

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE*

*ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Métallurgie**

**THEME**

*Étude du revenu anisotherme sur  
la transformation ordre-désordre dans les alliages du  
système Cu-Au*

Par

*HANINI Faouzi*

Soutenu le :     /     / 2007

Devant le jury :

|              |                 |       |                                 |
|--------------|-----------------|-------|---------------------------------|
| Président :  | S. CHEKROUD     | Prof. | Université Mentouri-Constantine |
| Rapporteur : | D. HAMANA       | Prof. | Université Mentouri-Constantine |
| Examineurs : | M.H. KHIREDDINE | M. C. | Université Mentouri-Constantine |
|              | N. BOUKHEIT     | M. C. | Université Mentouri-Constantine |

# Dédicaces

*En cette circonstance, je dédie le présent mémoire à :*

- ◆ *ma mère, et mon père pour leur affection et amour,*
- ◆ *mon grand père a toujours été un soutien, et protecteur à travers ses multiples appels, et conseils,*
- ◆ *mes sœurs et frères pour leur encouragement et leur soutien,*
- ◆ *mes amis et surtout D. DERGHAM, A. LABBI, A. HAFDALLAH, M. KHECHBA, B. BOUDAIRA, N. KERAI, R. BOUDISSA et D. ZOUACHE,*
- ◆ *à ceux et celles que j'aime, je présente ce travail.*

# Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de Transformations de phases de la faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

Je voudrais remercier particulièrement messieurs :

Le professeur **HAMANA Djamel**, directeur de thèse, et directeur du Laboratoire de Transformations de Phases qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance dans l'élaboration du travail et l'appréciation des résultats.

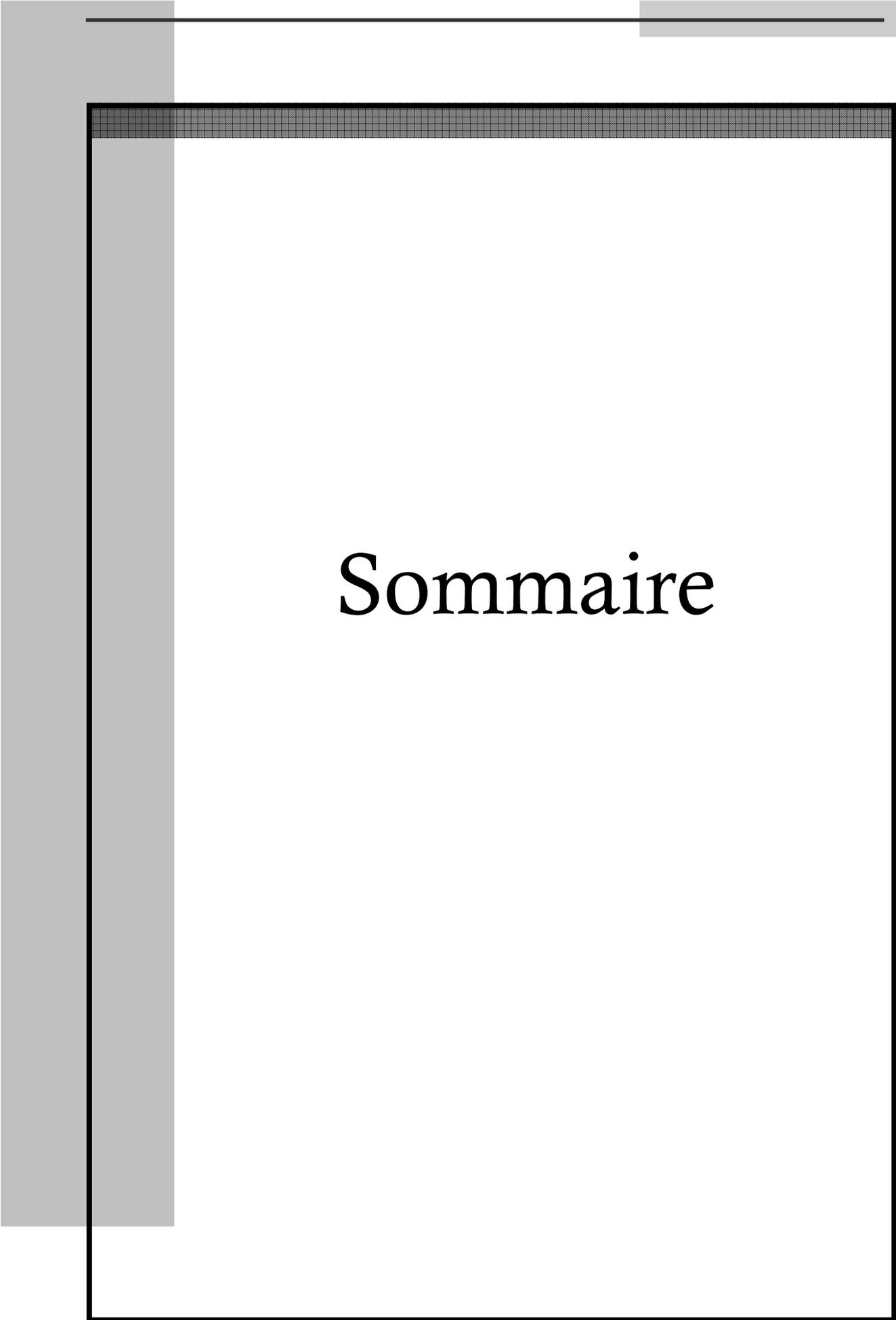
J'exprime ma gratitude à Monsieur **S. CHEKROUD**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Mes vifs remerciements, à Messieurs **M. H. KHIREDDINE** Maître de Conférence au Département de Physique de l'Université Mentouri Constantine et **N. BOUKHEIT**, Maître de Conférences au département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je tiens également à souligner l'excellente entente qui a toujours régné au sein de l'Equipe de Recherche dirigée par Monsieur le professeur D. HAMANA ; à ce titre je remercie particulièrement Messieurs **L. HADJADJ** Maître de Conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine et **M. BOUCHEAR**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire de Transformations de phases notamment : **L. AMIOUR**, **A. AZIZI** et **L. BOUMAZA**.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du Laboratoire de Transformations de Phases et à mes amis des autres laboratoires, plus particulièrement : **E. NOUCER**, **A. HAYOUNE**, **D. GUITOUM**, **A. BOUCHEHAM** et **N. LAOUICI**.



# Sommaire

# Sommaire

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| <b><i>Introduction</i></b> | <b>1</b> |
|----------------------------|----------|

## **Chapitre I : Les structures ordonnées dans les alliages binaires**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| I.1.  | Solutions solides   | 3  |
| I.2.  | Surstructures ou solutions solides ordonnées                                      | 4  |
| I-3.  | Transformation à l'état solide des solutions                                      | 5  |
| I-4.  | Transformation ordre-désordre   | 5  |
| I-5.  | Etude thermodynamique de la transformation ordre- désordre                        | 6  |
| I-6.  | Principales structures ordonnées à grande distance                                | 14 |
| I-7.  | Défauts de surstructure   | 16 |
| I-8.  | Ordre à courte distance   | 17 |
| I-9.  | Mise en évidence de la transformation ordre-désordre par diffraction des rayons X | 19 |
| I-10. | Mise en évidence de la transformation ordre-désordre sur le plan thermodynamique  | 21 |
| I-11. | Cinétique de transformation ordre-désordre  | 21 |
| I-12. | Diverses étapes de la transformation ordre-désordre                               | 22 |
| I-13. | Variation des propriétés physiques avec l'ordre                                   | 24 |

