé pour le calcul.

## V.8 - REMARQUES CRITIQUES : JOINTS DE TRES FAIBLE DESORIENTATION ET MACLE (111)

Nous allons revenir sur la définition de $N_o$, lorsque le joint de grains possède une structure telle que le raccordement est presque parfait entre les deux réseaux. C'est le cas de la macle (111) et des joints de très faibles désorientations.

Dans la macle (111), tous les sites atomiques du plan (111) sont des sites de coïncidence des deux réseaux désorientés de 70°30' autour de <011> ; les atomes ont tous une énergie $\varepsilon_i$ quasi-nulle. D'après la définition que nous avons donnée (§ V.53), on doit considérer que $N_o$ comprend tous les sites de la zone intergranulaire, puisqu'ils sont tous d'énergie maximale $\varepsilon_M(J) \simeq 0$. Le plus simple serait de confondre la zone intergranulaire avec le seul plan (111), et de prendre $N_o$ égal au nombre de sites atomiques du plan (111). Cependant, cette démarche ne nous semble pas correcte, pour la raison suivante : dans tous les autres joints étudiés, les sites d'énergie maximale $\varepsilon_M(J)$ ne se trouvent pas forcément dans le plan géométrique définissant le joint. Dans les figures 39, on remarque, en effet, que les sites d'énergie maximale (atome n° 8, fig. 39-1; atomes n° 4 et 5, 13 et 14, fig. 39-2) sont en dehors des plans de joint (013) ou (012), repérés par les atomes n° 1. Nous pensons donc, qu'il est plus juste de définir la zone intergranulaire par l'ensemble de 3 plans (au moins), parallèles au plan géométrique de joint. C'est de cette façon que $N_o$ a été calculé dans la macle (111), (§ V.53).

Le problème est analogue dans ce que l'on pourrait appeler les "joints limites d'angle nul" : $\theta = 0$ ou 90° (axe <001>) et $\theta = 0$ ou 180° (axe <011>) ; autrement dit, dans les portions de monocristaux limitées par des plans (001) ou (011). Dans les "plans de joint" (001) ou (011), tous les atomes des deux réseaux sont en coïncidence, leurs énergies $\varepsilon_i$ sont nulles ; $N_o$ comprendra tous les sites

de la zone considérée, c'est-à-dire ceux appartenant à 3 plans parallèles, suivant les remarques faites ci-dessus.

Dans les joints de faible désorientation, (exemple : $\theta < 10°$ autour de <001>), $N_o$ décroit quand la désorientation se rapproche de zéro ; ceci est dû à l'allongement de la période du joint qui deviendrait infinie, quand $\theta$ tend vers zéro. Nous nous heurtons bien sûr au problème de la discontinuité théorique entre un joint de grains de très faible désorientation et un monocristal.

Sur la figure 45, nous avons tracé une branche en pointillés, ascendante entre 10° et 0° de désorientations. Comme points calculés, nous ne possédons que ceux correspondant à $\theta = 12°$ et $\theta = 0$. Considérons le joint de désorientation 5° qui se situe sur cette branche. La valeur de $N_o$ extrapolée (fig. 40a) serait de $100.10^{10}$ par $mm^2$. Le produit $N_oY$ calculé en prenant $\gamma_g \simeq 225$ erg/$cm^2$, serait inférieur à $100.10^{19}$ cgs. La valeur de $N^*$devrait donc se mettre à décroitre quand $\theta$ diminue, du fait que $N_o$ et Y sont de plus en plus petits.

Ceci est en contradiction avec nos observations expérimentales montrant que la densité de précipitation est d'autant plus élevée que $\theta$ est plus faible, jusqu'à des désorientations aussi petites que 1° (fig. 10a). Il est également vraisemblable que la germination dans ces joints n'a pas eu lieu sous la forme stable $\theta$-$Al_2Cu$, mais par l'intermédiaire de $\theta'$. Le calcul que nous faisons est donc inexact, car les germes $\theta'$, semi-cohérents avec les grains, mettent en jeu des énergies de contrainte qui n'ont pas été envisagées ; de plus, leur forme est loin d'être sphérique. Malgré tout, il ne nous semble pas que le vrai problème se situe à ce niveau, mais plutôt sur le plan de la définition de $N_o$.

