

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

En Physique

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

THEME

*Étude des alliages binaires Cu-Ag, Cu-Sb et Cu-In
et de l'effet de l'addition du bismuth*

Par :

HACHOUF Mohamed

Soutenue le: 03/06/2015

Devant le jury :

Président :	S. CHEKROUD	Prof.	Université des frères Mentouri
Rapporteur :	D. HAMANA	Prof.	ENPT - Constantine
Examineurs:	M. BOUCHEAR	Prof.	Université des frères Mentouri
	Z. BOUMERZOUG	Prof.	Université - Biskra-
	A. TRIKI	Prof	Université - Annaba-
	B. BOUZABATA	Prof.	Université - Annaba-

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche « Sciences des Matériaux et Applications » de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université des frères Mentouri et le Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB).

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à monsieur le professeur HAMANA Djamel, mon directeur de thèse, directeur de l'Ecole Nationale Polytechniques de Constantine, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'acceptant comme doctorant dans ce laboratoire, son aide précieuse dans le domaine scientifique, sa patience particulière et son aide dans la réalisation personnelle d'analyses par microscopie électronique à l'étranger, chez les sociétés JEOL et FEI, et sa disponibilité durant ces années.

Je voudrai également remercier le Directeur Général du CRNB, A. Kerris, le Secrétaire Général du CRNB, A. Benaaza, monsieur M. Salhi, chef de la Division des Techniques et Applications Nucléaires, qui m'ont aidé pour faire ce travail.

Je remercie particulièrement monsieur S. Chekroud Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs M. Boucheur, Professeur au Département de Physique de l'Université des frères Mentouri de Constantine, B. Boumerzoug Professeur à l'université de Biskra, A. Triki et B. Bouzabata Professeurs au département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Annaba, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail notamment l'ensemble du personnel du département DEMEM du CRNB (N. Selmi, A. Hayoune et A. Sari) ainsi qu'à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse et particulièrement les thésards et chercheurs de l'Unité de Recherche « Sciences des Matériaux et Applications ».

Enfin je n'oublie pas de remercier toute ma famille; ma femme et mes enfants Yakoub Abd-Ettoueb, Asmaa et Ahmed Anis pour leur patience durant la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Caractéristiques et thermodynamique de la précipitation discontinue.....	4
I.1. Introduction	4
I.2. Transformations de phases dans les alliages à l'état solide	4
I.3. La décomposition des solutions solides sursaturées	6
I.4. La précipitation discontinue	7
I.4.1. Dissolution des précipités cellulaires	8
I.4.2. Conditions d'apparition de la précipitation discontinue	9
I.4.3. Les différents types de précipitation discontinue	11
I.4.3.a. Précipitation interfaciale	11
I.4.3.b. Précipitation sur les dislocations	11
I.4.3.c. Précipitation aux joints d'interphases	11
I.4.4. Mécanismes de germination et de croissance lors de la précipitation aux joints de grains	12
I.4.4.a. Modèles de germination	12
• Modèle de Tu et Turnbull	12
• Modèle de Fournelle et Clark	13
• Modèle de Purdy et Lange	14
I.4.4.b. Modèles de cinétique de croissance	15
• Modèle de Zener	15
• Modèle de Turnbull	15
• Modèle d'Aronson et Liu	16
• Modèle de Peterman et Hornbogen	16
• Modèle de Cahn	16
• Modèle de Shapiro et Kirkaldy	16
I.4.5. La distance interlamellaire	17
I.5. Thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue	18
I.5.1. Calcul de la variation de l'énergie libre de Gibbs	19
I.5.2. La force motrice de la précipitation discontinue	21
I.5.3. La coalescence des précipités cellulaires	22
I.5.3.a. Coalescence discontinue	22
I.5.3.b. Travaux sur la coalescence discontinue	24
I.5.3.c. Cinétique de la décomposition discontinue	25
I.5.3.d. Coalescence continue	28
I.6. Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages	28
Chapitre II: Effets de la déformation plastique et de la troisième addition sur la cinétique des alliages binaires.....	29
II.1. Introduction	29
II.2. Restauration et recristallisation	29
II.2.1. Restauration	30
II.2.2. Recristallisation	32
II.2.2.a Recristallisation primaire	32
• Lois de la recristallisation primaire	34
II.2.2.b. Croissance des grains et recristallisation secondaire	36

II.2.3. Influence des additions sur la migration des joints	38
II.3. Déformation plastique et interaction précipitation - recristallisation	40
II.4. L'effet d'une troisième addition sur la cinétique des alliages binaires	41
II.5. Décomposition des alliages à base de cuivre	47
II.5.1. Alliages du système Cu-Ag et travaux réalisés	47
II.5.2. Alliages du système Cu-In et travaux réalisés	49
II.5.3. Alliages du système Cu-Sb et travaux réalisés	53
Chapitre III : Matériaux étudiés, techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées.....	58
III.1. Elaboration des échantillons	58
III.2. Traitements thermiques appliqués	58
III.3. Techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées	59
III.3.1. Microscopie optique (M.O)	60
III.3.2. Dilatométrie	60
III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	61
III.3.4. Microdureté	63
III.3.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	63
III.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	65
Chapitre IV : Précipitation-dissolution dans les alliages étudiés.....	66
IV.1. Introduction	66
IV.2. Cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag	67
IV.2.1. Morphologie du produit de précipitation	67
IV.2.2. Etude dilatométrique	69
IV.2.3. Etude par DRX	72
IV.2.4. Etude par DSC	73
IV.2.5. Étude de la cinétique de précipitation et de dissolution	74
IV.2.5.a. Cas des échantillons trempés	74
IV.2.5.b. Cas des échantillons vieillis	75
IV.3. Cas des alliages Cu-In	78
IV.3.1. Morphologie du produit de précipitation	78
IV.3.2. Etude dilatométrique	81
IV.3.2.a. Cas de l'alliage Cu-15% mass. In	82
IV.3.2.b. Cas de l'alliage allié de 30 ppm Bi	84
IV.3.2.c. Cas de l'alliage allié de 120 ppm de Bi	85
IV.3.2.d. Cas de l'alliage allié de 0,5% at. Bi	85
IV.3.4. Etude par DRX	87
IV.3.5. Etude par DSC	90
IV.3.5.a. Étude de la cinétique de dissolution	92
IV.3.6. Mesures de microdureté	95
IV.4. Cas des alliages Cu-Sb	97
IV.4.1. Morphologie du produit de précipitation	97
IV.4.2. Etude dilatométrique	100
IV.4.2.a. Cas de l'alliage Cu-9% mass. Sb	102
IV.4.2.b. Cas de l'alliage allié de 30 ppm Bi	102
IV.4.2.c. Cas de l'alliage allié de 120 ppm Bi	103
IV.4.2.d. Cas de l'alliage allié de 0,5% at. Bi	104
IV.4.3. Etude par DRX	106

IV.4.4. Etude par DSC	110
IV.4.4.a. Étude de la cinétique de dissolution	112
IV.4.5. Mesures de microdureté	115
Chapitre V : Restauration de la microstructure après écrouissage des alliages étudiés...	118
V.1. Introduction	118
V.2. Cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag	118
V.2.1. Etude dilatométrique	118
V.2.2. Observation par MO	119
V.2.3. Mesures de microdureté	119
V.2.4. Etude par DRX	120
V.2.5. Observation par MET	125
V.2.6. Etude par DSC	128
V.3. Cas des alliages Cu-In	131
V.3.1. Etude dilatométrique	132
V.3.2. Observation par MO	135
V.3.3. Mesures de microdureté	136
V.3.4. Etude par DRX	138
V.3.5. Observation par MET	147
V.3.6. Etude par DSC	149
V.4. Cas des alliages Cu-Sb	152
V.4.1. Etude dilatométrique	152
V.4.2. Observation par MO	156
V.4.3. Mesures de microdureté	157
V.4.4. Etude par DRX	159
V.4.5. Observation par MEB	168
V.4.6. Etude par DSC	170
Conclusion générale	175
Références	178

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux jouent un rôle essentiel dans le développement de notre civilisation, leur utilisation pose la question du choix le mieux adapté aux applications envisagées où certains développements technologiques sont conditionnés par l'amélioration des propriétés des matériaux existants, ou par l'introduction de matériaux nouveaux. En général, les métaux sont utilisés sous forme d'alliages dont les propriétés mécaniques et électriques dépendent de la morphologie microstructurale qu'on peut l'observer par microscopie ; la microstructure reflète l'état de l'alliage et joue un rôle essentiel dans le comportement des matériaux au cours du temps où les phénomènes de vieillissement mènent à des transformations au sein des matériaux, induisant des changements importants de leurs propriétés.

La précipitation à partir d'une solution solide sursaturée en est un cas exemplaire qui occupe une place prépondérante dans la théorie des transformations de phases. Celle qui intéresse plus particulièrement les chercheurs est la réaction de précipitation discontinue qui a en général un effet négatif sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages. Malgré le nombre important de travaux publiés sur ce sujet, de nombreuses questions restent encore sans réponses. En effet, il est encore impossible d'affirmer que tel mécanisme contrôle le processus de précipitation discontinue dans tel alliage, ou que telle réaction discontinue se produit dans tel alliage et pas dans un autre. Une étude détaillée de cette réaction dans les alliages à base de cuivre a été bien faite dans le cadre des thèses précédentes réalisées dans l'ex Laboratoire de Transformation de Phases et l'actuelle Unité de Recherche « Sciences des Matériaux et Applications » sous la direction du professeur Hamana sur plusieurs alliages. Choutri [1], dans son étude sur les alliages Cu-12% mass. In, Cu-15% mass. In, Cu-4,5% mass. Sb et Cu-6,5% mass. Ag, a confirmé qu'une déformation plastique inférieure (et supérieure) à une déformation critique a respectivement un effet de ralentissement (et d'accélération) de la précipitation cellulaire. Boumerzoug [2] a montré dans les mêmes alliages que l'écroutissage suivi d'une homogénéisation des échantillons, pendant un temps bien déterminé, accélère la réaction de précipitation discontinue grâce à la multiplication des joints de grains de forte désorientation qui constituent le front de réaction. Saheb [3] a étudié la précipitation cellulaire dans les solutions solides sursaturées des deux alliages Cu-9% mass. Sb et Cu-15% mass. In et a montré que la décomposition de cette dernière peut se faire par deux types de précipitation : interfaciale et sur les dislocations. Il a en plus montré que cette réaction se déclenche aux joints d'interphase: eutectoïde/matrice sursaturée et cellules de précipités/matrice sursaturée. Boumerzoug [4] a mis au point de nouveaux modèles de germination, de croissance et de

dissolution des précipités cellulaires dans les alliages Cu-9% mass. Sb, Cu-15% mass. In, Cu-6,5% mass. Ag et Cu-13% mass. Sn. Il a trouvé que dans ces alliages les deux types de précipitation (continue et discontinue) se produisent sur divers sites (la matrice, les joints de grains, les joints de macles et les dislocations).

Tous ces travaux ont montré que les résultats varient d'un alliage à un autre et d'un auteur à un autre et confirment l'actualité du thème choisi. La diversité des résultats obtenus par les nombreux chercheurs s'expliquent par la complexité de cette réaction de précipitation et par l'effet important de nombreux paramètres dont les impuretés.

Comme la réaction discontinue est liée à un déplacement des joints de grains, nous avons essayé dans notre travail d'établir les paramètres de la cinétique des réactions de précipitation et de dissolution et de connaître l'interaction entre la réaction de recristallisation, provoquée par une pré-déformation plastique juste après homogénéisation et trempe, et les réactions de précipitation discontinue et de dissolution dans les alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb. En plus, nous avons complété cette étude par l'influence de l'addition du Bismuth.

Comme l'indique le titre de cette thèse, les travaux réalisés concernent l'étude du comportement dilatométrique des alliages Cu-7% mass. Ag, Cu-15% mass. In et Cu-9% mass. Sb suite aux différents traitements thermiques et thermomécaniques et le suivi de la cinétiques des différentes réactions en utilisant plusieurs méthodes complémentaires : la microscopie optique, la diffraction des rayons X, les mesures de microdureté, l'analyse calorimétrique différentielle et la caractérisation par microscopie électronique à balayage et à transmission.

En plus d'une introduction où on présente et on justifie le choix de ce thème de recherche et d'une conclusion où on résume le travail réalisé, la thèse est organisée de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré aux processus de transformations de phases dans les alliages et à la précipitation dans des solutions solides sursaturées : les caractéristiques et les conditions d'apparition de la précipitation discontinue, les modèles de germination et de croissance lors de la précipitation aux joints de grains et la thermodynamique de cette réaction.

Dans le deuxième chapitre on présente les différentes théories de recristallisation et de croissance des grains dans les métaux purs et les alliages métalliques après une déformation plastique. En plus de l'influence de cette dernière sur la cinétique de précipitation et l'influence réciproque entre la précipitation et la recristallisation, on présente l'effet d'une troisième addition sur ces réactions dans les alliages binaires où on résume particulièrement les résultats bibliographiques obtenus pour les alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb.

Le troisième chapitre décrit les matériaux étudiés, les traitements thermiques appliqués, les différentes techniques expérimentales utilisées et les méthodes d'analyse.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats de l'étude de la précipitation discontinue suite aux vieillissements isothermes, et l'établissement des paramètres de la cinétique de précipitation et de dissolution, dans chaque alliage dopé ou non au bismuth, à l'aide d'analyses anisotherme.

Dans le cinquième chapitre on présente les résultats de l'étude de la restauration-précipitation-recristallisation-dissolution après écrouissage des alliages étudiés en s'appuyant sur les résultats d'analyse par diffraction des rayons X et la variation des paramètres microstructuraux obtenus pour l'interprétation du comportement dilatométrique.

Chapitre I

Caractéristiques et thermodynamique de la précipitation discontinue

CHAPITRE I

Caractéristiques et thermodynamique de la précipitation discontinue

I.1. Introduction :

On distingue sous le nom d'alliage un corps métallique complexe formé par la solidification d'un mélange de deux ou de plusieurs métaux ou des métaux avec des métalloïdes en fusion. A l'état liquide les alliages métalliques sont absolument homogènes et forment une seule phase. Lors du passage de l'état liquide à l'état solide, ces alliages peuvent devenir hétérogènes et comportent une ou plusieurs phases, après leur solidification, selon la nature de leurs composants. Ces composants peuvent former à l'état solide, des combinaisons chimiques, des mélanges physiques, des cristaux ou des solutions solides. Dans les solutions solides cristallines, en général, les atomes des deux éléments qui entrent dans leur composition, cristallisent dans le même système. Il s'agit du système cristallin du métal de base, et l'on observe que les dimensions et la structure du métal secondaire peuvent subir de légères modifications afin de s'accommoder, en quelque sorte, aux dimensions des atomes du métal principal. Il y a toutefois des limites à ces variations qui ne peuvent être que légères ; on dit dans ce cas, que la solution solide est de type 'à substitution'. Dans ce type de solution solide le 'soluté' est le métal dissous dont les atomes se substituent aux atomes du solvant (métal de base).

Selon les lois de Hume-Rothery, pour les solutions solides de substitution plus les deux systèmes d'atomes sont semblables, plus les limites de solubilité sont étendues. La différence de diamètres atomiques des deux métaux inférieure à 15%, et la similitude des structures cristallines des deux métaux, sont impératives sinon les deux métaux ne sont pas interchangeables, par ailleurs on note l'existence d'une restriction de solubilité solide du fait de la formation des composés mixtes. Ces composés se forment dans le cas de valences différentes des deux métaux, et corrélativement un autre facteur (dénommé facteur de valence) intervient ; l'addition d'atomes possédant un nombre élevé d'électrons de valence, à des atomes ne possédant qu'un faible nombre d'électrons de valence, a pour effet d'augmenter la concentration des électrons. Cette dernière a une limite inférieure et une limite supérieure dont il faut tenir compte pour maintenir la solubilité [5].

I.2. Transformations de phases dans les alliages à l'état solide :

La majorité des alliages à l'état solide subissent des transformations de phases, suite aux transformations allotropiques ou à la décomposition de la solution solide menant à la variation de la solubilité mutuelle des composants.

La décomposition des solutions solides représente la formation des phases dont la composition diffère de celle de la phase mère. Il s'ensuit qu'un germe de taille critique d'une nouvelle phase ne peut apparaître qu'en présence des fluctuations d'énergie et de concentration. Ces germes naissent le plus souvent aux endroits des imperfections du réseau cristallin, aux joints de grains, sur des réseaux de dislocations, dans les inclusions, etc. (germination hétérogène). Il en est ainsi parce que, dans ces conditions, la germination exige moins de travail que la germination homogène ; les processus de diffusion sont alors accélérés et la production des fluctuations de concentration nécessaires pour faire apparaître une nouvelle phase est plus aisée. Il en résulte que plus le grain de la phase mère est fin, plus les germes de la nouvelle phase sont nombreux et plus la transformation de phase est rapide. Les germes incohérents de la nouvelle phase croissent par migration désordonnée des atomes à travers l'interface pour passer de la phase mère à la phase nouvelle.

La capacité des atomes à l'état solide pour se déplacer par diffusion est nettement plus faible que dans la phase liquide. C'est pourquoi la germination et la croissance des germes de la nouvelle phase sont retardées du fait que les fluctuations de composition nécessaires sont très difficiles à obtenir, et que les atomes d'un composant de la phase mère se déplacent lentement vers les joints du cristal en évolution. A la surface de séparation des phases nouvelle et ancienne, les réseaux entrent en contact suivant des plans cristallographiques déterminés, et tant qu'il y a cohérence des réseaux, la nouvelle phase se développe très vite, les atomes se déplaçant sur de faibles distances d'une manière ordonnée ; pourtant, la naissance d'un germe de phase nouvelle engendre une énergie élastique aux dépens de la différence entre le volume spécifique de la phase mère et de la phase nouvelle. A un certain moment, la valeur de cette énergie dépasse la limite élastique du milieu et produit un glissement qui compromet la cohérence et entraîne la formation des interfaces entre les phases ; il en résulte un développement cohérent impossible.

Les cristaux de la nouvelle phase continuent à grossir assez vite, mais cette fois sous l'effet de la migration des atomes depuis la phase mère vers la nouvelle phase à travers la surface de séparation des phases. C'est le mécanisme de transformation dit de diffusion ou normal. Aux températures supérieures au seuil de recristallisation, lorsque la transformation se fait par diffusion, l'orientation mutuelle des phases n'est possible que dans le cas de leur correspondance cristallographique [6].

Au cours des transformations par diffusion l'interface avance grâce au mouvement thermiquement activé des atomes à travers l'interface, telles que les réactions eutectoïdes et les

réactions de précipitation. Les différents sortes d'atomes sont transportés vers ou s'éloignent de l'interface à travers la phase mère et la nouvelle phase sur des distances relativement grandes par rapport à la distance interatomique.

Cependant, les transformations par diffusion ne produisent pas l'arrangement le plus stable, la seule condition thermodynamique pour qu'un tel changement ait lieu est qu'il soit accompagné d'une diminution de l'énergie libre. Puisque l'énergie nécessaire pour former un germe critique est plus faible dans une imperfection de structure que dans un réseau parfait, quand un germe se forme sur un joint de grains, une petite partie du joint disparaît et l'énergie libérée réduit l'énergie de formation du germe. La germination se fait sur un joint pour d'autres raisons ; certains atomes en solution ségrègent à ces joints et facilitent le regroupement d'atomes en nombre suffisant pour former un germe et la diffusion est plus rapide le long des joints de grains; la force qui attire un atome de soluté vers un défaut cristallin est le gradient de l'énergie d'interaction [7].

Cependant, les notions d'équilibre stable, métastable et instable permettent de comprendre l'évolution structurale des alliages. Un chauffage préalable d'un alliage binaire A-B à la température T_1 (Fig. I.1a) a pour effet de le porter dans la zone de la phase homogène. Ensuite deux modes de refroidissement sont possibles :

- un refroidissement lent pour que l'équilibre ait le temps de s'établir à chaque température ; la solution solide qui serait sursaturée au dessous de la température T_2 se sépare en plusieurs phases: une solution solide et des précipités contenant des éléments dissous en haute proportion,
- un refroidissement rapide s'obtient par trempe où la solution solide sursaturée est maintenue dans un état métastable à basse température, état qui a tendance à se transformer vers un état stable par précipitation. Cette évolution est très lente à basse température mais elle est déjà sensible à température ordinaire, et s'accompagne d'une amélioration des propriétés mécaniques ; sa vitesse peut être augmentée par un traitement à une température modérée T_3 inférieure à T_2 [5].

I.3. La décomposition des solutions solides sursaturées :

Le recuit d'une solution solide sursaturée monophasée à basse température, caractéristique d'une faible solubilité du deuxième élément, donne naissance à la réaction de décomposition à l'état solide, dans laquelle la solution solide homogénéisée à T_1 (pour mettre en solution avec une plus grande concentration le deuxième élément B), trempée puis vieillie à T_3 se décompose suivant la réaction d'équilibre suivante:



Cette équation indique qu'après la formation de la phase β , la matrice α restante doit réduire sa composition en élément B de C_B^0 à C_B^e . Cette réaction se produit par diffusion et se range dans deux types (Fig. I.1b).

La matrice α de composition C_B^0 peut se transformer en particules discrètes (précipitation continue) ou en une structure constituée de lamelles de la phase α de composition C_B^e alternée avec les lamelles d'une nouvelle phase β de concentration C_B^β (précipitation discontinue) [8].

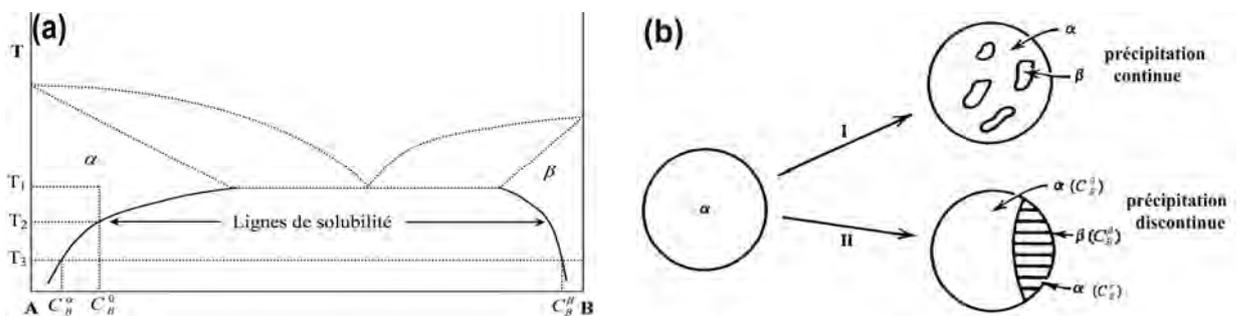


Fig. I.1. Emplacement des lignes de solubilité sur un diagramme de phase (a) et illustration schématique des deux types de réactions de précipitation (b) [8].

Comme notre travail est consacré aux alliages à base de cuivre, on s'intéresse donc à cette dernière qui a été observée dans plus de 80 systèmes binaires et particulièrement ceux à base de cuivre. Dans la plupart des cas, la précipitation discontinue a lieu simultanément avec la précipitation continue sauf pour une composition et une température donnée où on peut obtenir l'un des deux types de précipitation ; dans leurs études sur des alliages Al-Mg Duly et al ont trouvé un diagramme compliqué [9].

I.4. La précipitation discontinue :

La précipitation discontinue, qui est l'une des réactions discontinues qu'on peut appeler réactions à deux joints de phases migrants, est une réaction hétérogène autocatalytique à l'état solide, contrôlée par la diffusion au niveau des joints qui constituent un circuit de transport du soluté; elle se déclenche préférentiellement sur les joints de forte désorientation. Au cours de cette réaction, une solution solide sursaturée α_0 se décompose derrière un front de réaction en mouvement perpendiculairement à la direction de croissance des plaquettes résultantes (Fig. I.2), en une structure lamellaire composée de deux phases α et β :



- β est la phase précipitée qui peut être un composé intermétallique, une solution solide différente ou de même structure cristallographique que α_0 ,
- α est la solution solide appauvrie (peut souvent être d'équilibre).

Au cours de cette réaction, le soluté quitte la solution α_0 (Fig. I.2a) vers les cellules puis par diffusion le long du front de réaction vers les précipités de la phase β .

Cette réaction est caractérisée par l'observation nette du front de réaction qui sépare l'état initial du produit de la réaction, par la discontinuité de changement de l'orientation cristallographique et la concentration du soluté au niveau de l'interface des deux phases matrices α_0 / α et par sa réaction inverse (la réaction de dissolution discontinue) (Fig. I.2b-c) qui a été observée dans certains systèmes d'alliages.

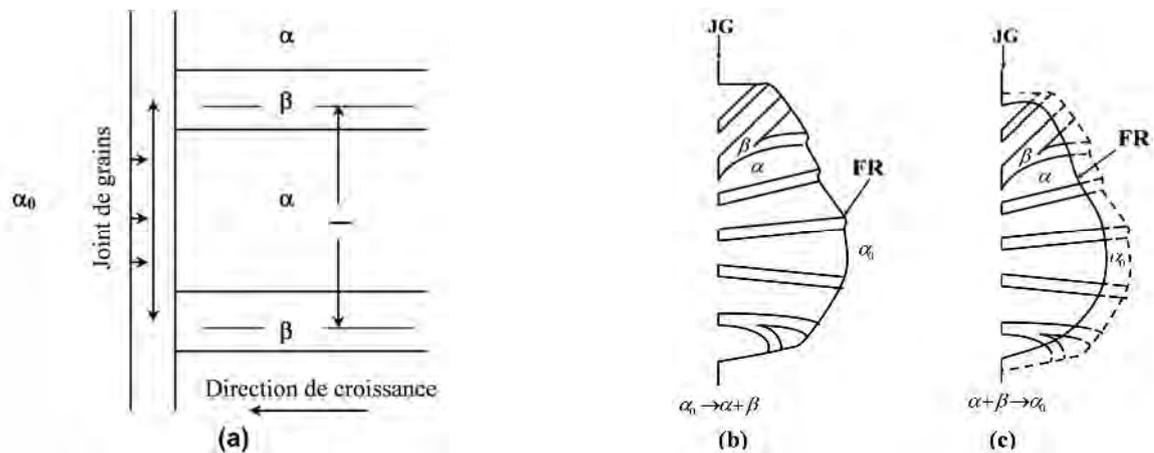


Fig. I.2. Diagramme schématique de croissance des cellules de la décomposition discontinue (a) [10], la précipitation discontinue (b) et la dissolution discontinue (c) [11].

I.4.1. Dissolution des précipités cellulaires :

Un recuit d'homogénéisation à une température correspondant à la solubilité complète du soluté dans le solvant, selon le diagramme d'équilibre, mène à une solution solide monophasée et homogène. Généralement, on distingue deux types de mécanisme de dissolution, l'un est continu et l'autre est discontinu. La dissolution continue se fait suivant une diffusion en volume et le joint de grains reste pratiquement statique durant tout le processus. Elle est rarement observée, sauf lors de l'étude faite par Solorzano et al sur un alliage Al-28% mass. Zn [12]. Par contre lors de la dissolution discontinue, qui est observée dans plusieurs types d'alliages [13-14], le front de réaction de la précipitation discontinue migre durant le processus dans le sens contraire, c'est à

dire fait marche arrière vers la position initiale (joint de grains), laissant derrière lui une solution solide plus ou moins homogène caractérisée par des fluctuations de concentration.

L'une des applications de la précipitation discontinue est l'analyse de la diffusion des éléments dans les alliages par des mesures de la diffusivité chimique du joint de grains ($S\delta D_b$) dans les systèmes dans lesquels cette réaction a lieu, et le raffinement des grains ; ce dernier résulte d'une dissolution continue (diffusion en volume), particulièrement dans le cas des échantillons plastiquement déformés avant le traitement de vieillissement et peut atteindre un facteur 100 de réduction de la taille des grains [10, 15-17].

I.4.2. Conditions d'apparition de la précipitation discontinue :

Depuis la découverte de la précipitation discontinue par Agreew et al en 1930 dans les alliages Ag-Cu [18, 19], la compréhension de cette réaction a énormément évolué. Cependant, beaucoup de questions très importantes la concernant sont encore ambiguës. Par exemple, il est encore impossible de prédire dans quels systèmes binaires la précipitation discontinue peut avoir lieu, ou quelles sont les forces motrices réelles de cette réaction, ni quel est le mécanisme de germination et de croissance le plus probable pour chaque système d'alliage. En effet, jusqu'à maintenant le critère selon lequel cette réaction à l'état solide se produit dans un alliage et pas dans un autre, est toujours difficile à établir. Kashyap a essayé d'établir un critère selon lequel cette réaction peu avoir lieu dans les alliages à base de cuivre dont la valeur absolue du paramètre de distorsion due à la différence de taille atomique ($\eta=1/a\cdot da/dc$) est supérieure à 0.001 [20], mais sans succès.

La précipitation discontinue est liée à plusieurs réactions, essentiellement la recristallisation. D'une manière générale, un système à grains fins, caractérisé par la présence de nombreuses interfaces, possède une enthalpie libre supérieure à celle des systèmes à gros grains. A température élevée, une tendance au grossissement de la taille des grains va de paire avec une diminution de l'enthalpie libre du système, ce phénomène est appelé maturation de la microstructure [21] ; la précipitation discontinue utilise les joints de grains ou les joints de phases incohérents comme front de réaction. La plupart des travaux sont concernés par la réaction du joint de grains, et l'obtention d'une description quantitative de la croissance des cellules doit prendre en considération les conditions suivantes :

- les joints de grains d'une structure isotropique sont actifs pour la germination et/ou la croissance,
- aucun changement ne prend place devant le front de réaction,

- il n'y a aucune interaction du troisième élément avec le front de la réaction,
- aucun rôle joué par d'autres défauts linéaires ou bidimensionnels sauf le joint de grains.

Des théories basées sur ces conditions sont proposées pour relier la mobilité du front de réaction, l'espace interlamellaire, le degré de ségrégation dans la matrice et la dépendance de tous ces paramètres de la température. La petite taille des grains et la grande mobilité du front de réaction favorisent la décomposition complète par un mécanisme discontinu ; la prédominance de ce dernier est en relation aussi avec la structure cristalline, le paramètre cristallin de la matrice et le type de liaison dans la phase précipitée [22]. Plusieurs tentatives non satisfaisantes ont été faites pour donner un critère valable pour que la réaction de précipitation discontinue ait lieu avec un maximum de vitesse possible : Zener [23], Hillert [24] et Poirier et Kirkaldy [25] estiment que la production d'entropie est maximale, Cahn [26] pense qu'une vitesse de décroissance de l'énergie libre de Gibbs est maximale et Bohm [27] pense que la condition nécessaire pour le développement de la précipitation discontinue est définie par :

$$D_V / D_B \lambda / l \quad (03), \text{ où :}$$

D_V : coefficient de diffusion en volume,

D_B : coefficient de diffusion intergranulaire,

λ : épaisseur du joint de grains,

l : distance interlamellaire.

Dans son travail sur des alliages à base de cuivre [27], Bohm indique qu'une différence relative des diamètres atomiques solvant/soluté $(r_A - r_B)/r_A > 11\%$ était nécessaire pour que la précipitation discontinue puisse se produire. Cependant, cette réaction était observée dans plusieurs systèmes avec une petite différence des tailles atomiques (cas des alliages Cu-Co).

Fournelle et Clark [16] ont donné un critère d'initiation pour l'apparition d'une précipitation discontinue dans le cas où le mouvement du joint de grains non occupé (sans précipités) représente le premier stade de formation d'une cellule, il faut que cette condition soit vérifiée :

$$-\Delta G_C^e (1 - u^2) L / (\sigma_{\alpha/\alpha_0} \cdot V_m) > 2 \quad (04), \text{ où :}$$

ΔG_C^e : est l'énergie chimique de la réaction.

$2L$: la distance interlamellaire,

σ_{α/α_0} : l'énergie interfaciale spécifique,

u : paramètre lié à la composition en soluté des matrices α et α_0 .

V_m : volume molaire de la structure lamellaire.

I.4.3. Les différents types de précipitation discontinue :

I.4.3.a. Précipitation interfaciale :

Le produit lamellaire de la précipitation discontinue se forme derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grains incohérent (Fig. I.3a). Pour un revenu isotherme, la distance interlamellaire est approximativement constante, mais dans leurs travaux Gust et al [28] ont montré que dans certaines zones, la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution gaussienne. Dans ce type de réaction, le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grains de forte désorientation.

I.4.3.b. Précipitation sur les dislocations :

L'introduction des dislocations dans un alliage après trempe par un traitement mécanique avant le revenu, favorise la précipitation ainsi que le processus de germination et de croissance du précipité. Les dislocations introduites au cours d'un laminage contrôlé peuvent conduire à une précipitation abondante et très fine, favorable à l'amélioration de la résistance mécanique [29]. La figure I.3b représente schématiquement la réaction se produisant sur des dislocations.

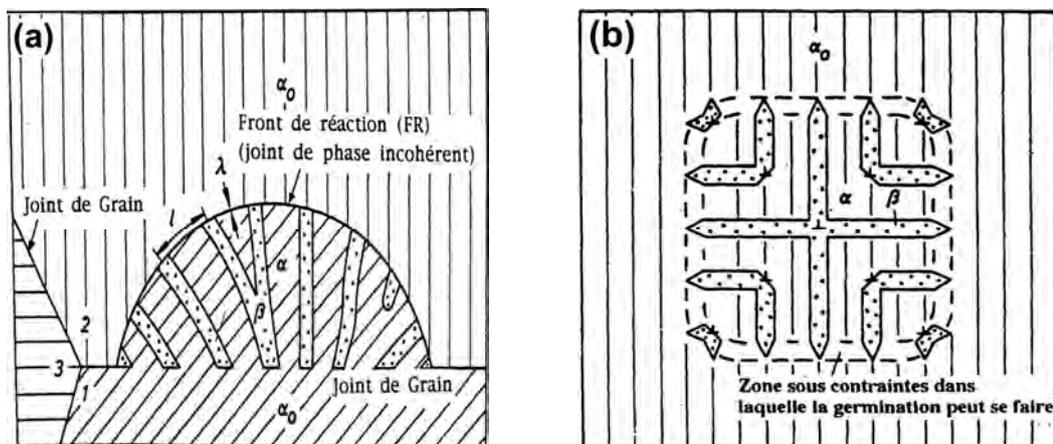


Fig. I.3. Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale (a) et sur des dislocations (b) [26].

I.4.3.c Précipitation aux joints d'interphases :

La précipitation discontinue aux joints d'interphases est semblable à celle qui se produisant aux joints de grains. Dans les alliages à base de cuivre seuls deux travaux ont été consacrés à l'étude de la précipitation discontinue à partir des joints d'interphases. Mana et al. [30] ont étudié

pour la première fois, la possibilité de provoquer une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases, comparable à celle se produisant aux joints de grains. Hamana et Boumerzoug [31] dans leur étude sur l'alliage Cu+15 %mass. In, ont montré qu'on peut obtenir la phase eutectoïde après fusion, si le traitement d'homogénéisation est insuffisant ; un recuit ultérieur à 400 °C peut conduire à une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases eutectoïde/matrice, comparable à celle observée aux joints de grains.

I.4.4. Mécanismes de germination et de croissance lors de la précipitation aux joints de grains :

Des questions importantes concernant les mécanismes de germination et de croissance des cellules précipitant aux joints de grains ainsi que le développement des lamelles pour former la structure lamellaire restent encore sans réponses convaincantes. Les deux questions essentielles restent posées:

- comment un joint de grains stationnaire atteint-il sa vitesse de migration initiale ?
- quelle est l'influence réciproque entre la migration du joint de grains où la précipitation commence et la croissance des lamelles dans la cellule ?

De façon générale, la germination d'un précipité dépend de plusieurs facteurs [32]:

- 1- L'énergie interfaciale qui est fonction de la similitude plus ou moins marquée des systèmes cristallographiques de la matrice et du précipité, ou de leurs différences,
- 2- Si le précipité a une structure cristalline différente de la matrice, il peut y avoir des différences de volume, de forme, etc., d'où les tensions à la fois dans la matrice et le précipité. Il faut alors tenir compte de l'énergie associée à ces tensions pour écrire l'équation d'équilibre qui donne la dimension critique des particules précipitées,
- 3- Les zones de défauts de la matrice peuvent constituer des emplacements privilégiés pour la formation de germes car elles nécessitent, pour les précipités, un degré de sursaturation moindre qu'une zone parfaite,
- 4- Les joints de grains constituent des zones privilégiées de précipitation.

I.4.4.a. Modèles de germination :

- **Modèle de Tu et Turnbull :**

Dans leur étude sur des bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Turnbull [33, 34] trouvèrent que la première étape de formation de la cellule de précipités est la germination d'une particule

δ sur un joint de grains (Fig. I.4) (correspondant à la particule β de la figure I.4b). La figure I.4c montre une plaque β après une croissance considérable ; son orientation peut être déterminée par le plan de contact du grain 2. Ils supposent que l'orientation choisie correspond à une énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciale de la plaque β sont différentes dans les deux grains ($\sigma_2 < \sigma_1$), ce qui donne une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaquette β ; pour réduire l'énergie d'interface, la plaquette β se retrouve alors dans le grain 2 (Fig. I.4c). Ainsi, le grain 1 est consommé par le grain 2 (Fig. I.4d). Au cours du mouvement du joint (Fig. I.4d) une seconde plaquette β parallèle à la première, peut se former de la même manière. Et ainsi de suite, vont apparaître successivement plusieurs plaquettes constituant une précipitation cellulaire (Fig. I.4e). Tu et Turnbull considèrent que le mouvement initial du joint de grains est provoqué par les précipités.

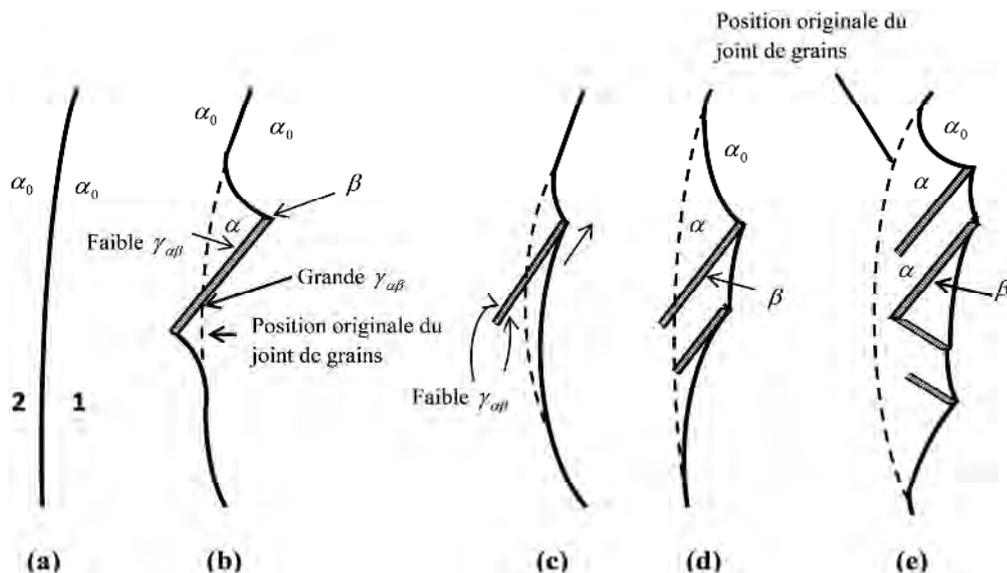


Fig. I.4. Stades successives de la précipitation d'une phase β par précipitation discontinue selon le modèle de Tu et Turnbull [33, 34].

- **Modèle de Fournelle et Clark :**

Fournelle et Clark [16] ont considéré que la migration du joint de grains due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont la première étape de développement de la précipitation cellulaire. Les forces responsables du mouvement initial du joint de grains sont des forces capillaires qui sont identiques à celles qui activent durant la croissance des grains et la recristallisation. Dans son mouvement, perpendiculairement à lui même avec une mobilité V supposée constante, le joint de grain appauvrit la surface derrière lui, en absorbant les atomes de soluté qui arrivent à former un germe de la phase d'équilibre sur le joint même après un

déplacement de petite distance Δ , (Fig. I.5a-b). Ces germes, appelés « allotriomorphs », agissent comme centres de fixation et épinglent le joint (Fig. I.5c). Les atomes diffusent le long de ce joint pour arriver aux germes. Ces derniers croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint derrière lequel une structure lamellaire prend forme avec une distance interlamellaire constante.

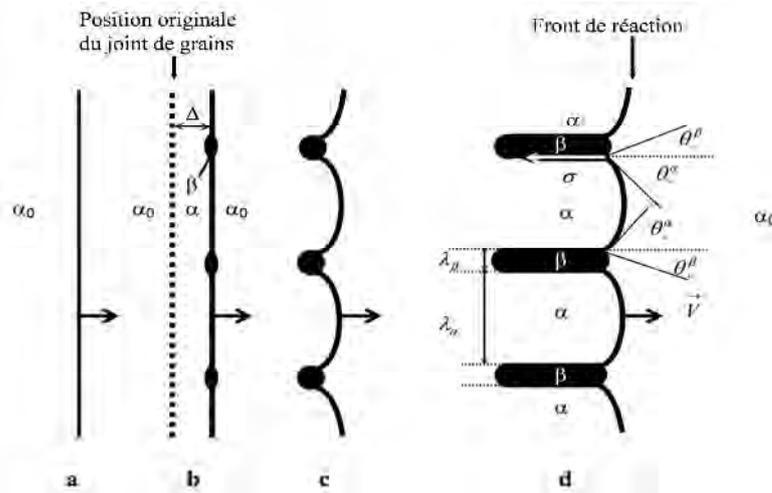


Fig. I.5. Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark accompagnée par les angles de contact des phases et les tensions de surface [16].

La figure I.5d montre l'allongement des allotriomorphs suivant la courbure du front de réaction. Les tensions de surfaces au point triple α_0 , α et β sont supposées être en équilibre et les angles de contact θ_+^α et θ_-^α entre l'interface α_0 / α et l'interface α / β sont égaux des deux côtés de la lamelle α (la même chose pour les deux autres angles de contact θ_+^β et θ_-^β).

La supposition que ce point triple est en équilibre est décrite par :

$$\gamma^\alpha \cos\theta^+ + \gamma^\beta \cos\theta^- = \sigma \quad (05)$$

$$\gamma^\alpha \cos\theta^+ = \gamma^\beta \cos\theta^- \quad (06),$$

où σ est l'énergie de l'interface α / β [35].

- **Modèle de Purdy et Lange :**

Dans ce modèle qui est très proche de celui de Fournelle et Clark, le mouvement initial du joint de grains est dû à une force chimique [36], contrairement aux forces capillaires indiquées par Fournelle et Clark, cette force est similaire à celle de la diffusion qui induit la migration du joint de grains comme celle de l'état de croissance.

Selon le mécanisme de germination qui prédomine, on a différentes vitesses de nucléation

avec les paramètres expérimentaux (taille de grains (d) et sursaturation initiale). Pour chaque modèle de germination on a :

- Tu et Turnbull : la vitesse d'initiation τ_{ITT} est proportionnel à d^2 ,
- Fournelle et Clark : la vitesse d'initiation τ_{IFC} est indépendant de d ,
- Purdy et Lange : la vitesse d'initiation τ_{IPL} est proportionnel à d .

I.4.4.b. Modèles de cinétique de croissance :

Il y a deux groupes de modèles qui peuvent être différenciés selon l'analyse de traitement de la diffusion dans le front de réaction, un groupe de modèles basés sur celui de Zener, ces modèles utilisent une estimation simple du flux de diffusion basée sur la profondeur moyenne de pénétration (Zener, Turnbull, Aaronson et Liu, Peterman et Harnbogen) ; et l'autre groupe est basé sur celle de Cahn, ces modèles sont distingués par un traitement détaillé des problèmes de diffusion dans le front de réaction (Cahn, Shapiro et Kirkaldy) [37].

- **Modèle de Zener :**

Zener [38] a proposé un modèle de croissance contrôlé par la diffusion en volume. La vitesse de croissance est exprimée par :

$$V = (x_0 - x_c) / x_0 \cdot 2D_v / l \quad (07), \text{ où :}$$

x_0 : la concentration initiale de la matrice sursaturée,

x_c : la concentration de la matrice appauvrie,

D_v : le coefficient de diffusion en volume,

l : la distance interlamellaire.

Ce modèle est proposé à partir d'une étude de formation de la perlite dans les alliages Fer-Carbone.

- **Modèle de Turnbull :**

La première cinétique de croissance est donnée par Turnbull [39, 40] qui suppose que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfaciale D_l le long du front de réaction.

La vitesse de croissance est donnée par :

$$V = (x_0 - x_m) / x_0 \cdot \lambda D_l / l^2 \quad (08), \text{ où :}$$

λ : l'épaisseur du front de réaction,

x_m : la concentration moyenne des lamelles appauvries α .

- **Modèle d'Aronson et Liu :**

Ce modèle [41] est aussi basé sur la théorie de Zener. Cependant, la dépendance entre les paramètres V , l et D_l est plus exacte que dans le cas du modèle de Turnbull et la vitesse de croissance s'écrit sous cette forme :

$$V = 4\lambda D_l / l^2 \quad (09).$$

- **Modèle de Peterman et Hornbogen :**

Peterman et Hornbogen [42] se basèrent dans le développement de leur modèle, pour la précipitation discontinue, sur la considération de l'équilibre dynamique des sauts atomique d'un côté du front de recristallisation (joint de grains) à l'autre. Ils trouvèrent à partir d'une simple estimation d'épaisseur de diffusion, du temps d'un saut et l'introduction du facteur de ségrégation (S) que la vitesse de migration du front de réaction est donnée par l'équation :

$$V = -8\Delta G / (RT\lambda^2) \cdot S\delta \tilde{D}_b \quad (10), \text{ où :}$$

ΔG : le changement de l'énergie libre de Gibbs de la réaction ($\Delta G < 0$),

δ : l'épaisseur du front de réaction,

\tilde{D}_b : le coefficient de diffusion chimique du joint de grains.

- **Modèle de Cahn :**

Un traitement détaillé de la cinétique de croissance de la précipitation discontinue était introduite par Cahn [42]. Son modèle est basé sur l'équilibrage des masses des atomes du soluté par diffusion le long du front de réaction, en supposant que ce dernier bouge avec une vitesse constante. Il trouve que cette vitesse est donnée par la relation :

$$V = C / \lambda_\alpha^2 \cdot S\delta \tilde{D}_b \quad (11),$$

où : λ_α : l'épaisseur des lamelles α formées ,

C : le paramètre de Cahn, qui est relié aux différentes compositions par l'expression :

$$(x_0 - x_1) / (x_0 - x_e) = 2 / \sqrt{C} \cdot \tanh(\sqrt{C}/2) \quad (12),$$

x_1 : la composition moyenne en soluté des lamelles α .

- **Modèle de Shapiro et Kirkaldy :**

Shapiro et Kirkaldy [43, 44] supposent que la réaction de précipitation discontinue des lamelles α/β est similaire à la transformation eutectoïde des deux points de vue morphologique et

cinétique. Ils proposent un modèle dans lequel la réaction de type interfacial est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale. Ils aboutissent à :

$$V = 48V_m (K - 1)/(q(0.5 - p)^2) \cdot \lambda D_l / l^3 \quad (13), \text{ où :}$$

V_m : le volume molaire de la structure lamellaire précipitée,

p et q : des paramètres thermodynamiques s'appliquant au cas d'eutectoïde symétrique et pouvant être utilisé dans le cas de la précipitation,

K : considéré comme une constante donnée par l'équation suivante :

$$K = -l\Delta G_c / (2\sigma V_m) \quad (14), \text{ où :}$$

σ : l'énergie interfaciale spécifique de l'interface α / β ,

ΔG_c : la variation de l'énergie libre de Gibbs.

I.4.5. La distance interlamellaire :

Les propriétés mécaniques des alliages contenant une structure lamellaire sont largement influencées par la distance interlamellaire, ainsi que par la cinétique de transformation. Plusieurs travaux empiriques sont consacrés à la détermination de la variation de la distance interlamellaire suivant les traitements thermiques appliqués.

En première approximation, à partir des études sur la précipitation de la cémentite dans les alliages Fe-C, la distance interlamellaire est proportionnelle à $1/(T_E - T)$, T_E étant la température de l'équilibre de transition. Quel que soit le cheminement des atomes de carbone, les conditions de la diffusion ne changent plus une fois que l'espacement reste constant. C'est à dire que les distances rapportés à l'espacement, sur lesquelles la diffusion doit se produire et les paramètres de composition ne changent plus. La vitesse de croissance est donc constante à une température donnée ; ce fait est confirmé par l'expérience qui montre que la vitesse de croissance et l'espacement interlamellaire ne sont pas indépendants, Zener trouva en 1950 la relation entre ces deux grandeurs en écrivant que l'énergie libérée par la transformation est consommée pour créer l'interface entre les deux couches de ferrite et de cémentite. Quand l'espacement d est petit, l'énergie de surface consomme une large part du changement d'énergie libre et il en reste peu pour produire une force motrice ; d'autre part, quand d est grande, la distance sur laquelle la diffusion des atomes du carbone doit s'effectuer est très importante et cela entraîne une faible vitesse de croissance, il trouva la relation :

$$d = 4\gamma T_E / (\Delta H(T_E - T)) \quad (15), \text{ où :}$$

γ : l'énergie interfaciale par unité de surface,

T_E : température d'équilibre de transition,

ΔH : la chaleur latente de la transformation par unité de volume de perlite,

T : température de vieillissement.

Le graphe $\log d$, $\log(T_E - T)$ est linéaire de pente -1. Les valeurs expérimentales sont souvent en accord avec les prévisions. Bien que l'accord soit satisfaisant, des considérations plus détaillées font penser que la condition de Zener sur d est très simplifiée [7].

I.5. Thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue :

La diminution de l'énergie libre de Gibbs est le stimulant thermodynamique de la précipitation discontinue à partir des solutions solides sursaturées hors d'équilibre. Dans une étude de la précipitation discontinue dans l'alliage Zn-2% at. Cu à 200°C [45] la précipitation de la phase ε est sous forme de nodules sur les joints de grains de la matrice η et la phase η (2% at. Cu) se décompose en une structure lamellaire composée des deux phases d'équilibre ε et η (~0.5% at. Cu). L'étude de cette réaction sur plusieurs solutions solides montre que les produits de la réaction ne nécessitent pas, et souvent n'ont pas, les compositions d'équilibre prédites par le diagramme, comme on le voit sur la figure I.6:

C_0 représente la composition initiale de la matrice hors d'équilibre η ; la variation de l'énergie libre ΔG est due à la décomposition de la matrice sursaturée en donnant l'agrégat $\eta+\varepsilon$, les phases résultantes n'ont pas les compositions d'équilibre C_e^η et C_e^ε mais les compositions $C_{1/2}^\eta$ et $C_{1/2}^\varepsilon$; la réaction ne peut réduire l'énergie libre disponible que de 50%. Donc, le processus de la précipitation discontinue conduit à la diminution de l'énergie libre du système vers sa valeur d'équilibre en partie seulement.

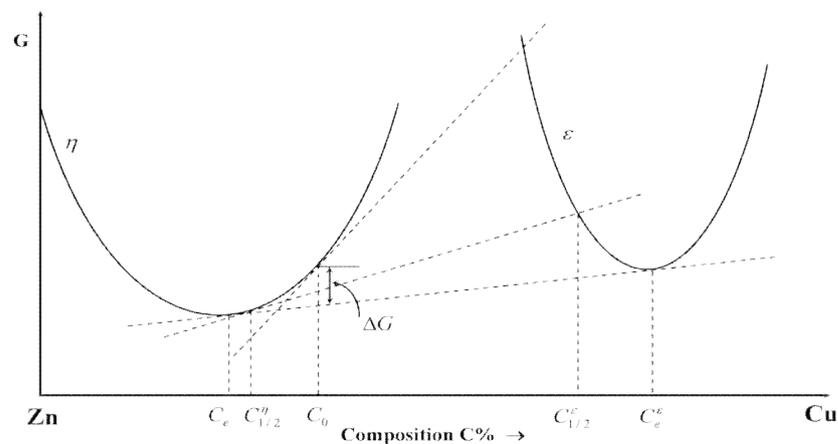


Fig. I.6. Variation de l'énergie libre en fonction de la composition qui montre ΔG disponible pour la décomposition d'une solution solide de concentration initiale C_0 . [45].

I.5.1. Calcul de la variation de l'énergie libre de Gibbs :

Pendant la réaction de précipitation discontinue, le changement de l'énergie libre de Gibbs consiste en deux contributions [42]: la partie chimique ($\Delta G_c \langle 0$) et la contribution interfaciale ($\Delta G_\sigma \rangle 0$), c'est à dire:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\sigma = (\Delta G_c^e \cdot p) + \Delta G_\sigma \quad (16)$$

ΔG_c^e : est le changement de l'énergie libre de Gibbs, si l'équilibre est atteint à la fin de la réaction.

Le facteur p est donné par Cahn sous la forme suivante :

$$p = 1 - U^2 = 1 - [(x_1 - x_e)/(x_0 - x_e)]^2 \quad (17), \text{ où :}$$

x_0 : la concentration initiale de la solution solide sursaturée α_0 ,

x_1 : la concentration moyenne de lamelle α formée,

x_e : la concentration d'équilibre de lamelle α .

L'expression de ΔG_c^e peut être la dérivée de l'énergie libre molaire de Gibbs de la solution solide binaire (A-B) :

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + x_A \overline{\Delta G}_A + x_B \overline{\Delta G}_B \quad (18)$$

G_A^0 et G_B^0 : les énergies libres de Gibbs des composants purs A et B respectivement,

$\overline{\Delta G}_A$ et $\overline{\Delta G}_B$: les énergies libres partielles du mélange,

x_A et x_B : les fractions molaires dans le système A-B,

vu que les énergies libres partielles sont liées aux activités thermodynamiques par l'expression :

$$\overline{\Delta G}_A = RT \ln a_A \quad \text{et} \quad \overline{\Delta G}_B = RT \ln a_B$$

où : a_A et a_B : les activités thermodynamiques des composants dans la solution solide, l'équation précédente devient :

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (19)$$

L'application de cette dernière équation aux deux états, l'état original (solution solide homogène α_0) et l'état final (lamelle α appauvrie + précipité β) (la quantité de chacune des deux phases étant calculée par la règle du bras de levier), permet d'obtenir cette équation:

$$\Delta G_c^e = -RT(x_B^0 \ln(a_B^0 / a_B^e) + x_A^0 \ln(a_A^0 / a_A^e)) \quad (20), \text{ où :}$$

x_A^0 et x_B^0 : les fractions molaires des composants dans la solution solide sursaturée (α_0), a_A^0 (a_B^0) et a_A^e (a_B^e) : les activités dans la phase α_0 et la phase d'équilibre α respectivement.

Les activités de la phase β n'apparaissent pas dans cette équation, car à l'équilibre les activités de la phase β sont égales à celles de la phase α . D'après les lois de Raoult l'équation précédente sera :

$$\Delta G_C^e = -RT(x_B^0 \ln(x_B^0/x_B^e) + x_A^0 \ln(x_A^0/x_A^e)) \quad (21)$$

avec x_A^e et x_B^e : les fractions molaires des composants A et B respectivement dans la phase X à l'équilibre.

D'autre part, x_B^0 et x_A^0 peuvent s'écrire pour un alliage A-B de composition x_0 en B de cette manière :

$$x_B^0 = x_0 \text{ et } x_A^0 = 1 - x_0, \text{ d'où} \\ \Delta G_C^e = -RT(x_0 \ln(x_0/x_e) + (1 - x_0) \ln[(1 - x_0)/(1 - x_e)]) \quad (22),$$

où $x_e = x_B^e$ et $1 - x_e = x_A^e$.

La contribution interfaciale est exprimée par la formule suivante :

$$\Delta G_\sigma = \text{aire} x \sigma \quad (23)$$

où σ est l'énergie libre par unité d'aire de l'interface α/β .

Une considération géométrique simple donne l'aire totale de l'interface α/β (Fig. I.7):

$$2 \cdot (a/\lambda) \cdot a^2 = 2a^3/\lambda = 2V_m/\lambda \quad (24)$$

Si on considère une mole d'alliage (V_m volume molaire), la contribution interfaciale molaire est:

$$\Delta G_\sigma = 2\sigma V_m/\lambda \quad (25)$$

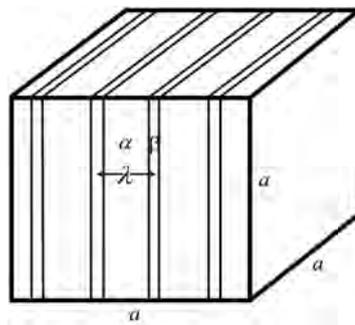


Fig. I.7. Représentation d'une microstructure lamellaire biphasée ($\alpha + \beta$) sous forme d'un cube de côté a [42].

Enfin, la variation totale de l'énergie libre de Gibbs devient :

$$\Delta G = -RT(x_0 \ln(x_0/x_e) + (1-x_0) \ln((1-x_0)/(1-x_e))) \cdot \left[1 - ((x_1 - x_e)/(x_0 - x_e))^2 \right] + 2\sigma V_m / \lambda \quad (26)$$

I.5.2. La force motrice de la précipitation discontinue :

D'après Bohm [46], la force motrice de la réaction peut être représentée par l'expression suivante:

$$P = P_C - P_l - P_b \quad (27), \text{ où :}$$

P_C : force motrice d'origine chimique,

P_l : force motrice due à l'énergie dépensée pour la formation de l'interface cellule/matrice,

P_b : force motrice due à l'énergie dépensée sur la flexion du joint de grains.

Cependant, Williams et Butler [47] ont proposé deux facteurs de forces motrices pour la réaction de précipitation discontinue : la germination (l'initiation) et la croissance. La force motrice d'initiation peut être représentée par l'expression suivante:

$$\Delta G_i = \Delta G_{ppt}^n + \Delta G_{def}^m + \Delta G_{GB} + \Delta G_\varepsilon \quad (28), \text{ où :}$$

ΔG_{ppt}^n : la force avec laquelle les précipités provoquent la migration du joint de grains,

ΔG_{def}^m : due à une déformation antérieure,

ΔG_{GB} : représente la barrière d'énergie pour que les précipités croissent,

ΔG_ε : la force qui permet la déflexion du joint de grain et est due à la relaxation des contraintes.

La force motrice de croissance peut être représentée par :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_C + \Delta G_{def}^m + \Delta G\gamma + \Delta G_\varepsilon \quad (29), \text{ où :}$$

ΔG_C : la force motrice fondamentale traduisant le changement de composition à travers le front de réaction et qui représente la différence d'énergie libre chimique,

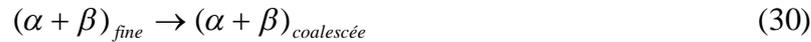
ΔG_{def}^m : représente la pré déformation,

$\Delta G\gamma$: le terme d'énergie de surface,

ΔG_ε : énergie de déformation locale due à la différence des dimensions atomiques entre soluté et solvant.

I.5.3. La coalescence des précipités cellulaires :

La réaction de coalescence transforme une microstructure fine de deux phases résultant d'une réaction primaire (réaction de précipitation, décomposition eutectoïde (D.E) ou solidification eutectique (S.E)) en une structure grossière des deux mêmes phases :



Cette réaction de coalescence peut être continue ou discontinue. La coalescence continue est fréquemment dite coalescence, elle conduit à la sphéroïdisation d'une phase dans une autre, accompagnée par le grossissement de la taille et la diminution de la densité des particules de phases dispersées. Le terme coalescence discontinue (C.D) a été utilisé dans deux voies différentes : pour décrire d'un part, la coalescence discontinue des structures lamellaires comme l'eutectoïde, l'eutectique, et les précipités discontinues et la coalescence des structures non lamellaires comme celles formées par précipitation générale d'autre part [48].

I.5.3.a. Coalescence discontinue :

La coalescence discontinue de deux phases lamellaires résultant d'une décomposition eutectoïde était clairement illustrée par Fillnow et al [49] dans l'eutectoïde de l'alliage Cu-Be. Cette réaction a été observée dans des structures lamellaires résultant de la D.E, S.E et P.D dans plus de 20 systèmes binaires: Cu-Ag [50], Cu-Be [51], Cu-In et Cu-Sb [52]. Morphologiquement, cette réaction est caractérisée par la migration d'un front de réaction étroit au niveau duquel il y a un changement discontinu dans l'espacement interlamellaire et l'orientation de la matrice (Fig. I.8). Ceci est similaire à la précipitation discontinue. Comme exemple du développement de la C.D, la figure I.9 montre schématiquement la décomposition d'une solution solide sursaturée α_0 par précipitation discontinue en une solution solide appauvrie α et une phase précipitée β suivie par la C.D de ce précipité. La figure I.9a montre le début de la décomposition de α_0 par P.D, suivie par la migration (développement) de ses cellules jusqu'à leur intersection A (Fig. I.9b). La C.D peut se déclencher à cette intersection et éventuellement progresser vers la morphologie de la figure I.9c.

Suite à l'initiation de la C.D, la structure lamellaire peut (ou ne peut pas) se décomposer complètement, selon les forces motrices thermodynamiques, le reste pouvant s'appauvrir par coalescence continue (sphéroïdisation) ou par d'autres effets de diffusion en volume.

Dans les études de la coalescence discontinue, il a été trouvé que la vitesse de migration du front de réaction (V_2) est plus faible que celle de la première réaction qui la précède (V_1)

($V_2 = 10^{-1}$ à $10^{-2} V_1$). Cependant, son espace interlamellaire (λ_2) est plus large que celui de la première réaction (λ_1) ($\lambda_2 = 3$ à $8 \lambda_1$); de plus la composition moyenne de lamelles α (x_2), après la coalescence est plus proche des valeurs d'équilibre (x_e): $x_1 > x_2 \geq x_e$, x_1 : composition des lamelles de la première réaction. En l'absence des réactions compétitives, la vitesse de croissance (V_2) et l'espacement (λ_2) des cellules coalescées deviennent constants durant un recuit isotherme (Fig. I.8b) [42, 48].

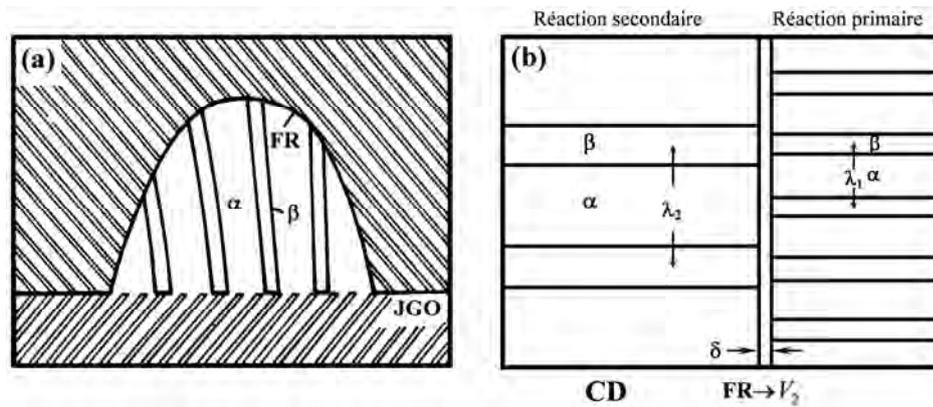


Fig. I.8. Diagramme schématisant la réaction de coalescence discontinue :

- (a) coalescence discontinue des cellules,
 - (b) front de réaction (FR)
- JGO: joint de grains original [42].

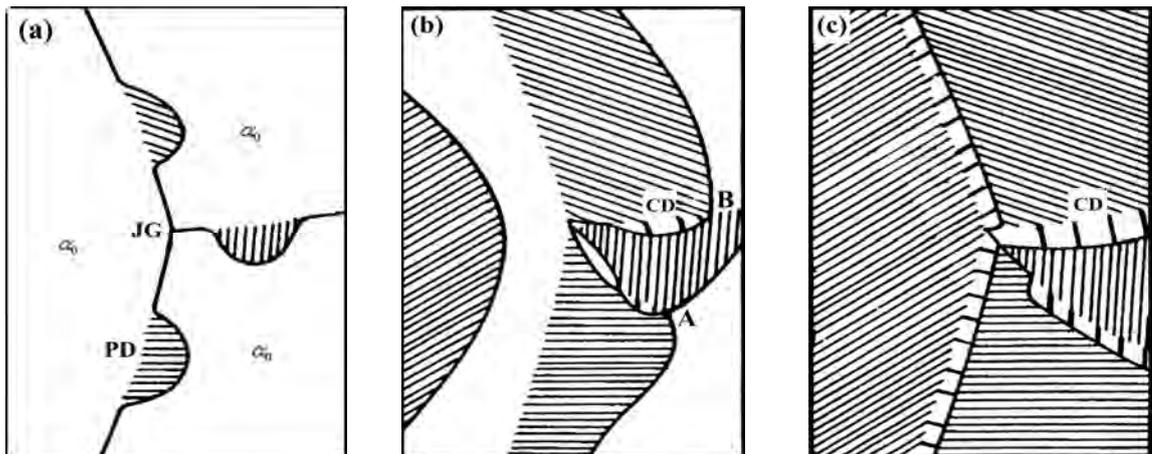


Fig. I.9. Développement schématisé de la coalescence discontinue (CD) des lamelles résultant de la précipitation discontinue (PD). Les séquences (a), (b) et (c) montrent le développement avec l'augmentation du temps de recuit [48].

I.5.3.b. Travaux sur la coalescence discontinue :

La cinétique de la coalescence discontinue des précipités cellulaires a été étudiée dans beaucoup d'alliages. Il a été montré que la théorie de Peterman et Harnbogen pour la coalescence discontinue développée par Fournelle [53] décrit bien la cinétique de cette réaction ; elle est basée sur la supposition que la force motrice de la croissance des cellules de cette réaction devient essentiellement de l'énergie libre chimique restant après la première réaction. Ce qui est en contradiction avec la théorie de Livingston et Cahn [54] qui suppose que cette force motrice est la différence d'énergie interfaciale entre les cellules primaires et secondaires. Mais Fournelle [53], dans son étude sur un alliage Fe-30% Ni-6% Ti vieilli entre 400 et 900°C, montre que la cinétique de croissance des précipités est dû à l'énergie libre volumique disponible restant après la première réaction. Il trouve que la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion aux joints de grains. Dans une autre étude sur le même alliage, Fournelle [55] remarqua qu'à toutes les températures, le vieillissement produit une décomposition de l'austénite appauvrie et de Ni_3Ti . Cette réaction est suivie par une seconde réaction de grossissement cellulaire qui décompose les premières lamelles en une structure lamellaire grossière des deux mêmes phases. Ainsi, l'espacement des lamelles et les vitesses de croissance de la réaction secondaire des cellules étaient respectivement plus grand et plus petites que dans le cas de la première réaction. Les secondes cellules contiennent également toujours plus de Ni_3Ti que les premières. Après cette étude métallographique, Fournelle proposa des modèles de formation des cellules secondaires (Fig. I.10).

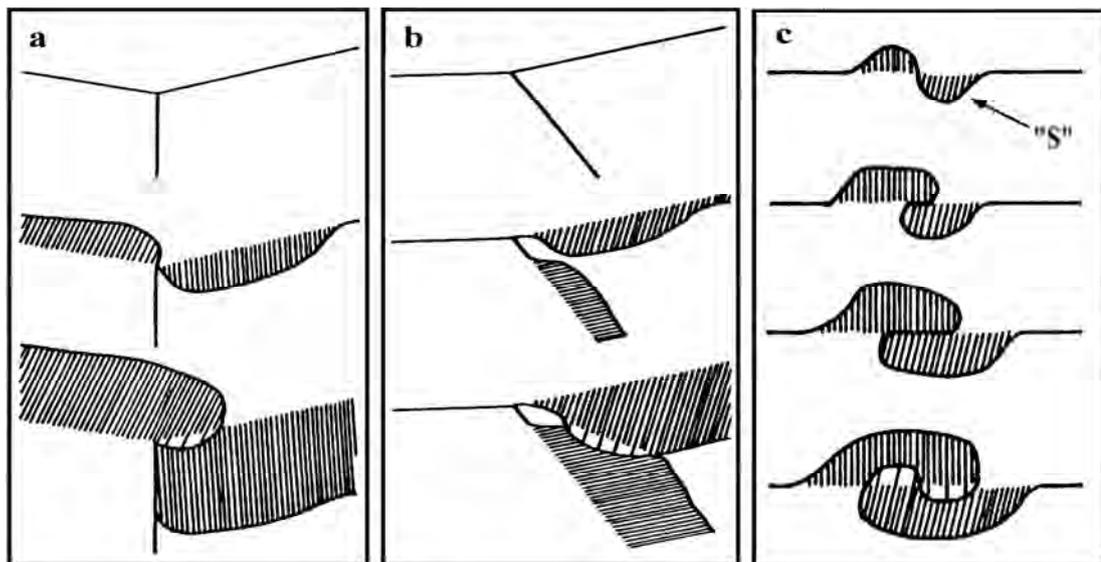


Fig. I.10. Modèles de mécanisme de coalescence proposé par Fournelle [55] : formation de secondes cellules aux joints de grains de l'austénite primaire, par le premier mécanisme (a), le deuxième mécanisme (b) et le troisième mécanisme (c).

Dans leur travail sur un alliage Al-20% at. Zn, Suresh et Gupta [56] ont constaté que la cinétique de la coalescence discontinue est influencée par la grande sursaturation à basses températures et la transformation devient plus importante. Dans le cas d'absence de la précipitation générale dans la matrice primaire, la valeur d'énergie libre chimique des deux réactions croît de façon continue avec l'augmentation de la température. La germination des cellules de la deuxième réaction a lieu sur les joints de grains et les intersections des cellules de la réaction primaire.

I.5.3.c. Cinétique de la décomposition discontinue :

Généralement, la cinétique de transformation discontinue des phases dans les alliages, est reliée à la diffusivité du joint $S\delta D_b$ et l'espace interlamellaire λ dont la vitesse de croissance est donnée par l'équation suivante :

$$V_i = -8\Delta G_i \cdot S\delta D_b / (RT\lambda_i^2) \quad (31),$$

i : indique la réaction (primaire ou secondaire)

Les forces ΔG_i sont déterminées à partir des données thermodynamiques des compositions des diagrammes.

Yang et al [57] ont étudié pour des températures comprises entre 50 et 250°C, la morphologie et la cinétique de la précipitation discontinue (P.D) et du grossissement discontinu (G.D) dans deux alliages Al-Zn en solution (contenant respectivement 39,3 et 59,5% en atomes de Zn) ; au cours d'un vieillissement ultérieur, une réaction de grossissement plus lente transforme la structure lamellaire de P.D en une structure lamellaire moins fine. Cependant, la composition de la phase α de la structure de G.D est plus proche de la composition du solvus de l'équilibre que celle de la phase α de la structure de P.D. Après un nouveau vieillissement, une seconde réaction de G.D (beaucoup plus lente) décompose les lamelles produites au cours de la première réaction de G.D dans l'alliage 59,5%at. de Zinc en une structure lamellaire encore plus grossière. L'analyse des cinétiques des deux réactions de P.D et de G.D montre qu'elles sont contrôlées par la diffusion intergranulaire dans l'interface de réaction mobile. Les vitesses de migration du front de réaction, pour la P.D et le G.D, augmentent de façon remarquable lorsque la concentration en Zinc augmente. Cette augmentation semble être associée en partie à un accroissement de la diffusivité intergranulaire lorsque la concentration en Zinc augmente.

Gupta, dans son étude sur un alliage Cu-02%at. Cd [58], a trouvé que la vitesse de la précipitation discontinue dans cet alliage est, à toute température de recuit, inférieure à celle

mesurée pour l'alliage Cu-2,7% at. Cd par Russew et Gust [59] ; ceci peut être lié au fait que le joint de grains migre sous une forte force motrice due à la grande sursaturation. L'importante diminution de la sursaturation garde seulement une petite force motrice disponible pour la réaction secondaire, ce qui mène à une faible vitesse de croissance des cellules de cette dernière. Le rapport des deux espaces interlamellaire est presque constant pour toutes les températures du recuit.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire la cinétique de la précipitation cellulaire dans les alliages et la croissance des cellules primaires dans la totalité de l'intervalle de température. La cinétique de croissance des cellules primaires est reliée à la diffusivité $S\delta D_b$, comme suit :

$$V_1 = -8SD_b\delta / (RT\lambda_1^2) \cdot \Delta G_1 \quad (32),$$

Où : ΔG_1 est la force motrice utilisée dans la réaction cellulaire primaire et est donnée par:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^C + \Delta G_1^\gamma (= 2\gamma V_m / \lambda_1) \quad (33), \text{ où:}$$

- ΔG_1^C est l'énergie libre chimique disponible pour la croissance des cellules primaires,

- ΔG_1^γ est l'énergie interfaciale associée à l'interface α / β .

L'énergie libre chimique peut être calculée à partir du modèle des solutions diluées selon l'équation :

$$\Delta G_1^C = RT ({}^l X_B^\alpha \ln({}^p X_B^\alpha / {}^l X_B^\alpha) + {}^i X_A^\alpha \ln({}^p X_A^\alpha / {}^l X_A^\alpha)) \quad (34)$$

et la vitesse de croissance est donnée par :

$$V_1 = 48D_b\delta V_m / [q(0.5 - {}^e X_B^\alpha)\lambda_1^3] \cdot (\lambda / \lambda_c - 1) \quad (35),$$

où $\lambda_c = 2\gamma V_m / \Delta G_0$ et $q = RT / (2 \cdot {}^e X_B^\alpha (1 - {}^e X_B^\alpha))$

${}^e X_B^\alpha$: la concentration de la matrice α d'équilibre en deuxième élément.

La théorie de la cinétique de croissance des cellules secondaires est basée sur la théorie de croissance des cellules primaires, selon laquelle la vitesse de croissance des cellules secondaires est donnée par :

$$V_2 = -8 \cdot SD_b\delta / (RT\lambda_2^2) \cdot \Delta G_2 \quad (36),$$

où ΔG_2 l'énergie libre utilisée dans la réaction cellulaire secondaire est donnée par :

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^C + \Delta G_2^\gamma - \Delta G_1^\gamma \quad (37)$$

Le terme ΔG_2^C est l'énergie libre chimique disponible pour la réaction cellulaire secondaire, de laquelle une partie est utilisée sous forme d'énergie libre interfaciale de l'interface α/β . Cependant, l'énergie libre réversible de l'interface α/β des cellules primaires est libérée et devient une partie de la force motrice de la croissance des cellules secondaires. Dans la dérivation de l'équation (36), il a été supposé que la réaction de coalescence discontinue suit aussi la cinétique de croissance des cellules primaires, et elle est assez lente pour utiliser toute l'énergie libre chimique restant après la croissance des cellules primaires [58].

Gupta [60] a étudié la morphologie des cellules précipitées et leur coalescence discontinue dans l'alliage Ni-8,5% at. Sn pour des températures variant de 497 à 722°C. La coalescence des cellules précipitées a été observée dans un processus de deux stades : dans le premier, les cellules secondaires, résultant de la décomposition des cellules primaires, ont un large espacement interlamellaire et dans le deuxième, les cellules tertiaires, résultant de la décomposition des cellules primaires et/ou secondaires, ont un espacement interlamellaire plus large. La force motrice disponible pour cette dernière réaction est très petite, donc elle est très difficile à calculer et ainsi elle n'est pas connue pour tous les systèmes subissant la précipitation discontinue.

Gupta et al [61] ont étudié entre 437 et 752°C la morphologie et les cinétiques de croissance des précipités cellulaires dans l'alliage Ni-8% at. In. Ils ont observé que la structure lamellaire fine des cellules primaires se décompose en une structure lamellaire grossière en deux étapes. Dans la première, les cellules primaires se décomposent en cellules secondaires à grand espacement interlamellaire. Dans la deuxième étape, par prolongement du temps de recuit, on observe l'apparition des cellules tertiaires de plus grand espacement interlamellaire par la décomposition des cellules secondaires ou la décomposition directe des cellules primaires. Les vitesses de croissance des cellules des trois réactions augmentent avec la température jusqu'à leurs pics vers 718°C. Celle de la première réaction est inférieure à celle de la deuxième de deux ordres à toutes températures, mais celle de la troisième réaction ne garde pas la même différence pour toutes les températures. Les vitesses des deux premières réactions sont supérieures à celles trouvées par Chang et al [62] sur l'alliage Ni-7,5% at. In ; cette différence ne peut être expliquée que par l'effet de la sursaturation. A partir des valeurs des coefficients de diffusion, on conclut que la croissance des cellules primaires, secondaires et tertiaires se produit par diffusion de l'indium le long des joints de grains en cours de migration.

I.5.3.d Coalescence continue :

Cependant, la coalescence continue (ou la sphéroïdisation) et l'appauvrissement des phases en soluté agissent sur le taux de croissance des secondes cellules ou la coalescence discontinue. Dans quelques études la coalescence continue est observée seulement aux plus hautes températures du domaine de la P.D, avant que la C.D soit achevée, où elle arrête éventuellement la C.D. A basses températures du domaine de la P.D, seule la C.D est observée [54].

I.6. Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages :

La précipitation discontinue a en général des effets néfastes sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages binaires ; c'est pour cette raison que plusieurs travaux ont été consacrés soit à l'étude du mécanisme de la précipitation pour mieux la comprendre, soit à l'étude de l'influence des traitements thermomécaniques et à l'addition d'un troisième élément dans le but de la contrôler ou de la supprimer.

Le durcissement d'un alliage dépend essentiellement de la dimension et de la répartition des précipités. Ainsi, la cohérence entre la phase mère et les précipités est responsable du durcissement d'un nombre important d'alliages [63]. Cependant, Williams [64] a montré que dans les super - alliages à base de Nickel, la dureté diminue avec l'augmentation de la quantité des lamelles précipitées. Dans les mêmes alliages Kotval et al [65] trouvèrent que la formation des cellules discontinues contenant des lamelles $Cr_{23}C_6$ diminue la ductilité à haute température. En effet, à cette même température la précipitation discontinue facilite la fissuration au niveau du joint de grains, qui est suivie de la rupture du matériau.

Dans les alliages à base de cuivre le durcissement obtenu par décomposition spinodale, par germination homogène et cohérente des précipités, est altéré lors de l'apparition de la précipitation discontinue dans les alliages Cu-Be [66, 67] et Cu-Ti [68, 69].

Dans les alliages Al-Ag [70] la précipitation discontinue diminue la supraconductivité par augmentation des régions d'énergie de surface positive qui empêchent la formation des zones supraconductrices fines. Dans les super-alliages qui ont une bonne résistance à la corrosion, cette caractéristique chute par formation des lamelles $Cr_{23}C_6$, ce qui entraîne une attaque intergranulaire très rapide, suivie d'une rupture du matériau [71]. Le même phénomène sous forme de corrosion sous tension est observé dans l'alliage Ti-8Mo-8V-3Al dont est responsable de la formation de la particule α au niveau du joint de grains.

Chapitre II

Effets de la déformation plastique et de la troisième addition sur la cinétique des alliages binaires

CHAPITRE II

Effets de la déformation plastique et de la troisième addition sur la cinétique des alliages binaires

II. 1. Introduction :

Lorsqu'un métal est déformé plastiquement, par un changement de ses dimensions à froid, ses propriétés physiques et mécaniques sont modifiées. Cette déformation plastique produit une augmentation de la densité ρ des dislocations; en effet, dans la plupart des métaux ρ augmente de 10^{10} - 10^{12} ligne·m⁻² vers 10^{12} - 10^{13} après seulement une déformation de quelques pourcents, et jusqu'à 10^{15} - 10^{16} lignes·m⁻² après une grande déformation [72]. Une telle densité de dislocations donne une augmentation considérable de l'énergie de contraintes stockée dans le réseau cristallin et le matériau se retrouve, alors, dans un état thermodynamiquement instable.

Lors d'un recuit, il a tendance à retourner dans un état plus stable après lequel les propriétés et la structure que le métal possédait avant la déformation seront restaurées. En général, le retour vers l'état d'équilibre ne se fait pas spontanément, mais seulement à une température élevée où les processus thermiquement activés peuvent avoir lieu. Comme tous les processus hors d'équilibre, la vitesse du retour vers l'équilibre obéit à une loi d'Arrhenius de la forme:

$$V = A \exp (- Q/kT) \quad (38)$$

où Q est l'énergie d'activation et dépend de la concentration des impuretés, du taux de déformation, etc. Le retour vers l'état d'équilibre des matériaux déformés se fait par la combinaison de trois processus essentiels: la restauration, la recristallisation et la croissance de grains. Ces trois stades peuvent être étudiés par plusieurs méthodes expérimentales, essentiellement, la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, les mesures de microdureté, la densité, la résistivité électrique et les analyses calorimétriques.

