

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:

Série:

MEMOIRE

Présentée pour obtenir le diplôme de magister en Physique

Spécialité: Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

*Etude de l'influence de l'addition de l'argent sur
les transformations ordre-désordre et désordre-ordre
dans le système Cu-Au*

PAR

MERMOUL SOUMIA

Soutenue le : 16/ 12 /2009

Devant le jury :

Président :	M. BOUCHEAR	Prof.	Université Mentouri - Constantine
Rapporteur :	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri - Constantine
Examineurs:	M. H. KHIREDDINE	M. C	Université Mentouri - Constantine
	R. AMICHI	M. C.	Université Mentouri - Constantine

DEDICACES

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et En termes d'amour et de
fidélité, je dédie ce présent mémoire :*

Aux deux êtres les plus précieux au monde

ma MERE et mon PERE

QUE DIEU LES PROTEGE

A ma chère sœur Mounia

A Mes frères qui m'ont entourée et soutenue

*Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont prodiguée
durant toutes ces années de dur labeur*

*A tous mes amis et à tout ceux qui ont collaboré de près ou de loin au bon
déroulement de ce modeste travail corroboré par ce mémoire*

Soumia

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le grand puissant dieu qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du "Laboratoire de Transformations de Phases" sous la direction de Monsieur DJAMEL HAMANA professeur et directeur du "Laboratoire de Transformation de Phases" de : "L'université Mentouri-Constantine". Je tiens d'abord à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir initiée à la recherche et fait partager ses connaissances et son enthousiasme.

Je suis reconnaissante à Mr le professeur M. BOUCHEAR de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté la présidence du jury.

Ma reconnaissance s'adresse Monsieur M. H. KHEIREDDINE et Madame R. AMICHI Maîtres de Conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine qui ont accepté d'accorder temps et attention à la lecture de ce manuscrit.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mes compagnons ; L. Amiour, L.Chetibi, Z. Belamri, L. Boumaza, A. Herzi pour leurs aides, sympathie et collaboration.

Mes amitiés les plus sincères vont également à S. Sekhri, S. Kesrani, N.Sobti, W. Djeghboub pour les relations amicales que nous avons eues durant ces années.

Sommaire

Introduction générale.....	7
----------------------------	---

Chapitre I : Transformation ordre-désordre

I-1- les solutions solides.....	9
I-1-1. Solution solide d'insertion.....	9
I-1-2. Solution solide de substitution.....	10
I-2. Transformation ordre -désordre d'un alliage binaire.....	11
I-3 L'ordre à grande et à courte distance.....	13
I-3-1. L'ordre à grande distance.....	13
I-3-2. L'ordre à courte distance.....	14
I-4 Variation du paramètre d'ordre avec la température.....	15
I-5. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques.....	16
I-5-1. La chaleur spécifique.....	16
I-5-2. La résistivité électrique.....	18
I-5-3. Autres propriétés physiques.....	20

Chapitre II : Transformation ordre-désordre dans le système Au-Cu

II-1. Diagramme d'équilibre du système Au-Cu.....	21
II-2. L'ordre dans le système Au-Cu.....	23
II-3. Surstructure et solution solide.....	24
II-4. Phase ordonnée de l'alliage AuCu ₃	25
II-5. Phase ordonnée de l'alliage AuCu.....	25
II-6. Nature de la Transformation de mise en ordre dans l'alliage AuCu.....	26
II-7. Observation des domaines antiphases dans le système Au- Cu.....	27
II-7-1. Observation par microscopie électronique.....	29

Chapitre III: Utilité de l'addition de l'argent dans le système Au-Cu

III-1. Caractéristiques de l'or.....	33
III-2. Caractéristiques du cuivre.....	33
III-3. Caractéristiques de l'argent.....	33
III-4. L'action de l'argent sur les propriétés mécaniques dans le système Au- Cu.....	37
III-4-1. Effet sur la température critique.....	37
III-4-2. Effet sur le Durcissement.....	38
III-4-3. Effet sur la Corrosion.....	39
III-4-4. La Résistance à ternir.....	40
III-4-5. Effet sur la couleur.....	40

Chapitre IV: Matériaux étudiés et méthodes expérimentales utilisées

IV-1. Alliages étudiés.....	41
IV-2. Traitements thermiques appliqués.....	41
IV-3. Techniques expérimentales utilisées.....	41
IV-3-1. Analyse dilatométrique.....	41
IV-3-2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	43
IV-3-3. Diffraction des rayons X.....	44
IV-3-4. Microscope optique.....	45
IV-3-5. La microdureté Vickers (H_V).....	46

Chapitre V: Résultats expérimentaux et interprétations

V-1. Résultats des analyses dilatométriques.....	48
V-2. Résultats des analyses calorimétriques.....	59
V-3. Résultats des rayons X.....	67
V-4. Etude de la microstructure.....	70

V-5.Résultats des mesures de la microdureté.....	74
V-6.Synthèse des résultats obtenus.....	76
Conclusion générale	78
Références	80

Introduction générale

Les sciences des matériaux sont nées de la nécessité d'acquérir la maîtrise du comportement des matériaux et leur développement continu. Cette science a pour objectif d'établir les relations existant entre la composition, l'organisation atomique ou moléculaire, la microstructure ainsi que les propriétés macroscopiques des matériaux.

La transformation ordre-désordre dans les alliages est l'une des transitions de phase classique connue depuis fort longtemps: Tamman en 1919 [1] a deviné pour la première fois l'existence de l'ordre ; Bain en 1923 [2], Johansson et Linde en 1925 [2] ont mis en évidence cette transformation par diffraction des rayons X (DRX). En 1934 Bragg et Williams ont décrit cette transition observée dans les alliages du type Cu-Zn (le laiton), par l'existence d'un état où des groupes d'atomes sont ordonnés dans un réseau cristallin [3]. Dans les alliages ordinaires, la migration des atomes se fait à travers les lacunes. La transition de phase procède de façon progressive et dans de nombreux cas a la forme d'une transition de second ordre. Par conséquent, la transformation ordre-désordre dans les alliages peut être considérée comme une transformation représentative des nombreuses transitions de phase qui est contrôlée par la diffusion ; une compréhension détaillée de son mécanisme est très utile.

Pour comprendre le comportement des matériaux, il existe des moyens d'investigation plus ou moins sophistiqués qui permettent d'établir la liaison entre des phénomènes qui se déroulent à l'échelle microscopique et les propriétés des matériaux. Dans le cas des métaux ou alliages métalliques, il est important de déterminer la composition chimique, d'étudier l'état structural, les propriétés mécaniques et souvent la tenue à la corrosion.

L'examen de l'état structural se révèle donc indispensable. Il a pour objectif l'étude de la forme, de l'identité, de la quantité et de la répartition des différents composants d'un métal dont la teneur globale peut être obtenue par l'analyse chimique.

Le système Au-Cu est l'un des systèmes les plus anciens dans lesquelles plusieurs types des transformations ordre- désordre ont été établis. Ainsi de nombreux travaux existent sur les phases ordonnées AuCu et AuCu₃. Une grande partie de la théorie et la compréhension des phénomènes ordre- désordre s'est développée à partir d'études approfondies sur ces phases. Ces dernières années ont vu une forte augmentation des publications sur ce système, et de nouvelles fonctionnalités ont été

découvertes. Toutefois les détails limités sur le diagramme de phase ont été remarqués au cours des deux dernières décennies, ce qui laisse leur étude toujours d'actualité.

L'étude de l'addition d'argent dans les alliages Au-Cu a été consacrée au domaine dentaire depuis des années : Kim et al [4] ont étudié le durcissement par vieillissement des alliages dentaires et Uzuka et al [5] ont déterminé la région de formation de la surstructure dans le système Au-Cu-Ag.

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier l'influence de l'addition de l'argent sur les transformations ordre-désordre dans le système Au-Cu, en utilisant les quatre alliages suivants Au- 25 % mass. Cu, Au - 50 % mass. Cu, Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu après homogénéisation à 500 °C, suivie d'une trempe à l'eau ; les deux premiers alliages ont fait l'objet d'un précédent magistère [6], servant de référence.

Pour suivre les effets de l'argent, nous avons utilisé deux méthodes essentielles très sensibles aux états d'ordre et de désordre: la dilatométrie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le mémoire comprend cinq chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion. Le premier chapitre est un rappel sur les transformations ordre-désordre dans les matériaux métalliques en général ; le deuxième est consacré à l'effet de ces transformations dans le système Au-Cu et la définition des parois d'antiphases ; le troisième chapitre montre l'effet de l'argent dans le système Au-Cu ; le quatrième chapitre comprend la présentation des alliages étudiés et la description des moyens expérimentaux que nous avons utilisés lors de cette étude ; le dernier chapitre présente les différents résultats obtenus aussi que leurs interprétations.

Chapitre I

Transformation ordre-désordre

I-1. Les solutions solides

Une solution solide est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Un métal pur présente des caractéristiques mécaniques relativement faibles; le fait de lui ajouter d'autres éléments permet de le «durcir» (d'augmenter ses caractéristiques mécaniques). Ces additions permettent également de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion) ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en œuvre: coulabilité, par exemple).

Pour le métal principal, la partie plus importante du mélange, est appelé «métal de base» ou «base». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés «éléments d'alliage» (ou d'addition) et les éléments non désirés sont appelés «impuretés». Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques: le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, etc.

Généralement, quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa proportion reste très faible. Ainsi, la concentration de carbone est inférieure à 2% en masse pour l'acier et inférieure à 6% en masse pour la fonte, alors qu'il est possible de faire un alliage cuivre zinc (laiton) avec 50% de chacun des éléments.

Un alliage peut être naturel, par exemple, l'alliage d'or et d'argent natif utilisé dans la Préhistoire.

I-1-1. Solution solide d'insertion

Une solution solide d'insertion est une solution solide où l'atome dissout occupe les interstices du réseau du solvant, donc l'atome en insertion vient occuper les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) cristallographiques. La solution solide interstitielle ne peut donc exister que lorsque les atomes de soluté sont très petits par rapport à celui du solvant (Fig.1.a).

D'après la théorie de Hume -Rothery, la condition nécessaire pour qu'un atome B se mette en insertion dans un réseau A est : $r_B / r_A < 0.59$. On notera par conséquent que seuls les atomes suivants : H (Hydrogène), O (Oxygène), C (Carbone), B (Bore)... peuvent former des solutions interstitielles (solides d'insertion).

I-1-2. Solution solide de substitution

Une solution solide de substitution est une solution solide où les atomes de soluté B occupent une fraction des sites des atomes A. La structure cristalline n'est pas modifiée et on peut supposer que les atomes de A et de B sont répartis aléatoirement dans les sites du réseau, c'est à dire de façon statistiquement homogène (Fig.1.b).

A quelles conditions existent ces solutions ?

- Tout d'abord, il faut que les atomes de A et de B aient des rayons (atomiques) ne différant que de 15% au maximum,
- les structures de A et de B doivent être voisines (par exemple deux cubiques à faces centrées (CFC)),
- la différence d'électronégativité entre A et B doit être faible.

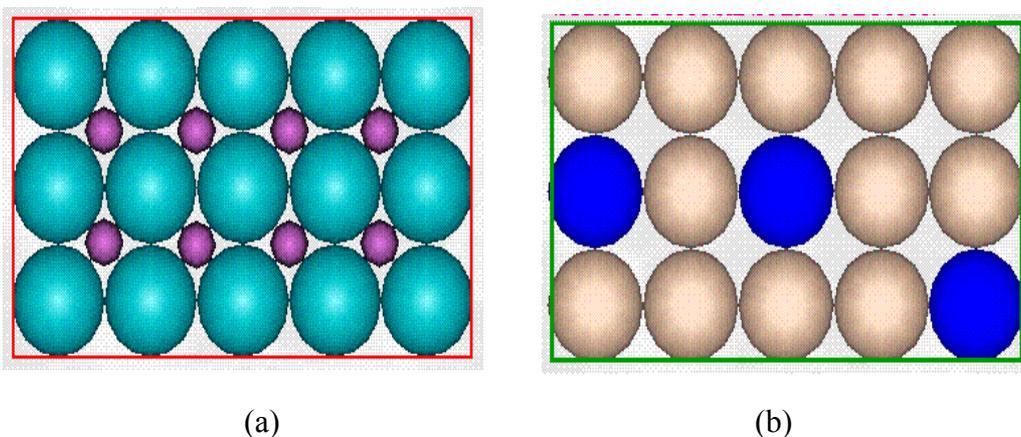


Fig. 1: Solutions solides d'insertion (a) et de substitution (b).

Dans une solution solide de substitution, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes, d'où son nom de diffusion lacunaire. Un atome change de position en sautant dans une lacune voisine.

Il est important de savoir que dans la plupart des solutions de substitution, la distribution des atomes est arbitraire ou désordonnée. Il arrive aussi que la solution soit

ordonnée et porte alors le nom de surstructure. Généralement, les solutions solides ordonnées correspondent toujours à un rapport de concentration atomique simple (par exemple pour Cu/Au représenté ci-dessous : 1/1) (Fig.2).

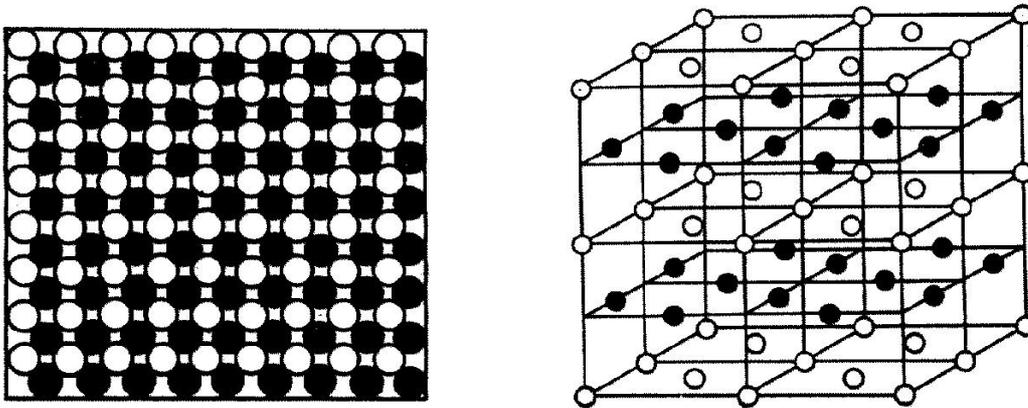


Fig. 2: solution solide ordonnée du système Au-Cu (AuCuI)

I-2. Transformation ordre-désordre d'un alliage binaire

Les transformations ordre -désordre peuvent être de première espèce (CuAu, CuPd, AuMn) si l'ordre à grande distance qui subsiste à la température critique T_c disparaît brusquement à cette température, ou de deuxième espèce (Cu-Zn β) si le degré d'ordre à grande distance tend continûment vers zéro. Cependant, on peut satisfaire presque parfaitement aux exigences de l'ordre sans pour autant définir un ordre à grande distance, s'il existe des domaines où la mise en ordre est totale mais qui sont en opposition de phase avec leurs voisins, et séparés d'eux par des parois d'antiphase. Il devient alors nécessaire de définir également un ordre à courte distance pour lequel on peut montrer qu'il n'existe pas de température critique, par conséquent subsiste au-dessus de T_c [7].

Considérons un composé cristallin, stoechiométrique de composition $A_{x_A} B_{x_B}$, parfaitement ordonné à base température. Admettons que dans cette structure cristalline, il n'y a que deux types de sites. On peut considérer deux sous -réseaux α et β , les atomes A et B occupant tous les sites α et β respectivement.

Au-dessus d'une température critique T_c , l'ordre est détruit et les atomes A et B se répartissent de façon aléatoire sur l'ensemble des sites, indépendamment de leur

appartenance à l'un ou l'autre des sous -réseaux. On a une solution solide de même composition que le composé initial. Ces deux états sont schématisés à la figure 3.

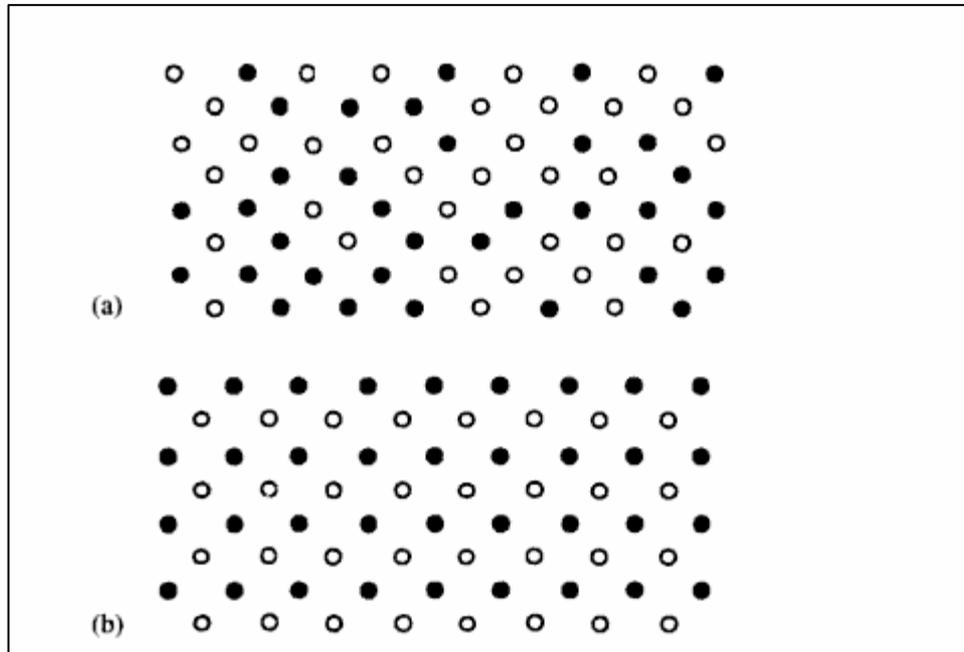


Fig. 3: Représentation schématique à deux dimensions d'une solution solide (alliage désordonné) (a) et d'un alliage ordonné à grande distance (b) [8].

Dans un domaine de température intermédiaire, au-dessous de T_c , un ordre partiel subsiste, c'est-à-dire que la majorité des atomes A occupent des sites α mais qu'une fraction non nulle d'entre eux occupe des sites β .

Soient x_A et x_B , les fractions respectives d'atomes A et B dans l'alliage (ce terme, alliage, peut caractériser aussi bien la solution solide que le composé défini) et y_α et y_β , les fractions respectives de sites α et β . Dans un échantillon contenant N atomes (ou sites), on appellera N_α et N_β les nombres respectifs de sites α et β . Pour un composé stoechiométrique:

$$x_A = y_\alpha$$

$$x_B = y_\beta$$

et

$$N_{\alpha} = N y_{\alpha} = N x_A \quad N_{\beta} = N y_{\beta} = N x_B$$

Soit r_{α} la fraction de sites α occupés par un atome A (r est mis pour "right" et ne doit pas être confondu avec le symbole d'une distance ou d'un vecteur position) et soit r_{β} la fraction de sites β occupés par un atome B.

Appelons w_{α} (w est mis pour "wrong"), la fraction de sites α occupés par un atome B. De même w_{β} la fraction de sites β occupés par un atome A [8].

Bien entendu :

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= 1 \\ y_{\alpha} + y_{\beta} &= 1 \\ r_{\alpha} + w_{\alpha} &= r_{\beta} + w_{\beta} = 1 \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

I-3. L'ordre à grande et à courte distance

I-3-1. L'ordre à grande distance

On peut caractériser le degré d'ordre à longue distance à l'aide d'un paramètre S , appelé paramètre d'ordre, défini par les relations:

$$\begin{aligned} r_{\alpha} &= y_{\beta} S + x_A \\ w_{\alpha} &= x_B - y_{\beta} S \end{aligned}$$

et symétriquement par

$$\begin{aligned} r_{\beta} &= y_{\alpha} S + x_B \\ w_{\beta} &= x_A - y_{\alpha} S \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Les définitions (2) sont utilisables pour des compositions quelconques. Si l'alliage a la stoechiométrie d'un composé défini, on peut écrire:

$$\begin{aligned} r_{\alpha} &= x_A + S (1 - x_A); & w_{\alpha} &= x_B (1 - S) \\ r_{\beta} &= x_B + S (1 - x_B), & w_{\beta} &= x_A (1 - S) \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

S varie de 0 à 1:

- $S = 0$ représente l'état désordonné ($T > T_c$), où la probabilité d'occupation d'un site quelconque par un atome donné est égale à la concentration de l'élément considéré:

$$r_\alpha = X_A; \quad w_\alpha = X_B$$

et des expressions symétriques pour r_β et w_β

$$r_\beta = X_B; \quad w_\beta = X_A$$

- $S = 1$ correspond à l'ordre parfait (qui n'est réalisable que pour un composé stoechiométrique). On a en fait [8]:

$$r_{\alpha, \beta} = 1; \quad w_{\alpha, \beta} = 0$$

I-3-2. L'ordre à courte distance

Des études antérieures ont montré qu'au-dessus de la température critique (T_c) de la transformation ordre- désordre, la structure est loin d'être complètement désordonnée et que de petites régions de domaines ordonnés persistent à des températures nettement au-dessus de T_c . Les paramètres d'ordre à courte distance dans des sphères de coordination différente varient avec la variation de compositions en Au et Cu [9]. Le fractionnement des pics diffuse à des positions de superstructure (monocristaux de AuCu₃ chauffé au-dessus de T_c) a été observé dans les modèles de diffraction électronique [10], et a été ensuite confirmé par analyse aux rayons X [11].

De même, Sato et al [12] ont observé la présence de courtes chaînes de domaines antiphases avec la dégénérescence de la structure type AuCuI, par les études de diffraction d'électrons à haute température (évaporé) sur des films minces de AuCu. Ces observations suggèrent, comme proposé par Cowley [13], que dans les systèmes avec la surstructure de longue période (LPS) les corrélations atomiques peuvent s'étendre d'une distance de 2 à 3 nm, et un degré d'ordre considérable peut exister dans ces régions. Ainsi, dans les alliages désordonnés, quand seulement l'ordre à courte distance est présent, les noyaux des domaines ordonnés sont présents à l'équilibre [14].

I-4. Variation du paramètre d'ordre avec la température:

Comme à basse température la solution solide est ordonnée, le nombre de paires A-B est plus grand que celui des paires A-A et B-B. La solution a alors une énergie plus faible. Pour interchanger une paire d'atomes situés initialement sur des sites ordonnés et les mettre sur des sites désordonnés, il est nécessaire d'augmenter l'énergie d'une quantité (ν). Ceci est possible grâce à l'agitation thermique qui est capable de fournir cette énergie. A une température donnée, l'équilibre est atteint [15]. Le rapport du nombre d'atomes sur des sites incorrects sur le nombre d'atomes situés dans les sites ordonnés devient proportionnel à $\exp(-\frac{\nu}{KT})$, où : K est la constante de Boltzmann et T est la température absolue [15].

Selon cette relation, l'ordre diminue avec l'élévation de la température si ν est constante; ce qui n'est pas le cas, car l'ordre dépend du degré d'ordre.

Du fait que l'interchangement entre deux atomes dans une configuration complètement ordonnée exige un accroissement d'énergie bien défini, la quantité ν doit être égale à zéro lorsque le désordre devient complet et il n'y a pas une distinction entre les sites ordonnés et désordonnés.

De cette manière, (ν) est supposée liée au paramètre d'ordre à grande distance par la relation : $\nu = \nu_0 \cdot S$

Où : ν_0 est une constante représentant l'énergie d'interchangement d'une paire d'atomes dans une structure parfaitement ordonnée.