La définition que nous avons donnée de $N_o$ n'est correcte que pour des joints de périodes planes pas trop grandes (inférieures à $100(A°)^2$, par exemple). Pour des valeurs supérieures de la période, les dislocations constituant le joint de faible désorientation s'espacent de plus en plus et l'énergie contenue dans chacune d'elles devient très faible ($\gamma_g$ est petit). Entre les dislocations se

situent des portions de "bon cristal" où la germination devrait prendre un caractère homogène, comparable à celui de la germination dans un monocristal parfait. Dans ces régions du joint, $N_o = N_o$ (homogène) serait le nombre total de sites atomiques, alors qu'au voisinage d'une dislocation $N_o = N_o$ (hétérogène) serait défini comme nous l'avons fait jusqu'à présent, par le nombre de sites d'énergie maximale $\varepsilon_M(J)$. Répètons que $\varepsilon_M(J)$ est petit dans les joints de très faible désorientation. En définitive, la valeur de $N_o$ utilisable dans notre calcul devrait être une moyenne pondérée entre $N_o$(homogène) et $N_o$ (hétérogène), avec des coefficients de pondération tenant compte de la distance entre sites de nature hétérogène (situés dans les dislocations). De cette façon, $N_o$ serait égal à $N_o$ (hétérogène), quand la période du joint est petite ; et à $N_o$ (homogène), dans le monocristal ; tous les cas intermédiaires se produisant de façon continue entre $\theta = 0$ et $\theta \simeq 10°$.

Ces quelques remarques intuitives montrent que le nombre de sites atomiques à faire entrer dans $N_o$ augmente de plus en plus lorsque la désorientation diminue, contrairement à ce qui a été représenté sur les figures 40a et b, où l'on appliquait la définition stricte de $N_o$ (§ V.53). On peut remarquer que la discontinuité entre ce que l'on appelle précipitation homogène et hétérogène disparait maintenant et on est en mesure d'interpréter l'augmentation du nombre de précipités N, quand la désorientation est très petite, grâce à la croissance de $N_o$.

## V.9 - CONCLUSIONS

L'interprétation proposée présente une particularité essentielle : la définition des sites atomiques actifs dans le phénomène de germination.

L'hypothèse émise suffit à elle seule à expliquer les variations de comportement, lors de la précipitation, des joints de même énergie (dans lesquels la fonction Y est constante) et particulièrement :

1 - La différence mise en évidence entre la macle (012), de désorientation $\theta = 53°$ autour de <001> et les autres joints d'axe <001> de même énergie, c'est-à-dire ceux de désorientations comprises entre 20° et 70°. Parmi ceux-ci se situe la macle (013), d'angle $\theta = 37°$. Nous insistons sur ce joint dont le comportement, dans d'autres types d'expériences, est toujours semblable à celui de la macle (012) : soit que ces deux macles réagissent comme les autres joints quelconques [11], soit qu'ils s'en distinguent nettement [36].

2 - Nous retrouvons également la variation de densité de précipitation dans les joints asymétriques dont nous possédions la structure.

Pour décrire l'augmentation du nombre de précipités dans les joints de faible désorientation et les macles (111) et (113), il est nécessaire d'utiliser les résultats du calcul complet. Dans ces joints, en effet, l'énergie est très variable et le nombre de germes $N^*$ n'est plus directement proportionnel au nombre de sites atomiques $N_o$, en raison de la variation de Y.

Les hypothèses mathématiques sur la vitesse de germination et la forme des germes ont une influence sans doute minime sur les conclusions générales. La particularité du calcul repose sur l'intégration jusqu'à t infini, permettant de représenter un revenu prolongé à une température relativement haute (345°C). On fait ainsi apparaitre la fonction Y, produit de deux termes à variation contraire (par rapport à l'énergie du joint $\gamma_g$) et présentant de ce fait un maximum par rapport à $\gamma_g$. Pour $\gamma_g$ petit, la croissance du facteur préexponentiel $n_k^2/\Delta G_k^\circ$, proportionnel à $u = (4\gamma - \gamma_g)^3$, vient contrebalancer l'effet du terme d'activation $\exp(-\Delta G_k^\circ/kT) = \exp(-bu)$.