## **Chapitre II : les cinétiques des transformations de phases**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| II-1. | Equation de (J.M.A.K)   | 27 |
| II-2. | Détermination de l'énergie d'activation au niveau de l'analyse isoconversionnelle | 28 |
| II-3. | Analyse isoconversionnelle  | 28 |

### **Chapitre III : Les transformations ordre-désordre dans les alliages Cu-Au**

|        |   |    |
|--------|---|----|
| III-1. | Caractéristiques générales du cuivre                                | 35 |
| III-2. | Caractéristiques générales de l'or                                  | 35 |
| III-3. | Diagramme d'équilibre du système Cu-Au                              | 36 |
| III-4. | Structures des phases   | 36 |
| III-5. | Stabilité de la phase CuAu <sub>II</sub>                            | 38 |
| III-6. | Domaines et les parois d'antiphases dans le système Cu-Au           | 40 |
| III-7. | Observation des PAPhs par "Microscopie électronique à transmission" | 41 |
| III-8. | Mécanismes de transformations de phases dans Cu-Au                  | 42 |
| III-9. | Variation des propriétés physiques dans le système Cu-Au            | 44 |

### **Chapitre IV : Alliage étudié et méthodes expérimentales utilisées**

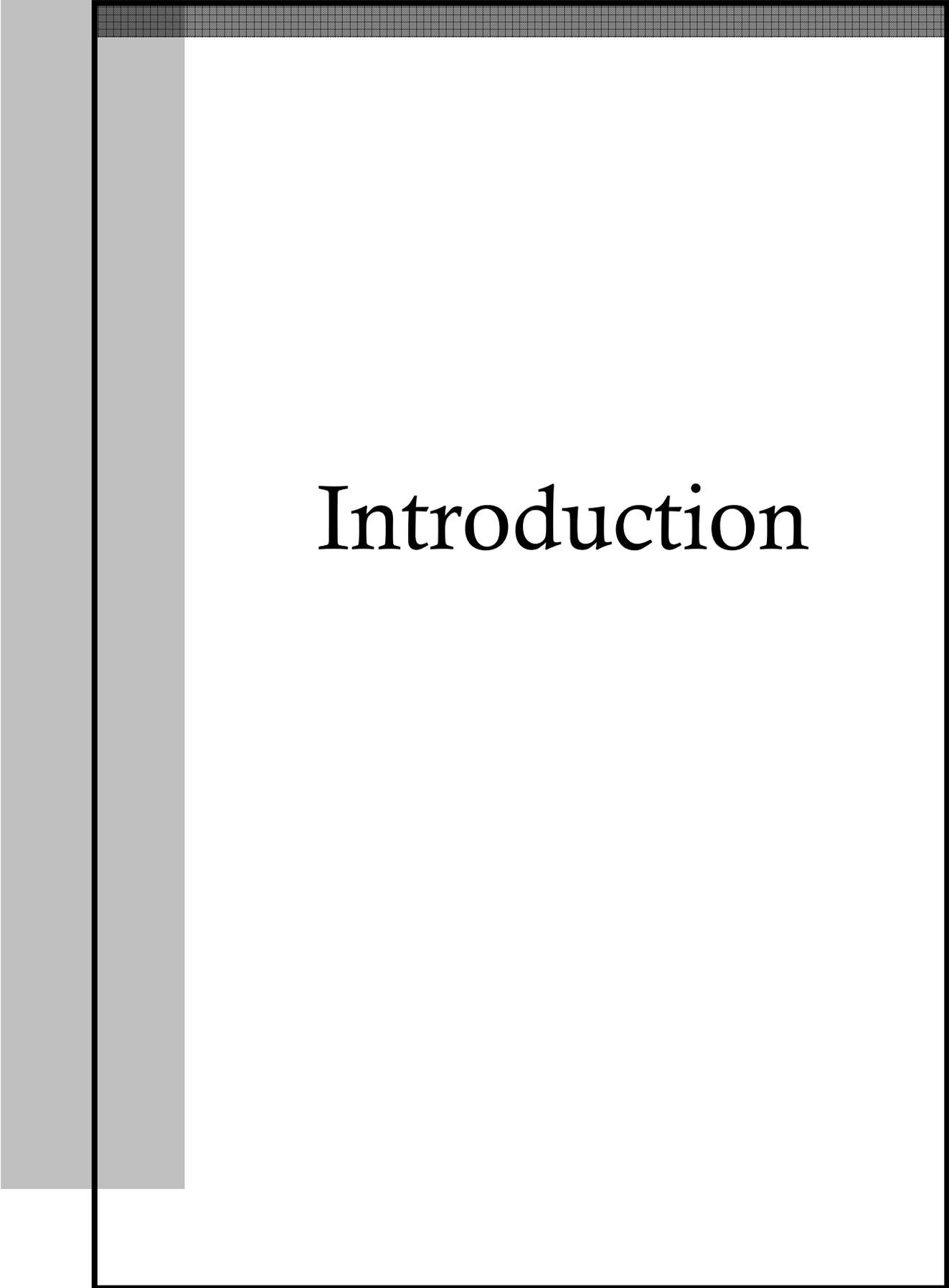
|       |                                     |    |
|-------|-------------------------------------|----|
| IV-1. | Alliage étudié                      | 47 |
| IV-2. | Traitements thermiques appliqués    | 47 |
| IV-2. | Techniques expérimentales utilisées | 47 |

### **Chapitre V : Résultats expérimentaux et interprétations**

|      |  |            |
|------|--|------------|
| V-1. | Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle | 54         |
| V-2. | Résultats de l'analyse dilatométrique différentielle | 69         |
| V-3. | Paramètres cinétiques                                | 80         |
| V-4. | Mise en évidence de la nouvelle réaction             | 94         |
| V-5. | Mesures de la microdureté                            | 96         |
| V-6. | Résultats de la diffraction des rayons X             | 98         |
| V-7. | Résultats métallographiques                          | 101        |
| V-8. | Synthèse des résultats obtenus                       | 102        |
|      | <b>Conclusion générale</b>                           | <b>104</b> |

## *Annexes*

|    |  |            |
|----|--|------------|
| A. | Description du comportement globale des transformations de phases<br>par la théorie d'Avrami | 106        |
| B. | Facteur de structure   | 111        |
| C. | Fiches ASTM de la phase ordonnée $Cu_3Au$  | 112        |
|    | <b><i>Références</i></b>   | <b>113</b> |



# Introduction

## Introduction générale

Les diagrammes d'équilibre des systèmes métalliques indiquent la constitution d'un alliage en fonction de sa composition et de la température, si on suppose que la première reste constante. Cependant, dans la pratique les matériaux évoluent dans des conditions hors d'équilibre à cause des vitesses de chauffage et de refroidissement qui sont souvent assez élevées. Pour cette raison, il est indispensable d'étudier l'influence de cette vitesse sur les transformations dans les alliages à l'état solide pour déterminer l'évolution structurale et les propriétés qui en découlent.

Parmi ces transformations, la transition ordre-désordre occupe une place très importante à cause de son influence sur les caractéristiques mécaniques et physiques des métaux, ce qui explique le nombre élevé des études qui lui ont été consacrées jusqu'à nos jours.

La cinétique de transformation est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. L'analyse isoconversionnelle va alors jouer un rôle important dans la compréhension des phénomènes et aider à estimer un ordre de grandeur des paramètres du modèle choisi. Cette technique donne des informations sur l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation sans faire d'hypothèse sur la forme du modèle cinétique.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'effet de la vitesse de chauffage sur la transformation ordre-désordre dans l'alliage Cu-50 % mass. Au pour compléter un travail déjà entamé dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat et vérifier un certain nombre de résultats jugés intéressants [1,2].