La diminution de l'énergie de la quantité (ν) lorsque le désordre augmente est responsable de la progression du processus de désordre quand la température augmente, jusqu'à ce que le paramètre d'ordre à grande distance atteigne la valeur zéro à une température critique T_c .

La courbe donnant la variation du paramètre d'ordre à grande distance δ en fonction de la température (Fig. 4) montre que δ diminue progressivement jusqu'à la température critique T_c où il chute brusquement jusqu'à zéro.

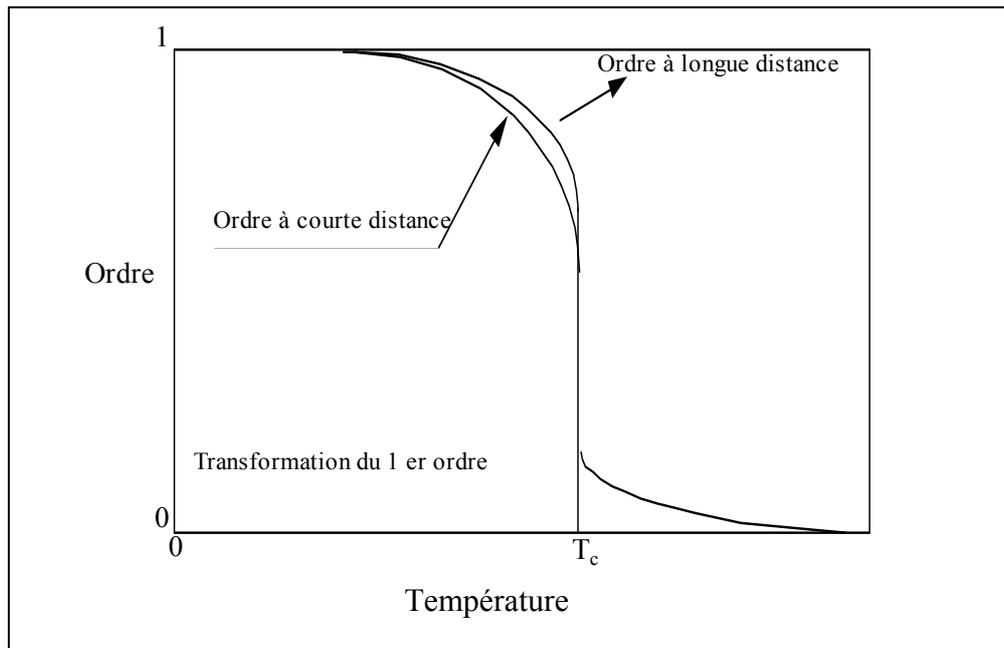


Fig. 4: Ordre à courte et à grande distance pour un alliage AB_3 avec une transformation du premier ordre [16].

La variation du paramètre d'ordre à courte distance (σ) avec la température est donnée aussi dans la figure précédente. On remarque que σ diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur T_c où il chute brusquement jusqu'à une faible valeur dite résiduelle qui diminue ultérieurement avec l'augmentation de la température [16].

I-5. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques

I-5-1. La chaleur spécifique

La transformation ordre-désordre a un effet marqué sur la chaleur spécifique d'un alliage. On doit fournir une énergie pour interchanger les atomes des bonnes positions vers les mauvaises. La valeur de la chaleur spécifique au cours de la mise en désordre, à chaque température, dépend de la vitesse de diminution de l'ordre avec la température. Juste en dessous de la température critique l'ordre diminue plus rapidement et la chaleur spécifique s'élève à un maximum puis diminue brusquement, comme le montre la figure 5.

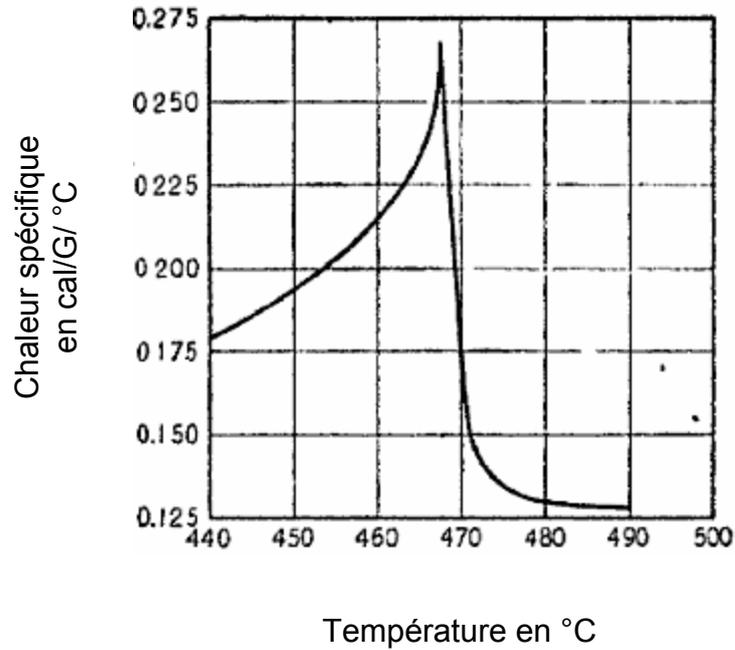


Fig. 5: La chaleur spécifique en fonction de la température dans le laiton β (Cu-50.4 % at Zn) [17].

La théorie et l'expérience sont en accord raisonnable pour la variation d'énergie totale de l'ordre au désordre, mais sont divergentes dans la prédiction du maximum de la chaleur spécifique juste en dessous de T_c [17].

Dans toutes les courbes de la chaleur spécifique des surstructures, il existe des preuves d'existence d'ordre local (ordre à courte distance) au-dessus de la température critique. Les courbes continuent à baisser avec l'ordre à courte distance qui est également détruit par l'agitation thermique. Des mesures de Sykes et Wilkinson [18] (Fig. 5) le montrent bien pour le laiton β . L'ordre à grande distance se brise en petits domaines partiellement ordonnés qui sont en décalage l'un avec l'autre, et à des températures encore plus élevées l'ordre tend vers zéro dans chacun de ces domaines. Comme les interactions entre les atomes sont en grande partie entre les plus proches voisins, les énergies et les chaleurs spécifiques sont déterminées par le degré d'ordre à courte distance [17].

I-5-2. La résistivité électrique

La résistivité électrique, comme la diffraction des rayons X, révèle un ordre à grande distance, mais elle est insensible à l'ordre à courte distance.

Lorsque le désordre est conservé à température ambiante par trempe au-dessus de la température critique, les déformations de l'irrégularité de la distribution sont superposées sur les distorsions de l'agitation thermique, qui contribue à la résistance électrique. Faire un recuit en dessous de T_c induit l'ordre et élimine la composante du désordre de la résistance. Des mesures sur des alliages Au-Cu (Fig. 6), montrent le maximum de l'effet de mise en ordre à des compositions $AuCu_3$ et $AuCu$, où la mise en ordre est plus complète.

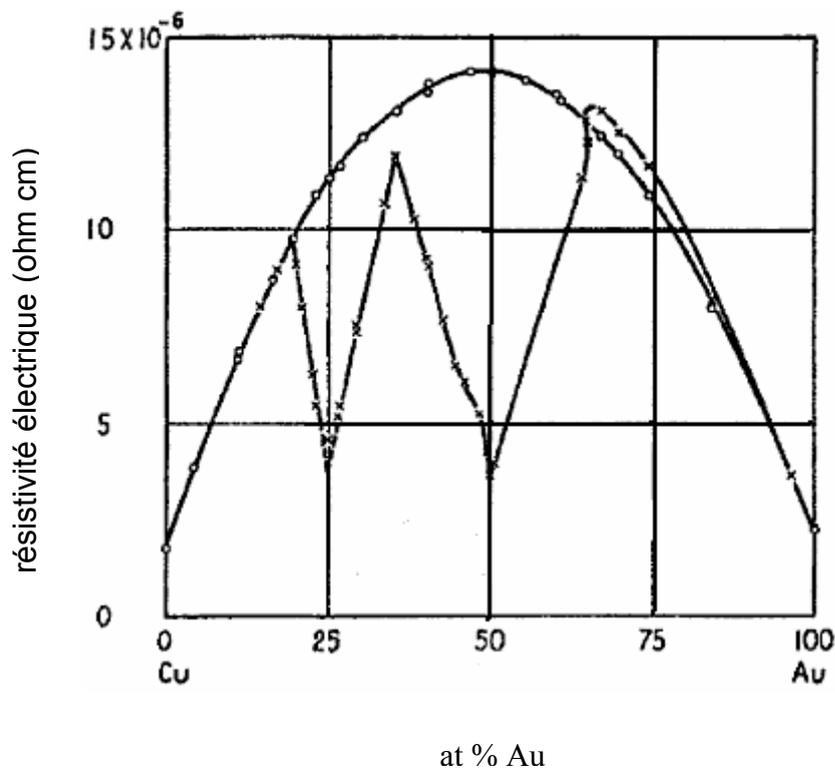


Fig. 6: La résistivité électrique en fonction de la composition pour le système Au-Cu. (o) alliages trempés depuis 650°C (désordonné), (x) alliages recuit à 200°C (ordonné) [17].

Le désordre apporte une contribution importante à la résistance électrique, superposée à la résistance due à des vibrations thermiques. La courbe calculée par Bragg et Williams [17] de la résistivité en fonction de la température pour AuCu en

équilibre reproduite dans la figure 7 est comparée avec les valeurs mesurées au cours d'une faible vitesse de refroidissement [19]. La courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique à cause de la diffusion lente à basse température, donc l'alliage est en état d'ordre partiel car l'échange atomique devient faible.

Il y a un changement brusque de la résistance à la température critique dans AuCu_3 , correspondant à la variation brusque de l'ordre à grande distance de 0 à environ 0,4, qui est toutefois, partiellement occultée par diffusion lente, par la taille limitée des domaines où l'ordre est cohérent et par des tensions introduites au cours du passage d'un réseau cubique à un réseau tétragonal. Ces facteurs produisent un effet d'hystérésis qui fait que T_C apparaît à différentes températures au chauffage et au refroidissement [17].

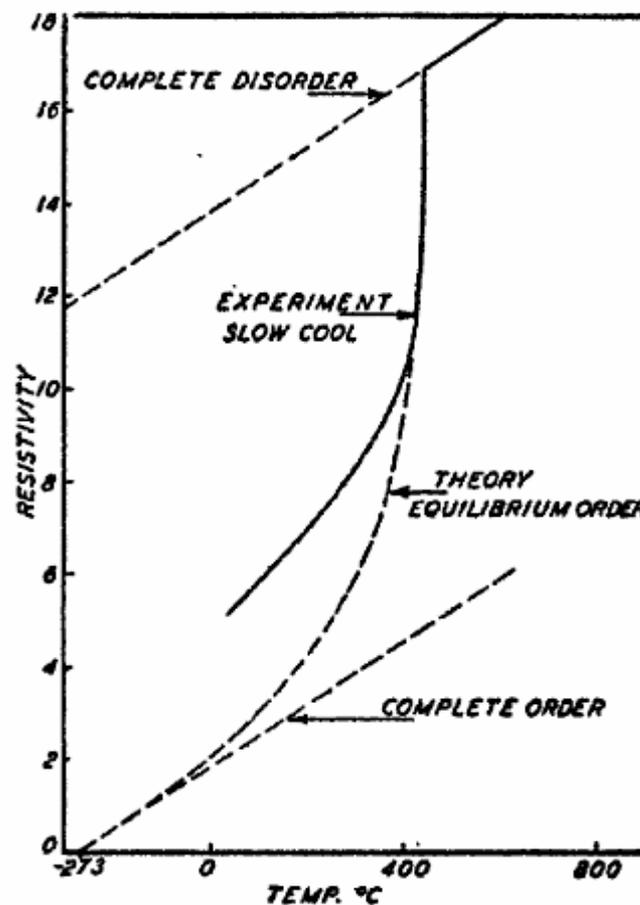


Fig. 7: La résistivité électrique des alliages Au-Cu pendant le refroidissement lent au-dessus de la température critique [17].

I-5-3. Autres propriétés physiques

Les propriétés mécaniques sont modifiées quand la mise en ordre a lieu. La dureté, la limite élastique et la résistance à la rupture augmentent en général [20]. Par exemple, si l'alliage AuCu est trempé pour conserver le désordre et est ensuite recuit à (150 et 300 ° C), la dureté augmente avec le temps. La formation de nombreux noyaux de la phase tétragonal ordonnée provoque sans doute de graves tensions qui sont responsables d'une grande partie du durcissement [21].

Dans le laiton β le processus de mise en ordre se fait presque instantanément, il ne peut pas être empêché ou même retardé par une trempe, et il ne peut pas être détruit par le travail à froid. Comme attendu d'une surstructure ayant cette mise en ordre rapide, il est constaté que la conductivité du laiton β n'est pas affectée par la vitesse de refroidissement au-dessus de la température critique (450 à 470 °C) et par le travail à froid. Malgré ça, la dureté d'un échantillon trempé au-dessus de la température critique est supérieure à la dureté de celle de l'échantillon qui a été lentement refroidi. Considérons un alliage (laiton β) trempé à partir d'une température où la mise en ordre est à moitié complète (425 °C), il contient probablement des domaines de plus grande taille, qui croissent plus lentement, et donc sa dureté diminue plus lentement.

Le module de Young augmente avec la mise en ordre dans Cu_3Pd et AuCu_3 mais diminue dans AuCu et CuPd.

Les constants élastiques sont sensibles à l'ordre à courte distance [21].

Chapitre II

Transformation ordre-désordre dans le système Au-Cu

II-1. Diagramme d'équilibre du système Au- Cu

Le système Au-Cu est l'un des systèmes les plus anciens dans lesquelles plusieurs types des transformations ordre- désordre ont été établis. En conséquence, un travail très important existe sur les phases ordonnées AuCu et AuCu₃. Une grande partie de la théorie et la compréhension des phénomènes ordre- désordre s'est développée à partir d'études approfondies sur ces phases. Ces dernières années ont vu une forte augmentation des publications sur ce système, et de nouvelles fonctionnalités ont été découvertes. Toutefois les détails limités sur le diagramme de phase ont été générés au cours des deux dernières décennies.

Les détails de structure des phases inclus dans le diagramme de phase Au-Cu (Fig. 8) sont résumés dans le tableau 1 [14].

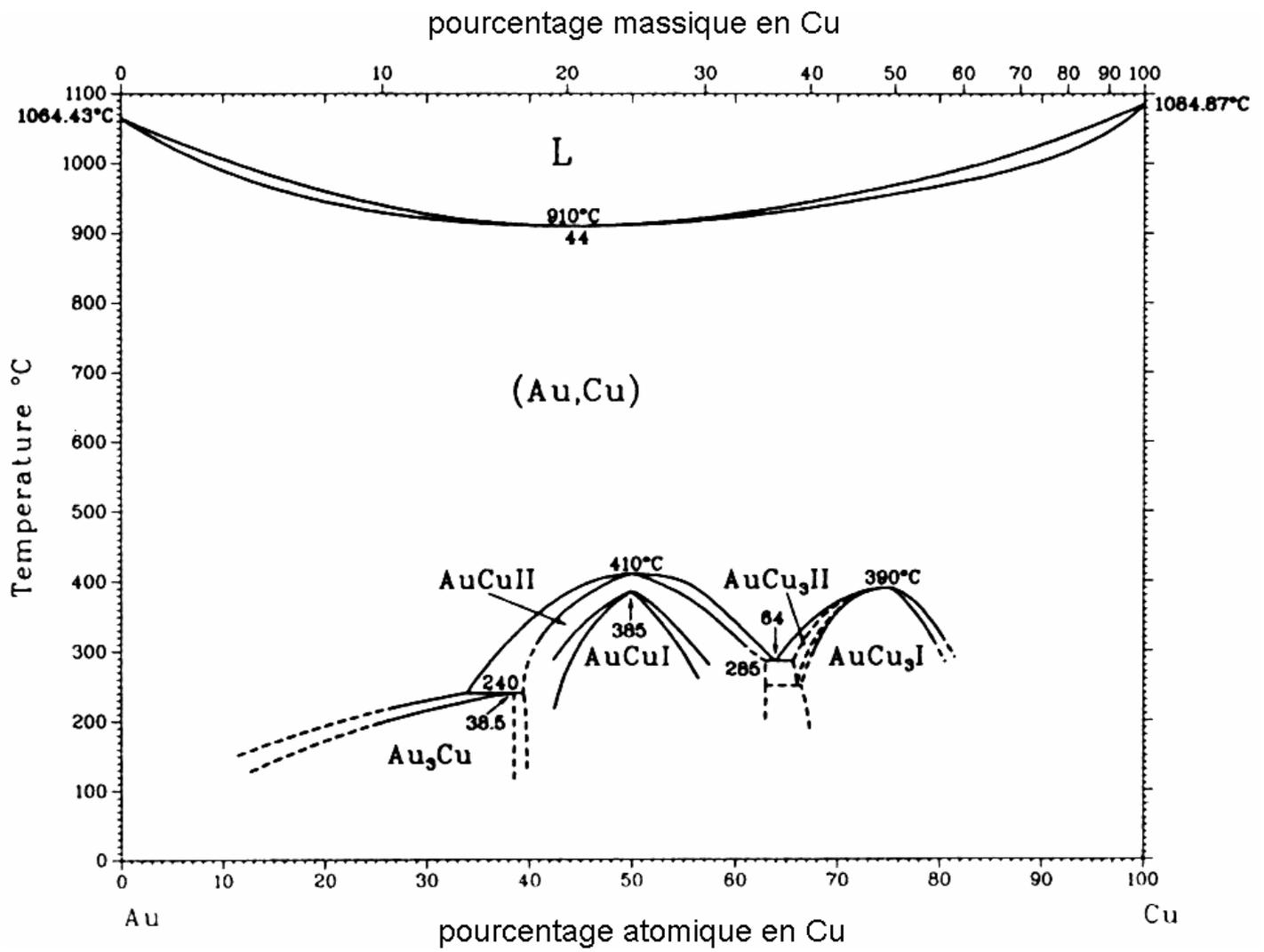


Fig. 8: Diagramme de phase du système Au- Cu [14].

Phase	Composition, % .at. Cu	Groupe d'espace	Type de structure	prototype
(Au,Cu)	0 à 100	<i>Fm3m</i>	A1	Cu
Au ₃ Cu	10 à 38.5	<i>Pm3m</i>	L1 ₂	AuCu ₃
AuCu (I)	42 à 57	<i>Pm3m</i>	L1 ₀	AuCu
AuCu (II)	38.5 à 63	<i>Imma</i>	...	AuCu (II)
AuCu ₃ (I)	67 à 81	<i>Pm3m</i>	L1 ₂	AuCu ₃
AuCu ₃ (II)	66 à ?	<i>P4mm</i>	...	Cu ₃ Pd

Tableau. 1: Les détails des structures des phases inclus dans le diagramme de phase Au-Cu [14].

II-2. L'ordre dans le système Au-Cu

Dans les alliages or-cuivre, une structure désordonnée est obtenue par trempe de l'alliage. Cependant, cette structure n'est pas stable lors des étapes d'usinage, de recuit, ou même parfois de séchage ultérieurs à la trempe, et évolue en structure ordonnée. Cette évolution peut causer un durcissement local et, par suite, une fissuration de la pièce sous l'effet d'un gradient de coefficient de dilatation [22].

De plus, certaines pièces de grandes dimensions ne refroidissent pas assez rapidement sur l'ensemble du volume, et des inhomogénéités de dureté apparaissent, entraînant, de la même façon, fissures et difficultés d'usinage. Enfin, certains alliages évoluent spontanément, par revenu ou vieillissement, vers une structure ordonnée. Les alliages or-cuivre formant une solution solide ordonnée sont sensiblement plus durs que les mêmes alliages formant une solution solide désordonnée. Or, les alliages présentant une dureté élevée s'usinent et se mettent en forme difficilement. C'est pourquoi la structure désordonnée est plus avantageuse, du point de vue de l'usinabilité, que la structure ordonnée [22].

II-3. Surstructure et solution solide

Selon la température du revenu, deux cas sont possibles (Fig. 9) :

1^{er} cas : Aux températures élevées (de l'ordre de 450° C) les atomes d'or et de cuivre occupent indifféremment les différents sites d'un réseau CFC : c'est la solution solide désordonnée (Fig. 9a).

2^{ème} cas : Si l'on chauffe l'alliage au-dessous d'une température critique (400° C), les atomes d'or et de cuivre occupent préférentiellement certains sites du réseau.

Dans le cas où la concentration atomique correspond à la formule AuCu, les plans {200} sont alternativement des « plans d'or » et des « plans de cuivre » (Fig. 9b) ; c'est la surstructure AuCuI.

Dans le cas de la concentration correspondant à la formule AuCu₃, les atomes d'or sont placés aux noeuds du réseau CFC, les atomes de cuivre au centre des faces (Fig. 9c) ; c'est la surstructure AuCu₃I.

Dans tous les cas, le réseau peut être décrit par la répétition périodique, selon trois directions perpendiculaires, d'un tétraèdre dont les sommets sont respectivement occupés, soit indifféremment par des atomes d'or ou de cuivre, soit par deux atomes d'or et deux atomes de cuivre, soit par un atome d'or et trois atomes de cuivre [23].

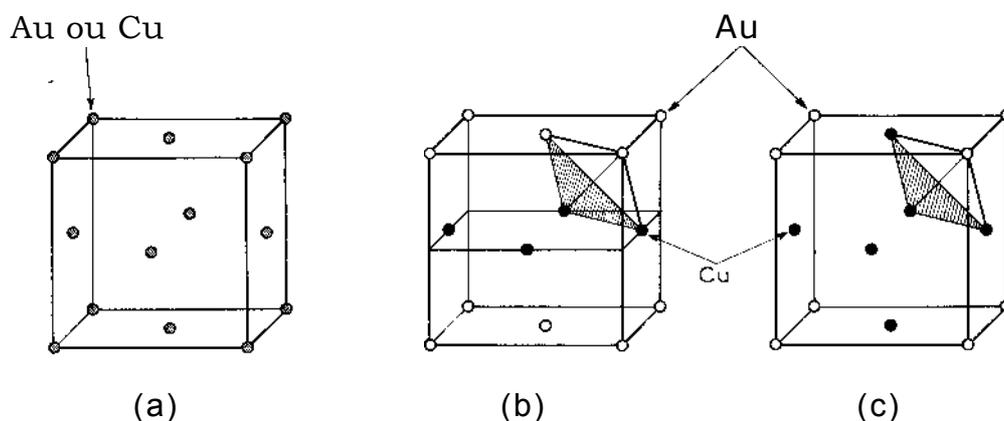


Fig. 9: Solution solide désordonnée (a), maille de la Surstructure AuCuI ($c/a = 0,92$) (b) et maille de la surstructure AuCu₃I (c) [23].

II-4. Phase ordonnée de l'alliage AuCu₃

Un alliage de composition AuCu₃ acquiert une structure désordonnée après trempe depuis la température de 500°C; par contre après un refroidissement suffisamment lent, l'alliage prend une structure ordonnée. Au dessus de la température critique de 391°C, l'état ordonné disparaît complètement.

Dans l'état désordonné, les atomes d'or et de cuivre occupent la position spéciale (a) : 0,0,0 du groupe d'espace *Fm3m* avec une probabilité (on dit aussi population ou taux d'occupation) d'un quart (1/4) pour l'or et de trois quart (3/4) pour le cuivre.