II.2. Restauration et recristallisation :

Le terme restauration se limite aux changements dans un matériau déformé qui se produisent avant la recristallisation, et qui reconstituent partiellement ces propriétés à leurs valeurs avant la déformation. Il est bien connu que la restauration est principalement due aux changements de la distribution et de la densité des défauts, avec les changements des propriétés physiques et mécaniques qui en résultent et qui ont lieu dans les matériaux déformés avant la

recristallisation. Donc, elle peut se produire dans tout cristal contenant une concentration élevée de défauts réticulaire (points ou linéaires). Nous devrions noter que la restauration et la recristallisation sont des processus concurrents car tous les deux sont motivés par l'énergie stockée de l'état déformé. Une fois la recristallisation produite et la sous-structure de déformation consommée, aucune restauration ne peut se produire. L'ampleur de la restauration dépendra donc de la facilité avec laquelle la recristallisation se produit. Réciproquement, parce que la restauration abaisse la force motrice de la recristallisation, une quantité significative de restauration antérieure peut alternativement influencer la nature et la cinétique de la recristallisation.

II.2.1. Restauration :

La restauration est l'ensemble des processus qui peuvent se produire dans un matériau déformé. Elle concerne, essentiellement, le réarrangement des dislocations afin de réduire l'énergie du réseau et ne fait pas introduire la migration de joints de grains à grands angles. Ce processus de réarrangement des dislocations nécessite une activation thermique et fait appel à plusieurs mécanismes, en particulier, le glissement et la montée des dislocations et la diffusion des lacunes [73]. Donc la restauration des dislocations n'est pas un changement microstructural simple mais des stades de progression (Fig. II.1) [74].

Le développement de l'un de ces derniers pendant le recuit d'un échantillon particulier dépendra d'un certain nombre de paramètres, y compris le matériau, la pureté, la contrainte, la température de déformation et la température de recuit.

Dans beaucoup de cas certaines de ces étapes seront produites pendant la déformation en tant que restauration dynamique permettant un arrangement partiel des dislocations sous forme de sous joints de grains qui forment des cellules. Bien que les étapes de restauration tendent à se produire dans l'ordre montré, il peut y avoir un chevauchement significatif entre elles.

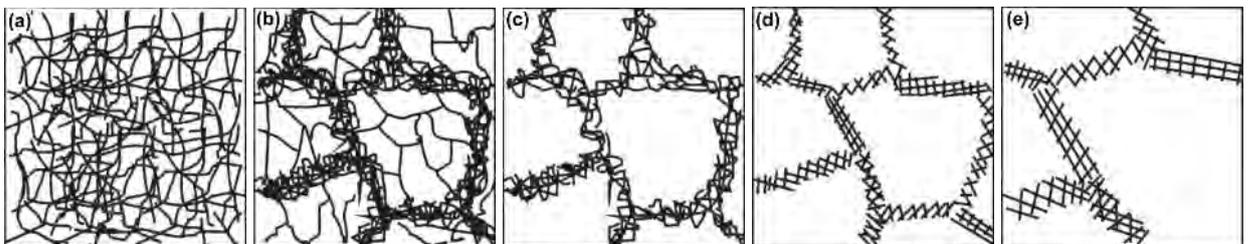


Fig. II.1. Différents stades de restauration d'un matériau déformé plastiquement : états déformé (dislocations) (a), formation de cellules (b), annihilation des dislocations (c), formation des sous-grains de polygonisation (d) et croissances des sous-grains (e) [74].

Le réarrangement des dislocations sous forme de parois de cellules est l'un des mécanismes les plus importants de la restauration. Au cours de ce processus, originellement dit polygonisation, des dislocations de même signe s'alignent en formant des parois qui représentent des sous joints de grains de faibles angles de désorientation (Fig. II.2) Durant la déformation une région du réseau cristallin est courbée (Fig. II.2a), et la courbure observée peut être attribuée à la formation d'un excès de dislocations coins parallèlement à l'axe de la courbure. Durant le chauffage, ces dislocations forment des sous joints de grains par un processus d'annihilation (Fig. II.2b) et de réarrangement. En effet, c'est l'excès de dislocations de même signe, qui restent après le processus d'annihilation, et s'alignent sous forme de parois de dislocations (Fig. II.2c). Le processus de polygonisation peut être observé en utilisant la méthode de Laue de la diffraction des rayons X: les raies radiales continues caractérisant le spectre de diffraction d'un monocristal déformé se découpent en plusieurs points, chaque point est dû à la diffraction d'un sous grain, alors que les distances entre ces points représentent les désorientations angulaires à travers les sous joints de grains délimitant les sous grains [72].

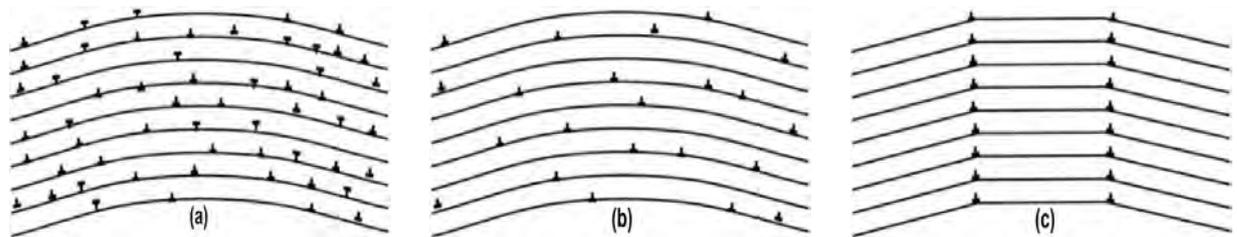


Fig. II.2. Restauration par polygonisation d'un cristal contenant des dislocations coins : état déformé (a), après annihilation des dislocations (b) et formation de parois de dislocations (c) [74].

Lors de la déformation plastique d'un métal, une grande fraction du travail extérieur appliqué est dissipée sous forme de chaleur et seulement une petite fraction est emmagasinée dans le matériau comme une énergie stockée qui sera progressivement libérée sous forme de chaleur au cours d'un recuit ultérieur. La mesure de cette chaleur libérée exige des calorimètres différentiels très sensibles, dans lesquels la chaleur émise par un échantillon déformé, dans un intervalle de température, est comparée avec celle d'un échantillon non déformé [73]. Les différents stades de libération de l'énergie stockée dans le cuivre ont été déterminés dans une série d'analyses.

La figure II.3 montre les résultats obtenus accompagnés par d'autres résultats concernant la variation de la microdureté et la résistivité électrique. Seulement, une très petite quantité (3 - 10 %) de l'énergie stockée est libérée durant le processus de la restauration. Durant ce stade, la plupart des lacunes générées par la déformation plastique sont annihilées. La plus grande fraction de l'énergie stockée et la grande diminution de la résistivité électrique et de la dureté sont associées à la recristallisation. Ce qui a attiré beaucoup d'attention est la question si l'énergie stockée de la déformation de cuivre peut être libérée par restauration ou si c'est seulement une partie de cette énergie qui peut être libérée par la recristallisation. En raison de la basse énergie de fautes d'empilement dans le cuivre, la formation de cellules de dislocations ne peut pas se produire. Les résultats des analyses effectuées montrent que dans les premiers stades de recuit progressif du cuivre déformé à température ambiante, l'énergie libérée est strictement proportionnelle à la fraction recristallisée.

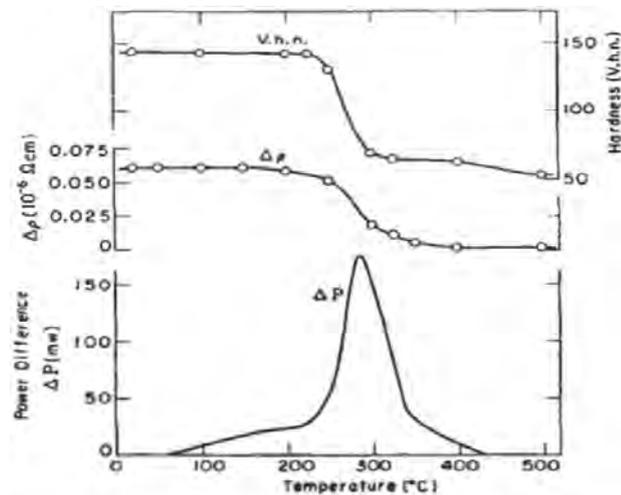


Fig. II.3 : Evolution de la dureté, de la résistivité et de la chaleur dégagée lors d'un chauffage uniforme d'un échantillon de cuivre déformé en tension [73].

En général, dans les métaux de faible énergie de fautes d'empilement où les processus de la montée et de réarrangement des dislocations sont difficiles, la dureté reste constante au cours de la restauration et sa diminution est due au processus de la recristallisation, car elle est fortement liée à la concentration et la distribution des dislocations [72, 73].

II.2.2. Recristallisation:

Les changements les plus importants des propriétés de la structure des matériaux déformés se produisent durant la recristallisation primaire. Elle est définie comme " les processus impliqués dans la formation et la migration de joints de grains de forte désorientation, sous

l'influence de la force motrice dérivée de l'énergie stockée de déformation". Ce stade est généralement suivi par la croissance des nouveaux grains formés: « recristallisation secondaire ».

II.2.2.a Recristallisation primaire :

La recristallisation primaire est caractérisée par le développement de nouveaux grains aux dépens d'une matrice qui est dans un état structural moins parfait, et aussi par la migration des joints de grains de grand angle. Au cours du recuit, des "germes" apparaissent ; ce sont de nouveaux cristaux d'orientations totalement différentes de celles des grains de la matrice déformée. La matrice écrouie est consommée par les germes qui croissent et, se faisant, affectent des formes plus ou moins régulières dues à des anisotropies de leur vitesse de croissance, jusqu'à ce qu'ils arrivent au contact les uns des autres ; à ce moment, le stade dit de recristallisation primaire est achevé et l'on entre dans le stade appelé "croissance des grains". L'énergie nécessaire à la recristallisation est fournie par les nombreux défauts réticulaires, surtout les dislocations que contient l'alliage restauré. La cinétique du phénomène peut être représentée par la formule :

$$X_v = 1 - \exp(-Bt^k) \quad (39).$$

où X_v est la proportion de l'alliage recristallisé, t le temps et B et k sont des constantes [73].

Cette formule a souvent été analysée comme une vitesse de germination et une vitesse de croissance, fonctions toutes deux du taux d'écrouissage préalable et surtout de la température, en supposant que la vitesse de la germination et la vitesse de croissance sont isotropes et ne changent pas au cours de la recristallisation. Plusieurs résultats expérimentaux ont montré que la vitesse de la germination est faible au début de la réaction, puis elle augmente, alors que d'autres résultats ont montré qu'elle est constante, ou bien que les germes sont formés avant le début de la recristallisation. Par contre on a trouvé plus d'accord pour la vitesse de croissance: la vitesse de croissance reste constante ou bien diminue lentement quand la croissance continue.

La relation entre la vitesse V d'un joint de grains et la force motrice P peut s'écrire sous la forme $V = M \cdot P^n$, où M est la mobilité du joint. On n'observe des valeurs de l'exposant $n=1$ que pour des joints propres. La ségrégation des atomes du soluté au joint a pour effet de donner à n des valeurs supérieures à l'unité. La mobilité M dépend très sensiblement de la structure du joint. Dans le cas de la recristallisation primaire où P est très élevée, les effets des solutés sont relativement mineurs. Au contraire, pour le stade de croissance des grains où P est le plus faible, les impuretés ségréguées peuvent ralentir très sensiblement la migration du joint ; ce ralentissement dépend fortement de la structure des joints [75].

- **Lois de la recristallisation primaire :**

Les lois de la recristallisation primaire peuvent être résumées comme suit [32, 76] :

- a. la recristallisation ne se produit qu'après une certaine déformation minimale, dite écrouissage critique (Fig. II.4a),
- b. plus la déformation est faible, plus la température de recristallisation est élevée : la température de recristallisation est la température minimale à laquelle le métal doit être recuit pour que la recristallisation se produise en un temps donné,
- c. la température de recristallisation est d'autant plus basse que le temps de recuit est plus long (pour une même déformation),
- d. la taille des grains après recristallisation décroît lorsque le taux de déformation augmente (Fig. II.4a) ou lorsque la température de recuit décroît ; la plus petite taille de grains est obtenue au cours du recuit à de faibles températures après des déformations sévères,
- e. plus la dimension des grains initiaux est grande, plus le degré de la déformation, la température et le temps de la recristallisation sont élevés,
- f. les nouveaux grains ne se forment pas dans les grains ayant des orientations identiques ou légèrement désorientés, ou proches des macles,
- g. les cinétiques de la recristallisation seront ralenties si la température de la déformation est élevée,
- h. à une température donnée, la vitesse de recristallisation (volume recristallisé par unité de temps) part d'une valeur nulle, croit et passe par un maximum : d'où la forme caractéristique des courbes de cinétique de recristallisation qui commencent par une période d'incubation (Fig. II.4b),
- i. la température de recristallisation est d'autant plus basse que la pureté du métal est plus élevée,
- j. le chauffage continu après la fin de la recristallisation primaire conduit à l'augmentation de la taille de grains.

Ces lois quantitatives permettent de conclure que les germes de la recristallisation sont donc les sous grains formés dans la microstructure déformée. La croissance de ces grains pour former de nouveaux grains, dépend de deux facteurs : (i) l'énergie emmagasinée de la déformation plastique doit être suffisamment élevée pour fournir la force motrice nécessaire, (ii) les germes potentiels doivent posséder un critère de croissance rapide par rapport aux cristallites

voisins, en raison de double avantage de taille et de désorientation; la taille permet d'avoir un faible rayon de courbure de l'interface, donc un avantage énergétique, et la désorientation donne un avantage de mobilité de l'interface [72].

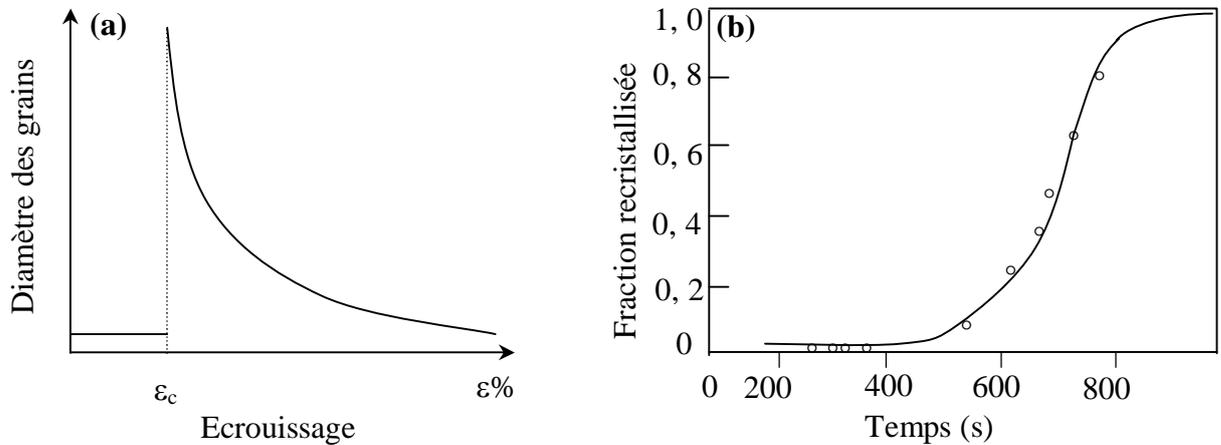


Fig. II.4 : Diamètre des grains en fonction du taux de déformation ε (a) et cinétique de recristallisation de l'aluminium à 350°C, après une déformation par traction de 5% (b) [32].

Dans les métaux faiblement écrouis (<20%) il y a une migration du joint en l'absence de la germination de nouveaux grains. A nouveau, la force motrice est fournie par l'énergie de distorsion élastique (Fig. II.5), la partie formée par l'avancée d'un grain dans son voisin ne renferme que très peu de dislocations. Mais la migration induite ne constitue pas un mécanisme général de recristallisation, elle peut cependant contribuer, à plus fine échelle, à la formation des germes de recristallisation.

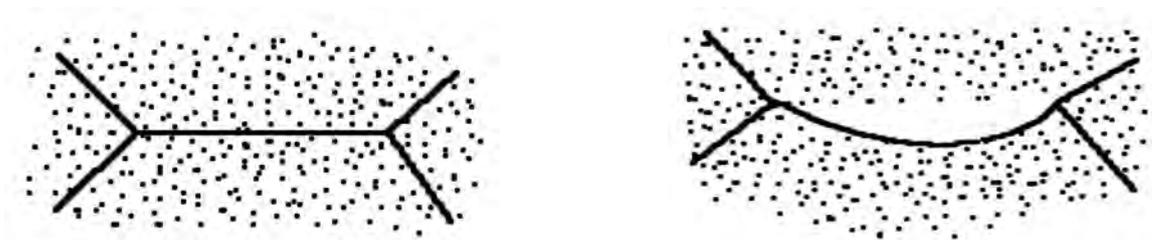


Fig. II.5 : Migration induite d'un joint : les points symbolisent les dislocations[32].

Notons que dans les métaux de structure CFC, dont l'énergie de fautes d'empilement n'est pas trop forte (cuivre et ses alliages par exemple), il se forme au cours de la recristallisation et surtout de la croissance, de nombreux macles de recuit qui apparaissent sous forme de lamelles. Ces dernières peuvent traverser les grains et leurs limites avec la matrice sont des interfaces

cohérentes (111) qui coïncident avec le plan de macle ; mais les petites interfaces (décrochements par les précédentes) sont incohérentes.

En général, pendant la croissance des grains, les atomes sont transférés à partir d'un grain à l'autre à travers le joint de grains. Un tel processus est thermiquement activé comme il est indiqué dans la figure II.6. Par la théorie habituelle de la vitesse de réaction, la fréquence de transfert atomique dans une direction est :

$$v \exp(-\Delta F/(kT)) \text{ s}^{-1} \quad (40)$$

et dans la direction inverse est:

$$v \exp((\Delta F - \Delta F^*)/(kT)) \text{ s}^{-1} \quad (41)$$

où ΔF est la différence dans l'énergie libre par atome entre les deux grains, c.-à-d. assurant la force motrice de migration et ΔF^* est une énergie d'activation.

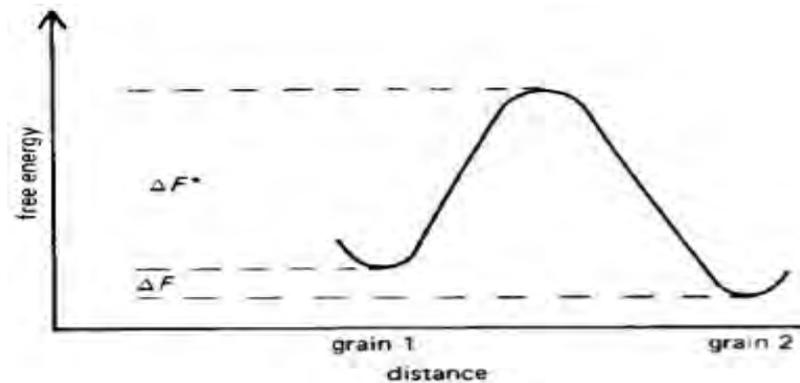


Fig. II.6. Variation de l'énergie libre durant la croissance des grains [72].

Pour chaque transfert le joint avance d'une distance b et la vitesse v est donnée par $v = M \Delta F$, où M est la mobilité du joint, c.-à-d. la vitesse par unité de force motrice :

$$M = (bv)/kT \exp(\Delta S^*/k) \exp((- \Delta E^*)/(kT)) \quad (42)$$

Généralement, la structure des joints de grands angles devrait mener à une mobilité élevée. Cependant, ils sont susceptibles de la ségrégation des impuretés dont des concentrations faibles peuvent réduire leur mobilité.

II.2.2.b. Croissance des grains et recristallisation secondaire :

Au cours des processus de croissance des grains et de recristallisation secondaire, les grains qui se développent croissent aux dépens d'un entourage qui est apparemment dans le même état de perfection. Le matériau peut réduire ainsi son énergie en réduisant la surface totale

des joints de grains [72]. Il est établi qu'au cours d'un recuit prolongé, les joints de grains se redressent, les petits grains se contractent et les plus grands grains croissent. Ce phénomène est appelé la croissance des grains. Le plus important facteur qui contrôle ce processus est la tension de surface des joints de grains. Chaque joint de grains possède une tension de surface T (\approx l'énergie libre de la surface du joint par unité de surface) due au fait que les atomes formant le joint de grains ont une énergie libre supérieure à celle des atomes dans le grain [72]. Par conséquent, pour réduire cette énergie, un matériau polycristallin tend à minimiser la surface de ses joints de grains. La configuration finale tenue par les joints de grains doit vérifier la condition énergétique suivante: $T_A / \sin A = T_B / \sin B = T_C / \sin C$ (Fig. II.7a). La majorité des joints de grains sont des joints à grand angle qui ont des énergies, approximativement, indépendantes des orientations; donc pour un agrégat aléatoire des grains $T_A = T_B = T_C$, les angles d'équilibre des joints de grains seront 120° et la forme d'équilibre des grains est un polygone de six côtés. Tous les grains ayant un nombre de côtés supérieur ou inférieur à six sont hors d'équilibre. A haute température, quand la mobilité des atomes sera grande, un grain avec un nombre inférieur de côtés va tendre à se contracter sous l'action des forces de la tension de surface des joints de grains.

Lorsqu'un métal écroui est recuit à une température bien supérieure à sa température de recristallisation primaire, on observe parfois, au lieu d'une croissance régulière de grains de dimensions voisins, la croissance soudaine d'un petit nombre de grains qui envahissent très rapidement toute la masse recristallisée. En utilisant cette technique, si les conditions sont soigneusement contrôlées, il est possible que l'échantillon polycristallin se transforme en un monocristal. Ce processus est appelé la recristallisation secondaire qui n'exige pas de nouvelle germination. On vérifie facilement, par un raisonnement analogue à celui de la croissance durant la recristallisation primaire, en considérant que la force motrice est l'énergie interfaciale, que dès qu'un grain atteint une certaine taille critique, il croît catastrophiquement en dévorant tous les grains plus petits qui l'entourent (Fig. II.7b).

Dans les métaux ultra purs, il semble que la vitesse de migration de joint soit contrôlée par l'autodiffusion intergranulaire des atomes. Au contraire, en présence d'impuretés, la migration serait contrôlée par la diffusion en volume des atomes d'impuretés, puisque le joint doit drainer ceux-ci derrière lui, à moins que le joint ne soit arraché de cette atmosphère d'atomes étrangers. Par conséquent, l'effet des impuretés sur la recristallisation est évident du fait que ces impuretés peuvent affecter la mobilité des dislocations des sous grains ainsi que celle des joints de grains [72, 73].

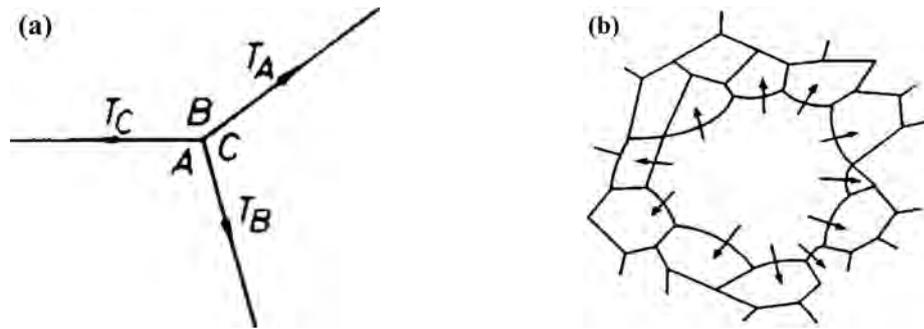


Fig. II.7. La relation entre les angles et les tensions de surface des joints de grains à un point triple (a) [72] et la recrystallisation secondaire (b) [32].

II.2.3. Influence des additions sur la migration des joints :

Après une faible déformation, le joint limitant un grain parfait se déplace pour agrandir celui-ci ; on peut distinguer deux types de mouvement suivant la température de recuit, la nature des impuretés et leur teneur. A température élevée, le joint abandonne derrière lui ses impuretés et migre rapidement. Sa vitesse est sensiblement proportionnelle à $(-\Delta H / RT)$, ΔH étant l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire. Le phénomène essentiel de la migration est dans ce cas le saut d'un atome du joint passant du réseau d'un grain au réseau du grain contigu. A température relativement basse, le joint entraîne avec lui les impuretés, mais il n'avance qu'à leur vitesse de diffusion. Les modèles d'interaction élastiques des impuretés avec le joint mobile, dont l'un est celui de Lucke et Stuwe [77] qui montrent que dans certaines conditions de nature et de concentration des impuretés ainsi que de température de recuit, le déplacement d'un joint peut se faire à deux vitesses bien distinctes, et qu'un joint peut dans certains cas, se libérer de ses impuretés et progresser plus vite. A une température moyenne, les deux mécanismes de migration peuvent s'appliquer chacun à une catégorie de joint distincte par la nature cristallographique et donc par la teneur en impuretés.

Aux teneurs plus élevées que l'on trouve dans tous les alliages commerciaux, les impuretés ou les additions volontaires jouent un rôle important sur la cinétique macroscopique de la recrystallisation : ils la retardent en bloquant les dislocations et les joints de grains.

Dans les alliages métalliques, la ségrégation des atomes solutés ou la précipitation sur les joints de grains tendent à inhiber la germination intergranulaire et favorisent la germination intragranulaire si la dispersion des précipités n'est pas assez fine. En général, la recrystallisation dans les alliages biphasiques est extrêmement sensible à la dispersion des particules de la deuxième phase. Une bonne dispersion des petites particules retarde la recrystallisation en

réduisant la vitesse de la germination et la mobilité des joints de grains, alors que, la précipitation des grands précipités améliore la recristallisation par l'augmentation de la vitesse de la germination; durant la déformation, des zones de haute densité de dislocations et de grandes désorientations se forment autour des particules non déformables, et au cours du recuit, les germes de la recristallisation sont formés dans ces zones par un processus de polygonisation par la migration des sous joints. La germination stimulée par les particules, se produit pour une taille surcritique des particules de la deuxième phase qui diminue avec l'augmentation du taux de déformation. Une distribution fine des particules tend à homogénéiser la microstructure de déformation (des dislocations), par conséquent, elle minimise la densité des désorientations et donc réduit la germination. La formation des germes devient difficile quand l'espacement entre les particules est très petit du fait que ces particules empêchent les sous grains de se développer en des germes de la recristallisation [72, 73].

La théorie de Hillert [78] permet de rendre compte de l'existence d'une croissance du grain, et de lier ses conditions d'apparition à la répartition des tailles de grains dans l'échantillon et à la présence d'une seconde phase. Pour une taille de grains suffisamment faible, on observe qu'une croissance normale (la taille du grain reste homogène dans l'ensemble de l'échantillon) où le diamètre maximal du grain n'excède pas le double du diamètre moyen. Pour une taille moyenne suffisamment grande, aucune croissance n'a lieu en présence de la seconde phase. Entre les deux limites précédentes, on peut observer une croissance exagérée, pourvu qu'il existe au moins un grain bien plus grand que la moyenne. L'évolution de ces limites lors de la coalescence ou surtout de la dissolution de la phase dispersée, explique les conditions dans lesquelles la croissance exagérée est observée le plus aisément.

La recristallisation secondaire se produit donc si un petit nombre de grains a pu atteindre cette taille critique. Ceci est possible si la croissance des grains est difficile pour la majorité de ceux-ci, par exemple s'il existe une texture (joints de faible désorientation peu mobiles) ou des précipités fins et dispersés qui bloquent les joints. Ainsi, les particules de la deuxième phase jouent un rôle important dans le contrôle de la migration des joints de grain et en particulier, le contrôle de la taille des grains. Le processus de l'épinglage est dû aux forces de la tension de surface exercées par l'interface précipité/matrice sur le joint de grain quand il passe à travers les particules [72].

II.3. Déformation plastique et interaction précipitation - recristallisation :

D'après Gobran et al [79] la déformation plastique provoque une variation de la répartition des dislocations et peut même donner naissance à des défauts supplémentaires, et la concentration des lacunes peut être augmentée. Cette augmentation de lacunes facilite la diffusion le long des noyaux de dislocation, donc l'énergie d'activation de la réaction de précipitation des échantillons déformés à froid sera beaucoup plus faible que celle des échantillons non déformés, ce qui favorise l'intensification des processus de germination et de croissance de la nouvelle phase d'équilibre. Choutri [1] a montré dans son étude de l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation pour les systèmes d'alliage Cu-In et Ag-Cu, que pour les faibles déformations, la vitesse de précipitation soit ne change pratiquement pas (Cu-In), soit diminue (Ag-Cu), alors que pour les grandes déformations la vitesse augmente, il pense que ce résultat est très important parce qu'il permet de répondre à l'interaction joint de grains- précipités.

Dans leur étude Hamana et Choutri [80] ont confirmé les résultats ci-dessus dans les alliages Cu-12%mass. In et Cu-6,5%mass. Ag. Ils les ont expliqués par l'influence de la migration des joints de grains sur la formation des cellules précipitées. L'élévation de la vitesse de précipitation dans le cas de grandes déformations est due à l'augmentation de la densité des fronts de réaction (les nouveaux joints de grains formés au cours de vieillissement par réarrangement des dislocations) ; ces nouveaux fronts de réaction constituent des sites supplémentaires pour la précipitation. Mais pour les taux de déformations inférieures au taux critique, la précipitation s'amorce seulement sur les joints de grains originaux dont la croissance est stimulée, ce qui accélère le mouvement du joint de grains et retarde le développement des cellules précipitées. Donc généralement la vitesse de migration des joints de grains dépend fortement du taux de déformation, et aussi on peut dire que les deux processus - migration des joints de grains et précipitation discontinue - ne peuvent pas se développer indépendamment.

La précipitation et la recristallisation ont lieu lors de la première montée en température. Les échantillons recuits à basse température contiennent des précipités, alors que dans ceux recuits à haute température, il y a remise du soluté en solution solide. Par suite, la précipitation conditionne la recristallisation sous deux aspects :

- autour des précipités, la déformation a un caractère turbulent, il a été proposé [81, 82] que précisément, les régions sur-déformées sont des sites préférentiels pour la germination de la recristallisation. Les régions sur-déformées, au voisinage des précipités, sont appauvries en

atomes de soluté et sont, pour cette raison supplémentaire, des sites favorables pour la germination de la recristallisation, cette dernière se déclenche alors à basse température :

- l'effet du soluté en solution solide est de diminuer la mobilité des dislocations (retardant ainsi la restauration) et de bloquer la croissance des grains.

L'étude de l'alliage Al-5% mass. Cu trempé et/ou déformé à différentes températures de recuit (15°C-520°C) [84], a permis de suivre de près le phénomène de recristallisation et d'étudier l'influence réciproque entre les deux processus de précipitation et de recristallisation. Il a été montré que la recristallisation est avantagée aux hautes températures et la précipitation aux basses températures. Le processus de précipitation est accéléré par la présence d'une forte concentration de défauts introduits par déformation plastique après trempe, mais si la recristallisation se produit, elle élimine considérablement ces défauts et la déformation n'a ainsi plus d'effet important sur la précipitation.

Nebti [84] dans son étude montre que dans le cas de l'alliage Al-8% mass. Mg, la recristallisation se produit toujours avant la précipitation et donne un bon aperçu sur la complexité des phénomènes de recristallisation lors de la décomposition des solutions solides sursaturées.

II.4. L'effet d'une troisième addition sur la cinétique des alliages binaires :

L'étude de l'effet des éléments d'addition sur le comportement des alliages binaires est d'une importance technologique certaine, depuis que ces additions peuvent affecter les cinétiques et même sous certaines circonstances la morphologie des produits de processus pouvant avoir lieu. Par exemple, plusieurs tentatives ont été faites pour la suppression de la précipitation discontinue.

La mesure de l'effet du troisième élément sur la diffusion interfaciale et l'usage de matériaux de grande pureté aident à voir la structure et les propriétés de transport des joints de phases [85]. Les additions peuvent clairement interférer avec le processus de germination en modifiant les caractéristiques des précipités et/ou les propriétés des joints de grains. La cinétique de croissance peut être altérée de la même façon par la ségrégation de l'élément d'addition au joint et entre les lamelles discontinues.

L'étude de l'effet de faibles additions de l'argent sur la précipitation dans le système Pb-Na [86] a montré qu'elle conduit à des conditions de ségrégation différentes (Fig. II.8). De là,

l'analyse de la vitesse de croissance des différentes cellules dans cet alliage polycristallin, pour certains intervalles de température, a montré l'existence de trois différentes mobilités :

- la haute mobilité s'approche de celle de l'alliage non dopé, et est une caractéristique des conditions de non ségrégation (Fig. II.8a),
- la basse mobilité peut être interprétée comme résultat d'une ségrégation complète au front de réaction (Fig. II.8c).
- la mobilité moyenne est le résultat d'une ségrégation incomplète aux joints de grains (Fig. II.8b).

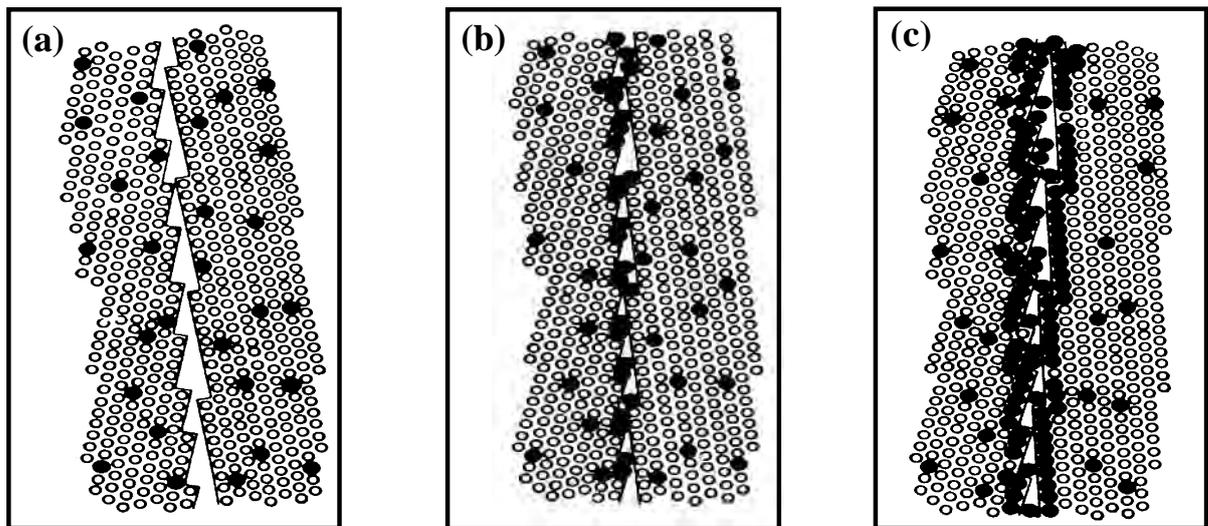


Fig. II.8. Les trois conditions possibles de ségrégation au front de réaction [86].

Les atomes ségrégés ont la capacité de suivre le front de réaction par diffusion ; ceci ne peut pas être possible si la mobilité de croissance G (équation 43) augmente à cause d'une augmentation de la force motrice, ou si la diffusivité des atomes ségrégés diminue à basses températures plus que celle des atomes qui se déplacent vers les précipités. Ce phénomène est analogue à l'effet des deuxièmes éléments sur la vitesse de recristallisation [86]. Si la condition de ségrégation au front de réaction est connue, une force contre motrice $-p_s(v, G)$ (v le volume spécifique) peut être calculée, et conduit à la diminution de la vitesse de croissance :

$$G = V_M \cdot 8\lambda / (RTS^2) \cdot (D_B - \Delta D_{B_s}) \cdot (p - p_s) \quad (43), \text{ où:}$$

V_M : le volume molaire de la phase précipitée,

λ : l'épaisseur du joint,

S : la distance interlamellaire,

D_B : le coefficient de diffusion du joint,

ΔD_{B_s} : la variation de D_B suite à la ségrégation,

p : la force motrice de la réaction.

Si la vitesse de croissance est plus grande de telle sorte que les atomes ségrégés ne peuvent pas suivre le front de réaction, cette force motrice (p_s) sera nulle.

Des mesures de cette vitesse sur des alliages Ag-Cu de 4 à 8% at. Cu [22] ont indiqué que l'effet du troisième élément peut être interprété comme une augmentation ou une diminution de l'énergie d'activation pour la diffusion du joint de grains (Tableau II.1).

Elément	Ag	Cu	Ga	In	Ti	Pb
Rayon atomique (Å)	1,44	1,28	1,39	1,57	1,71	1,75
Energie d'activation (kJ/mol)	89,96*	90,37	87,86	93,3	97,07	100,8
Accélération (+), Décélération (-), de la précipitation discontinue			+	-	-	-
*autodiffusion au joint de grain.						

Tableau II.1 : Effet du troisième élément d'addition sur l'énergie d'activation de la précipitation discontinue dans les alliages Ag- Cu (4 à 8% at. Cu) [22].

Predel et Gust [87] ont choisi les solutions solides Cu-In et Cu-Sb pour l'investigation de l'effet des troisièmes éléments sur la précipitation cellulaire car plusieurs éléments possèdent une solubilité considérable dans sa solution solide. Les pourcentages des troisièmes éléments utilisés étaient comme suit : 0,3 ; 0,6 ; 1,0 et 2,0% at. X (Tableau II.2). La microscopie optique n'a révélé aucune différence sur la morphologie de la réaction cellulaire entre les alliages dopés et les alliages non-dopés. La mesure de l'effet des troisièmes éléments sur la diffusion interfaciale peut donner un éclaircissement sur la structure et les propriétés de transport des joints de phases.

Il existe seulement quelques modèles concernant l'effet d'un troisième élément d'addition sur la précipitation discontinue à partir des travaux de Beck [88] et Thomas [89] sur le comportement de la précipitation dans les solutions solides sursaturées dopées à base de cuivre. Bohm [27] propose la règle suivante : le troisième élément favorise la précipitation discontinue (c.à.d. augmente la vitesse de croissance des cellules précipitées) quand son rayon atomique R_x varie dans le même sens que le rayon atomique du deuxième élément R_b par rapport à celui de

l'élément de base R_A ; l'accélération de la croissance des cellules est plus grande quand la relation $R_{2^{\text{ème}} \text{ élément}} \approx R_{3^{\text{ème}} \text{ élément}}$ est accomplie.

Dopage en %at. X			0,3		0,6		1,0		2,0	
X	R (Å)	Z	Cu-In	Cu-Sb	Cu-In	Cu-Sb	Cu-In	Cu-Sb	Cu-In	Cu-Sb
Al	1,43	3	1,7	6,3	2,1	6,7	5,4	16,3	14,7	19,3
As	1,39	3 ; 5	-3,8	6,3	-0,4	6,7	-7,1	15,1	2,1	38,5
Au	1,44	1	-6,7	0	-14,7	-2,1	-13,8	-18,8	-23,4	-18,4
Ga	1,41	3	*	7,1	*	1,3	*	5,9	*	5,0
Ge	1,37	4	2,5	2,5	10,9	3,3	5,4	5,9	6,3	10,9
In	1,66	3	*	-0,4	*	-1,7	*	-2,5	*	-5,4
Pd	1,37	4	1,7	5,0	*	2,5	*	13,8	*	21,4
Pt	1,38	4	3,8	2,1	10,9	2,1	13,4	8,4	13,4	28,9
Sb	1,59	3	-13,0	*	-10,5	*	-20,5	*	-37,3	*
Si	1,32	4	5,0	6,7	10,9	5,4	18,0	10,5	7,1	12,1
Sn	1,58	2 ; 4	0,8	3,8	-2,5	9,6	-3,8	14,7	-18,0	19,3
Zn	1,38	2	-3,8	5,4	-0,8	1,7	-2,1	6,3	0	7,5

Cu : r = 1,278 Å, Z = 1

Tableau II.2 : Différence de l'énergie d'activation ΔQ_i (en KJ/mole) pour les précipités lamellaires fins, le rayon atomique r (en Å) et les concentrations d'électrons de valence Z des troisièmes éléments [87].

Cette règle n'était pas en accord avec les résultats pour le cas des solutions solides à base de cuivre dopées; pour le cas de la solution solide Cu-Sb dopée avec Sn et In [85], le dopage avec Sn et In montre un effet important. La plus grande vitesse de croissance se produit dans les échantillons dopés avec Pd. Aussi, l'addition du Sb et du Sn au système Cu-In doit accélérer la vitesse de croissance d'une façon remarquable, ce qui n'a pas été trouvé par Predel et Gust. L'effet important est dû aux additions de As qui ont le plus petit rayon atomique, tandis que les additions du Sn ont le plus faible effet, malgré la vérification de la condition $R_{Cu} \langle R_{Pd} \langle R_{As} \langle R_{Sn} \langle R_{Sb} \langle R_{In}$. De plus, le résultat du travail de Beck sur l'addition du Co de 0,4% dans la solution solide Cu-Be montre que la précipitation est devenue moins rapide malgré la condition : $R_{Be} \langle R_{Co} \langle R_{Cu}$.

Or, selon le modèle de Böhm, l'effet de l'addition sur la vitesse de croissance des précipités doit être indépendant de la température, ce qui n'était pas le cas observé expérimentalement par Hellowell [90].

Predel et Ruge [91] ont développé un modèle pour décrire le comportement de la précipitation dans la solution Ag-Cu dopé où $R_{Ag} \rangle R_{Cu}$, les grands atomes $R_X \rangle R_{Ag}$ diminuent la vitesse de croissance des précipités lamellaires (augmentent l'énergie d'activation de la diffusion interfaciale) [22]. Ils ont trouvé expérimentalement qu'il y a une dépendance linéaire entre l'énergie d'activation de la précipitation et la différence des rayons atomiques entre l'argent et le troisième l'élément d'addition.

Dans le but de voir si une relation similaire ou non existe pour la PRD dans les solutions solides Cu-Sb et Cu-In dopées, la différence d'énergie d'activation ΔQ_I est représentée en fonction de la différence des rayons atomiques ΔR :

$$\Delta R = R_X - R_{Cu},$$

$$\Delta Q_I = [Q_I(A) + Q_I(K)] / 2(\text{ternaire}) - \Delta QI = [QI(A) + QI(K)] / 2(\text{binaire}) \quad (44)$$

où $\Delta Q_I(A)$ et $\Delta Q_I(K)$ sont les énergies d'activation de la diffusion interfaciale évaluées selon les modèles de Aaranson [41] et Kirkaldy [44].

Une certaine relation peut être observée entre les quantités ΔQ_I et ΔR pour $\Delta Z = Cte$. Cependant, elle n'est pas complète comme dans le cas des solutions dopées Ag-Cu. Dans le cas des solutions dopées avec 2%at. X, on note l'existence des dépendances approximativement linéaires pour $\Delta Z = 1$ à 2. Les solutions Ag-Cu dopées ont montré une augmentation de l'énergie d'activation pour les troisièmes additions qui ont $R_B \langle R_A \langle R_X$, (R_A , R_B sont les rayons des composants A et B respectivement). Les corrélations sont différentes pour les solutions solides à base de cuivre ($R_A \langle R_B$), la déduction ne se fait donc pas de la même manière.

Selon Kunze et Wincierz [92, 93] l'effet du troisième élément d'addition sur la précipitation discontinue est déterminé par la différence de concentration d'électron de valence entre les atomes d'addition et les atomes d'élément de base: $\Delta Z = Z_X - Z_A$. Les atomes étrangers ayant une différence de valence positive ($\Delta Z > 0$) forment le centre de ce qu'on appelle « $R^+ - zone$ » dont la durée de vie moyenne augmente; une concentration des lacunes. « $R^- - zone$ » existe autour des atomes étrangers avec une différence de valence négative ($\Delta Z < 0$). La présence de « $R^- - zone$ » doit expliquer la diminution de la vitesse de croissance, ce qui a été trouvé expérimentalement dans les solutions Cu-Be faiblement dopées avec Co [88]. Les lacunes ont tendance à contourner les « $R^- - zone$ », durant leur chemins de diffusion. Donc, le flux de lacunes est réduit et le processus de la précipitation est ralenti. Suivant Kunze et

Wincierz [92, 93], le ralentissement de la vitesse de la précipitation par les atomes étrangers dont $\Delta Z < 0$ est lié à l'augmentation de l'énergie d'activation. D'un autre côté, les atomes étrangers dont $\Delta Z > 0$, provoquent une diminution de l'énergie d'activation.

Ces observations sont au moins justifiées qualitativement pour les solutions Fe-Sn dopées où la précipitation discontinue est contrôlée par la diffusion en volume [94]. Cependant, dans le cas de la précipitation lamellaire où la diffusion est interfaciale, les résultats expérimentaux trouvés pour les solutions Fe-Zn dopées [95, 96] ne suivent pas le modèle de Kunze et Wincierz. $\Delta Q_i = f(\Delta Z)$ est approximativement sous forme de lignes droites avec les caractéristiques suivantes:

- 1- Pour $\Delta Q_i = 0$, $Z \cong 1$ à 2.
- 2- la pente de la ligne $\Delta Q_i = f(\Delta Z)$ augmente avec la concentration du troisième élément.

Les résultats montrent que la variation de l'énergie d'activation dans les deux solutions solides Cu-Sb et Cu-In dopées est largement influencée par la différence de la concentration d'électrons de valence entre le troisième élément et le cuivre que par la différence des rayons atomiques [87].

Dans une étude sur un alliage Ni-40Cr-4Al, il a été trouvé que la vitesse de migration des joints formant les cellules a été plus rapide approximativement de trois ordres de grandeur et l'espace interlamellaire a été moins d'un ordre de grandeur par rapport à celles observées dans l'alliage binaire Ni-39Cr. Ces caractéristiques de croissance peuvent être expliquées partiellement par une augmentation importante de la sursaturation du Cr due à la précipitation de γ' dans les grains de la matrice précèdent la précipitation cellulaire. Plusieurs autres théories ont été faites sur l'influence du troisième élément, et Williams et Butler [97] donnent un résumé de cet effet sur la ségrégation au joint de grain. Cette addition provoque :

1. une diminution de l'énergie du joint de grain.
2. une diminution de la mobilité du joint de grain et
3. une augmentation de la température de recristallisation.

Notre étude s'est portée sur quelques systèmes d'alliages à base de cuivre dont la connaissance des diagrammes est un outil de base pour le métallurgiste. Ces diagrammes renseignent sur les types de transformations qui doivent se produire pendant la solidification et le refroidissement du solide (ou inversement au chauffage), la nature des phases en présence, la composition de ces phases à l'équilibre et la proportion des phases présentes à une température donnée.

II.5. Décomposition des alliages à base de cuivre :

II.5.1. Alliages du système Cu-Ag et travaux réalisés :

Le diagramme d'équilibre du système Cu-Ag (Fig. II.9) est un type classique d'un diagramme eutectique. Il montre une solubilité complète dans la phase liquide et limitée dans deux solutions solides avec un maximum de solubilité à 8,8% mass. Cu pour la phase riche en argent et à 7,9% mass. Ag pour la phase riche en cuivre à la température eutectique 780°C [98]. Les éléments constitutifs Ag et Cu ont la même structure cristalline CFC.

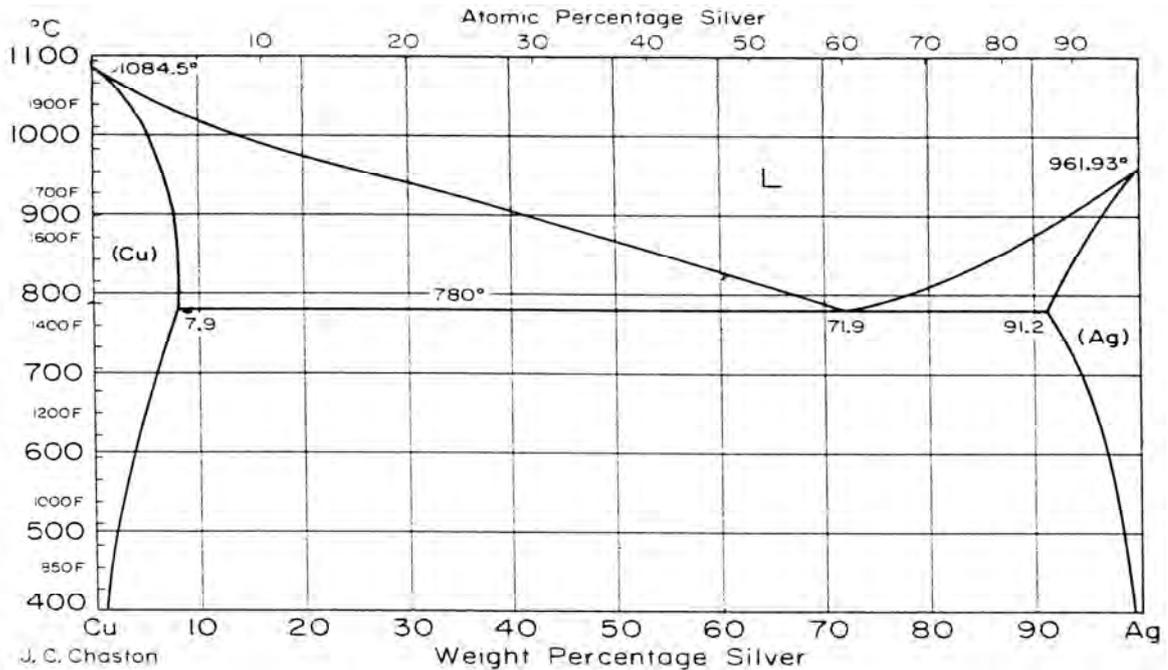


Fig. II.9. Diagramme d'équilibre du système Cu-Ag [98].

Plusieurs phénomènes de précipitation ont été observés et étudiés dans les alliages de ce système. Rätty et Miekki [99] ont étudié l'alliage Cu-5% mass. Ag vieilli à une température inférieure à 375°C et ont montré que le mouvement des dislocations commence dès que le processus de précipitation discontinue démarre, en produisant une structure en colonnes. Cependant, dans l'intervalle de températures 350-500°C, la précipitation peut avoir lieu par un processus discontinu associé à la croissance des défauts d'empilement extrinsèques du plan (111). En augmentant la température ($T > 500^\circ\text{C}$), le mode de précipitation change encore, la précipitation discontinue devient prédominante dans le plan (100) et la croissance des défauts d'empilement extrinsèque ne lui est plus associée.

Wirth et Gleiter [100], dans leurs travaux sur l'alliage Cu-5% mass. Ag, ont observé que la précipitation discontinue ne se produit que sur les joints statiques. Ceci peut être compris si on suppose que les joints de grains statiques ne deviennent des fronts de réaction discontinue que s'ils subissent une transition structurale en donnant une structure à grande mobilité. Gust et al [101] ont étudié, au cours de la précipitation discontinue dans un bicristal de Cu-3,8% at. Ag, la diffusion le long d'un joint de grain quelconque en cours de sa migration. Ils ont effectué des mesures dans un large intervalle de températures et ont trouvé que la vitesse du front de réaction varie entre $1,8 \cdot 10^{-10}$ et $2,7 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Gupta [102] a étudié la cinétique de la précipitation et de la dissolution discontinues des précipitées cellulaires des alliages Cu-3% at. Ag et Cu-4% at. Ag. Il a montré à partir des valeurs de diffusivité, que la croissance de cellules primaires se produit par diffusion d'argent le long des joints de grains. Les résultats obtenus sont consistants avec les valeurs de diffusivité rapportées dans la littérature pour la même gamme de température.

Choutri [1] a montré que dans l'alliage Cu-6,5% mass. Ag deux cellules voisines peuvent se développer soit dans le même grain (c'est à dire dans la même direction), soit de façon alternée (l'une dans la direction du premier grain et l'autre dans celle du grain adjacent).

Boumerzoug [4] a suivi l'évolution microstructurale d'une plage dans l'alliage Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 4 heures à 620°C, trempé et vieilli à 300°C ; il a constaté que le développement des cellules de précipités peut se faire selon le mécanisme "S". Il constate d'autre part, l'apparition d'une nouvelle cellule à partir de la position originale du joint de grains qui était déjà le siège d'une précipitation cellulaire primaire. Enfin, il confirme que la précipitation discontinue peut se produire sur les joints de grains, à l'intérieur des grains et sur les joints de macles.

Ayadi [103] a étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (précipitation discontinue) dans les alliages Cu-7% mass. Ag et a montré qu'il y a déplacement des effets vers les hautes températures et une augmentation de la quantité de phases précipitées.

Plusieurs alliages de différentes compositions en argent ont surtout été étudiés du point de vue mécanisme de vieillissement et une précipitation discontinue a été mise en évidence. La résistance à la traction diminue alors que les valeurs de la dureté et de la limite élastique passent par des maximums pour des durées de vieillissement différentes [104]. Pendant le traitement de vieillissement, la réaction de précipitation discontinue est dominante dans l'alliage Cu-6% mass. Ag, alors que c'est la réaction continue qui l'est dans l'alliage Cu-24% mass. Ag. Par contre, dans

l'alliage Cu-12% mass. Ag, la précipitation continue dans les dendrites de cuivre coexiste avec la précipitation discontinue.

Les alliages Cu-Ag ont fait dernièrement l'objet de plusieurs études sur l'effet de quelques additions comme Cr, Zr, sur la morphologie du produit de la précipitation discontinue et quelques propriétés physiques comme la conductivité électrique ainsi que l'évolution de la microstructure après déformation plastique [105-107].

II.5.2. Alliages du système Cu-In et travaux réalisés :

La figure II.10 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-In [98]. La limite de solubilité de la phase α (Cu) est de 18,2% mass. In à 574°C. La décomposition de la solution de la phase (Cu) conduit à la précipitation de la phase δ d'équilibre.

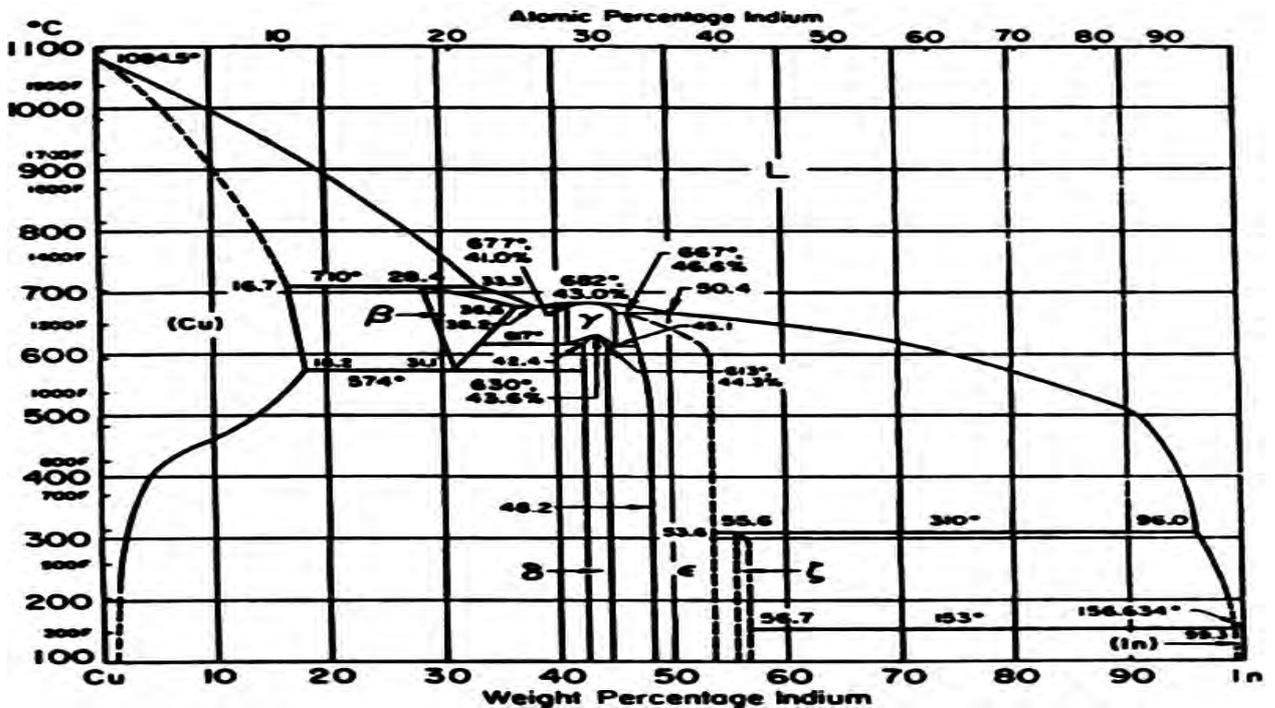


Fig. II.10. Diagramme d'équilibre du système Cu-In [98].

Hansen et Anderko [108] ont montré que la phase δ a une composition variant de 42,6 - 44,5% mass. In (29 - 31% at. In) pour les températures au-dessous de 613°C.

La phase δ précipite à partir de la phase sursaturée α par les deux modes continu et discontinu. L'expérience montre qu'en général la précipitation discontinue intervient à basse température. Au fur et à mesure que s'élève la température, la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continu augmente. L'alliage Cu-15% mass. In se

décompose dans l'intervalle de température 250-400°C par un mécanisme cellulaire. Bohm [38, 109] a observé que la précipitation continue n'est pas formée au dessous d'une température correspondant à $0,8 T_S$ (température absolue du solvus). L'étude du vieillissement des alliages Cu-8,5% at. In et Cu-10% at. In a été effectuée par Cordroy et Honeycombe [110] en mesurant les propriétés mécaniques et leur corrélation avec la structure révélée par la microscopie électronique. Ils ont montré que la phase d'équilibre δ (Cu_9In_4) est dominante durant le vieillissement.

Bohm [109] a mesuré la vitesse de croissance de la précipitation discontinue et l'espace interlamellaire par la méthode de Turnbull et Treafis [40]. Il a été conclu par la diffraction des rayons X que la phase α se forme avec la composition d'équilibre. Shapiro et Kirkaldy [44] ont étudié l'alliage à 10% at. In où il se forme un fin précipité supplémentaire δ' . Le précipité continu ne gêne habituellement pas la précipitation cellulaire. Des théories variées ont été utilisées pour évaluer les coefficients cinétiques. Le modèle de « diffusion à l'interface » de Turnbull donne une raisonnable vitesse de croissance mais l'énergie d'activation de la diffusion à l'interface $bD_B = 36,5$ kcal/mole (152,7 kJ/mol) paraît élevée. Les auteurs ont essayé d'utiliser l'hypothèse de Kirkaldy du monotectoïde métastable, ils ont ainsi obtenu une énergie d'activation de 25 kcal/mole (104,6 kJ/mol) et donnent une interprétation raisonnable pour les distances anormalement grandes correspondant aux températures voisines de la température du solvus. Une diffusion lente en volume, à l'avant de l'interface peut justifier les distances lamellaires relativement grandes à toutes les températures.

Gupta [112] a utilisé la technique du cycle thermique répété pour l'affinement des grains des alliages Cu-15% mass. In et Cu-16,2% mass. In de 400 μm à 10 μm . La dépendance de la température de la vitesse de croissance du grain a suggéré une énergie d'activation apparente pour la migration du joint de grain qui est de l'ordre de 0,4 à 0,5 de l'énergie d'activation de la diffusion de l'In dans le Cu pur. Le changement de la concentration n'a affecté ni la valeur de l'exposant d'Avrami ni la valeur du diamètre du grain ni celle de l'énergie d'activation. Il a été observé durant la croissance normale du grain que la taille du grain change de la même façon lors d'un seul recuit ainsi que lors de plusieurs recuits. L'effet est important seulement après le quatrième cycle. Les résultats sont en accord avec la théorie de la migration du joint proposée par Grey et Higgins [113]. De plus, Gupta et Prasad [114] ont étudié les cinétiques de la précipitation cellulaire dans l'alliage Cu-15% mass. In par des cycles thermiques répétés pour affiner la taille des grains. Les mesures quantitatives ont indiqué que les vitesses de germination

et de croissance augmentent dans l'alliage subissant le cycle thermique. Ceci a été expliqué par l'augmentation de la vitesse de diffusion du soluté à travers les dislocations du réseau piégées sur les joints de grains migrants. La valeur de l'énergie de l'interface α / δ est en bon accord avec l'énergie du joint de grain dans les alliages à base de cuivre. Il a été démontré [115] qu'un traitement adéquat effectué sur un alliage Cu-7,5%at. In permet le développement de deux mécanismes de dissolution des produits de la précipitation discontinue. Une dissolution discontinue, contrôlée par la diffusion interfaciale, dont les joints de grains migrent vers leurs positions originales laissant derrière eux une solution solide non homogène ; une dissolution continue, contrôlée par la diffusion en volume, dont les joints de grains restent stationnaires menant à l'apparition de la recristallisation discontinue. La force motrice de cette dernière est décrite comme étant l'énergie emmagasinée dans les produits de la précipitation discontinue, la contrainte élastique qu'elle provoque et les interfaces lamellaires semi-cohérentes.

Un effort systématique a été fait [116] pour étudier les diverses interfaces convenables, naturelles ou artificielles, pour déclencher la précipitation discontinue dans les alliages Cu-7,5%at. In et Cu-12%at. In. Il a été conclu qu'en général, la capacité d'une interface de subir la migration activée thermiquement paraît être le critère le plus important pour l'apparition de la précipitation discontinue. Fournelle et Clark [117] considèrent que la précipitation discontinue dans les alliages Cu-In se développe sur un joint de grain inoccupé. Une faible courbure du joint (supposée existante) produit la force motrice de migration initiale ; dans ces endroits du joint de grains, les « allotriomorphs » se forment à la suite de l'accumulation des atomes d'Indium sur le joint.

Hamana et al [118] ont étudié l'alliage Cu-15% mass. In au cours de différents traitements thermiques. Ils ont montré qu'un recuit à 400°C, après trempe à partir de 630°C, conduit seulement à une précipitation discontinue, par contre un pré recuit à basse température permet de développer le mécanisme de précipitation continue lors d'un revenu ultérieur à 400°C. Ce changement de mécanisme a été attribué au fait que la diffusion inter granulaire est défavorisée.

La précipitation aux joints d'interphase dans les alliages Cu-In a été étudiée par Manna et al [30] qui ont dû procéder à des traitements thermiques appropriés pour produire des joints d'interphase de type eutectoïde / matrice dans un alliage Cu-12%at. In.

Zenotckin et al [119] ont étudié l'effet de la pression et de la température sur la fonction de distribution de l'énergie d'activation et du volume d'activation de la réaction de précipitation discontinue dans l'alliage Cu-7,5%at. In, afin de tirer des conclusions sur le mécanisme de

migration du joint de grain. Il a été trouvé que la moyenne du volume d'activation augmente de 0,75 à 1,5 fois le volume atomique quand la température augmente de 310°C à 370°C. A chaque température, l'énergie d'activation et le volume d'activation varient de 15% à 30% autour d'une certaine moyenne. Cette variation doit refléter l'influence de la structure des joints de grains sur le degré de relaxation de la structure des lacunes.

Dans leur étude sur l'alliage Cu-15% mass. In, Hamana et Halimi [120] ont montré qu'à la fin de la réaction de précipitation discontinue, quand les lamelles occupent toute la matrice et la raie de diffraction X de la phase sursaturée disparaît, on n'atteint pas encore l'équilibre thermodynamique. En effet, un recuit prolongé provoque le grossissement des lamelles, suivi de leur sphéroïdisation. Cette dernière est stimulée par une diminution de l'énergie interne du système.

Hamana et Choutri [80] ont étudié l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation dans la solution solide sursaturée Cu-15% mass. In. Ils ont remarqué que la vitesse de la réaction dépend beaucoup du taux de déformation. Les faibles déformations ($\epsilon_{\text{critique}}$) ralentissent le processus de décomposition de la solution solide, et les grandes l'accélèrent. Ils ont expliqué ces résultats par l'influence de la migration des joints de grains sur la formation des cellules précipitées. En général, la vitesse de migration des joints de grains dépend fortement du degré de déformation. L'élévation de la vitesse de précipitation dans le cas des grandes déformations est due à l'augmentation de la densité du front de réaction formé au cours du vieillissement à partir du réarrangement des nouvelles dislocations introduites par la déformation plastique. Ces nouveaux fronts de réaction constituent des sites supplémentaires pour la précipitation. Dans le cas de petites déformations, la précipitation s'amorce seulement aux joints de grains originaux ; la faible déformation stimule la croissance des grains et accélère donc le mouvement du joint de grains. Durant les premiers temps de vieillissement, les joints de grains sur lesquels la croissance des précipités n'a pas encore débutée migrent rapidement et les germes formés ne peuvent pas croître.

Boumerzoug [2] a enregistré dans l'alliage Cu-15% mass. In un affinement des grains considérable après la fin du processus de dissolution après un seul cycle. Il a aussi proposé un mécanisme pour la sphéroïdisation des lamelles de la deuxième réaction discontinue conformément à l'évolution microstructurale du matériau étudié.

Hamana et al [121] ont montré la similarité entre les deux types de précipitation continue et discontinue dans les alliages Al-8% mass. Mg et Cu-15% mass. In. Ils ont observé, au cours du

vieillissement de l'alliage Al-Mg (précipitation continue), une nouvelle variation du paramètre du réseau cristallin. Elle comprend les caractéristiques des deux types de précipitation : la variation continue et l'existence de deux paramètres du réseau cristallin à un stade intermédiaire. D'autre part, un grossissement discontinu suivi d'une sphéroïdisation des lamelles précipitées dans l'alliage Cu-In mènent à une structure identique à celle observée dans la dernière étape de vieillissement de l'alliage Al-Mg.

Des détails microstructuraux sur la réaction de la précipitation discontinue et des réactions de coalescence et de dissolution ont été étudiés par Hamana et Boumerzoug [31] dans les alliages Cu-15% mass. In et Cu-5% mass. Sb. Il a été montré que la précipitation cellulaire peut s'effectuer sur les joints de grains et les joints précipités-matrice. La seconde réaction discontinue peut débiter dans les premiers temps du vieillissement. La précipitation discontinue dans l'alliage Cu-In suit le mécanisme de Fournelle et Clark.

Boumerzoug [4] a essayé d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la réaction de précipitation discontinue, de mieux comprendre certains phénomènes et de donner des explications aux mécanismes contrôlant les différentes étapes de cette réaction et de la réaction de dissolution des phases précipitées dans l'alliage Cu-15% mass. In.

II.5.3. Alliages du système Cu-Sb et travaux réalisés :

La décomposition des solutions solides de la phase (Cu) du système Cu-Sb, selon le diagramme d'équilibre (Fig. II.11) [98] mène à l'apparition de la phase δ d'équilibre.

Dans une étude faite par Hornbogen l'existence des deux types de précipitation continue et discontinue, dans l'alliage Cu-Sb, a été confirmée [22]. La température limite d'existence de la précipitation discontinue est $T_{\text{sup}} = 0,96T_e$ (où T_e est la température d'équilibre de transition (de la ligne de solubilité de la phase α). Cette solubilité a été confirmée et on montre que la solubilité maximale de l'antimoine dans le cuivre est de 6,0% at. Sb à la température 645°C.

Predel et Gust [122] ont étudié la précipitation discontinue dans trois alliages de ce système de composition 4,5; 5,0 et 5,5% at. Sb dans l'intervalle de température 200-350°C. Ils ont observé que la décomposition de ces trois alliages se fait par deux réactions discontinues: une réaction primaire (PRD) qui conduit à une structure lamellaire fine, les joints de grains de forte désorientation étant les sites préférables pour la germination des cellules de cette réaction, ainsi que les régions libres (comme les pores et la surface de l'échantillon). L'analyse de sa cinétique de croissance montre sa proportionnalité à la température dans l'intervalle 227-300°C, suivie d'une diminution. Une réaction secondaire (SRD) débute préférentiellement aux joints de grains

originaux de la solution solide sursaturée et les intersections des cellules de la PRD, et représente le grossissement des lamelles de la PRD ; une augmentation de la distance interlamellaire de 2 à 6 fois est observée. Souvent la SRD ne forme pas un front de réaction étroit, dont les mesures de la cinétique ne sont pas fructueuses, alors que ces lamelles croissent individuellement ou en petits groupes et forment souvent un angle droit avec ceux de la PRD.

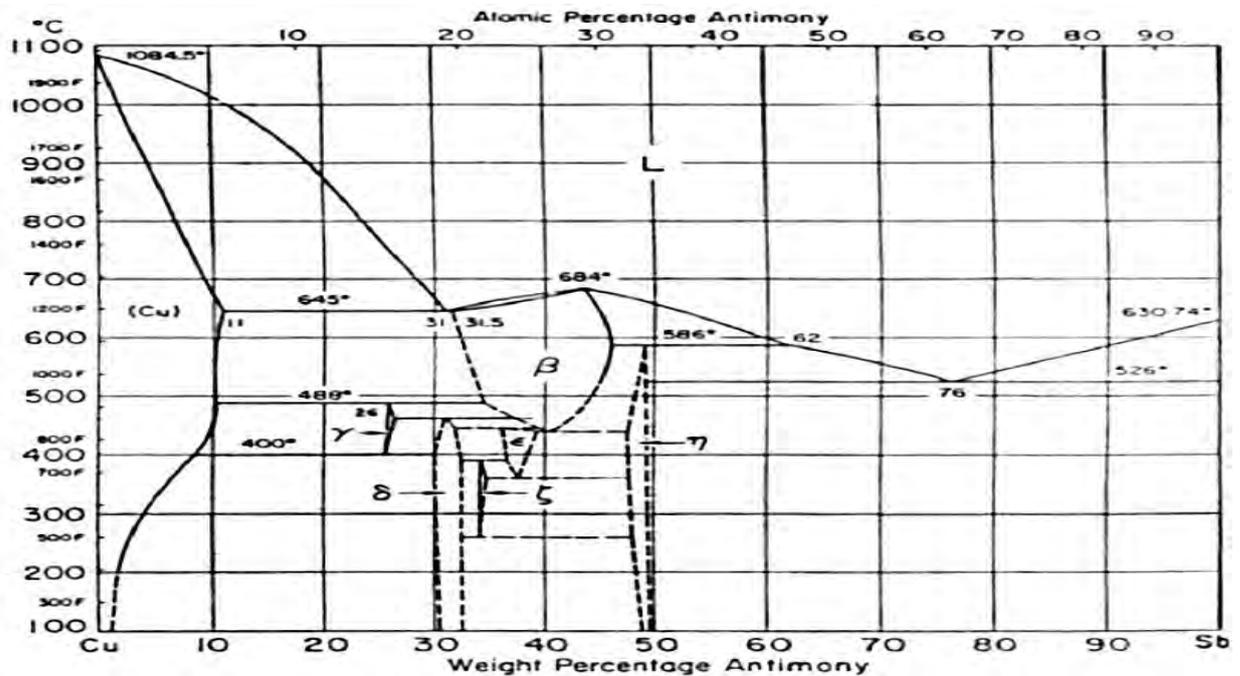


Fig. II.11. Diagramme d'équilibre du système Cu-Sb [98].

Cependant, la mise au point du modèle de Fournelle et Clark (équation 04), à partir des valeurs : $V_m = 7,4 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ et $\sigma = 4,10^{-5} \text{ j/cm}^2$ [123, 124], montre sa validité pour les trois alliages de ce système. L'évaluation de l'énergie d'activation à partir des modèles de diffusion est de l'ordre de 161 kJ/mol pour le modèle de Turnbull, et de 137 kJ/mol pour le modèle de Kirkaldy. Ils trouvèrent que l'énergie d'activation ne dépend pas de la composition chimique de l'alliage considéré.

Balasubrahmanyam et Gupta [125] ont montré que les alliages Cu-5%at. Sb et Cu-5,5%at. Sb, entre 252 et 375°C, se décomposent complètement, par une réaction de précipitation discontinue, en une structure lamellaire composée des deux phases α et β . La structure lamellaire fine des cellules primaires se décompose ensuite en une structure lamellaire grossière, composée des deux mêmes phases, par une réaction de grossissement discontinu, avec une vitesse inférieure à celle de la réaction primaire, par multiplication de la distance interlamellaire

qui diminue avec l'augmentation de la sursaturation. Le traitement des données métallographiques des distances interlamellaire S (qui décroissent de façon continue avec la diminution de température) pour les deux réactions montre que : $S \propto (\Delta T)^{-2}$.

Des mesures de paramètre du réseau indiquent que, bien qu'elle soit plus riche en soluté que le solvus d'équilibre pendant la réaction primaire, la matrice appauvrie a une composition très proche de l'équilibre à la suite de la réaction secondaire. L'analyse de la cinétique de croissance des réactions cellulaires primaire et secondaire montre que les deux transformations sont contrôlées par la diffusion de Sb à travers les limites des cellules, et que cet élément ségrège sur le joint de grains de 57 à 78%at.

Boumerzoug [2] a étudié la décomposition de la solution solide Cu-5% mass. Sb. Il a montré que dans cet alliage, juste après le déclenchement de la première réaction discontinue (caractérisée par une structure lamellaire fine), la seconde réaction de grossissement discontinue se développe à partir de la position du joint de grain, et même sur le front de réaction. Bien que la première réaction discontinue continue de se produire plus rapidement, la seconde peut se déclencher pour réduire la surface totale de l'interface (puisqu'on passe d'une structure lamellaire fine à une structure lamellaire plus grossière).

Hamana et al [126] ont étudié les premiers stades de développement de la précipitation cellulaire et la formation des cellules aux joints d'interphases dans l'alliage Cu-9% mass. Sb à partir des observations par microscopie optique, et ont montré que les étapes d'initiation de Tu et Turnbull et la précipitation discontinue dans cet alliage peuvent se déclencher, avec la même morphologie et la distance interlamellaire, aux joints d'interphases entre la matrice et la phase eutectoïde, comme aux joints de grains.

Boumerzoug [4] a étudié la précipitation discontinue dans l'alliage Cu-9% mass. Sb, et a montré que, pour des échantillons non déformés, le déroulement de la précipitation discontinue aux premiers stades est très semblable au schéma du modèle de Tu et Turnbull avec une structure grossière des lamelles; par contre dans les échantillons déformés, aux premiers temps de vieillissement, le joint de grains ne se déforme pas et la structure des lamelles est fine.

Plusieurs types de développement et de croissance des précipités cellulaires ont été observés; la croissance dans une seule direction à partir d'un seul joint de grains, le développement des cellules suivant le mécanisme "S" (surtout dans les échantillons non déformés), la croissance par contournement basé sur la mobilité du front de la cellule, et enfin la croissance à partir de la position originale du joint de grains. Le mécanisme d'initiation de la

précipitation discontinue influe sur l'ordre de démarrage de chaque type de précipitation discontinue, ce qui veut dire que cet ordre est influencé par l'état initial de l'échantillon (déformé ou non déformé) ; pour un échantillon non déformé on a d'abord observé la SRD suivie par la PRD aux fronts des cellules de la SRD, alors que pour un échantillon déformé on a d'abord observé la PRD qui se transforme ensuite en SRD.

Boumerzoug et al [127] ont étudié la précipitation cellulaire dans l'alliage Cu-9% mass. Sb par microscopies optique et électronique et par diffraction des rayons X ; ils ont montré que les lamelles coalescées apparaissent au front de réaction avant les lamelles fines, et que le mécanisme de dissolution est discontinu aux températures relativement basses et continu à hautes températures.

Dans notre travail, on s'intéresse à l'addition du bismuth dans les alliages Cu-In et Cu-Sb. Le bismuth est un métal qui possède une structure cristallographique de type rhomboédrique à l'état solide. Il est fragile à la température ambiante et sa température de fusion est environ 271°C. A l'état solide, le cuivre et le bismuth admettent une solubilité mutuelle très faible (Fig. II.12). La solubilité du cuivre dans le bismuth liquide augmente considérablement avec la température (Tableau II.3).

Le système Cu-Bi représente un système modèle possédant une très forte ségrégation intergranulaire conduisant à la fragilité du cuivre. Dans la première étude publiée en 1947 [128] l'effet fragilisant du bismuth en tant qu'impureté dans le cuivre a été mis en évidence. Cette ségrégation dépend des paramètres cristallographiques du joint de grains (les joints de faible désorientation étant l'objet d'une faible ségrégation intergranulaire).

De plus, Chang [129] a pu déterminer la limite de solubilité du bismuth dans le cuivre (Fig. II.12). Cette dernière est de l'ordre de 6 ppm à 600°C et environ 190 ppm à 975°C lorsqu'elle atteint sa valeur maximale. Ils ont notamment obtenu des résultats concernant les cinétiques de ségrégation intergranulaire [130] et la quantification des teneurs en bismuth obtenues aux joints de grains du cuivre après un traitement de ségrégation [131]. Sa première conclusion majeure est la suivante: à basses températures ($T < 700^\circ\text{C}$ environ), la ségrégation intergranulaire du bismuth peut conduire jusqu'à la présence de 2 monocouches équivalentes de bismuth pur aux joints de grains du cuivre avec seulement quelques dizaines de ppm de bismuth en volume au départ. De plus, ils constatent que le taux de bismuth présent aux joints de grains du cuivre diminue brusquement vers des valeurs plus faibles (environ 1 monocouche équivalente) avec l'augmentation de la température à partir de 700°C [129].

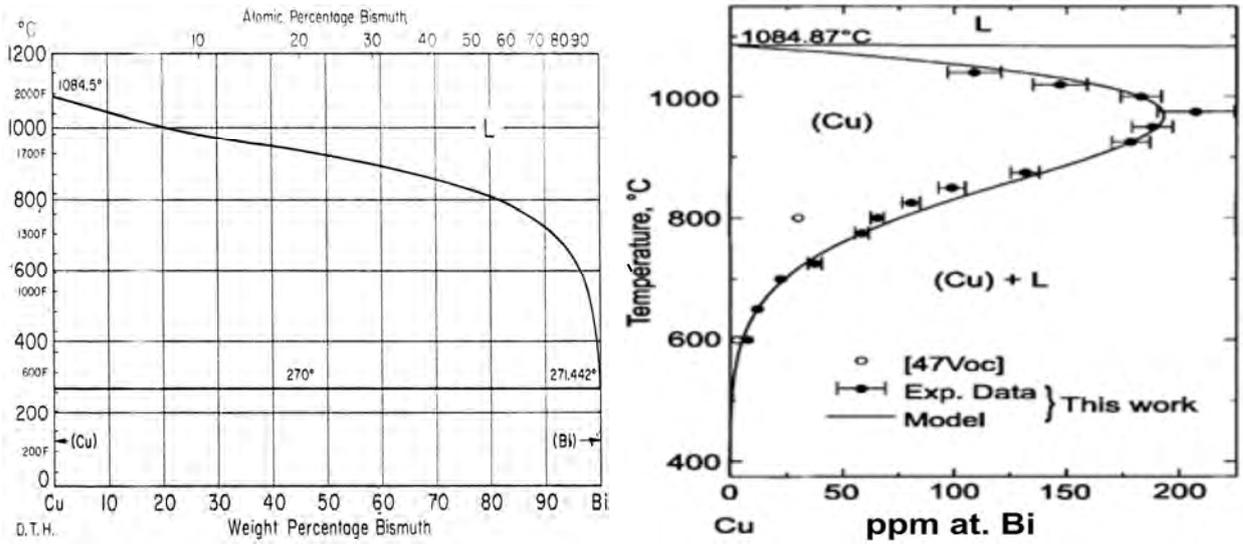


Fig. II.12. Diagramme binaire Cu-Bi [98, 128].

T (°C)	300	400	500	600	700	800
C_s (%at. Cu)	0,7	2,3	5,6	11,5	22	41,3
C_s (%mass. Cu)	0,2	0,7	1,7	3,8	7,9	17,6

Tableau II.3. Valeurs de la solubilité du cuivre dans le bismuth liquide en fonction de la température [128].

Chapitre III

Matériaux étudiés, techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées

CHAPITRE III

Matériaux étudiés, techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées

III.1. Elaboration des échantillons :

Notre étude a été portée sur trois groupes d'alliages à base de cuivre : Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb avec et sans addition du bismuth (Bi). L'élaboration des alliages s'est faite à l'Unité de Recherche « Sciences des Matériaux et Applications » par fusion dans un dispositif où règne un vide poussé (vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} Torr) à partir de matériaux purs (99,999%). Après un maintien à 1100°C pendant 20 mn pour permettre la fusion du mélange constituant chaque alliage (Tableau III.1), les lingots sont refroidis dans le four et subissent ensuite un traitement d'homogénéisation pendant une semaine. La température d'homogénéisation est choisie à partir du diagramme d'équilibre : 760°C pour l'alliage Cu-7% mass. Ag et 630°C pour les alliages Cu-15% mass. In+x% . Bi et Cu-9% mass. Sb+x% . Bi.