Le nombre de germes $N^*$ étant proportionnel à $N_o Y$, il devient possible, malgré la diminution de $N_o$ dans les joints de faibles désorientations, de

retrouver par le calcul l'augmentation de la densité de précipités N, mise en évidence par l'expérience. Le cas des joints de très faible désorientation n'a pas été aussi clairement interprété ; une définition plus élaborée du nombre de sites $N_o$ est nécessaire, dans le sens que nous avons indiqué.

Remarquons, enfin, que l'énergie d'activation du phénomène de germination que nous obtenons par l'expression : $\Delta G_K^\circ$ = bu kT, varie entre 6kT pour les joints de faible énergie et $4.10^{-2}$ kT pour les joints quelconques de forte énergie. Dans ce dernier cas, la germination ne serait donc pas activée, contrairement aux affirmations courantes selon lesquelles $\Delta G_K^\circ/kT$ serait compris entre 15 et 60 [29]. Le rayon critique des germes que nous pouvons calculer a sans doute peu de signification, étant donné l'hypothèse faite sur la forme des germes : on trouve $r_K$ de l'ordre de quelques Angstrôm. Ceci indiquerait, en accord avec la faible valeur de l'énergie d'activation, qu'une fluctuation localisée affectant quelques atomes seulement suffirait à amorcer un germe stable.

# CONCLUSION GENERALE

A - L'étude expérimentale de la précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre permet de dégager les idées suivantes, valables au moins dans les conditions expérimentales utilisées (trempe à l'air à partir de 540°C et revenu à 345°C).

A.1 - Le nombre de précipités par unité de surface du joint augmente d'autant plus que la coïncidence des réseaux est meilleure au niveau du joint : les joints de faibles désorientations et la majorité des macles de bas indices présentent un maximum de densité de précipitation, par rapport aux joints quelconques.

Dans un joint quelconque symétrique, le nombre de précipités est généralement plus grand que dans un asymétrique obtenu par rotation du plan de joint, la désorientation des réseaux restant constante. Des exceptions apparaissent parfois, lorsque les positions asymétriques du joint coïncident avec des plans réticulaires denses d'au moins un cristal, (111) en particulier : dans ces joints, la précipitation peut alors devenir plus dense que dans le joint symétrique de même désorientation.

A.2 - Les dimensions des précipités sont d'autant plus faibles que la densité de précipitation est plus élevée : les précipités les plus petits apparaissent dans les joints de faibles désorientations et les macles de bas indices (111), (113), (012).

La forme stable $\theta$-$Al_2Cu$ des précipités est observée dans le plupart des joints ; mais il subsiste encore des traces de la phase intermédiaire $\theta'$, dans certains joints de faible désorientation (< 5°), la macle (111) et quelques positions asymétriques des joints obtenus par désorientation des réseaux de 90° autour de <011>.

A.3 - La largeur de la zone à faible densité de précipitation bordant les joints a été reliée au nombre et au volume moyen des précipités intergranulaires. En raison de l'incertitude affectant les différentes grandeurs mesurées, il n'a pas été possible de vérifier, (ni de rejeter), la relation obtenue.

Nous montrons malgré tout, que la largeur de la zone blanche varie notablement avec la désorientation des réseaux et que la solution solide dans cette bande est encore sursaturée en cuivre, même après revenu de 1 h à 345°C.

B - L'interprétation théorique des résultats expérimentaux concerne uniquement les densités de précipitation, que nous comparons aux densités de germination intergranulaire. Ce point est en effet le plus important à analyser, car d'une part la taille des précipités est en grande partie fonction de la densité de germination, d'autre part la largeur de la zone blanche est déterminée par la précipitation intergranulaire (nombre et volume des précipités).

Quelques hypothèses mathématiques simples fournissent le moyen de calculer, à partir des théories classiques de la germination, le nombre de germes au bout d'un temps très grand devant le temps d'incubation. Ceci nous conduit à donner une définition précise de la notion de site de germination, permettant de retrouver par le calcul les particularités essentielles observées expérimentalement : nombre élevé de précipités, par rapport aux joints quelconques, dans les macles (012), (111), (113) et les joints de faible désorientation ; décroissance du nombre de précipités quand le plan de joint s'écarte de la position de symétrie.