Du point de vue de la diffraction, tout se passe comme si les noeuds du réseau cubique à faces centrées étaient occupés de manière aléatoire par un atome "moyen" possédant le facteur de diffusion atomique (moyen) :

$$f_m = 1/4 f_{Au} + 3/4 f_{Cu}$$

f_{Au} et f_{Cu} sont les facteurs de diffusion atomique de l'or et du cuivre pour les rayons X. L'état ordonné est obtenu après refroidissement très lent depuis une température supérieure à la température critique jusqu'à environ 225°C. La mise en ordre est complète lorsque les atomes occupent dans la maille cubique les positions spéciales (équivalentes) du groupe d'espace *Pm3m* :

$$Au : 000 \quad Cu : 1/2, 1/2, 0; \quad 1/2, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 1/2$$

Au cours de la mise en ordre, la maille reste cubique ; le paramètre de maille diminue légèrement, passant de 0,3756 nm à 0,3751 nm.

II-5. Phase ordonnée de l'alliage AuCu

Après trempe, depuis une température supérieure à 430°C, l'alliage de composition Au Cu est désordonné à la température ambiante. Il possède alors une structure cubique à faces centrées dans laquelle les atomes d'or et de cuivre sont arrangés de façon aléatoire. Du point de vue de la diffraction, les noeuds du réseau sont occupés par un atome "moyen" de facteur de diffusion atomique moyen :

$$f_m = 1/2 f_{Au} + 1/2 f_{Cu}$$

Le paramètre de maille est égal à 0,3873 nm.

Cette solution solide AuCu s'ordonne lorsqu'elle est refroidie lentement. La maille devient alors cubique déformée quadratiquement avec les paramètres :

$$a=b=0,397nm \quad c=0,3712nm$$

La maille cubique de la phase désordonnée a subi une déformation quadratique d'environ $\varepsilon = -0,065$: $a=b$ $c = a (1 + \varepsilon)$

Les atomes occupent les positions :

$$Au : 0,0,0; \quad 1/2,1/2,0 \quad Cu : 0,1/2,1/2; \quad 1/2,0,1/2$$

II-6. Nature de la Transformation de mise en ordre dans l'alliage AuCu

Les réactions de mise en ordre peuvent se produire de façon homogène ou hétérogène. Dans le premier cas, la réaction de mise en ordre peut procéder de manière plus ou moins uniforme au sein d'un grain monophasé. Dans le second, les régions d'ordre coexistent avec des régions de désordre dans les grains de l'alliage. Les réactions homogènes sont aussi appelés continus.

Les premières études aux rayons X ont été faites par Borelius [24] (en dessous de 350 °C) et par Kallback [25] qui a proposé un mode de mise en ordre uniforme (par exemple, continu) à travers le cristal entier. Toutefois, des études de la résistivité électrique par Kuczynski [26] sur des échantillons ordonnées pour des durées variables à 300 °C, ont suggéré un type de transformation classique de nucléation et croissance. Cette dernière conclusion a été soutenue par O'Brien et al. [27] à partir des études cinétiques du désordre à l'ordre par diffraction des rayons X (DRX). Mannan [28] a étudié la mise en ordre à 100 et 150 °C sur des échantillons trempés à partir de 450 °C selon la méthode de DRX et a constaté une tendance de mise en ordre homogène. La mise en ordre homogène est caractérisée par un déplacement progressif des lignes du DRX du désordre aux positions de surstructure. D'autre part, Les transformations du premier ordre (nucléation) montrent une accumulation graduelle des intensités des lignes de surstructure déjà existantes et la décroissance des intensités des lignes dues aux phases désordonnées, qui surviennent simultanément.

L'instabilité des températures de mise en ordre a été déterminée expérimentalement à partir des intensités absolues de DRX diffuse par Chen et al. [29], pour deux compositions du système Au-Cu.

La position de l'instabilité de température dépend du degré d'ordre à courte distance (OCD), de la vitesse de trempe, et d'autres paramètres. Ainsi, il est impossible de corrélérer toutes les expériences ci-dessus exactement. Toutefois, la réaction a été observée à la fois continue et discontinue, ce qui confirme qu'elle doit être du premier ordre [14].

II-7. Observation des domaines antiphases dans le système Au-Cu

Les domaines d'antiphases ont été mise en évidence pour la première fois par Borelius, Johanson et Linde [30], en 1928 à partir de la structure fine des raies de surstructure des diagrammes de diffraction de rayons X donnés par l'alliage or-cuivre ordonné.

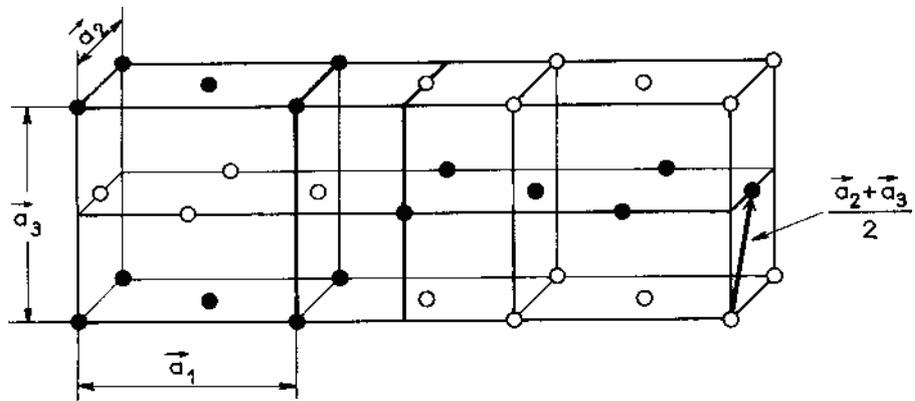
Ces domaines se présentent comme un état d'ordre à petite distance intermédiaire entre l'état de désordre qui caractérise la solution solide et l'état d'ordre à grande distance de la surstructure [23]. Le cube représenté à droite de la figure.10.a n'est autre que celui de la figure.9.b et correspond donc à la surstructure AuCu I.

Supposons que, au lieu d'occuper tout l'espace, cette disposition change brusquement à partir d'un certain plan {100} (vertical, sur la figure), les plans «d'or » et « de cuivre » étant *intervertis*, on dit que les deux *domaines* ainsi séparés par un plan *frontière* sont disposés en *antiphases*. L'alliage est alors désigné par AuCu II [23].

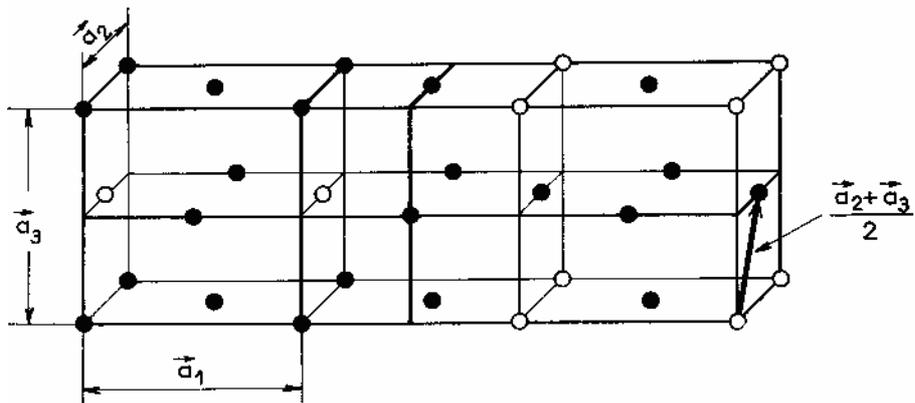
Cependant cette première description, qui a le mérite de faire image, n'est pas complète. En réalité, les deux domaines situés de part et d'autre de la frontière se déduisent l'un de l'autre par la translation (Fig. 10. a).

$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ a_2 + a_3 / 2 \end{array}$$

Il en résulte que deux domaines d'antiphases diffractent de façon cohérente mais avec un déphasage défini [23].



(a)



(b)

Fig. 10: maille de la surstructure AuCu II (a) et maille de la surstructure AuCu₃ II (b) [23].

II-7-1. Observation par microscopie électronique

Lorsque les frontières sont séparées par des distances au moins égales à 10 Å environ, le microscope électronique permet une observation directe des domaines d'antiphases, par suite d'un *contraste de diffraction* lié au déphasage de π qui s'introduit dans les réflexions de surstructure à la traversée de la frontière.

Ainsi Marcinkovski et Brown [31] ont pu photographier les domaines dans l'alliage Fe₃Al (B₂). Les limites apparaissent comme des lignes courbes et ne montrent donc pas une tendance nette à suivre un plan cristallographique défini.

Dans le cas de AuCu₃ II [32] les domaines ont la forme de blocs rectangulaires d'environ 500 Å de côté. Des diagrammes de micro-diffraction montrent que les frontières sont bien dirigées selon des plans {100} (Fig.11).

Enfin, après les premiers travaux de Ogawa et al. [33], les très belles micrographies de Pashley et al. [34] (Fig.12 à 14) permettent de suivre le passage progressif de AuCuI à AuCuII et montrent les frontières bien parallèles, d'équidistance 20 Å, dirigées selon les plans {100}. Ces frontières forment, en général, des *boucles fermées*. Pashley [35] a expliqué ce phénomène en montrant qu'elles ne pouvaient s'arrêter brusquement (Fig.15) que sur un axe de dislocation mixte dont le vecteur de Burgers est précisément égal au décalage

$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ a_2 + a_3 / 2. \end{array}$$

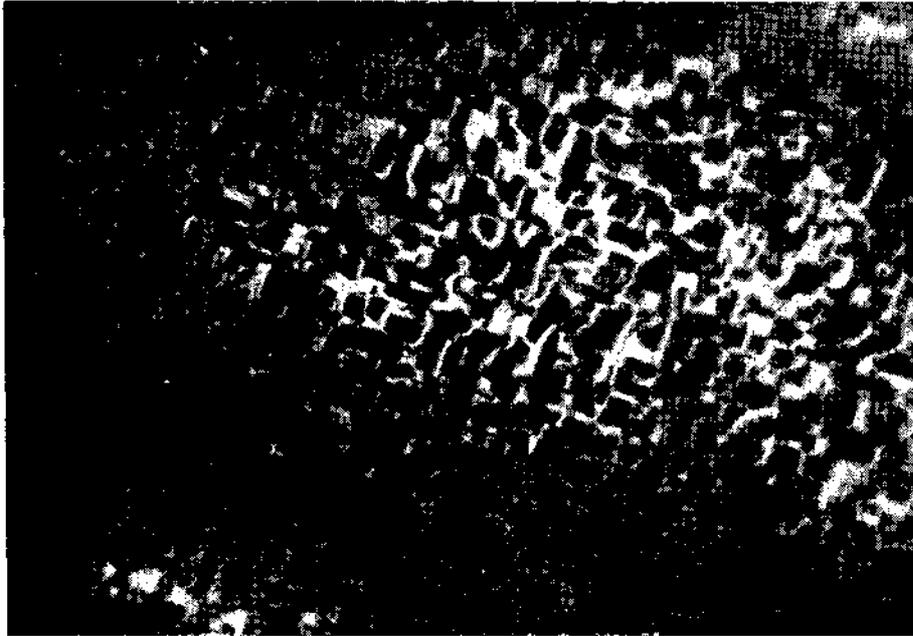


Fig. 11: Domaines antiphases dans l'alliage AuCu₃II.
(Cliché Marcinkowski et Fisher, 1961) [23].

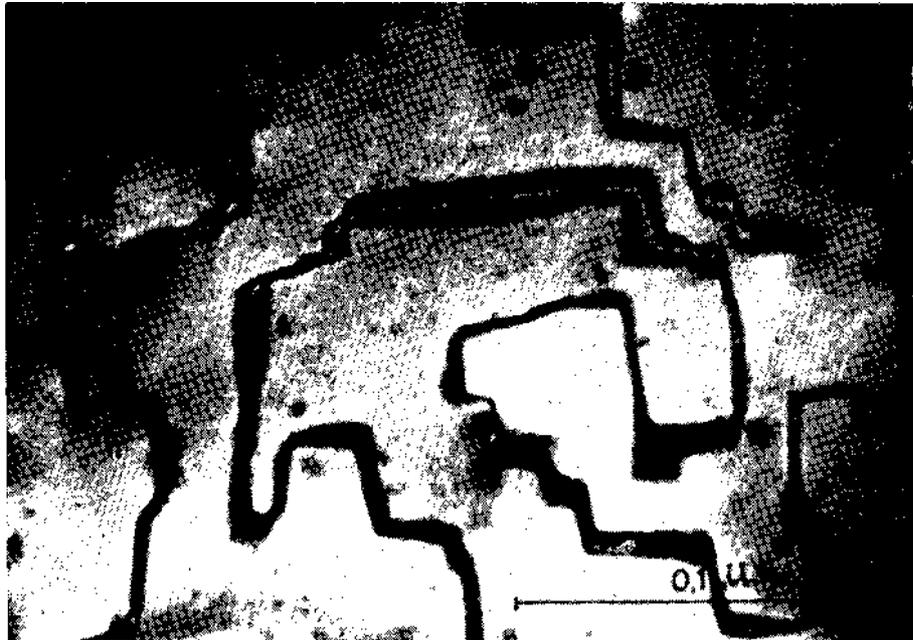


Fig.12: Alliage AuCu I. (Cliché Pashley et Presland, 1959) [23].

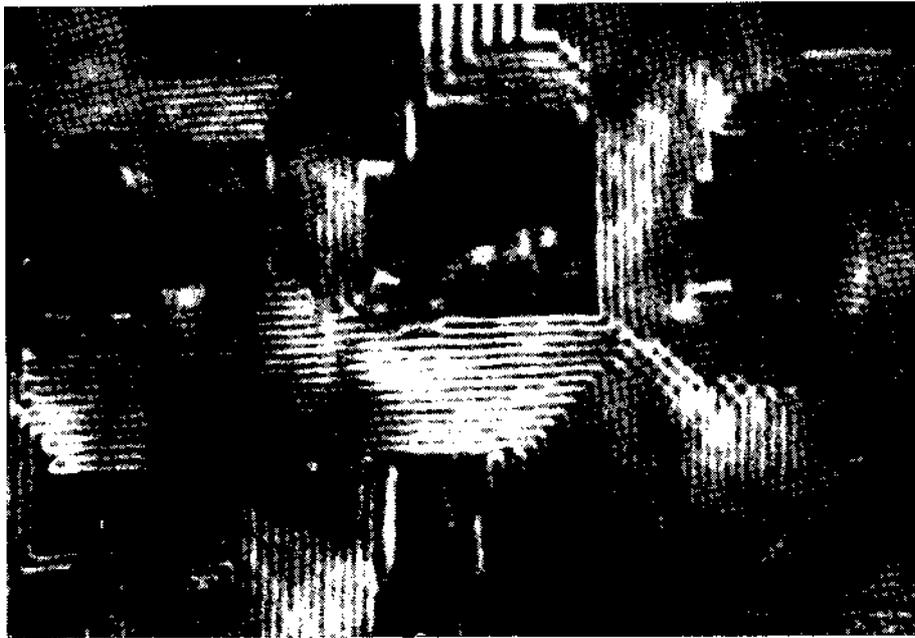


Fig. 13: Comparée à la figure 5, de larges blocs de AuCu I sont isolés après croissance des domaines antiphases de AuCu II. (Cliché Pashley et Presland, 1959) [23].

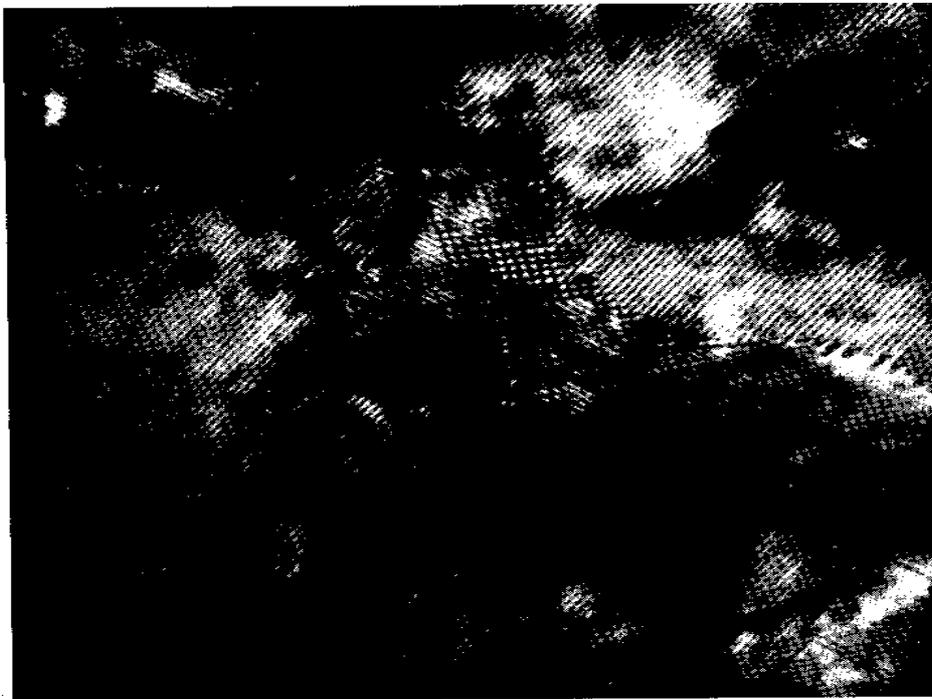


Fig. 14: Comparée aux figures 5 et 6, tout l'échantillon est passé à l'état de AuCu II, (Cliché Glossop et Pashley, 1960) [23].

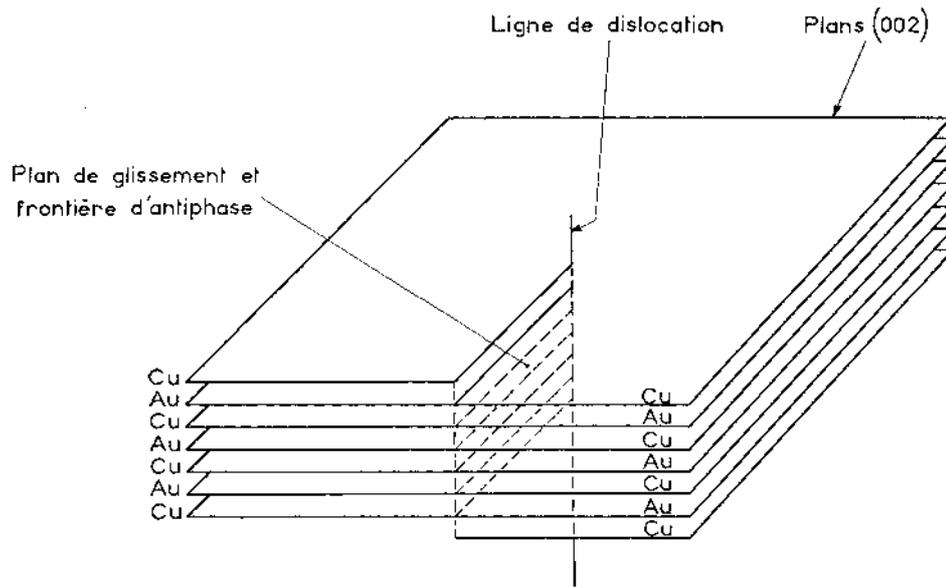


Fig. 15: axe de dislocation mixte dont le vecteur de Burgers est précisément égal au décalage $a_2 + a_3/2$ [35].

Chapitre III

Effet de l'addition de l'argent dans le système Au-Cu

III-1. Caractéristiques de l'or

L'or est un métal rare, d'un jaune brillant, inaltérable. C'est pour ces qualités principales que l'or est considéré comme précieux. Ces particularités chimiques et physiques sont détaillées dans le tableau 2 et c'est ce qui lui confère son titre de métal noble. L'or est un élément métallique de symbole Au, de numéro atomique $Z=79$, de masse atomique $A= 196,96$ et de rayon atomique $R= 1,44 \text{ \AA}$. Sa température de fusion est de $1064 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle de sa vaporisation environ 2960°C , son réseau cristallin est cubique à faces centrées de paramètre $a= 4,07 \text{ \AA}$ et sa densité est de $19,25$. L'or est attaqué par le chlore et le brome et se dissout dans le mercure; aucun acide isolé n'agit sur lui, mais il est dissous par l'eau régale, mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

III-2. Caractéristiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu, de numéro atomique $Z= 29$, de masse atomique $A=63,54$ et de rayon atomique $R=1,38 \text{ \AA}$. Le cuivre est un métal rouge à cassure rose, sa température de fusion est de $1083 \text{ }^\circ\text{C}$., son réseau cristallin est cubique à faces centrées de paramètre: $a=3,6074 \text{ \AA}$ (Fig. 2. 1) et sa densité est de $8,78$.

Quelques particularités chimiques et physiques sont détaillées dans le tableau 3.

III-3. Caractéristiques de l'argent

L'argent est un élément métallique de symbole Ag de numéro atomique $Z=47$, de masse atomique $A= 107,86$ et de rayon atomique $R= 1,53 \text{ \AA}$. Sa température de fusion est de $961,8 \text{ }^\circ\text{C}$ et son réseau cristallin est cubique à faces centrées et sa densité est de $10,47$.

Quelques particularités chimiques et physiques sont détaillées dans le tableau 4.

Famille	Métaux nobles.
Composition	Extrait de minerais.
Aspect	Couleur jaune brillant.
Propriétés	Conductivité électrique et thermique, résistance à la corrosion, très ductile (1g = 3 km de fil) Amagnétique, filtre les radiations solaires, inoxydable et quasi inattaquable aux acides. inaltérable à l'air et à l'eau. parfait pour les alliages.
Points faibles	Difficilement usinable à l'état pur. Tendance à ternir.
Déclinaison	Alliage de ce métal avec d'autres métaux (argent, cuivre, nickel, zinc, etc.).
Domaines d'application du bricolage :	utilisé en bijouterie, en dentisterie. chirurgie esthétique Il est aussi beaucoup utilisé en décoration et en l'ornement (palais, Mosquées,...).
Mise en oeuvre	Facile. Brasage. Cintrage. Sciage. Soudure
Entretien	Se polit pour éviter qu'il ne ternisse, utilisez un revêtement protecteur transparent.

Tableau. 2: Quelques propriétés chimique et physique de l'or.

Famille	Métaux non ferreux.
Composition	Extrait de minerais.
Aspect	Couleur rougeâtre.
Propriétés	Bactéricide et fongicide naturel. Métal lourd. Excellente conductivité électrique et thermique, résistance à la corrosion, particulièrement malléable, parfait pour les alliages.
Points faibles	Difficilement usinable à l'état pur. Tendance à ternir. Possibilité de développer de petites irritations à son contact.
Oxydation	Oxyde de cuivre (revêtement protecteur contre la corrosion). Teinte tirant sur le vert.
Déclinaison	Alliages de cuivre et cuivres alliés (non purs, contiennent des additifs). A base d'argent, de chrome, de nickel, de zinc... Ses alliages les plus connus sont le bronze, le laiton, le zamak.
Domaines d'application du bricolage	En électricité. En plomberie. Pour les conduites de gouttières. Très esthétique, il est aussi beaucoup utilisé en décoration.
Mise en oeuvre	Facile. Brasage. Cintrage. Sciage. Soudure.
Entretien	Se polit pour éviter qu'il ne ternisse, utilisez un revêtement protecteur transparent.

Tableau. 3: Quelques propriétés chimique et physique du cuivre.