Alliages élaborés
Cu-7% mass. Ag (Cu-4,25% at. Ag)
Cu-15% mass. In (Cu-8,9% at. In)
Cu-15% mass. In- $9,205 \cdot 10^{-5}$ % mass. Bi (30 ppm Bi)
Cu-15% mass. In- $36,821 \cdot 10^{-5}$ % mass. Bi (120 ppm Bi)
Cu-15% mass. In-1,52% mass. Bi (0,5% at. Bi)
Cu-9% mass. Sb (Cu-4,9% at. Sb)
Cu-9% mass. Sb- $9,441 \cdot 10^{-5}$ % mass. Bi (30 ppm.Bi)
Cu-9% mass. Sb- $37,766 \cdot 10^{-5}$ % mass. Bi (120 ppm.Bi)
Cu-9% mass. Sb-1,56% mass. Bi (0,5% at. Bi)

Tableau III.1. Composition élémentaire des alliages étudiés.

En utilisant une source d'excitation en Américium, la méthode XRF a été appliquée pour confirmer la similitude de la composition de la composante binaire pour chaque groupe d'alliages élaborés (Fig. III.1). Les pics indiqués par * sont liés aux matériaux du dispositif utilisé. Les spectres normalisés pour chaque groupe d'alliages sont identiques. Ceci nous indique que leurs compositions binaires sont les mêmes et nous confirme leur constitution initiale.

Cette méthode n'est pas vraiment précise mais elle donne un ordre de grandeur de la composition de nos alliages permettant ainsi une caractérisation qualitative.

III.2. Traitements thermiques appliqués :

Le but de notre travail est de suivre la précipitation discontinue pendant le vieillissement, la restauration de la microstructure après déformation et l'interaction réciproque des différentes réactions.

Les échantillons des alliages étudiés ont subi donc des traitements d'homogénéisation, pour la mise en solution de la totalité du soluté et l'obtention d'un système monophasé homogène, suivi par une trempe à l'eau pour conserver le matériau dans l'état obtenu après le traitement de mise en solution. Après trempe, le matériau est hors équilibre et se caractérise par une forte concentration d'éléments d'addition en solution solide et par une forte densité de lacunes. Cet état instable va tendre à se décomposer en de nouvelles phases d'équilibre.

Dans une première étude, la réaction de précipitation dans chaque alliage a été suivie au cours des vieillissements isothermes ou durant un revenu anisotherme lors des analyses dilatométriques ou calorimétriques. Dans une deuxième étude, les échantillons ont subi différents taux de déformation après trempe afin de suivre les évolutions microstructurales résultant des phénomènes de précipitation, restauration et recristallisation.

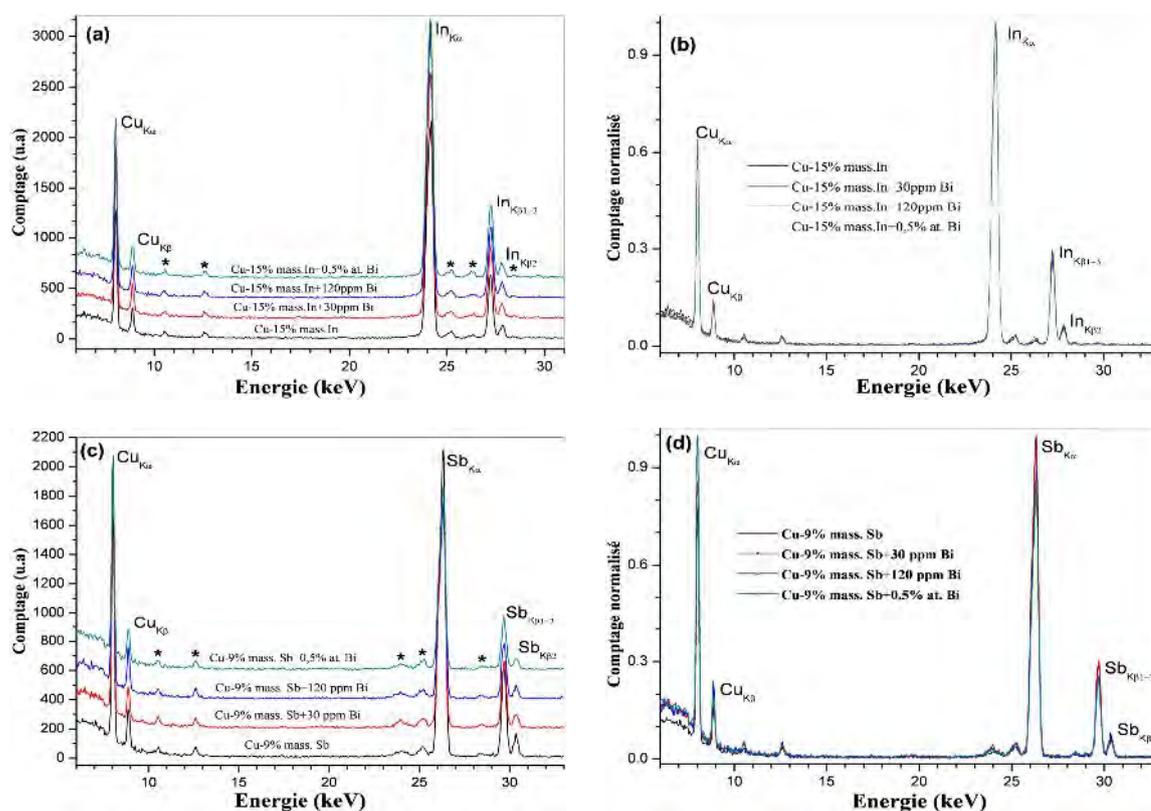


Fig. III.1. Spectres d'analyse XRF des alliages Cu-In et Cu-Sb étudiés: comptage arbitraire (a)-(c) et comptage normalisé (b)-(d).

III.3. Techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées :

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour suivre les évolutions structurales suite aux différents traitements thermiques et thermomécaniques:

III.3.1. Microscopie optique (M.O) :

La première approche pour une compréhension de l'effet des différents traitements thermiques et thermomécaniques subis par l'échantillon est sa microstructure, car on peut observer, pour une matrice déterminée, la taille des grains, la taille, la forme et la répartition des précipités, les macles et bien d'autres caractéristiques structurales. L'évolution de cette microstructure au cours de la décomposition des solutions solides sursaturées ou sa restauration, durant les traitements thermiques, a été suivie à l'aide de deux microscopes métallographiques (LEITZ de type MM6 et OLYMPUS de type BX51M). Après polissage mécanique sur papiers abrasif et attaque chimique durant 1 à 2 seconds, avec une solution concentrée de HNO_3 (52,5%) (pour les alliages Cu-In et Cu-Sb) et diluée (35%) (pour l'alliage Cu-7% mass. Ag), suivie par un lavage dans un courant d'eau. Les échantillons sont séchés à l'air comprimé et observés.

III.3.2. Dilatométrie :

La dilatométrie est une méthode physique largement utilisée pour caractériser le comportement thermique des matériaux, non seulement sur leur dilatabilité mais aussi en ce qui concerne les diverses évolutions structurales dont ils peuvent être le siège. Aux cours des analyses dilatométrique, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de la température ambiante jusqu'à la température d'homogénéisation, suivi d'un maintien à cette dernière et d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse constante.

Les essais dilatométriques ont été réalisés à l'aide de deux types de dilatomètres ADAMEL LHOMARGY. Le premier dilatomètre est de type DI 24 destiné aux analyses avec des vitesses de montée ou de descente en températures suffisamment lentes (1-10°C/min). Cependant au cours du refroidissement il ne permet pas d'atteindre une vitesse supérieure à celle du refroidissement libre du four. Les échantillons utilisés peuvent être de forme cylindrique (5 mm de diamètre et 25 mm de longueur) ou parallélépipédique (25 x 5 x 5 mm³). Les essais peuvent se faire sous atmosphère contrôlée ou sous vide primaire.

Le deuxième dilatomètre est de type DT1000 de trempe rapide. Grâce à la forme et à la taille très réduite de l'échantillon cylindrique (2 mm de diamètre et 12 mm de longueur), ainsi qu'au mécanisme de chauffage rapide, il permet d'atteindre des vitesses très élevées de chauffage (de 10°C/h à 200°C/min) pour aller jusqu'à 1350°C. Il permet, en plus, d'obtenir des vitesses de refroidissement très grandes qui peuvent aller jusqu'à 500°C/s pour descendre jusqu'à -150°C, en utilisant un flux d'hélium sous pression et de l'azote liquide.

Le pilotage de chacun des deux dilatomètres est assuré automatiquement par un système

informatique, ce qui permet l'acquisition directe des résultats de mesure ($\Delta l/l$, T, t). L'exploitation des courbes obtenues se fait à l'aide de logiciels particuliers (LOGIDIL et DT1000). On peut ainsi obtenir les courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique appliqué, ainsi que la dérivée de chaque courbe pour bien mettre en évidence et situer les moindres anomalies qui apparaissent suite aux différentes réactions.

III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus puissantes utilisées pour la détermination de la composition élémentaire et structurale des échantillons ainsi que les paramètres des réseaux cristallins des phases formant la microstructure de ces échantillons. Ainsi, elle permet d'étudier des transformations de phases, de caractériser des microstructures déformées et de suivre leur évolution, selon des traitements thermiques appliqués, à partir de l'analyse des variations des intensités des pics de diffraction et leur profil. Dans notre travail, les spectres de diffraction ont été obtenus, pour des états correspondant aux différents traitements thermique et thermomécanique isothermes ou anisothermes, à l'aide d'un diffractomètre de type Philips X-Pert avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$), (45 kV/40 mA) où le balayage a été fait pas à pas entre 10° et 100° . L'identification des différentes phases précipitées a été faite à l'aide du logiciel HighScore.

Il est bien connu que dans les métaux déformés, les raisons principales d'élargissement des raies de diffraction sont les cristallites fines et les microdistorsions. En général la taille des cristallites augmente et les microdistorsions diminuent pendant un recuit. Cette évolution peut être établie par analyse des profils des raies de diffraction.

Dans notre travail, les profils des raies de diffraction ont été corrigés par rapport à l'élargissement instrumental, en utilisant un échantillon standard de silicium qui a de grands cristallites et libre de défauts. La [figure III.2](#) montre le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de silicium utilisé. Le fit du FWHM selon la formule fondamentale bien connue de Caglioti [132] permet d'obtenir les valeurs des facteurs de résolution: $U = 0,00896$, $V = -0,00673$ et $W = 0,01719$ avec un facteur de corrélation $R^2 = 0,9462$.

L'analyse des profils des raies de diffraction des échantillons à l'aide du logiciel WinPlotR [133, 134] permet d'établir l'évolution des paramètres microstructuraux après la correction instrumentale des élargissements, en utilisant les paramètres U, V, et W calculés. Le fit individuel du profil des raies de diffraction est réalisé en tenant compte du doublet $k_{\alpha 1}$ et $k_{\alpha 2}$ du

cuire dans une approximation Pseudo-Voigt ($PV = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G$). Durant la procédure de fit du profil (PFP), les formes des pics de diffraction ont été décrites par une fonction analytique sur un profil expérimental, sans aucune référence à la maille ou à la structure cristallographique du composé. La seule contrainte est liée au choix du profil analytique de la raie dont le bruit de fond (qui doit être soustrait), l'intensité, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur sont des paramètres ajustables par une méthode de minimisation par maximum de vraisemblance.

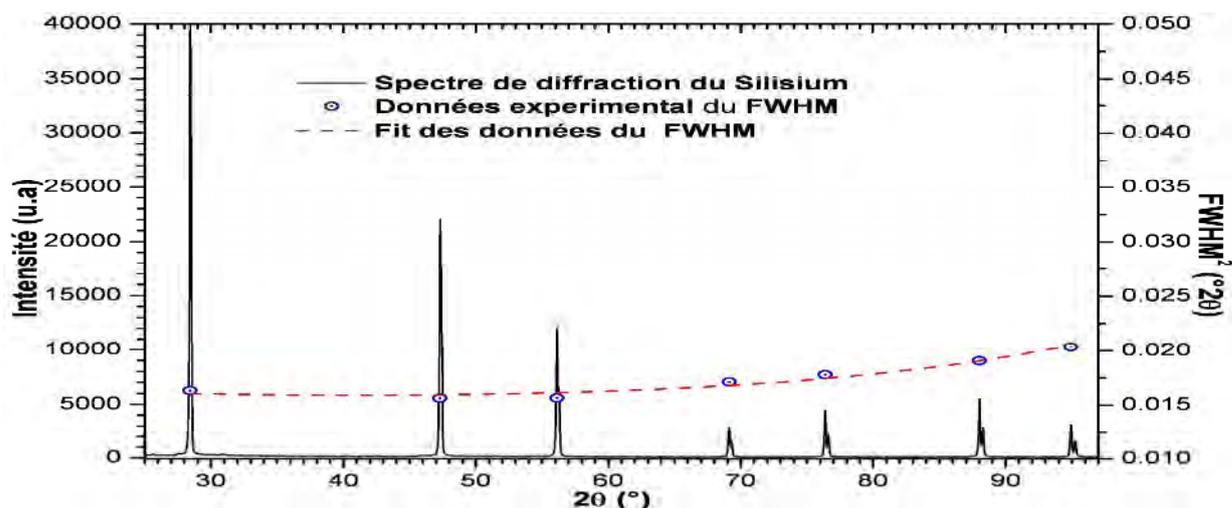


Fig. III.2. Spectre de diffraction des rayons X du silicium, les données du FWHM et leur fit selon la formule de Caglioti.

Chaque pic de Bragg est caractérisé par sa position, intensité, FWHM et une composante éta comme des paramètres de départ pour la PFP. Les résultats d'ajustement du profil sont contrôlés par divers facteurs d'accord : le résidu du profil pondéré (R_{wp}), le résidu du profil non pondéré (R_p) et le résidu relié aux fluctuations statistiques en l'absence des erreurs systématiques (R_{exp}). La PFP est faite pour plusieurs cycles jusqu'à l'obtention de la convergence et la minimisation des facteurs d'accord en même temps, afin d'obtenir un profil aussi précis que possible. Ensuite les positions des pics 2θ , les élargissements intégraux β_G et β_L des profils gaussien et lorentzien normalisés sont calculés et utilisés pour l'obtention de différents paramètres microstructuraux.

La variation du paramètre du réseau a été établie en utilisant la fonction d'extrapolation de Nelson-Riley ($\text{Cos}\theta^2/\sin\theta + \text{Cos}\theta^2/\theta$) [135] qui représente la fonction la plus précise pour notre cas. La restauration de la microstructure déformée durant le chauffage a été suivie au moyen du paramètre de fautes d'empilement α ; l'écart combiné des pics de diffraction (111) et (200), d'un

réseau CFC, est donné par comparaison de la séparation entre les positions des pics (111) et (200) ($\Delta 2\theta$) pour des échantillons déformés et des échantillons recuits [136]:

$$\Delta(\Delta 2\theta) = (\Delta 2\theta_{\text{déformé}} - \Delta 2\theta_{\text{recuit}}) = [(2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{déformé}} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{recuit}}] \quad (45).$$

Ensuite, le paramètre de fautes d'empilement α est donné par:

$$\alpha = -\Delta(\Delta 2\theta) / [45 \cdot 3^{1/2} / \pi^2 \cdot (\tan \theta_{200} + 1/2 \tan \theta_{111})] \quad (46).$$

L'évolution des microdistorsions (ε) et de la taille des cristallites (D) peut être établie à partir des largeurs intégrales β_G et β_L par [137]:

$$\varepsilon = \beta_G^{\text{éch}} / [4 \text{ tg } \theta] \quad (47)$$

$$D = \lambda / [\beta_C^{\text{éch}} \cos \theta] \quad (48)$$

Afin d'obtenir une évolution globale, nous sommes intéressés par l'évolution, avec la température, de la taille des domaines pondérée (D) et des microdistorsions pondérées (ε) [138]. Cette pondération s'effectue en utilisant les facteurs de multiplicité de la structure CFC (8, 6, 12, 24, 8) pour les pics de diffraction 111, 200, 220, 311 et 222 respectivement.

III.3.4. Microdureté :

La dureté d'un matériau est la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Parmi les méthodes utilisées pour mesurer la microdureté, on utilise la méthode Vickers. L'essai consiste à réaliser, sous charge constante P (exprimée en KgF), une pyramide de diamant à base carrée dont l'angle au sommet a une valeur de 136° . On mesure la diagonale d de l'empreinte laissée par cette pyramide après suppression de la charge. La valeur de la surface de l'empreinte est donnée par :

$$S = 0.5 \cdot d^2 / \sin(136/2) \quad \text{d'où :} \quad H_v = 1,8544 \cdot P / d^2. \quad (49)$$

Les mesures de la microdureté ont été faites par la méthode Vickers à l'aide d'un microduremètre automatisé Zwick de type B3212002 à la fin de chaque traitement.

III.3.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant d'étudier les transformations internes des échantillons. Elle consiste à maintenir une différence de température nulle entre la substance étudiée et une substance inerte de référence, lorsque les deux échantillons sont soumis à la même température et au même environnement, et à mesurer ainsi l'énergie nécessaire fournie soit à l'échantillon soit à la référence. Le principe de cette technique est la mesure de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, en

fonction de la température ou du temps. Les différences de flux de chaleur résultent des quantités de chaleur absorbées et libérées par l'échantillon en raison d'effets thermiques tels que la fusion, la cristallisation, les réactions chimiques, les transformations polymorphiques, l'évaporation, pour n'en citer que quelques unes.

Dans notre étude nous avons utilisé un équipement Setaram DSC SETsys Evolution 1500 équipé d'un processeur et d'une cellule de mesure, relié à un microordinateur qui permet la détermination des températures de différentes transformations et leur caractère exothermique ou endothermique au cours du chauffage comme au refroidissement. Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), le DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base, et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), il enregistre un pic au-dessous de la ligne de base.

Les échantillons analysés sont de forme cylindrique (3x2 mm²) et de masse d'environ 150 mg. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de la température ambiante à la température d'homogénéisation avec une vitesse constante, un maintien d'une minute et un refroidissement avec la même vitesse. Pour éviter l'oxydation, les essais sont réalisés sous Argon.

L'exploitation de cette technique, pour différentes vitesses de chauffage permet d'établir l'énergie moyenne d'activation des réactions de précipitation, de dissolution et dans certain cas la croissance des grains, en utilisant la méthode isoconversionnelle de Kissinger [139] :

$$\ln(v/T_p^2) = -E_a/(RT_p) + C_1 \quad (50)$$

où v est la vitesse de chauffage, E_a est l'énergie moyenne d'activation (kJ/mol), T_p est la température du pic calorimétrique observé.

Cependant, l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée de chaque processus peut être établie en utilisant la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [140]:

$$\ln(v/T_x^2) = -E_a(x)/(RT_x) + C_2 \quad (51)$$

où v représente la vitesse de chauffage, $E_a(x)$ et T_x sont l'énergie d'activation (kJ/mol) et la température correspondant à une fraction transformée x sur la courbe DSC.

Selon Matusita et Sakka [141], pour prévoir le mécanisme contrôlant les différents processus, l'exposant d'Avrami n est obtenu, pour une température fixée correspondant à une fraction de transformation x_T , directement à partir de l'équation de Johnson Mehl Avrami

Kolomogorov (JMAK):

$$\text{Ln}[\text{Ln}(1-x_T)^{-1}] = -n_T \text{Ln}(v) + C_3 \quad (52)$$

C_1 , C_2 , C_3 sont des constantes, R est la constante des gaz. Ces analyses peuvent être effectuées dans le cas où l'effet calorimétrique est le résultat d'un seul processus.

III.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) :

Afin de bien mettre en évidence ou compléter l'explication des résultats obtenus par les différentes techniques citées précédemment, des observations par microscopie électronique sont nécessaires. Nous avons utilisé un microscope électronique à transmission (MET) Tecnai G2 F20 X-Twin chez NanoPort Europe (FEI COMPANY) et un microscope électronique à balayage (MEB) FEG JSM-7100F chez JEOL-Europe.

Pour réaliser ces observations, les échantillons ont été découpés à l'aide d'une microtrancheuse. Dans le cas des observations par MEB, un polissage mécanique fin suivi par un autre électrochimique pour révéler la morphologie de la surface à observer, ont été effectués. Cependant, pour les observations par MET, après un amincissement par polissage mécanique jusqu'à 130-100 μm d'épaisseur, la transparence des échantillons aux électrons est obtenue par bombardement sous faisceau d'ions, après un enrobage par dépôt de carbone, en employant un système d'image de type 4-quads.

Chapitre IV

Précipitation-dissolution dans les alliages étudiés

CHAPITRE IV

Précipitation-dissolution dans les alliages étudiés

IV.1. Introduction :

La dilatométrie est très sensible aux phénomènes de précipitation et/ou de recristallisation et peut même donner des informations d'ordre macroscopique sur des processus qui se produisent à l'état microscopique en suivant les évolutions structurales. Dans une analyse dilatométrique, la dilatation mesurée $\Delta L/L_0$, en fonction de la température (T), peut être divisée en deux contributions ; le changement constant de la longueur de l'échantillon dû à la vibration thermique et le changement lié aux transformations microstructurales qui peuvent induire des variations de volume spécifique de la matrice, donc des variations dimensionnelles au sein de l'échantillon. L'information qu'elle apporte est donc beaucoup plus complète, contrairement à d'autres techniques qui restent localisées à une zone très réduite de l'échantillon. Cela s'explique par la capacité de la dilatométrie à détecter des variations dimensionnelles très faibles dues entre autre aux changements de structure qui se produisent dans le matériau étudié.

Dans le but d'avoir une bonne discussion des anomalies dilatométrique obtenues pour les différents alliages étudiés, nous avons procédé à l'enregistrement des courbes dilatométriques pour le cuivre pur, qui représente l'élément de base de nos alliages, pour les deux dilatomètres utilisés DI24 et DT1000 (Fig. IV.1). Pour les deux dilatomètres aucune anomalie remarquable n'apparaît sur la courbe dérivée du chauffage et par conséquent, aucun effet appréciable n'est décelé.

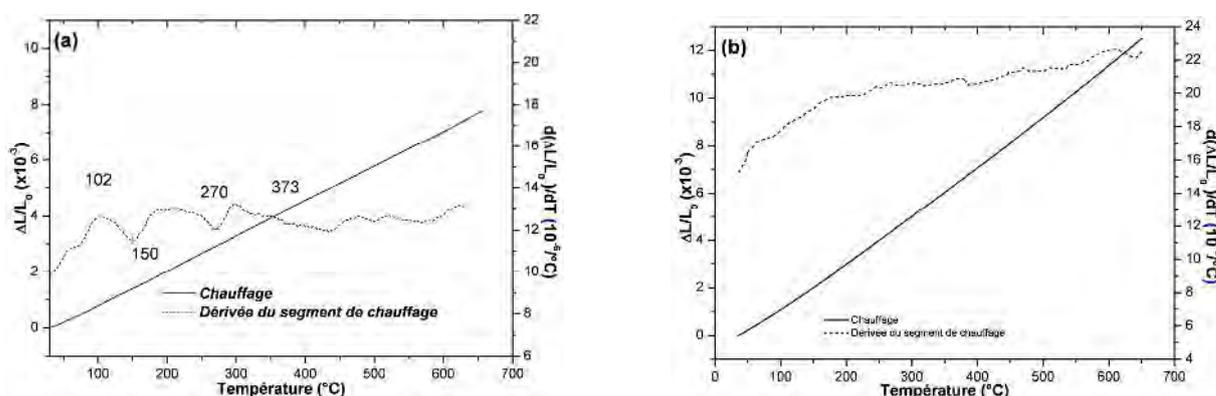


Fig. IV.1. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) et sa dérivée pour un échantillon de cuivre pur pour les deux dilatomètres DI24 (a) et DT1000 (b).

Les phénomènes de précipitation et de dissolution, dans les alliages étudiés, ont été suivis principalement par dilatométrie et DSC. Les échantillons ont subi un traitement d'homogénéisation suivi d'une trempe rapide à l'eau et des traitements de vieillissement pour des durées de maintien différentes. Le choix de la durée de vieillissement est justifié par la cinétique de la décomposition de chaque alliage.

IV.2. Cas de l'alliage Cu-7%mass. Ag :

IV.2.1. Morphologie du produit de précipitation :

L'évolution de la microstructure durant la décomposition de la solution solide sursaturée de l'alliage Cu-7%mass. Ag homogénéisé et trempé a été suivie au cours du vieillissement à moyenne et à haute températures. L'initiation de la réaction de précipitation discontinue dépend de la structure et de la propriété du joint de grains et de son habilité pour la germination des précipités (naissance des premiers germes).

Le vieillissement de cet alliage à 400°C montre bien que la cinétique de la précipitation discontinue est plus au moins rapide. L'analyse par MET des premiers stades confirme la présence des précipités lamellaires aux joints de grains (Fig. IV.2). L'alliage se décompose en une structure lamellaire formée de lamelles des phases β (Cu) et α (Ag) avec une distance interlamellaire moyenne de 70 nm. Il semble que la précipitation lamellaire a été formée après la migration du joint de grains de sa position originale et la formation des allotriomorphes, selon le mécanisme de Fournelle et Clark [16].

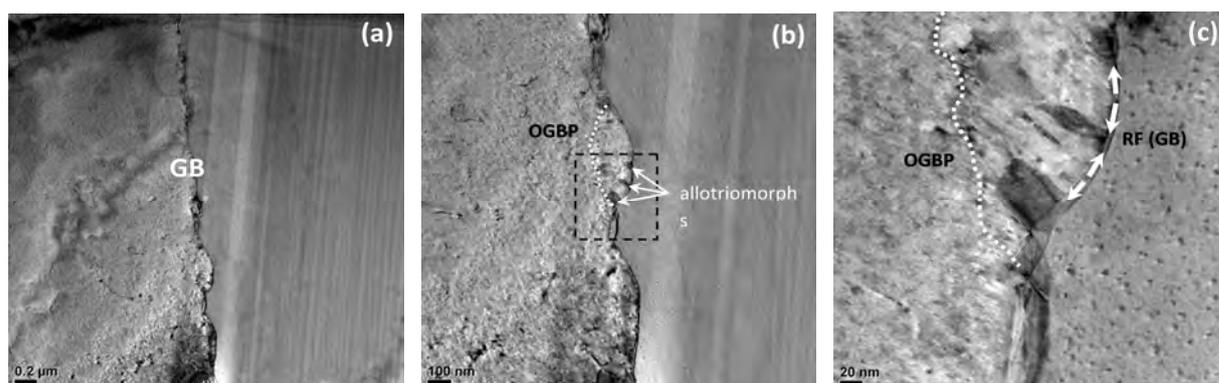


Fig. IV.2. Micrographies MET montrant les premiers stades de la réaction de précipitation lamellaire dans l'alliage Cu-7%mass. Ag après vieillissement de 15 min à 400°C (OGBP: original grain boundary position, RF: reaction front and GB: grain boundary).

La micrographie MET et l'analyse EDX correspondant aux différentes régions (Fig. IV.3) montrent la concentration élevée de Ag dans la région O₁ (phase α) et la concentration élevée de

Cu dans la région O₂ (phase β). Ces deux phases apparaissent sous forme de lamelles. Les deux régions O₃ et O₄ qui correspondent à la matrice sursaturée ont la même composition.

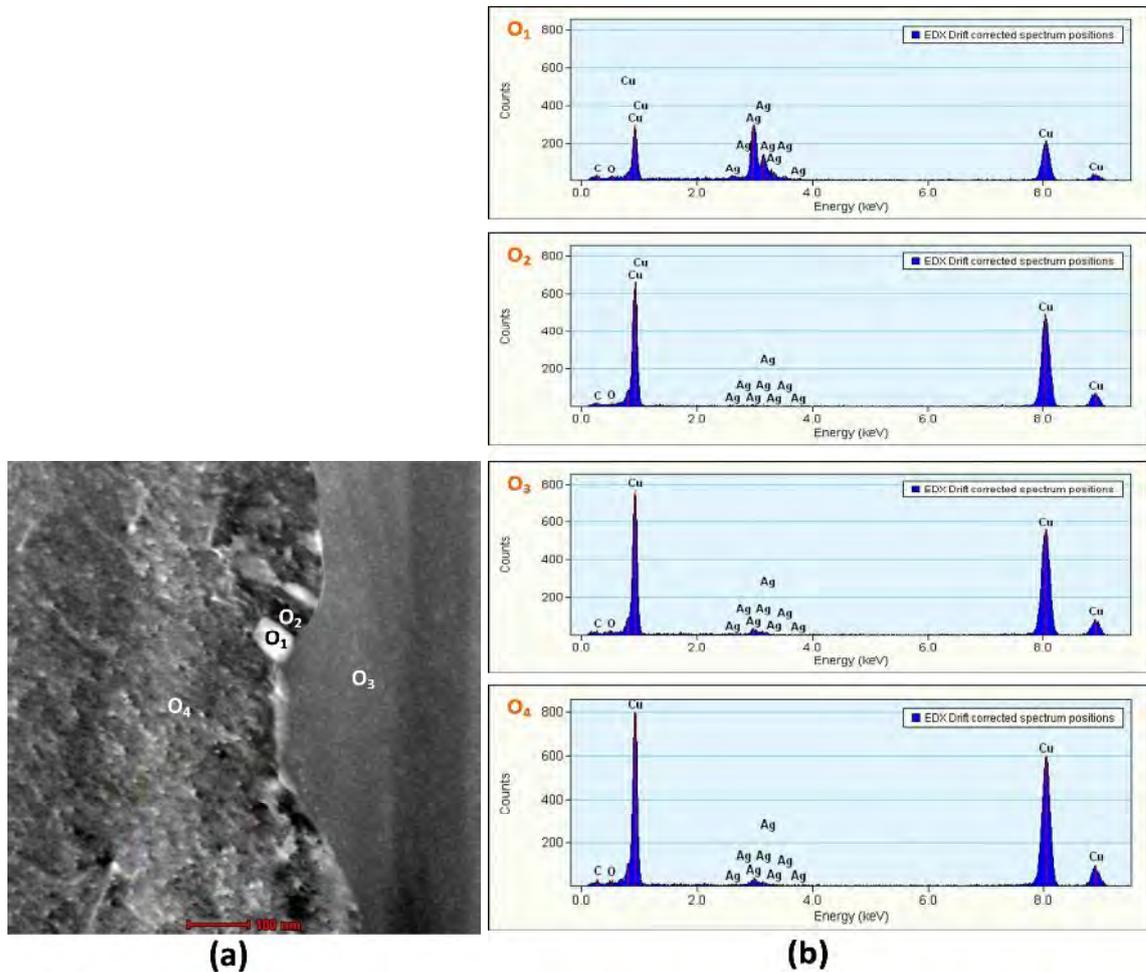


Fig. IV.3. Micrographie MET de l'alliage Cu-7% mass. Ag vieilli 15 min à 400°C (a) et les analyses correspondantes des différentes zones (O₁, O₂, O₃, O₄) (b).

Pour cette même durée de vieillissement, l'observation par microscope optique montre la coexistence des cellules de précipités développées et des joints de grains commençant leur transformation en un front de réaction ainsi que ceux qui ne sont pas encore transformés dépendant du type du joint de grains (angle de désorientation) (Fig. IV.4a). On constate que la précipitation à cette température est rapide et se produit par des cellules contenant des lamelles précipitées probablement très fines impossible à observer par microscopie optique.

L'analyse par MEB d'une cellule de précipités confirme l'apparition d'une structure lamellaire fine composée des deux phases β (Cu) et α (Ag) avec un espacement lamellaire de l'ordre de 45 nm dans la région (1) ; il semble que cette disposition des précipités ressemble à des bâtonnets rectilignes orientés parallèlement à la surface d'observation (Fig. IV.4b). Cet

espacement lamellaire est plus petit que celui mesuré par Gupta, 0,1 à 0,2 μm , à la même température dans l'alliage Cu-6,5% mass. Ag (Cu-4% at. Ag) [102]. Ceci reflète l'effet du taux de sursaturation sur la distance interlamellaire. L'observation de la région (2) nous laisse penser que les points clairs correspondant aux sections des bâtonnets coïncident avec la surface d'observation. Cette structure a été observée dans les alliages de ce système dans plusieurs travaux [101, 102].

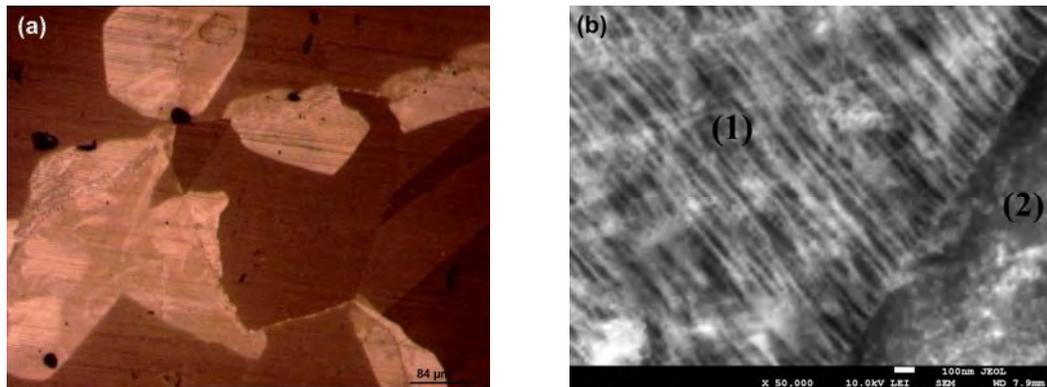


Fig. IV.4. Microstructures optique (a) et au MEB (b) de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé, trempé et vieilli 15 min à 400°C [142].

La microstructure d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli à 500°C pendant 15 min est présentée sur la figure IV.5. On constate que la précipitation à cette température est très rapide et se produit par des cellules contenant des bâtonnets très fins non parallèles et distribués sous forme de groupe fins (Fig. IV.5c).

IV.2.2. Etude dilatométrique :

L'observation métallographique montre bien que la décomposition de cet alliage est un peu rapide ce qui permet d'utiliser une vitesse moyenne (5°C/min) pour suivre cette décomposition par dilatométrie. La courbe dilatométrique d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass Ag homogénéisé 2 heures à 760°C et trempé est montrée sur la figure IV.6. La courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. IV.6b) présente deux anomalies importantes. La première est une contraction étalée dans l'intervalle de température 374-516°C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 450°C, caractérisé par un coefficient de dilatation égal à $9,314 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, liée au processus de précipitation de la phase $\alpha(\text{Ag})$. La seconde est une expansion dans l'intervalle de température 516-760°C avec un pic de la courbe dérivée à 687°C ; coefficient de dilatation de l'ordre de $36,566 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, qui peut être attribué seulement à la dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$; pour la composition de notre alliage la limite de solubilité est au environ de 740°C.

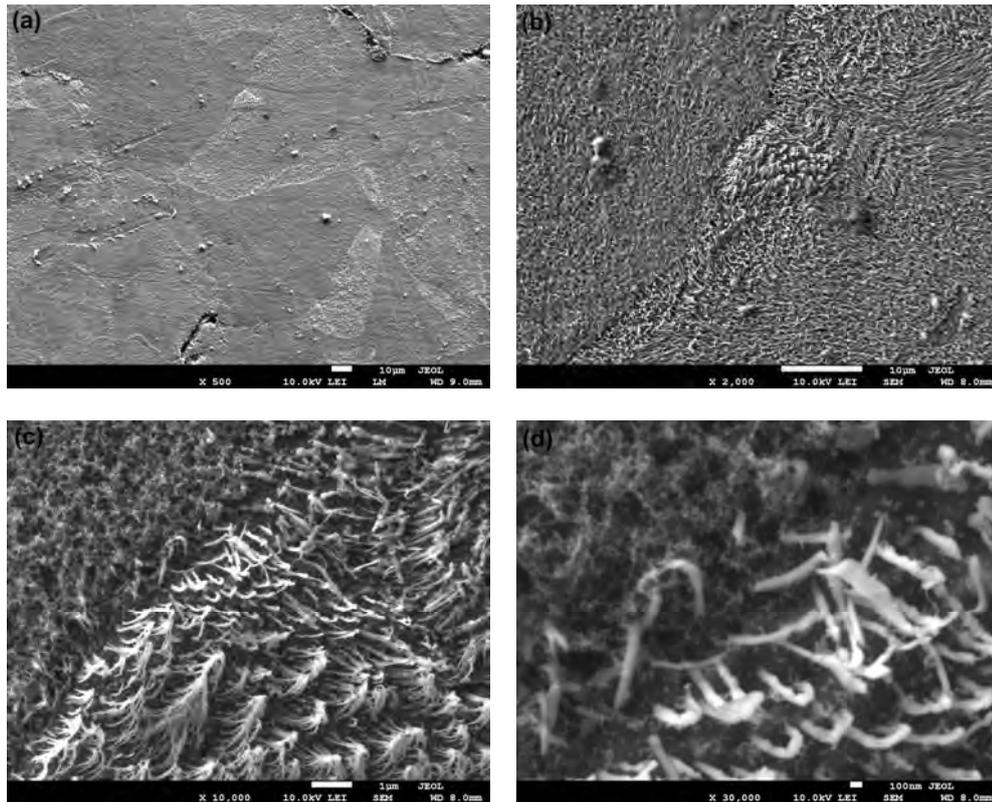


Fig. IV.5. Microstructures au MEB d'un échantillon de l'alliage Cu-7%mass. Ag homogénéisé, trempé et vieilli 15 min à 500°C.

Le fait que la précipitation donne une contraction peut être expliqué par la réduction du paramètre du réseau de la solution solide $\beta(\text{Cu})$, attribuée à son appauvrissement en atomes d'Argent ($r_{\text{Ag}} = 1,44\text{\AA} > r_{\text{Cu}} = 1,278\text{\AA}$); son effet est plus important que celui lié à l'apparition de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ qui doit donner une expansion. En plus, l'expansion observée est expliquée par le processus de dissolution qui mène à une augmentation du paramètre du réseau dû à l'entrée des atomes Ag dans la solution solide β . Donc, pendant le processus de précipitation de phase $\alpha(\text{Ag})$, les atomes Ag diffusent vers les joints de grains, diminuant le volume de l'échantillon et donnant une contraction détectée par dilatométrie dans le segment de chauffage. Cet effet est suivi d'une expansion liée à la mise en solution.

Cependant, le segment de refroidissement présente une expansion dans l'intervalle de température 680-520°C avec un pic de la courbe dérivée à 610°C (Fig. IV.6c), qui est lié à la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ aux températures élevées, après la mise en solution à 760°C. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Gupta, où la vitesse maximale de croissance est observée dans cet intervalle de température [102].

Dans cet intervalle de température, la sursaturation est faible ($\sim 2,2\%$ poids Ag) et par conséquent, pendant le refroidissement, la réduction du paramètre cristallin de la solution solide $\beta(\text{Cu})$ est moins importante que l'augmentation du volume spécifique dû à la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$, qui mène à une expansion dans la courbe dilatométrique. Ainsi on peut conclure que dans le segment de refroidissement, l'effet de la réaction de précipitation correspond à la vitesse de croissance maximale des cellules précipitées, mesurée pendant le traitement isotherme [102].

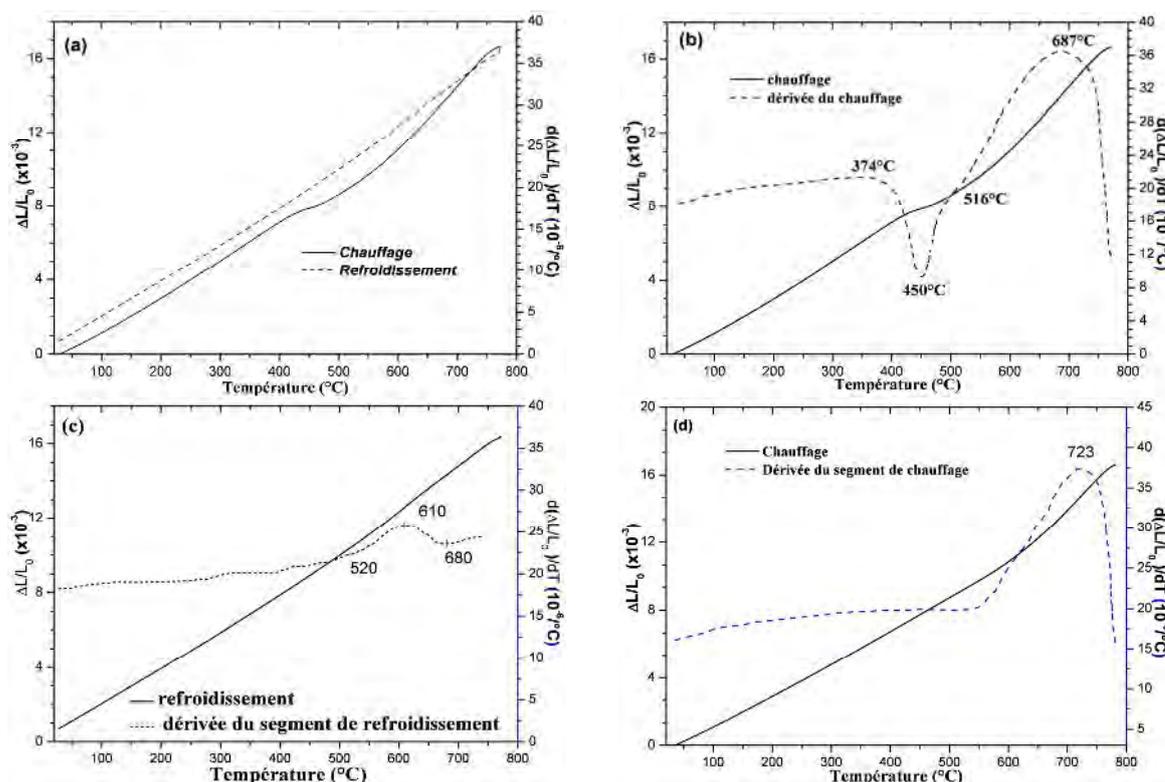


Fig. IV.6. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) (a), le segment de chauffage et sa dérivée (b), le segment de refroidissement et sa dérivée (c) et le segment de chauffage et sa dérivée (d) de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé et trempé.

Les états microstructuraux correspondant à la contraction et l'expansion observées durant le chauffage correspondent aux processus de précipitation et de dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$ respectivement, comme il a été confirmé par DRX et microscopie optique [142].

La microstructure d'un échantillon de cet alliage homogénéisé, trempé, chauffé avec $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 760°C , maintenu pendant 10 minutes à cette température, refroidi à la même vitesse jusqu'à 610°C et trempé montre une structure contenant des précipités particulièrement

aux joints de grains (Fig. IV.7a). Un maintien de 30 minutes à la température 610°C montre bien le développement d'une précipitation cellulaire qui occupe presque la totalité de l'échantillon (Fig. IV.7b) et l'échantillon doit contenir des précipités à la fin de l'essai dilatométrique. Ceci est bien observé par Boumaza par microscopie optique [144]. La quantité de précipités formés durant le refroidissement semble être la même que celle qui peut être formée durant le chauffage avec 5°C/mn, ce qui explique l'absence de la contraction liée à la précipitation au chauffage durant le deuxième cycle (Fig. IV.6d).

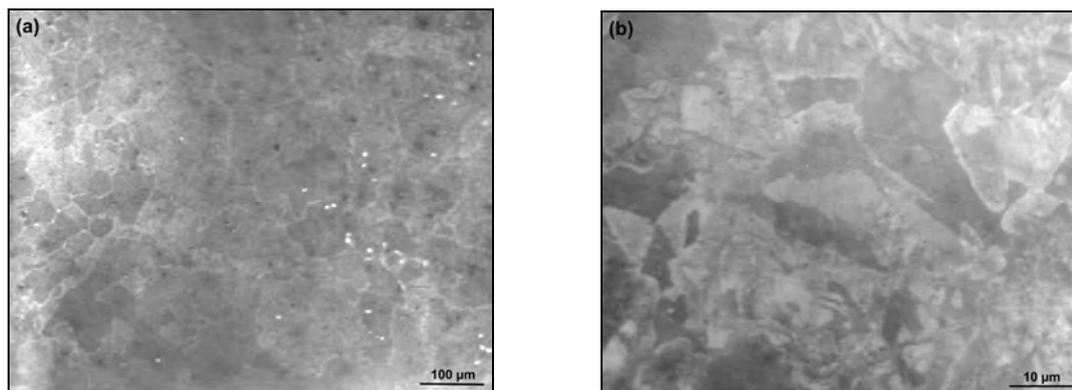


Fig. IV.7. Microstructure optique d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé, trempé, chauffé avec 5°C/min jusqu'à 760°C, maintenu pendant 10 minutes, refroidi à la même vitesse jusqu'à 610°C et trempé (a), et trempé et vieilli 30 min à 610°C (b).

IV.2.3. Etude par DRX:

Le spectre DRX d'un échantillon Cu-7% mass. Ag, homogénéisé et trempé présente les pics relatifs à la structure CFC de la solution solide sursaturée à base de cuivre (Fig. IV.8) et permet l'obtention de la valeur du paramètre de réseau cristallin $a_{(Cu)} = 3,627588\text{Å}$. Après un vieillissement de 14 heures à 400°C d'un échantillon de cet alliage, le spectre de DRX nous montre le décalage de ces pics de diffraction vers les grands angles et donne en plus des petits pics associés à la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ formée au cours du vieillissement. Dans ce cas le paramètre du réseau cristallin sera $a_{(Cu)} = 3,6137369\text{Å}$. Cette valeur est attendue car la sortie de l'argent doit diminuer la valeur du paramètre du réseau cristallin. Ceci est encore justifié pour le cas du vieillissement à 610°C où la solubilité de l'argent dans le cuivre est un peu supérieure ; par conséquent, le décalage vers les grands angles par rapport à l'état de trempe est moins important que dans le cas de vieillissement à 400°C. Le vieillissement de 30 minute à 610°C montre bien l'existence de petits pics de la phase précipité $\alpha(\text{Ag})$, avec une intensité proche de celle du cas de vieillissement de 14 heures à 400°C, et montre bien que la réaction de précipitation à 610°C est plus rapide que dans le cas de vieillissement à 400°C. La présence des

petits pics de diffraction de la phase précipitée $\alpha(\text{Ag})$ explique la petite expansion dilatométrique observée durant le refroidissement et confirme les observations faites par microscopie optique.

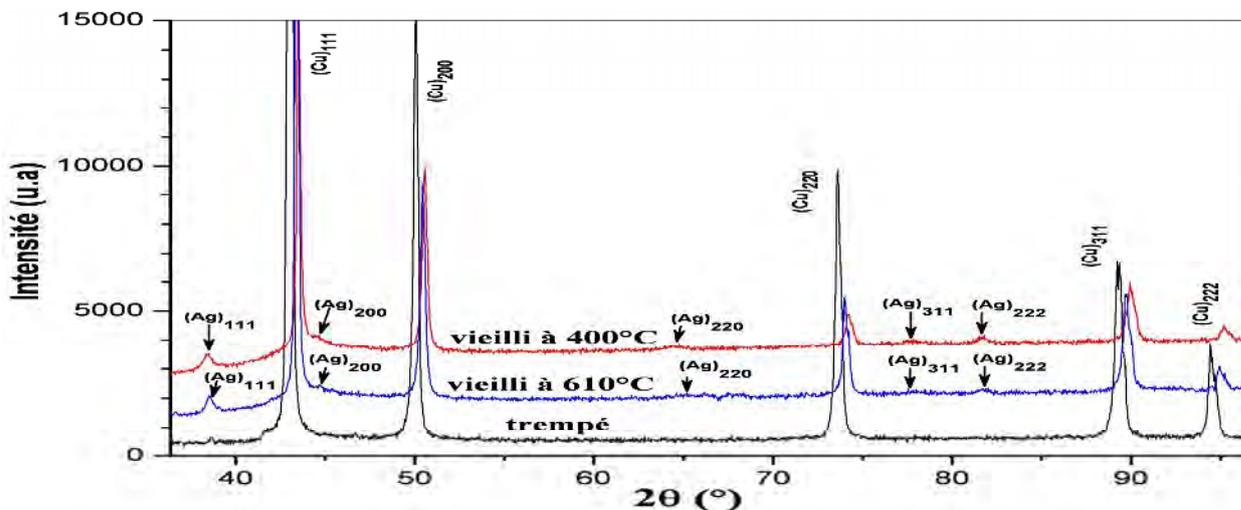


Fig. IV.8. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisés et trempé, trempé et vieilli 14 heures à 400°C et trempé et vieilli 30 minutes à 610°C.

IV.2.4. Etude par DSC :

Afin de confirmer et comprendre les anomalies dilatométriques, nous avons effectué une étude calorimétrique. La courbe DSC enregistrée pendant le chauffage d'un l'échantillon homogénéisé 2 heures à 760°C et trempé à l'eau (Fig. IV. 9), montre un pic exothermique dans l'intervalle de température 378-505°C avec un maximum situé à 449°C, correspondant certainement à la formation des particules de la phase précipitée $\alpha(\text{Ag})$. Ce pic exothermique est suivi par un autre pic endothermique à 615°C, correspondant à la dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$.

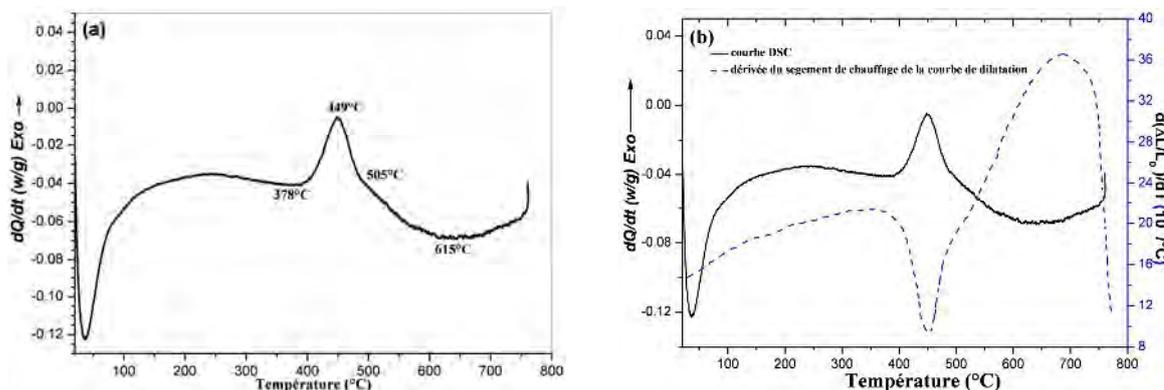


Fig. IV.9. Courbes DSC et la dérivée du segment de chauffage de la courbe de dilatation (5°C/min) (a et b) des échantillons Cu-7% mass. Ag homogénéisés et trempés.

Le premier effet endothermique (aux basses températures) est d'origine instrumental.

L'analyse par DSC confirme les résultats précédents observés sur les courbes dilatométriques; les mêmes intervalles de températures sont observés pour les effets des deux réactions (Fig. IV.9b).

IV.2.5. Étude de la cinétique de précipitation et de dissolution :

IV.2.5.a. Cas des échantillons trempés :

Pour suivre la cinétique de précipitation et de dissolution dans des échantillons de cet alliage homogénéisés et trempés à l'eau, des analyses par DSC avec différentes vitesses (5, 10, 15, 20 et 30°C/mn) ont été faites (Fig. IV. 10a). On observe un décalage des pics vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse du chauffage. Selon la méthode de Kissinger [139], en se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_p^2)$ et $1000/T_p$ (Fig. IV.10b-c), l'énergie moyenne d'activation obtenue est égale à 95 ± 4 kJ/mol pour la précipitation de la phase $\alpha(\text{Ag})$ et 212 ± 47 kJ/mol pour sa dissolution.

L'évolution de la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses est calculée pour les deux réactions de précipitation et de dissolution (Fig. IV.10d). A partir de cette évolution, la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée est établie en utilisant la méthode de KAS [140]. En se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_x^2)$ et $1000/T_x$, l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée est établie pour chaque processus (Fig. IV.10e). Pour le processus de précipitation, on remarque que l'énergie d'activation est presque constante durant tout le processus ; elle varie de 107 ± 20 à 99 ± 6 kJ/mol. Ceci indique que la nucléation des germes et la croissance des particules de précipités ont presque la même énergie d'activation. Cette énergie varie autour de la valeur moyenne 102 ± 8 kJ/mol qui est proche de la valeur moyenne calculée en utilisant la méthode de Kissinger.

Cependant, l'énergie d'activation de la dissolution, aux hautes températures, n'est pas constante. Elle croît graduellement à partir de 147 ± 40 kJ/mol jusqu'à la valeur 478 ± 70 kJ/mol à une fraction transformée de 0,9. Ceci indique que durant le chauffage aux hautes températures, où la mise en solution se développe suite à l'augmentation de la solubilité de l'argent dans le cuivre, on se rapproche de plus en plus à l'équilibre thermodynamique et par suite la composante chimique de la force motrice décroît. La mise en solution des atomes d'argent conduit à la réduction de la taille des particules de la phase $\alpha(\text{Ag})$ et par suite l'énergie interfaciale. Par conséquent, la force motrice sera réduite, ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie

d'activation de la mise en solution du reste des précipités. A partir de l'équation de JMAK, l'exposant d'avrami est établi pour chaque réaction (Fig. IV.10f).

Au début du processus de précipitation, on peut voir que cet exposant décroît avec l'augmentation de la température. Cet exposant varie de 3 à 2,5 indiquant le changement d'une croissance de géométrie sphérique rapidement épuisée et contrôlée par interface en une croissance à taux constant et contrôlée par diffusion. Ce stade correspond certainement à la formation des germes de la phase α [145]. Ensuite, la valeur moyenne obtenue pour les hautes températures (470, 480, 490 et 500°C) est $2,0 \pm 0,2$. Cette valeur est en bon accord avec un processus contrôlé par interface avec une croissance de géométrie cylindrique [145] ce qui est en bon accord avec le mécanisme de germination et la morphologie des cellules précipitées observées par MEB où le produit de la précipitation est sous forme de bâtonnets.

Les valeurs moyennes de l'énergie d'activation obtenues en utilisant les méthodes de Kissinger et KAS (95 ± 4 kJ/mol, 102 ± 8 kJ/mol) demeurent inférieures à celles obtenues par Gupta en utilisant les modèles de cinétique de la précipitation discontinue [102]. Gupta a constaté que l'énergie d'activation moyenne était pratiquement la même pour les deux alliages: Cu-3%at. Ag et Cu-4%at. Ag ($130,72$ kJ/mol et $130,42$ kJ/mol).

Cependant, la petite différence de composition entre notre alliage étudié Cu-7%mass. Ag (Cu-4,25%at. Ag) et l'alliage Cu-4%at. Ag [102], conduit à une énergie d'activation différente. Ceci exprime le désaccord entre les méthodes isoconversionnelles et les modèles analytiques basés sur la diffusivité. Cependant, la valeur de l'énergie qu'on a trouvée reste très proche de celle trouvée par Renouf pour la diffusion de l'argent dans les bicristaux de cuivre ($Q_b=108,8$ kJ/mol) à partir de la méthode d'autoradiographie employée dans la mesure quantitative de la diffusion des isotopes Sb-124 et Ag-110 dans les joints de grains des bicristaux de cuivre [146].

Au début du processus de dissolution, l'exposant d'avrami est $1,2 \pm 0,3$ qu'on peut l'associer à un processus contrôlé par diffusion interfaciale correspondant à la dissolution discontinue qui a été observé par Gupta dans les alliages cité ci-dessus. En augmentant la température, ses valeurs tendent vers la valeur moyenne $0,41 \pm 0,07$ indiquant ainsi un processus contrôlé par diffusion relatif à la dissolution continue qui prédomine généralement aux hautes températures.

IV.2.5.b. Cas des échantillons vieillis :

Dans le cas des échantillons trempés et vieillis 14 heures à 400°C, les courbes DSC pour différentes vitesses (5, 10, 15 et 20°C/mn) sont représentées sur la figure IV.11a. On observe

toujours un décalage des pics vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse du chauffage.

Pour la même vitesse, les températures des pics endothermiques observés, correspondant à la dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$ précipitée durant le vieillissement, sont inférieures à celles de la dissolution de la même phase formée durant le chauffage des échantillons trempés (Fig. IV.10a).

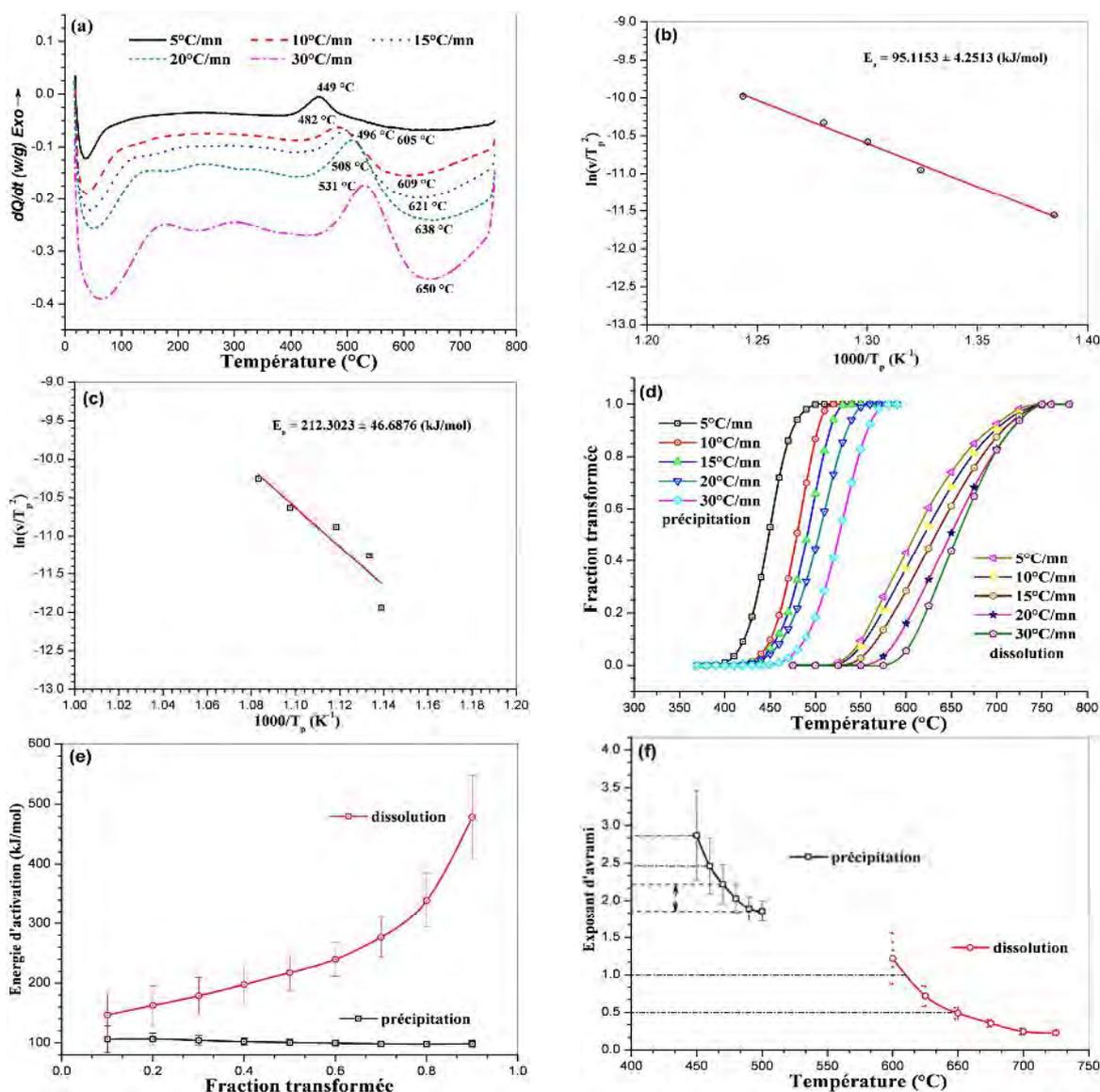


Fig. IV.10. Courbes DSC pour différentes vitesses (a), l'énergie moyenne d'activation de la précipitation (b) et de la dissolution (c), la fraction transformée correspondante (d), la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée (e) et l'exposant d'avrami en fonction de la température (f) pour des échantillons Cu-7% mass. Ag homogénéisés et trempés.

Dans ce dernier cas, selon le diagramme d'équilibre, la matrice d'équilibre $\beta(\text{Cu})$ appauvrie en Ag suite à la précipitation aux environs des températures 449, 482, 496 et 508°C

doit contenir plus d'argent que dans le cas du vieillissement à 400°C où la solubilité de Ag dans la matrice $\beta(\text{Cu})$ est de l'ordre de 0,5%at. Ag. Par suite, la dissolution des précipités formés durant le chauffage se produira aux températures un peu supérieures du fait que la force chimique liée à la sursaturation est un peu faible par rapport au cas du vieillissement à 400°C et une énergie d'activation supérieure est prévue.

L'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$ est obtenue aussi en utilisant la méthode de Kissinger [139]. En se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_p^2)$ et $1000/T_p$ (Fig. IV.11b) l'énergie moyenne d'activation obtenue est égale à 176 ± 20 kJ/mol.

L'évolution de la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses est calculée (Fig. IV.11c). A partir de cette évolution, la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée est établie en utilisant la méthode de KAS [140]. On remarque aussi que l'énergie d'activation de la dissolution n'est pas constante. Elle croît graduellement à partir de 136 ± 7 kJ/mol jusqu'à la valeur 1044 ± 300 kJ/mol à une fraction transformée de 0,9 (Fig. IV.11d). Durant le chauffage aux hautes températures, où la mise en solution se développe suite à l'augmentation de la solubilité de l'argent dans le cuivre, on se rapproche de plus en plus de l'équilibre thermodynamique ; la composante chimique de la force motrice décroît et par suite l'énergie d'activation de la mise en solution du reste des précipités augmente.

La variation de l'exposant d'avrami aux cours de la dissolution est montrée sur la figure IV.11e. On peut voir que cet exposant décroît avec l'augmentation de la température. Il varie d'une valeur proche de 1,5 vers des valeurs très inférieures à 0,5. Ceci indique le changement du processus de dissolution comme dans le cas des échantillons trempés mais cette fois-ci la réaction de dissolution sera trop ralentie aux hautes températures [145].

Les énergies d'activation de la dissolution dans le cas des échantillons trempés et des échantillons trempés et vieillis 14 heures à 400°C pour une fraction transformée de 0,2 sont 160 ± 30 kJ/mol et 159 ± 12 kJ/mol respectivement. Ces valeurs sont proches de celle trouvées par Gupta dans les deux alliages Cu-3%at. Ag et Cu-4%at. Ag (156 et 158 kJ/mol).

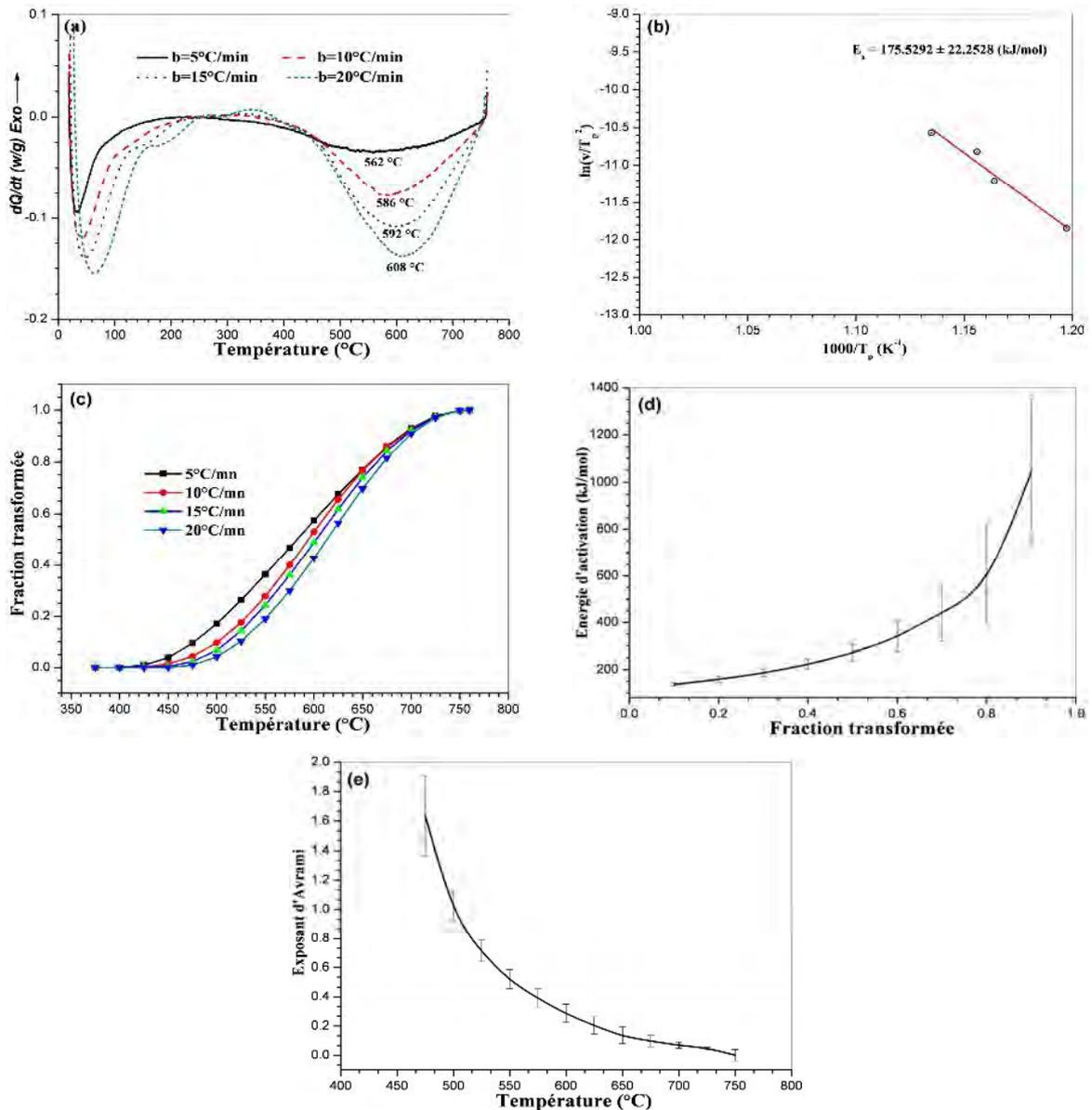


Fig. IV. 11. Courbes DSC pour différentes vitesses (a), l'énergie moyenne d'activation de la dissolution (b), la fraction transformée correspondante (c), la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée (d) et l'exposant d'avrami en fonction de la température (e) pour la dissolution dans des échantillons Cu-7% mass. Ag homogénéisés, trempés et vieillis 14 heures à 400°C.

IV.3. Cas des alliages Cu-In :

IV.3.1. Morphologie du produit de précipitation :

L'évolution de la microstructure au cours du vieillissement isotherme ou anisotherme (essais dilatométriques) a été suivie par une étude métallographique. A l'état de trempe l'analyse par microscopie optique montre une microstructure plus au moins homogène et

identique pour les quatre alliages Cu-In (Fig. IV. 12a).

Après homogénéisation à 630°C et trempe à l'eau, les échantillons des alliages Cu-15%mass. In, Cu-15%mass. In+30 ppm Bi, Cu-15%mass. In+120 ppm Bi et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi, ont subi des traitements thermiques isothermes pour différents temps de maintien à 400°C, température à laquelle seule la précipitation discontinue se produit, afin de déterminer leur état structural. Au cours du vieillissement (Fig. IV. 12), nous avons constaté la formation des cellules de précipitées après seulement une demi-heure de vieillissement (Fig. IV. 12b). Sous l'action de sa mobilité, le joint de grains perd sa linéarité aux premiers temps de vieillissement sous une nouvelle forme rugueuse, formant des sites de haute probabilité d'absorption et fixation des atomes, et par suite la formation des germes et leur croissance [21, 22] ; le joint de grain se courbe autour des premiers germes de précipités qui se développent pour donner les premières cellules le long des joints de grains (Fig. IV. 12b). Ces cellules contiennent des lamelles très fines de la phase précipitée δ indiquée sur le diagramme d'équilibre. Comme d'une manière générale on peut dire que toutes les microstructures deviennent de plus en plus fines quand la vitesse de transformation augmente, l'accélération de la transformation n'est possible que si les transferts de chaleur et de matières sont rapides, c'est à dire que si les distances à parcourir sont petites [21].

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 10 heures (Fig. IV. 12c) nous permet d'observer dans différentes régions de la matrice la formation et la croissance des cellules ; on remarque le début de la sphéroïdisation des lamelles ainsi que la présence de lamelles fines et d'autres grosses à coté du joint de grains, indiquant le développement de la coalescence. Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 20 heures (Fig. IV. 12d) nous permet de noter la sphéroïdisation totale des lamelles ; les grains sont pleins de précipités sphériques comparables à ceux de la précipitation continue, ce qui a été observé par Hamana et al [121] dans l'alliage Cu-15%mass. In où la microstructure devient semblable à celle d'un alliage du système Al-Mg (où se produit la précipitation continue).

La figure. IV. 12e montre une microstructure obtenue après un vieillissement de 60 heures à 400°C ; les grains sont complètement remplis de précipités, et les joints de grains et les macles sont bien observables. Le vieillissement de 10 heures à 400°C d'un échantillon de l'alliage Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi (Fig. IV. 12f) nous permet d'observer des lamelles fines et des précipités sphériques indiquant la coalescence continue des précipités. On ne remarque aucune différence concernant la morphologie des cellules de façon générale et plus particulièrement la

distance interlamellaire, par rapport à l'échantillon non dopé (Fig. IV. 12c). Ce résultat indique que cette morphologie n'a pas été influencée par l'addition du Bismuth.

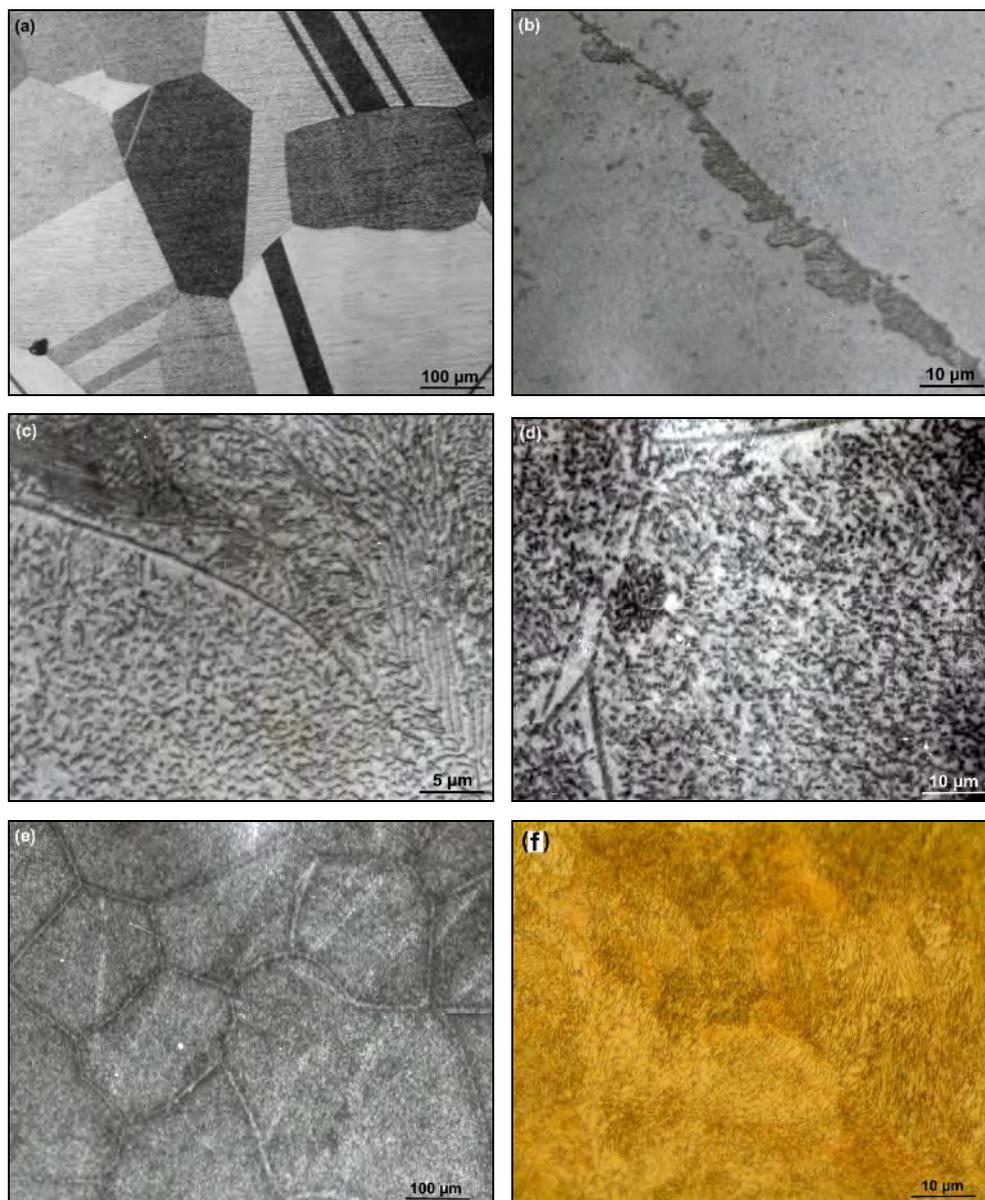


Fig. IV.12. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisés et trempé (a) et vieillis à 400°C pendant 0,5 heures (b), 10 heures (c), 20 heures (d) et 60 heures (e), et d'un échantillon Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi (b) homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C (f).

L'observation au MET d'un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C, Fig. IV. 13, montre une structure lamellaire avec une distance interlamellaire moyenne de 500 nm et les particules de la phase précipitée δ formée, suite au vieillissement à 400°C. L'analyse par image X montre que ces lamelles sont riches en Indium et entourées par une zone riche en cuivre (Fig. IV. 14). En plus, l'analyse EDX

montre que ces lamelles contiennent de l'Indium et du cuivre. Ceci confirme que la morphologie observée est celle du produit de la décomposition discontinue de cet alliage à 400°C (phase précipité delta + matrice d'équilibre à base de cuivre).

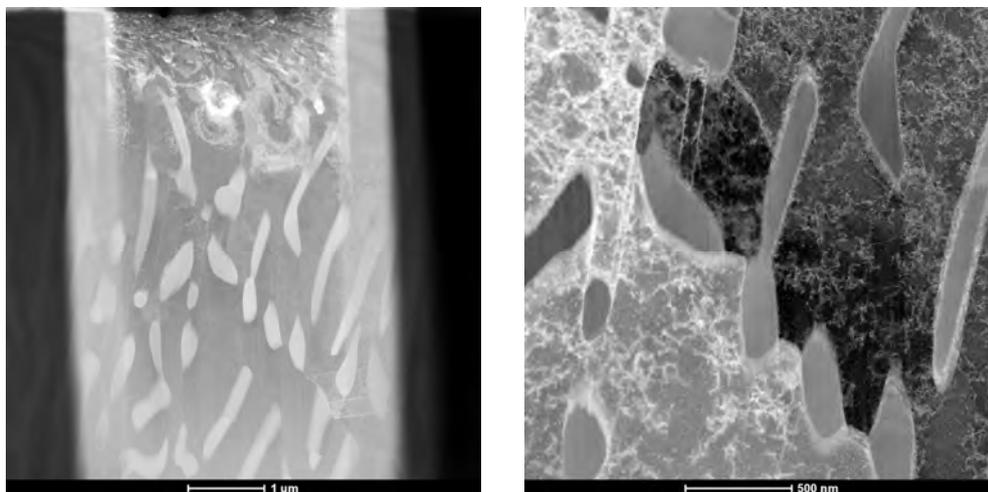


Fig. IV.13. Micrographies au MET d'un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C.

Une observation au MET à une échelle inférieure (Fig. IV. 15) montre deux lamelles. Le comptage à travers une lamelle d'épaisseur de 180 nm montre bien un comptage élevé au niveau de l'interface précipité/matrice d'équilibre, qui représente l'interface de changement de la concentration du cuivre et de l'indium, de la composition correspondant à la matrice d'équilibre vers celle du précipité. L'analyse EDX de cette lamelle confirme sa richesse en indium et montre qu'elle contient des traces de Bismuth. L'analyse approfondie du comptage et du profil de concentration à l'interface précipité-matrice d'équilibre (Fig. IV. 16) confirme bien les observations précédentes ainsi que l'existence du Bismuth à cette interface. Un peu plus loin de cette interface, l'observation par MET (Fig. IV. 17) et la diffraction électronique montrent que le point sélectionné appartient à une matrice CFC qui est la matrice d'équilibre à base de cuivre. Ces observations confirment bien l'existence de traces de Bismuth dans l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi et montrent qu'il n'a pas d'influence sur morphologie du produit de la précipitation discontinue.

IV.3.2. Etude dilatométrique :

Pour les alliages Cu-In, les courbes de chauffage des cycles dilatométriques complets présentent généralement des anomalies situées entre 70 et 630°C, composées de différentes expansions et/ou contractions. Les trois premières anomalies sont pratiquement peu importantes

pour tous les échantillons. La dernière expansion est très importante dans le cas des échantillons vieillis à 400°C.

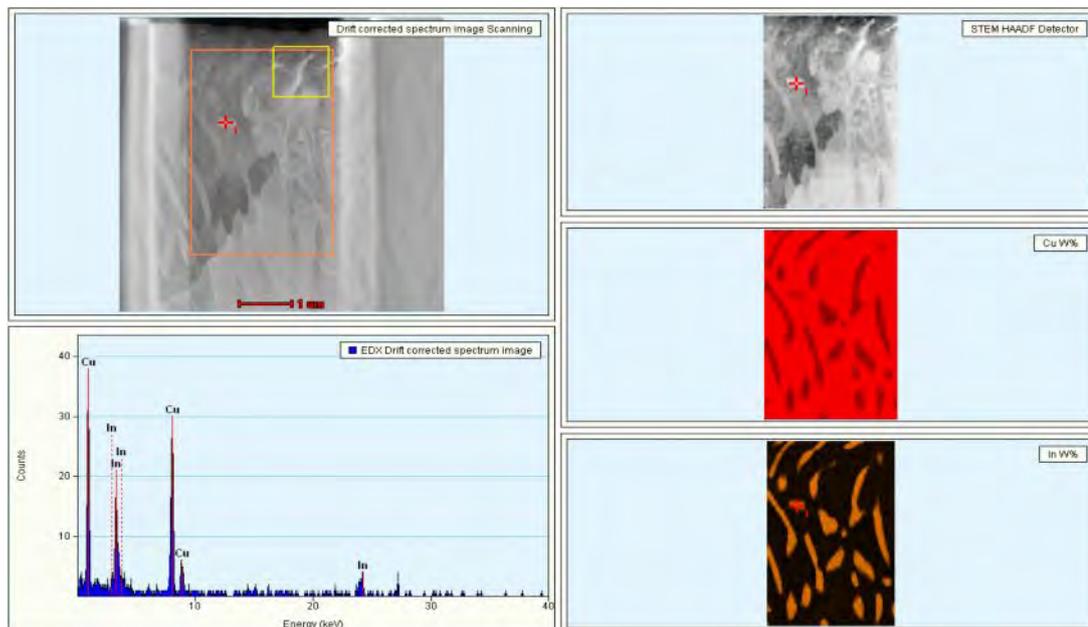


Fig. IV.14. Micrographie au MET, images X des éléments et analyse EDX pour un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C.

IV.3.2.a. Cas de l'alliage Cu-15%mass. In :

La courbe dilatométrique de l'échantillon trempé ne révèle pas d'anomalies importantes (Fig. IV.18a) : seules quelques expansions sont observées sur le segment de chauffage dans les intervalles de températures: 80-147°C, 147-273°C, 273-411°C et 448-559°C. Les trois premières expansions ne peuvent pas être caractéristiques d'une précipitation dans la matrice sursaturée.

La petite contraction entre 411 et 448°C peut être caractéristique d'une précipitation dans la matrice sursaturée et la dernière expansion peut être due à la dissolution de ces précipités. Le coefficient de dilatation thermique tend vers $14 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aux températures élevées. Cependant, au cours du refroidissement de la température d'homogénéisation (630°C) à $\sim 50^{\circ}\text{C}$, une expansion résiduelle subsiste. Au cours du maintien et du refroidissement aucune anomalie n'a pu être observée.