Pour mettre en évidence cette influence de la vitesse, nous avons utilisé deux méthodes expérimentales simples et rigoureuses : l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et la dilatométrie différentielle, complétées par des mesures de microdureté, la diffraction des rayons X et des observations au microscope optique.

En plus de l'introduction, de la conclusion et d'une liste des ouvrages et revues de référence, ce travail est articulé autour de cinq chapitres :

- le chapitre I est consacré à l'étude des solutions solides ordonnées: dans la première partie, on commence par la description des solutions solides dans les alliages binaires, l'étude thermodynamique de la transformation ordre-désordre et les différentes classes des structures ordonnées. On

termine cette partie par une présentation des différentes étapes de transformation ordre-désordre et les propriétés physiques et mécaniques,

- dans le chapitre II, on donne un aperçu sur la cinétique des transformations de phases et notamment l'effet de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur la précision du calcul de l'énergie d'activation apparente pour chaque processus de transformation,
- le chapitre III est consacré à l'étude bibliographique dans les alliages du système *Cu-Au*. A ce sujet, on présente les alliages, les mécanismes de transformations de phases dans ces alliages ainsi que quelques propriétés physiques et mécaniques,
- le chapitre IV comporte une présentation détaillée des conditions d'élaboration et des traitements thermiques ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées,
- Enfin, dans le dernier chapitre, sont présentés les résultats obtenus et leurs interprétations.

# Chapitre I

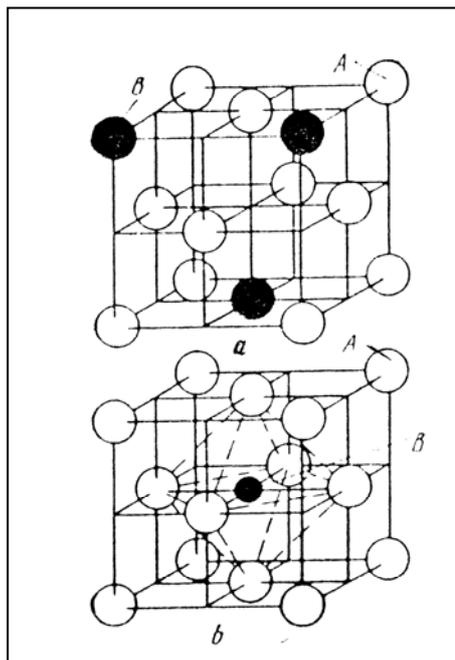
Les structures ordonnées dans  
les alliages binaires

### I-1. Solutions solides

On appelle solutions solides les phases dans lesquelles un des composants garde son réseau cristallin, alors que l'autre ou les autres ne le gardent pas, leurs atomes passant dans le réseau du premier composant (solvant), en changeant ses dimensions (équidistances). Ainsi, une solution solide constituée de deux ou plusieurs composants ne compte qu'un type de réseau et ne forme qu'une phase. Il existe des solutions solides de substitution (Fig. 1a) et des solutions solides d'insertion, (Fig. 1b) [3].

Lorsqu' il se forme une solution solide de substitution, les atomes du composant dissous se substituent à une partie des atomes du réseau cristallin du solvant. Les atomes du composant dissous (soluté) peuvent remplacer les atomes du solvant, quels qu'ils soient, en s'établissant d'une manière désordonnée dans les nœuds quelconques du réseau [3].

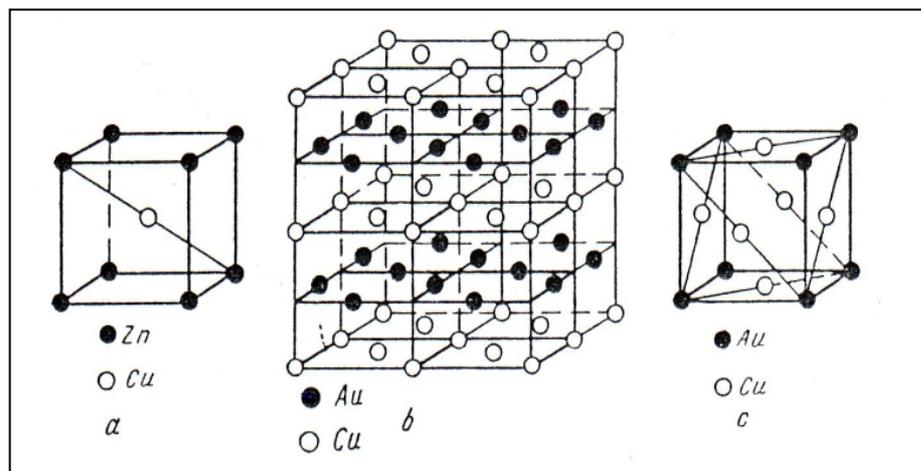
Lorsqu'il se forme une solution solide d'insertion (Fig. 1b), les atomes du soluté occupent les insertions (vides) du solvant [3].



**Fig. 1:** Solutions solides d'insertion (a) et de substitution (b) [3].

## I-2. Surstructures ou solutions solides ordonnées

Certains alliages (*Cu-Au*, *Fe-Al*, *Fe-Si*, *Ni-Mn*.....etc.) qui forment aux températures élevées des solutions de substitution (à succession désordonnée des atomes des composants), après un refroidissement lent ou le maintien prolongé à une température déterminée moins élevée, sont le siège d'un phénomène de redistribution des atomes. Il en résulte une distribution bien définie des atomes du soluté dans le réseau cristallin du solvant (Fig. 2).



**Fig. 2 :** Réseaux cristallins des solutions solides ordonnées [3] :  
a-CuZn ; b-CuAu ; c-Cu<sub>3</sub>Au

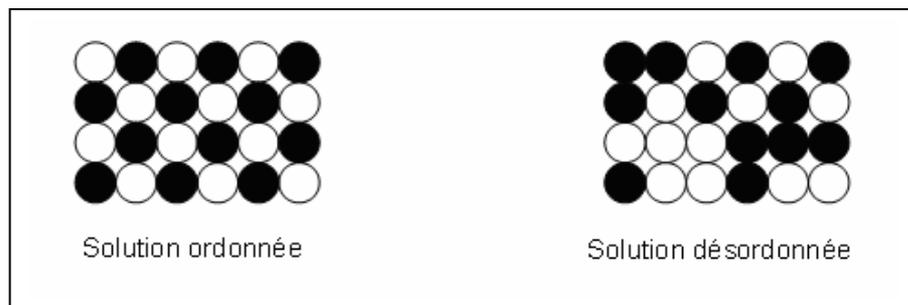
A l'état complètement ordonné, les atomes d'un composant occupent tous les nœuds d'un sous réseau, et les atomes de l'autre composant, tous les nœuds de l'autre sous réseau [3].

Les solutions solides stables aux températures relativement basses ont reçu le nom de surstructures ou solutions solides ordonnées. Leur formation entraîne la modification des propriétés. Ainsi, la surstructure d'un alliage Fe-78.5 % at. Ni diminue nettement la perméabilité magnétique tout en augmentant la dureté, dégradant la plasticité et changeant la résistivité électrique [3].

Les surstructures se forment surtout lorsque la relation entre les composants d'un alliage (en pourcentage atomique) correspond à un nombre entier 1:1, 1:3 etc ; dans ce cas, on peut imputer à l'alliage à surstructure une forme de combinaison chimique, *CuAu* ou *Cu<sub>3</sub>Au* par exemple (Fig. 2) [3].