L'essentiel de cette interprétation réside, nous semble-t-il, dans la définition du site de germination qui peut se concevoir comme un site atomique auquel on affecte une densité de probabilité. Les sites actifs sont ceux dont l'énergie est maximale, c'est-à-dire ceux pour lesquels la probabilité d'engendrer une fluctuation locale (de structure, composition...) est maximale.

Cette définition, applicable aux joints de grains aussi bien qu'aux monocristaux, supprime toute différence fondamentale entre les deux aspects conventionnels de la précipitation. La germination prend un aspect hétérogène pour certaines répartitions non uniformes des sites atomiques actifs, c'est-à-dire de la densité de probabilité gouvernant le phénomène. Elle est homogène lorsque tous les sites atomiques sont équivalents : la densité de probabilité est alors uniforme dans l'espace.

Une image quasi-macroscopique des sites de germination n'a pas plus de raison d'être dans un joint que dans un monocristal. Une fluctuation à l'échelle atomique doit suffire à amorcer un germe dont la stabilité sera d'autant plus grande que l'énergie du site actif est plus élevée.

Il apparait donc clairement que la connaissance précise de la structure cristallographique des joints de grains est d'une importance fondamentale pour la compréhension des phénomènes de précipitation intergranulaire. Il est non moins évident comme le suggère NICHOLSON [26], que l'expérimentation sur la germination fournit un bon outil pour étudier les joints de grains et apprécier la validité d'un modèle théorique de structure intergranulaire.

# ANNEXE 1

# VITESSE DE DISSOLUTION DES PRECIPITES

## CALCUL GENERAL

Nous reprenons ici le calcul exposé par G.W. GREENWOOD [19] sur la croissance des précipités sphériques, en supposant que la diffusion dans la matrice détermine la vitesse du phénomène [37]. On considère que le gradient en soluté est stationnaire et on utilise la première loi de FICK :

$$J_A = - D_A \text{ grad } n_A$$

$n_A$ est le nombre d'atomes de soluté A, par unité de volume.

$J_A$ est le flux d'atomes A.

$D_A$ est le coefficient de diffusion de l'espèce A.

Un précipité de rayon r grossit ou se dissout, en fonction du gradient à sa surface, selon la formule :

$$4\pi \; r^2 \frac{dr}{dt} \; n_\theta = - D \left( \frac{dn}{dx} \cdot 4\pi \; x^2 \right)_{x = R}$$

dn/dx représente le gradient à la distance x du centre du précipité.

R est une distance grande devant r.

$n_\theta$ est le nombre d'atomes de soluté par unité de volume du précipité.

On calcule, de façon approchée :

$$\frac{rdr}{dt} = D \frac{n^*}{n_\theta} \left(\frac{n_r}{n^*} - 1\right)$$

$n_r$ et $n^*$ représentent le nombre d'atomes de soluté par unité de volume de la matrice, respectivement à la surface du précipité et une distance grande devant r.

$n_r/n^*$ étant pratiquement égal au rapport des pourcentages atomiques, l'utilisation de l'équation de GIBBS-THOMSON montre que :

$$\frac{n_r}{n^*} = \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTr}\right) \simeq 1 + \frac{2\gamma\Omega}{kTr}, \text{ si r n'est pas trop petit.}$$

$\gamma$ est l'énergie d'interface précipité-matrice.

$\Omega$ est le volume atomique d'un atome de soluté.

kT a son sens habituel.

Si V est le volume du précipité, on trouve finalement :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{n^*}{n_\theta} \cdot \frac{8\pi D\gamma\Omega}{kT}$$

DISSOLUTION A 540°C

Dans le cas de précipités de phase $\theta$-$Al_2Cu$, en cours de dissolution à 540°C : $n_\theta = 3{,}7.10^{-2}$ Atg/cm$^3$ ; $n^* = 2{,}5.10^{-3}$ Atg/cm$^3$ ; $\Omega = 7$ cm$^3$/Atg ; $kT = 6{,}75.10^{10}$ erg/mole. On trouve dans la littérature : $D \simeq 10^{-9}$ cm$^2$/s [37] et $\gamma \simeq 300$ erg/cm$^2$ [35].

Ceci permet de calculer une vitesse de dissolution $dV/dt \simeq 5.10^{-17}$ $cm^3/s$ et une variation de volume $\Delta V \simeq 2.10^{-10}$ $cm^3$ en 1000 h.