Le vieillissement de 60 heures à la température 400°C des échantillons de cet alliage ne modifie pas beaucoup les anomalies observées aux basses températures, mais on note l'apparition, aux hautes températures, d'une importante expansion au cours du chauffage entre 442 et 572°C avec un pic de la courbe dérivée à 526°C où le coefficient de dilatation atteint la valeur $18,0839 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

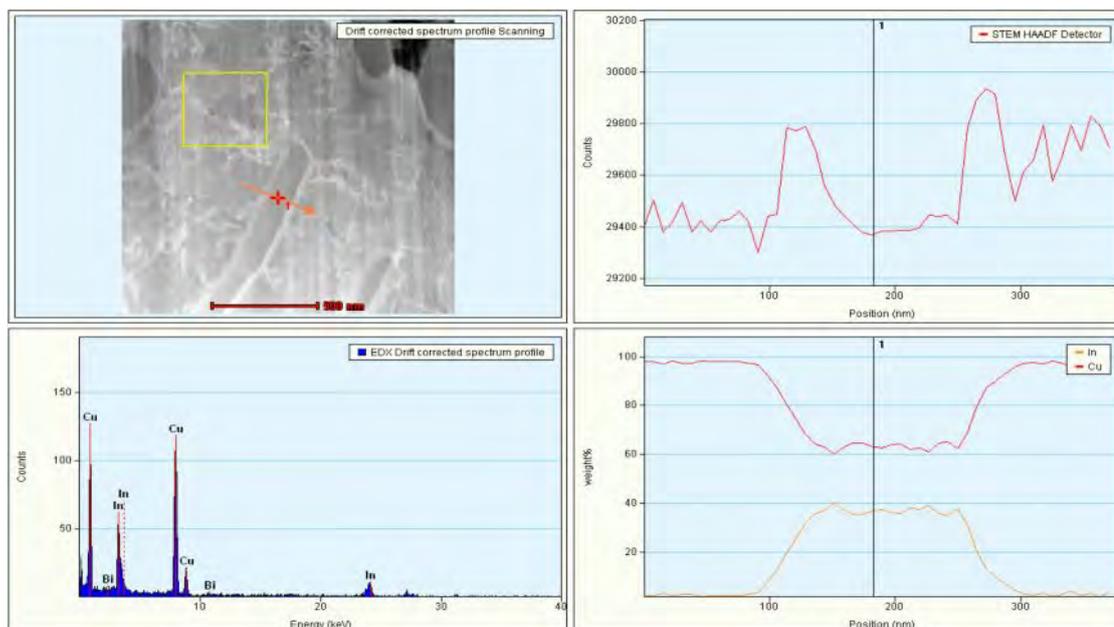


Fig. IV.15. Micrographie au MET, profil du comptage, profil de concentration des éléments et analyse EDX pour un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C.

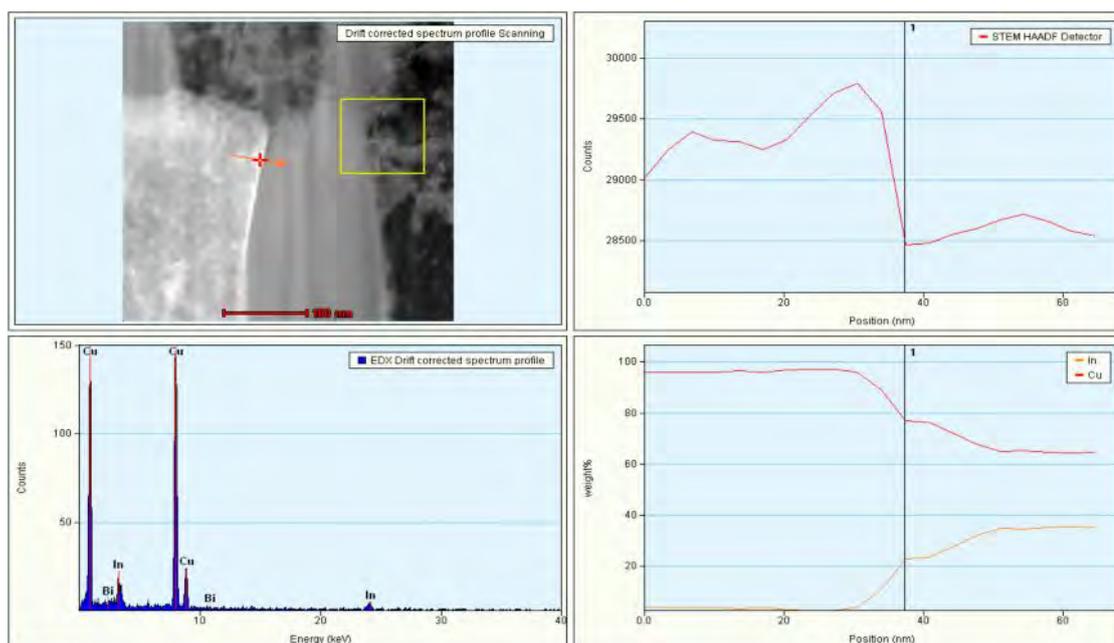


Fig. IV.16. Micrographie au MET, profil du comptage, profil de concentration des éléments et analyse EDX pour un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C.

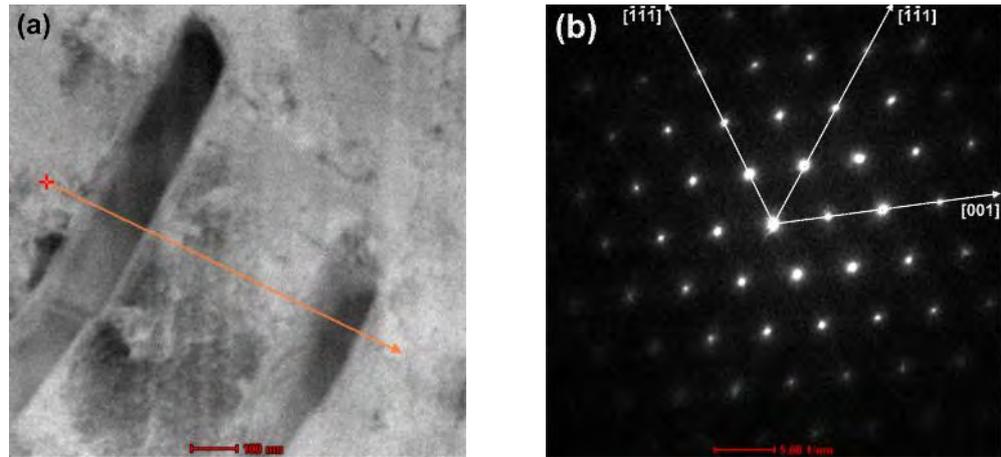


Fig. IV.17. Micrographie au MET d'un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 10 heures à 400°C et cliché de diffraction électronique du point indiqué.

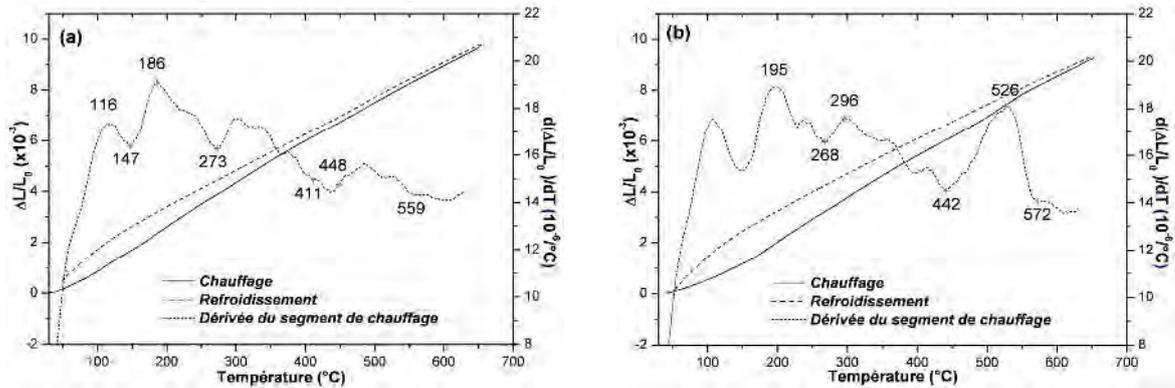


Fig. IV.18. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage (2°C/min) des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé et trempé (a) et trempé et vieilli 60 heures à 400°C (b).

IV.3.2.b. Cas de l'alliage allié de 30 ppm Bi :

La courbe de dilatation d'un échantillon Cu-15% mass. In+30 ppm Bi trempé présente aussi de petites anomalies bien illustrées entre 73 et 549°C (Fig. IV.19a). Le coefficient de dilatation thermique linéaire tend vers $14 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aux hautes températures.

Le vieillissement de 60 heures à 400°C des échantillons de cet alliage ne modifie pas beaucoup les anomalies observées aux basses températures et conduit aussi à l'apparition, au cours du chauffage aux hautes températures, d'une importante expansion entre 465 et 562°C avec un pic à 522°C où le coefficient de dilatation atteint la valeur $17,51134 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (Fig. IV.19a).

IV.3.2.c. Cas de l'alliage allié de 120 ppm de Bi :

La figure IV.19b montre que l'allure générale de la courbe dilatométrique de l'échantillon trempé présente aussi de petites anomalies bien illustrées entre 90 et 570°C. Ces petites anomalies sont suivies par une légère variation du coefficient de dilatation autour de $14 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Le vieillissement de 60 heures à 400°C des échantillons de cet alliage conduit aussi à l'apparition, au cours du chauffage aux hautes températures, d'une importante expansion entre 461 et 575°C avec un pic de la courbe dérivée à 521°C où le coefficient de dilatation atteint la valeur $18,3900 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Pour ces trois alliages, l'expansion observée aux hautes températures peut être reliée à la dissolution des précipités formés durant le recuit à 400°C avant l'analyse dilatométrique

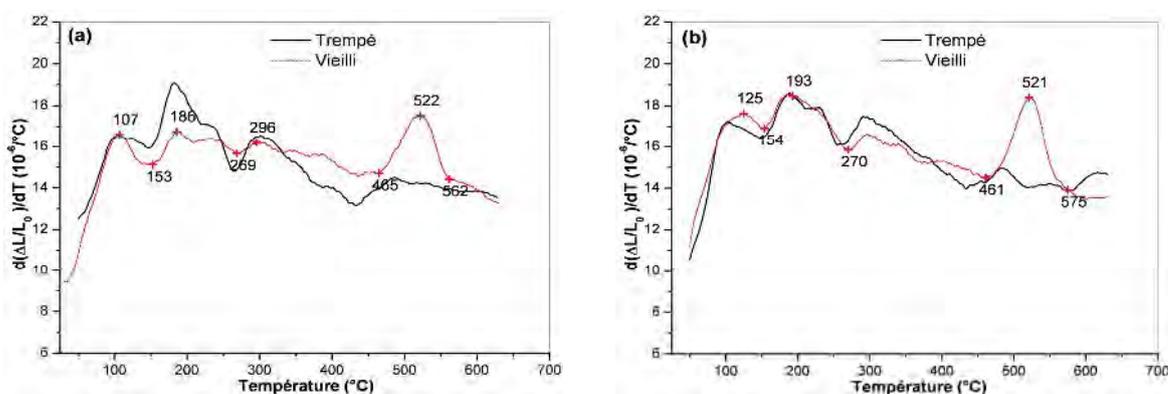


Fig. IV.19. Dérivées des segments de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des alliages Cu-15%mass. In+30 ppm Bi (a) et Cu-15%mass. In+120 ppm Bi (b) homogénéisés et trempés et trempés et vieillis 60 heures à 400°C.

IV.3.2.d. Cas de l'alliage allié de 0,5%at. Bi :

Cet alliage a été étudié à l'aide du dilatomètre DT1000 en le comparant avec l'alliage Cu-15%mass. In. Pour des échantillons trempés, les courbes dérivées ne présentent pas d'anomalies importantes. Cependant, après un vieillissement de 60 heures à 400°C, on observe un changement de la courbe de dilatation pour les deux alliages ; chaque courbe dérivée présente une expansion entre 485°C et 583°C et 489°C et 561°C, avec des pics situés à 537 et 526°C pour les deux alliages Cu-15%mass. In et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi respectivement.

Pour les quatre alliages Cu-In, l'expansion observée aux hautes températures peut être reliée à la dissolution des précipités formés durant le maintien à 400°C avant l'analyse

dilatométrique; la différence de température des pics (11°C) peut être attribuée à un effet d'accélération de la diffusion lié à la ségrégation du bismuth autour des lamelles de précipités comme nous l'avons déjà observé par MET.

La différence de température obtenue pour l'alliage Cu-15%mass. In pour les deux dilatomètres DI24 et DT100 peut être liée à leur différence dans la mesure de la température mais on remarque bien que ces expansions sont dans le même intervalle de température. Aux hautes températures, le coefficient de dilatation des deux alliages varie légèrement autour de $20 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Pour le cas des échantillons des alliages Cu-In vieillis 60 heures à 400°C, l'expansion observée sur les courbes dilatométrique obtenues à l'aide du dilatomètre DI24 commence vers 460°C correspondant à une solubilité de 7,75%mass. In et une sursaturation de 3,25%. Cependant, le maximum de l'effet dilatométrique (expansion) est obtenu vers 525°C où la solubilité de l'Indium dans nos alliages sera complète. A partir de cette dernière température la dissolution continue pour se terminer à une température proche de 570°C.

Pour compléter l'explication des anomalies dilatométriques observées, nous avons procédé à une étude métallographique de l'état structural correspondant à chaque anomalie. Après homogénéisation à 630°C et trempe à l'eau, les échantillons des alliages Cu-In ont subi des traitements thermiques isothermes à 400°C afin de déterminer leur état structural durant le chauffage. Pour observer cet état on a fait subir aux échantillons les mêmes traitements de vieillissement isotherme et les mêmes traitements anisothermes que celui qu'ils subissent dans le dilatomètre : chauffage de 2°C/min jusqu'à la température de l'anomalie considérée suivi d'une trempe rapide à l'eau pour figer la structure obtenue.

Les états correspondant aux deux premières expansions, de la température ambiante à ~280°C, ne présentent pas de changement observable au microscope optique. Cela complique l'explication des premières expansions qui ont été observées pour un échantillon de cuivre pur. Par contre l'état correspondant à l'expansion observée pour le cas d'un échantillon vieilli 60 heures à 400°C, après chauffage jusqu'à 520°C (Fig. IV.21a), montre clairement le déclenchement de la réaction de dissolution des précipités et le développement d'une structure fine à cause de l'affinement des grains introduite par la précipitation cellulaire. L'état de la microstructure correspondant après l'analyse dilatométrique du même échantillon (Fig. IV.21b) montre bien une structure de grains bien recristallisés et de taille moyenne de l'ordre de 40 μm .

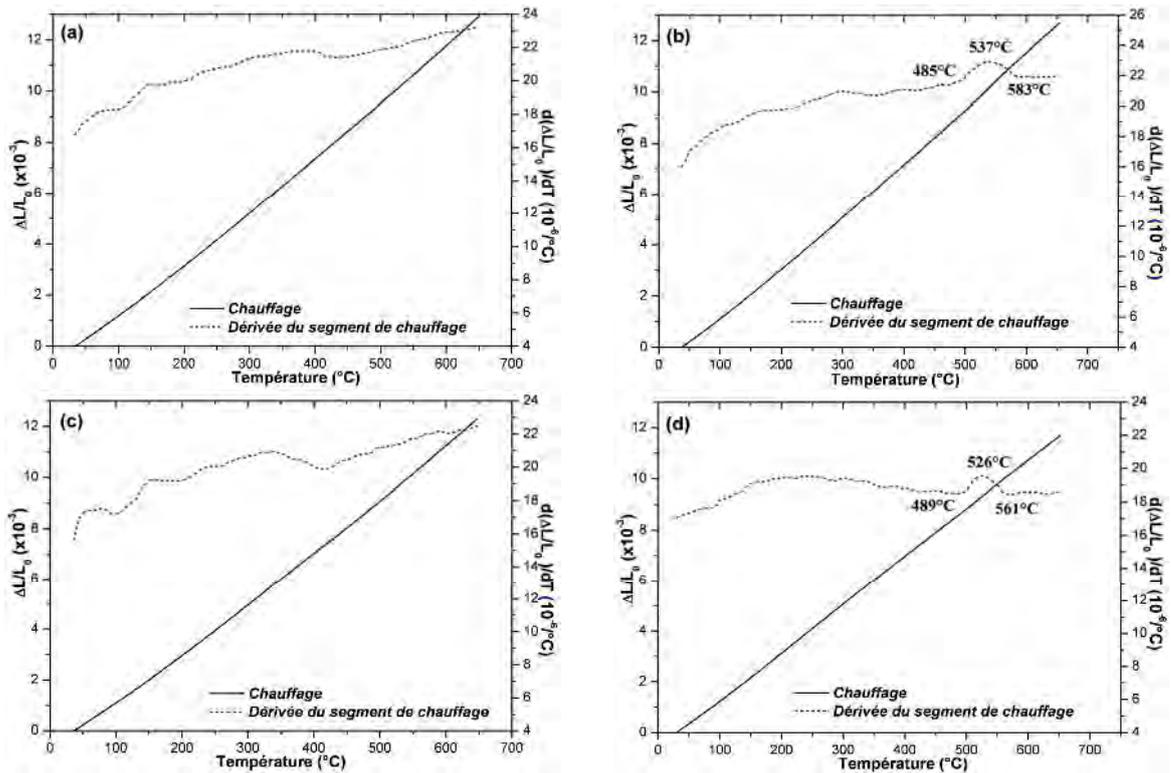


Fig. IV.20. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) et sa dérivée pour les alliages Cu-15% mass. In et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisés et trempés (a)-(c) et trempés et vieillis 60 heures à 400°C (b)-(d) respectivement.

Contrairement à l'alliage Cu-7% mass. Ag où on a observé des cellules de précipités après l'analyse dilatométrique, l'analyse des joints de grains des alliages Cu-In montre seulement le mouvement du joint de grains transformé en front de réaction plus accentué ; il subit des « déformations » beaucoup plus importantes, caractéristiques du début de la précipitation discontinue. Il ne faut pas oublier que dans ce cas précis l'état de départ est une solution solide plus ou moins homogène et stable à haute température (le refroidissement assez lent débute à partir de 630°C). Pour ces alliages, dopés ou non au Bismuth, au niveau des fronts de réaction, nous voyons que c'est toujours le même mécanisme qui contrôle le phénomène de précipitation.

IV.3.4. Etude par DRX :

Les spectres DRX des échantillons Cu-15% mass. In, Cu-15% mass. In+30 ppm Bi, Cu-15% mass. In+120 ppm Bi et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisés et trempés sont pratiquement les mêmes (du point de vue position des pics de diffraction). Ces dernières correspondent bien à la solution solide sursaturée (Fig. IV.22).

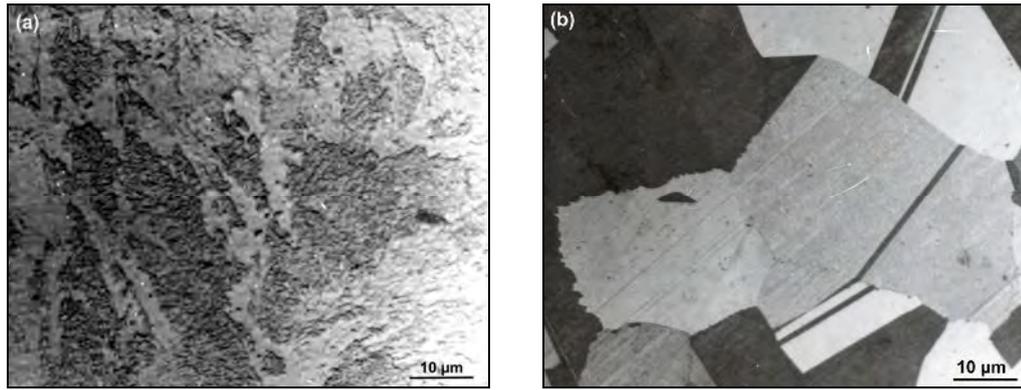


Fig. IV.21. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisés, trempés et vieillis 60 heures à 400°C et chauffé (2°C/min) jusqu'à 520°C (a) et après un essai dilatométrique (b).

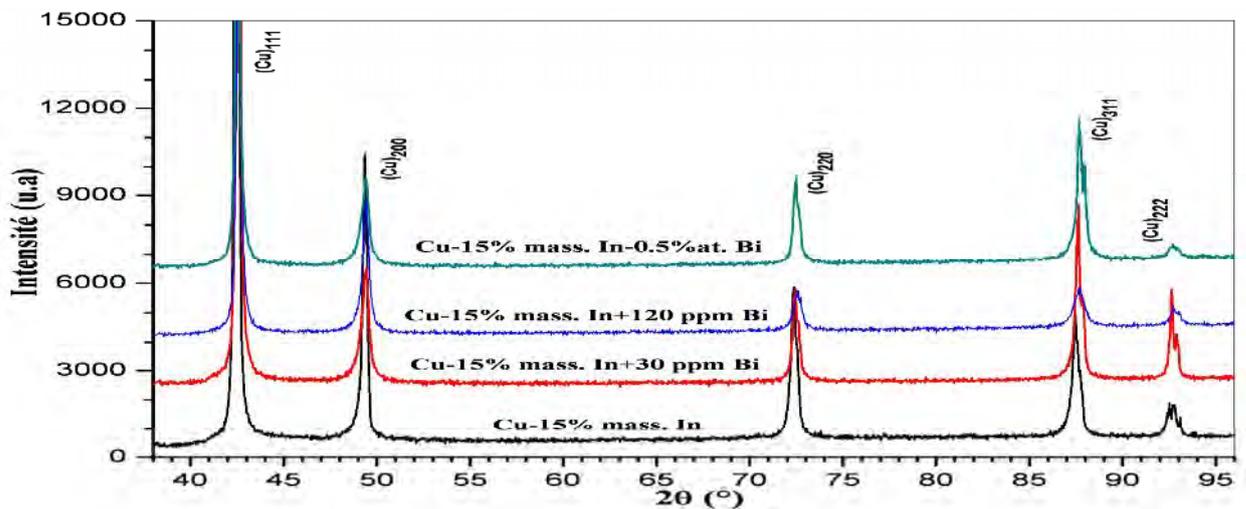


Fig. IV.22. Spectres DRX des échantillons des alliages Cu-In homogénéisés et trempés.

Le spectre DRX d'un échantillon de l'alliage Cu-15%mass. In homogénéisé et trempé (Fig. IV.23) nous permet de mesurer le paramètre cristallin de la matrice sursaturée ; l'analyse du pic de diffraction (222) vers l'angle de diffraction $2\theta = 92,71785^\circ$ nous donne, en utilisant la relation de Bragg ($2d \cdot \sin \theta = \lambda$), la valeur du paramètre de réseau cristallin $a = 3,687\text{\AA}$. Cette valeur est supérieure à la valeur du paramètre du réseau cristallin du cuivre pur, $a = 3,615\text{\AA}$ d'après la fiche ASTM 01-085-1326, car l'insertion de l'Indium dans le réseau cristallin du cuivre doit augmenter son paramètre ($r_{\text{In}}=1,626\text{\AA} > r_{\text{Cu}}=1,278\text{\AA}$). Pour le cas des échantillons vieillis 14 heures à 400°C cette valeur est $a = 3,6348\text{\AA}$; on observe le décalage des pics de diffraction vers les grands angles suite à la formation des précipités, l'appauvrissement de la matrice en Indium et par suite la diminution du paramètre du réseau cristallin de la matrice

d'équilibre par rapport à celui de la matrice sursaturée. A partir des valeurs du paramètre de réseau cristallin, les deux solutions solides sursaturée et d'équilibre ont un volume spécifique atomique de l'ordre de $12,5302\text{\AA}^3$ et $12,0055\text{\AA}^3$ respectivement.

Le dépouillement du spectre DRX de l'échantillon vieilli 14 heures à 400°C nous a confirmé que la phase précipitée est δ du diagramme d'équilibre, de composition variant entre 29 et 31%at. In. Cette phase comprend deux composés intermétalliques : le premier est Cu_9In_4 de structure cubique, de paramètre cristallin : $a = 9,097\text{\AA}$ et de densité égale à $9,10\text{ g/cm}^3$ (fiche ASTM 00-042-1476), le deuxième est Cu_7In_3 de structure triclinique, de paramètres cristallins : $a = 10,0710\text{\AA}$, $b = 9,1260\text{\AA}$ et $c = 6,7240$, $\alpha = 90,2200^\circ$, $\beta = 82,8400^\circ$ et $\gamma = 106,8100^\circ$ et de densité égale à $8,94\text{ g/cm}^3$ (fiche ASTM 03-065-2249).

En utilisant une masse atomique pondérée, le volume atomique spécifique obtenu pour les deux phases précipitées Cu_9In_4 et Cu_7In_3 est égal à $14,4706\text{\AA}^3$ et $14,6563\text{\AA}^3$ respectivement. Ces volumes spécifiques sont supérieurs à celui de la matrice sursaturée. Ceci indique que l'effet de la réaction de précipitation sur les courbes dilatométriques est lié à la prédominance de l'un des deux effets opposés : l'effet de diminution du paramètre du réseau de la matrice suite à son appauvrissement en Indium et l'effet de la phase précipitée.

Le spectre DRX d'un échantillon vieilli et chauffé (2°C/mn) jusqu'à 530°C montre bien la disparition des petits pics de diffraction associés à la phase précipitée δ . Ceci indique la dissolution de cette phase précipitée conformément aux résultats des analyses dilatométriques et confirme la dissolution partielle des précipités, observée par microscopie optique (Fig. IV.21a). Après chauffage jusqu'à 630°C on enregistre pratiquement le même spectre. Ceci indique que la quantité de précipités restante après chauffage jusqu'à 530°C est très négligeable.

La figure IV.24 montre les spectres de DRX des échantillons de l'alliage Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi homogénéisés et trempé, et trempé et vieilli 14 heures à 400°C . Le spectre de DRX de l'échantillon homogénéisé et trempé nous permet de mesurer le paramètre cristallin de la matrice sursaturée ($a = 3,689\text{\AA}$). Pour le cas de l'échantillon vieilli 14 heures à 400°C , la valeur du paramètre de réseau cristallin est $a = 3,641\text{\AA}$ avec un décalage des pics de diffraction vers les grands angles de diffraction, suite à la formation des précipités comme dans le cas de l'alliage Cu-15%mass. In. Le dépouillement du spectre DRX de l'échantillon vieilli confirme l'existence de la phase précipitée δ . Ceci montre que l'addition du bismuth n'influe pas sur le processus de précipitation de cette phase.

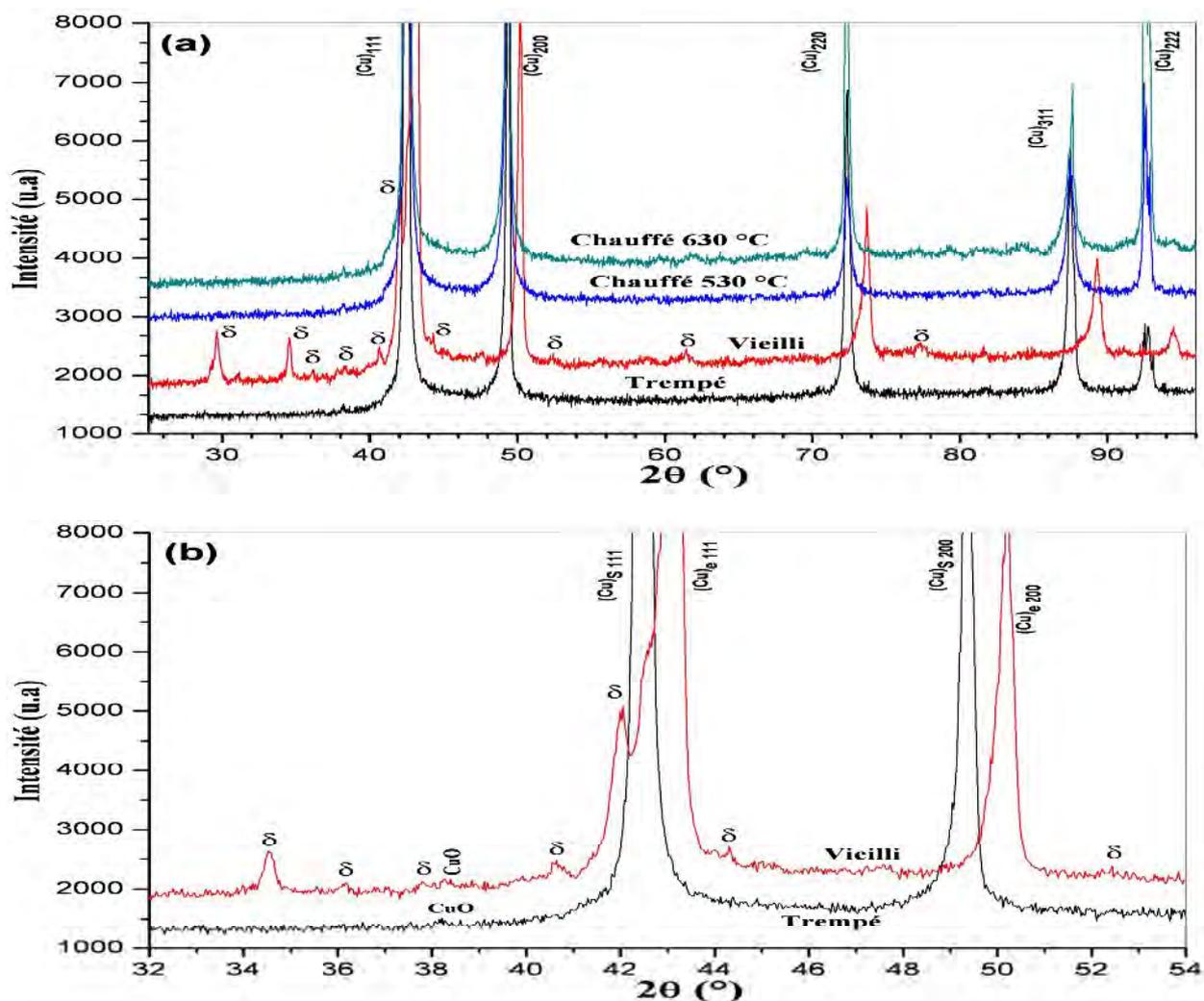


Fig. IV.23. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé et trempé, trempé et vieilli 14 heures à 400°C, et vieilli et chauffé (2°C/mn) jusqu'à 530°C et 630°C.

IV.3.5. Etude par DSC :

Les courbes DSC enregistrées pendant le chauffage des échantillons, des alliages Cu-15% mass. In, Cu-15% mass. In+30 ppm Bi, Cu-15% mass. In+120 ppm Bi et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi, homogénéisés 4h à 630°C et trempés à l'eau (Figs. IV.25-26) ne présentent aucun effet calorimétrique le long de l'intervalle des températures de chauffage ~25-630°C. Ceci peut être lié à la cinétique lente de la réaction de précipitation dans ces alliages ou au fait que l'échange calorimétrique suite à cette réaction est faible.

Cependant, après un vieillissement de 60 heures à 400°C, on note l'enregistrement d'un pic endothermique sur les courbes DSC des quatre alliages. Ce pic est certainement dû à la dissolution des précipités formés durant le maintien à 400°C avant l'analyse calorimétrique. Pour les trois vitesses utilisées (2, 10 et 20°C/mn), les températures des pics endothermiques observés

sont respectivement 498, 513 et 532°C pour l'alliage Cu-15% mass. In, 496, 511 et 529°C pour l'alliage Cu-15% mass. In+30 ppm Bi, 497, 509 et 530°C pour l'alliage Cu-15% mass. In+120 ppm Bi, et 486, 502, 519°C pour l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi. On observe un décalage des pics vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

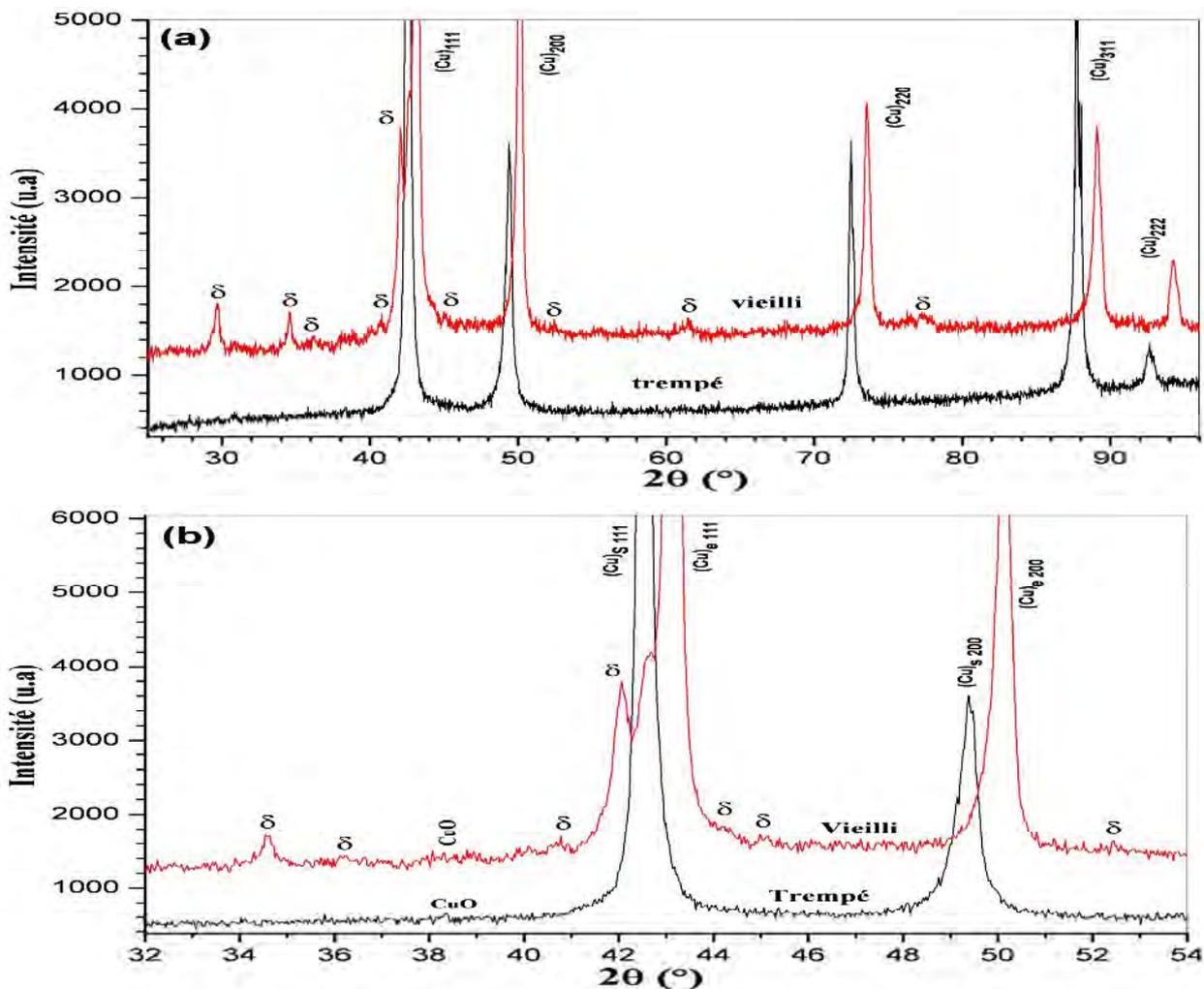


Fig. IV.24. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisés et trempé (a) et trempé et vieilli 14 heures à 400°C (b).

Pour chaque vitesse de chauffage, on remarque que les températures des pics endothermiques sont presque les mêmes pour les alliages Cu-15% mass. In, Cu-15% mass. In+30 ppm Bi et Cu-15% mass. In+120 ppm Bi. Cependant, les températures des pics endothermiques de l'alliage Cu-15% mass. In-0,5% at. Bi sont un peu inférieures.

L'analyse par DSC confirme les résultats précédents observés sur les courbes dilatométriques des échantillons vieillis à 400°C; les températures des pics endothermiques observés sur les courbes DSC coïncident avec la température de la fin du premier tiers de l'expansion observée sur les courbes dilatométriques qui sont liées à la dissolution des précipités

formés durant le vieillissement à 400°C avant ces analyses (Fig.IV.18-20). Ceci montre que le maximum des effets dilatométrique et calorimétrique de la dissolution ne correspond pas à la même fraction transformée. Néanmoins, l'effet calorimétrique reste toujours dans l'intervalle de l'effet dilatométrique.

IV.3.5.a. Étude de la cinétique de dissolution :

L'énergie moyenne d'activation est établie pour chaque alliage, en utilisant toujours la méthode de Kissinger [139]. En se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_p^2)$ et $1000/T_p$ (Fig. IV.27), l'énergie moyenne d'activation de dissolution de la phase δ dans les quatre alliages Cu-In est obtenue (Tableau IV.1). Les erreurs relatives (12%, 15%, 12% et 6%) sont peu acceptables et sont due à la statistique liée aux nombre de points. On remarque que les valeurs de cette énergie sont presque les mêmes pour les quatre alliages étudiés et on peut conclure que l'addition du Bismuth n'a pas d'influence sur l'énergie moyenne d'activation du processus de dissolution de la phase δ .

L'évolution de la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses est calculée (Fig. IV.28). A partir de cette évolution, la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée, pour les quatre alliages Cu-In, est établie en utilisant la méthode de KAS [140] (Fig. IV.29a). Pour les quatre alliages, on remarque que l'énergie d'activation augmente durant tout le processus de dissolution de la phase δ ; elle varie de 270 ± 20 à 400 ± 100 kJ/mol pour l'alliage Cu-15%mass. In, de 270 ± 40 à 400 ± 70 kJ/mol pour l'alliage Cu-15%mass. In+30 ppm Bi, de 280 ± 50 à 410 ± 110 kJ/mol pour l'alliage Cu-15%mass. In+120 ppm Bi et de 220 ± 70 à 350 ± 140 kJ/mol pour l'alliage Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi.

On peut remarquer que les alliages Cu-15%mass. In, Cu-15%mass. In+30 ppm Bi et Cu-15%mass. In+120 ppm Bi ont la même énergie d'activation de la dissolution de la phase δ . Cette énergie est un peu inférieure pour le cas de l'alliage Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi. Cette diminution peu être due à l'addition du bismuth qui ségrège autour des lamelles de précipités (Fig. IV.16) constituant ainsi un circuit de diffusion durant la dissolution et réduisant ainsi l'énergie d'activation.

À partir de l'équation de JMAK [141], la variation de l'exposant d'avrami au cours de la dissolution de la phase δ dans les quatre alliages Cu-In est calculée (Fig. IV.29b). On peut voir que cet exposant décroît avec l'augmentation de la température. Il diminue à partir des valeurs entre 2,5 et 1,5 pour atteindre des valeurs autour de 0,5 à partir de 515°C. Ceci indique la

prédominance du processus de dissolution continue contrôlé par la diffusion particulièrement aux hautes températures [145].

Alliages	Energie moyenne d'activation (kJ/mol)	Erreur relative (%)
Cu-15% mass. In	330 ± 40	12
Cu-15% mass. In+30 ppm Bi	320 ± 50	15
Cu-15% mass. In+120 ppm Bi	330 ± 40	12
Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi	340 ± 20	6

Tableau IV.1. Valeurs de l'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase δ dans les alliages Cu-In.

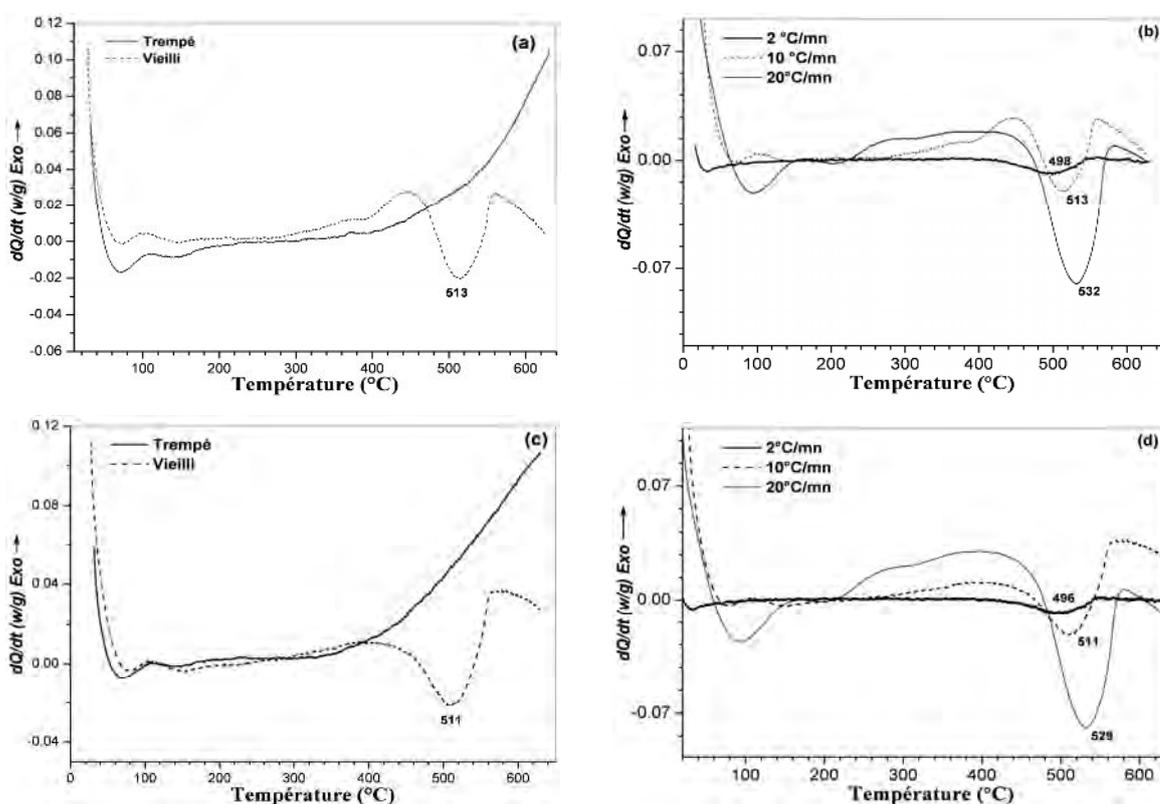


Fig. IV.25. Courbes DSC des alliages Cu-15% mass. In et Cu-15% mass. In+30 ppm Bi homogénéisés et trempés et trempés, et vieillis 60 heures à 400°C pour une vitesse de chauffage 10°C/mn (a)-(c) et vieillis 60 heures à 400°C pour différentes vitesses (b)-(d) respectivement.

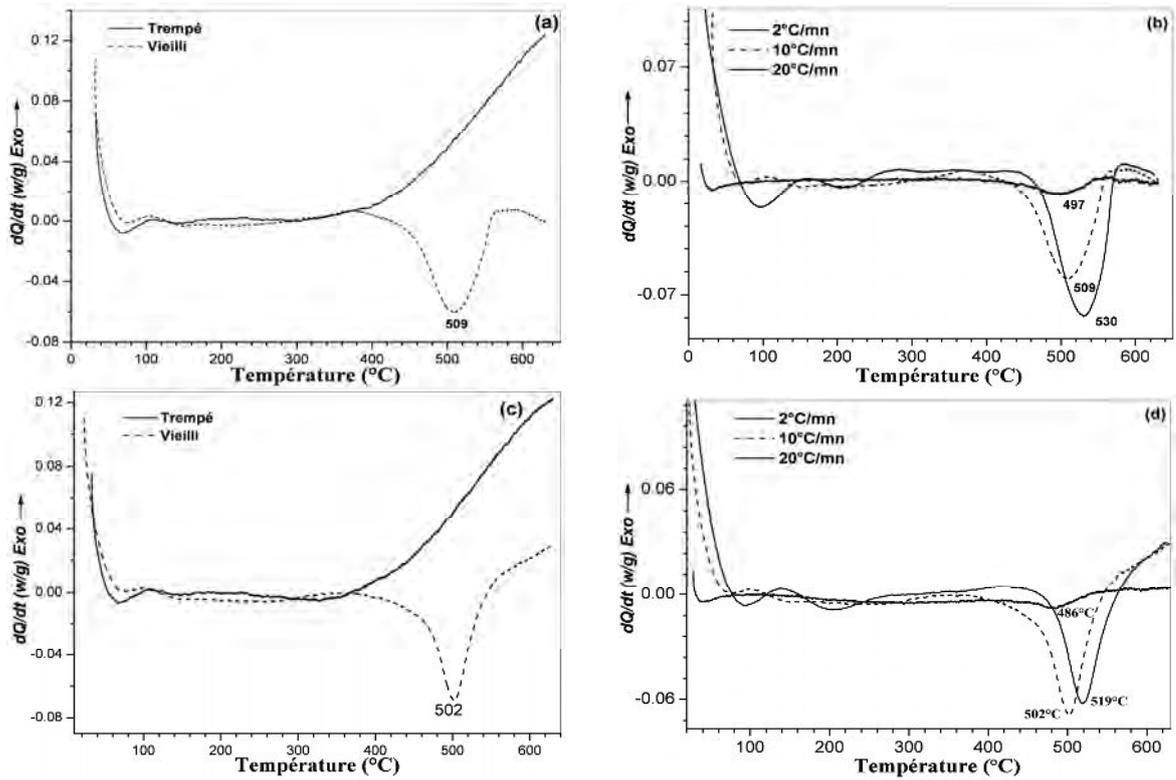


Fig. IV.26. Courbes DSC des alliages Cu-15% mass. In+120 ppm Bi et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisés et trempés, trempés et vieillis 60 heures à 400°C pour une vitesse de chauffage 10°C/mn (a)-(c), et vieillis 60 heures à 400°C pour différentes vitesses (b)-(d) respectivement.

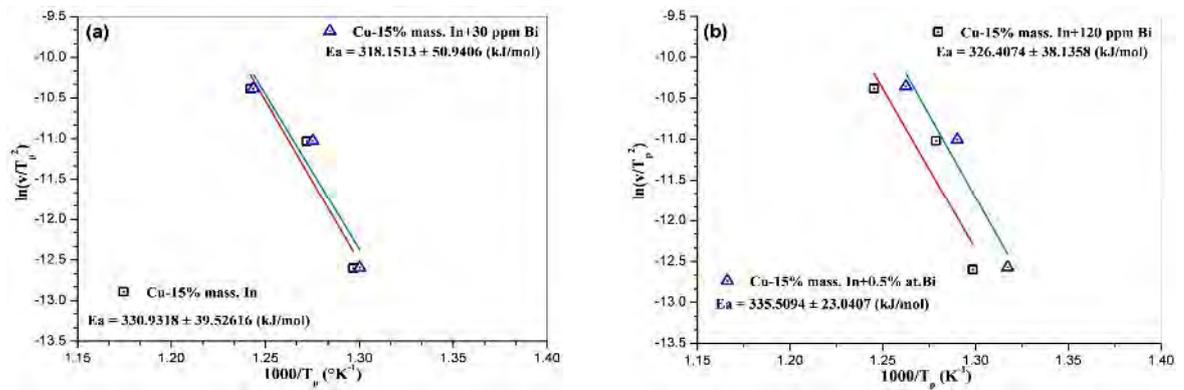


Fig. IV.27. Calcul de l'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase δ , en utilisant la méthode Kissinger, dans les alliages Cu-15% mass. In et Cu-15% mass. In+30 ppm Bi (a), et dans les alliages Cu-15% mass. In+120 ppm Bi et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi (b).

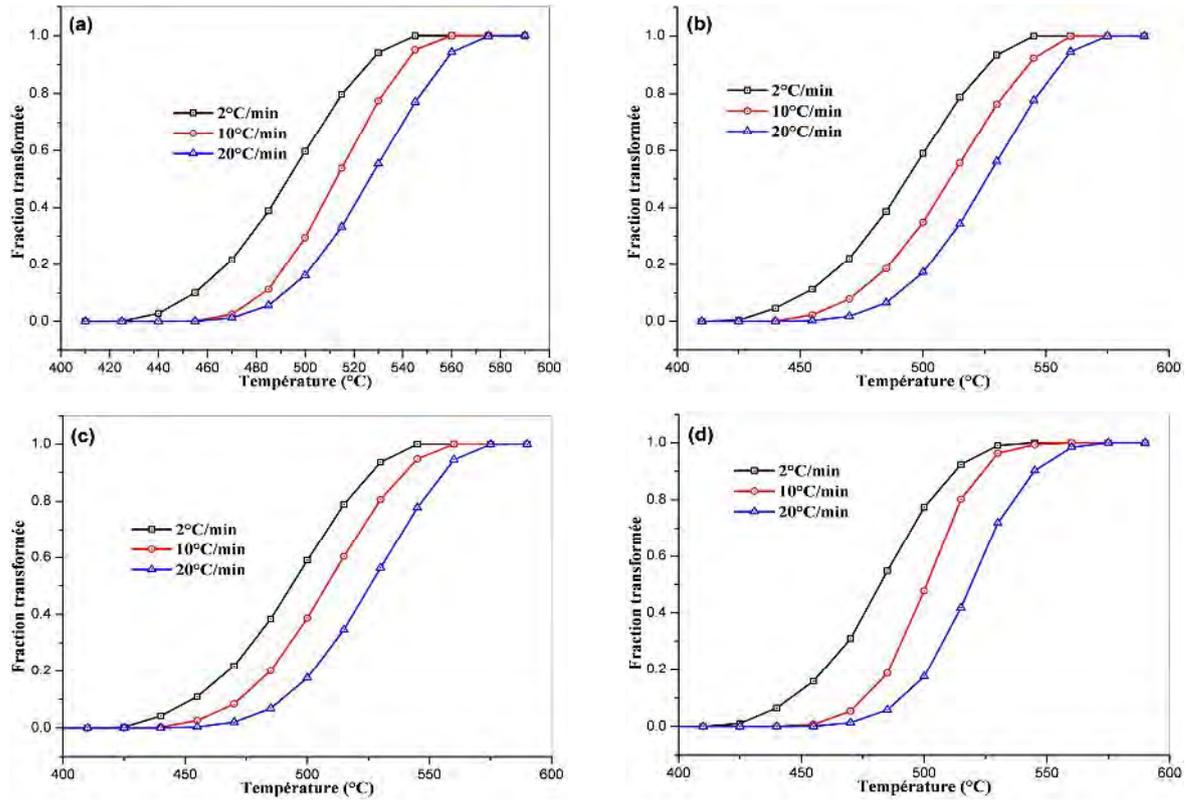


Fig. IV.28. Fraction transformée en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage, au cours de la dissolution de la phase δ dans les alliages Cu-15%mass. In (a), Cu-15%mass. In 30 ppm Bi (b), Cu-15%mass. In+120 ppm Bi (c) et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi (d).

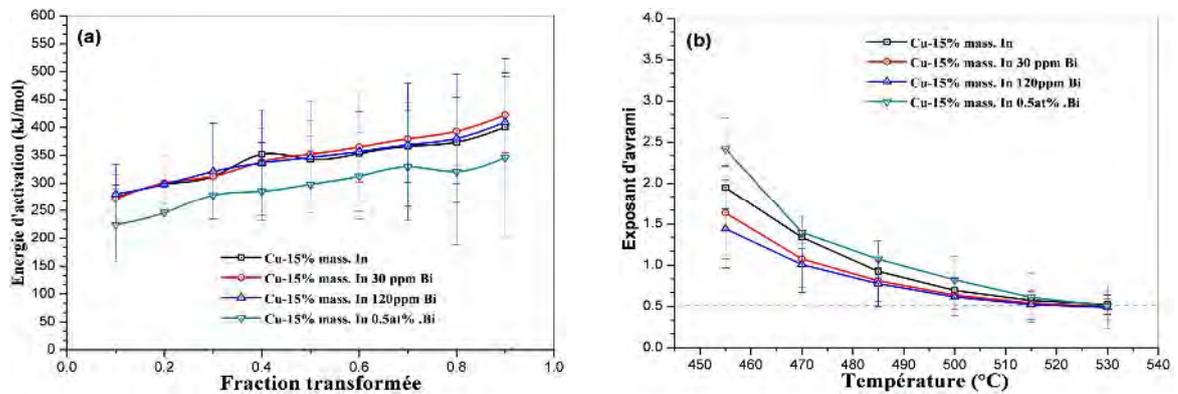


Fig. IV.29. Variation de l'énergie d'activation au cours de la dissolution de la phase δ (a) et évolution de l'exposant d'avrami en fonction de la température (b) pour les alliages Cu-In.

IV.3.6. Mesures de microdureté :

À l'état de trempe, les valeurs de la microdureté pour les quatre alliages Cu-In sont presque identiques ($\sim 107 \text{ KgF/mm}^2$). L'évolution de la microdureté en fonction du temps de maintien à 400°C est généralement la même pour les quatre alliages (Fig. IV.30). Aux premiers temps de

vieillessement à 400°C (jusqu'à 15 heures), on remarque une augmentation rapide de la microdureté qui peut être définie par la relation $HV_{(KgF/mm^2)} = 107 + 8,45 \cdot T$ (T est la durée de vieillessement en heures). Ensuite, elle augmente légèrement jusqu'à une valeur maximale après 40 heures de vieillessement et une légère diminution pour atteindre une valeur de l'ordre de 200 KgF/mm^2 après 100 heures de vieillessement. Cette diminution peut être attribuée à la coalescence continue (sphéroïdisation) du reste des lamelles de la phase δ .

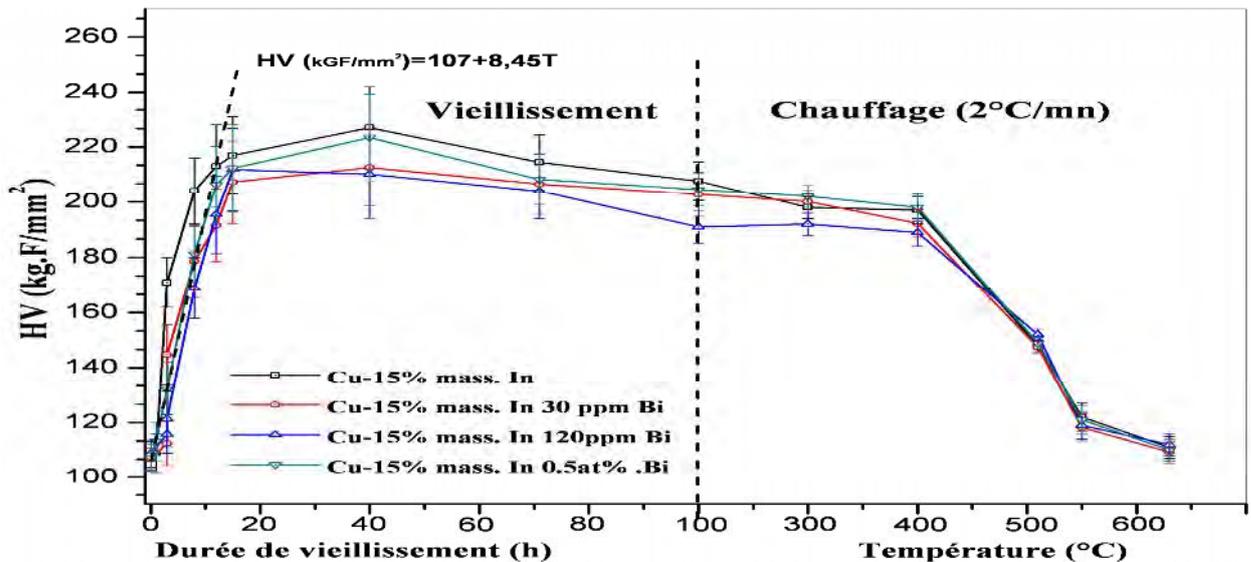


Fig. IV.30. Evolution de la microdureté des alliages Cu-In homogénéisés et trempés, avec la durée de vieillessement à 400°C et au cours du chauffage (2°C/mn) après vieillessement.

En appliquant un chauffage similaire à celui appliqué durant l'analyse dilatométrique (2°C/mn) sur les échantillons précédents, on n'observe pas de changement important dans les valeurs de la microdureté des quatre alliages durant le chauffage jusqu'à 400°C. Le chauffage jusqu'à 510°C induit une diminution de la microdureté suite à la dissolution partielle des précipités selon les résultats des analyses dilatométriques et calorimétriques. Après chauffage jusqu'à 550°C, on note une forte diminution de la microdureté (~120 KgF/mm^2), suite à la dissolution complète des précipités selon les résultats des analyses dilatométriques (après l'expansion observée) et les observations faites par microscopie optique. Après chauffage jusqu'à 630°C, les valeurs de la microdureté sont très proches des valeurs de l'état de trempé (~110 KgF/mm^2). Ainsi, on peut dire qu'un chauffage continu (2°C/mn) jusqu'à 630°C est suffisant pour atteindre la mise en solution complète de particules de la phase δ formée durant un vieillessement antérieur.

IV.4. Cas des alliages Cu-Sb :

IV.4.1. Morphologie du produit de précipitation :

Nous avons procédé à une étude métallographique pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure au cours des analyses dilatométriques. Après homogénéisation à 630°C et trempe à l'eau, les échantillons des alliages Cu-9%mass. Sb, Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi, ont subi des traitements thermiques isothermes pour différents temps de maintien à 350°C, température à laquelle seule la précipitation discontinue se produit, afin de déterminer leur état structural. Le vieillissement à cette température conduit à l'apparition de la phase précipitée δ (de composition variant entre 18,6 et 20%at. Sb) et l'appauvrissement de la matrice sursaturée (de composition Cu-9%mass. Sb) en donnant la matrice d'équilibre (de composition Cu-6,3%mass. Sb).

La microstructure des échantillons des quatre alliages Cu-Sb, homogénéisés et trempés est plus au moins homogène et presque la même. La figure IV.31 nous montre cette microstructure qui est formée de grains de tailles différentes et peu de macles. Aux premiers temps de vieillissement après trempe (2 heures à 350°C) nous avons constaté la mobilité du joint de grains qui perd sa linéarité et se courbe autour des petits germes «allotriomorphs» (Fig. IV.31b) qui se développent pour donner les premières cellules le long des joints de grains.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 5 heures (Fig. IV.31c-f) nous permet d'observer dans différentes régions de la matrice la formation et la croissance des cellules ; les différents fronts de réaction confirment le développement de la précipitation discontinue par le mécanisme de Fournelle et Clark [16]. Il faut noter la disposition irrégulière des lamelles de précipités dans les cellules au début de ce processus avant leur densification et la réduction de la distance interlamellaire, ce qui est conforme aux caractéristiques de la première réaction discontinue. Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 10 heures (Fig. IV.32a-b) confirme le développement de la première réaction discontinue qui occupe de plus en plus la matrice sursaturée. Ces observations sont les mêmes pratiquement pour les quatre types d'alliages étudiés, ce qui laisse penser que l'addition du bismuth n'a aucune influence sur le mécanisme de germination et de croissance de la précipitation discontinue.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 110 heures pour les quatre types d'échantillons (Fig. IV.32c-f) nous montre la transformation progressive de la première réaction en la seconde par l'apparition d'une structure lamellaire grossière. Cette dernière peut provenir de deux origines : soit de la décomposition de la structure lamellaire fine, phénomène bien

connu, soit directement au moment du déclenchement de la précipitation aux premiers temps de vieillissement, comme il a été déjà constaté par Boumerzoug [4]. Le vieillissement de 330 heures à 350°C conduit au développement de la seconde réaction discontinue (Fig. IV.33). On ne révèle aucune différence dans la morphologie des lamelles qu'elles soient encore fines ou grossières. D'ailleurs ces dernières sont de plus en plus ondulées avec une distance interlamellaire plus grande que celle de la première réaction.

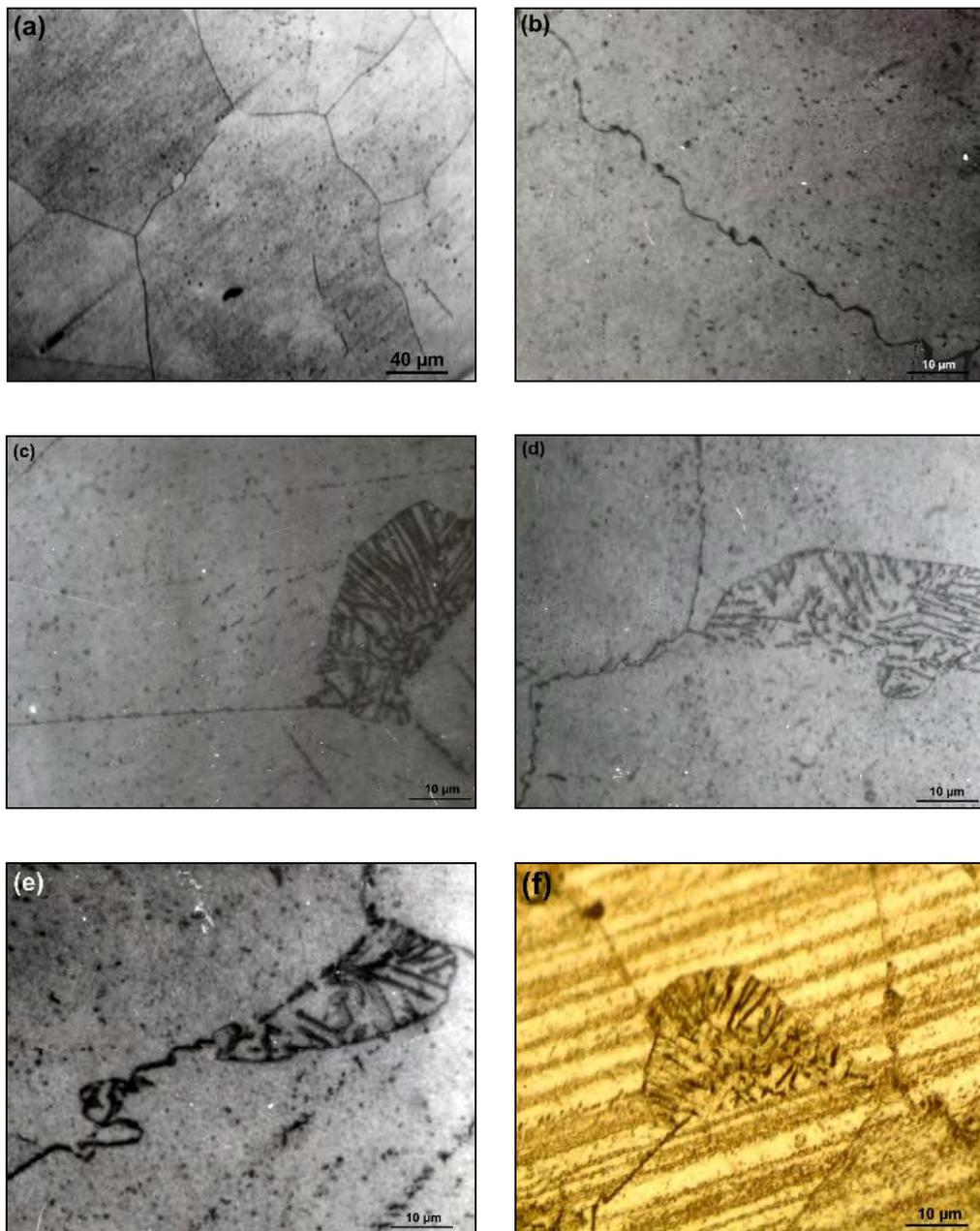


Fig. IV.31. Microstructure des échantillons homogénéisés et trempé (a) et vieilli à 350°C pendant 2 heures (b) pour l'alliage Cu-9% mass. Sb et pendant 5 heures (c)-(d)-(e)-(f) pour les alliages Cu-9% mass. Sb, Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi respectivement.

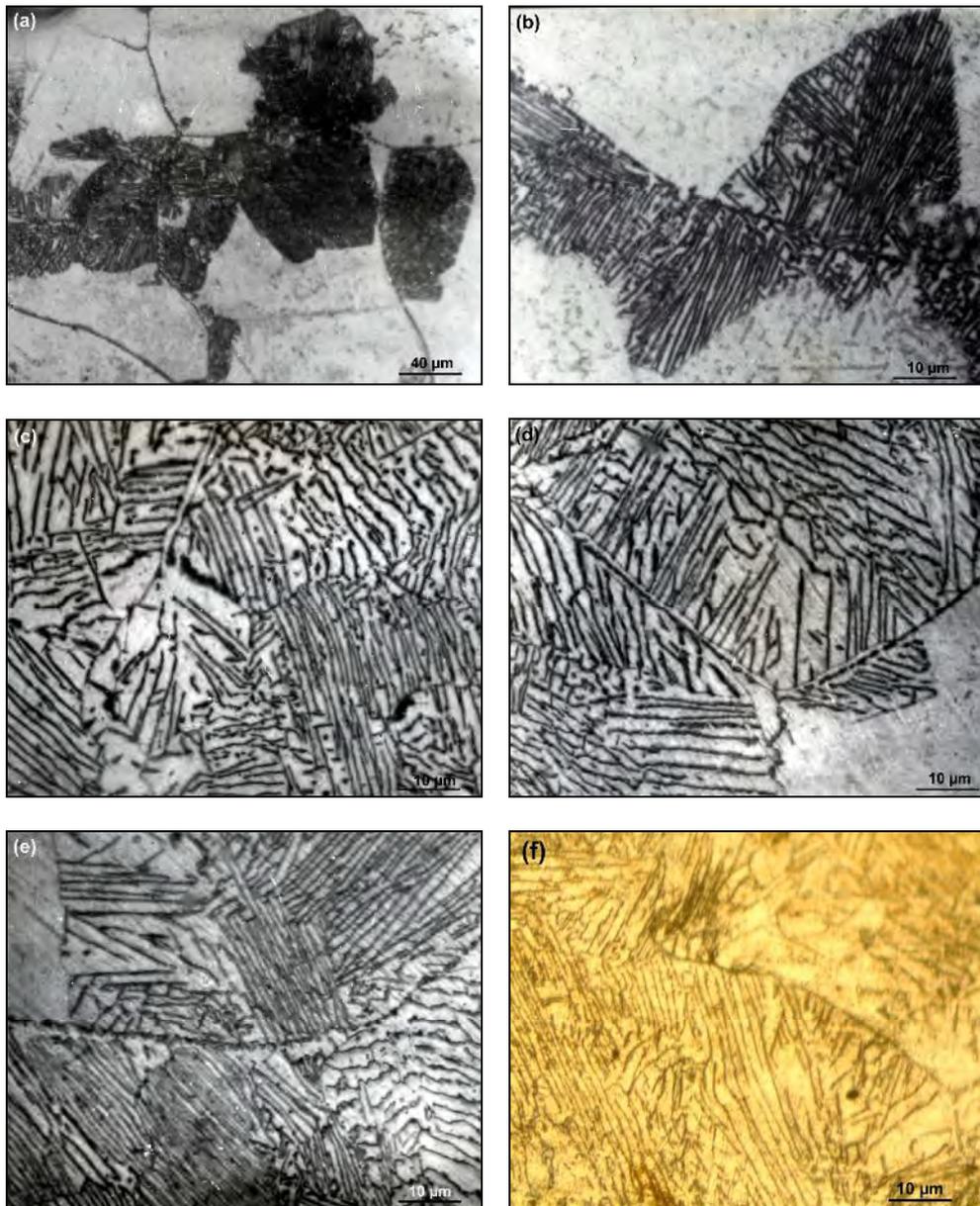


Fig. IV.32. Microstructure des échantillons homogénéisés, trempé et vieilli à 350°C pendant 10 heures (a)-(b) pour l'alliage Cu-9%mass. Sb et pendant 110 heures (c)-(d)-(e)-(f) pour les alliages Cu-9%mass. Sb, Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9%mass. Sb+0,5% at. Bi respectivement.

L'observation par MEB des échantillons de ces alliages (Fig. IV.34-35) montre bien la morphologie des lamelles fines et grossières. Les images X obtenues pour un échantillon de l'alliage Cu-9%mass. Sb montrent que ces lamelles sont plus riches en antimoine et moins riches en cuivre (Fig. IV.34). Cependant, l'observation d'un échantillon de l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5% at. Bi (Fig. IV.35) montre en plus l'existence de particules de bismuth dispersées dans la matrice. Les images X montrent l'absence des mixtures entre le bismuth et les deux éléments de l'alliage binaire (Cu, Sb).

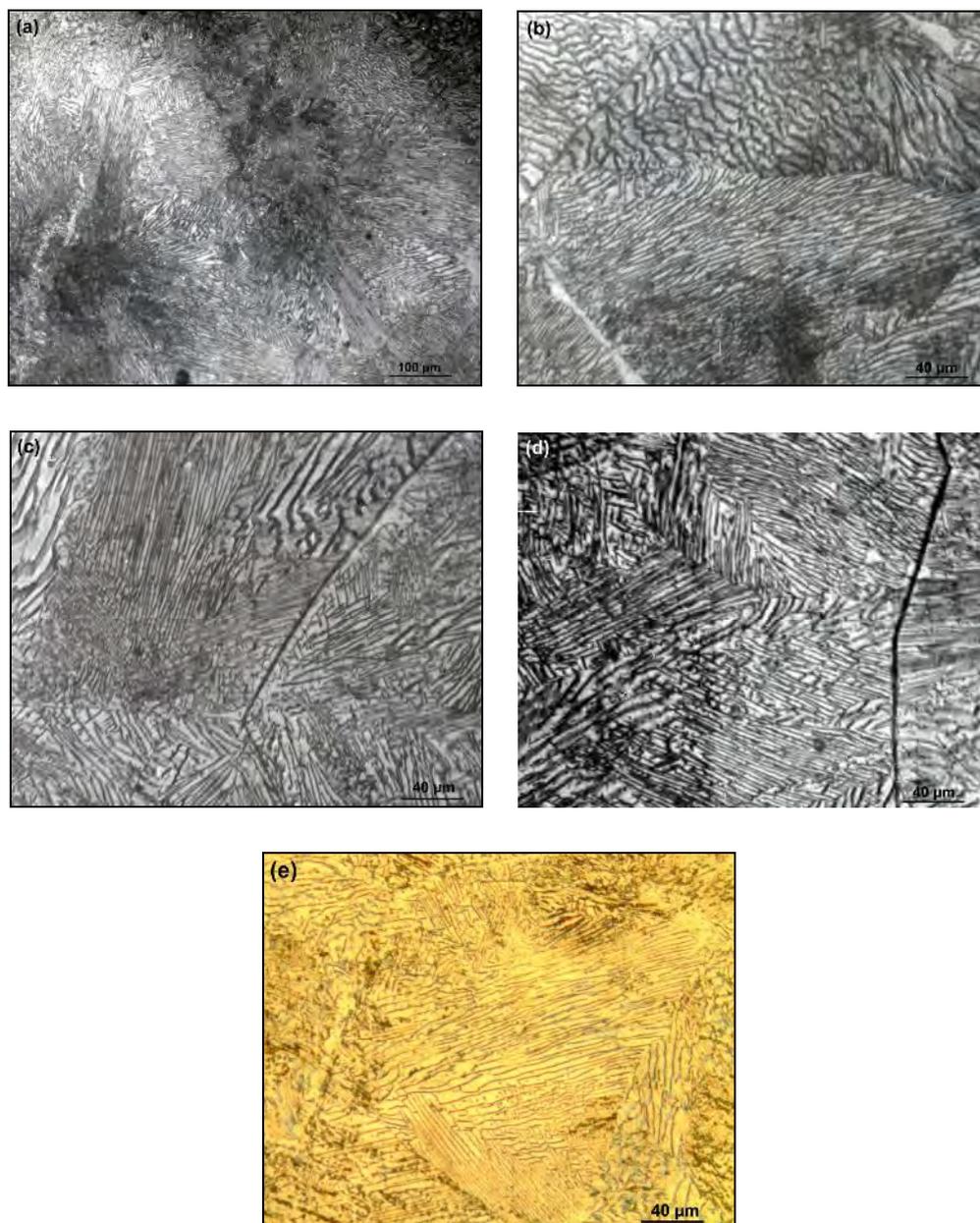


Fig. IV.33. Microstructure des échantillons homogénéisés, trempé et vieillis 330 heures à 350°C les alliages Cu-9% mass. Sb (a)-(b), Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi (c), Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi (d) et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi (e).

IV.4.2. Etude dilatométrique :

Comme dans le cas des alliages Cu-In, les cycles dilatométriques des alliages Cu-Sb présentent aussi au cours du chauffage des anomalies situées entre 70 et 630°C, composées de différentes expansions et/ou contractions. Les trois premières anomalies sont pratiquement peu importantes pour tous les échantillons, les deux dernières sont très importantes dans le cas des échantillons vieillis une longue durée à 350°C.

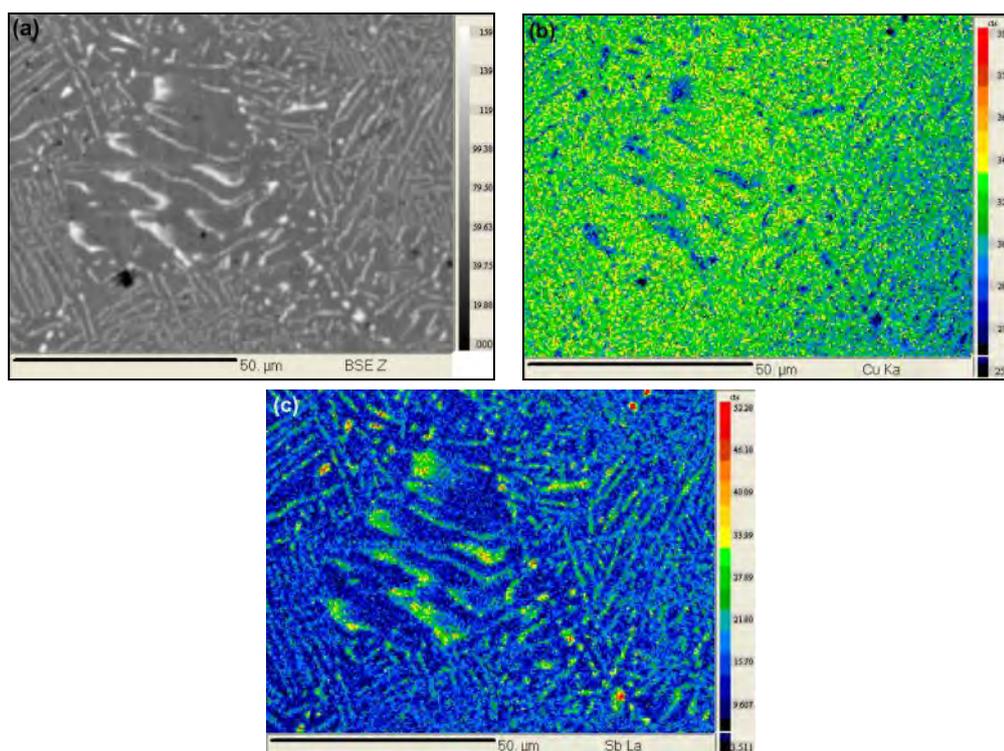


Fig. IV.34. Microstructure au MEB d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé, trempé et vieilli 330 heures à 350°C (a) et image rayon X obtenue pour le cuivre (b) et l'antimoine (c).

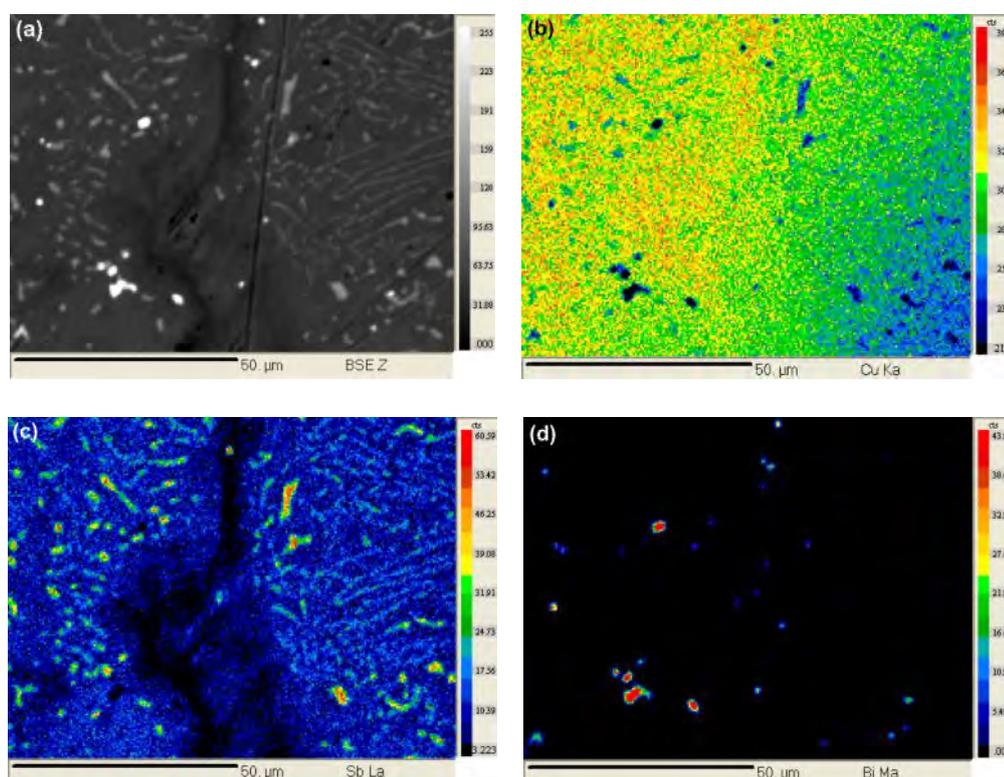


Fig. IV.35. Microstructure au MEB d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5%at. Bi homogénéisé, trempé et vieilli 330 heures à 350°C (a) et image rayon X obtenue pour le cuivre (b), l'antimoine (c) et le Bismuth (d).

IV.4.2.a. Cas de l'alliage Cu-9%mass. Sb :

La courbe de dilatation d'un échantillon de l'alliage Cu-9%mass. Sb homogénéisé et trempé présente des expansions au cours du chauffage, dans les intervalles de température : 80-150°C, 150-270°C et 270-375°C. Ces expansions sont presque les mêmes que celles observées pour le cas du cuivre pur et ne peuvent pas être caractéristiques d'une précipitation. Une dernière expansion apparaît dans l'intervalle de température 456-535°C et peut être caractéristique d'une dissolution des précipités qui peuvent être formés avant cette expansion (Fig. IV.36a). À partir de 535°C, le coefficient de dilatation diminue légèrement pour atteindre la valeur $12,9147 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 630°C.

La courbe de chauffage d'un d'échantillon de cet alliage Cu-9%mass. Sb homogénéisé, trempé et vieilli 500 heures à 350°C, présente, en plus des trois expansions habituelles dans l'intervalle de température 75-374°C (Fig. IV.36b), une importante contraction dans l'intervalle de température 374-453°C, et se traduit sur la courbe dérivée par un pic situé à 435°C et une expansion dans l'intervalle de température 453-506°C qui se traduit sur la courbe dérivée par un pic situé à 467°C, pouvant être associé à la dissolution des phases formées au cours du maintien avant l'essai dilatométrique et durant le chauffage. A partir de 506°C, le coefficient de dilatation varie légèrement autour de $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ comme dans le cas de l'état de trempe.

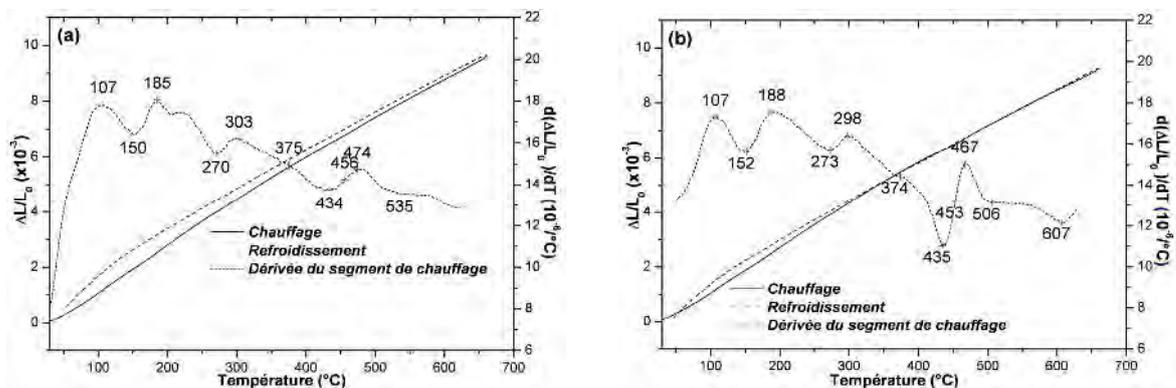


Fig. IV.36. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Cu-9%mass. Sb homogénéisé et trempé (a) et trempé et vieilli 500 heures à 350°C (b).