Famille	Métaux non ferreux. Métaux précieux.
Composition	Extrait de minerais.
Aspect	Blanc Gris brillant
Propriétés	Malléable à température ambiante, il est rarement utilisé seul. De l'argent massif est en fait un alliage avec une petite proportion du cuivre Excellente conductivité électrique et thermique. Sensible aux sulfures présent dans l'air. L'argent se recycle très bien puisque la production d'argent recyclé représente 25% de la production totale.
Points faibles	Tendance à ternir.
Oxydation	Oxyde d'argent qui ternit et protège la surface du métal.
Déclinaison	Le vermeil: argent massif recouvert par une fine épaisseur d'or déposée par électrolyse. Le métal argenté: argent déposé par électrolyse sur un métal non ferreux (cuivre, zinc...) Alliage Argent et Nickel utilisés pour les contacts mobiles des interrupteurs et disjoncteurs.
Domaines d'application du bricolage :	Electricité: connections des interrupteurs, disjoncteurs. Fabrication des miroirs. Décoration: paillettes rajoutées à des vernis pour faire scintiller des objets décoratifs.
Mise en oeuvre	Cintrage. Soudure.
Entretien	Facile.

Tableau. 4: Quelques propriétés chimique et physique de l'argent.

III-4. L'action de l'argent sur les propriétés mécaniques dans le système Au-Cu

Les propriétés mécaniques des alliages d'or et de cuivre dépendent fortement de leur structure cristalline, et l'addition d'un élément est choisie pour augmenter la ductilité afin d'en faciliter l'usinage.

Les alliages à base d'or et de cuivre existent dans des compositions (ou carat) variées, et sont utilisés, par exemple, en bijouterie et dans l'industrie horlogère ou dentaire.

Leur couleur varie du jaune, pour les alliages contenant de l'argent dans des proportions de l'ordre de 20%, au rouge, pour les alliages or-cuivre binaires ou contenant peu d'argent (moins de 10%). Leurs propriétés mécaniques, en particulier leur dureté, dépendent fortement de leur composition chimique et de leur structure cristalline. Ainsi, les alliages or-cuivre formant une solution solide ordonnée sont sensiblement plus durs que les mêmes alliages formant une solution solide désordonnée. Or, les alliages présentant une dureté élevée s'usinent et se mettent en forme difficilement. C'est pourquoi la structure désordonnée est plus avantageuse, du point de vue de l'usinabilité, que la structure ordonnée [22].

La structure désordonnée dans les alliages or-cuivre n'est pas stable lors des étapes d'usinage, de recuit, et évolue en structure ordonnée. Cette évolution peut causer un durcissement local et, par suite, une fissuration de la pièce sous l'effet d'un gradient de coefficient de dilatation. De plus, certaines pièces de grandes dimensions ne refroidissent pas assez rapidement sur l'ensemble du volume, et des inhomogénéités de dureté apparaissent, entraînant, fissures et difficultés d'usinage.

Pour une solution à ce type de problème dans les alliages or-cuivre, est l'introduction d'argent, dans des proportions suffisantes, ce qui a pour effet de les rendre plus malléables. Cette technique cause toutefois un jaunissement de l'alliage et n'est donc pas appropriée pour les alliages or-cuivre rouges [22].

III-4-1. Effet sur la température critique

En ce qui concerne l'effet d'un troisième élément sur la température critique de mise en ordre il a été rapporté que les atomes de palladium augmentent la température critique de mise en ordre de l'alliage AuCu. En revanche, cette température est abaissée en ajoutant l'argent [36].

D'autre part, des études ont montré que l'effet de la teneur en argent dans les alliages d'or est la réduction de la température de mise en ordre. Hultgren et Tarnopol [37] ont attribué cela au fait que l'énergie de mise en ordre est diminuée de façon linéaire à cause de la substitution d'argent dans le réseau d'or parce que le rayon atomique de l'argent et celui de l'or sont pratiquement les mêmes. Cela conduit à une diminution linéaire de la température critique, puisque $\Delta Q = 1/2RT_c$, où ΔQ est négatif et est une fonction de la concentration en argent, R est la constante des gaz et T_c est la température critique de la mise en ordre [5].

III-4-2. Effet sur le Durcissement

Les propriétés physiques sont également affectées; allier l'or avec d'autres éléments augmente généralement la force et la dureté, avec une certaine réduction de la malléabilité / ductilité. L'atome d'argent est légèrement plus grand que celui de l'or, donc allier l'or avec tant d'argent donne une amélioration modérée de la dureté. Alors que l'atome de cuivre est nettement inférieur à celui de l'or, il a donc un effet plus important sur le renforcement de l'or que celui d'argent, car il déforme plus le réseau cristallin de l'or. Ainsi la réduction du 24 carats à 22 carats et jusqu'à 18 carats donne des alliages d'or plus dur, mais dans les alliages au-delà de 18 carats (jusqu'à 9 carats) il n'y a pas un grand effet.

Par exemple dans l'alliage AuCu, le durcissement à 500 °C a été attribué à la formation de la phase AuCu₁ à l'intérieur des grains; le durcissement à 400 °C a été suivi d'un durcissement supplémentaire dû à la formation de la phase périodique ordonnée AuCu₁₁ [38].

D'une manière générale, il peut également être observé que lors de l'augmentation de la teneur en alliage, c'est à dire avec la diminution du carat, la résistance des alliages augmente; en outre, l'effet du travail à froid diffère d'un alliage à l'autre, c'est à dire dans le cas des 18 carats alliés [38], cette augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à rupture est presque comparable, alors que pour d'autres alliages, la limite d'élasticité augmente plus facilement que la résistance à la traction, en particulier dans les phases initiales de durcissement [39].

III-4-3. Effet sur la Corrosion

Dans le test électrochimique, les alliages contenant une grande quantité d'or montrent un comportement similaire à celui de l'or; c'est le cas aussi pour les alliages classiques qui contiennent plus d'argent et de cuivre, qui se rapprochent des valeurs de ces métaux. Dans l'analyse électrochimique, généralement tous les alliages ont été forcés à se corroder, les valeurs obtenues dépendant fortement de la composition. La corrosion est très importante en raison de graves conditions (potentiels élevés, solution agressive). Alors que dans l'essai de corrosion chimique, seules les phases qui contiennent moins de métaux précieux ont été dissoutes. Cet effet peut augmenter fortement lorsque l'alliage a une microstructure inhomogène ou des surfaces rugueuses. Pour ces raisons, de très bons résultats électrochimiques ont été trouvés pour les alliages riches en métaux précieux, car il est difficile de les attaquer [40] ; la figure 16 montre que plus le métal est noble, plus il résiste à la corrosion par rapport à une solution agressive donnée.

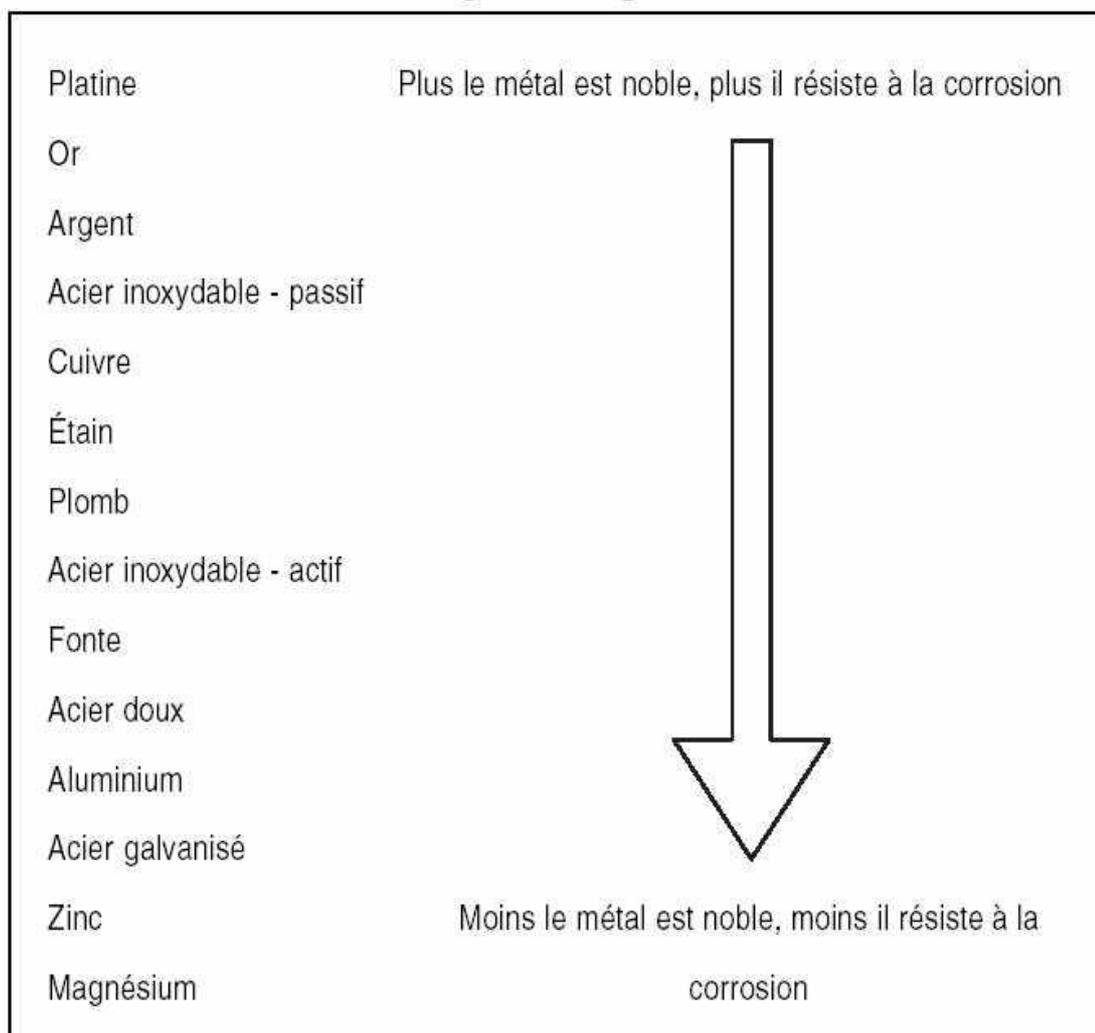


Fig. 16: susceptibilité à la corrosion.

III-4-4. La Résistance à ternir

Les alliages d'or 18 carats et 22 carats sont presque complètement résistants aux attaques chimiques alors que les alliages 9 carats sont beaucoup moins résistants. Les alliages 9 carats peuvent ternir ou même noircir de l'exposition aux produits chimiques dans l'atmosphère, et peuvent se décolorer au contact de produits chimiques ménagers. Par exemple, une chaîne 9 carats est normalement finie avec un jaune plus foncé 18 carats ou 22 carats (revêtement par les fabricants), ce qui explique pourquoi la finition brillante sur une nouvelle chaîne 9 carats est atténuée progressivement pour correspondre à d'autres bijoux que vous portez quotidiennement. La finition brillante d'origine peut généralement être assez rétablie avec peu de frais par un bijoutier, mais la chaîne doit devenir chimiquement ou mécaniquement détériorée au fil des ans.

III-4-5. Effet sur la couleur

L'argent a un effet remarquable sur la couleur des alliages du système Au-Cu, elle va du rouge au vert, passant par l'orange et le jaune; la figure 17 montre un diagramme triangulaire Au-Ag-Cu qui donne les couleurs de l'or en fonction des concentrations des autres métaux présents (le cuivre et l'argent).

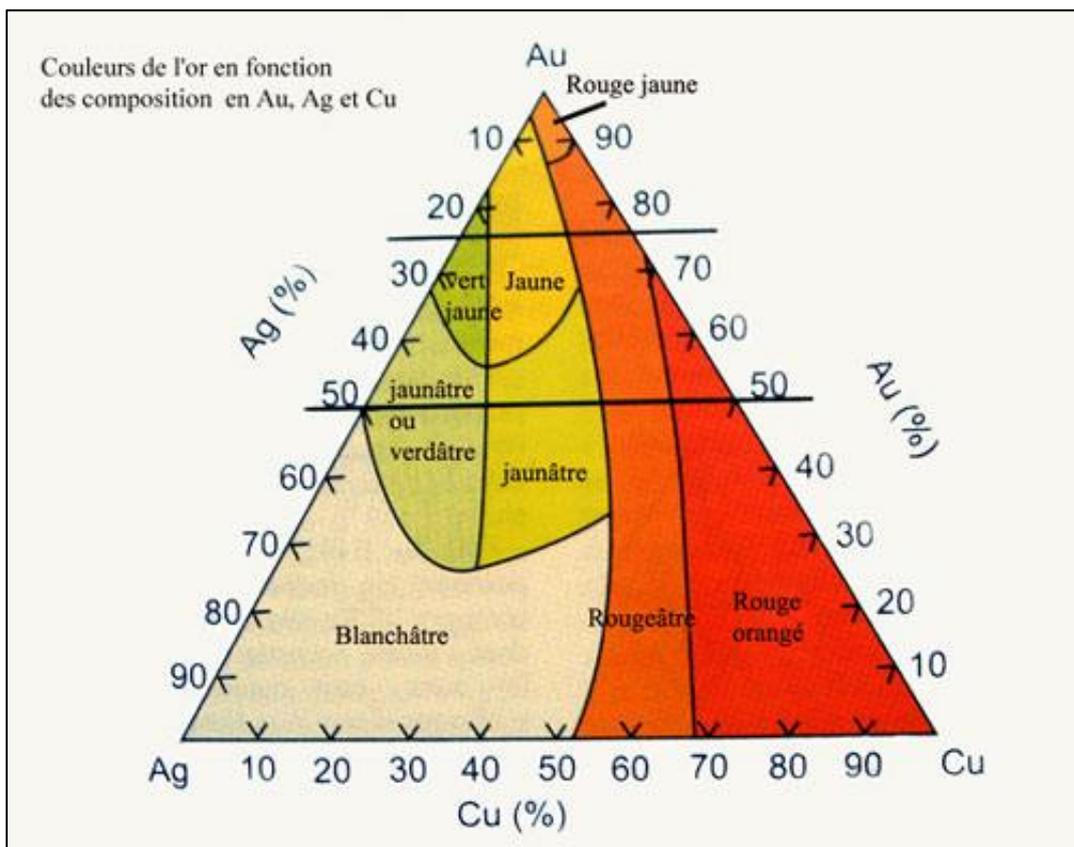


Fig. 17: Diagramme triangulaire Au-Ag-Cu qui donne les couleurs de l'or en fonction des concentrations des autres métaux présents.

Chapitre IV

Matériaux étudiés et méthodes expérimentales utilisées

IV-1. Alliages étudiés

Dans ce travail notre choix s'est porté sur quatre alliages: Au -25 % mass. Cu, Au -50 % mass. Cu, Au -18% mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35% mass. Ag -15 % mass. Cu.

L'élaboration de ces alliages a été effectuée par fusion au chalumeau à partir de matériaux très purs (99.999 %). Les lingots obtenus sont découpés sous forme cylindrique de 12 mm de hauteur et 2 mm de diamètre pour les essais dilatométriques et 3 mm de hauteur et 6 mm de diamètre pour les essais calorimétriques.

IV-2. Traitements thermiques appliqués

Pour suivre les différentes transformations ordre-désordre que subissent les quatre alliages étudiés au cours du chauffage et de refroidissement, on a procédé à un traitement d'homogénéisation pendant une heure à 500°C et à 700°C, et pour les mesures de microdureté, un vieillissement pendant différents temps à 300°C a été effectué. Les alliages étudiés sont attaqués par le même réactif d'attaque qui a la composition suivante:

- 10 ml acide nitrique (HNO₃)
- 15 ml (HCl)

IV-3. Techniques expérimentales utilisées

IV-3-1. Analyse dilatométrique

La dilatométrie permet de suivre les évolutions structurales à partir de la mesure, en fonction de la température (T), des variations dimensionnelles (Δl) d'échantillons susceptibles d'être le siège de transformations de phases.

Les essais dilatométriques ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre du type DT1000 de trempe rapide (Fig.18). Grâce à la forme et à la taille très réduite de l'échantillon (cylindre de 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/min 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 ; tout cela avec une résolution supérieure à 0,1 micromètre.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique, ce qui permet l'acquisition directe des résultats de mesure (Δl , T, t) avec une grande précision. L'exploitation des courbes obtenues se fait à l'aide de logiciel particulier (DT1000). On peut ainsi obtenir les courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique imposé, ainsi que la dérivée de chaque courbe pour bien mettre en évidence et situer les moindres anomalies qui apparaissent.



Fig. 18: Dilatomètre de trempe ADAMEL LHOMARGY de type DT 1000.

IV-3-2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet d'étudier les transitions physiques et chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau. On assure une montée linéaire de la température de l'échantillon et de la référence, puis on ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon à chaque instant, de sorte que la température de l'échantillon soit la même que celle de la référence, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques. La compensation de la puissance calorifique est mesurée en fonction de la température $dQ/dT = f(T)$. La DSC est une méthode d'analyse en balayage de température, en chauffage comme au refroidissement. Elle peut être utilisée pour effectuer des mesures d'isothermes pour étudier les cinétiques des transitions. La mesure de dQ/dT en fonction du temps nous permet d'étudier l'énergie d'activation des transitions.

Pendant une réaction enregistrée par DSC on distingue deux genres de pics :

Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base.

Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en -dessous de la ligne de base.

Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T), \text{ soit } \Delta H = \int C_p.dT.$$



Fig. 19: DSC 131 SETARAM

Dans notre étude on s'est servi d'un analyseur SETARAM DSC 131 équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un traceur (Fig. 19). Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de 25 °C aux températures d'homogénéisation, limité par la température maximale de la DSC 700°C, avec une vitesse 5 °C/min et un maintien de 1 min suivi par un refroidissement avec la même vitesse ; les essais ont été réalisés sous Argon.

IV-3-3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. Elle permet d'avoir des informations relatives aux propriétés physico-chimiques d'une substance cristalline et étudier les solutions solides ordonnées grâce à l'apparition des lignes de surstructure. Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires {hkl} équidistants de d (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée c'est à dire: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$. Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan (hkl)) et λ (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans {hkl}, la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle θ . La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des solutions solides ordonnées.

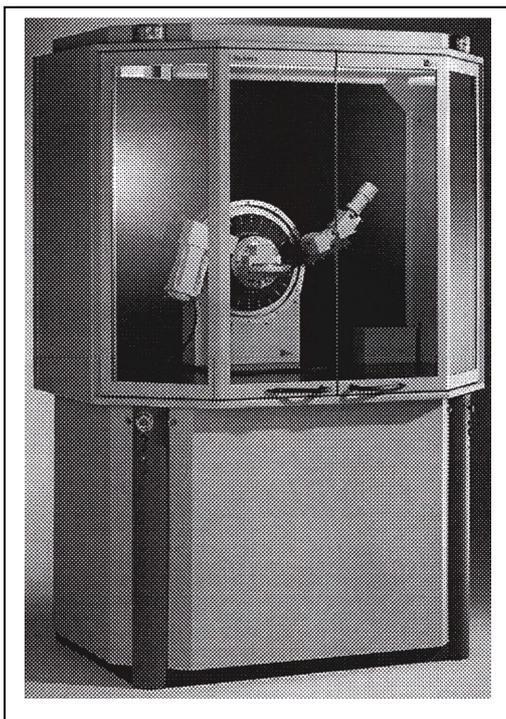


Fig. 20: Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance.

Dans le cadre de notre travail, on a utilisé un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Advance (Fig. 20), pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 20 \text{ mA}$ et $V = 35 \text{ KV}$). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 120° .

IV-3-4. Microscope optique

La métallographie microscopique permet une connaissance précise de la structure du métal : on peut se rendre compte de la taille et de la morphologie des constituants et de leur distribution. La micrographie décèle des défauts invisibles à l'oeil (craques, fissures), ainsi que les inclusions solides (oxydes, silicates...). La structure peut être modifiée par tous les traitements mécaniques, thermiques et chimiques que subit le métal indépendamment des transformations physico-chimiques qui peuvent résulter de ces traitements.

D'autre part, les modifications de structure sont irréversibles, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas annulées lorsque le facteur d'action (température ou déformation) revient à son point de départ; la structure peut garder la trace des états antérieurs par lesquels elle est passée.

On a utilisé un microscope métallographique à grand champ LEITZ de type MM6 (Fig. 21).

C'est un appareil optique muni de lentilles qui permettent l'agrandissement de l'image et par conséquent, d'observer de près les petits détails. La microscopie optique sert à déterminer ou à observer la microstructure de l'échantillon (taille et forme des grains,.....etc.), ainsi que l'évolution microstructurale des alliages ayant subi des traitements thermiques (isothermes et anisothermes).



Fig. 21: Microscope optique LEITZ de type MM6.

IV-3-5. La microdureté Vickers (H_v)

Elle permet la mesure de la dureté des matériaux sans les endommager.

C'est un microduromètre semi-automatique du type ZWICK à pénétration Vickers (Fig. 22) ; avec une charge de mesure de 0,3 Kg lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de microdureté grâce à un logiciel approprié.

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée, la dureté Vickers (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport :

$$H_v = \frac{m}{S}$$

Avec :

m : la charge appliquée (en Kg) par le pénétrateur

S : la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale.

et elle est définie par :

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136}{2}} \quad \rightarrow \quad H_v = 1.8544 \cdot \frac{m}{d^2}$$

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers ; on tire les valeurs de la dureté à partir de deux longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales et on fait la moyenne et ceci est répété pour dix empreintes ; on prend ensuite la valeur moyenne de ces dix mesures, laquelle sera prise comme la valeur de H_v pour le matériaux (ou l'état) étudié.

Les essais que nous avons réalisés avec une charge de 0,3Kg sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres obtenue est mesurée à l'aide d'un microscope dont est équipé le microduromètre ; cet appareil permet éventuellement une étude très localisée de la surface.

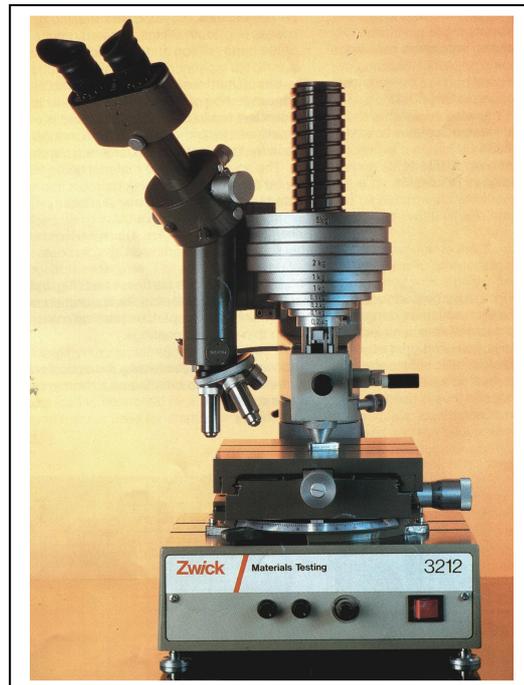


Fig. 22: Le microduromètre utilisé de Type ZWICK.

Chapitre V

Résultats expérimentaux et interprétations

V-1. Résultats des analyses dilatométriques

V-1-1. L'alliage Au -25 % mass. Cu

La courbe dilatométrique et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Au -25 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C, trempé à l'eau et chauffé avec la vitesse $v=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ montrent des anomalies dans l'intervalle de température [162-479] °C (Fig. 23. a):

- une première contraction vers 224 °C liée à la formation d'une phase transitoire avant la formation de la phase ordonnée AuCu I [41],
- une seconde contraction vers 288 °C liée à la réaction de mise en ordre de la phase ordonnée AuCu I,
- une première expansion avec un maximum difficile à discerner due à la formation de la phase semi ordonnée AuCu II qui est moins ordonnée que la phase AuCu I,
- une seconde expansion importante vers 452 °C liée à la dissolution de la phase semi ordonnée AuCu II et la formation de la phase désordonnée A_1 .