Le phénomène de mise en ordre se rencontre aussi bien dans les solutions de substitution que d'insertion ; c'est pour cela que les auteurs distinguent deux types de solutions solides de substitution (Fig. 3).

- ❖ **les solutions solides désordonnées** dans lesquelles les atomes étrangers sont répartis au hasard,
- ❖ **les solutions solides ordonnées** dans lesquelles des atomes du composant dissous se placent aux nœuds du réseau de manière périodique.



**Fig. 3 :** Deux types de solutions solides de substitution [4].

### **I-3. Transformation à l'état solide des solutions**

Les principales transformations qu'on pourrait rencontrer dans les solutions solides sont les transformations allotropiques, magnétiques et ordre-désordre ainsi que les réactions de précipitation.

### **I-4. Transformation ordre-désordre**

Dans les solutions solides, la distribution des atomes est généralement statistique et soumise aux lois du hasard mais, dans certaines conditions, ces solutions peuvent s'ordonner [5].

En 1934 Bragg et Williams ont décrit une transition qui est observée dans des alliages du type *Cu-Zn* (le laiton) qui se traduit par l'existence d'un état où ces groupes d'atomes sont ordonnés dans un réseau cristallin. Sur la base de spectres de rayons X, ils ont pu montrer qu'en dessous d'une certaine température de transition les atomes s'ordonnent sur deux sous-réseaux qui s'interpénètrent c'est à dire que les atomes de chaque sorte ont tendance à occuper dans le réseau du cristal des places déterminées, cette modification se faisant par échange de position [5,6].

A la température de transition on observe un pic de chaleur spécifique caractéristique des transitions de phases du second ordre. La description théorique qu'ils ont donnée de ce phénomène a servi, en quelque sorte, de standard pour l'étude de nombreux phénomènes de transitions : magnétisme, supraconductivité, cristaux liquides, etc. [6].

## 1-5. Etude thermodynamique de la transformation ordre- désordre

### I-5.a. Paramètre d'ordre à grande distance: théorie thermodynamique

Au niveau de la microstructure des solutions solides de substitution, "l'état est idéalement ordonné et chaque type d'atome occupe un type de site bien défini". Ceci peut être observé à basse température; l'évolution de la température va progressivement détruire cet ordre, il y a donc lieu de mesurer un paramètre d'ordre qui caractérise l'état de la structure par rapport à l'état parfaitement ordonné [7].

Pour cela, nous classerons les sites réticulaires en 2 familles,  $\alpha$  et  $\beta$ . A l'état ordonné, tous les atomes  $A$  occupent des sites  $\alpha$ , tous les atomes  $B$  des sites  $\beta$ . Par suite du désordre, la probabilité moyenne de rencontrer un atome  $A$  sur un site  $\alpha$  ne sera plus 1, mais  $P_A^\alpha < 1$ ; la probabilité de trouver en moyenne un atome  $B$  sur un site  $\alpha$  est évidemment  $P_B^\alpha = 1 - P_A^\alpha$ ;  $P_B^\beta$ ,  $P_A^\beta$ , les probabilités associées aux sites  $\beta$ . Lorsque la structure est complètement désordonnée  $P_A^\alpha = 1/2$  pour une solution  $AB$ , et  $P_A^\alpha = 1/4$  pour la solution  $AB_3$ .

La valeur de  $P_A^\alpha$  n'est pas une mesure commode du degré d'ordre, puisqu'elle n'est pas nulle lorsqu'il y a désordre total; c'est pourquoi Bragg et Williams ont défini un paramètre d'ordre à grande distance donné par :

$$\delta = \frac{P_A^\alpha - N_A}{1 - N_A}$$

où  $N_A$  est la fraction atomique d'atomes  $A$  en solution.

L'ordre à grande distance dans les alliages ayant plus de deux types de sites ou plus de deux types d'atomes ne peut plus être décrit à l'aide d'un seul paramètre d'ordre. Ainsi, dans le cas d'un alliage ternaire  $ABC$  ordonné, dont la structure comporte deux types de sites, il est nécessaire de définir deux paramètres d'ordre à grande distance [8].

### I-5.b. Variation du paramètre d'ordre avec la température

Pour trouver la valeur de  $\delta$  à chaque température, il suffit de minimiser l'enthalpie libre  $\Delta G$  par rapport à la variation de  $\delta$ .

Le calcul se fera pour une solution ordonnée du type  $AB$  de structure (CC), plus précisément  $CuZn_{\beta}$  (CC).

#### I-5.b.1. Enthalpie

Pour une solution  $AB$ ,  $N_A = 1/2$  d'où.

$$\delta = \frac{P_A^{\alpha} - 1/2}{1 - 1/2} \dots\dots\dots (I.1)$$

$$\text{où } P_A^{\alpha} = \frac{1 + \delta}{2} \dots\dots\dots (I.2)$$

( $\delta$  serait défini de façon identique sur les sites  $\beta$ ).

On considère les deux sous réseaux  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans l'état de désordre complet  $P_A^{\alpha} = P_B^{\beta} = P_B^{\alpha} = P_A^{\beta} = 1/2$  et  $\delta = 0$  ; en revanche, dans un état complètement ordonné  $P_A^{\alpha} = P_B^{\beta} = 1$  et  $\delta = 1$ .

On suppose que seules les interactions entre plus proches voisins comptent et que celles-ci sont indépendantes de l'état de l'environnement des atomes ; soient  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$  et  $H_{AB}$  les énergies de liaison, à  $0K$ , des paires d'atomes premiers voisins  $AA$ ,  $BB$  et  $AB$ . Pour calculer l'enthalpie du système, il suffit de compter le nombre de paires de chaque type par unité de volume.

La formule (I.2) nous permet de calculer facilement le nombre d'atome  $A$  et  $B$  sur les sites  $\alpha$  et  $\beta$  pour toute valeur du paramètre d'ordre. On prend pour cela un atome  $A$  en un site  $\alpha$ . Les 8 premiers voisins (structure CC) sont sur le réseau  $\beta$ . En moyenne, il y a donc  $8(1 - \delta)/2$  voisins  $A$  et  $8(1 + \delta)/2$  voisins  $B$ .

Comme il y a  $\frac{n}{2}(1 + \delta)$  atome  $A$  sur  $\alpha$ , le nombre de paires  $AA$  est :

$$n_{AA} = \frac{n}{2}(1 + \delta) \frac{8}{2}(1 - \delta) = 2n(1 - \delta^2) \dots\dots\dots (I.3)$$

et de même, le nombre de paires  $BB$  :

$$n_{BB} = 2n(1 - \delta^2) \dots \dots \dots (I.4)$$

les nombres d'atomes  $A$  en  $\alpha$  est  $\frac{n}{2}(1 + \delta)$ , la probabilité que le voisin soit  $B$  est  $\frac{8}{2}(1 + \delta)$  :

$$n_{A(\alpha)B(\beta)} = 2n(1 + \delta^2)$$

mais on doit encore compter les paires formées d'atomes  $A$  en  $\beta$  (il y en a :  $\frac{n}{2}(1 - \delta)$ ), avec

des atomes  $B$  en  $\alpha$  (probabilité :  $\frac{8}{2}(1 - \delta)$ ) :

$$n_{A(\beta)B(\alpha)} = 2n(1 - \delta^2).$$

d'où :

$$n_{AB} = 2n \left[ (1 + \delta)^2 + (1 - \delta)^2 \right] = 4n(1 + \delta^2) \dots \dots \dots (I.5)$$