IV.4.2.b. Cas de l'alliage allié de 30 ppm Bi :

Au cours du chauffage la courbe de dilatation d'un échantillon de cet alliage homogénéisé et trempé présente toujours les mêmes expansions dans les intervalles de température: 76-154°C, 154-274°C, 274-367°C et 446-522°C (Fig. IV.37a). A partir de 522°C, le coefficient de

dilatation varie légèrement autour de la valeur $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

La courbe de chauffage d'un échantillon de l'alliage Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, homogénéisé, trempé et vieilli 500 heures à 350°C, présente la même allure que celle de l'échantillon non dopé au Bismuth ayant subi le même traitement; en plus des trois expansions habituelles dans l'intervalle de température 75-372°C (Fig. IV.37a), une importante contraction entre 372 et 459°C, se traduit sur la courbe dérivée par un pic situé à 440°C. Cette contraction est suivie par une expansion entre 459 et 513°C avec un pic situé à 471°C. A partir de la température 513°C, le coefficient de dilatation varie légèrement autour de $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ avec une allure proche de celle de l'état de trempé.

IV.4.2.c. Cas de l'alliage allié de 120 ppm Bi :

La courbe de dilatation d'un échantillon de l'alliage Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi homogénéisé et trempé présente toujours la même allure que celle de l'alliage non dopé (Fig. IV.37b). A partir de 497°C le coefficient de dilatation diminue pour atteindre la valeur $13,0459 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 630°C.

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 500 heures à 350°C, présente la même allure que celles des autres échantillons dopé avec 30 ppm Bi et non dopé; en plus des trois expansions habituelles (Fig. IV.37b), une contraction entre 370 et 455°C se traduit sur la courbe dérivée par un pic situé à 438°C et une expansion dans l'intervalle de température 455-513°C qui se traduit sur la courbe dérivée par un pic situé à 470°C. A partir de 513°C, le coefficient de dilatation varie légèrement autour de $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ avec une allure proche de celle de l'état de trempé.

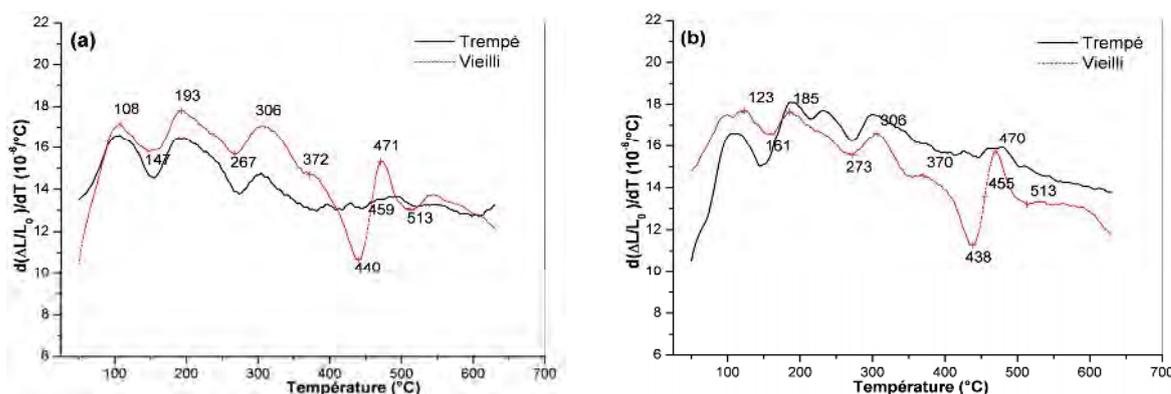


Fig. IV.37. Dérivées des segments de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des alliages Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi (a) et Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi (b) homogénéisés et trempés, et trempés et vieillis 500 heures à 350°C.

IV.4.2.d. Cas de l'alliage allié de 0,5%at. Bi :

Cet alliage a été étudié à l'aide du dilatomètre DT1000 en le comparant avec l'alliage Cu-9%mass. Sb. Pour des échantillons trempés, les courbes dérivées ne présentent pas d'anomalies importantes sauf la diminution du coefficient de dilatation aux hautes températures pour le cas de l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi. Cependant, après un vieillissement de 330 heures à 350°C, on observe le changement de la courbe de dilatation pour les deux alliages ; chaque courbe dérivée présente une anomalie importante entre 392°C et 505°C et 388°C et 493°C pour les deux alliages Cu-9%mass. Sb et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi respectivement.

Pour l'alliage Cu-9%mass. Sb, on observe une contraction entre 392 et 478°C suivie par une petite expansion dans l'intervalle de température 478-505°C avec des pics situés vers 456°C et 485°C respectivement. Dans le cas de l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi, on observe une contraction entre 388°C et 465°C suivie par une petite expansion dans l'intervalle de température 465-493°C avec des pics situés vers 450°C et 471°C respectivement.

La contraction et l'expansion observées aux hautes températures peuvent être liées à la dissolution des précipités formés durant le maintien à 350°C avant l'analyse dilatométrique; la différence de température des pics (6 à 14°C) peut être liée à un effet d'accélération de la diffusion suite à la présence du bismuth, ou à la dissolution du cuivre et de l'antimoine suite à l'augmentation de leur solubilité dans le bismuth liquide selon les diagrammes d'équilibre [98].

A partir de 505°C, le coefficient de dilatation de l'alliage Cu-9%mass. Sb varie légèrement autour de $18 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Par contre, pour l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi, il atteint des valeurs du même ordre que l'alliage Cu-9%mass. Sb jusqu'à 553°C ; il diminue ensuite pour atteindre la valeur $12,644 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 630°C. Cette diminution peu être liée à la dissolution du cuivre et de l'antimoine dans le bismuth et la formation des gouttes liquide particulièrement aux extrémités de l'échantillon.

Pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure au cours des analyses dilatométriques, nous avons procédé à une étude métallographique de l'état structurale correspondant à chaque anomalie. Après homogénéisation à 630°C et trempe à l'eau, les échantillons des alliages Cu-9%mass. Sb, Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi, ont subi des traitements thermiques isothermes, pour différents temps de maintien à 350 °C, afin de déterminer leur état structural durant le chauffage (2°C/min jusqu'à la température de l'anomalie considérée suivie d'une trempe rapide à l'eau pour figer la structure obtenue).

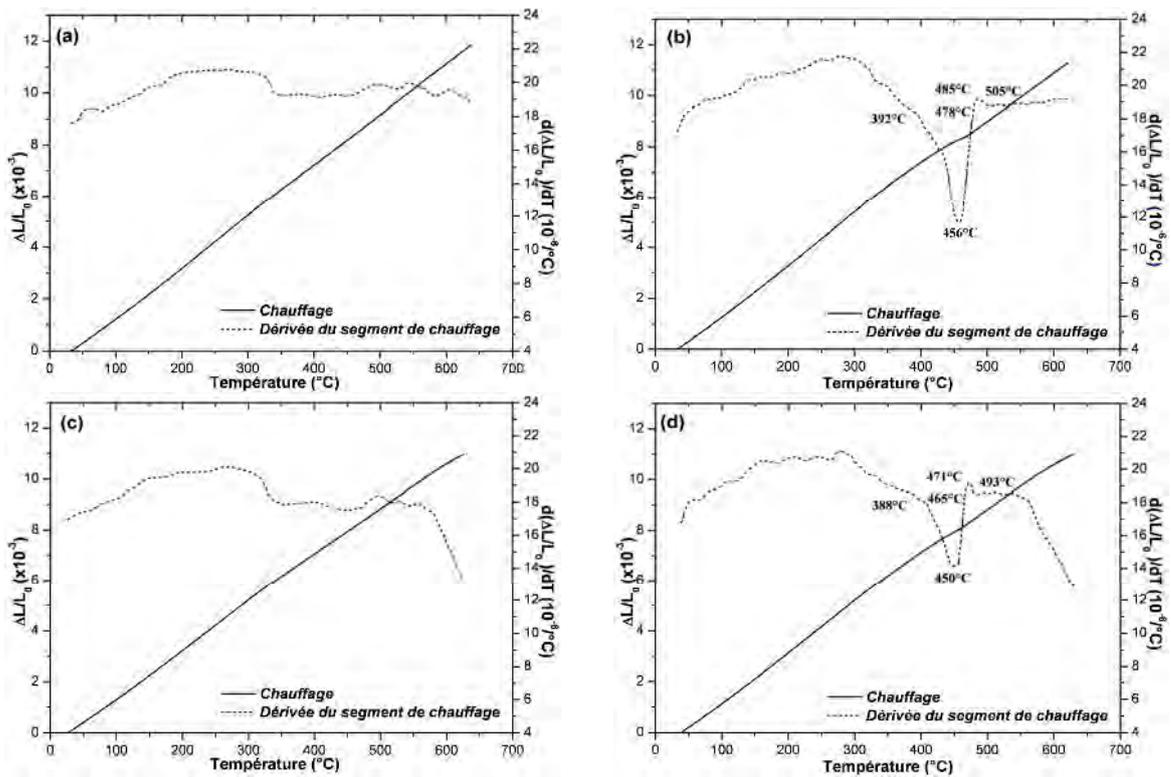


Fig. IV.38. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ et la dérivée du segment de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) des alliages Cu-9% mass. Sb et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi homogénéisés et trempés (a)-(c) et trempés et vieillis 330 heures à 350°C (b)-(d) respectivement.

Les états correspondant aux deux premières expansions, de la température ambiante à 270°C , ne présentent pas de changement observable au microscope optique. Par contre, l'état correspondant à la troisième expansion après chauffage jusqu'à 400°C (Fig. IV.39a) présente une précipitation cellulaire aux joints de grains. Le chauffage d'un échantillon vieilli 330 heures à 350°C avec une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 435°C , caractéristique du pic de la contraction observée sur la courbe de dilatation (Fig. IV.36b), ne montre pas l'apparition de la précipitation continue dans la plage non englobée par les cellules de précipités (Fig. IV.39b). Par contre, une dissolution partielle de quelques cellules est probable; les petites régions situées près des joints de grains et présentant une structure fine semble être le résultat de la dissolution des petites cellules de précipités formées avant la contraction observée. Aucun signe de début de dissolution n'a été clairement observé au sein des cellules développées subissant encore la seconde réaction discontinue. Ceci peut être justifié par la nécessité d'un front de réaction pour la dissolution discontinue qui a été confirmée dans cet alliage par Boumerzoug [127].

La dissolution partielle s'explique par la différence de concentration entre la solution solide d'équilibre à 350°C et à 435°C. À cette dernière température la solubilité de l'antimoine dans la solution solide est nettement supérieure ; par conséquent, les atomes du soluté dans la phase précipitée doivent rentrer dans la solution solide. Cette redissolution mène à une expansion de la matrice à cause de la mise en solution des atomes Sb dont le rayon est supérieur à celui du Cu, ce qui fait augmenter le paramètre du réseau. La contraction observée montre la prédominance de l'effet de réduction de la quantité de la phase précipitée qui a un effet d'expansion ; il en résulte une contraction sur la courbe dilatométrique.

En continuant le chauffage avec la même vitesse jusqu'à 467°C, caractéristique du pic de l'expansion observée sur la courbe de dilatation (Fig. IV.36b), on observe clairement la dissolution des précipités et le début de leur disparition (Fig. IV.39c). Après chauffage jusqu'à la fin de l'expansion observée (510°C), on note presque la disparition des précipités et le développement d'une structure fine à cause de l'affinement des grains introduit par la précipitation cellulaire (Fig. IV.39d-e).

L'analyse de la microstructure après l'analyse dilatométrique montre que le mouvement du joint de grains transformé en front de réaction est plus accentué; il subit des « déformations » beaucoup plus importantes (Fig. IV.39f). Il faut bien tenir compte que l'état de départ est une solution solide plus ou moins homogène et stable à haute température (630°C). Nous voyons que c'est toujours le même mécanisme qui contrôle le phénomène de précipitation. Cependant, l'addition du bismuth peut augmenter l'énergie du joint de grains par la ségrégation de ses atomes. D'ailleurs dans leurs études sur la ségrégation du bismuth dans le cuivre, Joshi et Stein [95], et Powell et Woodruff [96] ont observé que le bismuth ségrège de quelques angströms aux joints de grains. En outre Donald et al [147] montrent que cette ségrégation induit une grande courbure du joint de grains.

IV.4.3. Etude par DRX :

Les spectres DRX des échantillons des alliages Cu-9%mass. Sb, Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi homogénéisés et trempés sont pratiquement les mêmes (Fig. IV.40) (du point de vue position des pics de diffraction). Ces dernières correspondent bien à la solution solide sursaturée.

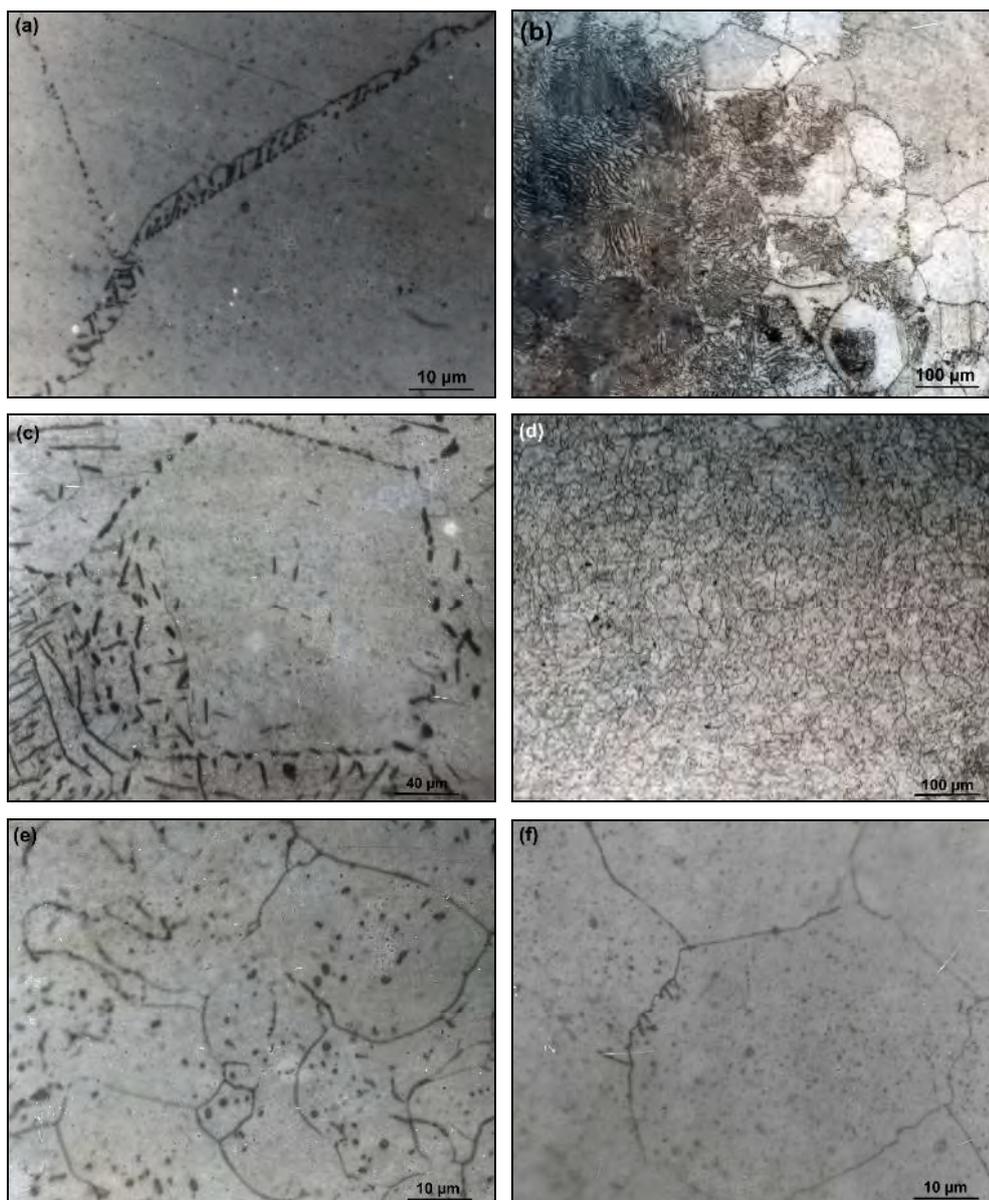


Fig. IV.39. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisés, trempés et chauffés de la température ambiante jusqu'à 400°C (a), et vieillis 330 heures à 350°C et chauffés jusqu'à 435°C (b), 467°C (c), 510°C (d et e), et après analyse dilatométrique (f).

Le spectre DRX d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé et trempé (Fig. IV.41) nous permet de mesurer le paramètre cristallin de la matrice sursaturée ; l'analyse du pic de diffraction (222) vers l'angle de diffraction $2\theta = 93,35^\circ$ nous donne, en utilisant la relation de Bragg ($2d \sin \theta = \lambda$), la valeur du paramètre de réseau cristallin $a = 3,663 \text{ \AA}$. Cette valeur est supérieure à la valeur du paramètre du réseau cristallin du cuivre pur, $a = 3,615 \text{ \AA}$ d'après la fiche ASTM 01-085-1326, car l'insertion de l'antimoine dans le réseau cristallin du cuivre doit augmenter son paramètre ($r_{\text{Sb}} = 1,45 \text{ \AA} > r_{\text{Cu}} = 1,278 \text{ \AA}$).

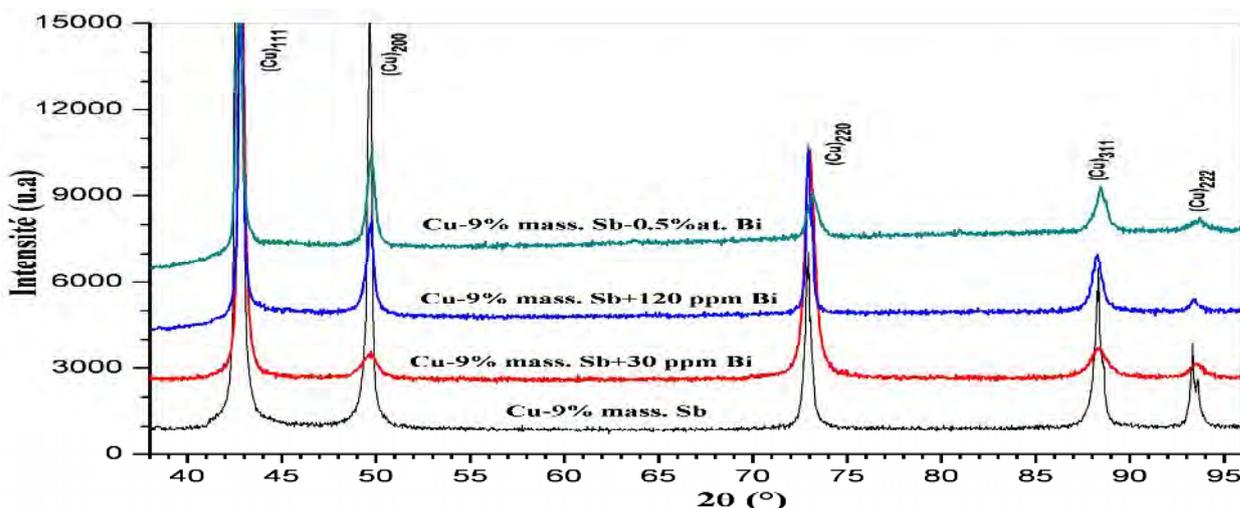


Fig. IV.40. Spectres DRX des échantillons des alliages Cu-Sb homogénéisés et trempés.

Pour le cas des échantillons vieillis à 350°C, la valeur du paramètre de réseau cristallin est $a = 3,64809\text{\AA}$ et on observe le décalage des pics de diffraction vers les grands angles suite à la formation des précipités, l'appauvrissement de la matrice en Antimoine et par suite la diminution du paramètre du réseau cristallin de la matrice d'équilibre par rapport à celui de la matrice sursaturée. A partir des valeurs du paramètre de réseau cristallin, les deux solutions solides sursaturées et d'équilibre ont un volume spécifique atomique de l'ordre de $12,2871\text{\AA}^3$ et $12,1378\text{\AA}^3$ respectivement.

Le dépouillement du spectre DRX de l'échantillon vieilli nous a confirmé que la phase précipitée est δ du diagramme d'équilibre. Cette phase est de structure hexagonale, de composition stœchiométrique Cu_4Sb , de paramètres cristallins : $a = 2,752\text{\AA}$ et $c = 4,320\text{\AA}$ et de densité $8,91\text{ g/cm}^3$ (fiche ASTM 03-065-7046). En utilisant une masse atomique pondérée, le volume atomique spécifique obtenu pour cette phase est égale à $14,0075\text{\AA}^3$. Ce volume spécifique est supérieur à ceux des deux matrices sursaturée et d'équilibre, ce indique que l'effet de la précipitation de la phase δ est une expansion sur les courbes dilatométriques.

Le spectre DRX d'un échantillon vieilli et chauffé (2°C/mn) jusqu'à 435°C , caractéristique du pic de la contraction observée sur la courbe de dilatation de l'alliage non dopé vieilli 500 heures à 350°C (Fig. IV.36b), montre toujours la présence des petits pics de diffraction associés à la phase précipitée δ . Ceci confirme les observations faites par microscopie optique, qui montrent la présence des précipités après chauffage jusqu'à cette température.

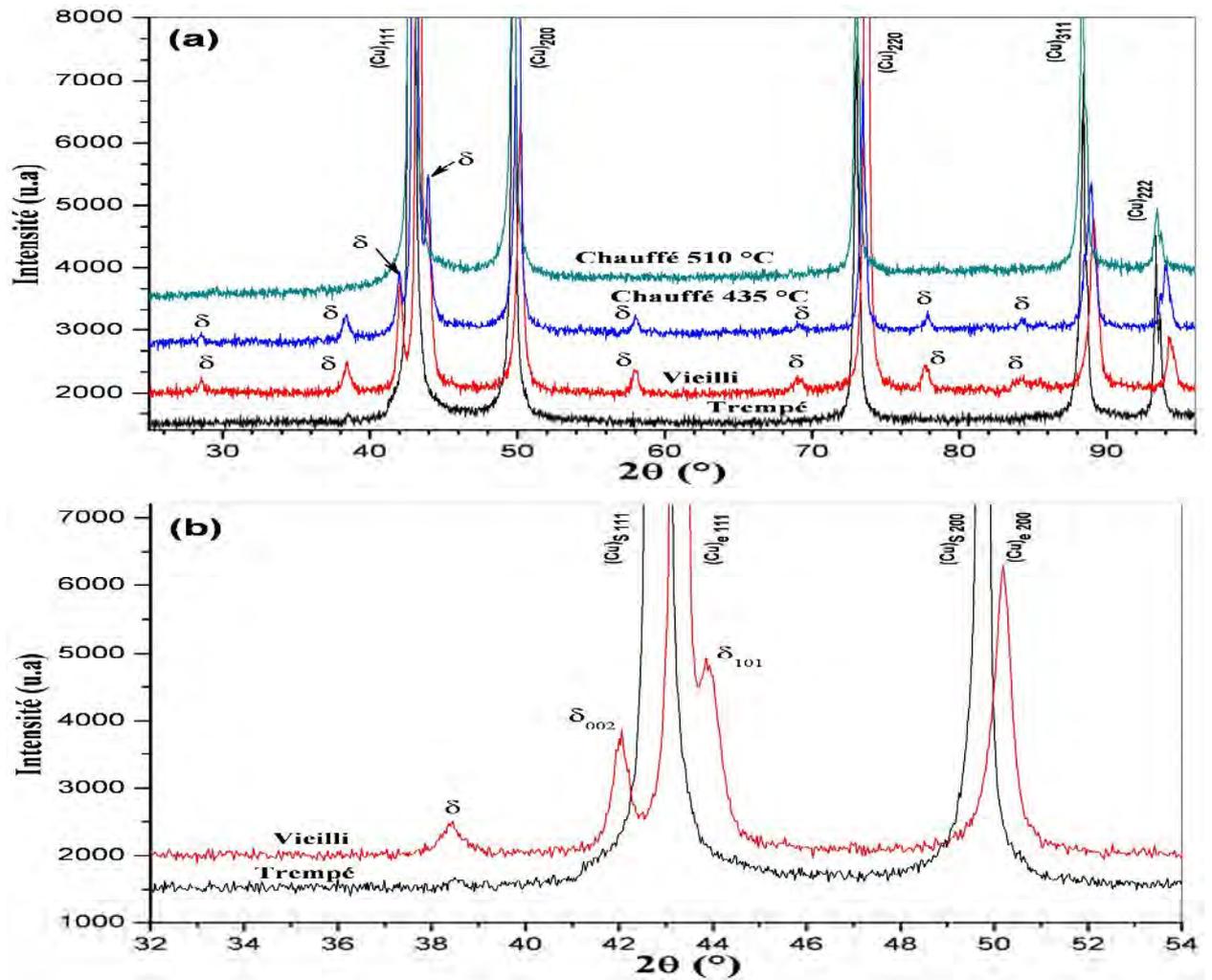


Fig. IV.41. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisés et trempé, trempé et vieilli 500 heures à 350°C et chauffé (2°C/mn) jusqu'à 435°C et 510°C (a)-(b).

Cependant, l'analyse des intensités relatives des deux pics (002) et (101) de cette phase montre qu'ils ont respectivement les valeurs 7,47% et 11,29% après le vieillissement et 3,41% et 9,39% après le chauffage de 2°C/mn jusqu'à 435°C. Cette évolution confirme la dissolution partielle de la phase δ comme on a observé sur les micrographies optiques (Fig. IV.39b).

Ces observations ont déjà confirmé clairement la dissolution de la phase δ après chauffage jusqu'à l'expansion observée après cette dernière contraction. On peut donc conclure qu'au début de la dissolution, la prédominance est due à l'effet de la phase précipité δ qui a un volume atomique spécifique supérieur. A un stade avancé du processus de dissolution l'effet prédominant est celui du paramètre du réseau cristallin de la solution solide qui augmente suite à la mise en solution des atomes de l'antimoine.

Après chauffage jusqu'à la température de la fin de l'expansion observée (510°C), le spectre DRX montre bien la disparition des pics de la phase δ et confirme ainsi sa dissolution.

La figure IV.42 montre les spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi homogénéisés et trempé, et trempé et vieilli 330 heures à 350°C. Le spectre DRX de l'échantillon homogénéisé et trempé nous permet de mesurer le paramètre cristallin de la matrice sursaturée de la même manière précédente ($a = 3,659\text{\AA}$). Pour le cas de l'échantillon vieilli 330 heures à 350°C, la valeur du paramètre de réseau cristallin est $a = 3,646\text{\AA}$ avec un décalage des pics de diffraction vers les grands angles, suite à la formation des précipités de la phase δ , et à la diminution du paramètre du réseau cristallin de la matrice d'équilibre par rapport à celui de la matrice sursaturée. A partir des valeurs du paramètre de réseau cristallin, les deux solutions solides sursaturée et d'équilibre ont un volume spécifique atomique de l'ordre de $12,2469\text{\AA}^3$ et $12,1168\text{\AA}^3$ respectivement. Ces valeurs sont pratiquement les mêmes que celles obtenues pour l'alliage non dopé.

Le dépouillement du spectre DRX de l'échantillon vieilli confirme l'existence de la phase précipitée δ . Ceci montre que l'addition du Bismuth n'influe pas sur le processus de précipitation. L'analyse des intensités relatives des deux pics (002) et (101) de cette phase montre qu'ils ont respectivement les valeurs 2,28% et 2,97%. Ces faibles proportions sont dues à la courte durée de vieillissement par rapport à celle de l'alliage non dopé.

IV.4.4. Etude par DSC :

Les courbes DSC enregistrées pendant le chauffage des échantillons, des alliages Cu-9% mass. Sb, Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi, homogénéisés et trempés à l'eau (Fig. IV.43-44) ne présentent aucun effet calorimétrique le long de l'intervalle des températures de chauffage $\sim 25\text{-}630^\circ\text{C}$.

Cependant, après un vieillissement de 330 heures à 350°C, on note l'apparition d'un pic endothermique sur les courbes DSC des quatre alliages Cu-Sb. Ce pic est certainement dû à la dissolution des précipités formés durant le maintien à 350°C avant l'analyse calorimétrique. Pour les trois vitesses utilisées (2, 10 et 20°C/mn), les températures des pics endothermiques observés sont respectivement 449, 476 et 482°C pour l'alliage Cu-9% mass. Sb, 447, 476 et 480°C pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, 448, 476 et 480°C pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi, et 448, 473, 479°C pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi. Pour chaque vitesse de chauffage, on remarque que les températures sont presque les mêmes pour tous les alliages. On

observe aussi le décalage des pics vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

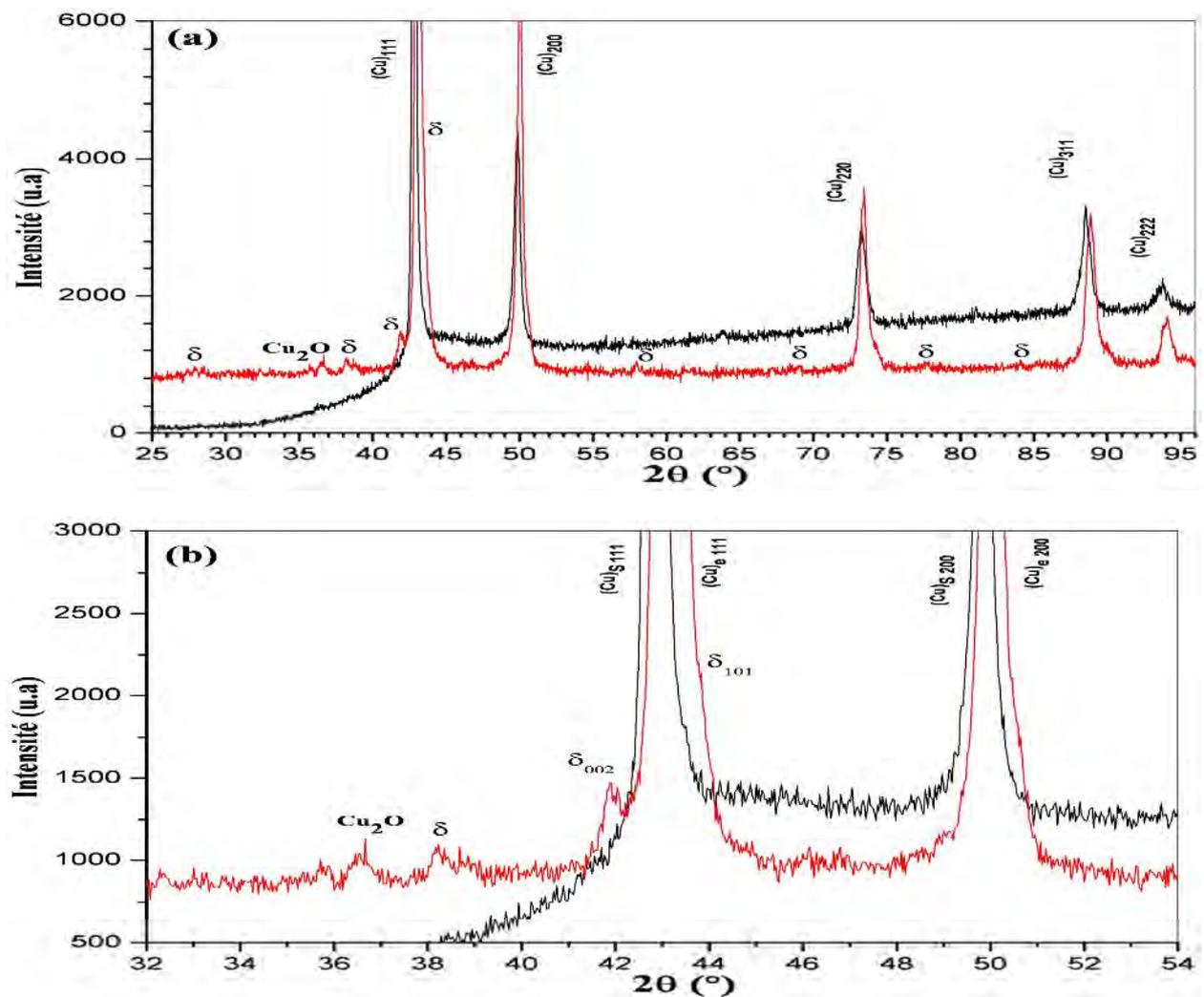


Fig. IV.42. Spectres DRX d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi homogénéisé et trempé, et trempé et vieilli 330 heures à 350°C.

Pour le cas de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi on observe des petits effets endothermiques sur les courbe DSC vers la température 270°C qui sont liés certainement à la chaleur latente de la fusion des particules de bismuth dispersées dans la matrice de cuivre comme on a déjà observé par MEB (Fig. IV.35).

L'analyse par DSC confirme les résultats précédents observés sur les courbes dilatométriques des échantillons vieillis à 350°C; pour une vitesse de chauffage de 2°C/mn, les températures des pics endothermiques observés sur les courbes DSC coïncident avec les températures séparant la contraction de l'expansion observées sur les courbes dilatométriques et qui sont liées à la dissolution des précipités formés durant le vieillissement à 350°C avant ces

analyses (Fig. IV.36-37). Cette inversion sur les courbes dilatométriques correspond donc au maximum de la vitesse de dissolution des précipités : prédominance de l'effet de la phase précipitée durant l'accélération du processus de dissolution et de l'effet du paramètre de réseau de la matrice durant sa décélération.

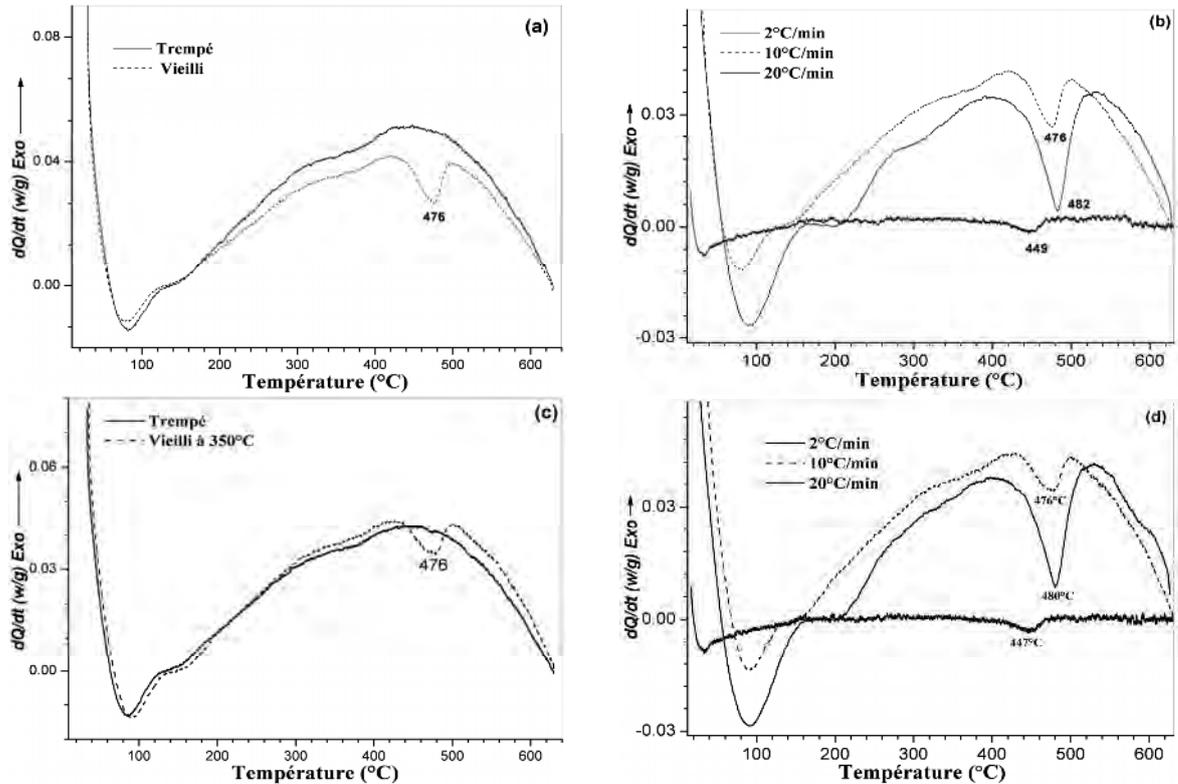


Fig. IV.43. Courbes DSC (10°C/mn) des échantillons trempés et trempés et vieillis (a)-(c) et pour différentes vitesses après vieillissement (b)-(d) pour les alliages Cu-9% mass. Sb et Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi respectivement.

IV.4.4.a. Étude de la cinétique de dissolution :

La valeur de l'énergie moyenne d'activation est calculée, pour chaque alliage, en utilisant la méthode de Kissinger [139]. En se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_p^2)$ et $1000/T_p$ (Fig. IV.45a-b) l'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase δ (Cu_4Sb) dans les quatre alliages Cu-Sb est déterminée (Tableau IV.2). Les erreurs relatives (10%, 14%, 14% et 12%) sont peu acceptables et sont due à la statistique liée aux nombre de points. On remarque que les valeurs de cette énergie sont presque les mêmes pour les quatre alliages étudiés et on peut conclure que l'addition du Bismuth n'a pas d'influence sur l'énergie moyenne d'activation du processus de dissolution de la phase δ dans les alliages Cu-Sb.

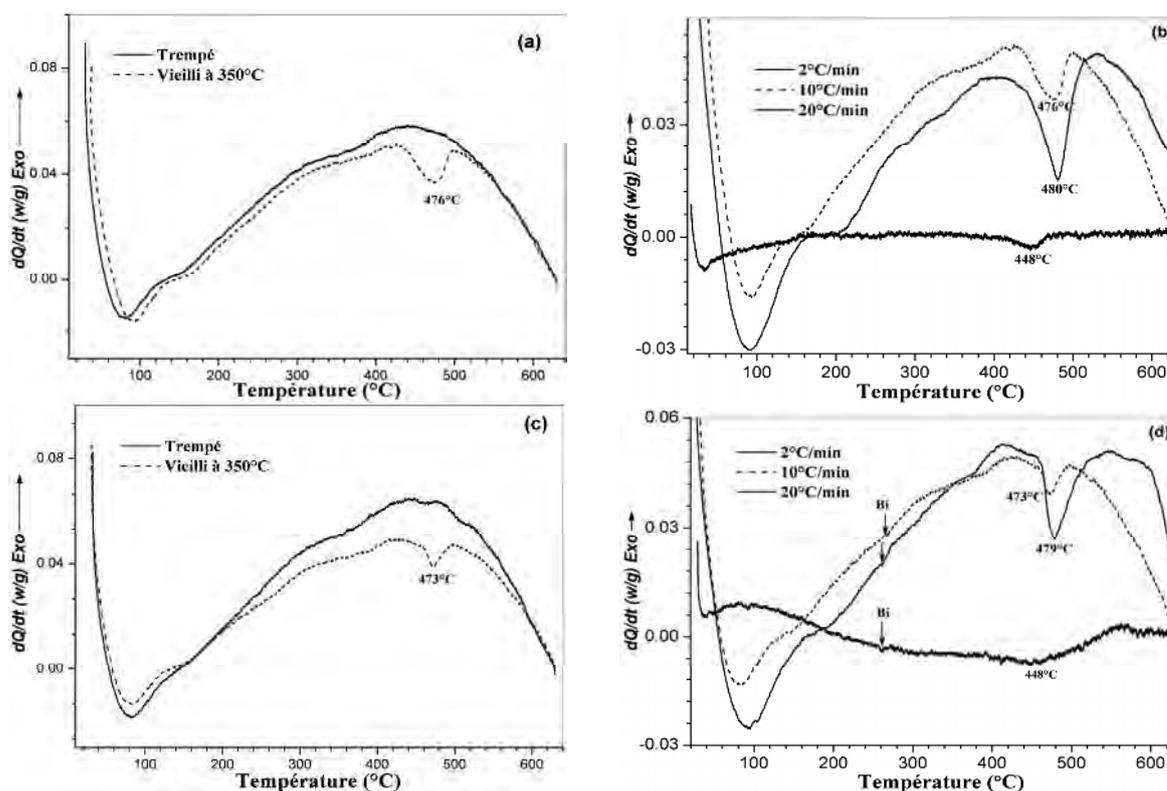


Fig. IV.44. Courbes DSC (10°C/mn) des échantillons trempés et trempés et vieillis (a) - (c) et pour différentes vitesses après vieillissement (b) - (d) pour les alliages Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi respectivement.

Alliages	Energie moyenne d'activation (kJ/mol)	Erreur relative (%)
Cu-9% mass. Sb	289 ± 30	10
Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi	278 ± 40	14
Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi	288 ± 40	14
Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi	309 ± 38	12

Tableau IV.2. Valeurs de l'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase δ dans les alliages Cu-Sb.

L'évolution de la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses est calculée pour chaque alliage (Fig. IV.46). A partir de cette évolution, la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée est établie en utilisant la méthode de KAS [140] (Fig. IV.47). On remarque que l'énergie d'activation ne varie que peu durant tout le processus de dissolution; elle varie de 308 ± 17 à 286 ± 18 kJ/mol pour l'alliage Cu-9% mass. Sb, de 275 ± 28 à 275 ± 18 kJ/mol pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, de 275 ± 24 à 294 ± 20 kJ/mol pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et de 252 ± 30 à 295 ± 40 kJ/mol pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi.

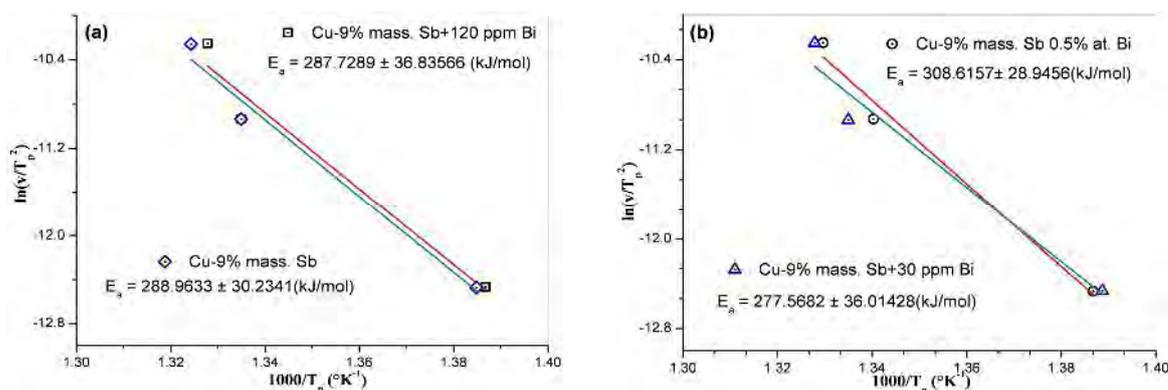


Fig. IV.45. Calcul de l'énergie moyenne d'activation de la dissolution de la phase δ par la méthode Kissinger dans les alliages Cu-Sb.

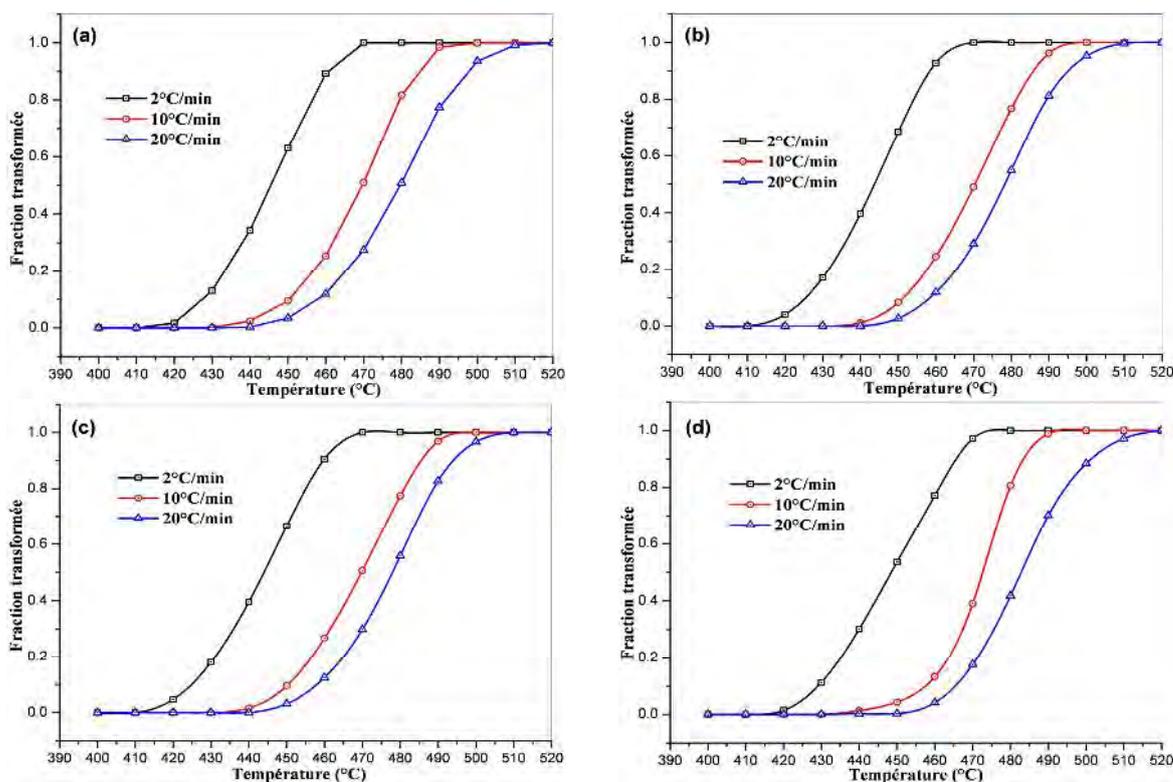


Fig. IV.46. Fraction transformée en fonction de la température, pour différentes vitesses de chauffage, pour les alliages Cu-9% mass. Sb (a), Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi (b), Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi (c) et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi (d).

Ces valeurs d'énergie d'activation varient autour des valeurs moyennes 294 ± 10 kJ/mol, 278 ± 20 kJ/mol, 286 ± 20 kJ/mol, et 286 ± 20 kJ/mol pour les quatre alliages respectivement et ne sont pas beaucoup différentes de la valeur moyenne calculée en utilisant la méthode de

Kissinger. On peut considérer, pour les quatre alliages Cu-Sb, que l'énergie d'activation est la même et constante durant le processus de dissolution.

L'exposant d'avrami est obtenu directement à partir de l'équation de JMAK [141]. La variation de cet exposant au cours de la dissolution est montrée sur la figure IV.47b. On peut voir que l'exposant décroît lentement avec l'augmentation de la température. Il diminue à partir d'une valeur proche de 2,5 pour atteindre des valeurs autour de 1,5 à partir de la température 450°C. Ceci indique le changement du processus contrôlant la dissolution des précipités (diffusion interfaciale, diffusion en volume), ce qui indique l'occurrence des deux réactions de dissolution discontinue et continue [145].

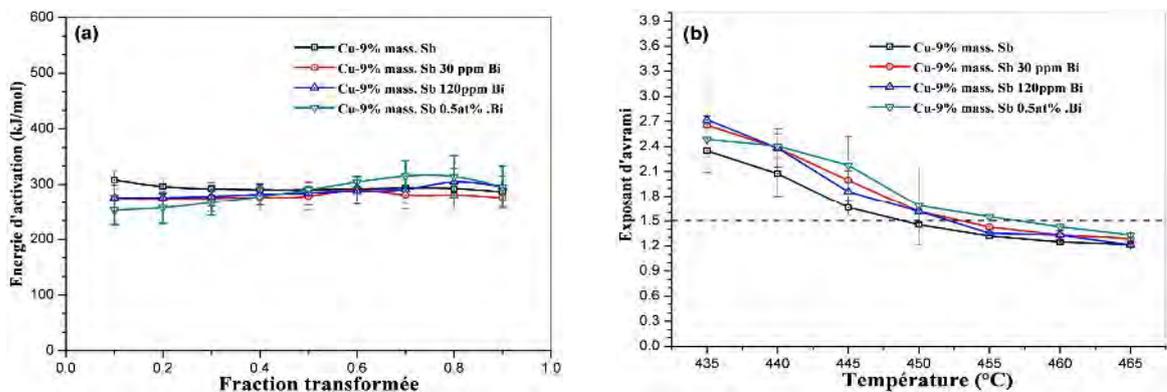


Fig. IV.47. Variation de l'énergie d'activation au cours de la dissolution (a) et évolution de l'exposant d'avrami en fonction de la température (b) pour les alliages Cu-Sb.

IV.4.5. Mesures de microdureté :

À l'état de trempe les valeurs de la microdureté pour les quatre alliages Cu-Sb sont presque les mêmes ($\sim 98 \text{ KgF/mm}^2$). Aux premiers temps de vieillissement à 350°C (jusqu'à 150 heures), on remarque une augmentation de la microdureté des échantillons Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi par rapport à l'alliage Cu-9% mass. Sb. Cette augmentation peut être due au fait que la diminution de la sursaturation en lacunes, par formation d'amas dans les régions qui ne sont pas affectées par la précipitation discontinue, augmente avec l'addition du Bismuth (qui est dans un état liquide à la température de vieillissement), ce qui a entraîné un durcissement important conduisant à l'augmentation de la microdureté des échantillons dopés. L'augmentation de la microdureté dans ces alliages est 20 fois moins rapide que dans le cas des alliages Cu-In; la variation de la microdureté avec le temps de vieillissement peut être décrit par: $HV_{(\text{KgF/mm}^2)} = 98 + 0,4 \cdot T$.

Entre 150 et 400 heures de vieillissement, on note un changement dans l'évolution des valeurs de la microdureté des échantillons : celle de l'échantillon de l'alliage non dopé devient la plus élevée et la vitesse d'évolution de la microdureté devient plus faible. Ceci est attribué, d'une part, au ralentissement de la réaction de précipitation, d'autre part, à la coalescence des lamelles. A partir de 400 heures de vieillissement la dureté de l'alliage non dopé continue d'augmenter vers un maximum de 161 KgF/mm^2 pour une durée de vieillissement de 500 heures, celle des échantillons dopés continue d'évoluer avec une vitesse moins importante, ce qui nous laisse penser que la coalescence des lamelles est un peu importante dans le cas des échantillons dopés. L'augmentation de la durée de maintien (550 heures) mène à la diminution de la microdureté. Cette diminution peut être attribuée à la coalescence du reste du produit de la décomposition ou à la sphéroïdisation des lamelles.

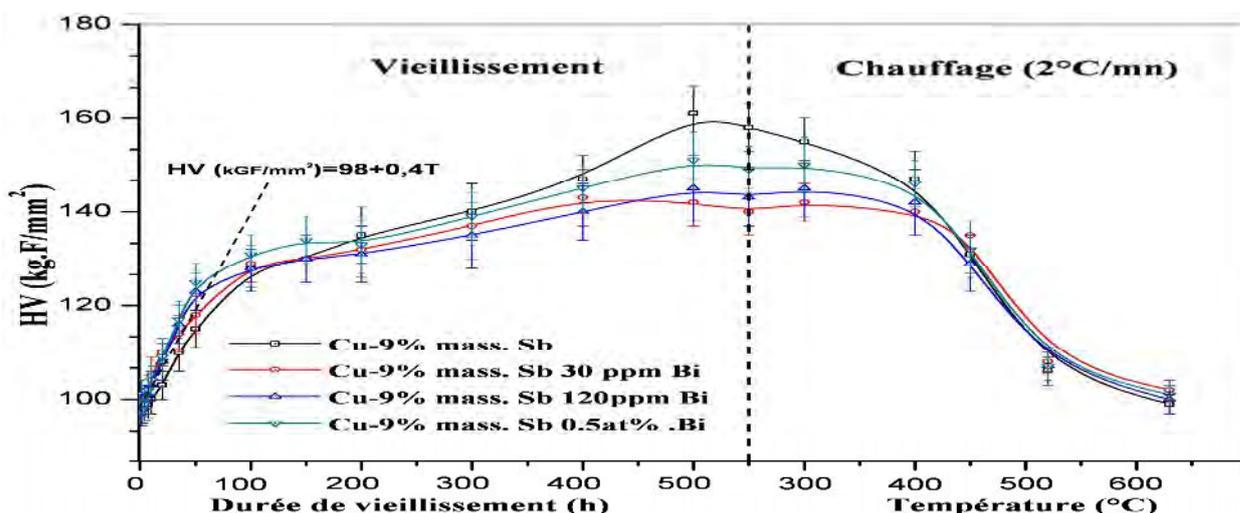


Fig. IV.48. Evolution de la microdureté des différents alliages Cu-Sb homogénéisés et trempés, avec la durée de vieillissement à 350°C et au cours du chauffage (2°C/mn) ultérieur.

En appliquant un chauffage similaire à celui appliqué durant l'analyse dilatométrique (2°C/mn) sur les échantillons précédents, on n'observe pas de changement important dans les valeurs de la microdureté des quatre alliages après chauffage jusqu'à 400°C . Le chauffage jusqu'à 450°C induit une diminution de la microdureté qui peut être attribuée à la dissolution partielle des précipités selon les résultats des analyses dilatométriques et calorimétriques et les observations par microscopie optique. Après chauffage jusqu'à 510°C , on note une forte diminution des valeurs de la microdureté ($\sim 107 \text{ KgF/mm}^2$), suite à la dissolution des précipités selon la courbe dilatométrique (après l'expansion observée) et les observations faites par

microscopie optique. Après chauffage jusqu'à 630°C, la microdureté sera proche des valeurs de l'état de trempe ($\sim 100 \text{ KgF/mm}^2$).

Dans ce chapitre, on a bien remarqué que les analyses calorimétriques et dilatométriques nous permettent de classer la cinétique de précipitation dans chaque alliage. Elle est plus rapide dans l'alliage Cu-7% mass. Ag permettant ainsi de suivre la cinétique de dissolution même dans des échantillons à l'état de trempe contrairement aux alliages Cu-In et Cu-Sb où sa cinétique est très faible et ne permet de caractériser la cinétique de dissolution que dans des échantillons suffisamment vieillis.

L'énergie d'activation dans l'alliage Cu-7% mass. Ag augmente considérablement durant le processus de dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$ qui est stable aux hautes températures, suite à la diminution de la composante chimique de la force motrice et la diminution de la taille des particules de cette phase, menant à la réduction de l'énergie interfaciale.

Pour les deux alliages Cu-In et Cu-Sb où la phase précipité δ est stable jusqu'aux températures 630 et 463°C respectivement, les courbes DSC montrent un effet maximal de la dissolution autour de la limite de solubilité dans le cas des alliages Cu-In (517°C). Cet effet sera aux températures supérieures à la limite de solubilité dans le cas des alliages Cu-Sb (412°C) ; un peu inférieur à la température de limite de stabilité de cette phase. La composante chimique de la force motrice sera toujours importante et on obtient une énergie d'activation presque constante durant le processus de dissolution dans ces alliages (Cu-Sb).

Par contre dans le cas des alliages Cu-In, l'analyse de la cinétique de dissolution de la phase δ montre une énergie d'activation qui augmente jusqu'au double aux derniers stades de la dissolution, indiquant ainsi la mise en solution progressive. L'addition de 0,5%at. Bi conduit à une faible diminution de cette énergie et l'accélération du processus.

Chapitre V

Restauration de la microstructure après écrouissage des alliages étudiés

CHAPITRE V

Restauration de la microstructure après écrouissage des alliages étudiés

V.1. Introduction :

Dans ce chapitre la restauration après déformation plastique des solutions solides sursaturées des alliages à base de cuivre a été étudiée en employant la dilatométrie et la diffraction des rayons X comme technique complémentaire, permettant l'explication de la dilatation thermique pendant le chauffage à partir des paramètres microstructuraux établis à partir de l'analyse du profil des raies de diffraction. Ces résultats ont été complétés par des analyses calorimétriques et des observations par microscopie électronique.

V.2. Cas de l'alliage Cu-7%mass. Ag :

V.2.1. Etude dilatométrique :

La figure V.1 montre les courbes de dilatation et leurs dérivées, en fonction de la température, pour l'alliage Cu-7%mass. Ag. Pour un échantillon trempé, la courbe dérivée présente deux anomalies importantes entre 311°C et 760°C. On observe une contraction, avec un pic situé vers 450°C correspondant à un coefficient de dilatation égale à $5,1744 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, suivi d'une expansion à 686°C correspondant à une valeur maximale du coefficient de dilatation ($20,3144 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Une petite déformation (10%) induit la diminution de la contraction observée aux hautes températures par rapport à l'échantillon trempé. Cependant, une déformation élevée (50%) induit le déplacement du pic de la contraction vers 426°C correspondant à un coefficient de dilatation égal à $4,0853 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Ce déplacement peut être dû à un effet d'accélération et à la contribution des réactions de restauration de la microstructure. Aux températures élevées, l'expansion devient moins importante.

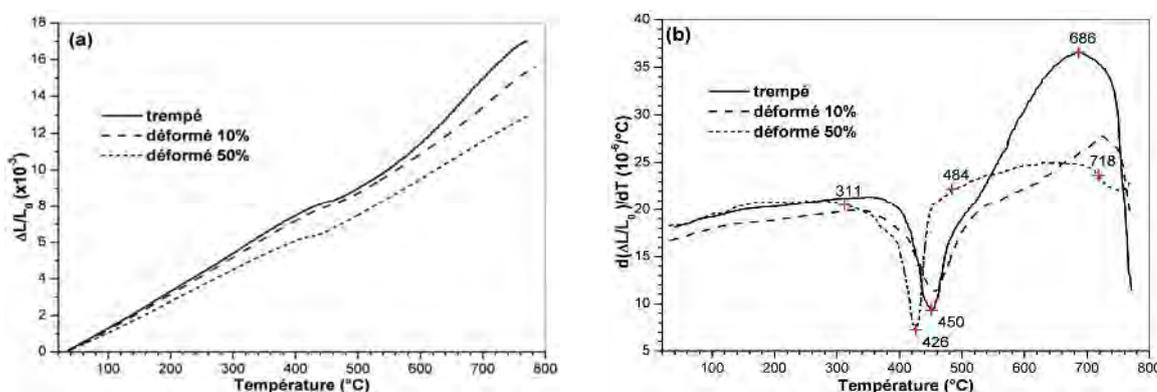


Fig. V.1. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des segments de chauffage (a) et leur dérivées (b) ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des échantillons de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisés, trempés et déformés.

Après homogénéisation et trempe à l'eau, les échantillons étudiés ont été fortement déformés (50%) afin d'établir leur évolution structurale durant le chauffage. Nous répétons le même cycle thermique en faisant attention à la trempe de l'échantillon dès qu'il atteindra une température correspondant à l'effet dilatométrique afin de figer la structure obtenue.

V.2.2. Observation par MO :

L'étude métallographique par microscopie optique permet de montrer pour un échantillon homogénéisé, trempé, déformé 50% et chauffé jusqu'à 426°C qu'il est plein de cellules de précipités correspondants aux régions blanches (Fig. V.2a). En poursuivant le chauffage jusqu'à 700°C, nous remarquons la disparition d'une grande quantité de cellules précipitées, indiquant leur dissolution suite à l'élévation de la température où la solubilité du soluté sera supérieure selon le diagramme d'équilibre (Fig. V.2b).

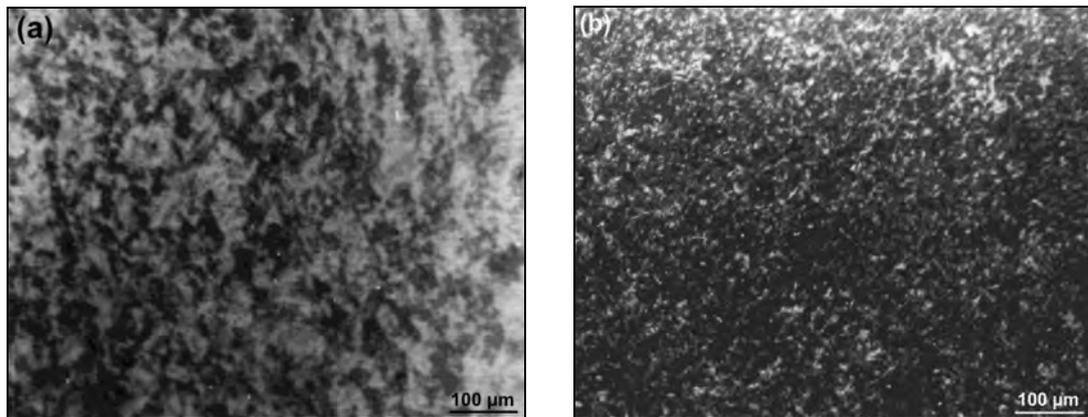


Fig. V.2. Microstructure de l'échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2 heures à 760°C, trempé, déformé 50 % et chauffé jusqu'à 426°C (a) et 700°C (b).

V.2.3. Mesures de microdureté :

La variation de la microdureté Vickers pendant le chauffage (Fig. V.8) montre de grandes valeurs (190 kg.F/mm²) sans aucun changement significatif durant le chauffage jusqu'à 315°C. En continuant le chauffage, une petite diminution apparaît entre 360 et 480°C. Ceci peut être attribué à la contribution des particules précipitées (Fig. V.2a) qui induisent une augmentation dans la dureté et la restauration de la microstructure qui implique sa diminution.

En poursuivant le chauffage, une diminution importante de la microdureté Vickers est atteinte après chauffage jusqu'à 700°C (~95 kg.F/mm²) où la dissolution n'est pas encore achevée (Fig. V.2b). Les grandes barres d'erreur notées pendant le chauffage jusqu'à 426°C sont liées à l'hétérogénéité de la microstructure.

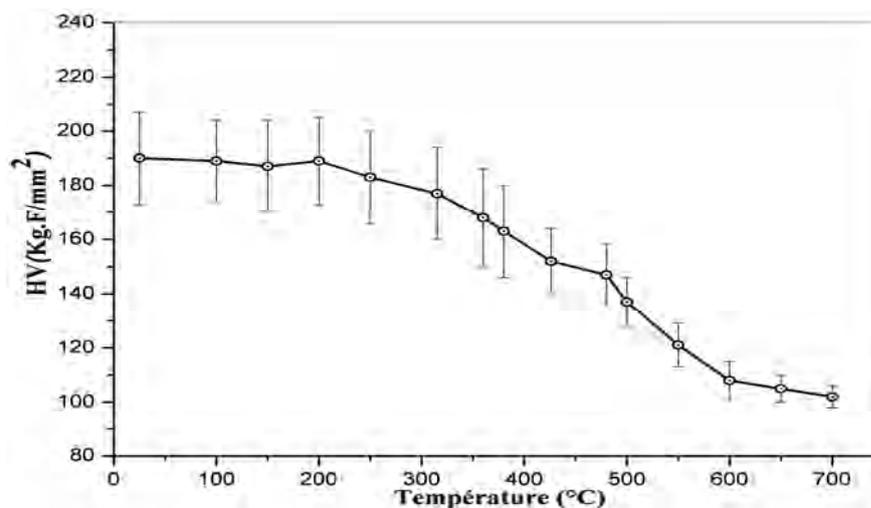


Fig. V.3. Variation de la microdureté en fonction de la température de chauffage ($5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) pour l'alliage Cu-7% mass. Ag déformé 50%.

V.2.4. Etude par DRX :

La figure V.4 montre les spectres DRX obtenus, après chauffage aux différents points caractéristiques des anomalies dilatométriques pour l'alliage Cu-7% mass. Ag.

Dans le but d'établir l'évolution des différents paramètres microstructuraux durant le chauffage, une analyse du profil des raies de diffraction a été effectuée. La figure V.5 montre le spectre XRF, pour l'échantillon déformé 50%, résultant du fit par WinPlotR avec les facteurs d'accord: $R_p(\%) = 2,8$, $R_{wp}(\%) = 4,0$, $R_{exp}(\%) = 2,0771$. On observe bien le fit WinPlotR calculé (Wpl-fit), les positions (2θ), l'intensité observée (Y_{obs}), l'intensité calculée (Y_{calc}) pour chaque pic et l'écart $Y_{obs} - Y_{cal}$. En utilisant les paramètres calculés (Tableau V.1) nous pouvons obtenir quelques informations sur l'évolution microstructurale au cours du chauffage.

Pour cet alliage les petits pics présents sur les spectres DRX des échantillons chauffés jusqu'à 426, 480 et 700°C peuvent être attribués, selon le diagramme de phase [98] et la banque de données, à la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$. Les pics indiqués par (+) sont associés au monoxyde de cuivre (Cu_2O).

Les courbes d'extrapolation du paramètre de réseau montrent une faible anisotropie après déformation. Cette anisotropie commence à diminuer avec le chauffage (Fig. V.6a). La courbe de variation du paramètre de réseau montre une diminution importante après chauffage jusqu'à 426°C, suite à la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ qui conduit à l'appauvrissement en Argent ($r_{\text{Ag}} = 1,44\text{\AA} > r_{\text{Cu}} = 1,278\text{\AA}$). Cette diminution est suivie par une augmentation liée à la mise en solution des atomes d'argent.

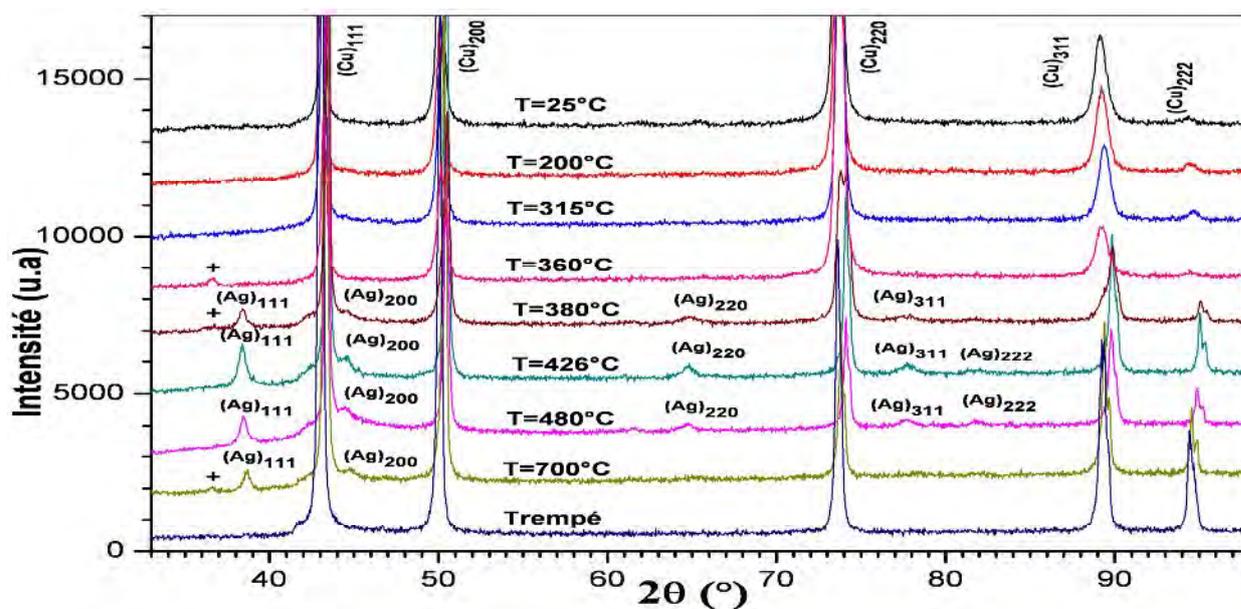


Fig. V.4. Spectres DRX obtenus durant le chauffage après déformation d'échantillons de l'alliage Cu-7% mass. Ag.

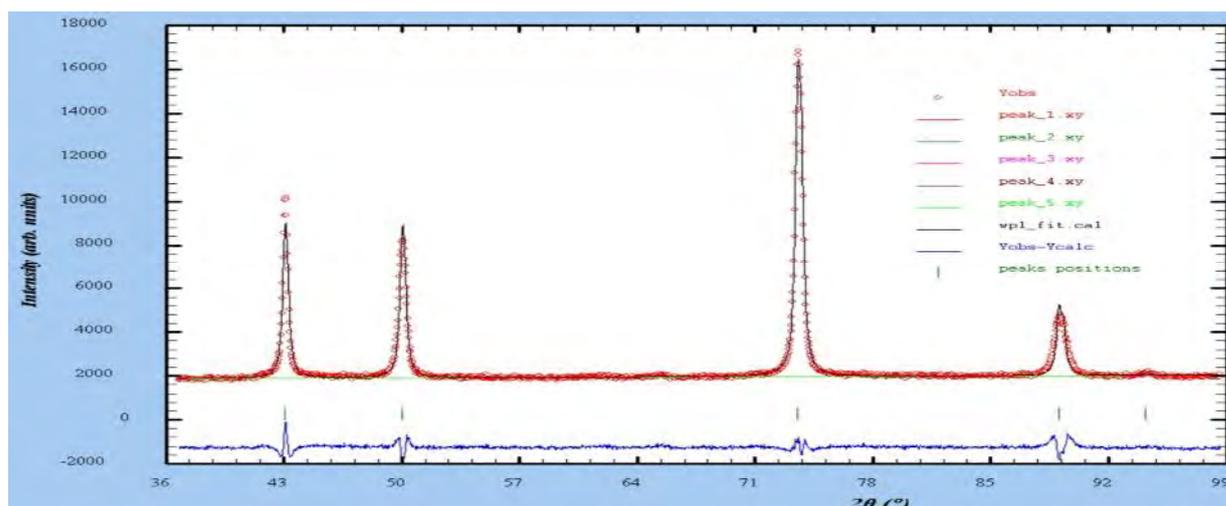


Fig. V.5. Spectre XRF-WinPlotR d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé, trempé et déformé 50%.

Pendant le chauffage de la température ambiante à 426°C, les spectres DRX montrent le décalage des pics de diffraction vers les grands angles. Au dessous de 360°C, aucun pic de précipité n'existe sur les spectres DRX, mais les positions des pics de diffraction à 315°C et 360°C sont plus proche de ceux de l'état de trempé: $a_{315} = 3,63508\text{Å}$, $a_{360} = 3,63532\text{Å}$, $a_{\text{trempé}} = 3,63562\text{Å}$ (Fig. V.6b). Par conséquent, le décalage des pics peut être lié à la réduction des macrodistorsions accompagnant le processus de restauration.

HKL	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Position	43,072632	50,038826	73,551422	89,076859	94,227470
Sigma	0,000759	0,001079	0,000631	0,002704	0,054025
Intensity	3814,53	4369,94	9913,27	3177,05	140,96
Sigma	22,97	29,92	32,13	45,10	101,35
HG**2	0,017188	0,082306	0,056030	0,155260	0,487022
A H _G	0,131102	0,286891	0,236707	0,394030	0,697870
H _L	0,224490	0,296388	0,263232	0,504716	0,122137
Beta _G	0,139554	0,305386	0,251967	0,419432	0,742860
Beta _L	0,352628	0,465565	0,413485	0,792807	0,191852
Beta	0,417401	0,652241	0,562402	1,023800	0,871012
I _{max}	9901,44	8040,51	16450,73	4606,67	2034,75
ε	0,001538883	0,0028447475	0,001467026	0,001854926	0,003002629
B ε pondérée			0,00199206		
D (Å)	269,107848	209,23057	266,519048	156,203024	676,06615
D pondérée (Å)			207,106947		

Tableau V.1. Paramètres de fit du profil DRX d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag déformé 50% (**A**) et les données microstructurales correspondant calculées (**B**).

Ce processus est ensuite suivi par la précipitation et la recristallisation en chauffant jusqu'à 426°C. En raison de la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$, la contraction de la matrice du cuivre $\beta(\text{Cu})$, suite à son appauvrissement en Ag, donne un grand décalage à 426°C ; la précipitation à 426°C affecte beaucoup le paramètre cristallin ($a_{426} = 3,61797\text{\AA}$). Ce décalage diminue légèrement à 480°C et devient négligeable à 700°C où la sursaturation devient également négligeable (1,14%at. Ag). Suite à l'entrée des atomes d'Argent dans la matrice $\beta(\text{Cu})$ pendant le processus de dissolution durant le chauffage aux hautes températures, le paramètre du réseau de la matrice $\beta(\text{Cu})$ augmente graduellement et se rapproche de celui de l'état de trempe.

Les valeurs du paramètre du réseau obtenues pour 426°C, 480°C et 700°C (3,61745Å, 3,61871Å et 3,61058Å respectivement) sont en bon accord avec les valeurs estimées à partir de la solubilité de l'argent dans le cuivre, en utilisant la relation établie en fonction de la concentration de l'argent dans plusieurs travaux (chaque addition de 1%at. Ag augmente le paramètre du réseau cristallin de cuivre de 0,007Å) [148] ; les différences relatives sont très petites (0,014%, 0,15% et 0,12% respectivement).

Les courbes de variation des paramètres $\Delta 2\theta$ et α , établies en utilisant les équations 45 et 46, présentent presque une variation logistique ($Y = Y_{\infty} + Y_0 / [1 + (X/X_{\max})^p]$) entre 200°C et 426°C (Fig. V.6b). Le paramètre $\Delta 2\theta$ varie de $(6,96 \pm 0,02)$ à $(7,17 \pm 0,03)$ et le paramètre de fautes d'empilement α varie de $0,027 \pm 0,003$ à $0,000 \pm 0,003$. Cette évolution montre clairement une restauration partielle à 380°C qui se termine à 426°C et les paramètres restent invariables après cette température.

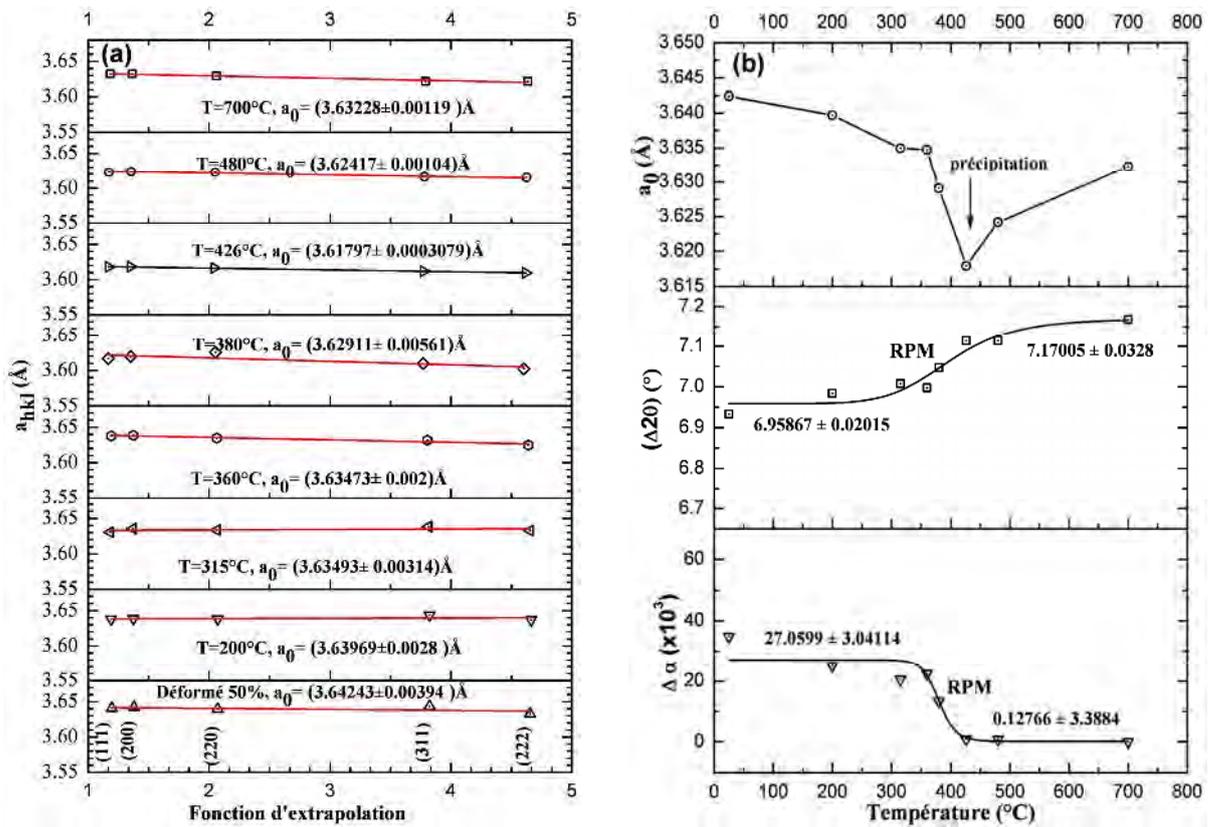


Fig. V.6. Courbes d'extrapolation (a) et variation du paramètre de maille, variation de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-7% mass. Ag déformé 50%.

La variation des intensités relatives des pics de diffraction montre un grand changement entre 315 et 426°C, particulièrement les pics (111) et 220 (Fig. V.7a). Ceci exprime le développement de la recristallisation entre 315 et 426°C simultanément avec la réaction de précipitation; une augmentation de l'intensité relative du pic (111) débute à 360°C et atteint sa grande valeur (100%) à 380°C, indiquant ainsi une recristallisation avancée. Ce même pic présente toujours la plus petite valeur du FWHM au moment où le pic (311) montre la plus grande valeur du FWHM.

Suite à l'élimination de défauts pendant les processus de restauration et de recristallisation, le FWHM atteint presque les valeurs d'un palier à 426°C (Fig. V.7b), ce qui indique que la contribution des précipités $\alpha(\text{Ag})$ dans l'élargissement des raies de diffraction est faible.

En utilisant les élargissements intégraux β_G et β_L calculés pendant le fit du profil, l'évolution des microdistorsions et de la taille des cristallites durant le chauffage a été établie pour chaque pic de diffraction (selon les équations 47 et 48). Les valeurs des microdistorsions et des tailles de cristallites permettent de noter que le pic (200) présente toujours la plus grande

valeur de microdistorsions et le pic (111) présente toujours la plus grande taille des cristallites. Cependant, tous les pics de diffraction montrent la croissance des cristallites et la diminution des microdistorsions pendant le chauffage (Fig. V.7b-c).

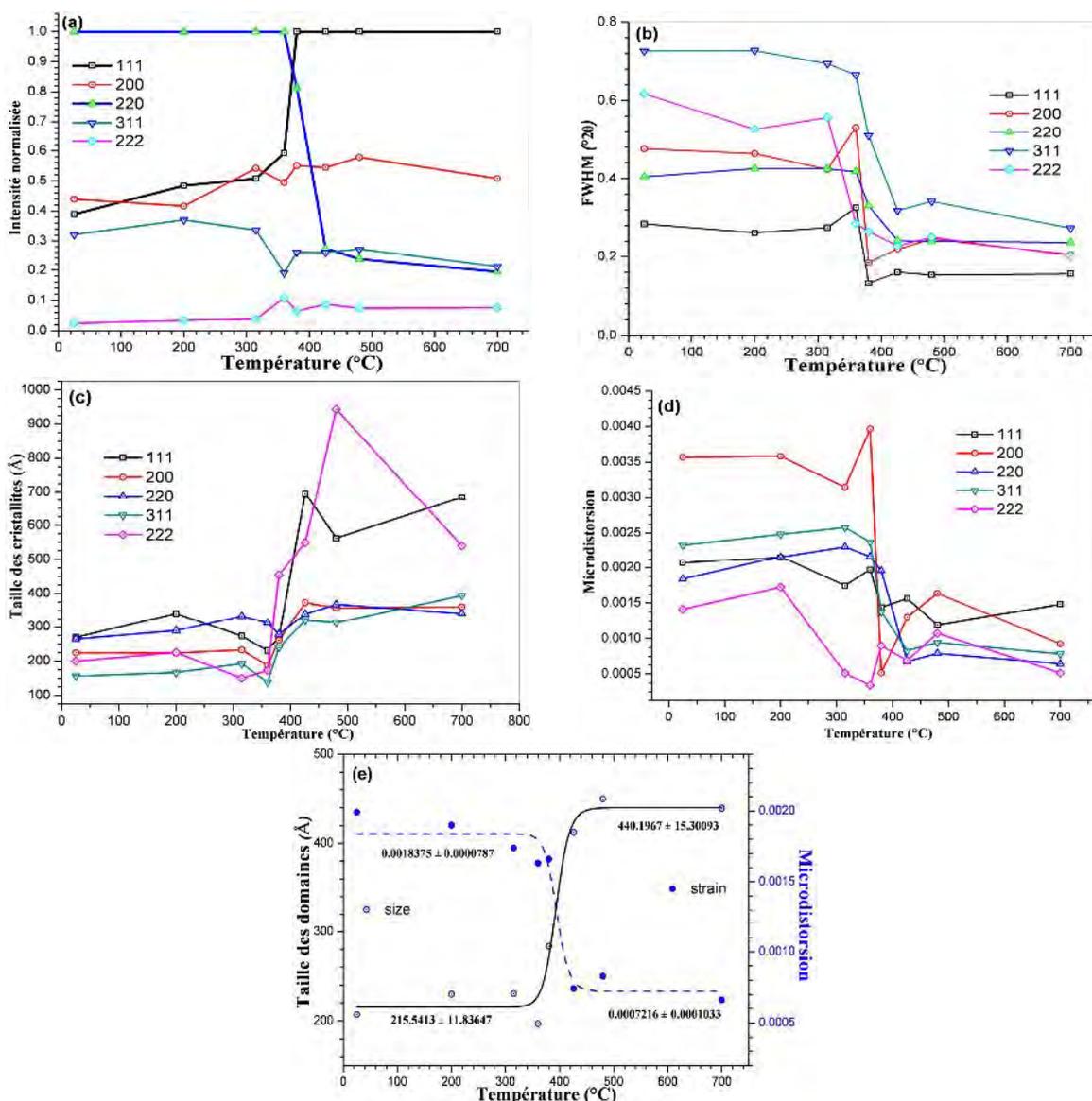


Fig. V.7. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la taille des cristallites (c) et la microdistorsion (d) et leur pondération (e) durant le chauffage d'échantillons Cu-7% mass. Ag déformés 50%.