La courbe de refroidissement (Fig. 23. b) montre une expansion vers 333 °C liée à la réaction de mise en ordre à partir de la phase désordonnée A_1 obtenue au cours du chauffage.

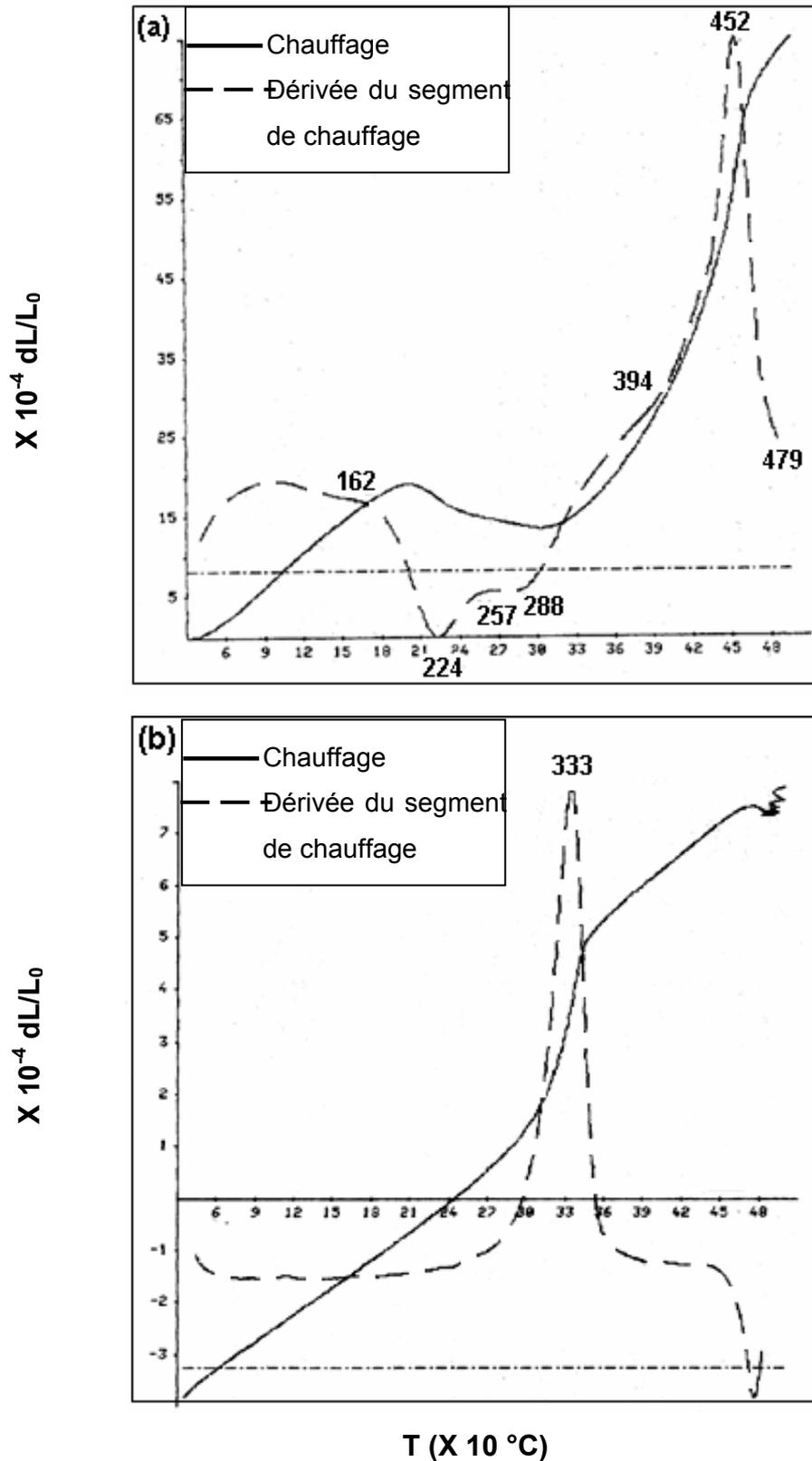


Fig. 23: Courbes dilatométriques et dérivées des segments de chauffage (a) et de refroidissement (b) d'un échantillon Au -25 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Un deuxième essai effectué juste après le premier (fig. 24) montre une seule expansion vers 450°C liée à la transition ordre-désordre et la disparition des contractions dues à la formation de la phase ordonnée au cours du refroidissement lors du premier cycle. La courbe dilatométrique et la dérivée du segment de chauffage du même alliage homogénéisé à 700°C pendant 1h, trempé à l'eau et chauffé avec la vitesse $v=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 25. a) montrent les mêmes anomalies précédentes sauf que les deux premières contractions situées à 224 °C et 288°C sont remplacées par une seule contraction à 250°C. Une étude récente [6] consacrée à l'effet de la température d'homogénéisation sur le comportement de mise en ordre dans l'alliage Au -25 % mass. Cu a attribué cela soit à la disparition d'un des deux pics, soit à la "fusion" des deux pics.

La courbe de refroidissement (Fig. 25. b) montre une expansion vers 410 °C due toujours à la réaction de mise en ordre dans cet alliage.

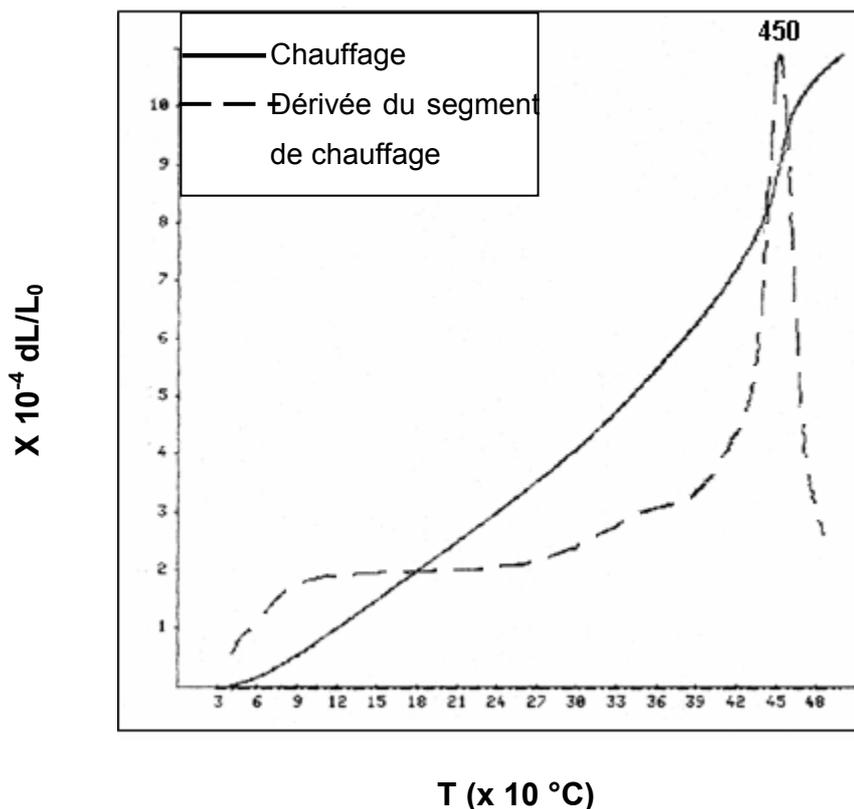


Fig. 24: Deuxième cycle d'un échantillon Au -25 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

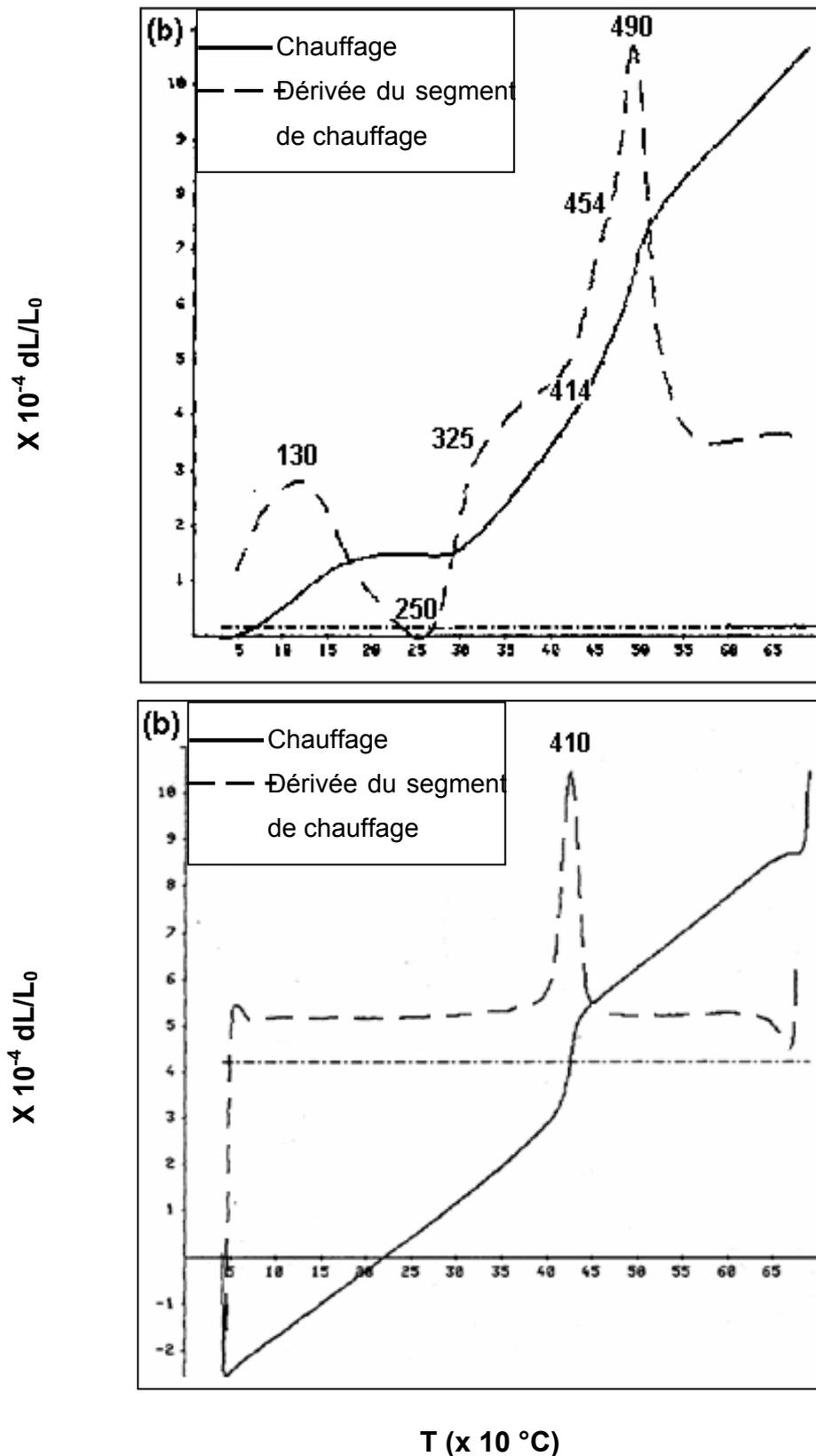


Fig. 25: Courbes dilatométriques et dérivées des segments de chauffage (a) et de refroidissement (b) d'un échantillon Au -25 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-1-2. L'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu

La courbe dilatométrique et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C, trempé à l'eau et chauffé avec la vitesse $v=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 26) montrent deux anomalies dans l'intervalle de température [162-420] °C : une contraction à 220 °C et une expansion à 338 °C.

En comparant cette courbe avec celle de la figure. 23. a, on remarque la disparition de la première contraction et la première expansion (correspondant à la formation de la phase semi ordonnée AuCull) ; la contraction située à 288 °C se décale jusqu'à 220 °C et l'expansion à 452 °C vers 338 °C. Par ailleurs l'amplitude de ces effets est peut importante par rapport à celle de l'alliage Au -25 % mass. Cu, ce qui est dû à la réduction de la quantité de phase ordonnée formée au cours de la transformation ordre-désordre. Cela est attribuée au fait que la vitesse de mise en ordre dans l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu est beaucoup plus faible que celle dans l'alliage Au -25 % mass. Cu.

Ce décalage des anomalies vers les basses températures est dû à l'addition d'argent qui a pour but la réduction de la température de mise en ordre (288 °C → 220 °C). Cela est attribué au fait que l'énergie de mise en ordre diminue de façon linéaire à cause de la substitution de l'argent dans le réseau d'or, parce que les rayons atomiques de l'argent et celui de l'or sont pratiquement les mêmes. Cela conduit à une diminution linéaire de la température critique, puisque $\Delta Q = 1/2RT_c$, où ΔQ est négatif et est une fonction de la concentration en argent [5].

Un deuxième essai effectué juste après le premier (Fig. 27) montre une seule expansion vers 335°C, liée à la transition ordre-désordre, et la disparition des contractions dues à la formation de la phase ordonnée au cours de refroidissement du premier cycle.

En comparant cette courbe (Fig. 27) avec celle de l'alliage Au -25 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C (Fig. 24), on note aussi le décalage du pic de la transition ordre-désordre vers les basses températures confirmant toujours l'effet de l'argent sur cette transition.

Pour l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu homogénéisé 1h à 700°C (Fig. 28), en plus de l'observation d'une seule contraction à basse température (due à l'effet de la température d'homogénéisation), on note toujours le décalage des pics vers les basses températures: la contraction située à 250 °C est abaissé jusqu'à 180 °C et l'expansion située à 490 °C est décalée vers 320 °C à cause de l'addition d'argent.

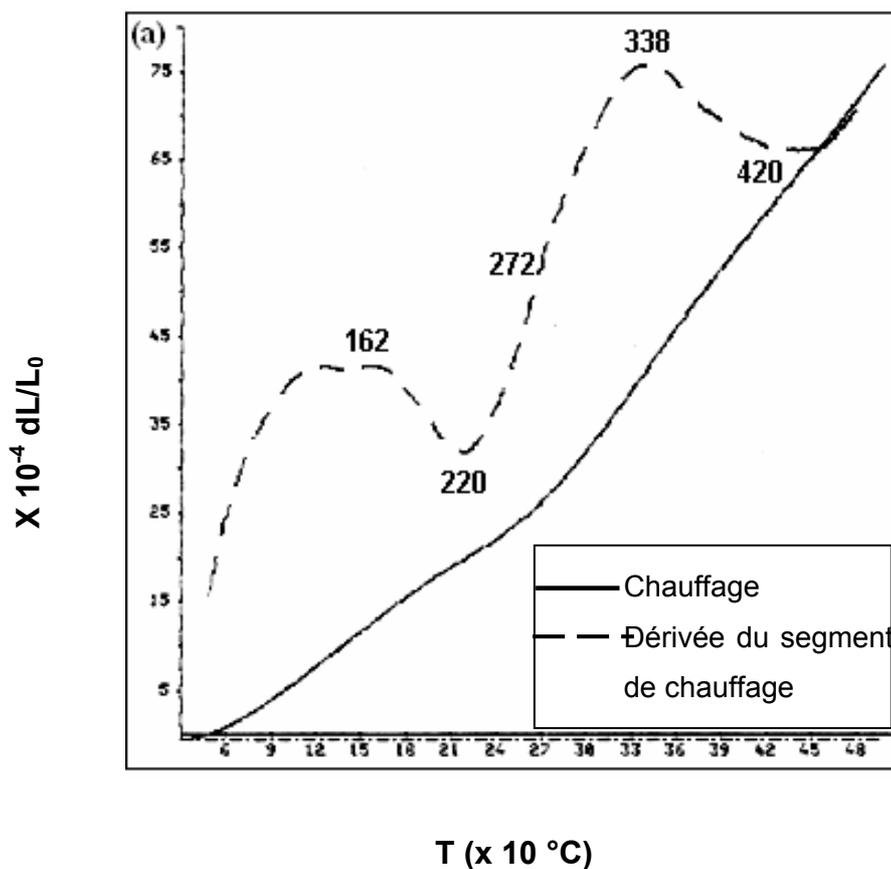


Fig. 26: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

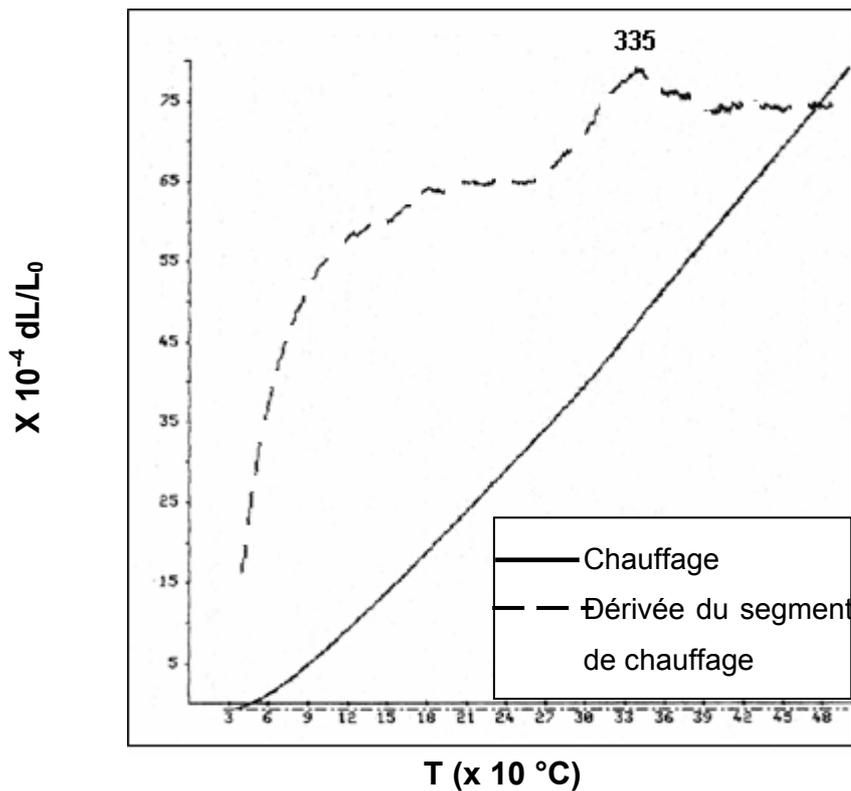


Fig. 27: Deuxième cycle d'un échantillon Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

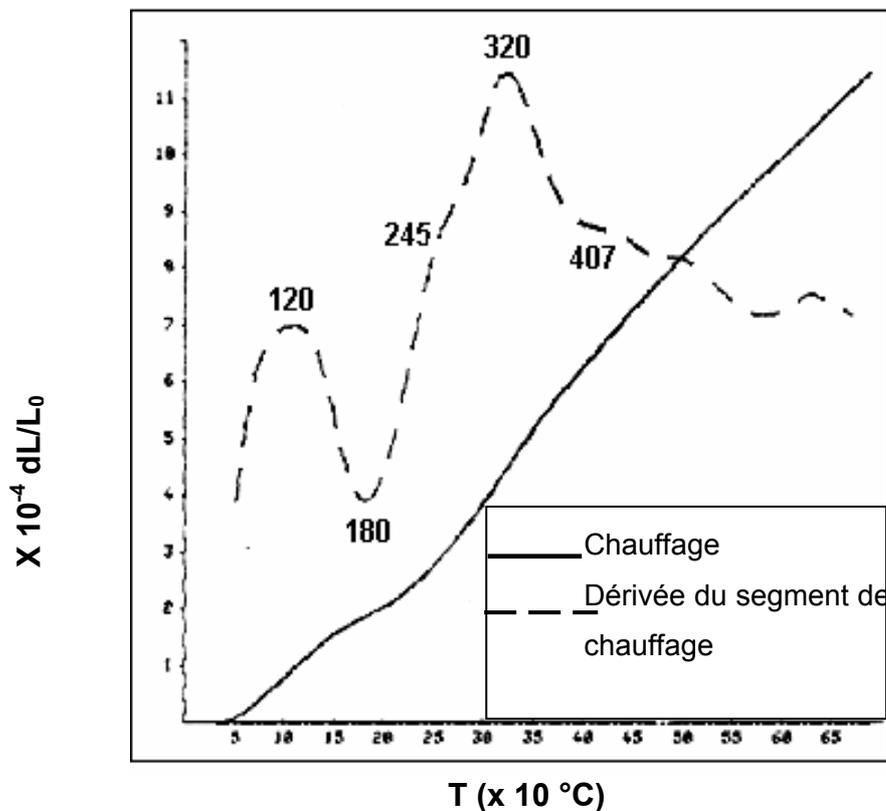


Fig. 28: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-1-3. L'alliage Au -50 % mass. Cu

La courbe dilatométrique et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C, trempé à l'eau et chauffé avec la vitesse $v=30^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 29) montre des anomalies dans l'intervalle de température [120-480] °C :

- une première contraction dans l'intervalle de température [120-190] °C avec un minimum de la courbe dérivée difficile à discerner, liée à la formation d'une phase transitoire [16],
- une deuxième contraction avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 254 °C liée au processus de mise en ordre de la phase AuCu_3 ,
- une expansion importante avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 423 °C liée à la diminution du degré d'ordre de la phase AuCu_3 jusqu'à sa dissolution et la formation de la phase désordonnée A_1 .

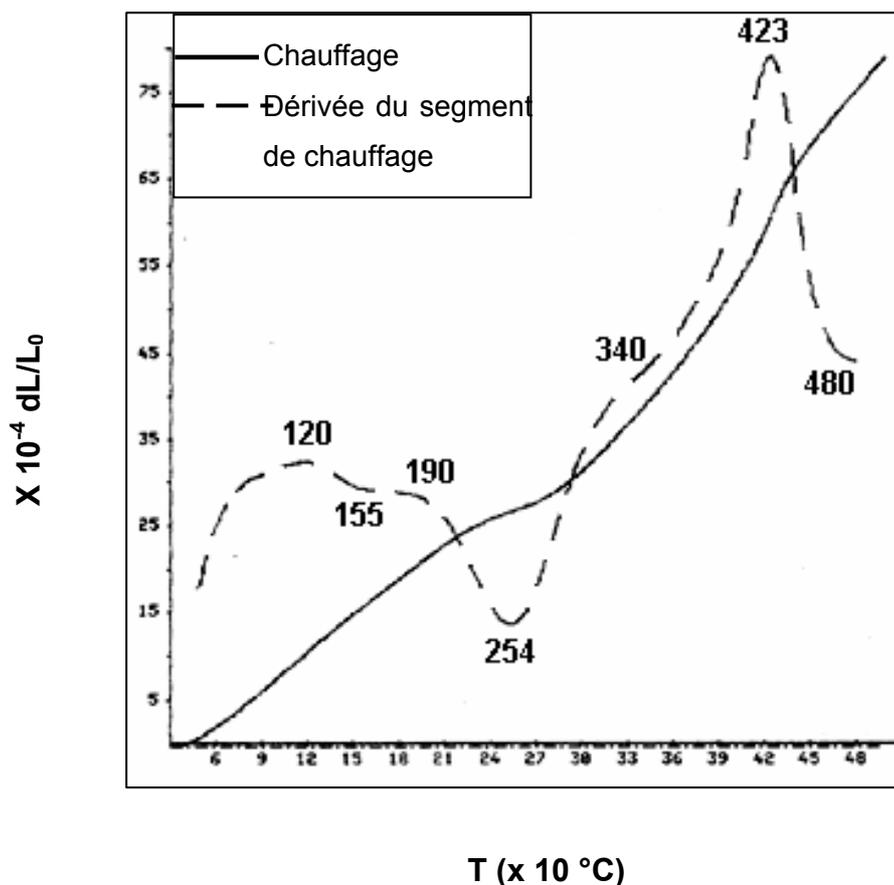


Fig. 29: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -50 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

La dérivée du segment de chauffage du même alliage homogénéisé 1h à 700°C, trempé et chauffé avec la même vitesse (Fig. 30) montre les mêmes anomalies dans l'intervalle de température [96-470] °C. Cependant, qu'on remarque la disparition de la première contraction, et le décalage du pic de mise en ordre de la phase AuCu₃ de 254 °C vers 233°C ; ce qui est certainement dû à l'élévation de la température d'homogénéisation faisant augmenter la concentration des lacunes menant à l'accélération de la transformation de mise en ordre.