L'enthalpie  $H$  à (0K) de la solution par unité de volume s'écrit donc :

$$H = n_{AA} H_{AA} + n_{BB} H_{BB} + n_{AB} H_{AB} \dots \dots \dots (I.6)$$

$$H(\delta) = 2n (H_{AA} + H_{BB} + 2H_{AB}) - 2n \delta^2 (H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB}) \dots \dots \dots (I.7)$$

$$= H_0 - \delta^2 H_1 \dots \dots \dots (I.7bis)$$

avec :  $H_0 = 2n (H_{AA} + H_{BB} + 2H_{AB})$  et  $H_1 = 2n (H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB})$

### I-5.b.2. Entropie de configuration S

On considère les deux sous réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  séparément. Soit  $P_\alpha$  et  $P_\beta$  les nombres de complexions, c'est-à-dire le nombre de configuration possible pour chaque sous-réseau :

$$P_\alpha = P_\beta$$

d'où :

$$S = k \ln P = k \ln P_\alpha P_\beta = 2k \ln P_\alpha \dots \dots \dots (I.8)$$

Calcul de  $P_\beta$  ; le sous-réseau  $\alpha$  contient  $n$  atomes qui peuvent être disposés de  $n!$  manières mais les permutations des  $\frac{n}{2}(1+\delta)$  atomes  $A$  et des  $\frac{n}{2}(1-\delta)$  atomes  $B$  ne modifient pas la répartition des atomes ; d'où :

$$P_\alpha = \frac{n!}{\left[\frac{n}{2}(1+\delta)\right]! \left[\frac{n}{2}(1-\delta)\right]!} \dots\dots\dots (I.9)$$

$P$  peut être calculé en utilisant la formule de Stirling approchée. En effet, la formule de

Stirling :  $n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n (2\pi n)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\dots\right)$

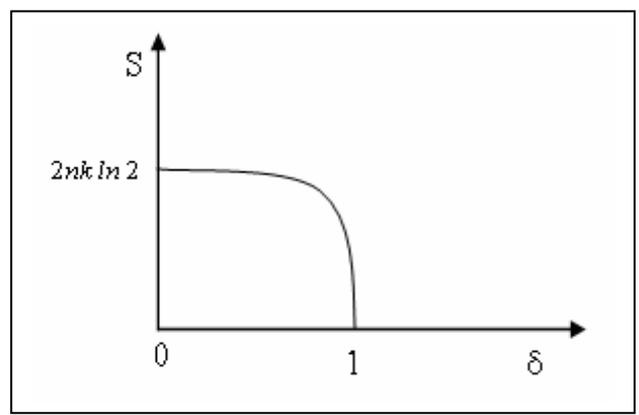
se réduit, lorsque  $n$  est très grand (ici  $n \sim 10^{23}$ ), à :  $\ln n! = n \ln n - n$   
d'où :

$$S = -k n \{(1+\delta) \ln [(1+\delta)/2] + (1-\delta) \ln [(1-\delta)/2]\} \dots\dots\dots (I.10)$$

Si  $\delta = 1$ ,  $S = 0$  (ordre parfait), et si  $\delta = 0$ ,  $S = 2kn \ln 2$ , (Fig. 4).

Soit  $S = R \ln 2$  par mole, puisqu'il y a  $2n = N$  atomes par mole de solution  $AB$ .

**Fig. 4:** Allure de l'entropie de configuration  $S$  en fonction du paramètre d'ordre  $\delta$  [9].



**I-5.b.3. Enthalpie libre et température critique**

L'enthalpie libre de la solution se calcule en fonction de  $T$  et  $\delta$ , à partir des équations (I.7bis) et (I.10), en négligeant le terme de vibration thermique dans l'entropie :

$$G = H - TS$$

celle-ci est minimale pour :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \delta}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial \delta}\right)_T$$

La meilleure approximation correspond à  $\delta_0$  qui rend  $G$  maximale :

$$\frac{\partial}{\partial \delta} [H(\delta) - TS(\delta)] = 0$$

après quelques calculs simples, les équations (I.7bis) et (I.10) donnent :

$$-2 \delta_0 H_1 + kT \ln \frac{1 + \delta_0}{1 - \delta_0} = 0 \dots\dots\dots (I.11)$$

ce qui définit  $\delta_0$ , fonction implicite de  $n$ ,  $T$  et  $H_1$

(a) **Si  $H_1$  est négatif** ( $H_{AA} + H_{BB} < 2H_{AB}$ ), les deux termes du premier membre de l'équation (I.11) sont positifs quelque soit  $\delta_0$  : il n'y a pas d'autre maximum que  $\delta_0 = 0$  ; l'alliage reste désordonné à toute température : l'énergie de la liaison A-B est assez grande devant l'énergie des liaisons A-A et B-B pour favoriser le désordre à toute température.

(b) **Si  $H_1$  est positif** ( $H_{AA} + H_{BB} > 2H_{AB}$ ) :

$$\frac{1}{\delta_0} \ln \frac{1 + \delta_0}{1 - \delta_0} = \frac{2 H_1}{n k T} \dots\dots\dots (I.12)$$

Cette formule montre que le degré d'ordre  $\delta_0$  d'équilibre thermique décroît lorsque la température augmente ; il devient nul lorsque  $\delta_0 = 0$  pour  $T = T_C$  ;  $T_C$  se calcule en levant l'indétermination :  $\delta_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \ln \frac{1 + \delta_0}{1 - \delta_0} = 2 \delta_0$

d'où d'après (I.12) :

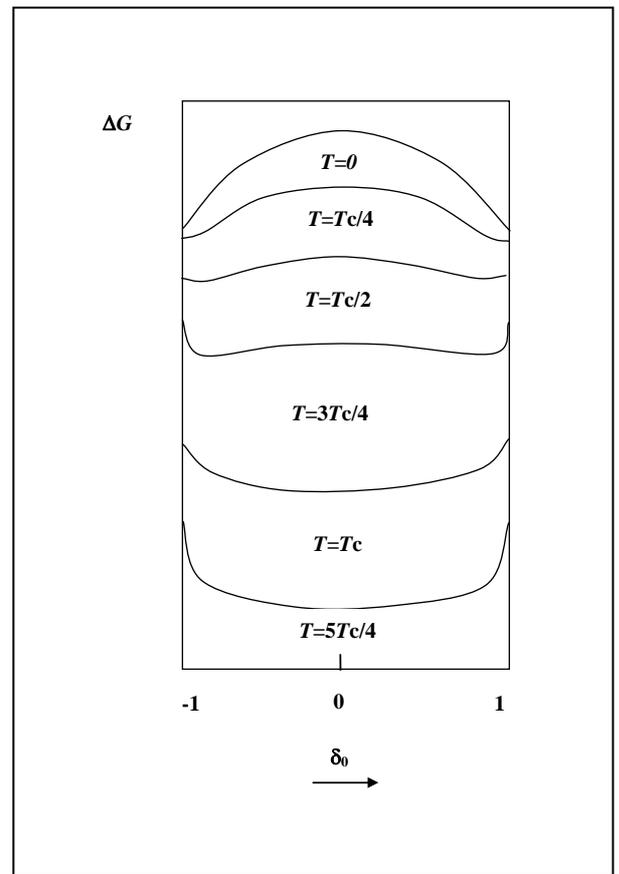
$$n k T_C = H_1 \dots\dots\dots (I.13)$$

si bien que l'équation (I.12) peut encore s'écrire

$$\frac{1}{\delta_0} \ln \frac{1 + \delta_0}{1 - \delta_0} = 2 \frac{T_C}{T} \dots\dots\dots (I.14)$$

La variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  en fonction de  $\delta_0$ , pour diverses températures, exprimées par rapport à  $T_C$ , est représentée sur la figure 5. L'état d'équilibre est donné à chaque température par le minimum de la courbe : c'est par exemple  $\delta_0 = 0$  à  $T \geq T_C$  et  $\delta_0 = 1$  à  $T = 0$ .