Pour l'état déformé, la microdistorsion pondérée montre une valeur de l'ordre de $0,00184 \pm 0,00008$. La taille des cristallites pondérée a une valeur de $(216 \pm 11) \text{ \AA}$ (Fig. V.7e). Ces deux paramètres microstructuraux présentent une évolution logistique entre basses et hautes températures; la microdistorsion pondérée diminue pour atteindre la valeur $(0,00072 \pm 0,00010)$ et la taille des cristallites pondérée augmente pour atteindre la valeur $(440 \pm 15) \text{ \AA}$.

La [figure V.8](#) montre les pics de diffraction $\alpha(\text{Ag})_{111}$ observés à 380°C, à 426°C, à 480°C et à 700°C. L'analyse individuelle du profil des pics en employant le WinPlotR donne leur position et intensité intégrale normalisée comme suit: 38,330 ; 0,0858, 38,387 ; 0,1658, 38,185 ; 0,1226 et 38,621°; 0,04077, respectivement.

Les résultats obtenus confirment le processus de dissolution des particules $\alpha(\text{Ag})$ précipitées à partir de la température 426°C (diminution de leur intensité intégrale normalisée). Le décalage important vers les grands angles de diffraction du pic $\alpha(\text{Ag})_{111}$ à 700°C indique l'entrée des atomes de cuivre dans les particules $\alpha(\text{Ag})$ précipitées. Ceci exprime l'échange du soluté entre les deux solutions solides $\alpha(\text{Ag})$ et $\beta(\text{Cu})$ pendant le chauffage aux températures élevées où la solubilité du soluté devient plus élevée.

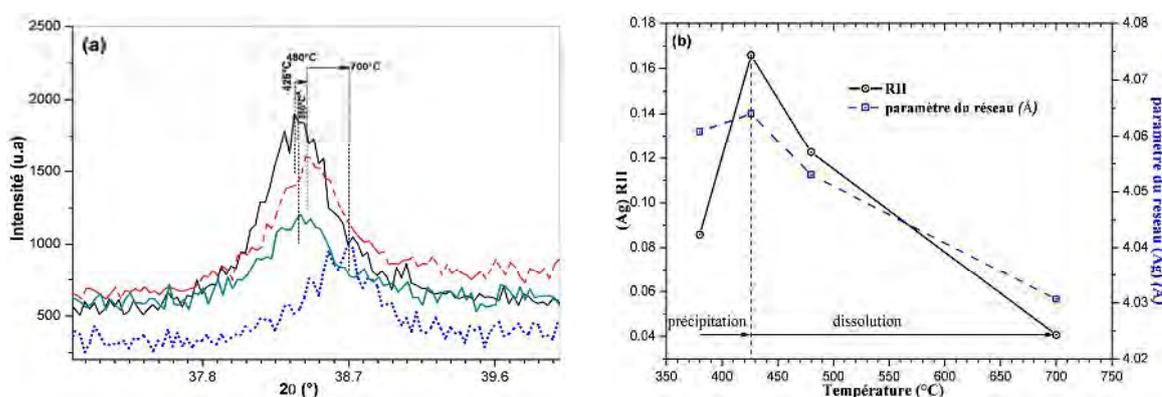


Fig. V.8. Les réflexions $\alpha(\text{Ag})_{111}$ (a), le paramètre du réseau et l'intensité intégrale normalisée correspondants (b) obtenus durant le chauffage d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag déformé 50%.

V.2.5. Observation par MET :

L'analyse par MET permet d'obtenir des informations permettant de compléter l'explication du comportement dilatométrique. La [figure V.9](#) montre la micrographie MET d'un échantillon Cu-7% mass. Ag déformé 50% et chauffé jusqu'à 360°C. Nous pouvons noter que les premiers stades de la recristallisation apparaissent clairement; de nouveaux petits grains nanométriques formant une nouvelle cellule. Cette cellule est accompagnée par une région longitudinale. Cette cellule montre un comptage X élevé ([Fig. V.9b](#)) et les images X montrent qu'elle a une concentration un peu élevée en Cuivre et en Argent ([Fig. V.9c-d](#)). En plus, l'analyse EDX du point (1), temps d'intégration 0,25 s, confirme la concentration plus élevée du cuivre dans cette nouvelle cellule ([Fig. V.9e](#)) indiquant ainsi qu'elle correspond à la solution solide $\beta(\text{Cu})$ restaurée.

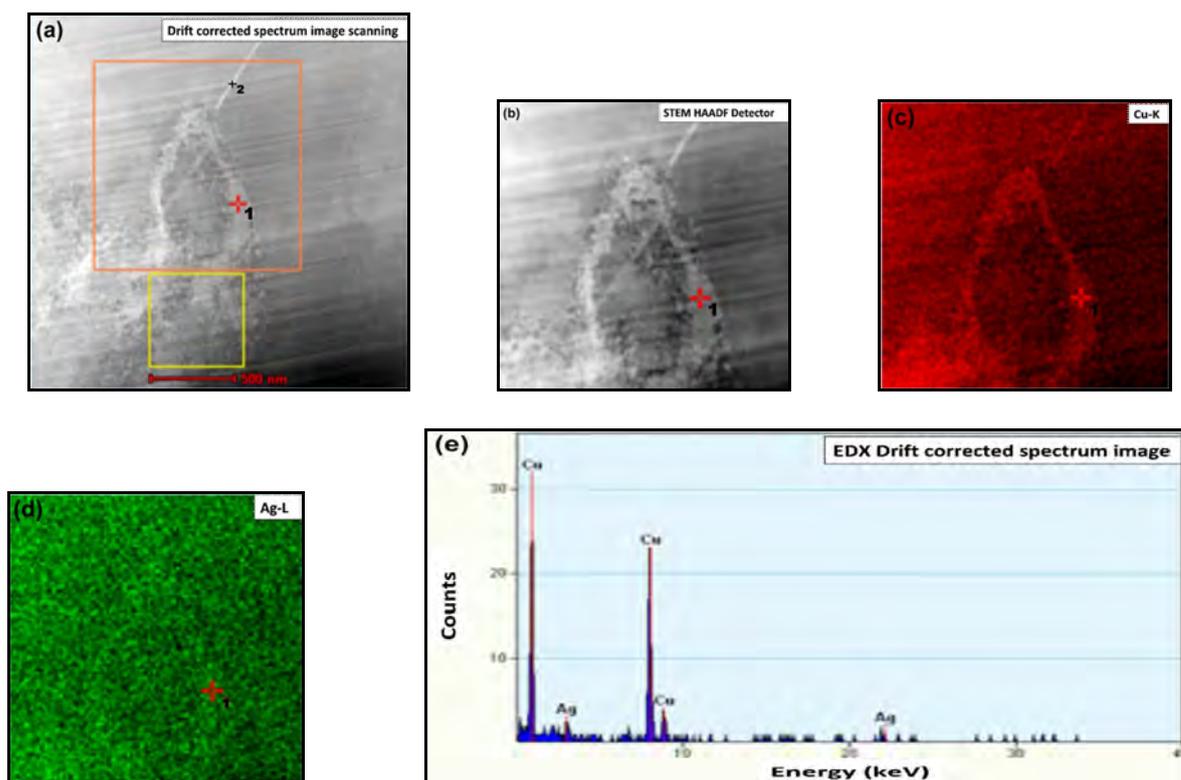


Fig. V.9. Micrographie au MET d'un échantillon Cu-7% mass. Ag déformé et chauffé 50% (5°C/mn) jusqu'à 360°C (a), le comptage correspondant (b), le profil de concentration des éléments (c-d) et l'analyse EDX du point (1) (e).

Le comptage X à travers la région longitudinale montre qu'elle présente aussi un comptage élevé (Fig. V.10) et l'analyse de profil de composition en Cu et en Ag correspondant (longueur de ligne 87 nm), montre que sa composition est proche de celle de l'alliage étudié; seuls quelques fluctuations, indiquées par * sont dues à la ségrégation d'Ag sur des défauts de l'entourage de cette zone. L'analyse EDX du point (2) (temps d'intégration: 5 s) montre qu'elle est riche en cuivre et a presque la même composition que le point (1). Ceci confirme que cette région contient moins de défauts et correspond aussi à la solution solide de $\beta(\text{Cu})$ recristallisée.

La diffraction électronique à partir d'une zone entourant cette région (point 3) (Fig. V.11a) donne un cliché de diffraction contenant des taches d'une matrice CFC dans la direction $\langle 110 \rangle$ (Fig. V.11b). Les petites taches formant des « double taches », indiquées par *, peuvent être attribuées probablement à une seconde région de la matrice de cuivre qui a relativement un paramètre de réseau supérieur, causé par une distribution hétérogène des atomes d'argent, résultant de la haute densité de défauts dans le réseau de la matrice de cuivre déformée comme il a été observé par Raju et al [149]. Quelques taches peuvent être attribuées au monoxyde de cuivre (Cu_2O) [150].

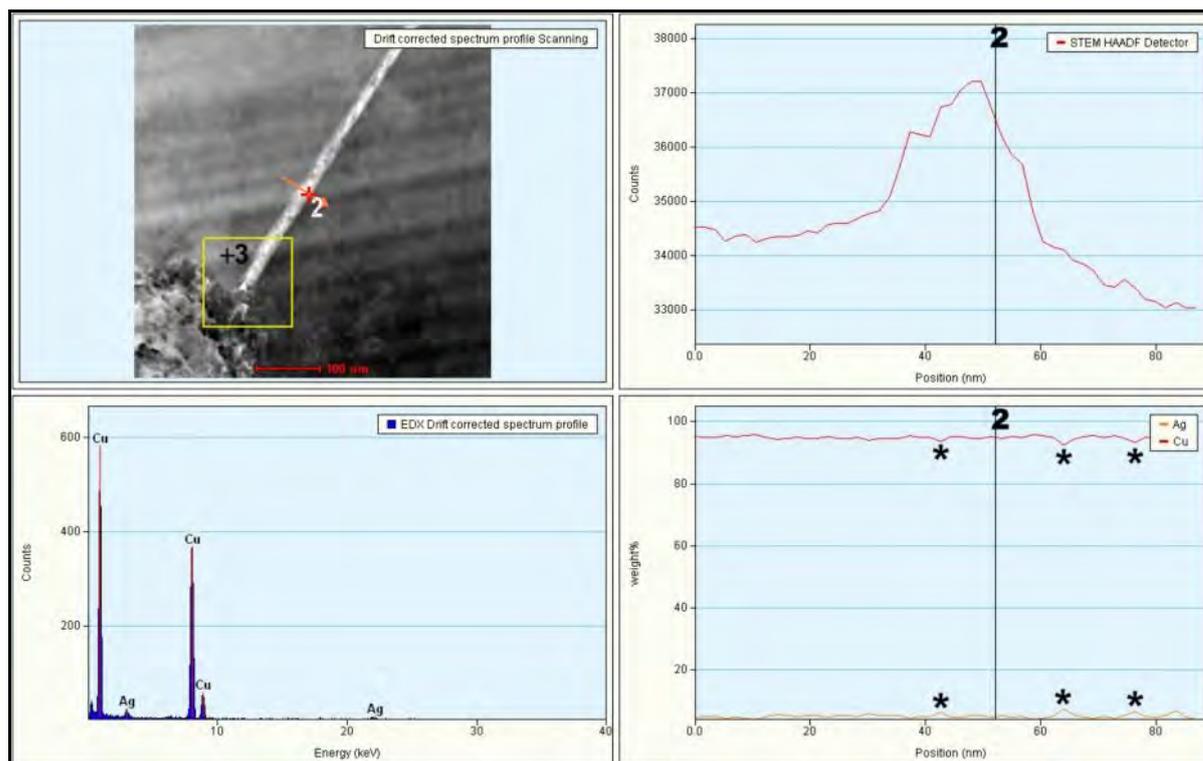


Fig. V.10. Micrographie au MET d'un échantillon Cu-7% mass. Ag déformé 50% et chauffé (5°C/mn) jusqu'à 360°C, le comptage correspondant, le profil de concentration Cu et Ag et l'analyse EDX du point (2).

Cette étude par MET permet de confirmer le début de la restauration-recristallisation après chauffage jusqu'à 360°C de l'échantillon déformé 50%. Ceci nous laisse penser à la décomposition de la dérivée de la courbe de dilatation en deux contributions (Fig. V.12). La première est liée à la réaction de recristallisation qui prédomine et donne une petite contraction qui chevauche avec la contraction importante liée à la réaction de précipitation. Selon les résultats d'analyse par DRX, la recristallisation prend fin à la température 426°C où la réaction de précipitation atteint sa vitesse maximale. Cette décomposition permet de conclure que la partie symétrique de la contraction observée, résulte de la précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$.

Cette précipitation est accélérée par le nombre élevé des imperfections et des interfaces résultant des réactions de restauration et de recristallisation. Le temps d'incubation est donc diminué et par conséquent, un déplacement des pics correspondants est observé (25°C).

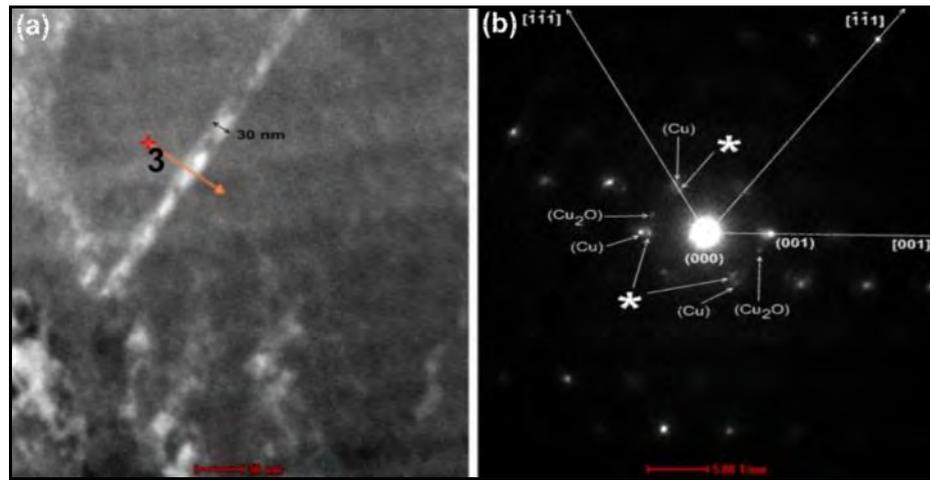


Fig. V.11. Micrographie au MET d'un échantillon de l'alliage d'un échantillon Cu-7% mass. Ag déformé 50% et chauffé (5°C/mn) jusqu'à 360°C et cliché de diffraction électronique du point (3).

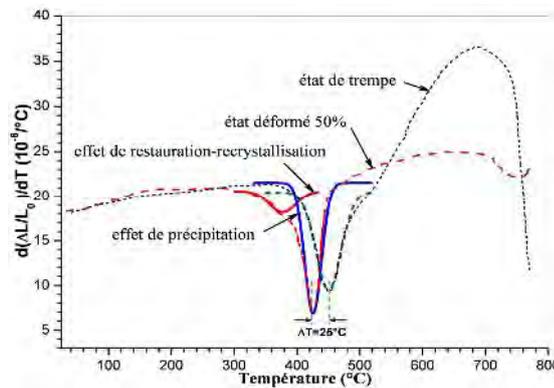


Fig. V.12. Dérivées des courbes de dilatation des échantillons de l'alliage Cu-7% mass. Ag et la décomposition de la contraction observée pour l'état déformé 50%.

V.2.6. Etude par DSC :

Pour l'état de trempe la courbe DSC enregistrée pendant le chauffage (5°C/mn), présente un pic exothermique à 449°C correspondant à la précipitation de la phase α (Ag) et un pic endothermique correspondant à la dissolution de la même phase (Fig. V.13).

Contrairement à l'état de trempe, les courbes DSC des états déformés, montrent un pic exothermique un peu étroit suivi, contrairement à l'état de trempe, par un autre pic encore exothermique, étalé sur un large intervalle de température (~500-760°C). Le premier pic exothermique est situé à 440°C, 435°C et 420°C pour les taux de déformation 15, 20 et 50% respectivement, ce qui confirme que le processus de précipitation de la phase α (Ag) est accéléré par la déformation comme on l'a observé sur les courbes dilatométriques.

Le second pic est important dans le cas d'une déformation de 50%. Il est dédoublé avec des maximums situés à 555 et à 612°C. Ce dédoublement est probablement dû à la compétition entre la recristallisation et la dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$; Ce pic est certainement dû à la réduction de l'énergie d'interface pendant la croissance des grains qui prédomine et cache l'effet endothermique du processus de dissolution de la phase $\alpha(\text{Ag})$. Ceci exprime l'importante énergie d'interface stockée dans l'échantillon, après la recristallisation primaire, qui devient la force motrice de la croissance des grains.

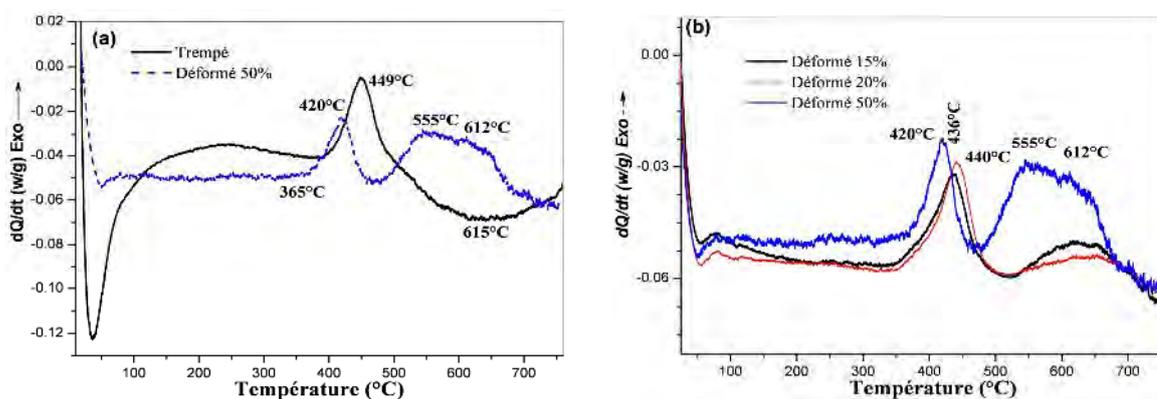


Fig. V.13. Courbes DSC (5°C/mn) pour différents taux de déformation (a) et (b) des échantillons de l'alliage Cu-7%.mass. Ag homogénéisés et trempés.

Les courbes DSC obtenues, avec différentes vitesses, sur des échantillons trempés et déformés 50% (Fig. V.14a) nous ont permis d'observer toujours la même évolution calorimétrique pour les trois vitesses 5, 10 et 15°C/mn. On note bien le décalage des pics obtenus vers les hautes températures en augmentant la vitesse de chauffage.

Afin d'établir la cinétique de la précipitation et de la croissance des grains lors de la dissolution, la méthode de KAS [140] a été utilisée. La fraction transformée correspondant à la précipitation et à la croissance est calculée pour les différentes vitesses de chauffage (Fig. V.14b). On se basant sur l'évolution linéaire entre $\ln(v/T_x^2)$ et $1000/T_x$, la variation de l'énergie d'activation de la précipitation de la phase $\alpha(\text{Ag})$ et de la croissance des grains ont été déduites (Fig. V.14c).

Durant le processus de précipitation, l'énergie d'activation est pratiquement constante. Elle a une valeur moyenne de 120 ± 12 kJ/mol. Ceci indique que la nucléation et la croissance des précipités ont presque la même énergie d'activation dans cet alliage.

Cependant, l'énergie d'activation de la croissance des grains, aux hautes températures, n'est pas constante. Elle croit graduellement à partir de 145 kJ/mol pour atteindre la valeur 292 kJ/mol à une fraction transformée de 0,8. Cette évolution indique que durant le chauffage, la stabilité thermique est obtenue pas à pas, suivant la diminution des interfaces résultant de la croissance des grains et par suite la diminution de l'énergie interfaciale stimulante, ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie d'activation.

L'exposant d'Avrami est obtenu à partir de l'équation de JMAK [141]. La figure V.14d montre la diminution de cet exposant durant le chauffage. Au début de la précipitation cet exposant prend des valeurs moyennes de 3 et 2,5, indiquant un changement d'un processus contrôlé par interface avec une nucléation rapidement épuisée, à un autre contrôlé par diffusion avec un taux de nucléation constant. Au-dessus de 430°C, il tend vers la valeur moyenne ($2,0 \pm 0,2$). Cette valeur est la même que celle obtenue pour les échantillons trempés (Fig. IV.10). Ceci signifie que le processus contrôlé par interface n'a pas été influencé par la déformation. Néanmoins, le temps d'incubation est diminué et par suite un décalage de 25°C des effets dilatométriques et calorimétriques de la précipitation est observé.

Pour la croissance des grains, l'exposant d'Avrami présente le changement d'un processus contrôlé par interface à un autre contrôlé par diffusion. Au-dessus de 600°C, il tend vers la valeur moyenne ($0,54 \pm 0,06$) qui est en accord avec un processus contrôlé par diffusion dans une géométrie plane [145].

Ces résultats signifient qu'après une grande déformation, le processus contrôlé par interface (précipitation) a la même énergie d'activation que celle de la diffusion en volume dans le cuivre [74]. Le processus contrôlé par diffusion (croissance des grains) a une énergie d'activation qui augmente avec la température indiquant le rapprochement de la stabilité thermique.

Comme il a été observé que les atomes Ag ségrégent aux joints de grains du cuivre [151], le joint de grains obtient un volume spécifique élevé. Par conséquent, dans le cas de l'échantillon déformé, la dissolution est accompagnée par la croissance des grains, selon l'analyse par DSC, qui induit un effet opposé (contraction) à celui de la dissolution (expansion). Par suite, une petite expansion apparaît dans la courbe dilatométrique.

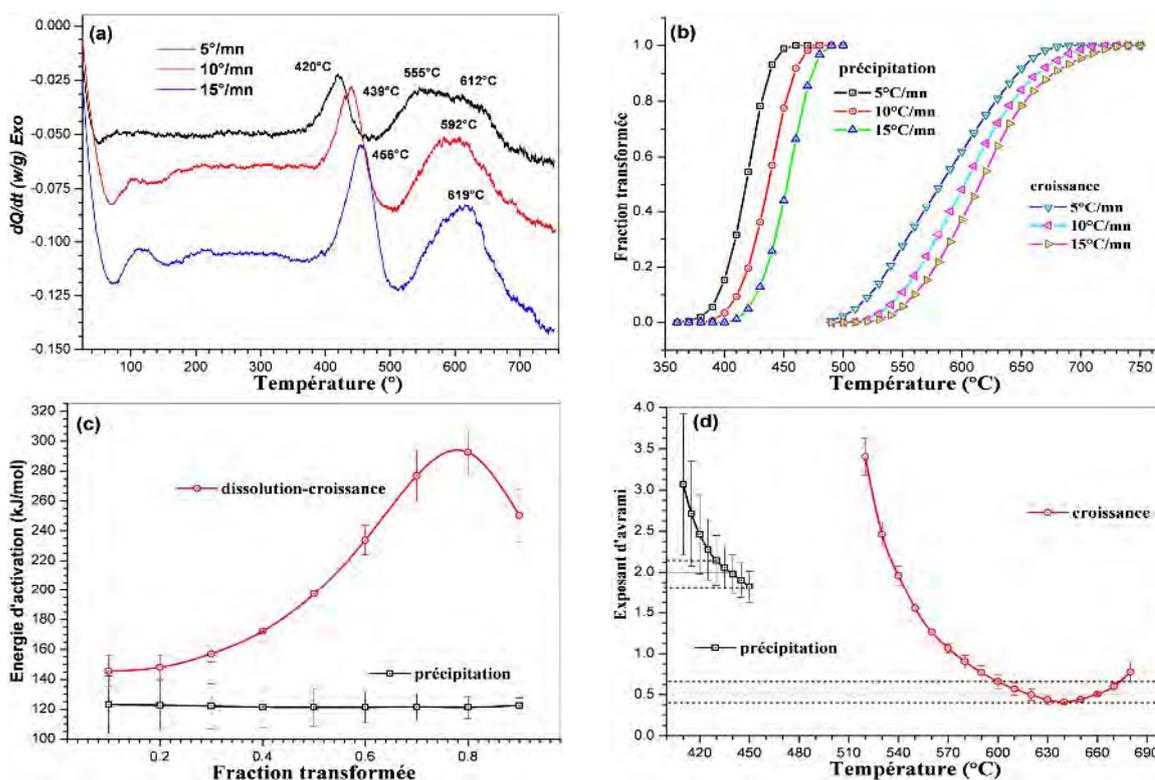


Fig. V.14. Courbes DSC (5, 10, et 15°C/min) des échantillons de l'alliage Cu-7%.mass. Ag homogénéisés, trempés et déformés 50% (a), variation de la fraction transformée (b) et de l'énergie d'activation (c) et évolution de l'exposant d'Avrami (d) pour la précipitation et la croissance des grains.

V.3. Cas des alliages Cu-In :

Pour avoir une idée sur l'effet de la déformation plastique sur la morphologie du produit de la précipitation discontinue dans ces alliages, l'analyse métallographique montre qu'une déformation de 50% a fait accélérer la précipitation discontinue d'une façon remarquable. Après 2 heures seulement de vieillissement à 400°C (Fig. V.15a), on observe que les cellules précipitées occupent presque 90% de la plage observée à cause du fait que la déformation a introduit de nouveaux fronts de réaction [80].

Le vieillissement de 20 heures à 400°C montre clairement l'existence de lamelles de précipités. Ceci nous indique que la restauration de la microstructure suite à la déformation plastique donne une prédominance à cette morphologie de précipitation ; elle permet de distinguer les produits de la première et la deuxième réaction discontinue (lamelles fines et grossières).

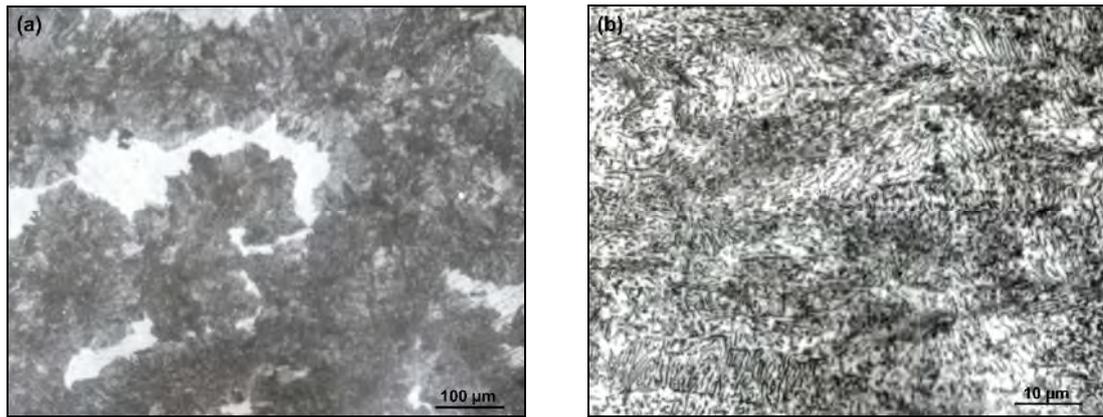


Fig. V.15. Microstructures d'un échantillon de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 4 heures à 630°C, trempé, déformé 50% et vieilli à 400°C pendant 2 heures (a) et 20 heures (b).

V.3.1. Etude dilatométrique :

En plus des trois expansions situées dans l'intervalle de températures 80-354°C, la courbe dilatométrique de l'échantillon trempé et déformé 10% montre l'augmentation de l'expansion située entre 492 et 563°C par rapport à l'état de trempé (Fig. V.16a-b). La courbe de dilatation de l'échantillon trempé et déformé 50% montre une contraction qui apparaît entre 282°C et 457°C avec un pic de la courbe dérivée à 408°C et une expansion située à l'intervalle 457-533°C avec un pic de la courbe dérivée vers 487°C (Fig. V.16c). On observe que pour une déformation antérieure faible ou forte, les segments de refroidissement ont la même allure et ne présentent aucune anomalie. Cette remarque est valable pour tous les échantillons Cu-In, dopés ou non dopés au bismuth, et nous nous sommes donc intéressés seulement aux segments de chauffage (Fig. V.16d).

La courbe de dilatation d'un échantillon Cu-15% mass. In+30 ppm Bi trempé et déformé 10% présente presque la même allure que celle de l'alliage Cu-15% mass. In avec une expansion moins importante entre 427 et 510°C (Fig. V.17a). La courbe dilatométrique de l'échantillon trempé et déformé 50% présente aussi une allure plus importante ; il y a une contraction importante située entre 265 et 455°C avec un pic important de la courbe dérivée situé à 407°C et une expansion aussi importante située à l'intervalle 455-539°C avec un pic de la courbe dérivée situé à 492°C.

La courbe de chauffage d'un échantillon Cu-15% mass. In+120 ppm Bi homogénéisé, trempé et déformé 10%, présente la même allure que celle des deux alliages précédents (Fig. V.17b) avec une petite expansion dans l'intervalle de température 443-529°C. Pour un échantillon trempé et déformé 50%, on observe une contraction très importante dans l'intervalle

280-452°C avec un pic de la courbe dérivée situé à 409°C suivie par une expansion située entre 452°C et 537°C avec un pic de la courbe dérivée à 486°C.

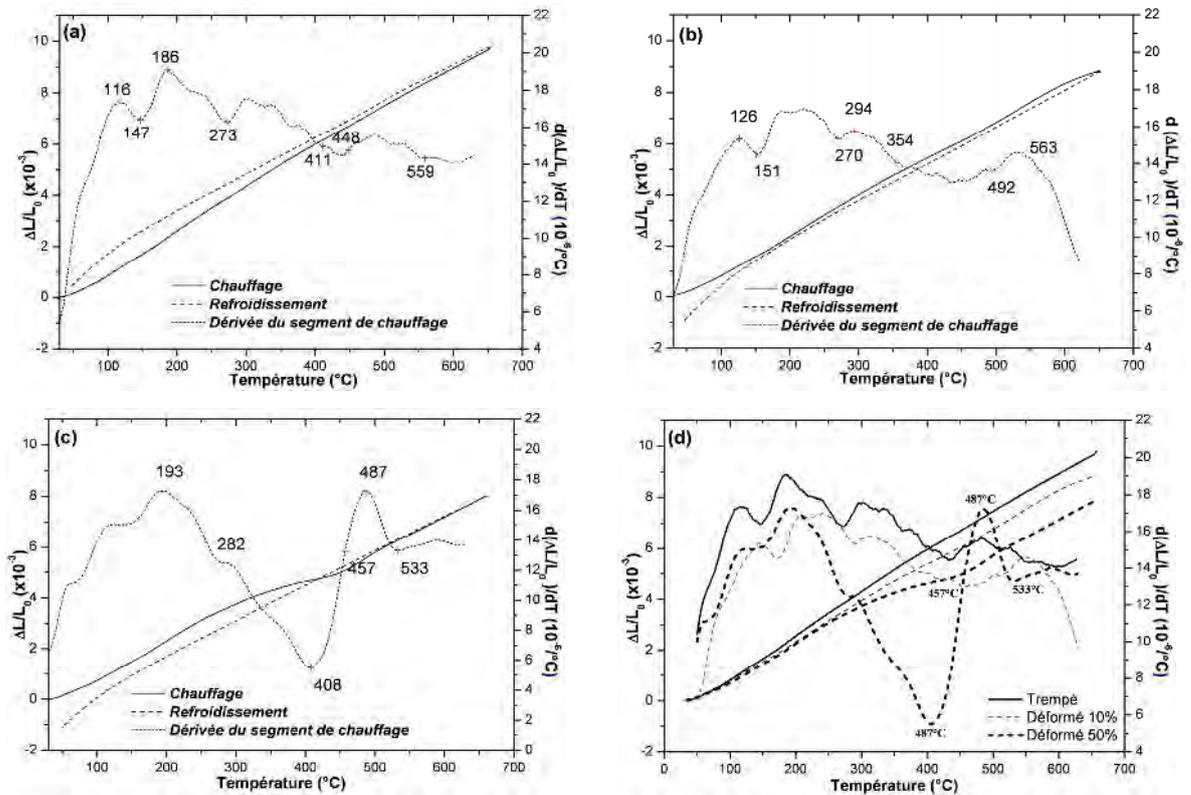


Fig. V.16. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé et trempé (a), trempé et déformé 10% (b), trempé et déformé 50% (c), et les segments de chauffage avec leurs dérivées pour les trois cas (d).

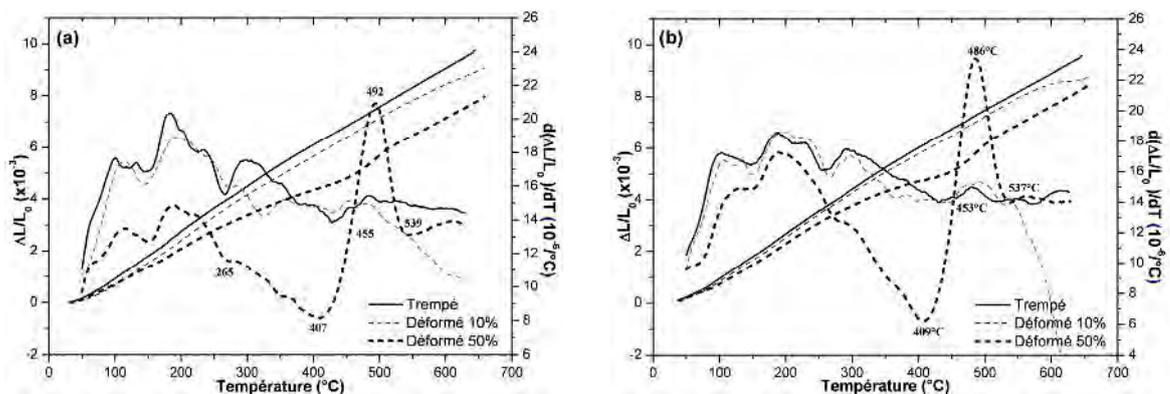


Fig. V.17. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des segments de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) avec leurs dérivées pour des échantillons trempés, trempés et déformés 10%, trempés et déformés 50% des alliages Cu-15% mass. In+30 ppm Bi (a) et Cu-15% mass. In+120 ppm Bi (b).

Sur les courbes dilatométriques de ces trois alliages, on observe que pour un taux de déformation de 10%, après la petite expansion observée aux hautes températures, le coefficient de dilatation diminue au-dessous de $14 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour atteindre de petites valeurs à 630°C . Cette diminution nous indique que la réaction induisant la contraction, la restauration de la microstructure, se manifeste aux hautes températures pour ce faible taux de déformation.

Cependant, pour une déformation de 50%, le coefficient de dilatation thermique tend vers $14 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aux hautes températures comme dans le cas des échantillons trempés. Ceci indique que toutes les réactions sont achevées à 534°C pour de grands taux de déformation (50%). Pour les trois alliages, on observe la disparition de la troisième petite expansion habituelle et l'apparition d'une contraction résiduelle à la fin du cycle complet.

Afin d'étudier l'effet d'addition de 0,5% at. Bi, nous avons utilisé le deuxième dilatomètre DT1000 pour comparer le comportement dilatométrique des deux alliages Cu-15% mass. In et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi. Les courbes de chauffage des échantillons trempés présentent la même allure que celle des échantillons déformés 10% (Fig. V.18a-b).

Pour les échantillons homogénéisés, trempés et déformés 50%, on observe deux importantes anomalies entre 350 et 525°C pour le premier alliage et entre 390 et 510°C pour le deuxième. Pour le premier alliage, la première anomalie est une contraction avec un pic de la courbe dérivée à 426°C et la deuxième anomalie est une expansion avec un pic de la courbe dérivée situé vers 508°C . Pour le deuxième alliage la première anomalie est une contraction avec un pic à 446°C et la deuxième anomalie est une expansion avec un pic situé vers 497°C (Fig. V.18a-b).

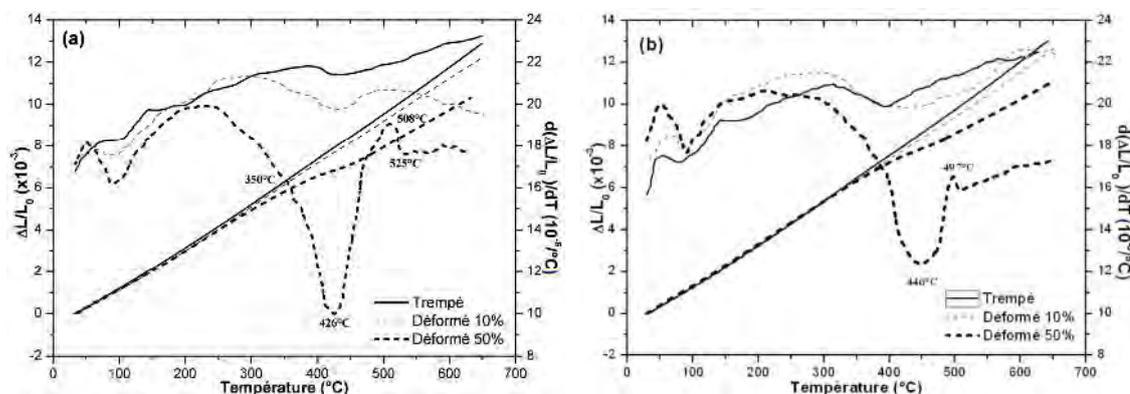


Fig. V.18. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des segments de chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) avec leur dérivées pour des échantillons trempés, trempés et déformés 10%, trempés et déformés 50% des alliages Cu-15% mass. In (a) et Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi (b).

Ces résultats signifient que l'addition du Bismuth de 0,5% at a ralenti la réaction induisant le premier effet (contraction) et accéléré la deuxième réaction induisant la petite expansion et le coefficient de dilatation thermique tend vers $\sim 18 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aux hautes températures.

V.3.2. Observation par MO :

Afin de déterminer l'état structural, avant, après et au cours des essais dilatométriques, des échantillons des alliages Cu-In déformés 50% après l'homogénéisation à 630°C et trempé à l'eau, nous avons effectué le même cycle thermique (chauffage avec 2°C/min) en prenant soin de tremper l'échantillon dès qu'il atteint une température correspondant à un effet dilatométrique afin de figer la structure obtenue. Nous présentons seulement les résultats obtenus sur les échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In, les mêmes observations ayant été faites pour les alliages dopés au bismuth.

La microstructure d'un échantillon de cet alliage homogénéisé et trempé donne une structure homogène à gros grains (Fig. V.19a). Dans le but de provoquer le processus de recristallisation dans notre échantillon nous l'avons déformé plastiquement de 50%; la microstructure révèle une structure où on n'observe que des grains déformés (Fig. V.19b). Le chauffage de cet échantillon jusqu'à 193°C n'a donné aucune variation importante de la structure (Fig. V.19c). Le chauffage jusqu'à 282°C du même échantillon avec la même vitesse, montre bien le début de la disparition des défauts de structure (Fig. V.19d). Un chauffage du même échantillon jusqu'à 450°C, avec la même vitesse, montre une structure très complexe qui semble donner des précipités « discontinus » (Fig. V.19e).

La figure V.19f présente une microstructure du même alliage chauffé à partir de la température ambiante jusqu'à 540°C, avec une vitesse de 2°C/min ; on y observe une structure à grains beaucoup plus fins ce qui confirme le développement de la recristallisation primaire. On observe ensuite la croissance des grains par un chauffage jusqu'à 630°C, et la structure semble être identique à celle de l'état de trempé (Fig. V.20a).

Pour le cas d'un échantillon déformé de 10% seulement où, selon les courbes dilatométriques, la restauration de la microstructure des régions déformées ne se produit qu'aux hautes températures du cycle dilatométrique, l'analyse de la microstructure après analyse dilatométrique montre bien l'existence de petites zones au niveau des joints de grains originaux qui semblent être des cellules de précipitée occupant les zones recristallisées durant le refroidissement (Fig. V.20b-c). Par contre la microstructure d'un échantillon déformé 50% et soumis à un cycle dilatométrique présente de gros grains avec de faibles déformations des joints (Fig. V.20d).

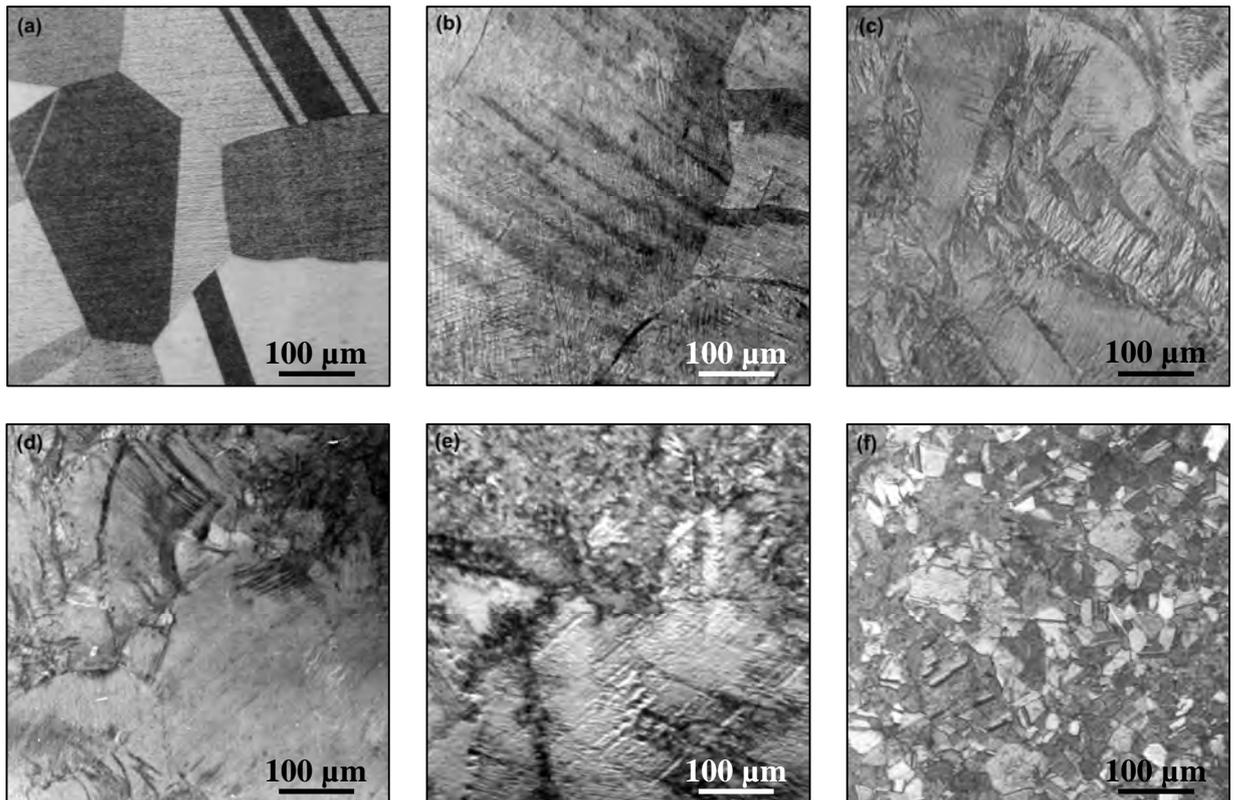


Fig. V.19. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisés 4 heures à 630°C, trempé (a) et déformé 50% (b), et déformé 50% et chauffé (2°C/mn) de 25°C jusqu'à 193°C (c), 282°C (d), 450°C (e) et 540°C (f).

V.3.3. Mesures de microdureté :

Afin de suivre le développement de la microstructure durant le cycle dilatométrique sur des échantillons des alliages Cu-In écrouis, les évolutions de la microdureté avant, durant et après le cycle dilatométrique pour différents taux de déformation (Fig. V.21) nous ont permis de tirer les remarques suivantes :

- après la déformation plastique, on remarque que plus le taux de déformation est élevé, plus la valeur de la microdureté est élevée dans tous les alliages étudiés,
- le chauffage après déformation conduit au différents processus de restauration, précipitation et recristallisation ; ainsi, on remarque une diminution de la microdureté après chauffage jusqu'à 315°C suivie par une petite augmentation à 450°C et après chauffage jusqu'à 540°C, on observe une diminution importante de la microdureté suivie par une diminution moins importante en poursuivant le chauffage jusqu'à 630°C où la microdureté sera proche des valeurs de l'état de trempe, ceci indique que la restauration de la microstructure s'est presque achevée à la température 540°C.

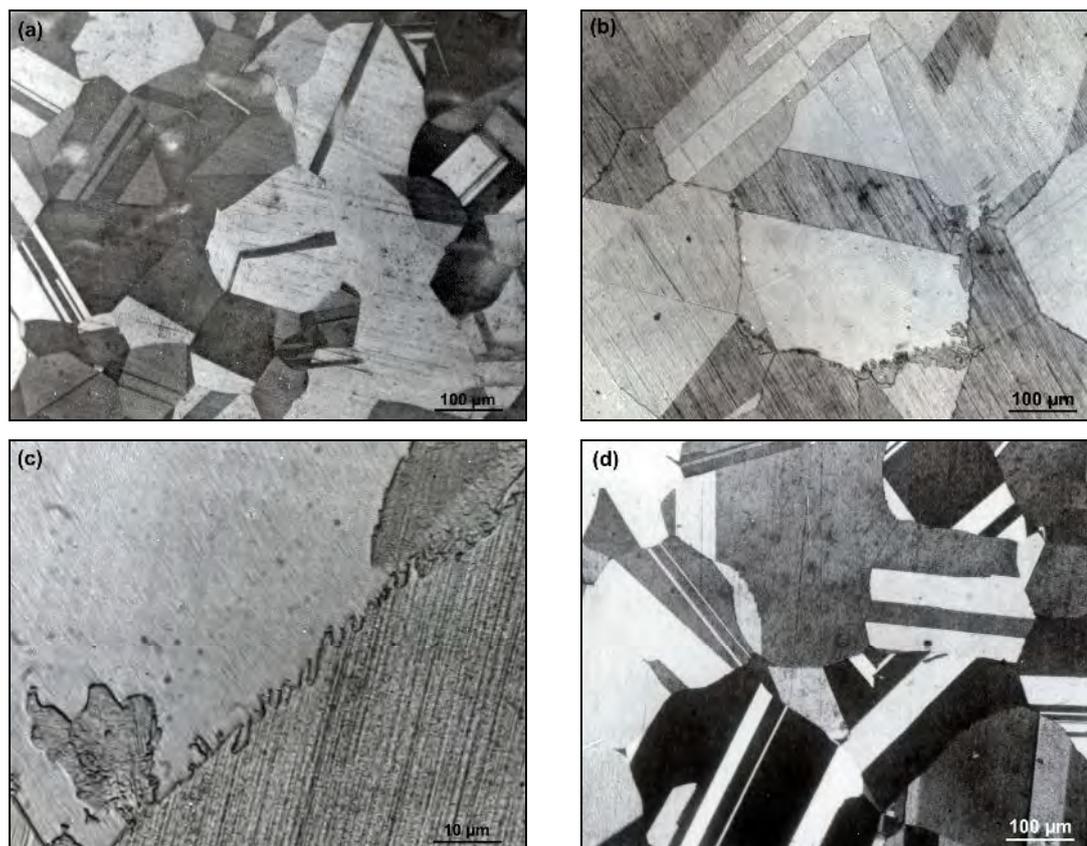


Fig. V.20. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisés 4 heures à 630°C, trempés, déformé 50% et chauffé (2°C/min) jusqu'à 630°C (a), et après une déformation de 10% et un cycle dilatométrique (b)-(c) et après une déformation de 50% et un cycle dilatométrique (d).

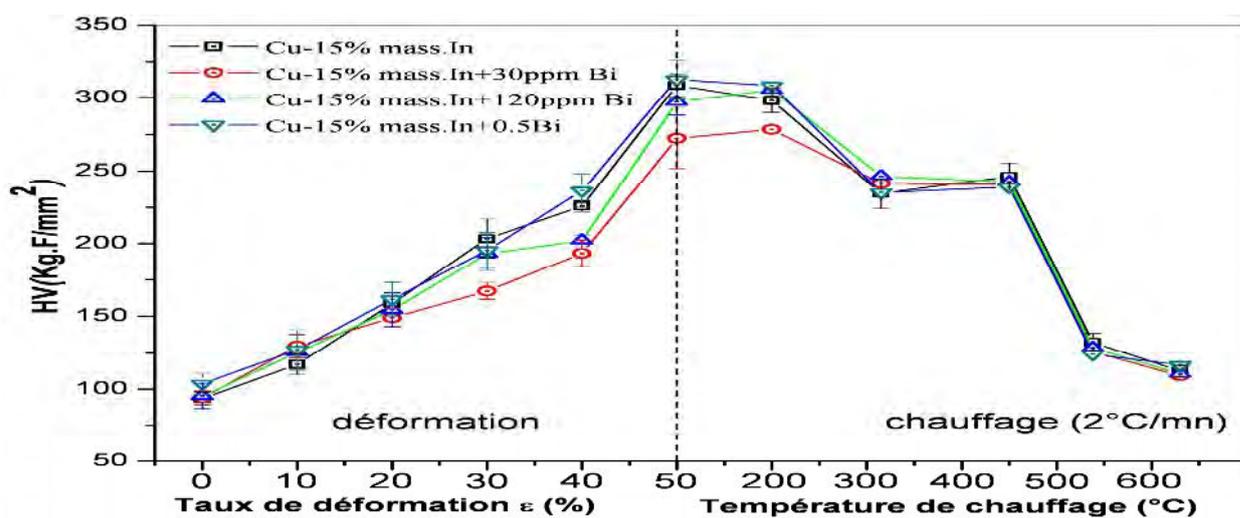


Fig. V.21. Evolution de la microdureté, des différents alliages du système Cu-In homogénéisés et trempés, avec le taux de déformation avant et au cours de l'analyse dilatométrique (chauffage 2°C/mn).

- après les essais dilatométriques, les échantillons se retrouvent presque à l'état de trempe ; pratiquement la même valeur de microdureté pour tous les échantillons différemment déformés (Tableau V.2).

Les segments de refroidissement des échantillons déformés différemment ont la même allure; cela veut dire que la déformation plastique n'a aucune influence sur les courbes de refroidissement et son effet (défauts et dislocations) est effacé par le chauffage anisotherme assez lent (2°C/min) de la température ambiante à 630°C et par le maintien à cette dernière température. Ainsi, les courbes dilatométriques du deuxième cycle des alliages déformés à différents taux ont la même allure que celle d'un échantillon trempé (résultat direct du premier cycle).

Taux de déformation	Cu-15%mass. In	Cu-15%mass. In+30 ppm. Bi	Cu-15%mass. In+120 ppm. Bi	Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi
0	98 ± 3	99 ± 8	97 ± 11	101 ± 4
10	92 ± 8	101 ± 4	93 ± 6	99 ± 9
20	100 ± 3	100 ± 2	98 ± 6	102 ± 9
30	101 ± 3	107 ± 6	104 ± 4	105 ± 8
40	100 ± 2	99 ± 6	101 ± 8	103 ± 8
50	105 ± 3	103 ± 3	104,7 ± 1,8	106 ± 5

Tableau V.2. Valeurs de microdureté obtenues après l'analyse dilatométrique pour les différents alliages du système Cu-In homogénéisés, trempés et différemment déformés.

V.3.4. Etude par DRX :

Les spectres DRX des échantillons Cu-In homogénéisés, trempés et déformés 50% (Fig. V.22) présentent un élargissement des pics de diffraction par rapport à ceux des échantillons trempés (Fig. IV.22). Ceci est bien lié aux distorsions du réseau cristallin dues aux contraintes résultant de la déformation et de petits cristallites.

Le suivi de l'évolution de la microstructure des alliages Cu-In durant les analyses dilatométriques a été complété par DRX, en effectuant des analyses des états correspondant aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

Les spectres DRX des échantillons des alliages Cu-In homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques (Figs. V.23-25-27-29) montrent bien la diminution de la largeur des pics de diffraction avec l'augmentation de la température. Après chauffage jusqu'à 450°C, où la sursaturation en indium est de l'ordre de 4,34%at, on observe un décalage des pics de diffraction vers les grands angles, accompagné par l'apparition des petits pics liés aux composés intermétalliques Cu_9In_4 et Cu_7In_3 correspondant à

la phase précipité δ identifiée dans le cas des échantillons vieillis. Par suite le décalage observé est lié à la réduction du paramètre de réseau de la solution solide de cuivre résultant de son appauvrissement en atomes d'Indium ($r_{\text{In}} = 1,626\text{\AA} > r_{\text{Cu}} = 1,278\text{\AA}$).

Nous n'avons pas observé de pics de diffraction relatifs à la structure rhomboédrique ($a=4,546$, $b=4,546$, $c=11,8620$, $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$) des particules de bismuth (fiche ASTM 01-085-1329).

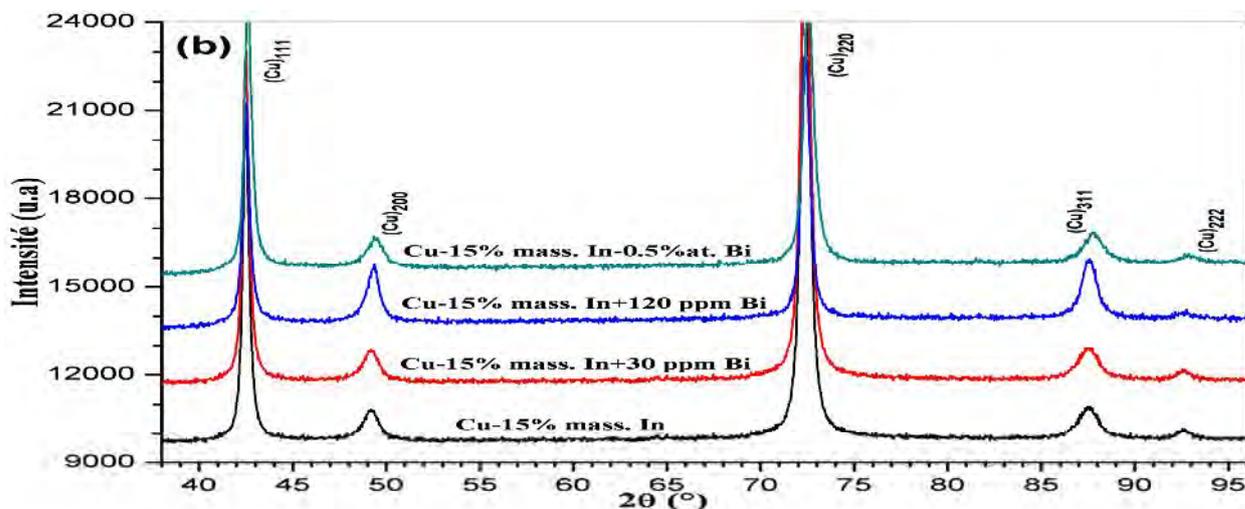


Fig. V.22. Spectres DRX des échantillons des alliages Cu-In homogénéisés, trempés et déformés 50%.

Les courbes d'extrapolation du paramètre de réseau pour les quatre alliages Cu-In étudiés (Figs. V. 24-26-28-30) montrent une anisotropie importante après déformation et après chauffage jusqu'à 200°C et 315°C. Cette anisotropie diminue à partir de 450°C pour qu'elle soit négligeable aux hautes températures.

Les courbes de variation du paramètre de réseau montrent une diminution importante après chauffage jusqu'à 450°C, suite à la précipitation de la phase δ qui conduit à l'appauvrissement en Indium. Cette diminution est suivie par une augmentation liée à la dissolution de ces précipités et l'entrée de l'Indium dans la matrice de cuivre.

Les courbes de variation des paramètres $\Delta 2\theta$ et α pour ces alliages présentent une variation logistique entre basses et hautes températures. Pour l'alliage Cu-15% mass. In, le paramètre $\Delta 2\theta$ varie de $(6,781 \pm 0,015)^\circ$ à $(6,932 \pm 0,019)^\circ$ et le paramètre de fautes d'empilement α varie de $0,028 \pm 0,003$ à $-0,001 \pm 0,004$. La plus grande valeur du paramètre α est en bon accord avec celle trouvée par M. De et SP Sen Gupta [152]. Cette évolution montre une restauration partielle

à 315°C qui se termine presque à 538°C et les paramètres restent presque invariables après cette température. Cette restauration est la cause de disparition de la troisième expansion habituelle observée pour l'état de trempe.

De même, ces paramètres varient de $(6,72 \pm 0,04)^\circ$ à $(6,91 \pm 0,04)^\circ$ et de $0,038 \pm 0,008$ à $0,000 \pm 0,011$ pour l'alliage Cu-15% mass. In+30 ppm Bi et de $(6,755 \pm 0,012)^\circ$ à $(6,946 \pm 0,013)^\circ$ et de $0,039 \pm 0,002$ à $0,002 \pm 0,002$ pour l'alliage Cu-15% mass. In+120 ppm Bi. A la température 315°C, ces deux alliages montrent aussi une restauration partielle qui se termine presque à 540°C d'où ces paramètres restent presque invariables après cette température comme dans le cas de l'alliage Cu-15% mass. In. Par contre, pour l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi, ces paramètres varient de $(6,746 \pm 0,017)^\circ$ à $(6,98 \pm 0,04)^\circ$ et de $0,044 \pm 0,003$ à $0,001 \pm 0,008$ après un chauffage jusqu'à 630°C. Cette variation retardée peut être due au taux de déformation résultant de la préparation des échantillons DRX de cet alliage qui est un peu fragile.

La variation des intensités intégrales normalisées montre un grand changement entre 315°C et 450°C, indiquant le développement de la recristallisation (Figs. V.31a-32a-33a-34a). On remarque bien que pour les quatre alliages étudiés l'intensité normalisée du pic de diffraction (111) indique bien le développement de la recristallisation. Ce même pic présente toujours la plus petite valeur du FWHM au moment où le pic (311) montre la plus grande valeur du FWHM.

Suite à l'élimination des défauts durant les processus de restauration et de recristallisation au cours du chauffage, les valeurs du FWHM atteignent un palier seulement à 538°C, à laquelle on a observé clairement la dissolution des précipités et la croissance des grains par microscopie optique (Fig. V.19f). Le résidu du FWHM à 450°C peut être relié aux distorsions résiduelles et/ou à l'affinement de la structure accompagnant la précipitation à cette température.

L'évolution des microdistorsions et des tailles de cristallites permet de noter que le pic (200) présente toujours la plus grande valeur de microdistorsion et le pic (111) présente toujours la plus grande valeur de tailles des cristallites. Cependant, tous les pics de diffraction montrent la croissance des cristallites et la diminution des microdistorsions pendant le chauffage.

La variation de la taille pondérée des cristallites (D) et la microdistorsion pondérée (ϵ), durant le chauffage des quatre alliages Cu-In (Fig. V.35a-d) présente une évolution logistique entre basses et hautes températures, comme dans le cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag avec pratiquement la même évolution.

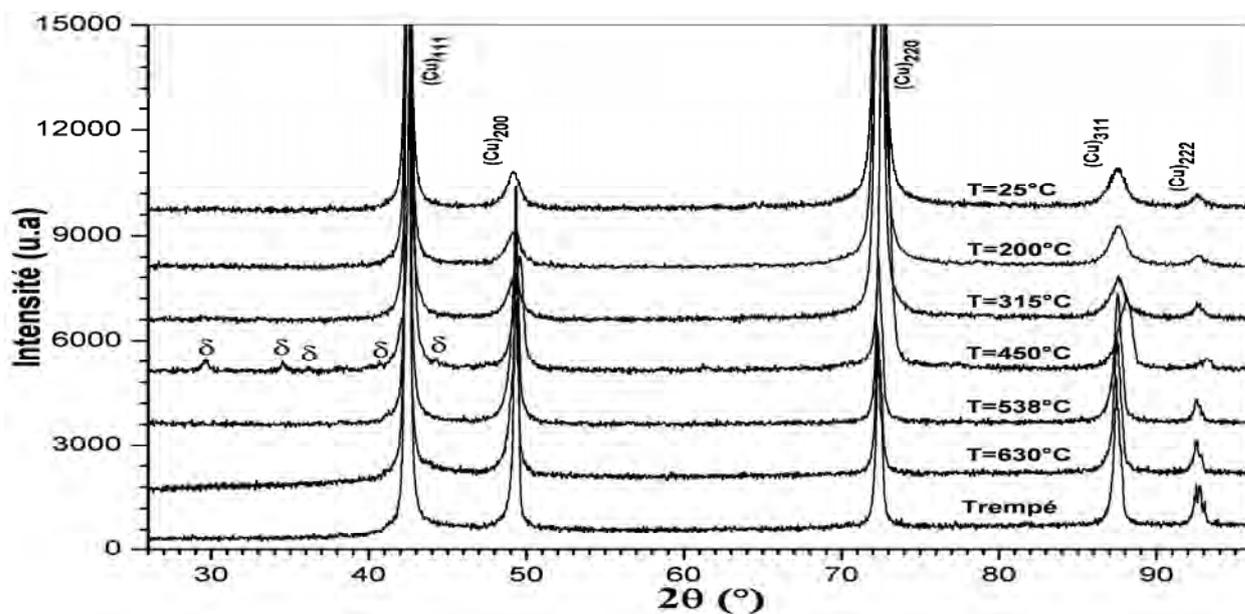


Fig. V.23. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

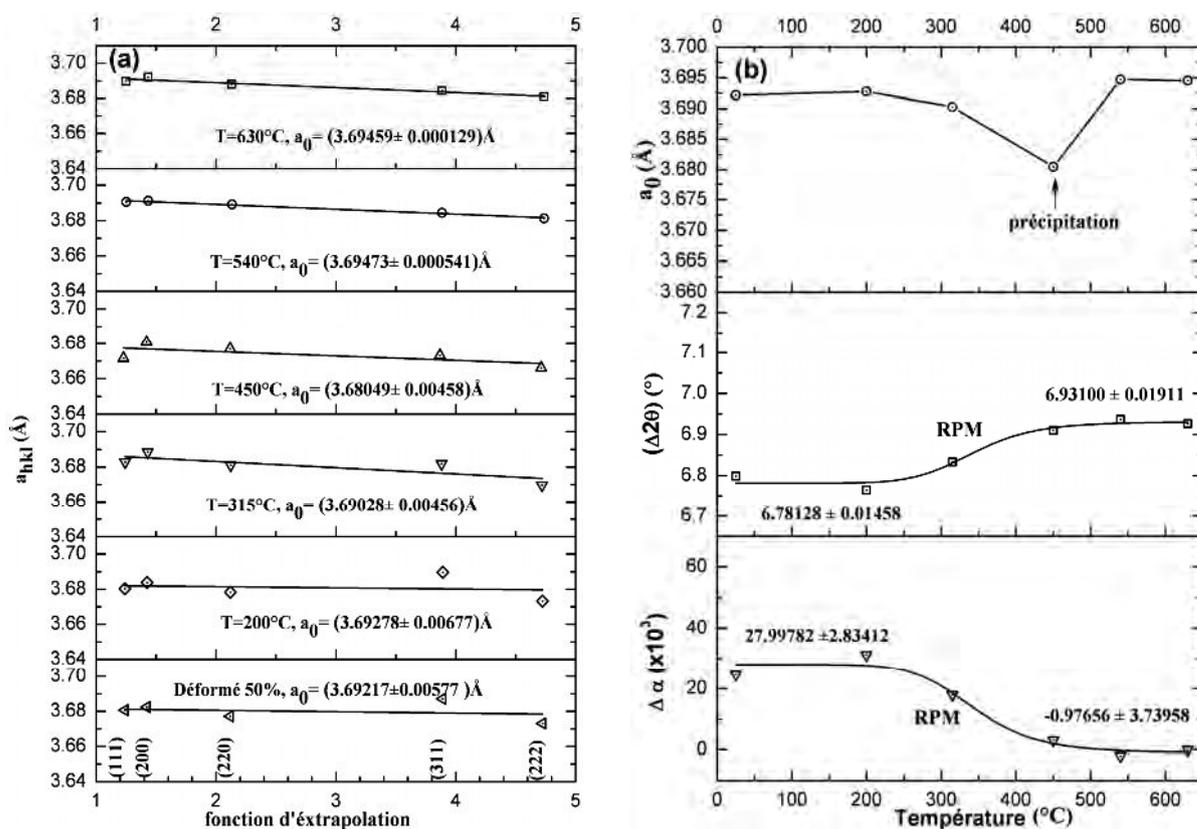


Fig. V.24. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-15% mass. In déformé 50%.

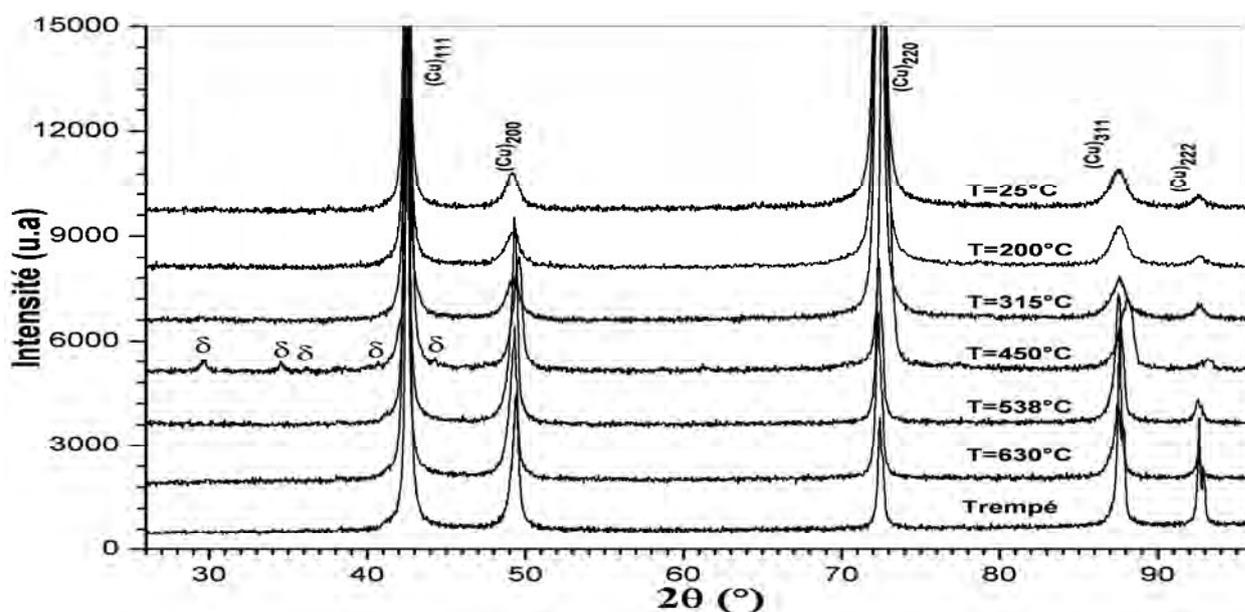


Fig. V.25. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In+30 ppm Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

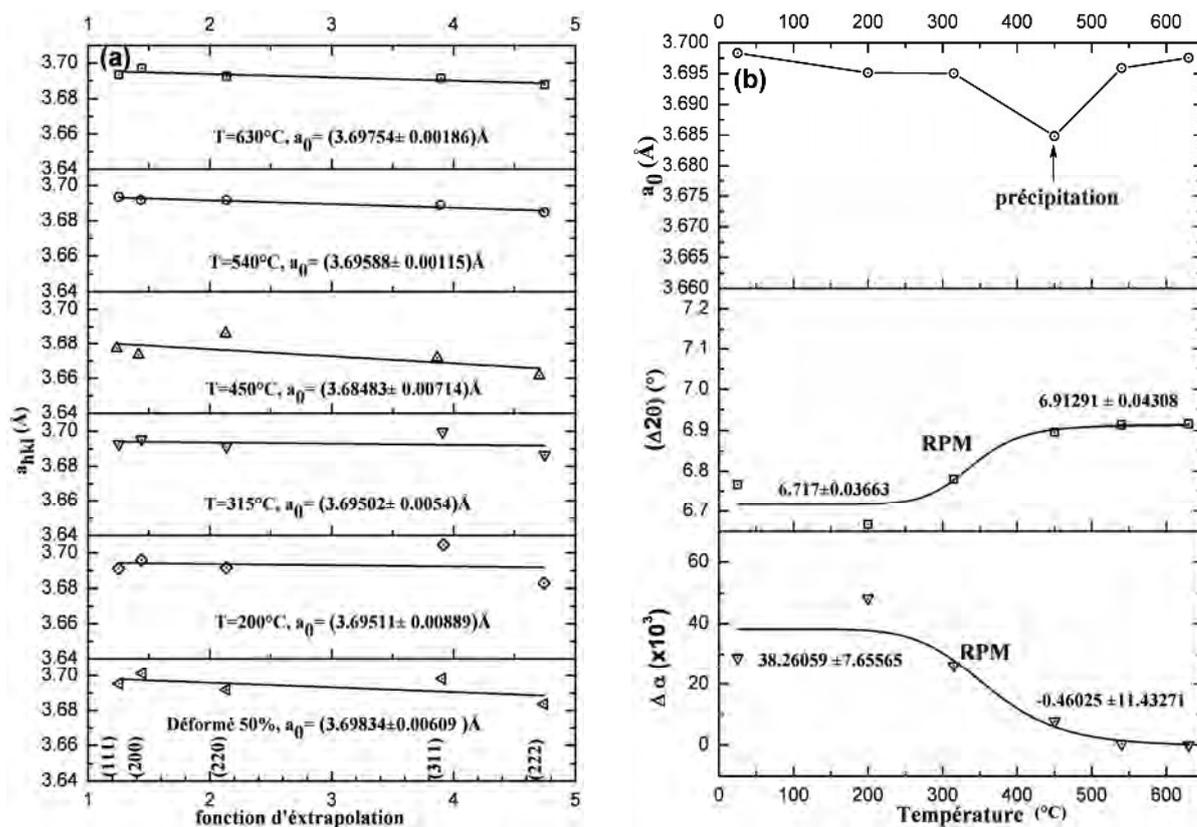


Fig. V.26. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-15% mass. In+30 ppm Bi déformé 50%.

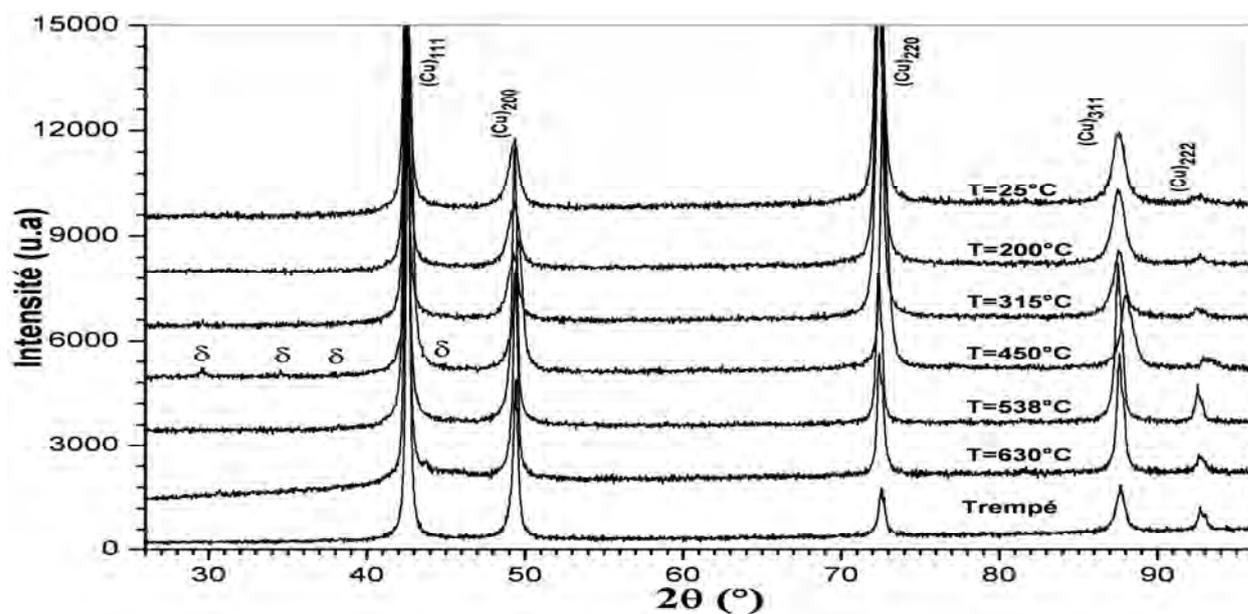


Fig. V.27. Spectres DRX des échantillons de l’alliage Cu-15% mass. In+120 ppm Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu’aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

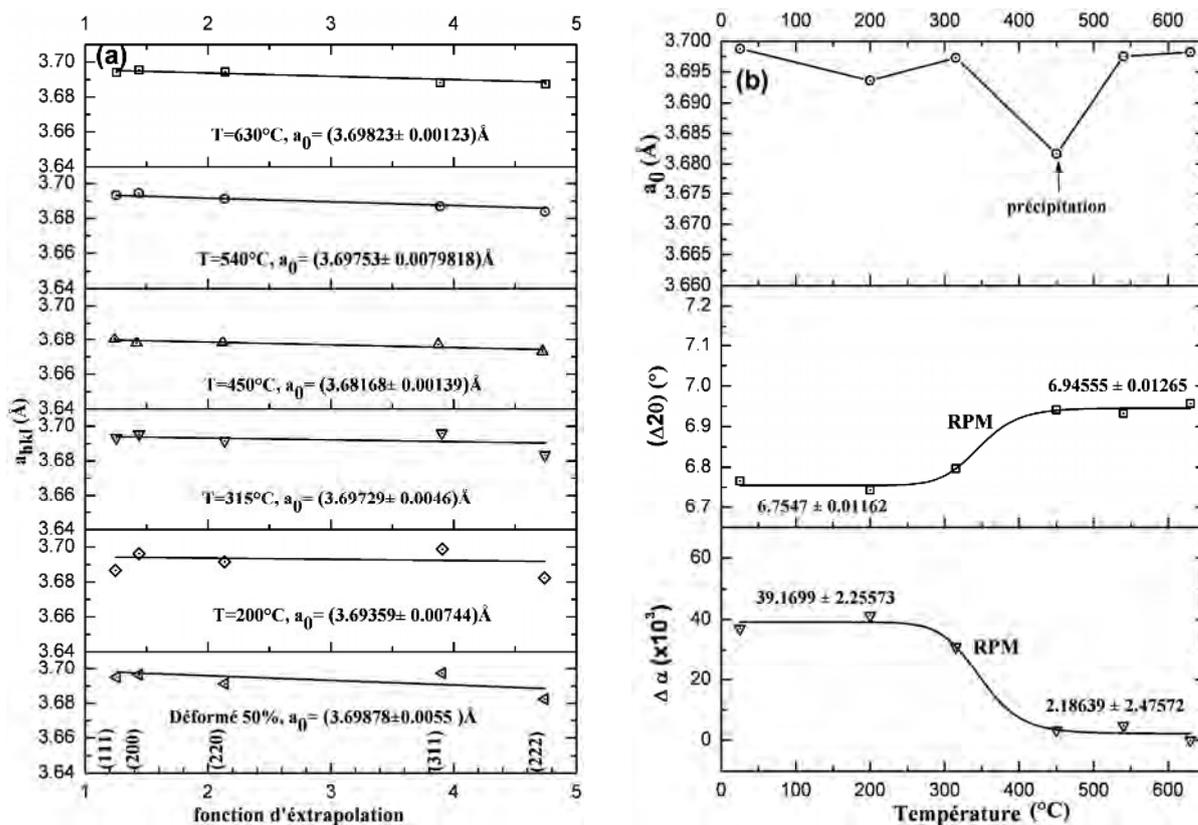


Fig. V.28. Courbes d’extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l’écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d’empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l’alliage Cu-15% mass. In+120 ppm Bi déformé 50%.

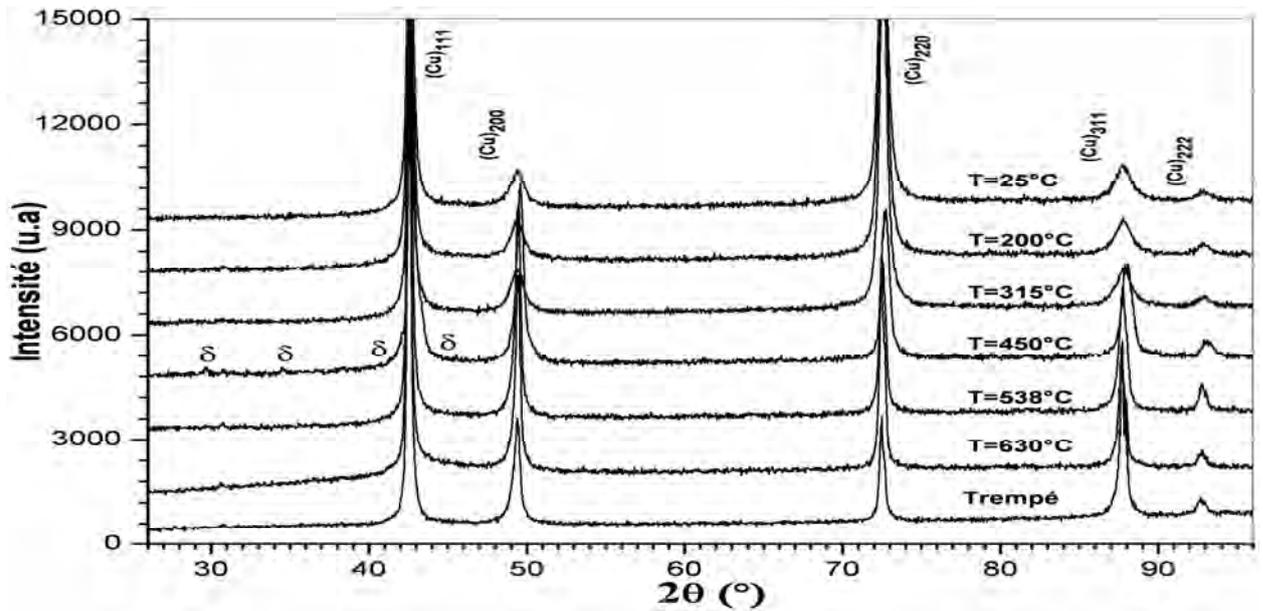


Fig. V.29. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

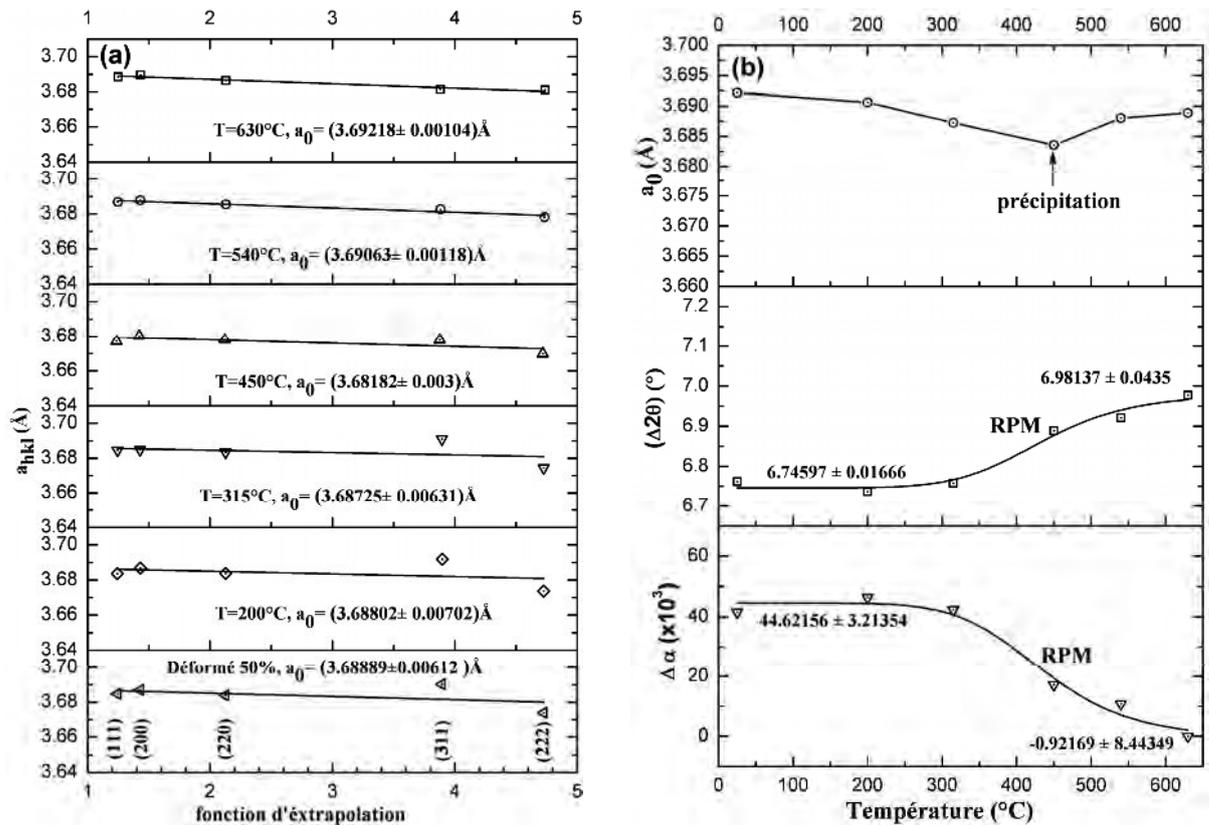


Fig. V.30. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi déformé 50%.