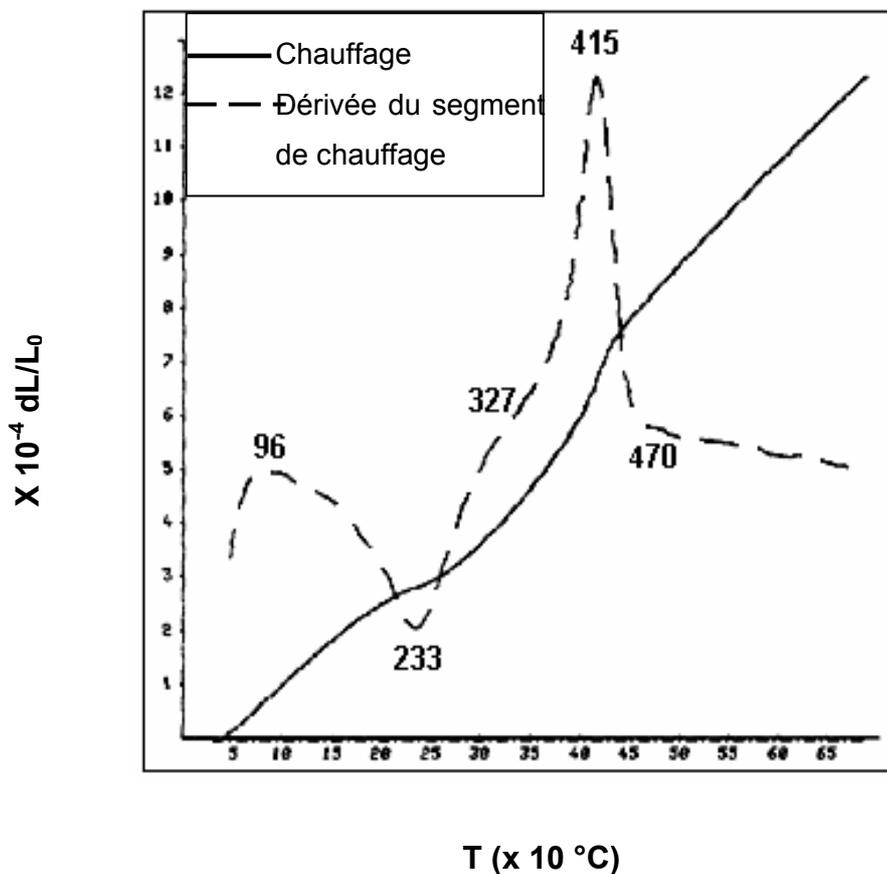


Fig. 30: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -50 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-1-4. L'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu

Dans le cas d'un échantillon Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C, trempé et chauffé avec la vitesse $v=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la courbe dilatométrique et la dérivée du segment de chauffage (Fig. 31) montrent deux anomalies dans l'intervalle de température [244-438] °C : une contraction à 300 °C et une expansion à 390 °C.

En comparant cette courbe avec celle de l'alliage Au -50 % mass. Cu (Fig. 29), on remarque la disparition de la première contraction et le décalage des températures des effets observés vers les basses températures ; par ailleurs l'amplitude de ces effets est peu importante, ce qui est toujours dû à la réduction de la quantité de phase ordonnée AuCu_3 formée au cours de la transformation désordre-ordre. Cela est attribué au fait que la vitesse de mise en ordre est plus lente dans l'alliage Au -35% mass. Ag - 15 % mass. Cu que dans l'alliage Au -50 % mass. Cu, à cause de la présence de l'argent dans cet alliage.

Pour le même alliage homogénéisé 1h à 700°C (Fig. 32), en plus des anomalies observées dans la figure. 31, on note la présence de deux contractions : la première est située vers 450 °C et la deuxième vers 516 °C, liées à certaines transitions à haute température, qui peuvent être dues soit à une décomposition spinodale soit à un phénomène de précipitation d'après Kim et al [4].

En comparant cette courbe (Fig. 32) avec celle de l'alliage Au -50 % mass. Cu (Fig. 30) on remarque la disparition des deux dernières contractions et le décalage des températures des effets observés vers les basses températures: la contraction situé à 233 °C est abaissée jusqu'à 190 °C et l'expansion située à 415 °C jusqu'à 400 °C. Ce décalage des anomalies vers les basses températures est dû à l'addition d'argent qui a pour but la réduction de la température de mise en ordre.

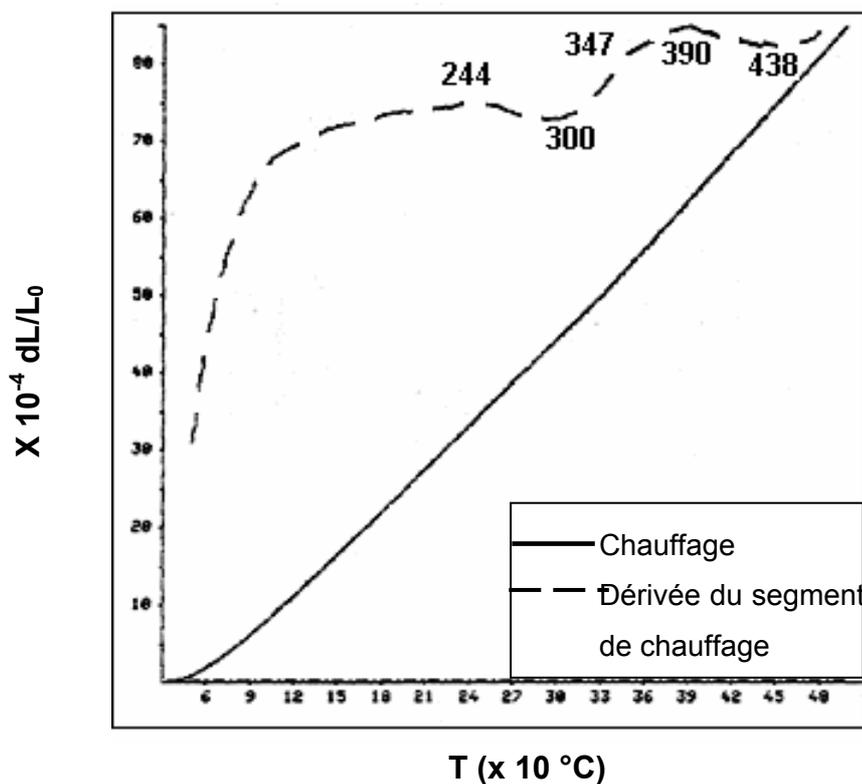


Fig. 31: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

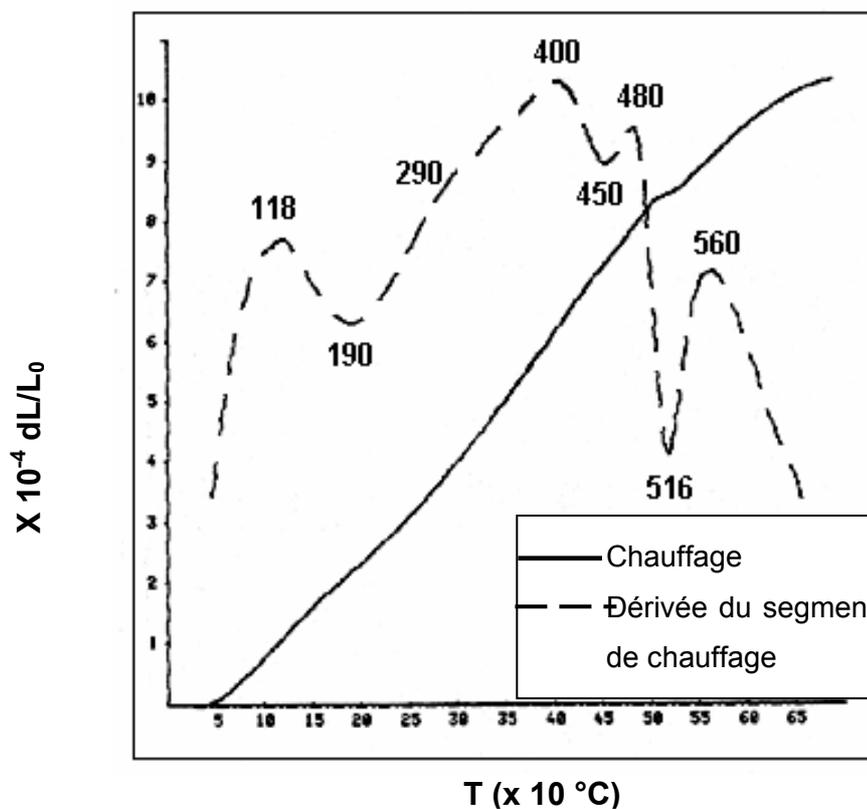


Fig. 32: Courbes dilatométriques obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-2. Résultats des analyses calorimétriques

V-2-1. L'alliage Au -25 % mass. Cu

Le segment de chauffage DSC enregistré pour un alliage Au -25 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 33) présente les anomalies suivantes.

- un premier pic exothermique entre 110°C et 270°C avec un maximum vers 196°C dû à la formation d'une phase transitoire avant la formation de la phase ordonnée AuCu I,
- un second pic exothermique situé dans l'intervalle de température [270-381] °C avec un maximum vers 307°C lié à la formation de la phase ordonnée AuCuI,
- un premier pic endothermique difficile à discerner lié à la formation de la phase semi ordonnée AuCuII,
- un deuxième pic endothermique situé à 417°C, lié à la dissolution de la phase AuCuII et la formation de la phase désordonnée A_1 .

Le segment de chauffage DSC enregistré pour le même alliage homogénéisé 1h à 700 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 34) présente les mêmes anomalies observées que celles de la figure 33 avec une légère différence dans la température des pics.

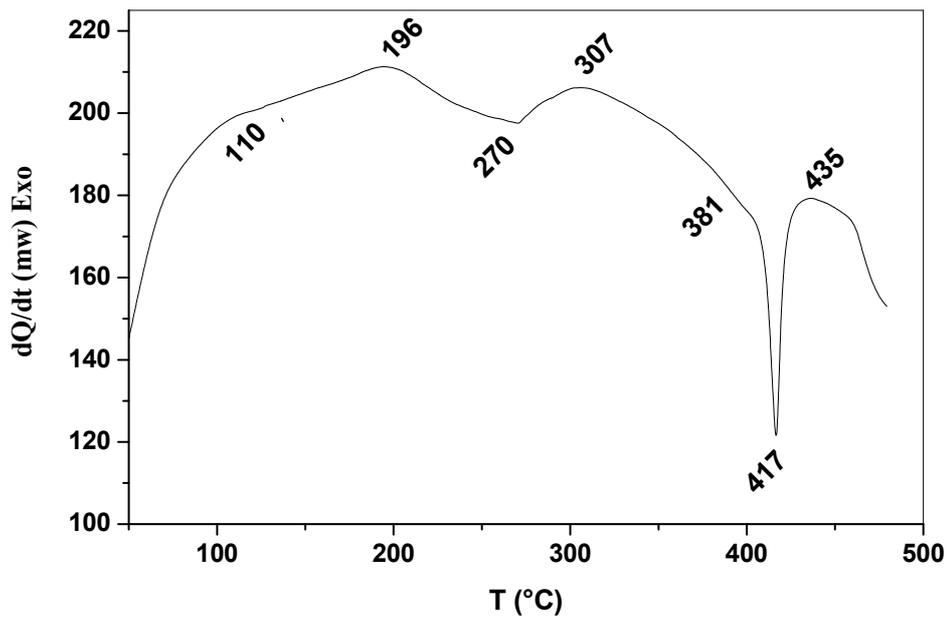


Fig. 33: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 25 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

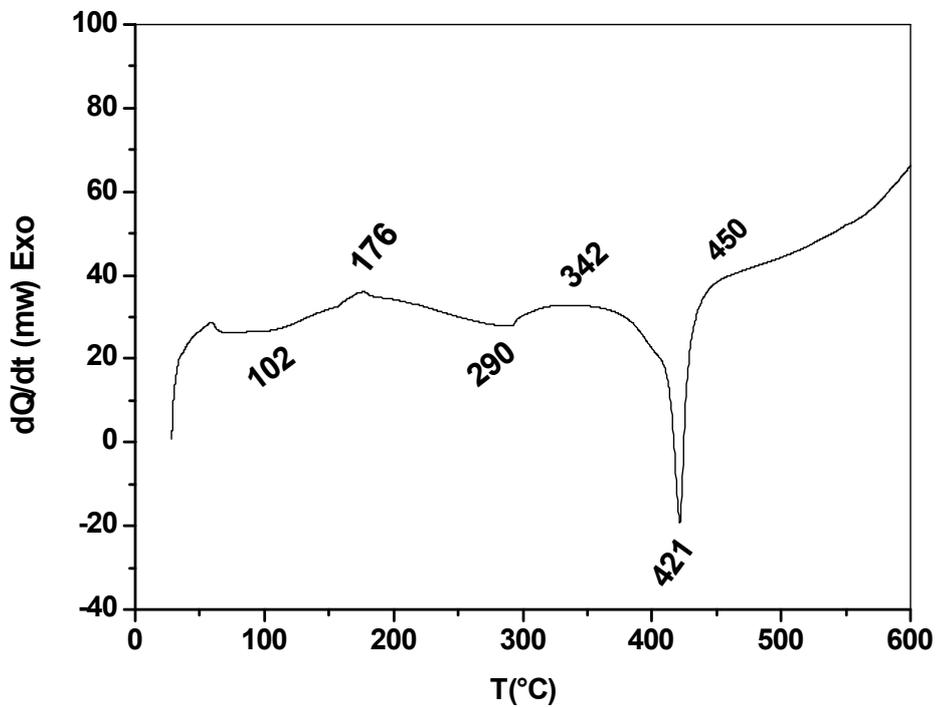


Fig. 34: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 25 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-2-2. L'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu

Le segment de chauffage DSC enregistré pour un alliage Au -18 % mass. Ag-7 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 35) présente les anomalies suivantes :

- un pic exothermique entre 97°C et 222°C avec un maximum vers 151°C ,
- un pic endothermique entre 222°C et 316°C avec un minimum vers 282°C .

En comparant cette courbe avec celle de l'alliage Au -25 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500 °C (Fig. 33), on remarque la disparition du premier pic exothermique et du premier pic endothermique, et le décalage des températures des effets observés vers les basses températures. Par ailleurs, l'amplitude de ces effets est peu importante.

Le segment de chauffage DSC enregistré pour le même alliage homogénéisé 1h à 700 °C, trempé et chauffé avec la même vitesse (Fig. 36) présente des anomalies identiques à celles de l'alliage Au -25 % mass. Cu homogénéisé 1h à 700°C (Fig. 35) avec un décalage des températures des pics observés.

En comparant les deux courbes précédentes (Figs 35 et 36), on observe le décalage des anomalies vers les basses températures, lié toujours à la présence des atomes d'argent.

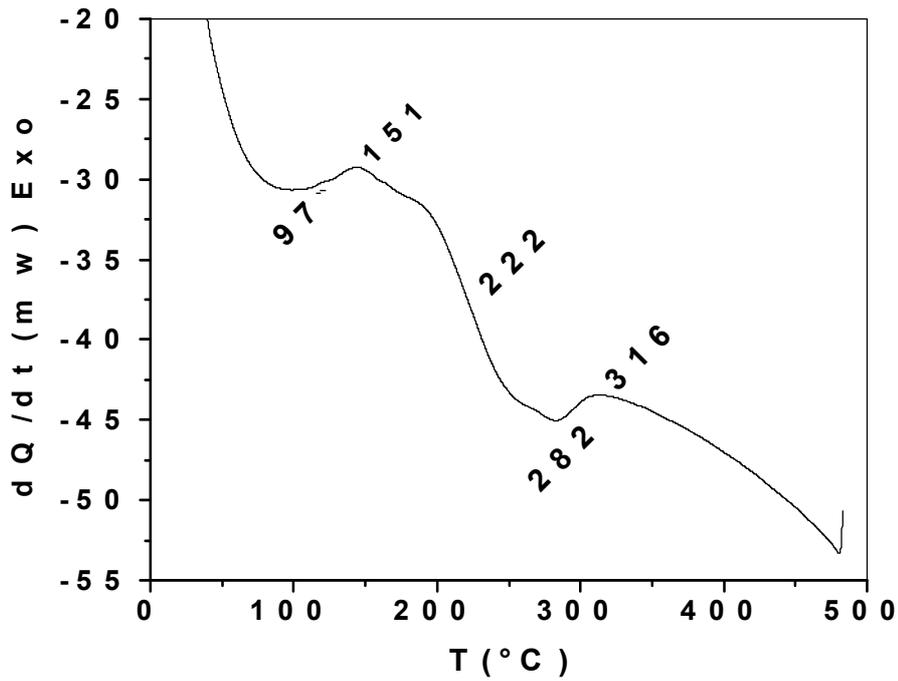


Fig. 35: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 18 % mass. Ag-7 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

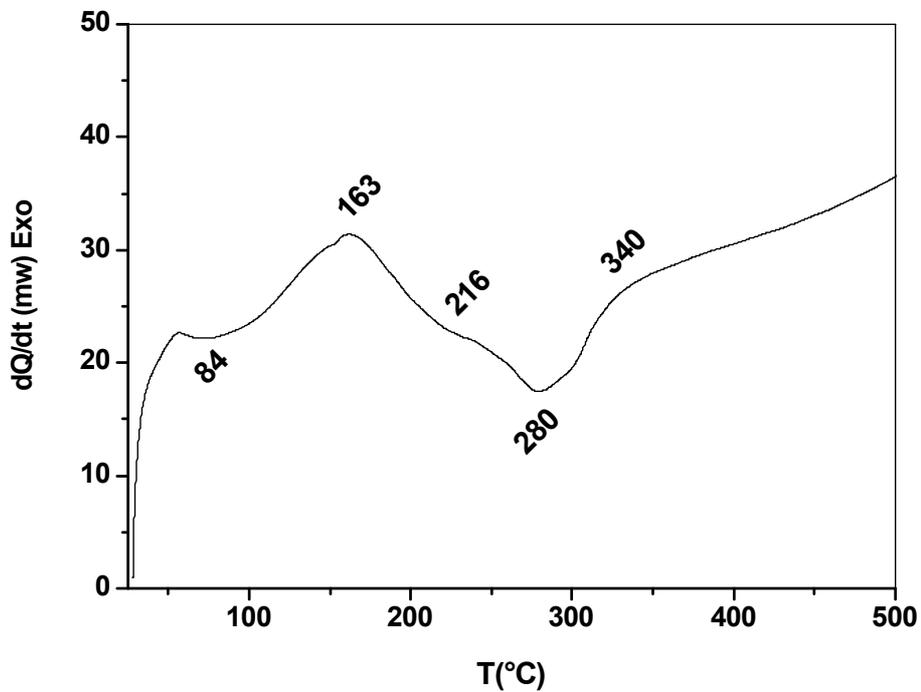


Fig. 36: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 18 % mass. Ag-7 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-2-3. L'alliage Au -50 % mass. Cu

La courbe DSC d'un alliage Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1 h à 500 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 37) présente les anomalies suivantes.

- un premier pic exothermique situé à 233°C dû à la formation d'une phase transitoire avant la formation de la phase ordonnée AuCu_3 [16],
- un second pic exothermique vers 315°C lié à la formation de la phase ordonnée AuCu_3 ,
- un pic endothermique à 398°C lié à la diminution du degré d'ordre de la phase AuCu_3 jusqu'à sa dissolution et la formation de la phase désordonnée A_1 ; c'est la transition ordre-désordre.

La courbe DSC du même alliage homogénéisé 1 h à 700°C , trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 38) présente les anomalies suivantes.

- un pic exothermique vers 211°C dû à la formation de la phase ordonnée AuCu_3 ,
- un pic endothermique à 400°C lié à la dissolution de la phase AuCu_3 et la formation de la phase désordonnée A_1 .

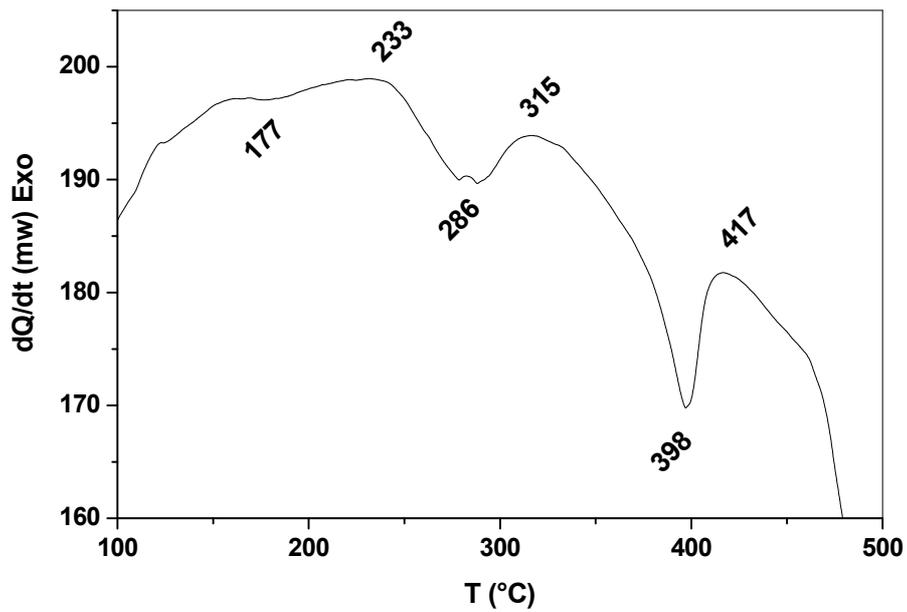


Fig. 37: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 50 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec une vitesse $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

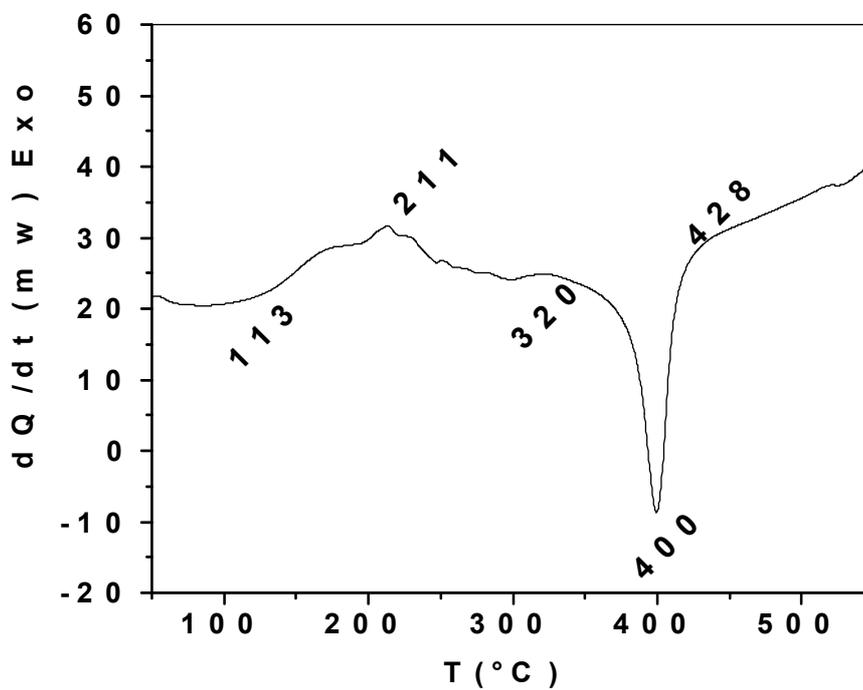


Fig. 38: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 50 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec une vitesse $V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-2-4. L'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu

Le segment de chauffage DSC d'un alliage Au -35 % mass. Ag-15 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 39) présente seulement un faible effet exothermique situé entre 170°C et 272°C, lié à la transition désordre-ordre. En comparant cette courbe avec celle de l'alliage sans argent Au -50% mass. Cu (Fig. 37), on remarque que la température de cette transition a baissé de 315°C à 232°C à cause de l'effet de l'argent qui fait diminuer la température de mise en ordre.