**Fig. 5 :** Variation de l'enthalpie libre avec le degré d'ordre  $\delta$  à diverses températures pour une solution du type  $CuZn_{\beta}$  [8].

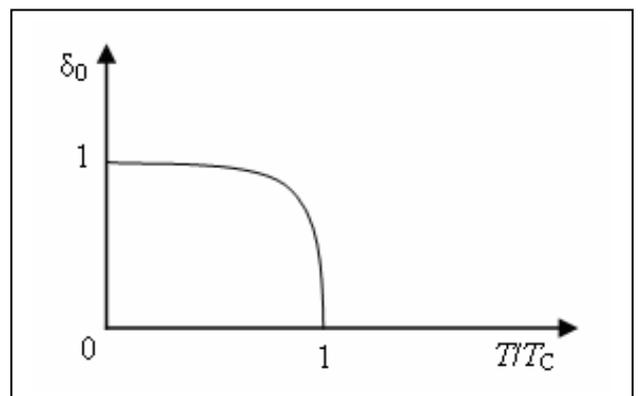


Et on peut mettre l'équation (I.14) sous la forme suivante :

$$\delta_0 = th \frac{\delta_0 T_c}{T} \dots\dots\dots(I.14bis)$$

Pour  $T < T_c$ ,  $\delta_0 = 0$  est un minimum, et le maximum recherché est atteint pour une valeur non nulle  $\delta_0 (T)$  satisfaisant à l'équation (I.14 bis) (voir (Fig. 6)). L'alliage est donc totalement désordonné lorsque sa température est supérieure à la température de transition  $T_c$  : il s'ordonne partiellement dès qu'on le refroidit en-dessous de  $T_c$  et totalement à  $T = 0$  ; la résolution de l'équation (I.14 bis) montre que  $\delta_0 (T)$  est une fonction décroissante de  $T$ .

**Fig. 6 :** Allure du paramètre d'ordre avec la température [9].



Lorsque  $T$  s'approche de  $T_C$  par valeurs inférieures,  $\delta_0$  est petit et en développant en série l'expression (I.14) on obtient :

$$\frac{2}{\delta_0} \left[ \delta_0 + \frac{1}{3} \delta_0^3 + \dots \right] = 2 \frac{T_C}{T}$$

d'où :

$$\delta_0 = \pm \sqrt{3 \left( \frac{T_C}{T} - 1 \right)} \dots \dots \dots (I.15)$$

Pour  $T$  petit,  $\delta_0$  est voisin de 1 ; en posant  $\delta_0 = 1 - \epsilon_0$ , le développement en série de l'expression (I.11) donne :

$$\delta_0 \approx 1 - 2 e^{-2T_C/T} \dots \dots \dots (I.16)$$

En se plaçant toujours dans la même approximation, et pour le cas  $H_1 > 0$ , l'allure de la courbe représentative de l'entropie  $S$  est représentée dans la figure 7.

On suppose que  $\delta$  est égale, à chaque température  $T$ , à la valeur  $\delta_0 (T)$  donnée ci-dessus, on a :

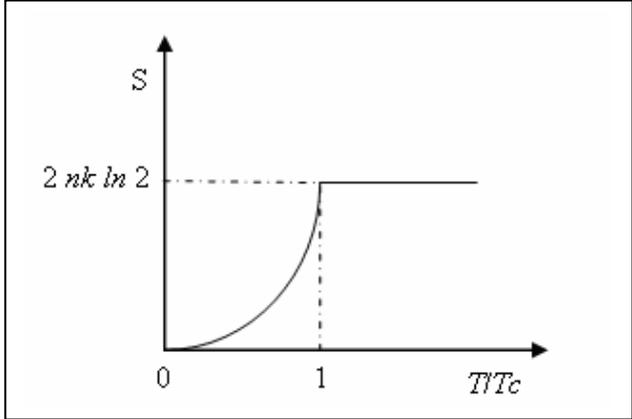
$$S (\delta_0) = -k n \left[ (1 + \delta_0) \ln \left[ \frac{1 + \delta_0}{2} \right] + (1 - \delta_0) \ln \left[ \frac{1 - \delta_0}{2} \right] \right] \dots \dots \dots (I.17)$$

Il vient :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\partial S}{\partial \delta_0} \frac{\partial \delta_0}{\partial T} = -k \log \left( \frac{1 + \delta_0}{1 - \delta_0} \right) \frac{d \delta_0}{dT} \dots \dots \dots (I.18)$$

La fonction  $\frac{\partial S}{\partial \delta_0}$ , lorsque  $\delta_0$  décroît de 1 à  $\epsilon_0$ , reste constamment négative :  $S (\delta_0)$  est donc une fonction décroissante de  $\delta_0$  et par conséquent une fonction croissante de la température comme on pouvait s'y attendre.

**Fig. 7:** Allure de l'entropie en fonction de la température [9].



Il est toutefois possible d'étudier l'influence de la pression sur la transformation ordre-désordre, qui permet de modifier les distances interatomiques, et donc de tester la validité des potentiels d'interaction sur une large gamme de distances [10].

Les équations précédentes avec ou sans l'effet de la pression, concernant un alliage binaire de système cristallin cubique simple, sont rassemblées dans le tableau 1.

**Tableau 1**

|  | <b>En tenant compte de la pression</b>   | <b>Sans la pression</b>  |
|--|--|--|
| <b>L'énergie interne de l'alliage par site</b> | $G = [U - TS + PV]$ d'où:<br>$V = a^3$<br>$P$ : pression appliquée<br>$U(\delta, a) = U_0(a) + \delta^2 U_1(a)$<br>avec : $U_0 = (U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB})$<br>et $U_1 = (2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB})$<br>$S(\delta)$ (voir l'équation " I.10") | $G = 1/N [H - TS]$ ,<br>$H(\delta)$ et $S(\delta)$ :<br>(voir les équations N° "I.7bis" et " I.10" respectivement.<br>Le nombre du site $N = 2n$ ) |
| <b>A l'équilibre</b>                           | $\frac{\partial G}{\partial P} = 0$ et $\frac{\partial G}{\partial \delta} = 0$<br>$T_c = -\frac{2U_1(a)}{k}$ et $p_c = -\frac{U'_0(a)}{3a^2}$   | $\frac{\partial G}{\partial \delta} = 0$<br>$T_c = \frac{2H_1}{Nk}$  |
| <b>Le paramètre d'ordre</b>                    | $\delta_0^2 = k(T_c - T) \left[ \frac{kT_c}{3} - \frac{2U'_1{}^2(a_0)}{(U''_0(a_0) + 6Pa_0)} \right]^{-1}$   | $\delta_0 = \sqrt{3 \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right)}$   |

En revanche, en ce qui concerne cette étude, et afin d'éviter l'oxydation de l'alliage, les traitements thermiques (homogénéisation et vieillissement) se feront sous vide primaire, et les évolutions structurales seront suivies en DSC et dilatométrie sous atmosphère d'argon.

## I-6. Principales structures ordonnées à grande distance

On se limite aux structures ordonnées décrivant des structures principales des métaux purs, c'est-à-dire des structures cubiques à faces centrées, cubiques centrées et hexagonales compactes.