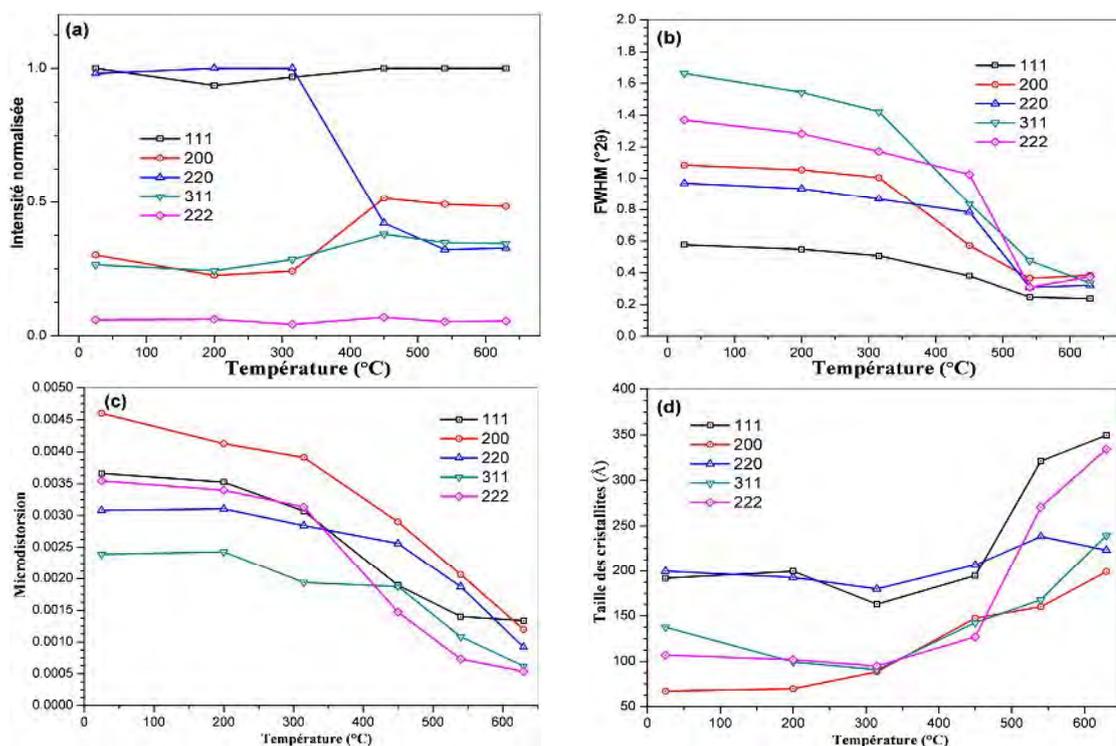


Fig. V.31. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-15% mass. In déformés 50%.

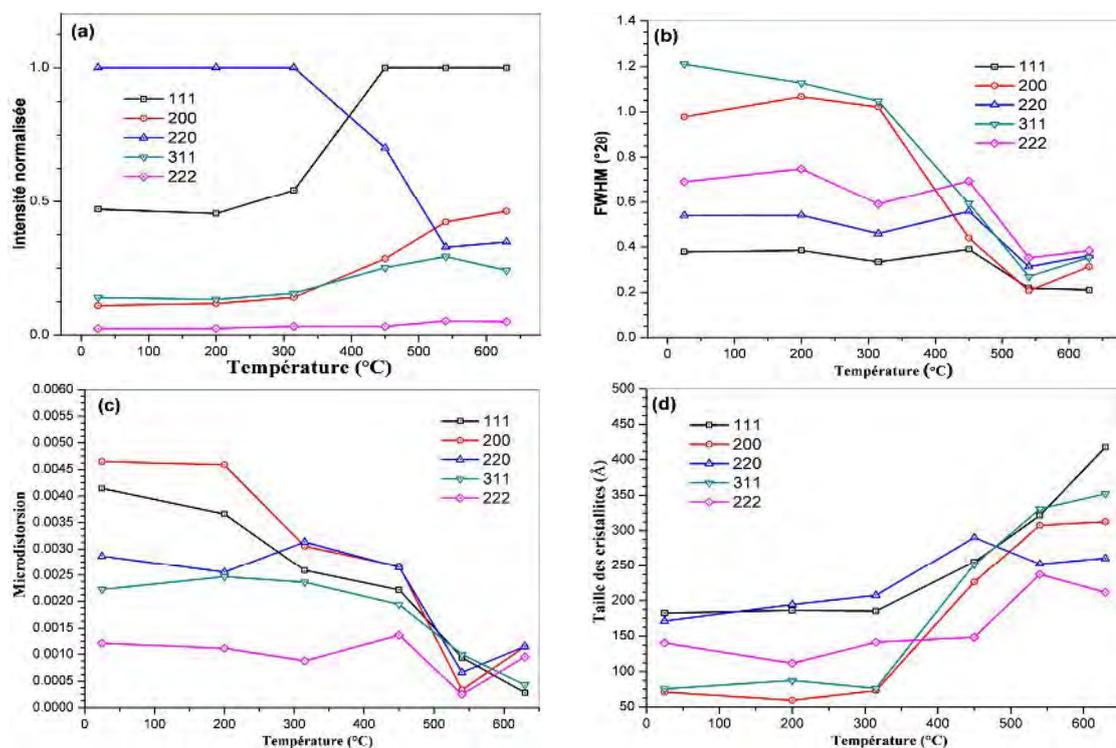


Fig. V.32. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-15% mass. In+30 ppm Bi déformés 50%.

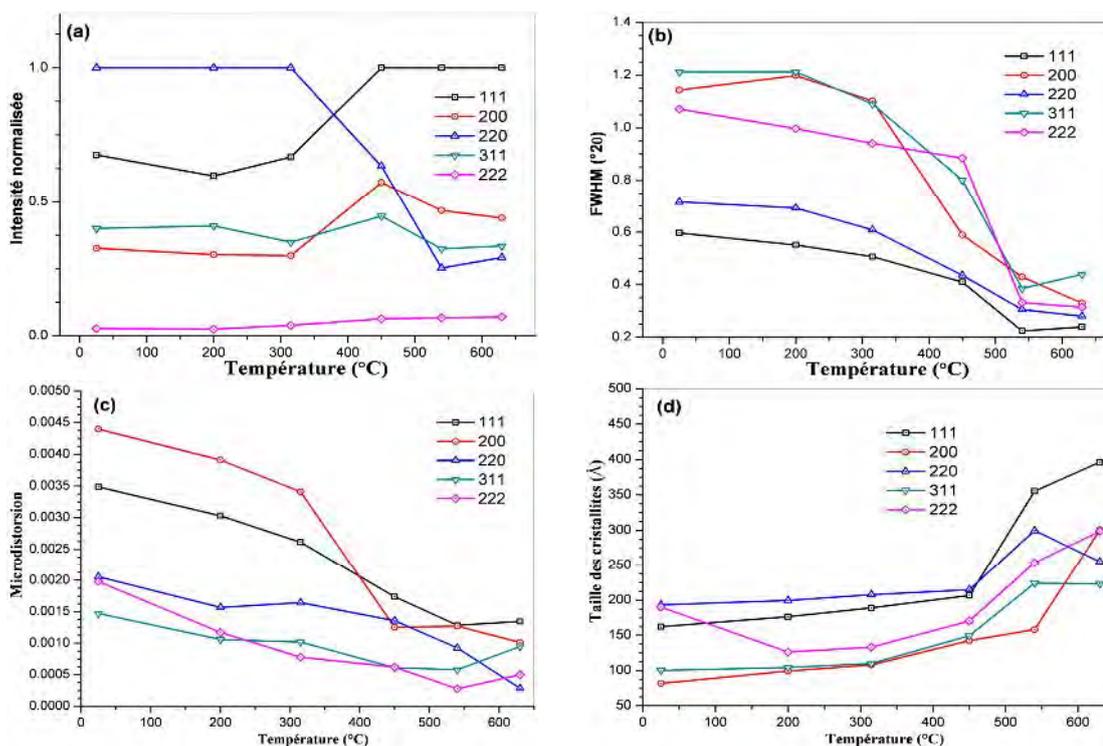


Fig. V.33. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-15% mass. In+120 ppm Bi déformés 50%.

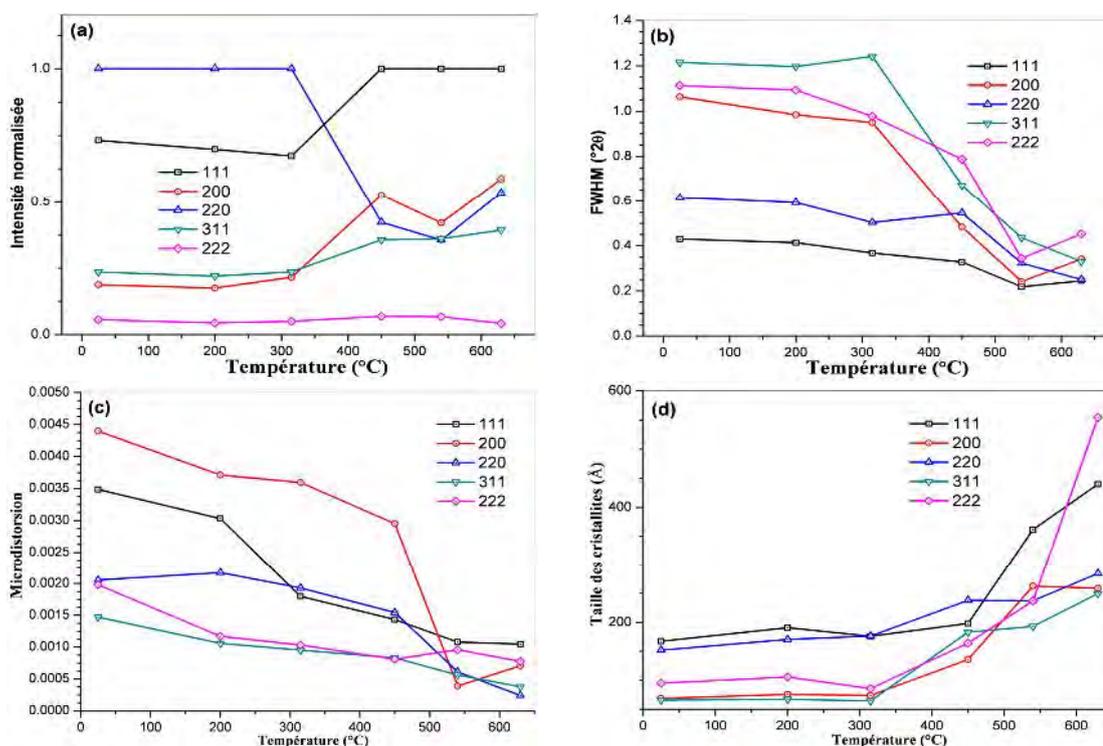


Fig. V.34. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-15% mass. In+0,5% at. Bi déformés 50%.

La taille pondérée des cristallites après déformation varie un peu d'un alliage à un autre. Elle prend les valeurs $(132 \pm 8) \text{ \AA}$, $(120 \pm 3) \text{ \AA}$, $(140 \pm 2) \text{ \AA}$ et $(102 \pm 11) \text{ \AA}$ pour les quatre alliages Cu-15%mass. In, Cu-15%mass. In+30 ppm Bi, Cu-15%mass. In+120 ppm Bi et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi respectivement.

Durant le chauffage du premier alliage, la taille pondérée des cristallites montre une diminution à 315°C ; les dislocations se réorganisent pour donner une structure de cellules induisant ainsi la réduction de la taille des cristallites [153]. Ceci montre une haute densité de dislocation dans cet alliage donnant des valeurs de microdistorsion un peu élevées par rapport aux trois autres alliages (Cu-15%mass. In+30 ppm Bi, Cu-15%mass. In+120 ppm Bi et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi). Durant le chauffage on observe le début de la diminution des microdistorsions dès qu'on atteint la température 315°C. Cependant, la croissance des cristallites ne débutera pratiquement qu'après le chauffage jusqu'à 450°C. Aux hautes températures les tailles des cristallites seront presque du même ordre pour les quatre alliages.

V.3.5. Observation par MET :

Pour une bonne confirmation des résultats des différentes analyses, nous avons réalisé une étude par MET sur un échantillon déformé et chauffé jusqu'à 450°C. Selon les résultats des analyses par DRX, cette température correspond à la recristallisation de la microstructure. La micrographie MET montre une microstructure cellulaire fine avec un espacement lamellaire moyen de 200 nanomètre (Fig. V.36a).

Le comptage du détecteur sur la droite A-B (Fig. V.36b) montre une diminution de la détection qui est certainement due aux défauts contenus dans la région de 1,0 à 2,5 μm ; ce comptage augmente un peu au voisinage du point (1) où l'analyse EDX (Fig. V.36c) montre que ce point est riche en Indium. Le profil de composition en Cu et In de la droite A-B (Fig. V.36d) confirme que les régions claires allongées sont riches en Indium. La région environnante est alors appauvrie en atomes d'Indium ($\sim 4 \text{ \% mass}$).

Le cliché de diffraction électronique d'une région choisie, pris selon un axe de zone $\langle 011 \rangle$ des régions (O₁), (O₂) et (O₃) (Fig. V.36e), donne habituellement des taches de la matrice CFC des régions (O₁), (O₂) et (O₃) (Fig. V.36e), donne habituellement des taches de la matrice CFC de la solution solide de cuivre. Pour la région (O₁) on note beaucoup de taches additionnelles, indiquées par des flèches, associées aux précipités (Fig. V.36f). La deuxième région (O₂) donne seulement les taches de la matrice CFC de la solution solide (Fig. V.36g). La troisième région (O₃) donne les taches de la matrice CFC de la solution solide et un peu de taches, indiquées par des flèches, qu'on peut attribuer au monoxyde de cuivre Cu₂O (Fig. V.36h). Ceci confirme que

la structure cellulaire fine correspond aux précipités et à la solution solide d'équilibre. Ainsi, la morphologie cellulaire de la précipitation n'a pas été affectée par la déformation. Elle indique la prédominance de la force chimique pour la précipitation, liée à la sursaturation élevée dans cet alliage.

Un plus grand grossissement (Fig. V.36i), confirme la présence des dislocations dans la solution solide d'équilibre (O_2). Ceci explique les microdistorsions résiduelles et la petite taille des cristallites obtenues à partir de l'analyse de profil des raies DRX, pour cet alliage après la recristallisation primaire (450°C). Le chauffage au-dessus de 457°C donne une expansion sur la courbe dilatométrique (Fig. V.16), liée à prédominance de l'effet de dissolution qui accompagne la croissance des cristallites et la réduction des microdistorsions (Fig. V.35).

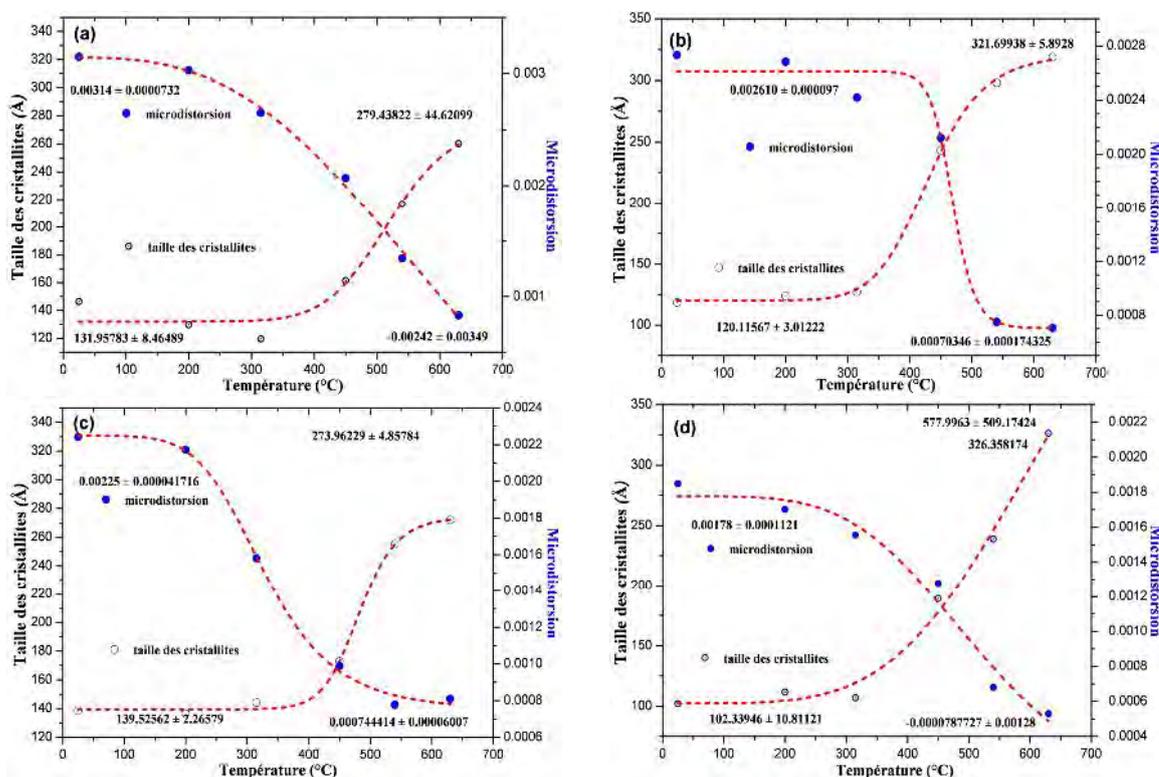


Fig. V.35. Variation de la taille des cristallites et la microdistorsion pondérées au cours du chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{mn}$) pour les alliages Cu-15% mass. In+30 ppm Bi (a), Cu-15% mass. In+120 ppm Bi (b) et Cu-15% mass. In+0,5%at. Bi (d).

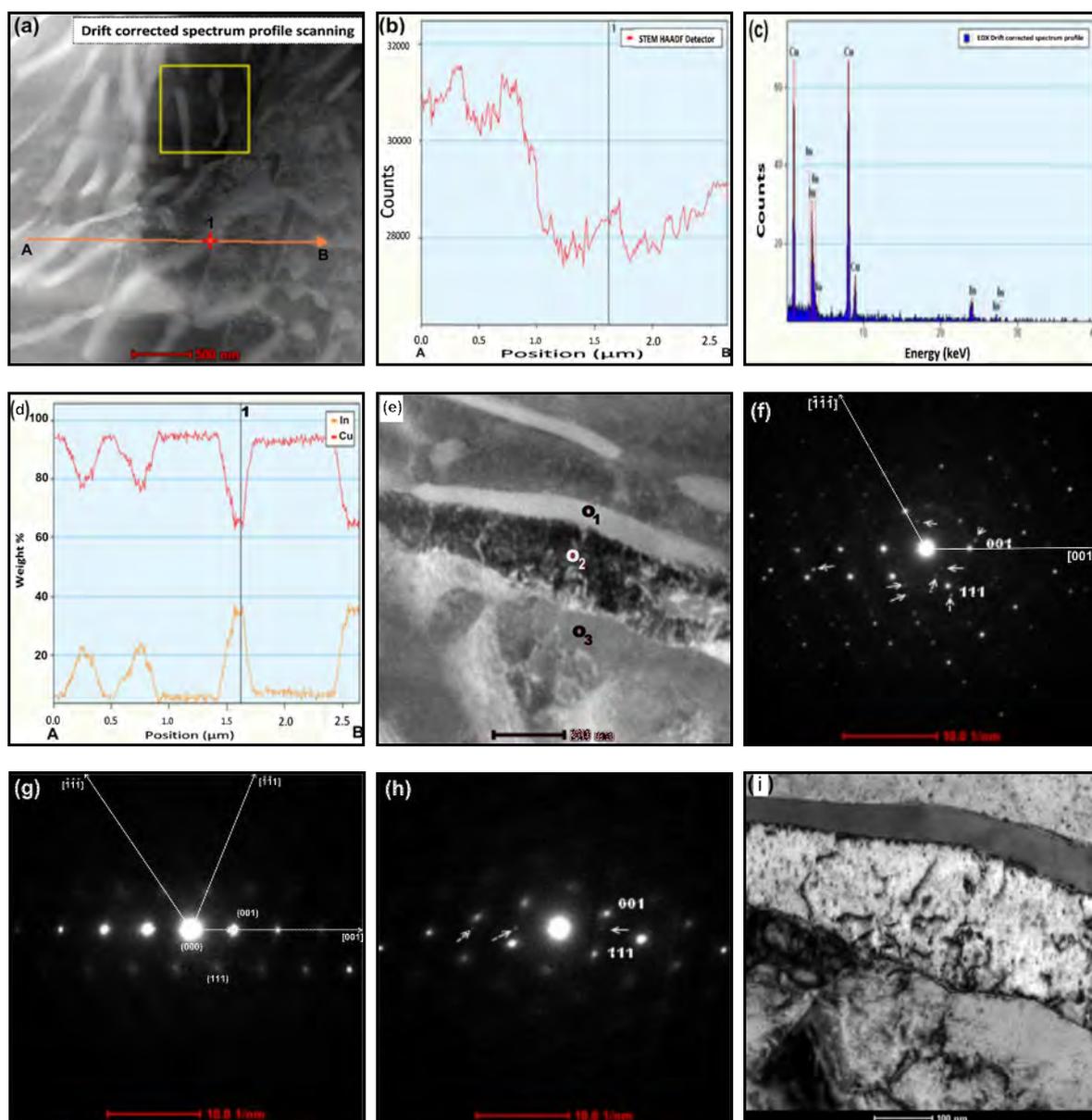


Fig. V.36. Micrographie MET de l'alliage C-15% mass. In déformé 50 % et chauffé jusqu'à 450°C (a), le comptage du détecteur (b) et le profil de composition (c) de la ligne A-B, micrographies à grossissements élevés (d) - (g) et les clichés de diffraction correspondant pris selon un axe de zone [011] de zones sélectionnées O₁ (f), O₂ (g) et O₃ (h).

V.3.6. Etude par DSC :

Le même cycle thermique que celui de l'analyse dilatométrique a été appliqué aux analyses effectuées lors de l'analyse calorimétrique différentielle pour différentes vitesses de chauffage (5, 10 et 15°C/min), afin de suivre la cinétique des alliages Cu-In, dopés ou non au Bismuth, suite à la déformation plastique. Les courbes DSC des échantillons des alliages Cu-In homogénéisés, trempés, et trempés et déformés 10%, 20% et 30% (Figs.V.37a-c, V.38a-c) ne montrent pas d'effets notables même pour des vitesses un peu grandes (15°C/mn). Après une

déformation de 50%, les courbes DSC pour différentes vitesses, 5, 10 et 15°C/mn montrent bien un effet endothermique aux hautes températures. Cet effet ne peut être dû qu'à la dissolution des précipités formés durant le chauffage des échantillons déformés 50% dans lesquels la réaction de précipitation sera accélérée [80].

Pour le cas de l'alliage Cu-15%mass. In les courbes DSC des échantillons homogénéisés, trempés et déformés 50% présentent des pics endothermiques aux températures 509, 513 et 519°C pour les trois vitesses 5, 10 et 15°C/mn respectivement. Les deux alliages Cu-15%mass. In+30 ppm Bi et Cu-15%mass. In+120 ppm Bi présentent encore des pics endothermiques aux températures 508, 512 et 517°C, et 509, 513 et 517°C respectivement. Ces températures sont presque les mêmes que ceux de l'alliage non dopé.

Cependant, pour le cas de l'alliage Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi, les températures des pics endothermiques seront inférieures et rapprochés (496, 499 et 503°C) indiquant ainsi une grande énergie moyenne d'activation.

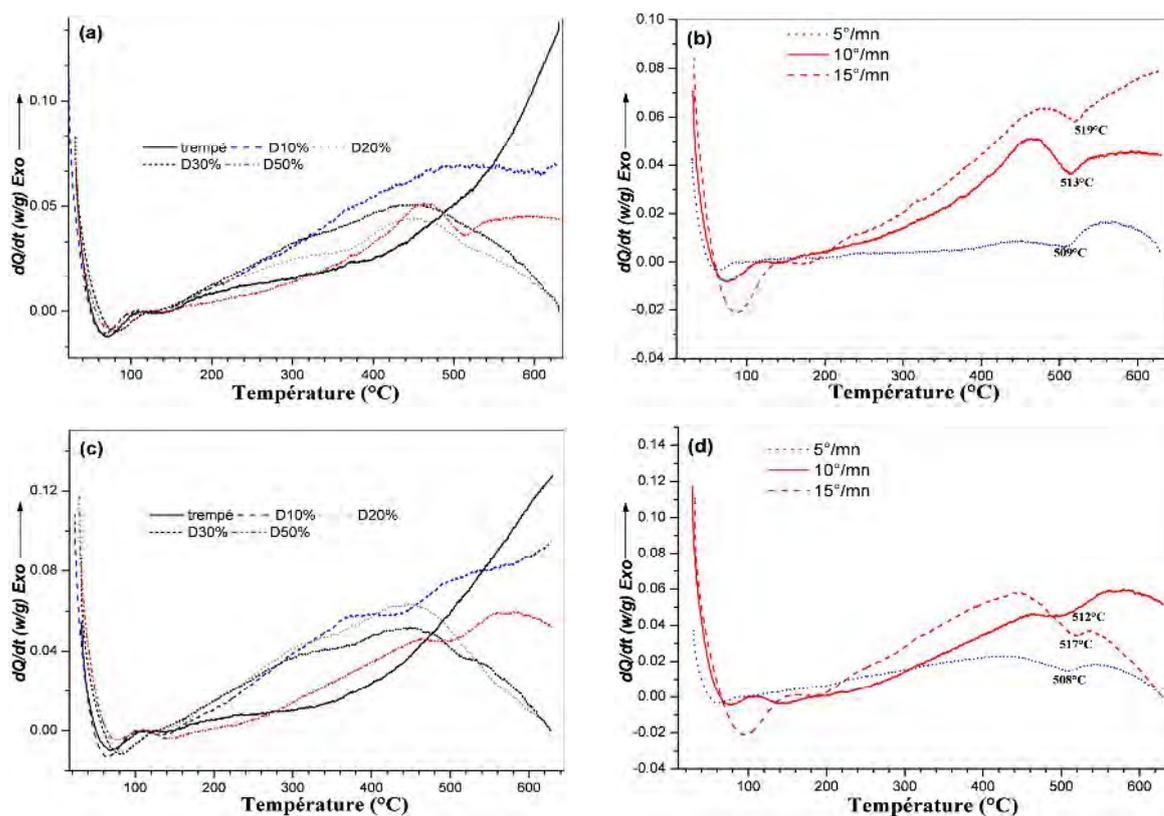


Fig. V.37. Courbes DSC pour différents taux de déformation plastique avec une vitesse de 10°/mn et pour un taux de déformation de 50% avec différentes vitesses, des échantillons des alliages Cu-15%mass. In (a)-(b) et Cu-15%mass. In+30 ppm Bi (c)-(d), respectivement.

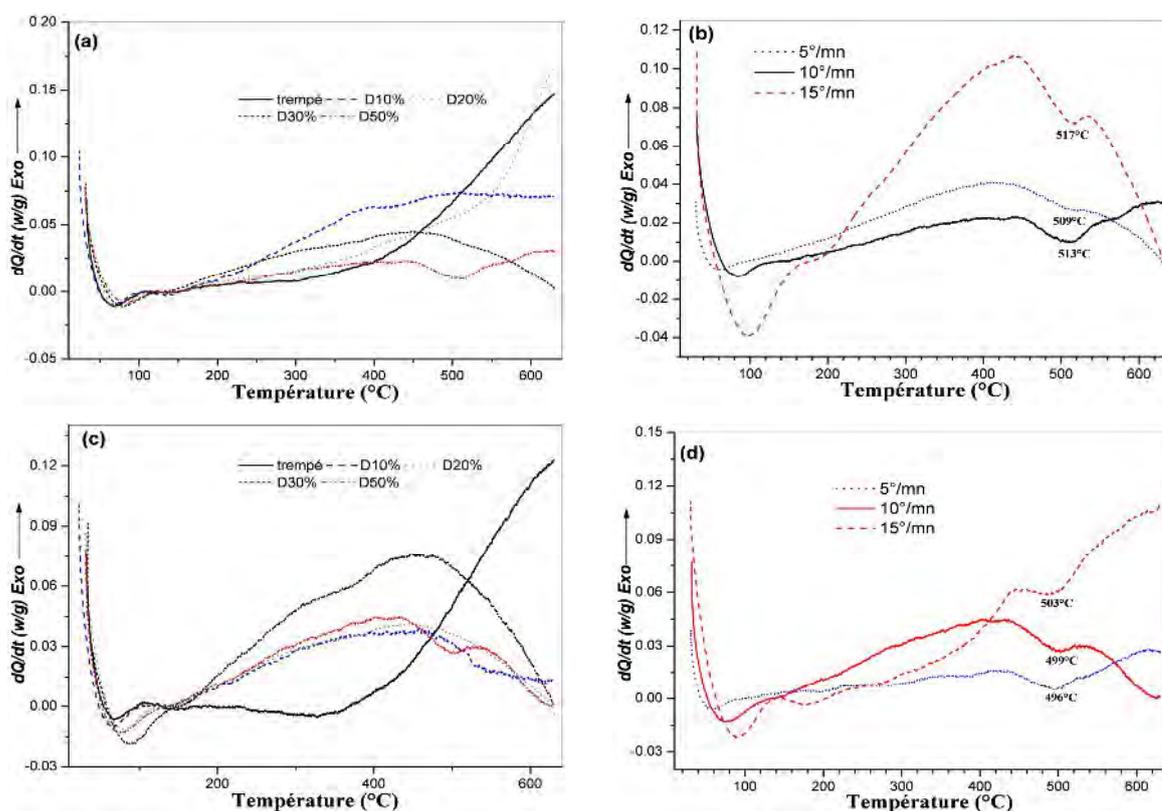


Fig. V.38. Courbes DSC, pour différents taux de déformation plastique avec une vitesse de $10^{\circ}/\text{mn}$ et pour un taux de déformation de 50% avec différentes vitesses, des échantillons des alliages Cu-15%mass. In+120 ppm Bi (a)-(b) et Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi (c)-(d), respectivement.

En utilisant la méthode de Kissinger (Fig. V.39), l'énergie moyenne d'activation de la dissolution des précipités δ , formés durant le chauffage des échantillons des alliages Cu-In déformés 50%, est établie. Nous pouvons remarquer que cette énergie d'activation augmente avec l'augmentation du pourcentage du bismuth ; elle prend les valeurs $536 \pm 150 \text{ kJ/mol}$ (Cu-15%mass. In), $605 \pm 130 \text{ kJ/mol}$ (Cu-15%mass. In+30 ppm Bi), $693 \pm 110 \text{ kJ/mol}$ (Cu-15%mass. In+120 ppm Bi) et $752 \pm 180 \text{ kJ/mol}$ (Cu-15%mass. In+0,5%at. Bi). Ces énergies moyennes d'activation de la dissolution sont plus grandes que celle obtenues pour les échantillons vieillis à 400°C ($\sim 300 \text{ kJ/mol}$). Cette différence importante peut être liée à la composante chimique de la force motrice; le vieillissement à 400°C conduit à la formation d'une matrice d'équilibre moins riche en Indium que dans le cas de la précipitation au chauffage où les précipités seront formés aux températures supérieures à 400°C ; par suite la matrice formée sera plus riche en Indium et la composante chimique de la force motrice de remise en solution sera inférieure.

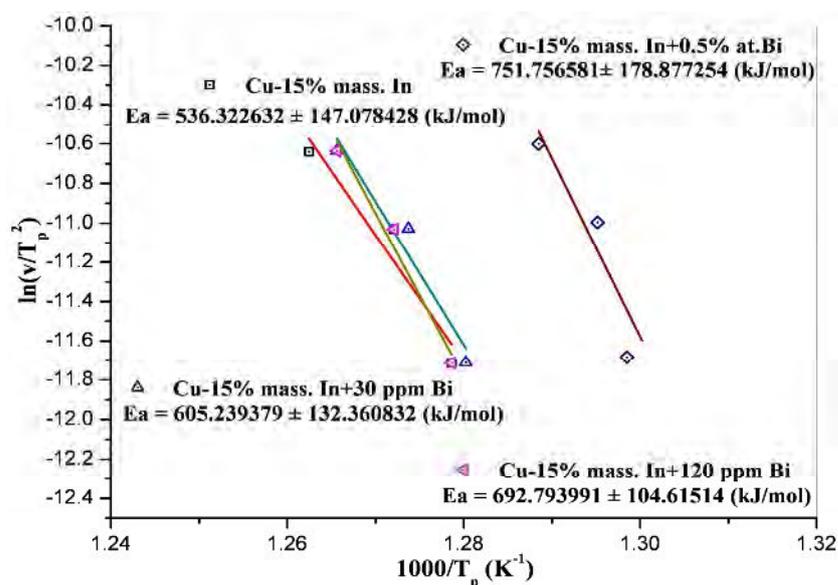


Fig. V.39. Calcul de l'énergie moyenne d'activation de la dissolution des précipités dans des échantillons des alliages Cu-In trempés et déformés 50% en utilisant la méthode de Kissinger.

V.4. Cas des alliages Cu-Sb :

L'effet de la déformation plastique sur la morphologie du produit de la précipitation discontinue dans ces alliages peut être révélé par MO. L'analyse métallographique des échantillons déformés et vieillis pour différentes durées à 350°C (Fig. V.40) montre clairement l'existence de lamelles de précipités pour une déformation de 40% après une durée de vieillissement de 100 heures. En augmentant la durée de vieillissement jusqu'à 330 heures on observe la sphéroïdisation d'une partie des lamelles (coalescence continue).

Pour une déformation de 50% on note la disparition des lamelles et l'apparition des précipités sous forme de particules dispersées dans une matrice qui semble être recristallisée et la taille des grains sera plus grande après un vieillissement de 330 heures qu'après un vieillissement de 100 heures. Ceci confirme bien les observations faites par Hamana et al [80] et nous montre la prédominance de la restauration de la microstructure et de la recristallisation suite à une déformation de 50% en donnant une morphologie de précipitation non cellulaire.

V.4.1. Etude dilatométrique :

En plus des expansions habituelles, la courbe de chauffage de l'échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé, trempé et déformé 10% présente une contraction à partir de la température 546°C menant à la diminution du coefficient de dilatation qui atteint la valeur $10,4967 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 630°C (Fig. V.41b).

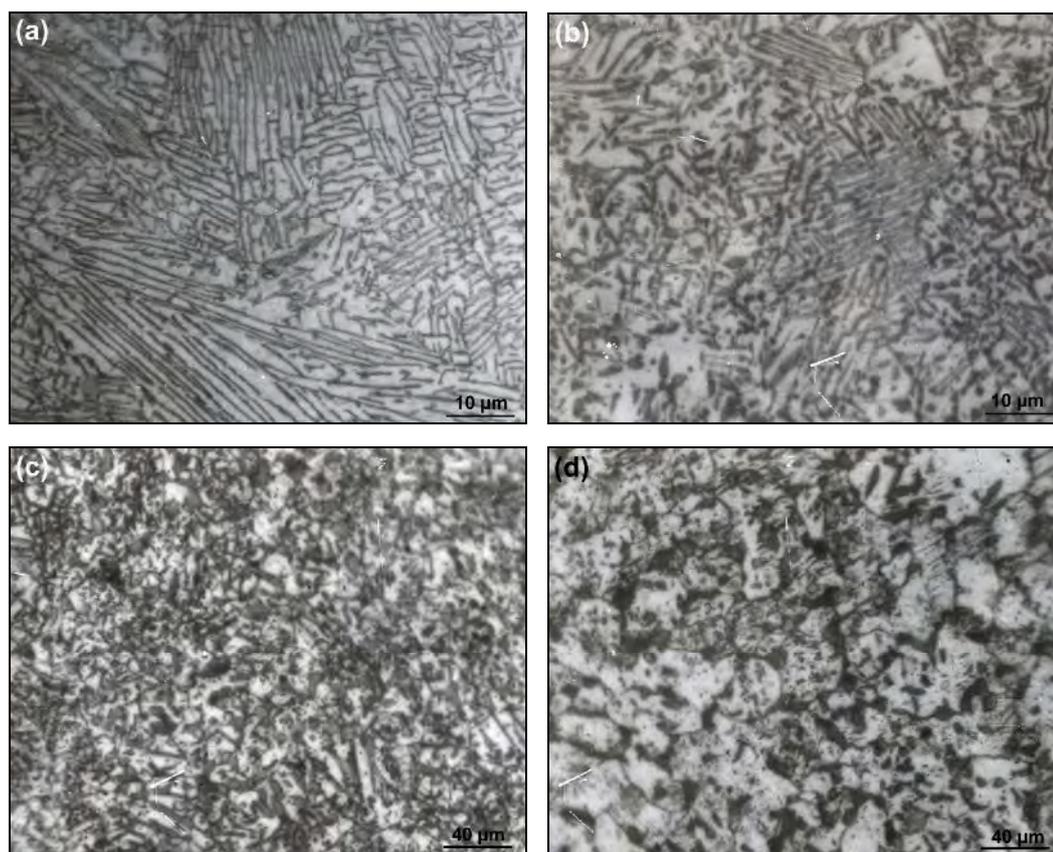


Fig. V.40. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-9%mass. Sb homogénéisés 4 heures et trempés, déformés 40% (a-b) et 50% (c-d) et vieillis à 350°C pendant 100 heures (a et c) et 330 heures (b et d).

La courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé, trempé et déformé 50% présente une contraction importante située entre 283°C et 492°C avec un dédoublement de pic, le premier situé vers 370°C et le deuxième situé à 435°C (Fig. V.41c). Cette contraction est suivie par une légère variation du coefficient de dilatation autour de $12 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Pour l'alliage Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi (Fig. V.42a), la courbe de chauffage de l'échantillon homogénéisé, trempé et déformé 10% présente la même allure que l'alliage non dopé ; la contraction est observée à partir de 505°C. La courbe de dilatation de l'échantillon homogénéisé, trempé et déformé 50% présente aussi la même allure que celle de l'échantillon non dopé au bismuth : une contraction importante située entre 358°C et 491°C avec un dédoublement de pic, le premier situé vers 375°C et le deuxième situé à 427°C.

Pour l'alliage Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi (Fig. V.42b), après une déformation de 10%, une contraction est observée à partir de la température 513°C. Pour une déformation de 50%, la contraction importante est située entre 363°C et 487°C avec un dédoublement de pic, le premier situé vers 379°C et le deuxième situé à 426°C.

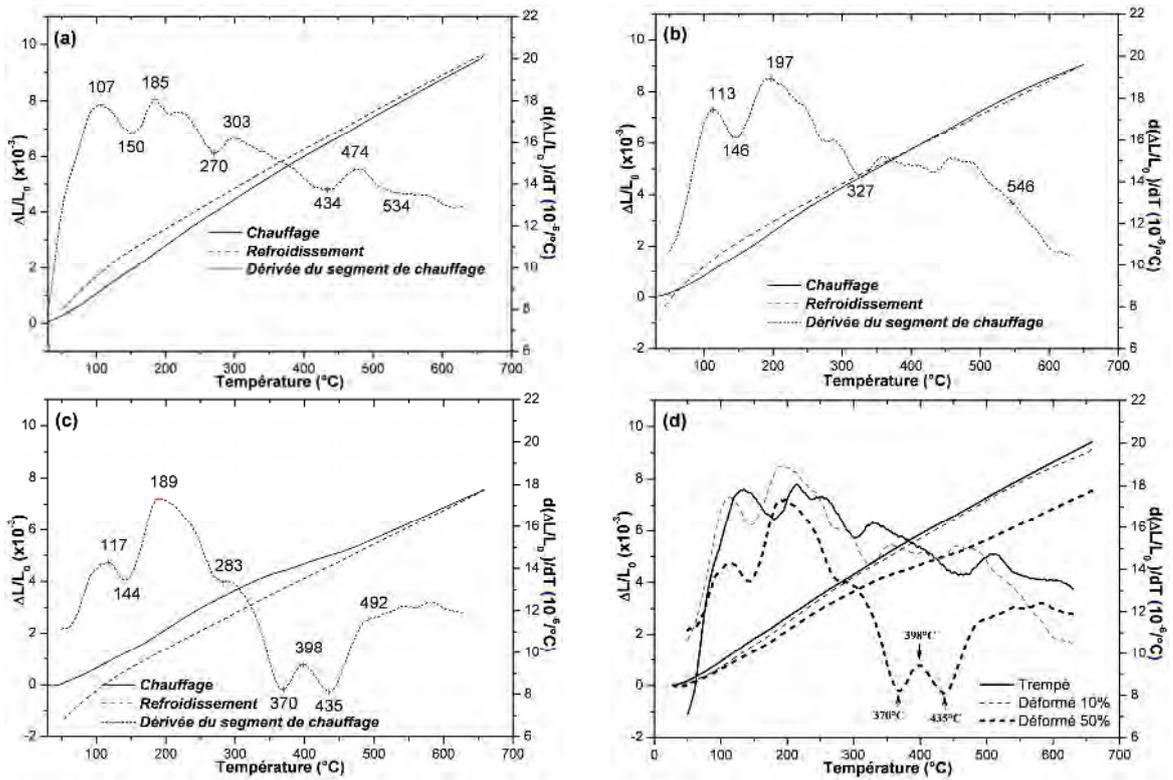


Fig. V.41. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé et trempé (a), trempé et déformé 10% (b), trempé et déformé 50% (c), et les segments de chauffage avec leurs dérivées pour les trois cas (d).

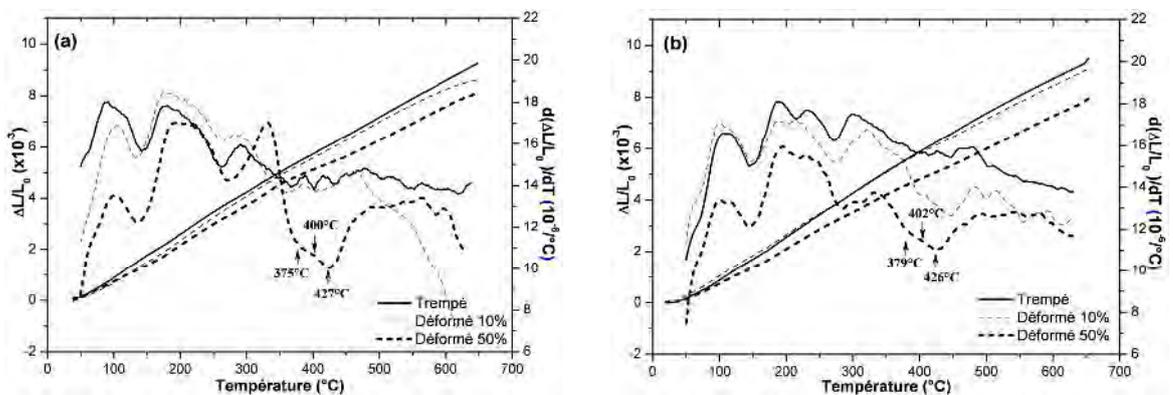


Fig. V.42. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des segments de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) avec leur dérivées des échantillons trempés, trempés et déformés 10%, trempés et déformés 50% des alliages Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi (a) et Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi (b).

Les courbes dilatométriques de ces trois alliages montrent que pour un taux de déformation de 10%, aux hautes températures, le coefficient de dilatation diminue au dessous de $13 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour atteindre de petites valeurs à 630°C . Cette diminution nous indique que la réaction induisant

la contraction (la restauration) se manifeste aux hautes températures pour ce faible taux de déformation.

Cependant, pour une déformation de 50%, le coefficient de dilatation thermique linéaire tend vers $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aux hautes températures, comme dans le cas des échantillons trempés. Ceci indique que toutes les réactions sont achevées à $\sim 490^{\circ}\text{C}$ pour de grands taux de déformation (50%). Au cours du refroidissement, une contraction résiduelle subsiste à partir de la température d'homogénéisation 630°C .

L'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi a été étudié à l'aide du dilatomètre DT1000 en comparaison avec l'alliage Cu-9%mass. Sb (Fig. V.43). Pour ces deux alliages les courbes de chauffage des échantillons trempés présentent la même allure ainsi que celles des échantillons déformés 10% mais avec une diminution du coefficient de dilatation aux hautes températures pour le cas de l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi. Cette diminution sera importante après une déformation de 10% à cause de la contribution de la restauration de la microstructure aux hautes températures.

Cependant, une déformation élevée induit le changement de la courbe de dilatation pour les deux alliages ; chaque courbe dérivée présente une anomalie importante entre 305°C et 510°C , et 301°C et 515°C pour les deux alliages Cu-9%mass. Sb et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi respectivement. On observe une contraction dédoublée, avec des pics situés vers 380°C et 436°C et 376°C et 424°C respectivement ; la différence de température des pics (4 et 12°C) peut être due à un taux de déformation différent causé par les particules de bismuth dispersées dans la matrice de cuivre ; durant la déformation des zones de haute densité de dislocations et de grandes désorientations se forment autour des particules de bismuth qui améliore la recristallisation par l'augmentation de la vitesse de la germination stimulée [72, 73], ou à un effet d'accélération de la diffusion lié à la ségrégation du Bismuth.

Pour l'alliage Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi, on observe toujours une contraction aux hautes températures. Cette contraction peut être due à la formation des gouttes liquides à la surface de l'échantillon de cet alliage, suite à l'augmentation de la solubilité du cuivre dans le bismuth liquide.

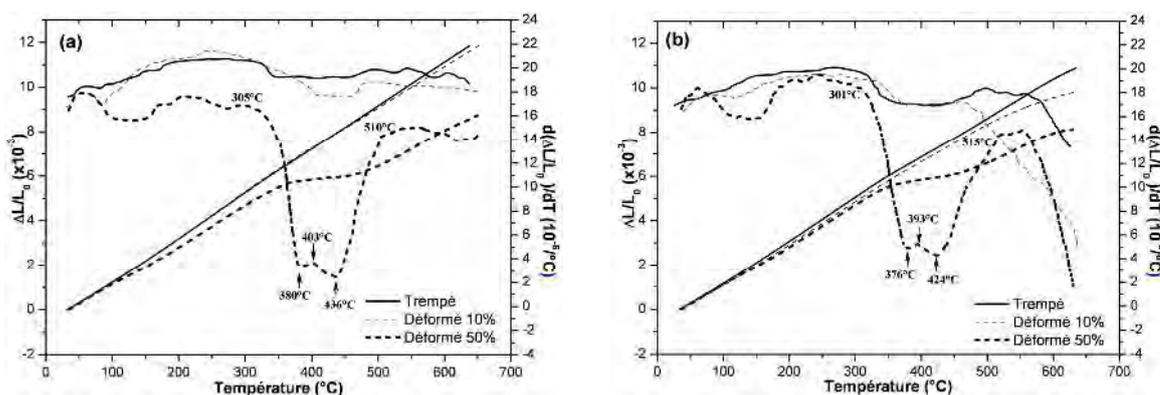


Fig. V.43. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ des segments de chauffage ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) avec leurs dérivées des échantillons trempés, trempés et déformés 10%, trempés et déformés 50% des alliages Cu-9% mass. Sb (a) et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi (b).

V.4.2. Observation par MO :

Après homogénéisation de 4 heures à 630°C et trempe à l'eau, les échantillons des alliages Cu-Sb ont subi des taux de déformation différents variant entre 0 et 50% afin de déterminer leur état structural avant, au cours et après les analyses dilatométriques. Seuls les échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb sont concernés par cette analyse, les échantillons dopés ayant les mêmes microstructures que l'alliage étudié.

La microstructure de l'échantillon Cu-9% mass. Sb homogénéisé et trempé à l'eau est homogène (Fig. V.44a). L'état déformé ($\varepsilon = 50\%$) de cet alliage présente des grains déformés avec des bandes de déformations (Fig. V.44b). Le chauffage de cet échantillon de la température ambiante jusqu'à 189°C ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) ne montre pas un changement de la microstructure (Fig. V.44c). La figure V.44d montre le début de la précipitation aux joints de grains initiaux et dans les régions contenant les bandes de déformation après le chauffage jusqu'à 300°C .

Contrairement à l'alliage Cu-15% mass. In (observation claire de la recristallisation après chauffage jusqu'à 535°C), la figure V.44e montre bien le développement de la recristallisation et de la précipitation en même temps après un chauffage de cet échantillon jusqu'à 398°C . Le chauffage de ce même échantillon jusqu'à 506°C , avec la même vitesse, montre bien la dissolution des précipités et le développement de la recristallisation avec un affinement de grains (Fig. V.44f). En poursuivant le chauffage jusqu'à 630°C , nous remarquons la croissance des grains.

Cette étude métallographique nous a permis de confirmer le développement de la recristallisation primaire suivie de la recristallisation secondaire (ou croissance des grains) durant

le chauffage anisotherme de la température ambiante à la température d'homogénéisation avec la même vitesse ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

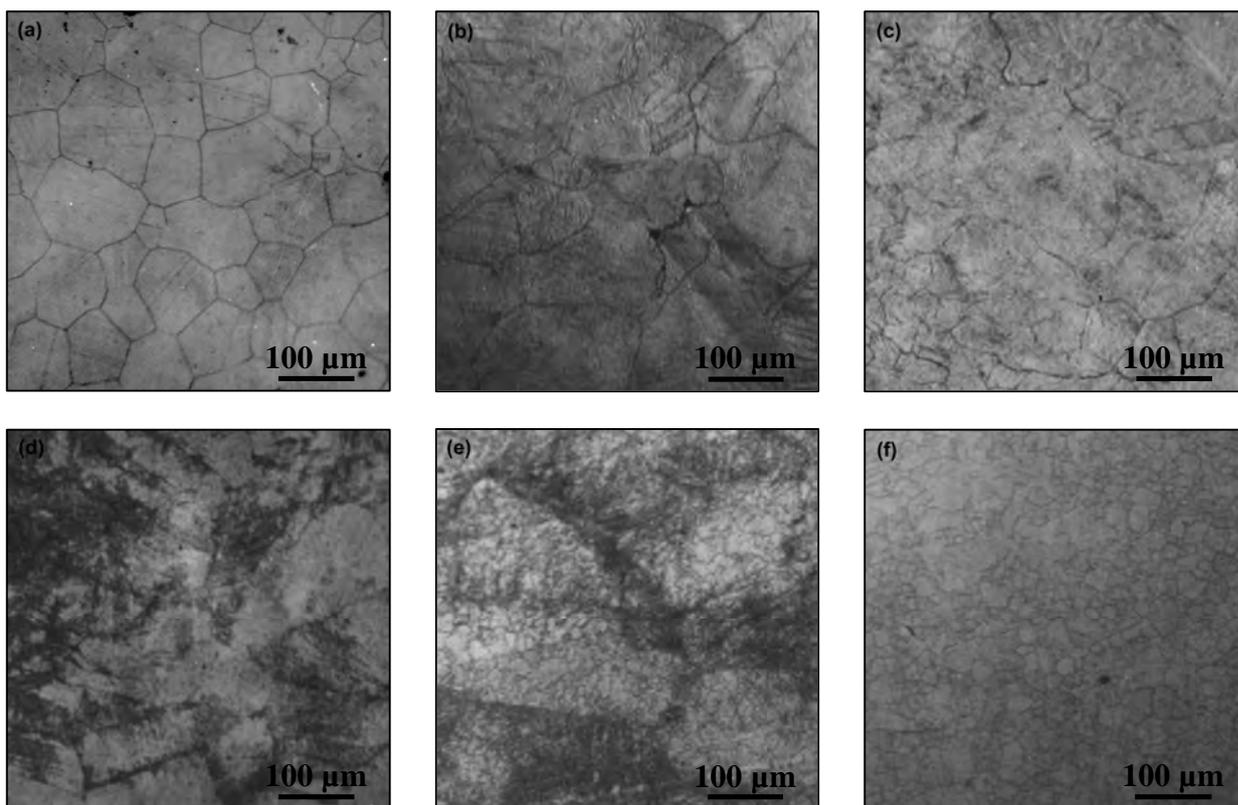


Fig. V.44. Microstructures des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisés 4 heures à 630°C , trempés (a) et déformés 50% (b), et chauffés de 25°C jusqu'à 189°C (c), 300°C (d), 398°C (e) et 506°C (f).

V.4.3. Mesures de microdureté :

Afin de suivre le développement de la microstructure durant le cycle dilatométrique sur des échantillons des alliages Cu-Sb écrouis, les évolutions de la microdureté avant, au cours et après le cycle dilatométrique pour différents taux de déformation (Fig. V.45) nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- en effectuant la déformation plastique, on remarque que plus le taux de déformation est élevé, plus la valeur de la microdureté est élevée dans tous les alliages étudiés ;
- le chauffage après déformation conduit aux différents processus de restauration, précipitation et recristallisation ; on remarque une diminution de la microdureté après chauffage jusqu'à 315°C , ce qui témoigne du début de la restauration de la microstructure.

Après chauffage jusqu'à 398°C on observe d'abord une diminution importante de la microdureté suivie par une diminution moins importante en poursuivant le chauffage jusqu'à 630°C , suite au grossissement de la microstructure qui devient proche des valeurs de l'état de

trempe. Ceci indique que la restauration de la microstructure s'est terminée à 398°C et que le grossissement de la microstructure n'influe pas beaucoup sur la microdureté contrairement à la dilatation thermique où on a enregistré une importante contraction.

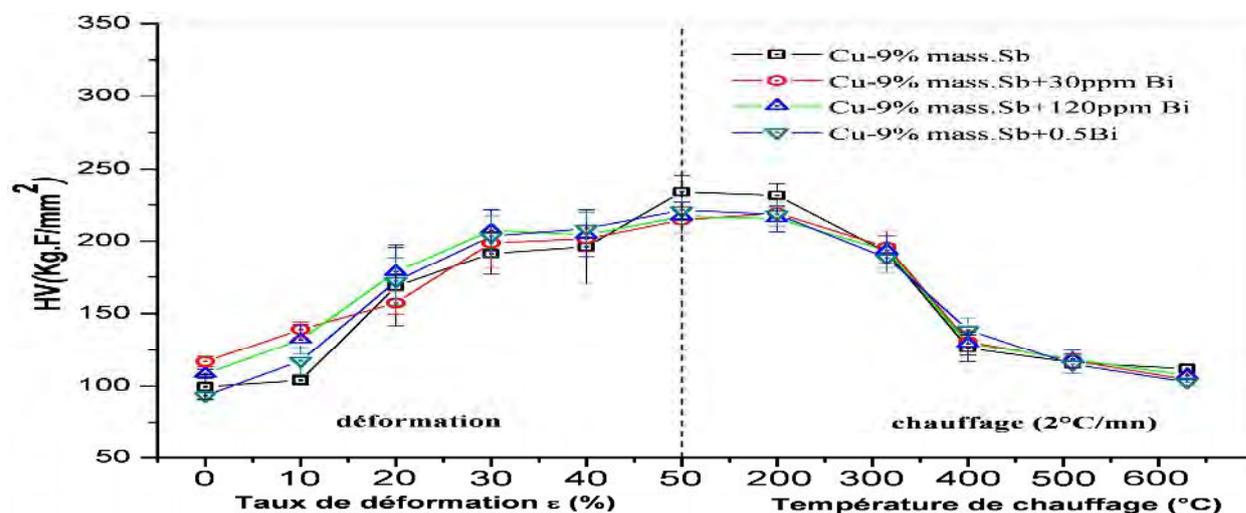


Fig. V.45. Evolution de la microdureté, des différents alliages du système Cu-Sb homogénéisés et trempés, avec le taux de déformation avant et au cours de l'analyse dilatométrique (chauffage 2°C/mn).

- après les analyses dilatométriques, les échantillons déformés se retrouvent à l'état de trempé avec pratiquement la même valeur de (Tableau V.3).

Taux de déformation	Cu-9%mass. Sb	Cu-9%mass. Sb+30 ppm. Bi	Cu-9%mass. Sb+120 ppm. Bi	Cu-9%mass. Sb+0,5%at. B
0	91 ± 3	94 ± 10	93 ± 9	93 ± 3
10	92 ± 9	88 ± 3	91 ± 3	91 ± 4
20	90 ± 6	89 ± 3	91 ± 4	91 ± 5
30	95 ± 3	94 ± 4	97 ± 4	97 ± 4
40	101 ± 5	102 ± 3	96,9 ± 1,7	96 ± 1,7
50	99 ± 3	94 ± 4	95 ± 3	95,8 ± 1,6

Tableau V.3. Valeurs de microdureté obtenues après l'analyse dilatométrique pour les différents alliages du système Cu-Sb homogénéisés, trempés et différemment déformés.

A partir des analyses dilatométriques précédentes, on observe que pour une déformation antérieure faible ou forte, les segments de refroidissement de tous les échantillons Cu-Sb, dopés ou non dopés au bismuth ont la même allure et ne présentent aucune anomalie; ceci indique que la déformation plastique n'a aucune influence sur les courbes de refroidissement et son effet (défauts et dislocations) est effacé par le chauffage anisotherme assez lent (2°C/min) de la température ambiante à 630°C et par le maintien à cette dernière température.

L'observation de la microstructure après analyse dilatométrique des échantillons déformés 10 et 50% montre bien une structure avec des régions nouvellement recristallisées dans le premier cas (Fig. V.46a) et une structure recristallisée dans le deuxième cas sans aucune trace de déformation (Fig. V.46b). Par suite, les courbes dilatométriques du deuxième cycle des alliages déformés à différents taux présentent la même allure que celle d'un échantillon trempé.

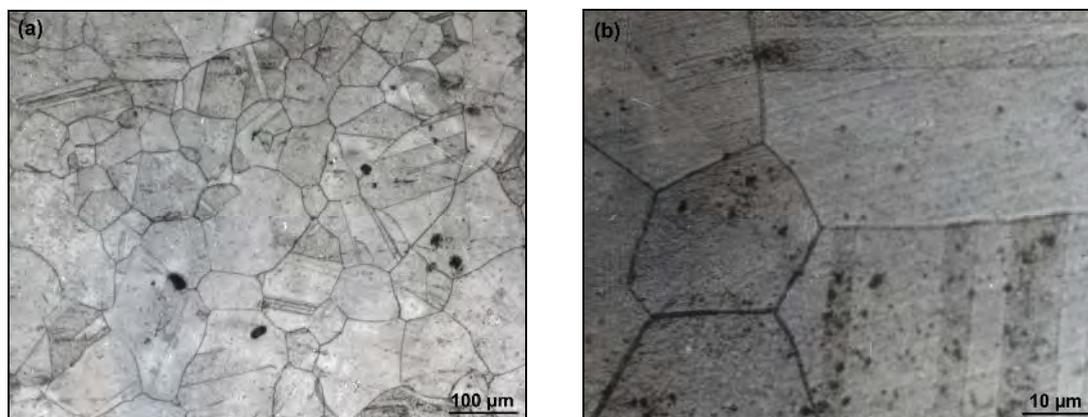


Fig. V.46. Microstructures obtenues après analyse dilatométrique pour des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisés, trempés et déformés 10% (a) et 50% (b).

V.4.4. Etude par DRX

Les spectres DRX des échantillons Cu-Sb homogénéisés, trempés et déformés 50% (Fig. V.47) montrent un élargissement des pics de diffraction par rapport à ceux des échantillons trempés (Fig. IV.40). Ceci peut être lié aux distorsions du réseau cristallin dues aux contraintes résultantes de la déformation et des petits domaines cristallins cohérents.

Comme nous l'avons déjà confirmé l'existence des particules de bismuth dispersées dans la matrice de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi peut être la cause du dédoublement des pics de diffraction indiqués sur le spectre correspondant à cet alliage ; elle induisent des hétérogénéités de déformation de la matrice produisant ainsi de zones différentes, d'une part, et peuvent bloquer la diffusion sur de longues distances et causer ainsi des hétérogénéités de composition conduisant à l'apparition de deux solution solides, d'autre part l'identification des pics dédoublés permet de les attribuer à la phase $\text{Cu}_{47}\text{Sb}_3$ (fiche ASTM 03-065-9053) qui représente une solution solide de composition Cu-10,9% mass. Sb.

Le suivi de l'évolution de la microstructure des alliages Cu-Sb durant les analyses dilatométrique a été complété par DRX, en effectuant des analyses des états correspondant aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

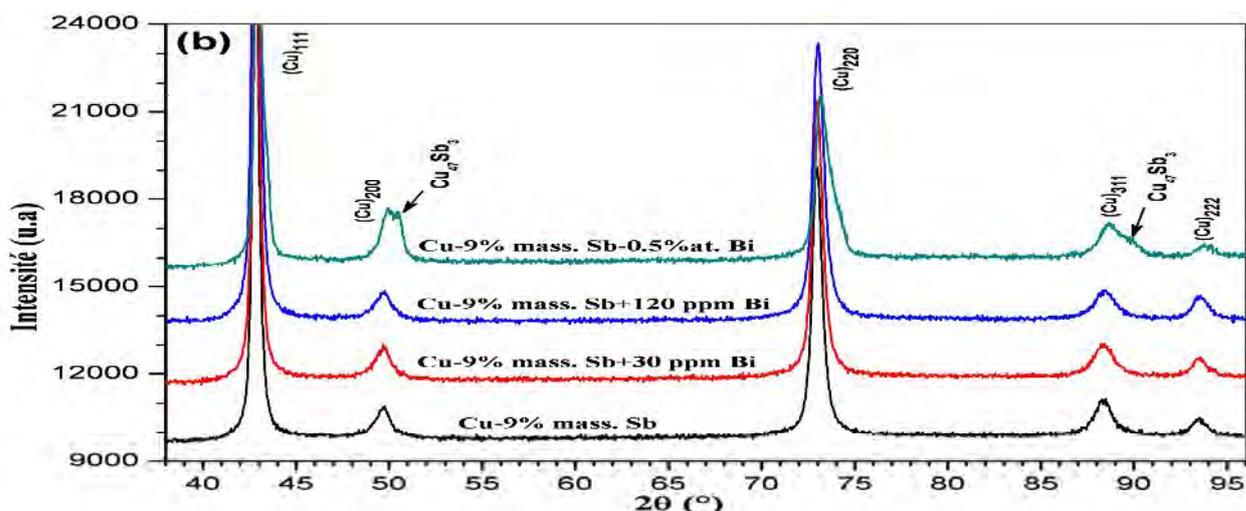


Fig. V.47. Spectres DRX des échantillons des alliages Cu-Sb homogénéisés et déformés 50%.

Les spectres DRX des échantillons des alliages Cu-Sb homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques (Fig. V.48-50-52-54) montrent bien la diminution de la largeur des pics de diffraction avec l'augmentation de la température. Après chauffage jusqu'à 315°C et 398°C, correspondant à une sursaturation de 2,55%at. Sb et 0,29%at. Sb respectivement, on observe un petit décalage des pics de diffraction vers les grands angles, accompagné par l'apparition de petits pics autour de la raie (111) de la solution solide de cuivre. Ces petits pics ont les mêmes positions de Bragg que les petits pics observés dans le cas des échantillons vieillis et qui sont attribués au composé intermétallique Cu_4Sb (phase précipitée δ).

En continuant le chauffage au-dessus de 398°C, l'augmentation de la solubilité de l'antimoine dans le cuivre conduit à sa mise en solution et le paramètre de réseau de la solution solide de cuivre tend vers les valeurs de l'état de trempe ($r_{\text{Sb}} = 1,45\text{\AA} > r_{\text{Cu}} = 1,278\text{\AA}$).

Les courbes d'extrapolation du paramètre de réseau montrent une anisotropie importante après déformation et après chauffage jusqu'à 200°C (Figs. 49a, 51a, 53a et 55a). Cette anisotropie commence à diminuer à partir de 315°C et devient négligeable aux hautes températures. Les courbes de variation du paramètre de réseau montrent, après chauffage jusqu'à 315°C et 398°C, des valeurs inférieures aux valeurs obtenues aux hautes températures (Figs. 49b, 51b, 53b et 55b). Cette augmentation du paramètre de réseau est liée à la dissolution des précipités de la phase δ et l'entrée de l'antimoine dans la matrice de cuivre.

Les courbes de variation des paramètres $\Delta 2\theta$ et α pour ces alliages présentent une variation logistique entre 200°C et 400°C où les alliages sont recristallisés. Pour l'alliage Cu-9%mass. Sb,

le paramètre $\Delta 2\theta$ varie de $(6,811 \pm 0,005)^\circ$ à $(7,004 \pm 0,005)^\circ$ et α varie de $0,037 \pm 0,001$ à $0,0003 \pm 0,0011$. La plus grande valeur du paramètre α est en bon accord avec celle trouvée par M. De et SP Sen Gupta [153].

Cette évolution montre une restauration partielle à 315°C qui se termine presque à 400°C et les paramètres restent presque invariables après cette température (comportement d'un alliage complètement restauré). Contrairement aux alliages Cu-In, pour cet alliage les paramètres $\Delta 2\theta$ et α prennent à 315°C des valeurs proche du palier obtenu aux hautes températures. Ce comportement est dû à l'effet de la précipitation qui augmente le paramètre $\Delta 2\theta$ suite à la contribution non uniforme de la précipitation/ségrégation dans le décalage des pics de diffraction aux petits et aux grands angles de Bragg.

De même, ces paramètres varient de $(6,802 \pm 0,012)^\circ$ à $(7,010 \pm 0,012)^\circ$ et de $0,038 \pm 0,002$ à $-0,002 \pm 0,002$ pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi, de $(6,793 \pm 0,015)^\circ$ à $(6,992 \pm 0,015)^\circ$ et de $0,035 \pm 0,003$ à $-0,003 \pm 0,003$ pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi et de $(6,869 \pm 0,017)^\circ$ à $(6,988 \pm 0,016)^\circ$ et de $0,027 \pm 0,003$ à $0,004 \pm 0,003$ pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5%at. Bi. A 315°C , ces trois alliages montrent aussi une restauration apparente avancée qui peut être liée à l'effet de la précipitation.

La variation des intensités intégrales normalisées montre un grand changement entre 315°C et 400°C ; l'intensité du pic de diffraction (220) diminue fortement indiquant le développement de la recristallisation (Fig. V.56a-57a-58a-59a). On remarque bien que pour les quatre alliages étudiés l'intensité normalisée du pic de diffraction (111) ne change plus et ne donne ensuite aucune information sur le développement de la recristallisation. Ce même pic présente toujours la plus petite valeur du FWHM au moment où le pic (311) donne la plus grande. Suite à l'élimination des défauts durant les processus de restauration et de recristallisation au cours du chauffage, les valeurs du FWHM atteignent un palier après chauffage jusqu'à 400°C (recristallisation de la microstructure). Ceci nous indique que le reste des précipités après dissolution partielle, observées par microscopie optique (Fig. V.44e), n'a pas de contribution importante dans les valeurs du FWHM à cause de leur faible quantité.

L'évolution des microdistorsions et des tailles de cristallites permet de noter que le pic (200) présente toujours la plus grande valeur de la microdistorsion et le pic (111) présente toujours la plus grande valeur de tailles des cristallites, comme dans le cas des alliages Cu-In. Cependant, tous les pics de diffraction montrent la croissance des cristallites et la diminution des microdistorsions pendant le chauffage.

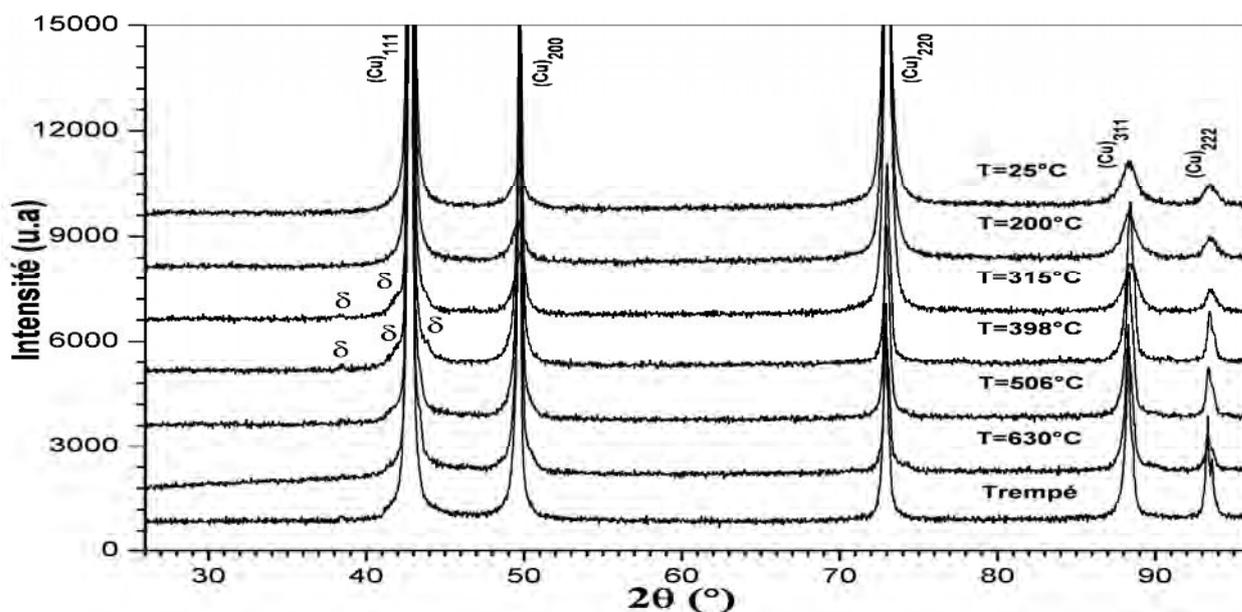


Fig. V.48. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

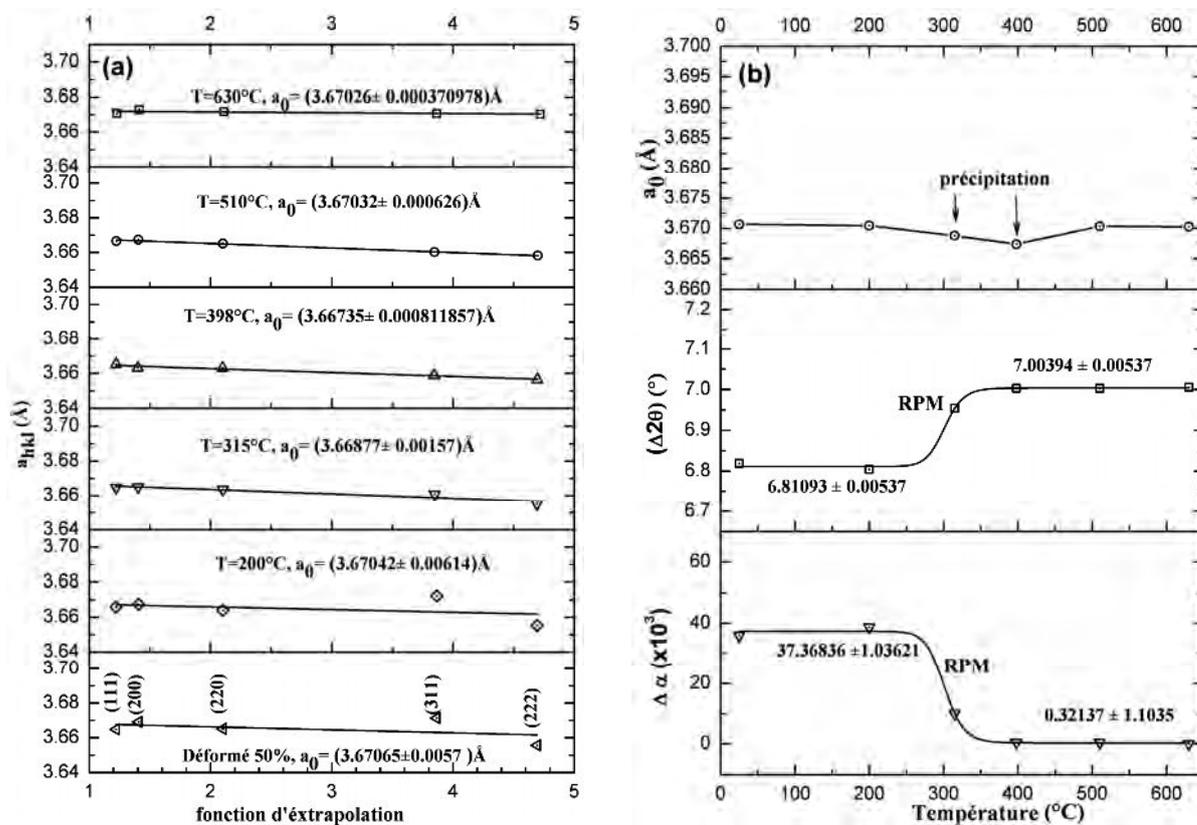


Fig. V.49. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-9% mass. Sb déformé 50%.

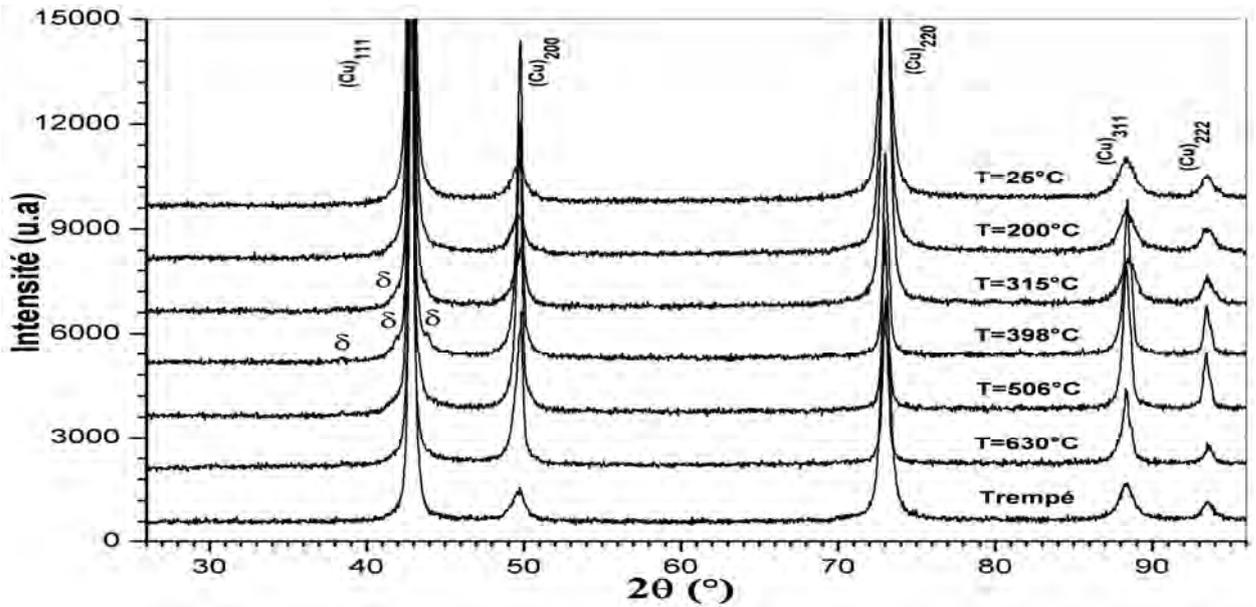


Fig. V.50. Spectres DRX des échantillons de l’alliage Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu’aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

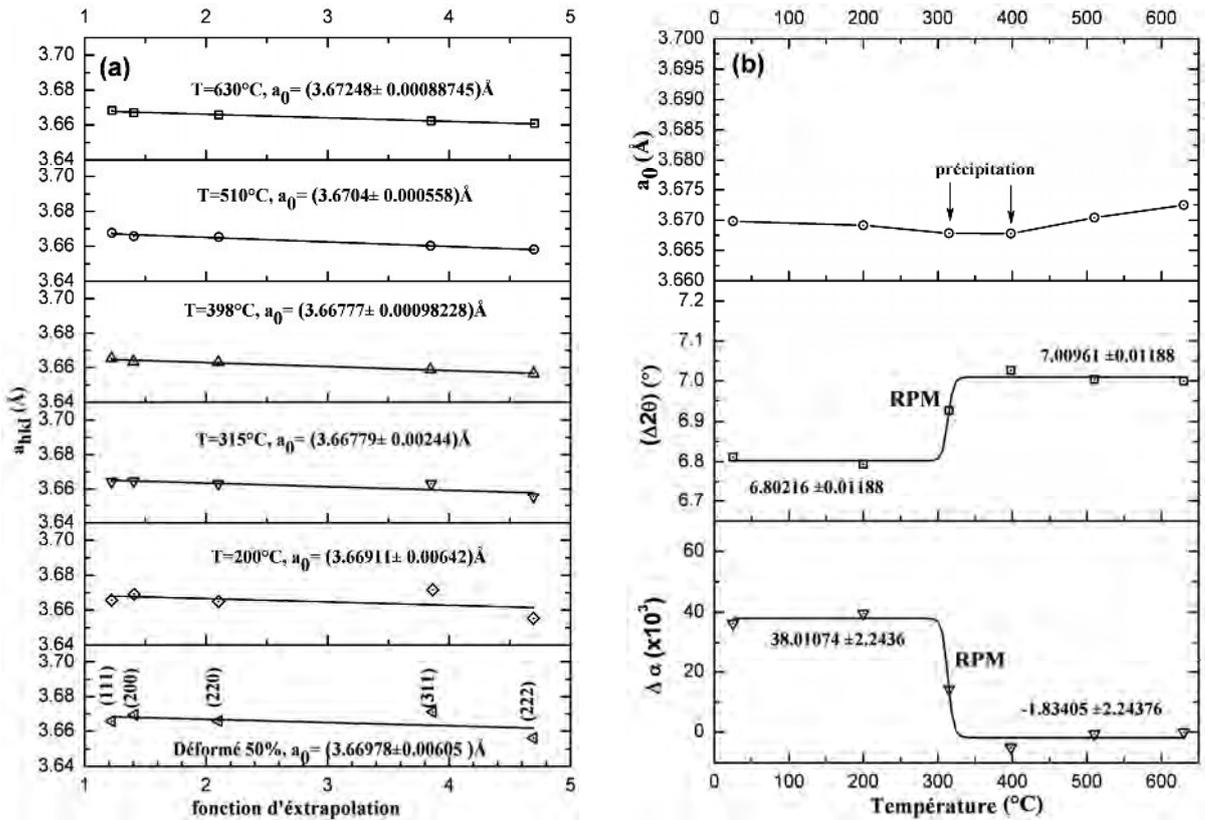


Fig. V.51. Courbes d’extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l’écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d’empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l’alliage Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi déformé 50%.