Le segment de chauffage du même alliage homogénéisé 1h à 700 °C, trempé et chauffé avec la vitesse $V=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 40) présente deux effets exothermiques dont le premier situé à 170°C est lié à la transition désordre-ordre et la formation de la phase ordonnée AuCu_3 et le second situé entre 445°C et 512°C avec un maximum vers 475°C, est peut être dû à une transition ordre-désordre ou à un phénomène de précipitation à cause de la présence d'argent dans l'alliage. Par contre la courbe de dilatation (Fig. 32) présente plusieurs anomalies à cause de la différence de sensibilité des deux techniques utilisées.

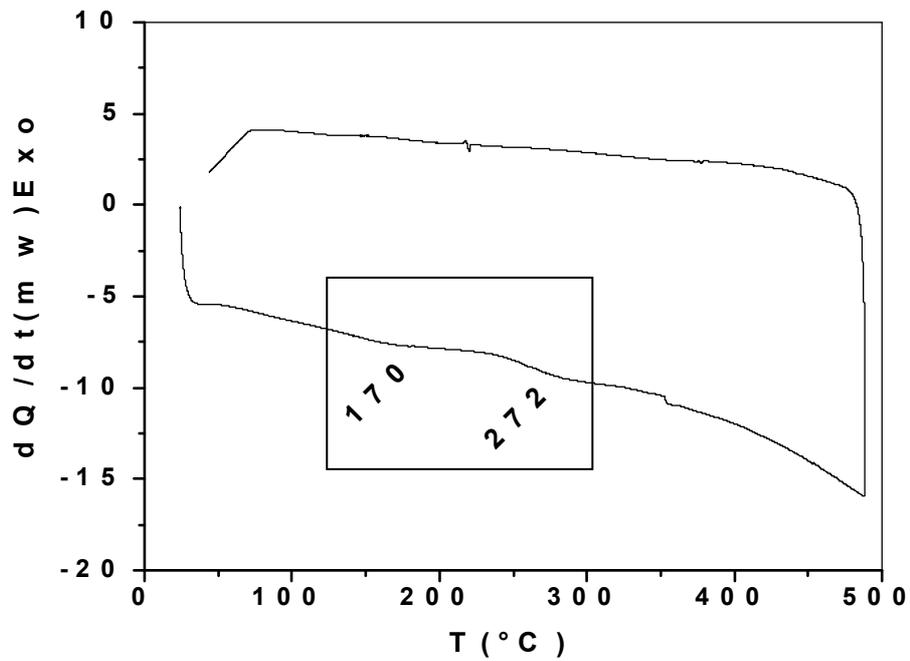


Fig. 39: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 35 % mass. Ag-15 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

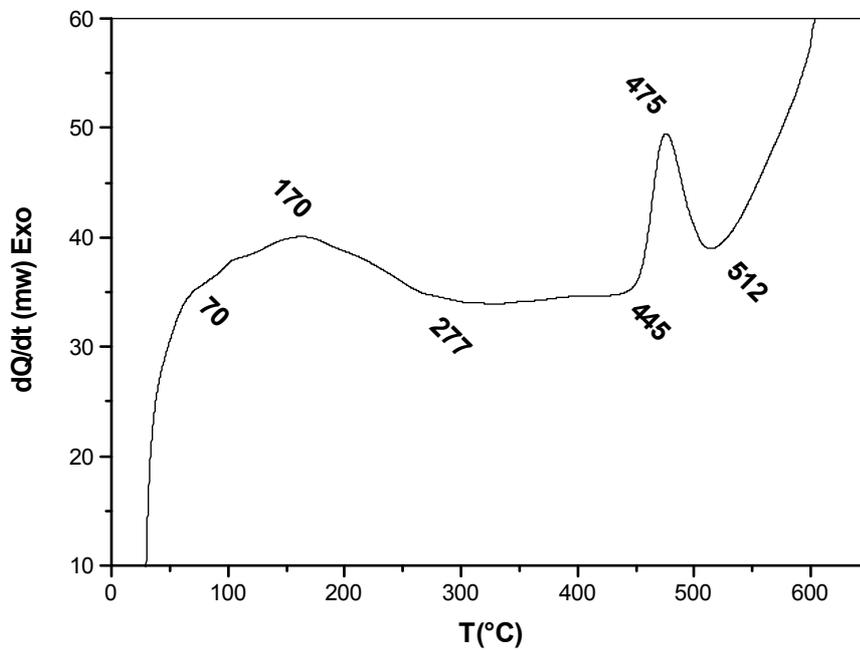


Fig. 40: Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Au - 35 % mass. Ag-15 % mass. Cu, homogénéisé 1h à 700°C et trempé avec une vitesse $V_c=30^\circ\text{C}/\text{min}$.

V-3. Résultats de la diffraction des rayons X

V-3-1. L'alliage Au -25 % mass. Cu

Le spectre de diffraction des RX de l'alliage Au -25 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 500 °C et trempé (Fig. 41) montre l'état désordonné de la phase A_1 de structure CFC par la présence des raies suivantes: (111), (200), (220), (311), (222) et (331); la raie (200) est la plus intense.

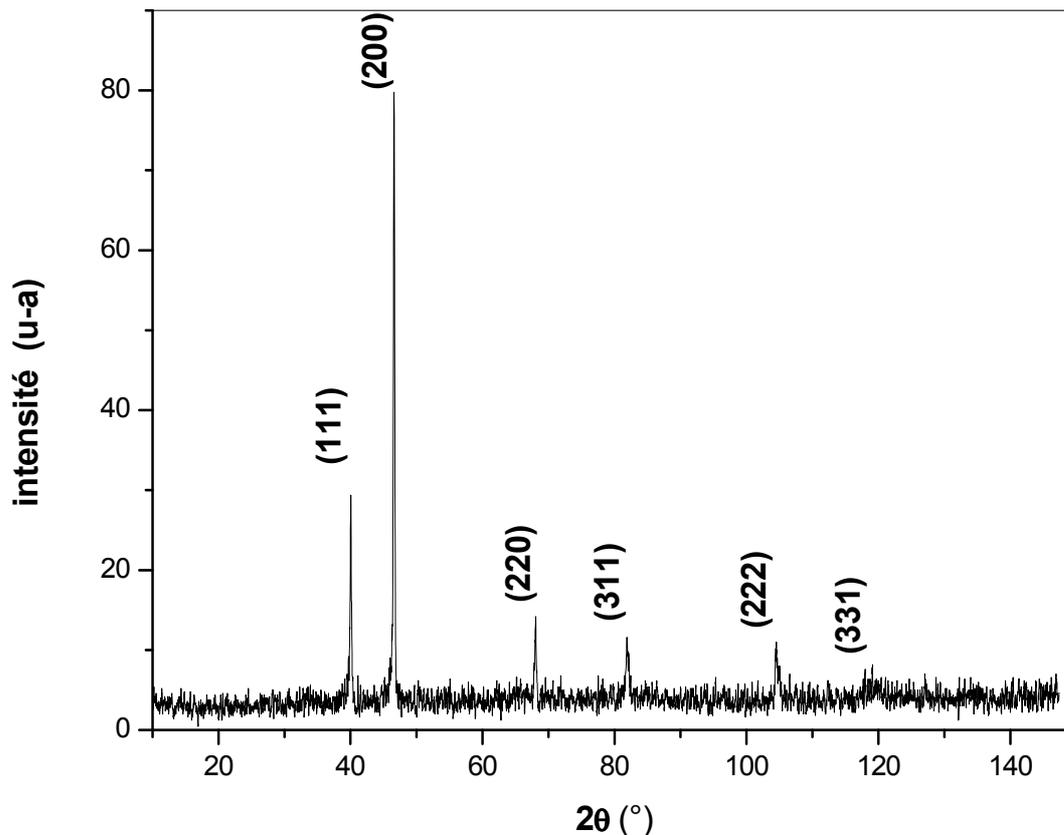


Fig. 41: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Au -25 % mass. Cu homogénéisé 2h à 500 °C et trempé.

V-3-2. L'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu

Le spectre de diffraction des RX de l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 500 °C et trempé (Fig. 42) montre le décalage des raies par rapport au spectre de l'alliage trempé (Fig. 41), en plus de l'apparition de raies supplémentaires désignées par des astérisques et situées à $2\theta_1 = 83.7^\circ$, $2\theta_2 = 114.1^\circ$ et $2\theta_3 = 140.5^\circ$.

Le décalage est dû à la variation de la composition des deux alliages, à cause de la présence des atomes d'argent.

La présence des raies supplémentaires signifie que la phase formée à 500°C est différente pour les deux alliages.

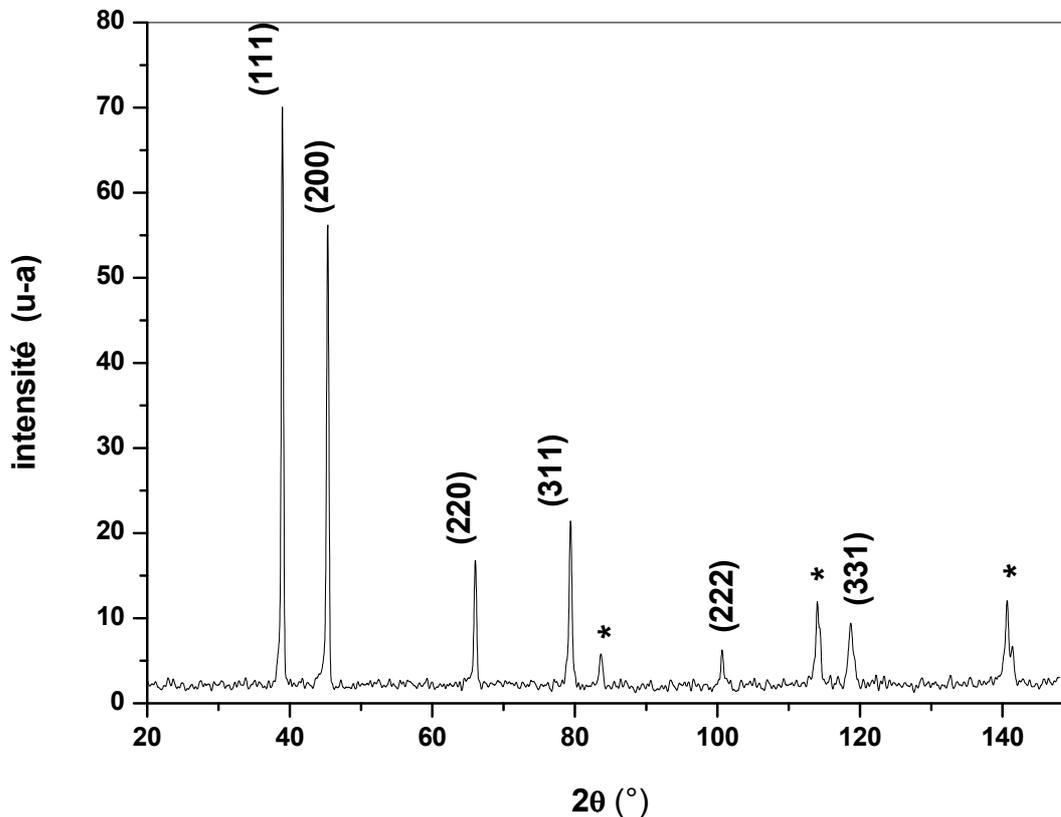


Fig. 42: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu homogénéisé 2h à 500 °C et trempé.

V-3-3. L'alliage Au -50 % mass. Cu

Le spectre de diffraction des RX de l'alliage Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1 h à 700 °C et trempé (Fig. 43) montre bien l'état désordonné de structure CFC par la présence de raies suivantes: (111), (200), (220), (311) (222), (331) et (420) ; la raie la plus intense est (111).

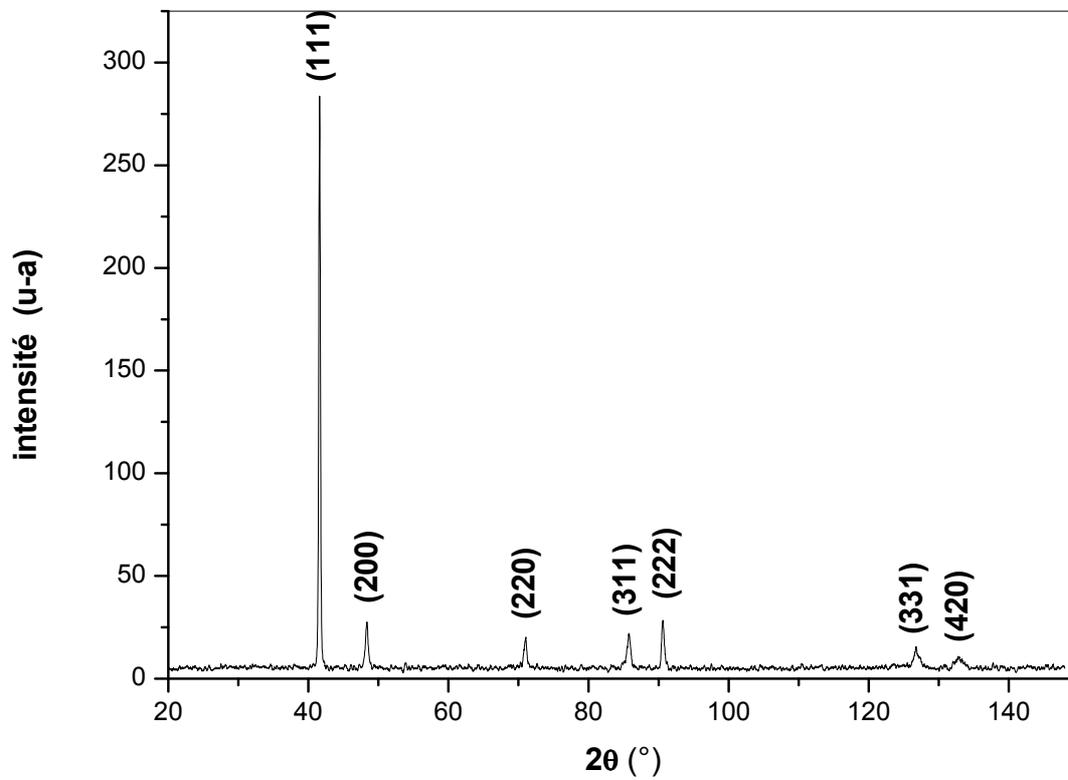


Fig. 43: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1h à 700 °C et trempé.

V-3-4. L'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu

Les mêmes observations sont faites pour l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu homogénéisé 1 h à 700 °C et trempé (Fig. 44), par comparaison avec l'alliage Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1 h à 700 °C et trempé (Fig. 43) : le décalage des raies existantes déjà dans ce dernier, dû à la différence de la composition (massique et/ou atomique) entre les deux alliages et l'existence de raies supplémentaires désignées par des astérisques situées vers $2\theta_1 = 115.4^\circ$, $2\theta_2 = 120.7^\circ$ et $2\theta_3 = 144.1^\circ$.

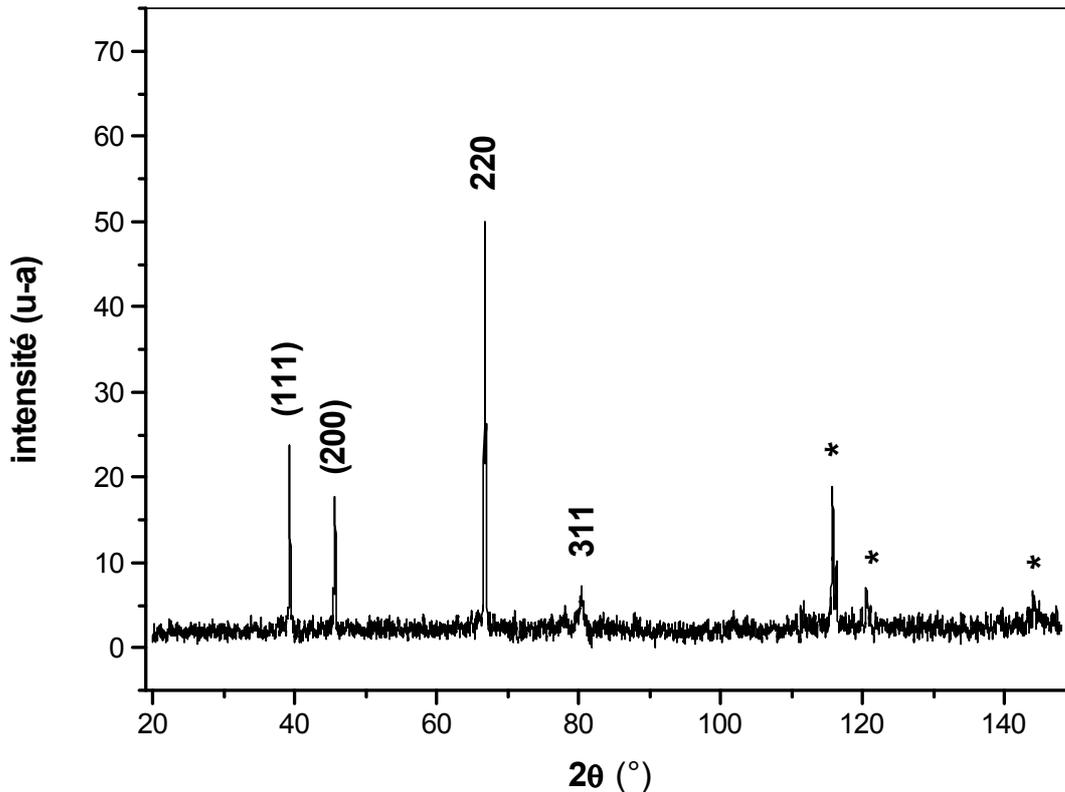


Fig. 44: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Au -35% mass. Ag -15 % mass. Cu homogénéisé 1h à 700 °C et trempé.

V-4. Etude de la microstructure

V-4-1. L'alliage Au -25 % mass. Cu

L'observation par microscope optique de l'alliage Au -25 % mass. Cu déformé 63 %, homogénéisé 90 min à 700°C, trempé et chauffé jusqu'à 180°C montre une structure avec de gros grains (Fig. 45), contrairement au même alliage chauffé jusqu'à 420°C qui montre une structure avec des petits grains de la phase désordonnée et des reliefs au niveau de chaque grain dus à la déformation plastique appliquée (Fig. 46).

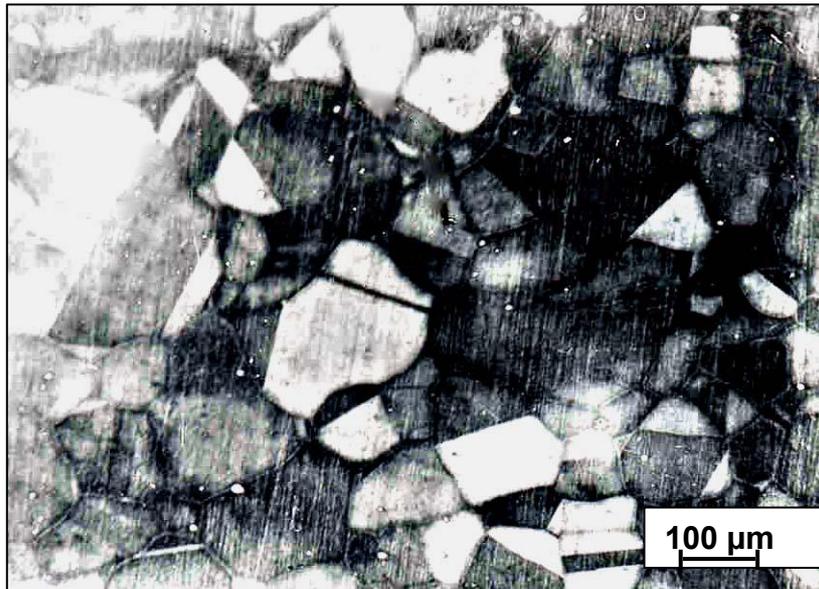


Fig. 45: Microstructure de l'alliage Au -25 % mass. Cu déformé 63 %, homogénéisé 90 min à 700°C, trempé et chauffé jusqu'à 180°C.

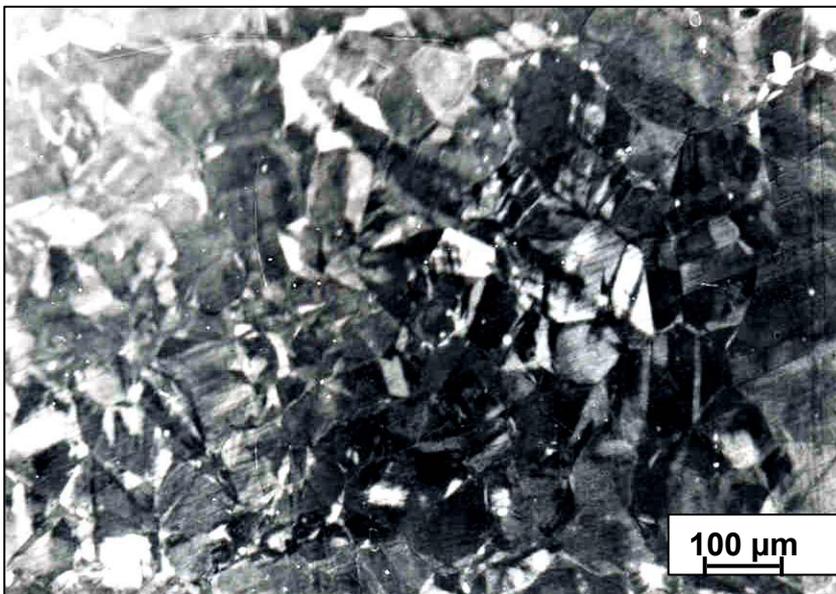


Fig. 46: Microstructure de l'alliage Au -25 % mass. Cu déformé 63 %, homogénéisé 90 min à 700°C, trempé et chauffé jusqu'à 420°C.

V-4-2. L'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu

L'observation micrographique de l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu déformé 45 %, homogénéisé 90 min et trempé montre une structure avec de gros grains (Fig. 47). L'analyse du même alliage chauffé jusqu'à 155°C (Fig. 48) montre des macles à l'intérieur des grains. Leinfelder et al [42] ont trouvé que la formation des macles dans cet alliage résulte probablement de la transition de la structure cubique à la structure tétragonale.