Le calcul précédent est valable pour r assez grand de façon que $2\gamma\Omega/kTr$ reste petit. Pratiquement r doit être supérieur à 1 µ. Nous avons pu observer expérimentalement qu'une particule de rayon 1 µ était dissoute en quelques heures. On va donc considérer que si le volume final, calculé au bout de 1000 h est de l'ordre de 10 $\mu^3$, le précipité correspondant est dissous. Le volume initial d'un tel précipité, dont le volume est de 10 $\mu^3$ au bout de 1000 h, vaut donc : $V_o \simeq 10^{-10}$ $cm^3$. Son rayon est de quelques microns.

On peut donc conclure que des précipités sphériques de rayon inférieur à 10 µ sont dissous au bout de 1000 h à 540°C ; ceux de rayon 100 µ sont encore partiellement visibles.

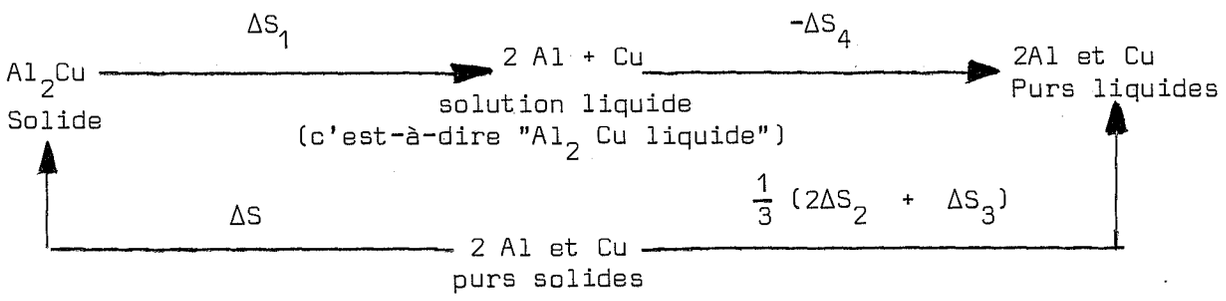
# ANNEXE II

## ESTIMATION DE L'ENTROPIE DE FORMATION DE $Al_2Cu$

Nous calculons ici la variation d'entropie $\Delta S$ liée à la formation d'une mole de $Al_2Cu$ à partir des corps purs solides Al et Cu. Le résultat obtenu sera considéré comme suffisant pour indiquer l'ordre de grandeur de l'entropie de formation de $Al_2Cu$ au cours de la réaction plus complexe qui se produit à la précipitation.

Nous disposons des données numériques suivantes : entropie de fusion de $Al_2Cu$ : $\Delta S_1$ = 3,48 cal/Atg°K [34 bis] ; entropies de fusion de Al : $\Delta S_2$ = 2,76 cal/Atg°K, et de Cu : $\Delta S_3$ = 2,30 cal/Atg°K [38].

Pour calculer $\Delta S$ nous envisageons le cycle théorique suivant réalisé au voisinage du point de fusion de $Al_2Cu$, et mettant en jeu 1 Atg de matière. (Selon la notation conventionnelle $Al_2Cu$ se représente par 3 Atg de matière [33]).




Dans ce cycle, on considère que la fusion de $Al_2Cu$ conduit à la solution 2Al + Cu que l'on suppose régulière afin de pouvoir estimer $\Delta S_4$ par l'expression : $\Delta S_4 = - R (N_1 \text{ Ln } N_1 + N_2 \text{ Ln } N_2)$, où $N_1$ et $N_2$ sont les fractions molaires de Al et Cu. Le terme $\Delta S_4$ ainsi calculé vaut 1,23 cal/Atg°K.

On trouve donc pour $\Delta S$ :

$$\Delta S = - \Delta S_1 + \frac{1}{3} (2\Delta S_2 + \Delta S_3) + \Delta S_4$$

c'est-à-dire $\Delta S = 0,65$ cal/Atg°K.

A 345°C (618°K) le terme entropique vaut alors : $T\Delta S \simeq 400$ cal/Atg

Si on admet que ce terme est une approximation du terme entropique de la réaction de précipitation, on calcule donc à partir de $\Delta G_v = - 1,9$ kcal/Atg, une enthalpie de réaction $\Delta H_v \simeq - 1,5$ kcal/Atg, dont l'ordre de grandeur semble acceptable quand on la compare aux enthalpies de formation de composés intermétalliques de propriétés voisines (§ V.62).