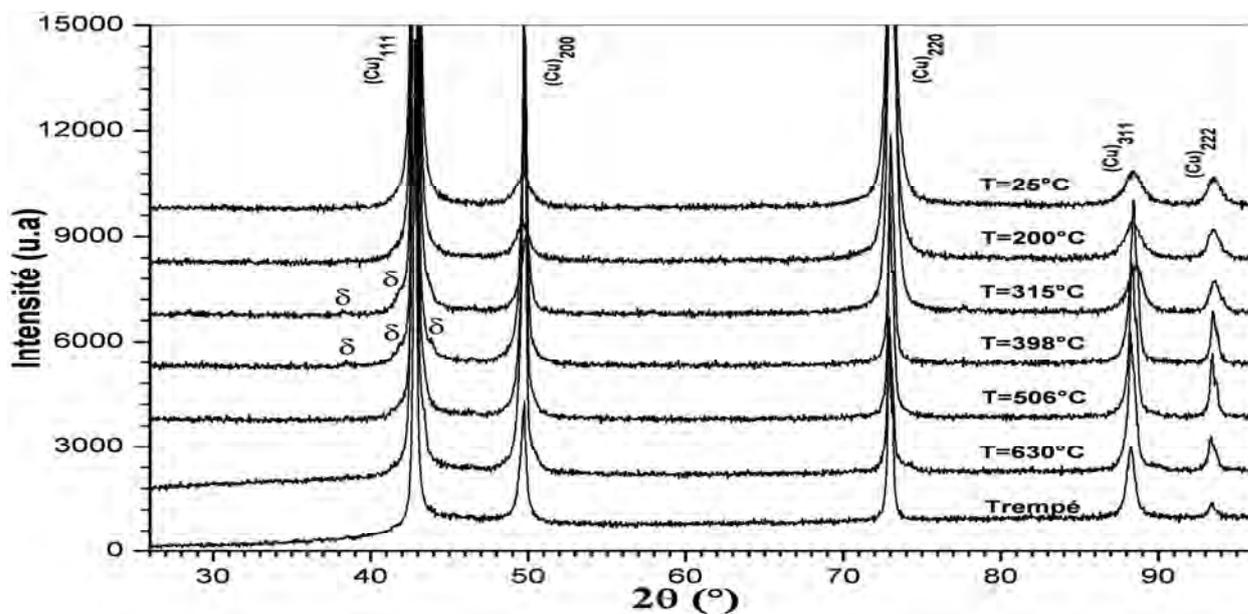


Fig. V.52. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

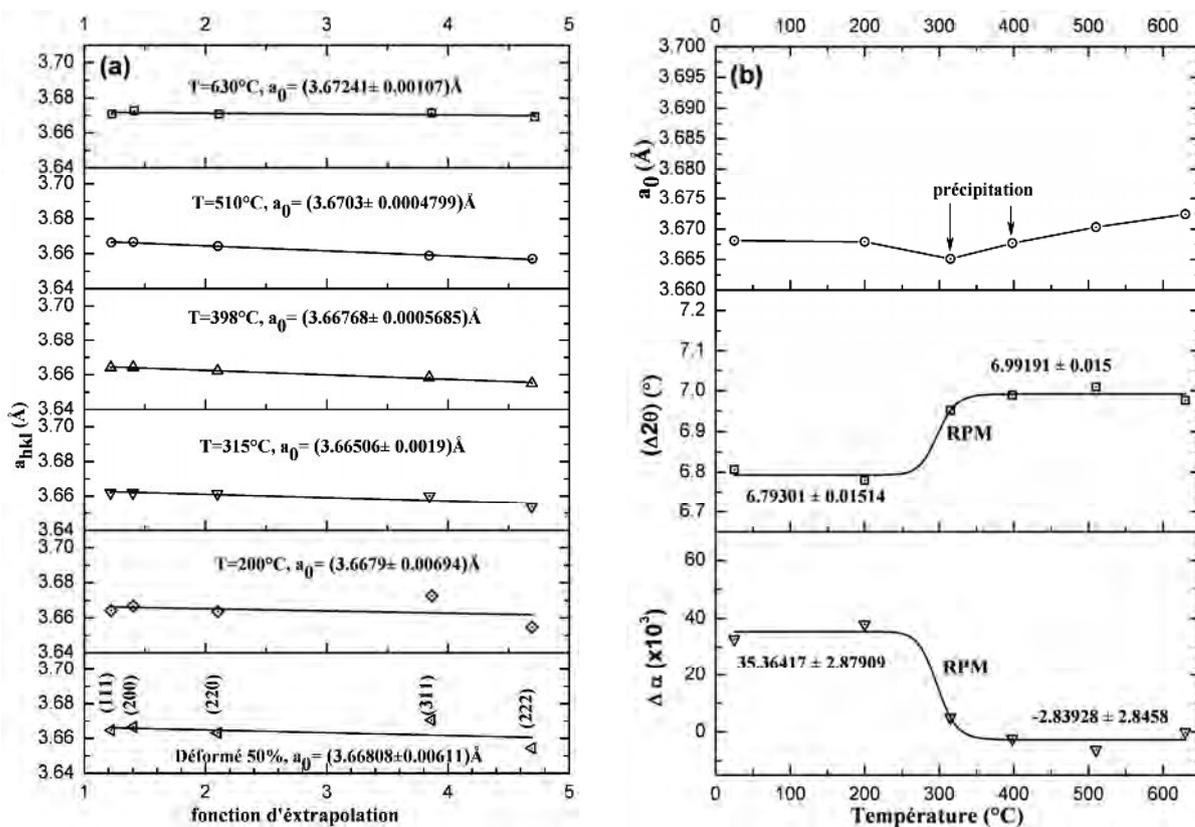


Fig. V.53. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi déformé 50%.

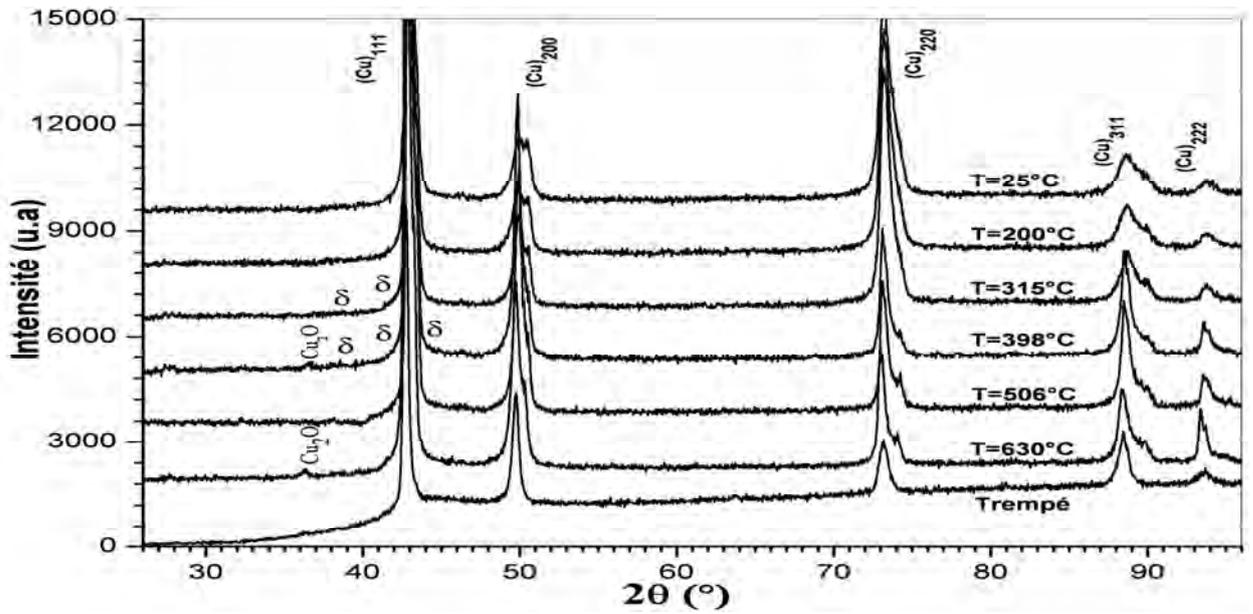


Fig. V.54. Spectres DRX des échantillons de l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi homogénéisés, trempés, déformés 50% et chauffés jusqu'aux différentes températures des anomalies dilatométriques.

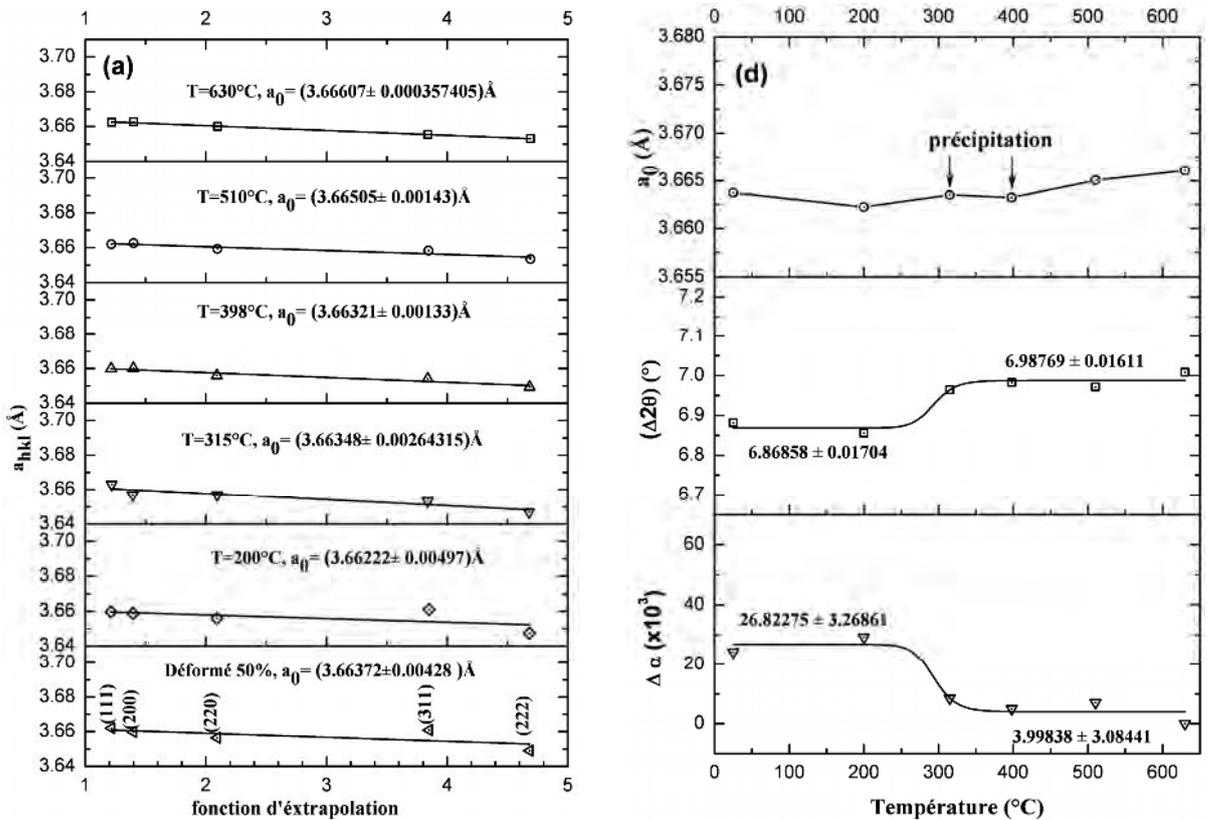


Fig. V.55. Courbes d'extrapolation du paramètre de réseau (a), et variation du paramètre de réseau, de l'écart $2\theta_{200} - 2\theta_{111}$ et de la réduction du paramètre de défauts d'empilement (b) en fonction de la température de chauffage pour l'alliage Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi déformé 50%.

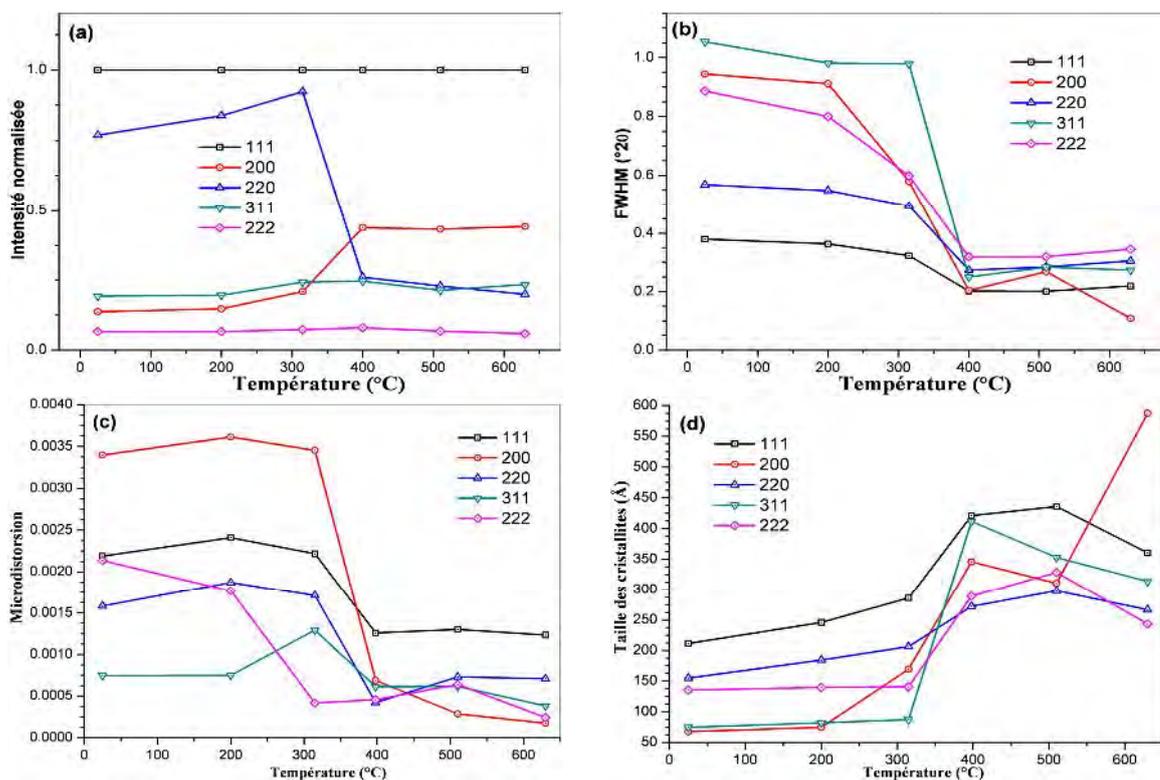


Fig. V.56. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-9% mass. Sb déformés 50%.

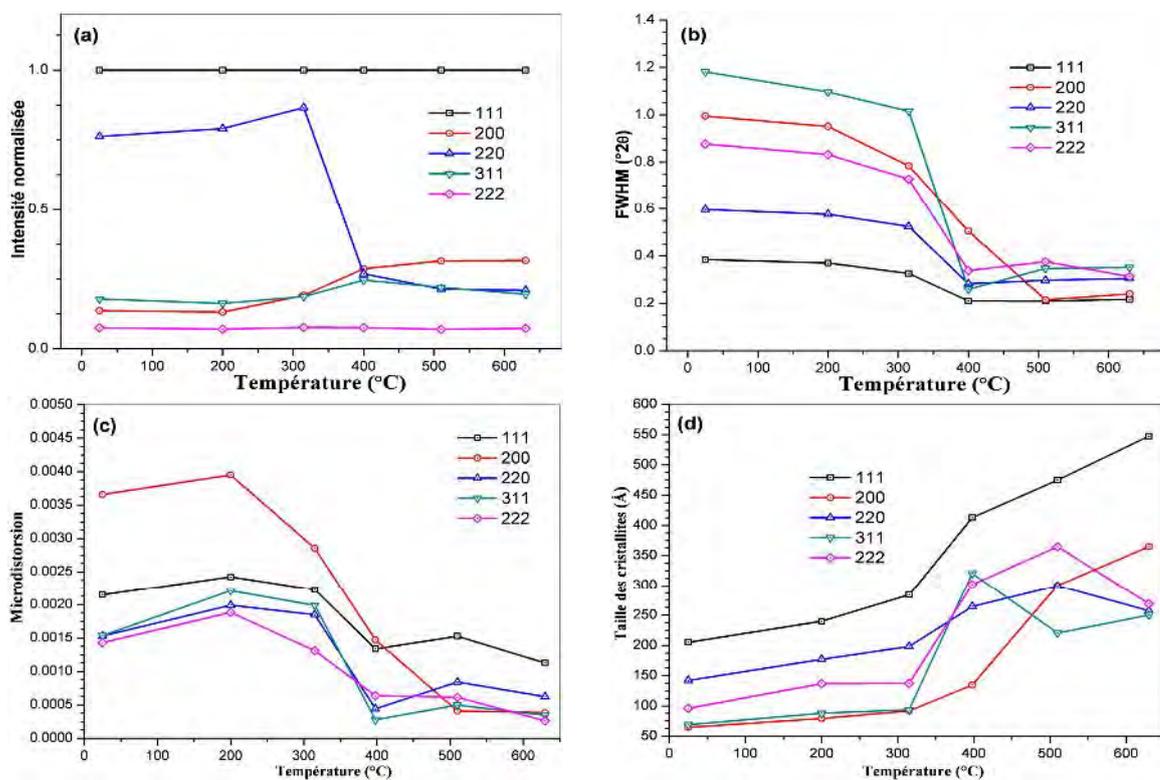


Fig. V.57. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi déformés 50%.

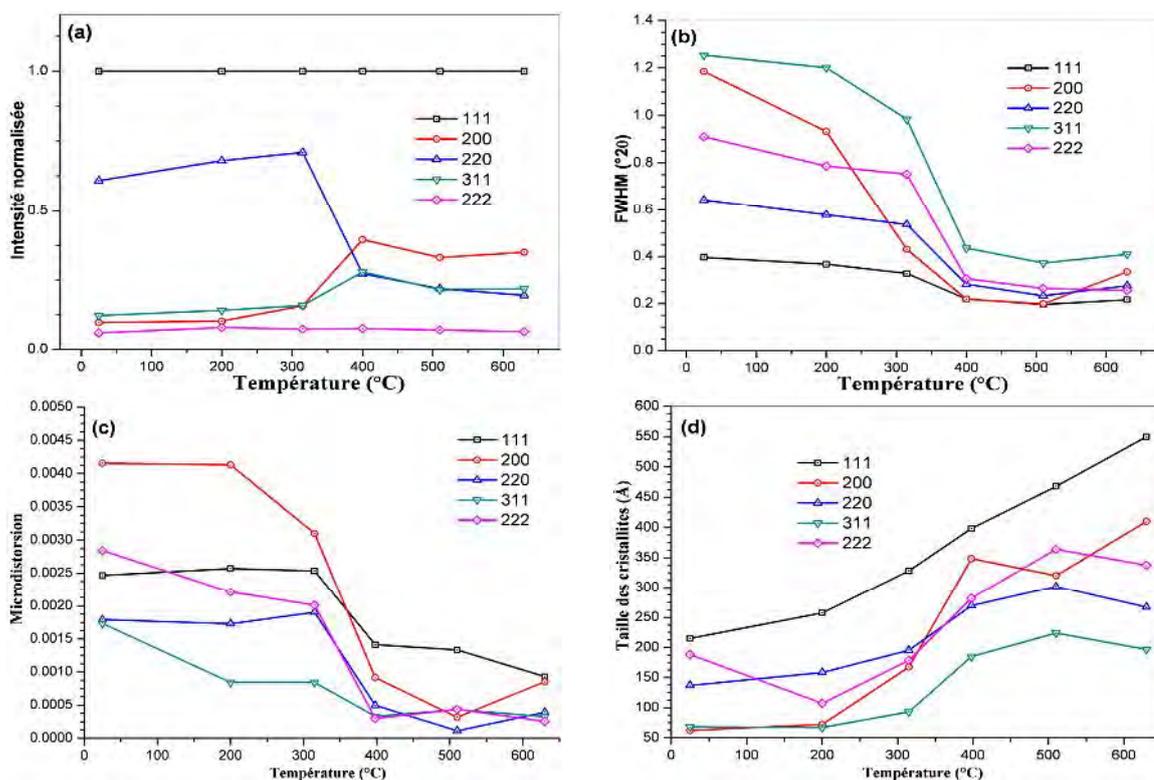


Fig. V.58. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi déformés 50%.

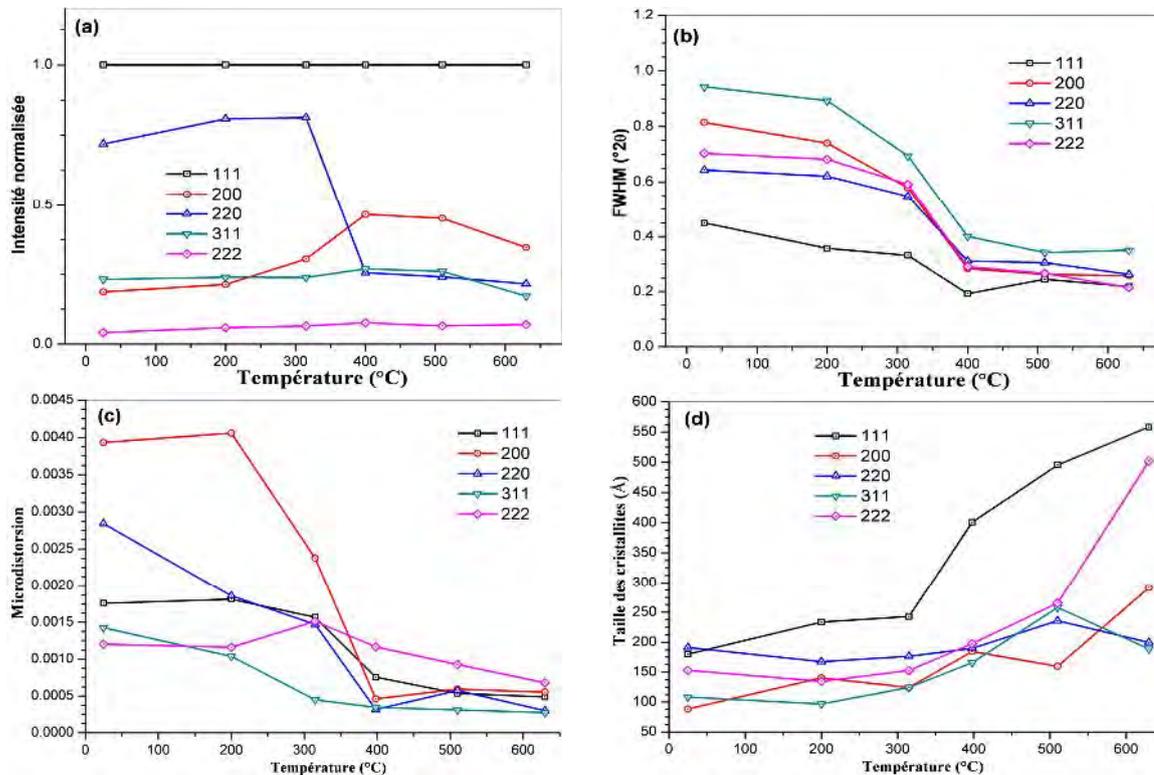


Fig. V.59. Variation de l'intensité intégrale normalisée (a), le FWHM (b), la microdistorsion (c) et la taille des cristallites (d) durant le chauffage d'échantillons Cu-9% mass. Sb+0,5%at. Bi.

La variation de la taille pondérée des cristallites (D) et la microdistorsion pondérée (ϵ), durant le chauffage des quatre alliages Cu-Sb (Fig. V.60) présente aussi une variation logistique entre basses et hautes températures comme dans le cas des alliages Cu-In et on observe presque la même évolution.

La taille pondérée des cristallites après déformation varie un peu d'un alliage à un autre. Elle prend les valeurs (125 ± 12) Å, (120 ± 10) Å, (118 ± 2) Å et $(139,43 \pm 0,12)$ Å pour les quatre alliages Cu-9%mass. Sb, Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi, Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi respectivement.

Après déformation, les valeurs des microdistorsions sont de l'ordre de 0,17% pour les quatre alliages. Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour le cas des alliages Cu-In. Comme il est connu que la densité de dislocations est proportionnelle aux microdistorsions [154], ceci indique que la densité de dislocations introduites par la même déformation dans les alliages Cu-In est importante par rapport au cas des alliages Cu-Sb. Durant le chauffage on observe le début de la diminution des microdistorsions et la croissance des cristallites dès qu'on atteint la température 315°C. Cette évolution devient de plus en plus moins rapide avec l'augmentation du taux de bismuth (Fig. V.60).

Les résultats obtenus montrent le développement de la recristallisation, de la précipitation et de la dissolution. Ces processus sont certainement suivis par la croissance des grains. Durant le chauffage au dessus de 510°C, on ne note pas de changement des intensités normalisées. Ceci confirme que la texture n'a pas subi un changement durant la croissance des grains, on a seulement une élimination des interfaces des macles et des joints de grains après la dissolution complète. Aux hautes températures les tailles des cristallites et les microdistorsions seront presque du même ordre pour les quatre alliages.

V.4.5. Observation par MEB:

Pour bien compléter l'explication des résultats d'analyse de profil des raies DRX, des analyses et des observations au MEB ont été effectués. Le chauffage d'un échantillon déformé 50% jusqu'à la température 315°C, montre la présence de peu de grains recristallisés (1) entourés par les grains déformés (2) (Fig. V.61a). Il est important de noter que la précipitation cellulaire est remplacée par la formation des précipités dispersés dans les grains recristallisés (Fig. V.61b), aux joints de grains originaux de la matrice déformée (3) (Fig. V.61c) ou dans des régions qui semblent être restaurées (Fig. V.61d).

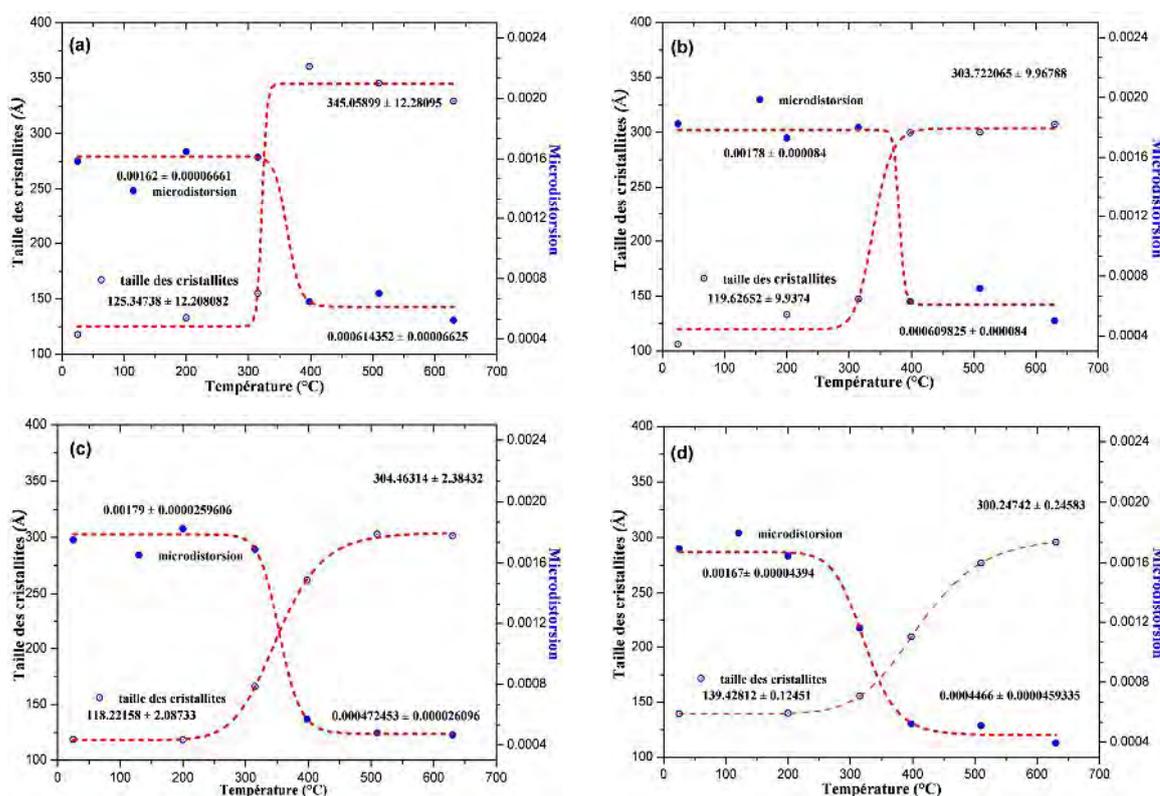


Fig. V.60. Variation de la taille des cristallites et la microdistorsion pondérées au cours du chauffage ($2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) pour les alliages Cu-9%mass. Sb (a), Cu-9%mass. Sb+30 ppm Bi (b), Cu-9%mass. Sb+120 ppm Bi (c) et Cu-9%mass. Sb+0,5%at. Bi (d).

L'observation au MEB, après l'élévation de la température jusqu'à 398°C , montre une microstructure entièrement recristallisée et de taille de grains non homogène (Fig. V.62a) ; ces grains contiennent peu de précipités dispersés aux joints de grains et de macles (Fig. V.62b-d).

L'analyse EDX des précipités et de l'intérieur de grains, 001 et 002 respectivement (Fig. V.62e) confirme que l'intérieur du grain a une composition très proche de celle de l'alliage étudié et les précipités sont riches en Sb.

L'observation par MET d'une région d'un échantillon déformé 50% et chauffé jusqu'à 398°C montre un joint de grains épais (53 nm) (Fig. V.63a). La diffraction électronique montre des taches d'une matrice CFC obtenue à partir du grain sélectionné (Fig. V.63b).

En plus, les valeurs expérimentales de la concentration du soluté obtenues par Smirnov [155, 156], en utilisant des méthodes d'analyse de surfaces (AES et XPS), montre que la concentration de l'antimoine aux joints de grains des alliages Cu-Sb, est 3 à 10 fois plus grande que la concentration à l'intérieur des grains. Cette ségrégation donne au joint de grains un volume spécifique supérieur et son élimination durant la croissance des grains doit donner une

contraction. Donc la deuxième moitié de la contraction observée sur les courbes dilatométriques entre 398°C et 506°C peut être liée à l'élimination des interfaces durant la croissance des grains.

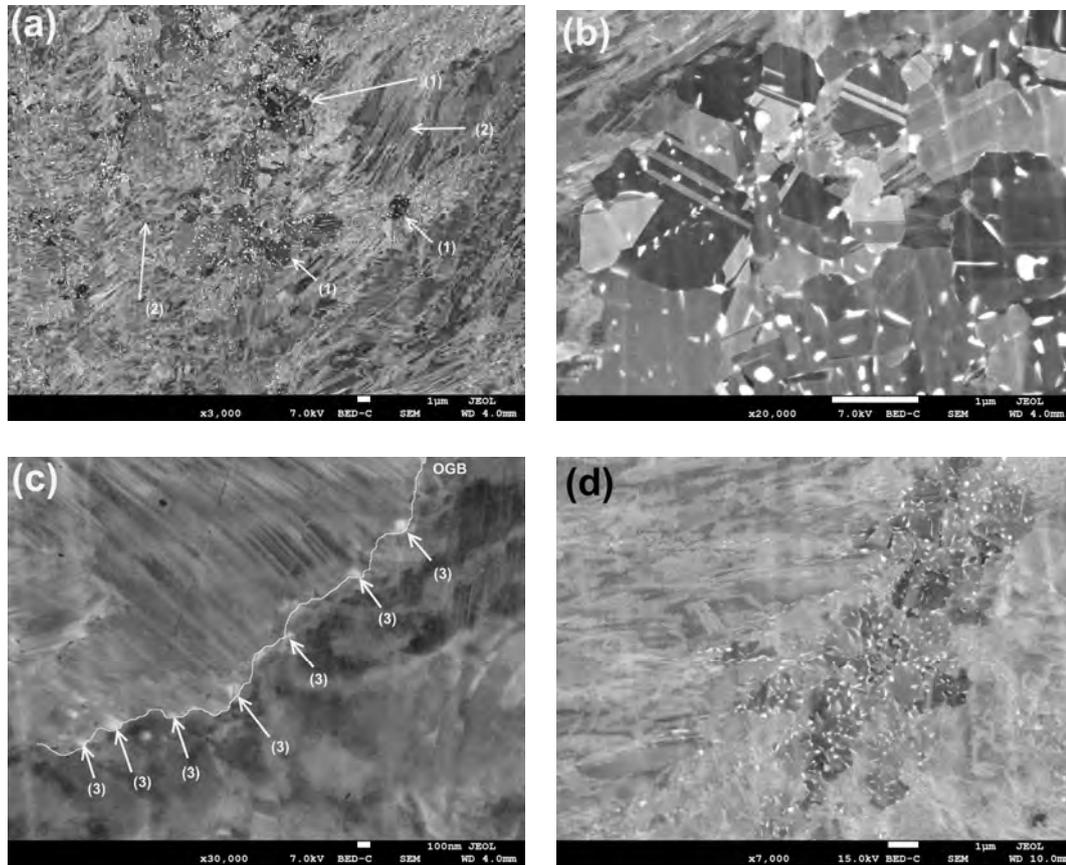


Fig. V.61. Microstructure au MEB d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé, trempé, déformé 50% et chauffé jusqu'à 315°C.

V.4.6. Etude par DSC :

Le même cycle thermique que celui de l'analyse dilatométrique a été appliqué aux analyses effectuées lors de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec différentes vitesses pour suivre la cinétique des alliages Cu-Sb, dopés ou non au bismuth, et déformés pour différents taux de déformation.

Contrairement aux alliages Cu-In où on a observé des effets endothermiques pour les courbes DSC des échantillons déformés 50%, les courbes DSC des échantillons des alliages Cu-Sb homogénéisés, trempés et trempés et déformés 10%, 20%, 30% et 50% ne montrent pas d'effets notables même pour une vitesse un peu grande (15°C/mn) (Figs. V.64-65).

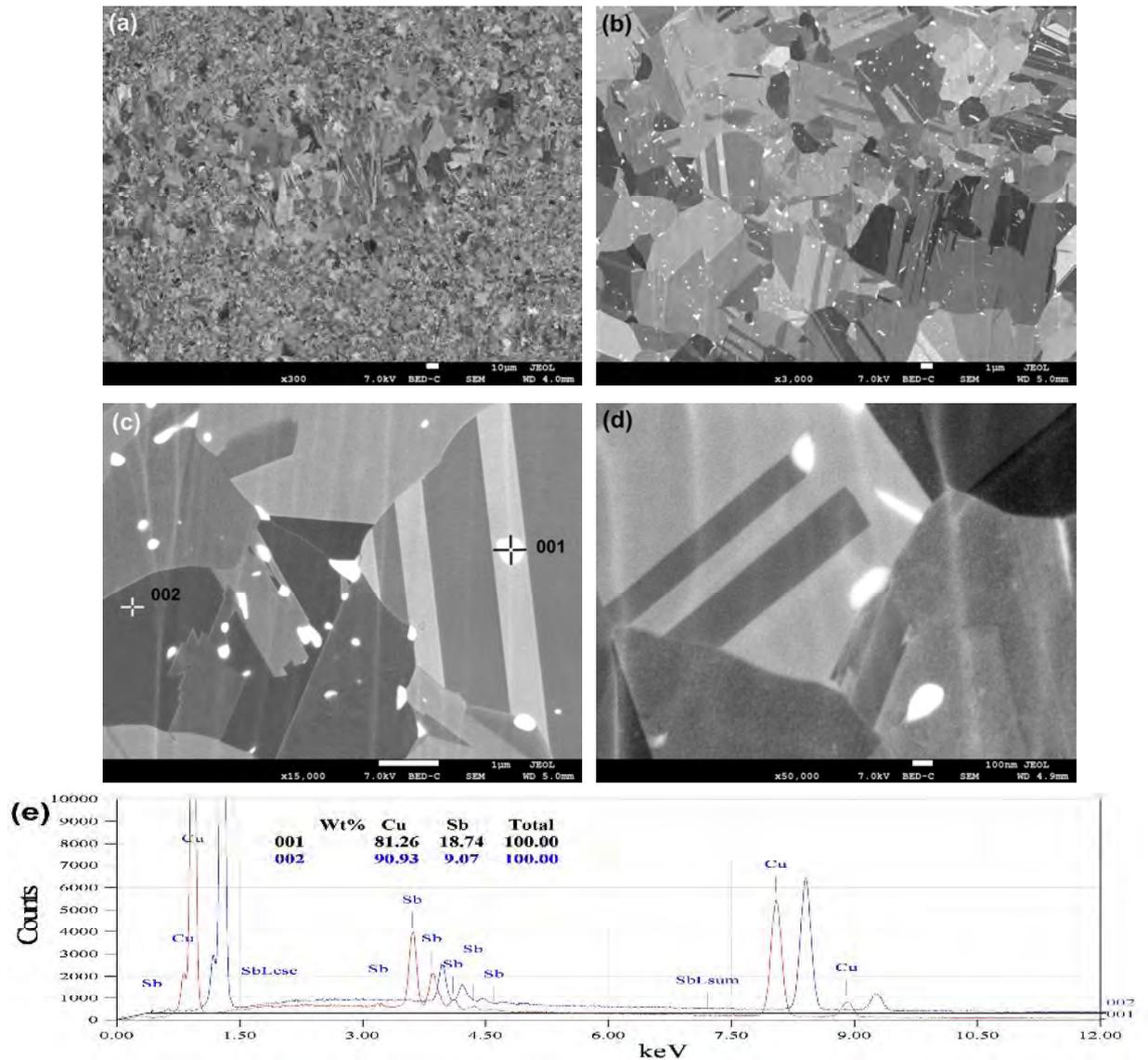


Fig. V.62. Microstructure au MEB d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé, trempé, déformé 50% et chauffé jusqu'à la température 398°C (a-d) et l'analyse EDX des deux régions 001 et 002 (e).

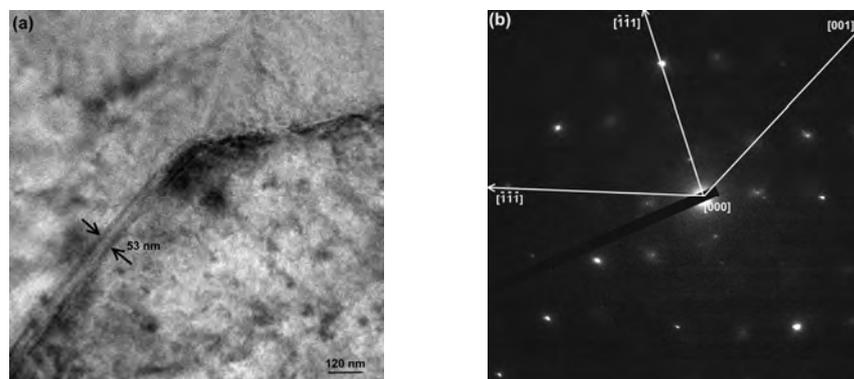


Fig. V.63. Micrographie au MET d'un échantillon de l'alliage Cu-9% mass. Sb homogénéisé, trempé, déformé 50% et chauffé jusqu'à la température 398°C (a) et cliché de diffraction électronique correspondant (b).

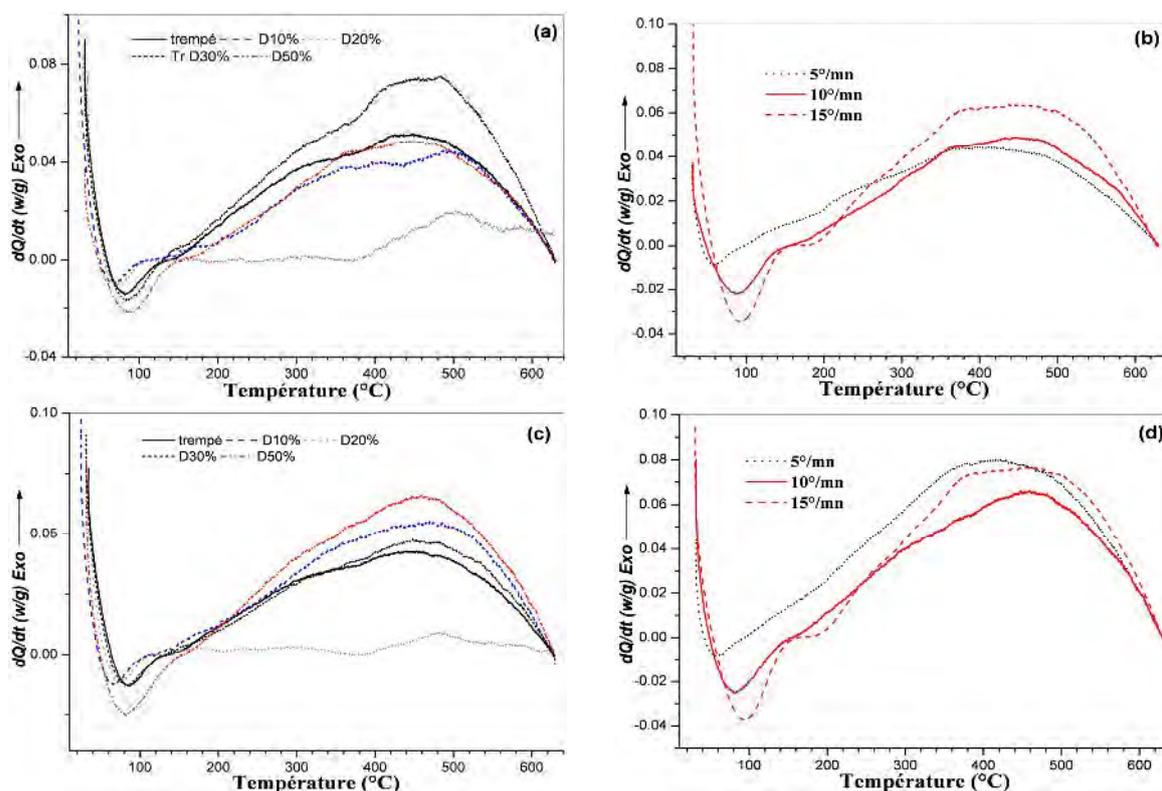


Fig. V.64. Courbes DSC pour différents taux de déformation plastique avec une vitesse de $10^{\circ}/\text{mn}$ et pour un taux de déformation de 50% avec différentes vitesses, des échantillons des alliages Cu-9% mass. Sb (a)-(b) et Cu-9% mass. Sb+30 ppm Bi (c)-(d), respectivement.

L'absence des effets calorimétriques est certainement due d'un part à la faible énergie de fautes d'empilement et d'autre part à la cinétique très faible de la précipitation dans ces alliages. Néanmoins, on note la présence de petits pics endothermiques liés à la chaleur latente de la fusion des particules de bismuth dispersées dans la matrice des alliages dopés.

Dans ce chapitre la synthèse des résultats obtenus confirme l'importante influence de la déformation plastique sur le comportement dilatométrique les alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb. Notre investigation est axée sur la contribution de l'analyse du profil des raies DRX dans l'explication de leur comportement dilatométrique. Pour le cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag, durant le processus de dissolution au dessus de la température 426°C , la variation du paramètre du réseau montre la permutation du soluté entre les deux solutions solides à base de cuivre et d'argent. L'analyse du profil montre que la relaxation des microdistorsions est achevée simultanément avec la recristallisation primaire en compétition avec la précipitation. L'étude de la cinétique confirme que l'effet de la déformation sur le processus de précipitation est seulement une diminution du temps d'incubation. Durant son développement aux hautes températures la croissance des grains donne un effet contractif diminuant l'effet d'expansion lié au processus de

dissolution. Cette croissance présente un effet exothermique important sur les courbes DSC indiquant l'énergie importante emmagasiné dans l'échantillon par déformation.

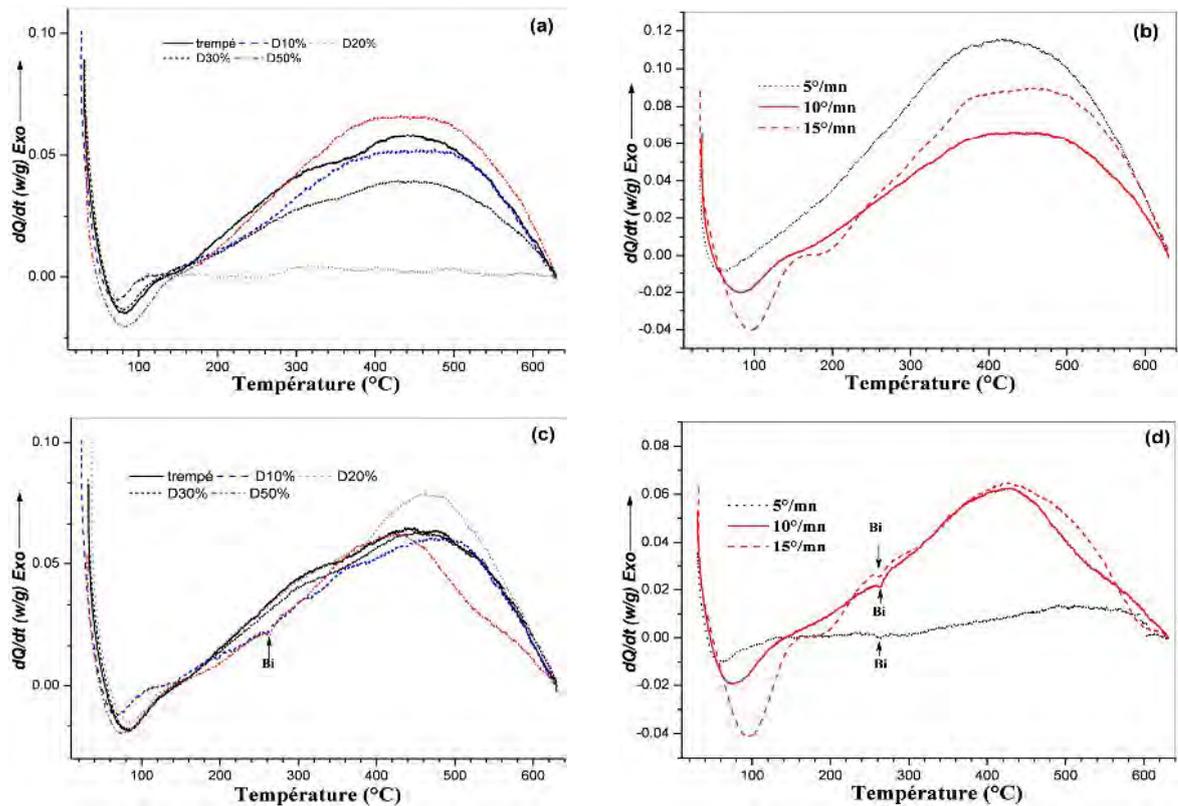


Fig. V.65. Courbes DSC pour différents taux de déformation plastique avec une vitesse de 10°/mn et pour un taux de déformation de 50% avec différentes vitesses, des échantillons des alliages Cu-9% mass. Sb+120 ppm Bi (a)-(b) et Cu-9% mass. Sb+0,5% at. Bi (c)-(d), respectivement.

Pour les alliages Cu-In, le développement simultané de la précipitation cellulaire et la recristallisation primaire donne une importante contraction sur les courbes dilatométriques. La haute sursaturation donne une force chimique dominante pour la précipitation, induisant une réduction lente des microdistorsions et une faible croissance des cristallites. La contribution des microdistorsions après la recristallisation primaire dans le FWHM a été confirmée par l'observation des dislocations par MET après chauffage jusqu'à 450°C. En plus, l'expansion observée après cette dernière contraction est liée à la prédominance de l'effet du paramètre du réseau cristallin suite à la dissolution (après la recristallisation primaire)

Pour les alliages Cu-Sb, la précipitation des particules de la phase δ , la recristallisation et la dissolution donnent une importante contraction dilatométrique dédoublée; la dissolution des précipités se produit simultanément avec la recristallisation et conduit au dédoublement de la contraction. Une complète réduction des microdistorsions et une croissance des cristallites est

observée à la fin de la première moitié de la contraction où le FWHM atteint ses basses valeurs. Après la dissolution, la croissance des grains donne un effet contractif important de même amplitude que celui de la précipitation-recristallisation observée antérieurement.

Pour les alliages Cu-In et Cu-Sb, l'analyse des écarts des pics de diffraction permet d'établir l'évolution du paramètre de fautes d'empilement durant le chauffage ; le début du changement dans la courbe de chauffage est associé à la restauration de la microstructure.

L'évolution de l'intensité du pic de diffraction (220) reflète bien la progression de la recristallisation pendant le chauffage pour les trois alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb. Cependant, l'évolution de l'intensité du pic de diffraction (111) indique la progression de la recristallisation dans le cas des alliages Cu-Ag et Cu-In seulement. Ceci peut être lié à la plasticité de ces alliages.

L'analyse calorimétrique nous permet d'avoir une classification de l'énergie emmagasinée suite à la déformation dans chaque alliage. Elle est plus importante dans l'alliage Cu-7% mass. Ag du fait que l'énergie des fautes empilement dans cet alliage est supérieure à celle des alliages Cu-In et Cu-Sb qui est très faible du fait de la concentration électronique un peu élevée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est l'étude des alliages binaires Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb soumis à différents traitements thermiques et thermomécaniques, en utilisant principalement des analyses anisothermes à différentes vitesses pour caractériser la cinétique des différentes réactions dans chaque alliage. Pour cela plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées : la dilatométrie, la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et les mesures de microdureté. Cette étude a été complétée par l'effet de l'addition de 30 ppm, de 120 ppm et de 0,5%at de bismuth qui est bien connu par sa solubilité très limitée dans le cuivre.

Les résultats obtenus permettent d'établir l'effet des réactions de précipitation discontinue, de restauration et de recristallisation, après déformation plastique, sur le comportement dilatométrique de chaque alliage. L'observation par MET des particules de bismuth dispersées au sein du produit de la précipitation lamellaire dans l'alliage Cu-Sb dopé de 0,5%at. Bi et la confirmation de l'existence du bismuth dans et autour des précipités de la phase δ pour le cas de l'alliage Cu-In dopé de 0,5%at. Bi montre que cette addition n'a pas beaucoup d'influence sur la morphologie du produit de précipitation. L'analyse calorimétrique nous permet de classifier la cinétique de précipitation dans chaque alliage.

La cinétique de précipitation est plus rapide dans l'alliage Cu-7% mass. Ag permettant ainsi de suivre la cinétique de dissolution même dans des échantillons à l'état de trempe ; l'effet de la précipitation et de la dissolution est bien illustré sur les courbes dilatométriques et calorimétriques. Après vieillissement, l'effet de la précipitation disparaît et les effets de la dissolution apparaissent toujours clairement et permettent ainsi d'établir la cinétique de cette réaction. L'énergie d'activation augmente considérablement durant le processus de dissolution de la phase α (Ag), qui est stable aux hautes températures, suite à la diminution de la composante chimique de la force motrice, lié à la sursaturation, et la diminution de la taille des particules de cette phase qui mène à la réduction des énergies interfaciales.

Contrairement à l'alliage Cu-7% mass. Ag, dans les alliages Cu-In et Cu-Sb, où la cinétique de précipitation est très faible, on n'observe pas d'effets importants durant le chauffage après trempe, ce qui ne permet de caractériser la cinétique de dissolution que dans des échantillons suffisamment vieillis.

Pour les alliages Cu-In où la phase précipitée δ est stable jusqu'à 630°C, les courbes DSC obtenues pour les différentes vitesses montrent des effets endothermiques liés à la dissolution avec des pics autour de la limite de solubilité (517°C) ; l'analyse de la cinétique de dissolution de la phase δ montre que l'énergie d'activation augmente et est même doublée aux derniers stades

de la dissolution, indiquant ainsi la mise en solution progressive. L'addition de 0,5%at. Bi conduit à une faible diminution de cette énergie et l'accélération du processus de dissolution.

Pour les alliages Cu-Sb, où la phase précipité δ est stable jusqu'à 463°C, les courbes DSC obtenues pour les différentes vitesses montrent des effets endothermiques liés à la dissolution de cette phase avec des pics aux températures supérieures à la limite de solubilité (412°C) et un peu inférieures à la température de limite de stabilité de cette phase. La composante chimique de la force motrice sera toujours importante et on obtient une énergie d'activation presque constante durant le processus de dissolution dans ces alliages (Cu-Sb). L'addition de 0,5%at. Bi conduit à l'apparition de ses particules dispersées dans la matrice, sans aucun effet sur le processus de dissolution.

Dans le cas des échantillons trempés et déformés, la synthèse des résultats obtenus confirme l'effet important de la déformation plastique sur le comportement dilatométrique des alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb. Notre investigation est axée sur la contribution de l'analyse du profil des raies de diffraction des rayons X dans l'explication du comportement dilatométrique des alliages Cu-7% mass. Ag, Cu-15% mass. In et Cu-9% mass. Sb dopés ou non au bismuth, en établissant l'évolution des paramètres microstructuraux liés à la restauration de la microstructure durant le chauffage.

L'analyse des écarts des pics de diffraction permet d'établir l'évolution du paramètre de fautes d'empilement durant le chauffage ; le début du changement dans la courbe de chauffage est associé au début de la restauration de la microstructure. L'évolution de l'intensité du pic de diffraction (220) reflète bien la progression de la recristallisation pendant le chauffage pour les trois alliages des systèmes Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb. Cependant, l'évolution de l'intensité du pic (111) indique la progression de la recristallisation dans le cas des deux alliages Cu-Ag et Cu-In seulement. Ceci peut être lié à la plasticité de ces deux alliages par rapport aux alliages Cu-Sb.

Pour le cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag, une accélération de la réaction de précipitation de la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ mène au déplacement de la contraction dilatométrique correspondante vers des températures inférieures. Cette contraction est suivie par une expansion moins importante que dans le cas des échantillons trempés. Durant le processus de dissolution au-dessus de la température 426°C, la variation du paramètre du réseau montre la permutation du soluté entre les deux solutions solides à base de cuivre et d'argent. Les résultats obtenus montrent bien l'effet dilatométrique important lié à la croissance des grains qui accompagne le processus de dissolution et mène à la diminution de l'expansion correspondante par rapport à l'état de trempe. L'effet exothermique important lié à cette croissance reflète l'énergie interfaciale importante emmagasinée au sein de l'échantillon après la recristallization primaire.

L'analyse de profil montre que la relaxation des microdistorsions est achevée simultanément avec la recristallisation primaire en compétition avec la précipitation. L'étude de la cinétique confirme que l'effet de la déformation plastique sur le processus de précipitation est seulement une diminution du temps d'incubation.

Pour les alliages Cu-In, le développement simultané de la précipitation cellulaire de la phase δ , qui n'a pas été éliminée par la déformation plastique, et la recristallisation primaire donne une importante contraction sur les courbes dilatométriques. La forte sursaturation donne une force chimique dominante pour la précipitation, induisant une réduction lente des microdistorsions et une faible croissance des cristallites. La contribution des microdistorsions après la recristallisation primaire dans le FWHM a été confirmée par l'observation par MET des réseaux de dislocations dans la matrice d'équilibre, après chauffage jusqu'à 450°C où les microdistorsions n'atteignent pas encore le palier des valeurs finaux. En plus, l'expansion observée après cette dernière contraction est liée à la prédominance de l'effet du paramètre du réseau cristallin, suite à la dissolution durant la croissance (après la recristallisation primaire).

Pour les alliages Cu-Sb, on a constaté la disparition de la précipitation lamellaire suite à la déformation plastique. La précipitation des particules de la phase δ et leur dissolution se produisent durant le stade de recristallisation; la dissolution des précipités conduit au dédoublement de la contraction observée. Pratiquement une complète réduction des microdistorsions et une croissance des cristallites sont observées à la fin de la première moitié de la contraction ($\sim 400^\circ\text{C}$) où le FWHM atteint ses faibles valeurs et le paramètre de fautes d'empilement devient constant, indiquant ainsi la restauration complète de la microstructure.

La deuxième moitié de la contraction est due à la croissance des grains qui a un effet contractif important possédant une amplitude similaire à celle de la recristallisation-précipitation observée au dessous de $\sim 400^\circ\text{C}$. Cette amplitude revient à l'effet de la ségrégation de l'antimoine aux joints de grains.

L'analyse calorimétrique nous a permis d'avoir une classification de l'énergie emmagasinée suite à la déformation dans chaque alliage. Elle est plus importante dans l'alliage Cu-7% mass. Ag du fait que l'énergie des fautes empilement dans cet alliage est supérieure à celle des alliages des systèmes Cu-In et Cu-Sb qui est très faible du fait de l'augmentation de la concentration des électrons de valence.

Références

Références

- [1] H. Choutri, Thèse de magister à l'université de Constantine (1989).
- [2] Z. Boumerzoug, Thèse de magister à l'université de Constantine (1992).
- [3] N. Saheb, Thèse de magister à l'université de Constantine (1994).
- [4] Z. Boumerzoug, Thèse de doctorat d'état à l'université de Constantine (1998).
- [5] A. Rous et B. Milet, Précis de métallurgie appliquée, Paris (1982).
- [6] I. Lakhtine, Métallographie et traitements thermiques des métaux, Editions Mir, Moscou (1978).
- [7] J. Burke, La cinétique de changement des phases dans les métaux, Masson (1968).
- [8] J. D. Verhoeven, Fundamentals of physical metallurgy, John Wiley & Sons (1975).
- [9] D. Duly, J. P. Simon and Y. Brechet, Acta. Metall. Mater, 43(1995)101.
- [10] N. I. Afanas'yev, Fiz. Metal. Metalloved, 63, 2(1987)251.
- [11] T. J. Chang, W. Gust, Anais Do 7^o Cbecimat, Ufsc, Florianopolis, Sc, P. 7 Dezembro (1986).
- [12] I. G. Solorzano, G. R. Purdy, G. C. Weathery, Acta. Met. , 32, 10(1984)1709.
- [13] A. Pawlowski, P. Zieba, Mater. Sci And Eng, A108(1989)9.
- [14] M. B. Ilkin, O. A. Shmatko, I. G. Primak, Metallofizika, 9(1987)25.
- [15] R. W. Cahn and P. Haasen, Physical metallurgy, 2(1996)1364
- [16] R. A. Fournelle, J. B. Clark, Met. Trans, A3(1972)2757.
- [17] I. Mana, J. N. Jha and S. K. Pabi, Scripta. Metall. Mater, 29(1993)817.
- [18] N. Agreew, G. Sachs, Z. Phys, 66(1930)293.
- [19] N. Agreew, M. Hansen, G. Sachs, Z. Phys, 66(1930)350.
- [20] K. T. Kashyap, Bull. Mater. Sci, 32(2009)413.
- [21] W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, presse polytechnique et Universitaire Romandes (1995).
- [22] E. Hornbogen, Met. Trans, 3(1972)2717.
- [23] C. Zener, Trans. Aime, 167(1946)550.
- [24] M. Hillert, Jernkont. Ann, 141(1957)757.
- [25] M. P. Puls, J. S. Kirkaldy, Met. Trans, 3(1972)2777.
- [26] J. W. Cahn, Acta. Met, 7(1959)18.
- [27] H. Bohm, Z. Metallkd, 52, 8(1961)518.
- [28] W. Gust, B. Predel, U. Roll, Z. Metalluknd, 68(1977)117.
- [29] W. Gust, Phase Transformation, Series3, N. 11, 1, The Institute Of Metallurgists(Eds), The Chamelon Press (1979)1127.
- [30] I. Mana, S. K. Pabi, W. Gust, Acta Metall. Mater, 39 (1991)1489.
- [31] D. Hamana, Z. Boumerzoug, A. Metallkd, 85(1994)476.
- [32] G. Benard, A. Michel, J. Talbop, Métallurgie Générale, Masson, (1969)258.
- [33] K. N. Tu, D. Turnbull, Acta Metall, 15(1967)369.
- [34] K. N. Tu, D. Turnbull, Acta Metall, 15(1967)1317.
- [35] D. Duly, M. C. Cheunet And Y. Brchet, Acta. Metall. Mater, 42, 11(1994)3843.
- [36] D. Duly, Y. Brechet, Acta. Metall. Mater, 42, 9(1994)3035.
- [37] A. Böel and W. Gust, Z. Metallkund, 79(1988)296.
- [38] H. Bohm, Z. Metallk, 52(1961)564.
- [39] D. Turnbull, Acta. Metall, 3(1955)55.
- [40] D. Turnbull, H. N. Treafis, Trans. Aime, 33(1958)212.
- [41] H. I. Aaronson, Y. C. Liu, Scripta Metall, 2(1968)1.
- [42] I. Kavrr, W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, Ziegler Press, Stuttgart (1989).

- [43] J. S. Kirkaldy, Decomposition of Austenite By Diffusional Process, New York, 39 (1962).
- [44] J. M. Shapiro, J. S. Kirkaldy, Acta Metal, 16(1968)1239.
- [45] P. G. Shewnon, Transformation In Metals, New York (1969).
- [46] H. Bohm, Z. Metallkd, 52, 8(1961)518.
- [47] D. B. Williams, E. P. Butler, Int. Met. Rev, 26(1981)153.
- [48] W. Gust and R. A. Fournelle, Anais Do 7^o Cbecimat, Ufsc, Florianopolis, Sc, P. 273 Dezembro (1986).
- [49] R. H. Fillnow and D. J. Mack, Trans. Aime, 188(1950)1229.
- [50] H. Borchers, W. Scharfenberger And R. Zur Steege, 22(1968)405.
- [51] H. Tsubakino, J. Mater. Sci. Letters, 1(1982)306.
- [52] D. Hamana and Z. Boumerzoug, Z. Metallkd, 7, 85(1994)479.
- [53] R. A. Fournelle, Acta. Met, 27(1979)1147.
- [54] C. P. Ju, R. A. Fournelle, Acta. Met, 33(1985)71.
- [55] R. A. Fournelle, Acta. Met, 25(1979)1135.
- [56] V. Suresh, S. P. Gupta, Z. Metallk, 77(1986)529.
- [57] C. F. Yang, G. Sarkar, R. A. Fournelle, ibid, 36(1988)1511.
- [58] S. P. Gupta, Z. Metallkund, Bd 77, H7(1986)472.
- [59] K. Russew and W. Gust, Z. Metallkund, 70(1979)522.
- [60] S. P. Gupta, Z. Metallkund, Bd78, H9(1986)663.
- [61] S. P. Gupta, Acta. Metal. Mater, 38, 10(1990)1871.
- [62] T. H. Chang, R. A. Fournelle, W. GUST and B. PREDEL, Acta. Metall, 36, 3(1988)775.
- [63] J. M. Schapiro, J. S. Kirkaldy, Acta. Met. 579(1968)16.
- [64] R. O. Williams, Trans. AIME, 215(1959)1026.
- [65] P. S. Kotval, H. Hatwell, Trans. AIME, 245(1969)1821.
- [66] W. Bonfield, B. C. Edwards, J. Mater. Sci, 9(1974)409.
- [67] A. R. Entwiste, J. K. Wynn, J. Inst. Met, 89(1960)24.
- [68] J. A. Cornie, A. Datta, W. A. Soffa, Met. Trans , 4(1972)727.
- [69] H. T. Michels, I. B. Cadoff, E. Levine, Met. Trans, 3(1972)667.
- [70] A. Nemoz, Phil. Mag, 28(1973)867.
- [71] E. L. Raymond, Corrosion, 24(1968)180.
- [72] R. E. Smallman, R. J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications, Sixth Edition Butterworth-Heinemann press (1999).
- [73] R. W. Cahn, P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy Volum III, 4th ed. , Elsevier, Amsterdam (1996).
- [74] F. J. Humphreys et M. Hatherly. Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Pergamon Press, Oxford (1995).
- [75] Y. adda, J. M. Dubouy, J. philiber, Y. Qyre, Elément de métallurgie physique, tome 5 : Déformation physique, INSTN. CEA, (1991).
- [76] J. E. Burke, D. Turnbull, Prog. Met. Phys. 3(1952)220.
- [77] K. Lucke. H. O. Stuwe, Acta Metall, 19(1971)1087.
- [78] M. Hillert, Acta. Metall, 13(1977)227
- [79] N . K. Gobran, F. M. Mansy, S. S. Hanza, Phys. Status Solidi, A6, 2, 1(1983)81.
- [80] D. Hamana, H. Choutri, scripta Met, 25(1991)859.
- [81] R. D Doherty et R. Cahn ; J. Less Common Metals, 28 (1972)279.
- [82] F. J. Humphreys ; Acta Metallurgica, 25(1972)1323.
- [83] M. Boucheur, thèse de magistère, université de Constantine (1994).
- [84] S. Nebti, Thèse de Magistère, Université de Constantine (1995).
- [85] B. Predel and W. Gust , Met. Trans. A, 7A(1976)1925.

- [86] K. Mader and E. Hornbogen, *Z. Metallk.*, 60(1969)475.
- [87] B. Predel and W. Gust, *Met. Trans. A*, 7A(1976)1958.
- [88] P. A. Beck, *J. Appl. Phys.*, 20(1949)666.
- [89] H. Thomas and U. Wilke-Dorfurt, *Z. Metallk.*, 50(1959)466.
- [90] B. Predel and W. Gust, *Mater. Sci. Engng.*, 19(1975)217.
- [91] B. Predel and H. Ruge, *Z. Metallk.*, 59(1968)777.
- [92] G. Kunze and P. Wincierz, *Acta Met.*, 12(1964)684.
- [93] G. Kunze and P. Wincierz, *Z. Metallk.*, 56(1965)421.
- [94] M. Frebel, B. Predel and U. Klisa, *Arch. Eisenhuettenw.*, 45(1974)881.
- [95] A. Joshi and D. F. Stein, *J. Inst. Metals*, 99(1971)178.
- [96] B. D. Powell and D. P. Woodruff, *Phil. Mag.*, 34(1976)179.
- [97] D. B. Williams, E. P. Butler, *International Metals Reviews*, 3(1981)2757.
- [98] D. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, (editors), *Binary Alloy Phase Diagrams* (Metals Park, Ohio :American Society for Metals), 1472(1990).
- [99] R. Raty Miek, H. M. Oja, "Sources of Physics Teaching Part 1 and 2" September(1968)
- [100] R. Wirth, H. Gleiter, *Acta Metall.*, 1825 (1981) 29.
- [101] W. Gust, J. Beuers, J. Steffen, S. Stillz and B. Peredel, *Acta Met.*, 34(1986)1671.
- [102] S. P. Gupta, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 141(1998)37.
- [103] A. Ayadi, Thèse de magistère, Université de Constantine(2006).
- [104] J. B. Liu, L. Meng, Y. W. Zeng, *Mater. Scien. And Eng.*, 237(2006)435.
- [105] J. Lyubimova, J. Freudenberger, C. Mickel, T. Thersleff, A. Kauffmann, L. Schultz, *Mater. Scien. Eng A*, 527(2010)606.
- [106] J. B. Liu, L. Zhang, A. P. Dong, L. T. Wang, Y. W. Zeng, L. Meng, *Mater. Scien. and Eng.*, 532(2012)331.
- [107] Y. Z. Tian, J. Freudenberger, R. Pippin, Z. F. Zhang, *Mater. Scien. And Eng.*, 568(2013)184.
- [108] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, 590. Mc Graw-Hill (1958).
- [109] H. Bohm, *Z. Metallk.*, 50(1959)87.
- [110] D. J. H. Corderoy and R. W. K. Honeycombe, *J. Inst. Metals.* 92, 65 (1963-4)
- [111] D. Turnbull et H. N. Treafitis. *Trans. Am. Inst. Engrs.* , 212, 33 (1958).
- [112] S. P. Gupta, *Mater. Sci. Engng.* , 21, 211 (1975).
- [113] E. A. Grey et G. T Higgins, *acta Metall.* , 21, 309 (1973).
- [114] S. P. Gupta and B. K. Prasad, *Z. Metallk.* , 78, 657 (1987).
- [115] I. G. Solorzano, W. Gust, *Materials Science Forum*, Vols 94-96(1992)659.
- [116] I. Manna, S. K. Pabi, and W. Gust, *J. Mater. Sci. Engng.*, 26(1991)4888.
- [117] R. A. Fournelle, J. B. Clark, *Met. Trans.*, 3(1972)2757.
- [118] D. Hamana, N. Thabet et A. F. Sirenko, *Mém. Sci. Metall.*, 2(1985)97.
- [119] M. Zenotckin, D. Kolesnikov, J. Jun, W. Lojkowski and W. Gust, *Materials Science Forum* Vols. 294-296(1999)605.
- [120] D. Hamana, R. Halimi, *Scripta Metall.*, 19(1985)941.
- [121] D. Hamana, S. Nebti, Z. Boumerzoug, A. Boutefnouchet, *Phil. Mag.*, 67(1993)1143.
- [122] B. Predel, W. Gust, *Met. Trans.*, A6(1975)1237.
- [123] L. S. Darken, R. W. Gurry, *physical chemistry of metals*, Mc Graw-Hall, New York(1953)249.
- [124] R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New York, 1963, Supplement May 1969.
- [125] V. V. Balasubrahmanyam, S. P. Gupta, *Acta. Metall.*, Vol. 37, 1(1989)291.
- [126] D. Hamana, Z. Boumerzoug and N. Saheb, *Phil. Mag. Letters*, 72, 6(1995)369.
- [127] Z. Boumerzoug and D. Hamana, *Mat.chem.phys.*, 69(2001)10.
- [128] C. Voce, A. P. C. Hallows, *Journal of the Institute of Metals*, 73(1947)323.

- [129] L. S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann and W. Gust: Scripta Materialia 37(1997)729.
- [130] L. S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal, B. Baretzky and W. Gust: Acta Materialia, 47(1999)4041.
- [131] L. S. Chang, E. Rabkin, S. Hofmann and W. Gust: Acta Materialia, 47(1999)2951.
- [132] G. Caglioti, Paoletti, Ricci, Nucl. Instr., 3(1958)223.
- [133] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR, Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference, (EPDIC7), Vols 378-381(2001)118.
- [134] [WinPlotr, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm> T. Roisnel, L. C. S. I. M, Université de Rennes, L. L. B. (CEA-CNRS)-Saclay].
- [135] V. Ganesah et al, J. phy, 27, 3(1986)469.
- [136] R. E. Schramm and R. P. Reed, Metall Trans, 7A(1975)359.
- [137] R. Delhez, Th. H. de Keisjer and E. J. Mittemeijer, Fresenius Z Anal chem. 312(1982)1.
- [138] B. L. Averbach, M. B. Bever, M. F. Comerford and J. S. Ll. Leach, Acta Metall, 4(1956)477.
- [139] H. E. Kissinger, Anal Chem, 29(1957)1702.
- [140] T. Akahira, T. Sunose, Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No. 246, 1969 Research report. Chiba Institute of Technology. Sci Technol. 16(1971)22.
- [141] K. Matusita and S. Sakka, J Non-Crys Sol. 38(1980)741.
- [142] D. Hamana, M. Hachouf, L. Boumaza, Z. A. Biskri, Mater. Sci. App. 2(2011)899.
- [143] W. Gust, j. Beuers, J. Steeffen, S. Stiltz and B. Predel, Acta. Metall, 34(1986)1671.
- [144] L. boumaza, Thèse de doctorat Es-Sciences à l'université de Constantine 1 (2009).
- [145] Pierre Papon, Jaques Leblond and Paul H. E. Meijer, Physique des transitions de phases, Dunod, paris, (1999)212.
- [146] T. J Renouf, Phil. Mag, 22, 176(1970)359.
- [147] A. M. Donald and A. J. Craven, Phil. MAG, 39, 1(1978)1.
- [148] J. Song, H. Li, J. Li, S. Wang, S. Zhou, Appl. Opt. 41(2002)5413.
- [149] K. Sitarama Raju, V. Subbramana Sarma, A. Kauffman, Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Peterlechner, J. Freudenberger, G. Wilde, Acta Mater. 61(2013)228.
- [150] E. Shizuya and T. J. Konno, Adv. Mater. Res. 10(2008)217.
- [151] J. Bruley, V. J. Keast and D. B. Williams, Acta Mater. 47(1999)4009.
- [152] M. De and S. P. Sen Gupta, Prama, 23, 6(1984)721.
- [153] . C. Dragomir, M. Gherghe, N. Thadhani, R. L. Snyder, Mater. Sci. Eng. A. 402 (2005)158.
- [154] P. Mukharjee, A. Sakar, P. Barat, S. K. Bandyopadhyay, S. Pintu, S. K. Chattopadhyay, P. Chatterjee, S. K. Chatterjee, M. K. Mitra, Acta. Mater. 52(2004)5687.
- [155] A. N. Smirnov, Phys. Metals. Metallo. 106(2008)76.
- [156] B. S. Bokstein, A. N. Smirnov, Mater. Lett. 57 (2003)4501.

دراسة السبائك الثنائية Cu-Ag، Cu-Sb و Cu-In و تأثير إضافة البزموت

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة السبائك الثنائية Cu-Ag، Cu-In و Cu-Sb وتأثير إضافة البزموت (30 ppm ، 120ppm و 5,0 %at) في تفاعل الترسيب غير المستمر و استعادة البنية المجهرية بعد التشوه اللدن باستخدام تحاليل التسخين لوصف حركية التفاعلات في كل سبيكة. لذلك استخدمت عدة طرق تجريبية: التمدد الحراري، المجهر الضوئي، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح و النافذ، التحليل الحريري و قياسات الصلادة.

التحليلات الحرارية و التمددية سمحت بتتبع و تصنيف حركية الترسيب و الانحلال في هذه السبائك و حساب طاقة التنشيط. تغير طاقة تنشيط الانحلال متعلقة باستقرار الطور المترسب و المركبة الكيميائية للقوة الدافعة المتوفرة. إضافة البزموت لم تؤثر كثيرا في مورفولوجيا الترسيب و حركية الانحلال.

النتائج المتحصلة عليها تؤكد التأثير المهم للتشوه اللدن في السلوك التمددي للسبائك المدروسة. تتمحور دراستنا أساسا حول مساهمة تحليل خطوط الأشعة السينية في شرح السلوك التمددي لهذه السبائك بواسطة عوامل البنية، المتعلقة بمختلف التفاعلات، و تطورها خلال التسخين. نتائج هذا التحليل اكتملت بالتحليل الحريري و المشاهدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح و النافذ مما سمح لنا بتبيان النقاط التالية:

- غلبة القوة الكيميائية في السبيكة ذات التشعب العالي تقود إلى خفض بطيء لتشوهات الشبكة البلورية و نمو بطيء للبلورات، مفضلة هكذا الترسيب الخلوي. في الحالة المعاكسة، استرخاء التشوهات يكتمل في آن واحد مع إعادة البلورة الأولية المنافسة للترسيب.
- السبائك الحاوية لفصل في الفراغات الحبيبية تبين انكماش هام خلال نمو الحبيبات و في حالة التركيز الإلكتروني الضعيف تكون الطاقة المخزنة بعد إعادة البلورة هامة.
- حبيبات البزموت المتوزعة في المصفوفة تلعب دور حبيبات الطور الثاني، تسرع إعادة البلورة و تعطي تأثيرا تمدديا هاما في درجات الحرارة العالية و يتعلق ذلك بزيادة ذوبان النحاس في البزموت السائل.
- في حالة كون الطور المترسب محلولاً صلباً تكون عملية الانحلال مصاحبة بتبادل المذاب بين المحلولين الصلبين.
- دلالة تقدم التبلور من خلال تطور شدة القمم 111 و 220 متعلقة بلدانة السبيكة.

الكلمات الدالة:

خلية مترسبة، تمدد حراري، تحليل حريري، طاقة التنشيط، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، المجهر الإلكتروني النافذ، إضافة.

Study of Cu-Ag, Cu-Sb and Cu-In binary alloys and the bismuth addition effect

ABSTRACT

The aim of this work is the study of Cu-Ag, Cu-In and Cu-Sb binary alloys and the effect of the bismuth addition (30 ppm, 120 ppm and 0.5%at) on the discontinuous precipitation reaction and the microstructure recovery after plastic deformation by using mainly anisothermal analyzes using various heating rates to study the reaction kinetics in each alloy. For that several experimental methods were used: dilatometry, optical microscopy, X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and microhardness measurements.

The dilatometric and calorimetric analyzes permit to follow and classify the precipitation and dissolution kinetics in these alloys and to calculate the activation energy of each reaction. The variation of the dissolution activation energy is quite related to the precipitated phase stability and available chemical component of the driving force. The bismuth addition hasn't an important effect on the precipitation product morphology and the dissolution kinetics.

The obtained results confirm the important influence of the plastic deformation on the dilatometric behaviours. Our investigation is essentially axed on contribution of the x-rays diffraction lines profile analysis in the explanation of the dilatometric behaviour of these alloys by means of the microstructural parameters and their evolution during heating. These results were completed by DSC analyses, TEM and SEM observations. The obtained results are summarized below:

- the chemical force predominance in the high supersaturation alloy induces slow microdistorsions reduction and low crystallites growth and favors the cellular precipitation. In the contrary case, the microdistorsions relaxation is achieved simultaneously with the primary recrystallization which competes with precipitation.
- the alloys having segregation at grains boundaries present an important contraction during the grains growth. If the electrons concentration is weak the stored interfacial energy, after primary recrystallization, is important,
- the bismuth particles dispersed in the matrix play the role of the second phase dispersed particles, accelerate the recrystallization and give an important dilatometric effect related to the increase of the copper solubility in the liquid bismuth,
- if the precipitates are a solid solution, the dissolution process is accompanied by the solute permutation between the two solid solutions.
- the indication of the recrystallization progression from (220) and (111) peaks intensities evolution depends on the alloy plasticity.

Keywords: precipitated cells, dilatometry, DSC, activation energy, XRD, SEM, TEM, addition.

RESUME

Le but de ce travail est l'étude des alliages binaires Cu-Ag, Cu-In et Cu-Sb et de l'effet de l'addition de 30 ppm, de 120 ppm et de 0,5%at de bismuth sur la réaction de précipitation discontinue et la restauration de la microstructure après déformation plastique en utilisant principalement des analyses anisothermes à différentes vitesses pour caractériser la cinétique des réactions dans chaque alliage. Pour cela plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées : la dilatométrie, la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et les mesures de microdureté.

Les analyses dilatométriques et calorimétriques ont permis de suivre et de classer la cinétique de précipitation et de dissolution dans ces alliages et de calculer les énergies d'activation de chaque réaction. La variation de l'énergie d'activation de la dissolution est bien liée à la stabilité de la phase précipitée et à la composante chimique de la force motrice disponible. L'addition du bismuth n'a pas beaucoup influencé la morphologie du produit de précipitation et la cinétique de dissolution.

Les résultats obtenus confirment l'importante influence de la déformation plastique sur le comportement dilatométrique des alliages étudiés. Notre investigation est essentiellement axée sur la contribution de l'analyse du profil des raies de diffraction des rayons X dans l'explication du comportement dilatométrique de ces alliages au moyen des paramètres microstructuraux, liés aux différentes réactions, et leur évolution durant le chauffage. Les résultats de cette analyse ont été complétés par des analyses DSC et des observations par MET et MEB et montrent que:

- la prédominance de la force chimique dans l'alliage de haute sursaturation induit une réduction lente des microdistorsions et une faible croissance des cristallites, favorisant ainsi la précipitation cellulaire. Dans le cas contraire, la relaxation des microdistorsions est achevée simultanément avec la recristallisation primaire en compétition avec la précipitation ;
- les alliages possédant une ségrégation aux joints de grains présentent une contraction importante durant la croissance des grains et dans le cas où la concentration électronique est faible l'énergie interfaciale emmagasinée, après la recristallisation primaire, est importante ;
- les particules de bismuth dispersées dans la matrice jouent le rôle des particules d'une seconde phase dispersée, accélèrent la recristallisation et donnent un effet dilatométrique important aux hautes températures lié à l'augmentation de la solubilité du cuivre dans le bismuth liquide ;
- dans le cas où le précipité est une solution solide, le processus de dissolution s'accompagne par la permutation du soluté entre les deux solutions solides.
- L'indication de la progression de la recristallisation à partir de l'évolution des intensités des pics (220) et (111) dépend de la plasticité de l'alliage.

Mots clés : cellules précipitées, dilatométrie, DSC, énergie d'activation, DRX, MEB, MET, addition.