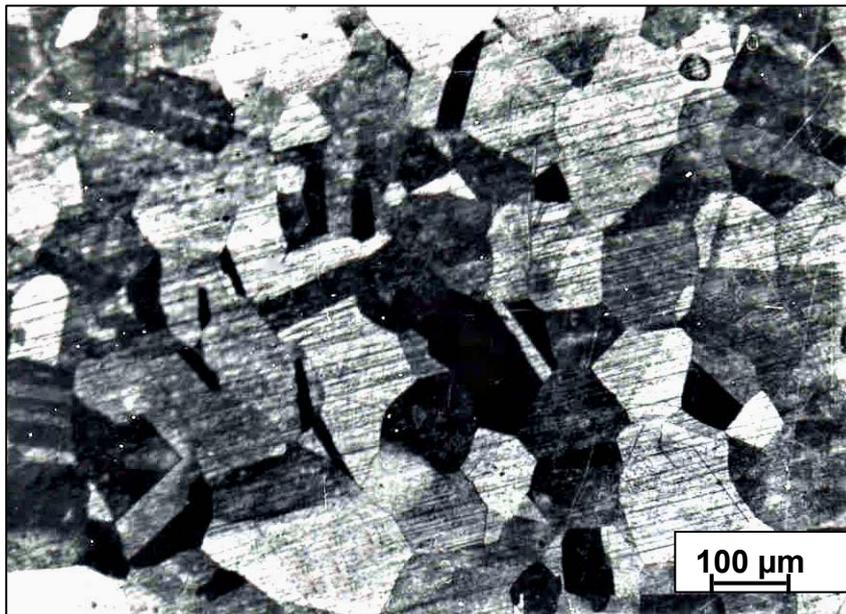


Fig. 47: Microstructure de l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu déformé 45 %, homogénéisé 90 min à 700°C et trempé.

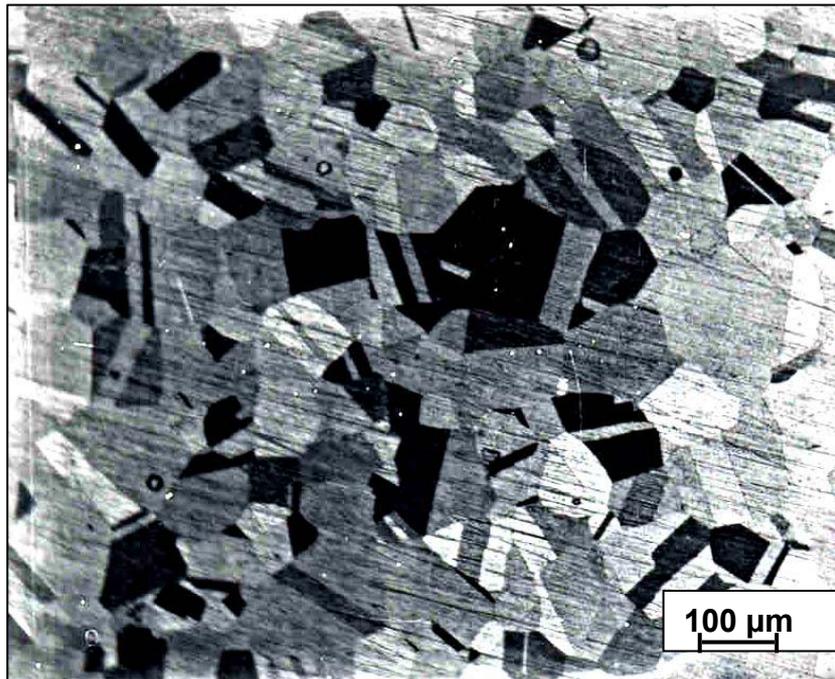


Fig. 48: Microstructure de l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu déformé 45 %, homogénéisé 90 min à 700°C, trempé et chauffé jusqu'à 155°C.

V-4-3. L'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu

L'observation micrographique de l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu déformé 57 %, homogénéisé 90 min, trempé et chauffé jusqu'à 75°C (Fig. 49) montre une structure totalement différente de celle de l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu ; Ce comportement peut être dû à l'élévation de la teneur de l'argent dans l'alliage.

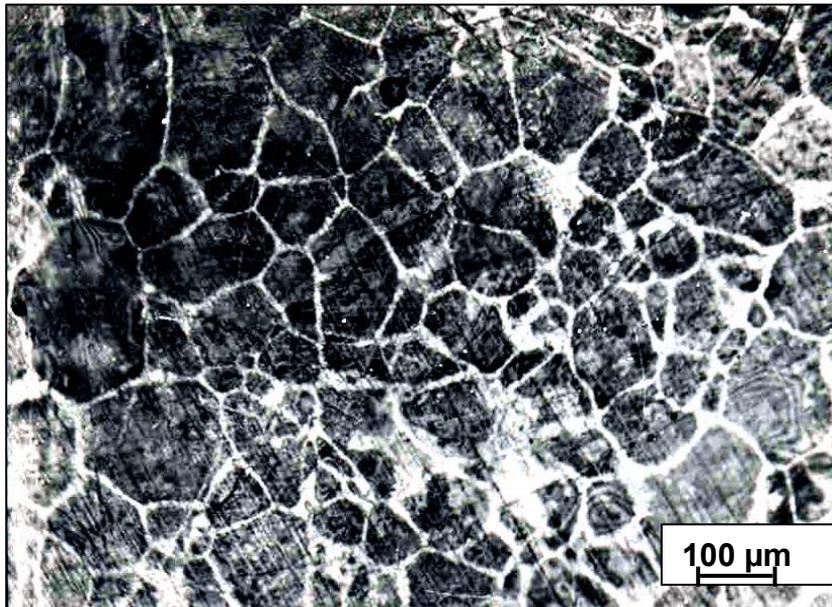


Fig. 49: Microstructure de l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu déformé 57 %, homogénéisé 90 min à 700°C, trempé et chauffé jusqu'à 75°C.

V-5. Résultats des mesures de la microdureté

La mesure de la microdureté H_v de l'alliage Au -50 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C et trempé donne la valeur moyenne suivante : $H_v=112.2 \text{ N/mm}^2$, alors que la valeur moyenne pour l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu est $H_v=154.8 \text{ N/mm}^2$, ce qui prouve que la présence d'argent donne une amélioration considérable de la dureté ; c'est ce qu'on appelle durcissement par solution solide.

La variation de la microdureté en fonction du temps de revenu à 300°C (tableau. 5) montre qu'elle augmente avec le temps à cause du mécanisme de mise en ordre dans cet alliage.

Pour l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu, l'augmentation de la dureté au cours du revenu est plus importante que celle de l'alliage Au -50 % mass. Cu (Fig. 50). Leinfelder et al. [42] ont trouvé que le durcissement de l'alliage Au -50 % mass. Cu est dû, seulement, à la réaction de mise en ordre; alors que pour les alliages contenant de l'argent le durcissement est lié, non seulement à la réaction de mise en ordre, mais aussi au processus de précipitation.

temps de revenu	Au -50 % mass. Cu	Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu
0 min	112.2	154.8
10 min	130.8	161
30 min	138.8	172.8
45 min	141.6	174.5
60 min	145.8	169.5

Tableau. 5: variation de la microdureté en fonction du temps de revenu à 300°C.

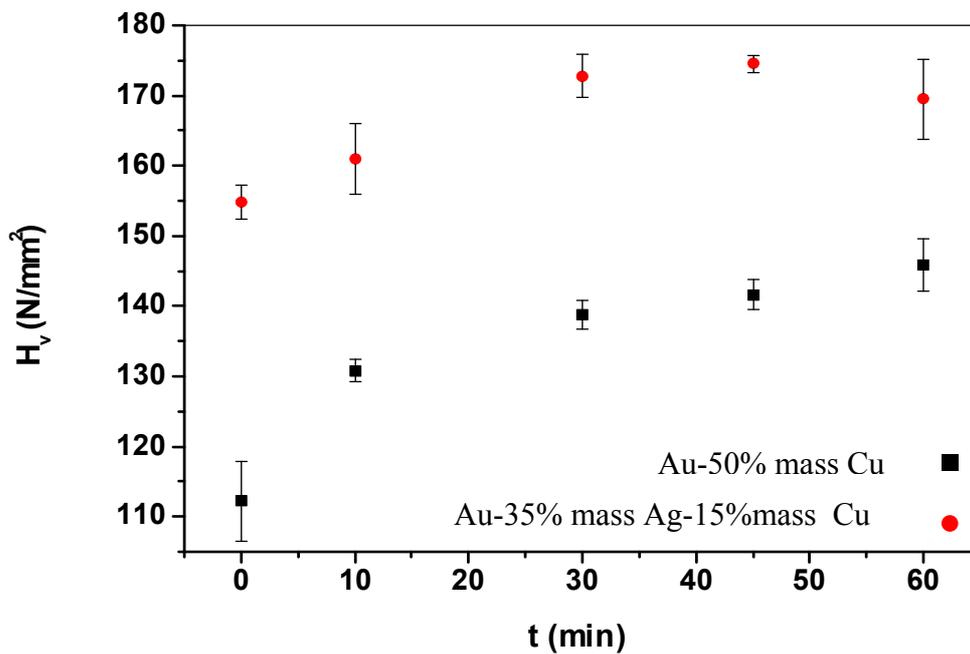


Fig. 50: variation de la microdureté de l'alliage Au -50 % mass. Cu et l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu en fonction du temps de revenu à 300°C.

V-6.Synthèse des résultats obtenus

Les résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales nous ont permis de faire la synthèse suivante:

Les analyses dilatométriques et calorimétriques ont pu montrer les différentes transformations ordre-désordre dans les quatre alliages étudiés Au -25 % mass. Cu, Au -50 % mass. Cu, Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu au chauffage comme au refroidissement.

Pour l'alliage Au -25 % mass. Cu, les deux analyses montrent l'existence de quatre réactions: la première à basse température observée pour la première fois par Hamana et al. [41], une deuxième liée à la formation de la phase ordonnée AuCuI, la troisième due à la formation de la phase semi -ordonnée AuCuII et la dernière résultant de la réaction de mise en désordre de la phase AuCuII et la formation de la phase désordonnée A_1 .

La comparaison des réactions observées dans l'alliage Au -18 % mass. Ag - 7 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec celle apparaissant dans l'alliage Au -25 % mass. Cu, montre la disparition de la première réaction et le décalage des autres réactions vers les basses températures, à cause de la présence d'argent qui réduit la température de ces transformations par la diminution de leur énergie

Concernant l'alliage Au -50 % mass. Cu, les deux analyses montrent l'existence de trois réactions: une première à basse température déjà observée [16], la deuxième due à la formation de la phase ordonnée AuCu₃ et la dernière liée à la réaction de mise en désordre.

La comparaison des réactions dans l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu homogénéisé 1h à 500°C et trempé avec celle apparaissant dans l'alliage Au -50 % mass. Cu, montre la disparition de la première anomalie et le décalage des autres réactions vers les basses températures, toujours à cause de la présence d'argent ; l'apparition d'autres anomalies aux températures élevées peut être liée à certaines transitions à haute température, qui peuvent être dues soit à une décomposition spinodale soit à un phénomène de précipitation.

Les spectres de diffraction des rayons X des deux alliages Au -25 % mass. Cu et Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu révèlent que la phase formée à la température 500°C est de composition différente, ce qui a été trouvé pour les deux alliages Au - 50 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu à 700°C.

L'observation par microscopie optique de ces deux alliages montre : une microstructure à grains gros ou fins suivant la température du chauffage pour l'alliage Au -25 % mass. Cu, et l'apparition des macles à l'intérieur des grains pour l'alliage Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu.

Les mesures de microdureté montrent que la présence des atomes d'argent la fait augmenter à cause des mécanismes de formation des phases dans l'alliage Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu différents de ceux connus pour l'alliage Au -50 % mass. Cu.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de l'addition de l'argent sur les transformations ordre-désordre dans le système Au-Cu. Pour suivre ces effets, nous avons utilisé deux méthodes essentielles très sensibles à ce type de transformation: la dilatométrie et la calorimétrie différentielle à balayage, en plus d'autres techniques complémentaires : la diffraction des rayons x, la microscope optique et les mesures de microdureté.

Les analyses dilatométriques et calorimétriques ont pu montrer les différentes transformations ordre-désordre dans les quatre alliages étudiés Au -25 % mass. Cu, Au -50 % mass. Cu, Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu au chauffage comme au refroidissement.

Au début, on a commencé par la détermination de différentes transitions ordre-désordre déjà étudiées et bien connues dans les deux alliages de référence Au -25 % mass. Cu et Au -50 % mass. Cu. Les réactions observées dans le premier alliage sont: une première à basse température, une deuxième liée à la formation de la phase ordonnée AuCuI, une troisième due à la formation de la phase semi -ordonnée AuCuII et une dernière résultant de la réaction de mise en désordre de la phase AuCuII et la formation de la phase désordonnée A_1 ; celles observées dans le deuxième alliage sont: une première réaction à basse température, une deuxième due à la formation de la phase ordonnée AuCu₃ et une dernière liée à la réaction de mise en désordre.

Les mêmes traitements ont été appliqués aux alliages Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu, pour faire une étude comparative avec les deux alliages de référence. On a pu montrer l'effet de l'addition d'argent sur les transformations ordre-désordre : il fait diminuer la température de mise en ordre et la quantité de phase ordonnée formée, et mène à l'apparition d'autres transitions à haute température à cause de la substitution d'argent dans le réseau d'or.

Les spectres de diffraction obtenus pour les alliages avec et sans argent ont révélé que la phase formée à haute température (500°C pour les deux alliages Au -25 % mass. Cu, Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et 700°C pour les deux autres alliages

Au -50 % mass. Cu, Au -35 % mass. Ag -15 % mass Cu) est de composition différente toujours à cause de l'existence d'argent.

Le microscope optique montre la présence des macles à l'intérieur des grains seulement dans les alliages avec argent.

Un autre effet de l'addition de l'argent a été aussi montré par mesure de microdureté : il fait augmenter la dureté de l'alliage.

Références

- [01]. J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson, 50, (1969).
- [02]. C. S. Barrett, T. B. Massalski, *Structure of Metals*, Graw-Hill Book company, 300, (1966).
- [03]. P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, *Physique des transition de phase*, Dunod, Paris, (1999).
- [04]. H. I. Kim, M. I. Jang et B. J. Jeon, *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 8, 333-339, (1997).
- [05]. T. Uzuka, Y. Kanzawa et K. Yasuda, *Journal of Dental Research*, 60, p. 883, (1981).
- [06]. L. Chetibi, thèse de magistère, Département de physique, Faculté des sciences exactes, université Mentouri de Constantine (2008).
- [07]. P. F. Gobin, *J. Phys. Colloques*, 32, 65-82, (1971).
- [08]. J. L. Martin et A. George, *traité des matériaux*, Tome 3: caractérisation expérimentale des matériaux II analyse par rayons x, électron et neutron.
- [09]. A. A. Katanel'son, P. P. Safronov, V. G. Moiseenko et V. M. Silonov, *Phys. Met. Metalloved*, 43(1), 94-99, (1977).
- [10]. H. Raether et Z. Angew, *J. Phys.*, 4, 53-59 (1952).
- [11]. S. C. Moss, *Local Order in Solid Alloys-1, Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction*, AIME Metal. Soc. Conf., Gordon et Breach Science Publishers, New York, 36, 95-122, (1966).
- [12]. K. Sato, D. Watanabe et S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(10), 1647-1651, (1962).
- [13]. J. M. Cowley, *J. Aust. Inst. Met.*, 11(4), 258-263, (1966).
- [14]. H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin et T. B. Massalski, *bulletin of alloy phase diagrams*, 8, N. 5, 454 – 473, (1987).
- [15]. W. H. Rothery, R.E. Smallmon et C. W. Haworth, *the structure of metals and alloys*, 5^{ème} édition, 181, (1969).
- [16]. L. Amour, thèse de doctorat, Département de physique, Faculté des sciences exactes, université Mentouri de Constantine (2009).

- [17]. C. S. Barrett et T. B. Massalski, structure of metals, Mc graw-Hill Book company, 242-247, (1966).
- [18]. C. Sykes et H. Wilkinson, J. Inset. Metals., 61, p. 223, (1937).
- [19]. N. S. Kurnakow et N. W. Ageew, J. Inst. Metals., 46, p. 481, (1931).
- [20]. G. Sachs, Praktische Mtallkunde, Springer, 3, 68-81, (1935).
- [21]. S.Siegel, J. Phys., 57, p. 537, (1940).
- [22]. Guilbaud et Nathalie, Jouve, Paris, (2006).
- [23]. P. Larroque, L'observation des domaines antiphases dans les alliages, Annales de la faculté des sciences de Toulouse, 4^{ème} série, tome 25, 209-226, (1961).
- [24]. G. Borelius, J. Inst. Met, 74, 17-31, (1948).
- [25]. O. Kallback, J. Nystrom, et G. Borelius, Met. Abstr., 9, p. 8, (1942).
- [26]. G. C. Kuczynski, R. F. Hochman et H. Doyama, J. Appl. Phys., 26(7), 871-878, (1955).
- [27]. J. L. O'Brien et G. C. Kuczynski, Acta. Metall., 7, 803-806, (1959).
- [28]. S. L. Mannan et V. S. Arunachalam, Scr. Metall., 3, 597-600, (1969).
- [29]. H. Chen, J. B. Cohen et R. Ghosh, J. Phys. Chem. Solide, 38(8), 855-857, (1977).
- [30]. G. Borelius, C. H. Johansson et J. O. Lénde, Ana. Phy., 86, 291, (1928).
- [31]. J. Marcinkowski et N. Brown, Philos. Mag, 66, N 6, p. 811, (1961).
- [32]. J. Marcinkowski et M. Fisher, The proceedings of the european Regional Conference on electron microscopy, Delfet, 1, p. 400, (1961).
- [33]. S. Ogawa, D. Watanabe, H. Watanabe et T. Komoda, 4^{ème} congrés international de microscopie electronique, Berlin, 1, 334, (1960).
- [34]. D. W. Pashley et A. E. B. Presland, J. Inst. Met., 87, N. 6, p. 428, (1959).
- [35]. A. B. Glossop et D.W. Pashley, Proc. Roy. soc., 250 -132, (1959).
- [36]. K. Udoh, K. Yasuda, Journal of. the Less-Common Metals, 118, 249 -259, (1986).
- [37]. L. Hultgren et R. Tarnopol, Trans. Met. Soc., 133, 228-238, (1939).
- [38]. K. Hisatsune, K. Udoh, M. Nakagawa, Journal of the Less-Common Metals, 160, 247-258, (1990).
- [39]. R. Roberti, G. Cornacchia, M. Faccoli et M. Gelfi, Materials Science and Engineering, 488, 50–54, (2008).
- [40]. C. Manaranche, H. Hornberger, European Cells and Materials, 5, 34-36, (2003).
- [41]. D. Hamana, L. Amiour et L. Chetibi, Phase Transitions, 82, N. 10, 755-766, (2009).
- [42]. K. F. Leinfelder, W.J. O'Brien et D. F. Taylor, J. Dent. Res, 51, 900-905, (1972).

Study of the influence of silver addition on the order-disorder and disorder-order transformations in Cu-Au system

Abstract

The Au-Cu is a system in which several types of order-disorder transformations were established. Consequently, there are several studies on the ordered phases AuCu and AuCu₃.

In this work we have studied the influence of the silver addition on the order-disorder transformations in the Au-Cu system, using different experimental methods: dilatometry (DT1000), differential scanning calorimetry (DSC), X ray diffraction (XRD), optical microscope and microhardness measurements.

We have started by determination of different known order-disorder transitions in the two references alloys: Au -25 wt. % Cu and Au -50% wt. Cu. after different homogenization treatment. The same treatments have been applied for Au -18% wt. - 7% Ag wt. Cu and Au -35% wt. Ag -15% wt. Cu alloys to do a comparative study with the reference alloys, using a higher heating and cooling rates.

The observed anomalies decrease towards lower temperatures, due to the silver addition which reduce the temperature of ordering. The ordering energy decreases linearly due to silver substitution in the gold lattice, where the atomic ray of silver and gold are nearly the same. We also note the microhardness increase with the raise of silver amount.

Keywords: order-disorder transformation, Au-Cu alloy, Au-Ag-Cu alloy, dilatometry and differential scanning calorimetry (DSC).

دراسة تأثير إضافة الفضة على التحولات ترتيب-عشوائية و عشوائية-ترتيب في النظام Cu-Au

ملخص

يعتبر النظام ذهب- نحاس من بين الأنظمة التي تدرس فيها العديد من التحولات ترتيب-عشوائية و بالتالي حققت أعمال مهمة تخص الطورين المرتبين AuCu و $AuCu_3$.

درسنا من خلال هذا العمل تأثير إضافة الفضة على التحولات ترتيب-عشوائية في النظام Au-Cu مستعملين مختلف الطرق التجريبية على الخصوص التحليل الحراري التفاضلي, التمدد الحراري الطولي, حيود الأشعة السينية, المجهر الضوئي و قياس الصلابة.

في البداية قمنا بتعريف مختلف التحولات ترتيب-عشوائية المعروفة في السببكتين المرجعيتين Cu. وزنا % 25 - Au و Cu وزنا % 50 - Au, بعد مختلف المعالجات الحرارية. نفس هذه المعالجات استعملت للسببكتين Cu وزنا % 7 - Ag وزنا % 18 - Au و % 15 - Ag وزنا % 35 - Au وزنا Cu للقيام بدراسة مقارنة مع السببكتين المرجعيتين مستعملين سرعات كبيرة سواء في التسخين أو التبريد. يتضح لنا من خلال المنحنيات الناتجة حيود مختلف التأثيرات الظاهرة نحو درجات الحرارة المنخفضة و هذا راجع إلى تأثير الفضة حيث تؤدي إضافتها إلى إنقاص درجة حرارة التحول ترتيب-عشوائية لان طاقة هذا الأخير تتناقص خطيا و هذا راجع إلى دخول ذرات الفضة في شبكة الذهب, مع العلم أن القطر الذري لكلا الذرتين متساوي تقريبا كما نلاحظ أيضا ارتفاع الصلادة مع الزيادة في نسبة الفضة.

الكلمات المفتاحية: التحول ترتيب-عشوائية, السببكتة Au-Cu, السببكتة Au-Ag-Cu, التمدد الحراري الطولي, التمدد الحراري التفاضلي (DSC).

Résumé

Le système Au-Cu est l'un des systèmes dans lesquelles plusieurs types des transformations ordre-désordre ont été établis. En conséquence, un travail très important existe sur les phases ordonnées AuCu et AuCu₃.

Dans ce travail nous avons étudié l'influence de l'addition de l'argent sur les transformations ordre-désordre dans le système Au-Cu, en utilisant différentes méthodes expérimentales: la dilatométrie (DT1000), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscope optique et les mesures de microdureté.

On a d'abord déterminé les différentes transitions ordre-désordre connues dans les deux alliages de référence Au -25 % mass. Cu et Au -50 % mass. Cu, après différents traitements d'homogénéisation. Ces mêmes traitements ont été appliqués aux alliages Au -18 % mass. Ag -7 % mass. Cu et Au -35 % mass. Ag -15 % mass. Cu pour faire une étude comparative avec les alliages de référence, en utilisant de grandes vitesses au chauffage comme au refroidissement.

On observe le décalage des anomalies vers les basses températures, à cause de l'addition d'argent qui a pour but la réduction de la température de mise en ordre, car l'énergie de mise en ordre diminue de façon linéaire à cause de la substitution de l'argent dans le réseau d'or, sachant que le rayon atomique de l'argent et celui de l'or sont pratiquement les mêmes. On remarque aussi une augmentation de la dureté avec l'élévation de la teneur en argent.

Mots clés: transformation ordre-désordre, alliage Au-Cu, alliage Au-Ag-Cu, dilatométrie et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).