### I-6.a. Structures ordonnées dérivant de la structure cubique à faces centrées

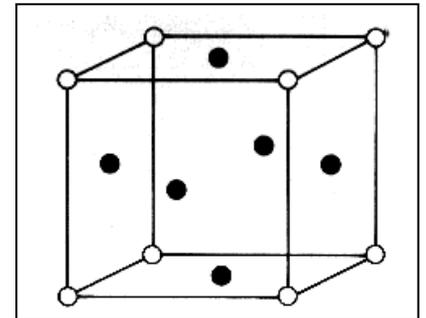
a) structure  $L1_2$  cubique simple (Fig. 8).

$$L1_2 \equiv AuCu_3 ; Ni_3Al ; Ni_3Fe ; Ni_3Mn.$$

Coordonnées des sous- réseaux :

$$\text{Sous - réseau } \alpha \quad ( 0 \quad 0 \quad 0 ).$$

$$\text{Sous - réseau } \beta \quad \begin{cases} (1/2 & 1/2 & 0 ) \\ (1/2 & 0 & 1/2) \\ ( 0 & 1/2 & 1/2). \end{cases}$$



**Fig. 8.** Structure  $L1_2$  [8]

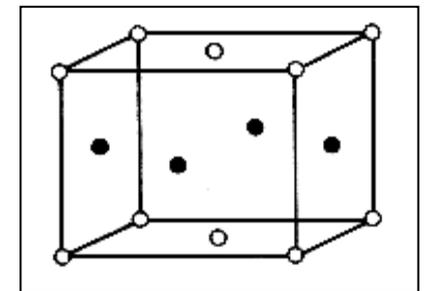
b) structure  $L1_0$  quadratique simple (Fig. 9).

$$L1_0 \equiv AuCu ; AlTi ; NiPt ; FePd.$$

Coordonnées des sous réseaux :

$$\text{Sous - réseau } \alpha \quad \begin{cases} ( 0 & 0 & 0 ) \\ (1/2 & 1/2 & 0 ). \end{cases}$$

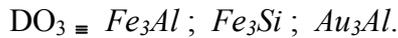
$$\text{Sous - réseau } \beta \quad \begin{cases} (1/2 & 0 & 1/2) \\ (1/2 & 1/2 & 0 ). \end{cases}$$



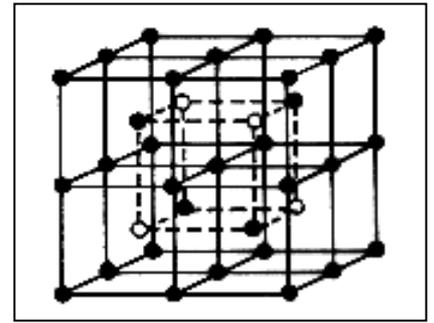
**Fig. 9.** Structure  $L1_0$  [8]

**I-6.b. Structures ordonnées dérivant de la structure cubique centrée**

a) structure DO<sub>3</sub> cubique à faces centrées (Fig. 10).



Coordonnées des sous réseaux :



**Fig. 10.** Structure DO<sub>3</sub> [8]

$$\text{Sous - réseau } \alpha \quad \left\{ \begin{array}{l} (1/2 \ 1/2 \ 0) \ (0 \ 1/2 \ 1/2) \ (1/2 \ 0 \ 1/2) \ (1/2 \ 1/2 \ 0) \\ (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \ (0 \ 1/2 \ 0) \ (0 \ 0 \ 1/2) \ (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ (1/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 1/4). \end{array} \right.$$

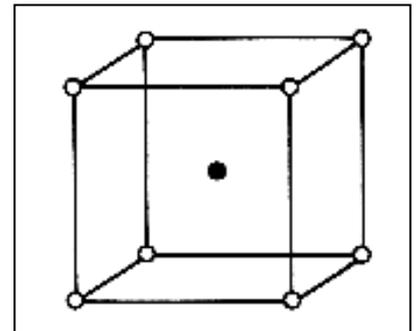
$$\text{Sous - réseau } \beta \quad (1/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 3/4).$$

b) structure B<sub>2</sub> cubique simple (Fig. 11).



$$\text{Sous - réseau } \alpha \quad (0 \ 0 \ 0).$$

$$\text{Sous - réseau } \beta \quad (1/2 \ 0 \ 1/2).$$



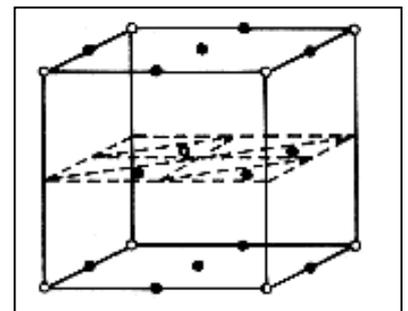
**Fig. 11.** Structure B<sub>2</sub> [8]

**I-6.c. Structures ordonnées dérivant de la structure hexagonale compacte**

a) structure DO<sub>19</sub> hexagonal (Fig. 12).



Coordonnées des sous- réseaux :



**Fig.12.** Structure DO<sub>19</sub> [8]

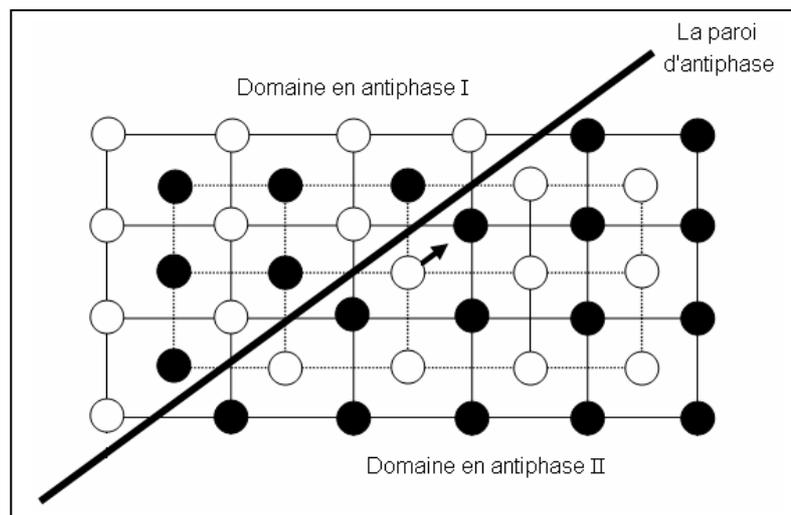
$$\text{Sous - réseau } \alpha \quad (0 \ 0 \ 0) \ (1/2 \ 2/3 \ 1/2).$$

$$\text{Sous - réseau } \beta \quad \left\{ \begin{array}{l} (1/2 \ 0 \ 0) \ (0 \ 1/2 \ 0) \ (1/2 \ 1/2 \ 0) \\ (5/6 \ 2/3 \ 1/2) \ (5/6 \ 2/3 \ 1/2) \ (5/6 \ 1/6 \ 1/2). \end{array} \right.$$

## I-7. Défauts de surstructure

### 1-7.a. Domaines en antiphase

Lorsque l'ordre apparaît, des petits domaines ordonnés croissent en différents points du cristal aux dépens de la matrice. Lorsqu'ils arrivent au contact les uns des autres, leurs sous-réseaux peuvent ne pas coïncider. Lorsqu'il en est ainsi, les deux domaines ont leurs sous-réseaux en « opposition » comme le montre le schéma (Fig. 13) dans le cas d'un réseau bidimensionnel [8].