# B I B L I O G R A P H I E


1 - J.M. SILCOCK, T.J. HEAL et H.K. HARDY
J. Inst. Metals, (1952-53), 81, 427

2 - A.H. GEISLER
Symposium Cornell University : "Phase transformations in solids"
John Wiley (1951)

3 - id. p. 452, fig. 42

4 - R.B. NICHOLSON, G. THOMAS et J. NUTTING
J. Inst. Metals (1958-59), 87, 429

5 - R.H. BETON et E.C. ROLLASON
J. Inst. Metals (1957-58), 86, 77

6 - E. HORNBOGEN
Aluminium (1967), 43, 115

7 - D. VAUGHAN
Acta Met. (1968), 16, 563

8 - G. HASSON
Thèse, Paris, (1972)

9 - G. HASSON et C. GOUX
Comptes-Rendus, (1970), 271C, 1048

10- G. HASSON, J.B. GUILLOT, B. BAROUX et C. GOUX
Phys. Stat. sol. (1970) (a), 2, 551

11- G. HASSON et C. GOUX
Scripta Met. (1971), 5, 889

12- C. GOUX et J. MONTUELLE
Mem. Sci. Rev. Met. (1959), 56, 497

13- J.Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LEROY, C. RANSON et J. RIEU
Mem. Sci. Rev. Met. (1971), 68, 443

14- J.Y. BOOS
Thèse, Paris, (1971)

15- J.R. CAHOON et H.W. PAXTON
Trans. AIME (1969), 245, 1401 et 1411

16- C. RANSON, J. LEVY et C. GOUX
Comptes-Rendus (1970), 271C, 913

17- C. RANSON et J. LEVY
Proceedings of the fifth european congress on electron microscopy. Manchester, p. 210. The Institute of Physics (1972)

18 - C. RANSON et J. LEVY
Comptes-Rendus (à paraître)

19 - G.W. GREENWOOD
Symposium "Mechanism of phase transformations in crystallin solids", p. 103. The Institute of Metals (1969)

20 - I. HERBEUVAL, M. BISCONDI et C. GOUX
Mem. Sci. Rev. Met. (à paraître)

21 - E.A. STARKE
J. of Metals (1970), 22, 1, 54

22 - P.N.T. UNWIN, G.W. LORIMER et R.B. NICHOLSON
Acta Met. (1969), 17, 1363

23 - A.J. CORNISH et M.K.B. DAY
J. Inst. Metals, 1969, 97, 44

24 - M.H. JACOBS et D.W. PASHLEY
Symposium : "Mechanism of phase transformations in crystallin solids", p. 43. The Institute of Metals (1969)

25 - G.W. LORIMER et R.B. NICHOLSON
id. p. 36

26 - R.B. NICHOLSON
Seminar 1968 "Phase transformations" p. 263. American Society for Metals (1970)

27 - J.D. EMBURY et R.B. NICHOLSON
Acta Met., (1965), 13, 403

28 - K.C. RUSSEL
Seminar 1968 "Phase transformations" p. 219. American Society for Metals (1970)

29 - K.C. RUSSEL
Acta Met., (1969), 17, 1123

30 - H.B. AARON et H.I. AARONSON
Acta Met., (1968), 16, 789

31 - G. HASSON, J. LE COZE et P. LESBATS
Comptes-Rendus, (1971), 273C, 1314

32 - G. HASSON, J.Y. BOOS, I. HERBEUVAL, M. BISCONDI et C. GOUX
Surface Science (1972), 31, 115

33 - O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS
"La thermochimie en métallurgie". Gauthier-Villars (1964) p. 192

34 - id. p. 194

34 bis - Id. p. 185

35 - A.D. BRAILSFORD et H.B. AARON
J. Appl. Phys., (1969), 40, 4, 1702

36 - M. BISCONDI et C. GOUX
Mem. Sci. Rev. Met. (1968), 65, 167

37 - M.G. HALL et C.W. HAWORTH
Symposium "Mechanism of phase transformations in crystallin solids" p. 117. The Institute of Metals (1969)

38 - K.K. KELLEY
Contributions to the data on theoretical metallurgy. Bulletin 584. Bureau of Mines, Washington (1960).