**Fig. 13:** La formation d'une paroi d'antiphase (la flèche indique le déplacement effectué pour supprimer la paroi d'antiphase) [11]

Ces deux domaines sont dits « en antiphase ». Leur frontière est appelée « paroi d'antiphase ». Cette paroi est en fait l'analogie d'une faute d'empilement ; on peut la caractériser par la translation  $\vec{U}$  du réseau qui assure la correspondance entre les DAPh, et un plan atomique P sur lequel la DAPh s'étend, de manière qu'un déplacement ou une transition de l'arrangement atomique d'un domaine parmi les deux DAPh dans la direction  $\vec{U}$  sur le P peut éliminer le désalignement à travers la DAPh et donc la paroi elle-même [8, 11,12].

Les domaines en antiphases, qui sont le résultat du traitement de mise en ordre, sont plus ou moins grands. Les parois d'antiphases peuvent aussi être le résultat du passage d'une dislocation. Lorsqu'elles sont d'origine thermique, les parois de domaines ne suivent pas nécessairement les plans cristallographiques [8] :

❖ Si les énergies de parois ont des vecteurs partiellement faibles dans certaines directions cristallographiques, ce sont ces orientations qui subsistent après des traitements thermiques prolongés ; les parois d'antiphase suivent alors les plans cristallographiques (cas de alliage  $AuCu_3$ ).

❖ Si les énergies de parois sont sensiblement les mêmes, quelles que soient les orientations cristallographiques, ces parois ne suivent pas les plans cristallographiques (cas de  $Fe_3Al$ ). Par contre, si la paroi a été formée par le passage d'une dislocation, elle est parallèle au plan de glissement de la dislocation.

Ces domaines d'ordre ou d'antiphases ont pu être observés par microscopie électronique, les parois donnant lieu à un effet de contraste (à l'instar des domaines antiphases un peu de détails seront rapportés au chapitre III concernant le système  $Cu-Au$ ) [7,8]

### **I-8. Ordre à courte distance**

Même au-dessus de la température critique  $T_c$  la solution n'est pas totalement désordonnée. Comme il n'y a plus de super-réseaux, on ne peut distinguer les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  occupés préférentiellement par telle ou telle sorte d'atomes, ni, par conséquent, caractériser la solution par le paramètre  $\delta$  [7]. De là, la valeur limite de  $\delta$  vaut 1 et la valeur minimale de  $\delta$  est 0, lorsque le nombre d'atomes du composant donné dans l'un et l'autre sous-réseau est le même [3]. En plus de l'ordre à grande distance (qui rend compte de l'ordre de distribution des atomes à des distances supérieures à  $10^{-4}$  cm), l'allure ordonnée est caractérisée par un ordre à courte distance  $\rho_i$  qui est déterminé dans un système à deux composants, pour chaque couche de coordination  $i$  tels que [3,7] :

$$\rho_i = p_{AB}^{\alpha\beta}(i) - P_A^\alpha P_B^\beta \dots \dots \dots (I.19)$$

où  $p_{AB}^{\alpha\beta}(i)$  : est la probabilité pour que le site  $\alpha$  soit occupé par un atome A et qu'un des sites  $\beta$  situé à la distance  $a_i$  de l'atome A (C'est-à-dire dans la  $i^{\text{ème}}$  couche de coordination) soit occupé par un atome B. Si la probabilité d'occupation des sites d'un type donné est indépendante de l'arrangement des atomes sur l'autre type de site,  $p_{AB}^{\alpha\beta}(i)$  est égal au produit  $P_A^\alpha P_B^\beta$  et  $\rho_i$  est égal à zéro. Lorsque  $\rho_i$  est différent de zéro, il existe une corrélation

entre les atomes des différentes couches de coordination, cette corrélation est fonction de la valeur de  $i$ .

Lorsque l'alliage est en phase désordonnée à grande distance, tous les sites sont équivalents et leur probabilité d'occupation  $P_A^\alpha$  et  $P_B^\beta$  sont égales aux fractions atomiques  $X_A$  et  $X_B$  des constituants A et B. les coefficients d'ordre à courte distance s'écrivent alors :

$$\rho_i = P_{AB}(i) - X_A X_B \dots \dots \dots (I.20)$$

où  $P_{AB}(i)$  est la probabilité de trouver sur un site quelconque un atome A, et, à la distance  $a_i$ , un atome B :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tendance à l'ordre} \quad \rho_i = p_{AB}(i) > X_A X_B \quad \text{et} \quad \rho_i < 0 \\ \text{Tendance à la ségrégation} \quad \rho_i = p_{AB}(i) < X_A X_B \quad \text{et} \quad \rho_i > 0 \end{array} \right.$$

L'ordre à courte distance et l'ordre à grande distance sont étroitement liés, mais ces deux concepts sont cependant très différents : s'il existe une différence entre la composition des couches de coordination et la composition moyenne de l'alliage lorsque le rayon  $a_i$  de cette couche tend vers l'infini, l'alliage est ordonné à grande distance ; dans le cas contraire, il est ordonné à courte distance [8].

Les paramètres d'ordre à courte distance peuvent eux aussi être définis de différentes façons parmi lesquelles, et d'après la première définition, on cite:

### **I-8.a. Paramètre de Cowley**

On utilise souvent une autre définition des coefficients d'ordre à courte distance lorsqu'on s'intéresse à un alliage binaire désordonné. Si  $p_B(i)$  est la probabilité de trouver un atome B sur la couche de coordination  $i$  d'un atome A,  $p_{AB}(i) = X_A \cdot p_B(i)$ , Cowley choisit les coefficients d'ordre  $\alpha_i$  tels que :

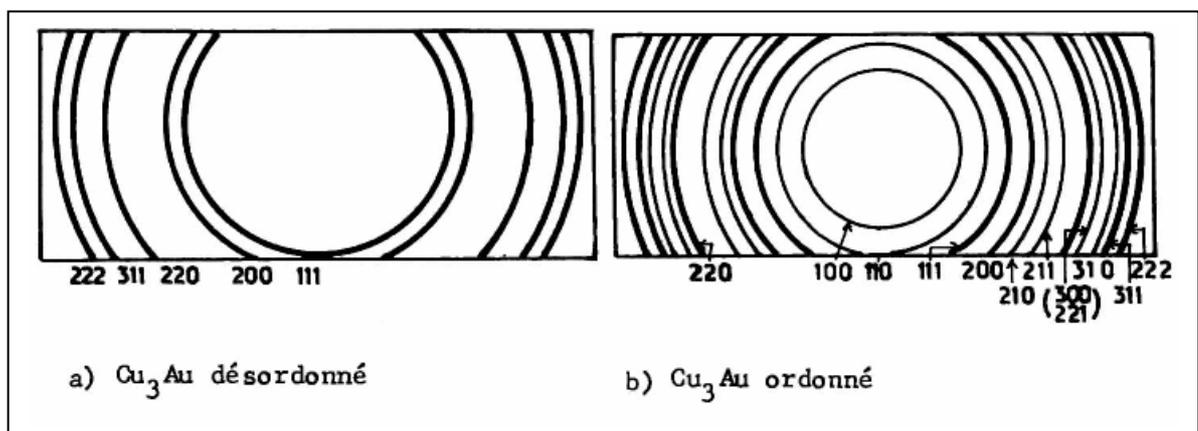
$$\alpha_i = \frac{\rho_i}{X_A X_B} = 1 - \frac{P_{AB}(i)}{X_A X_B} = 1 - \frac{P_B(i)}{X_B} \dots \dots \dots (I.21)$$

suivant que  $\alpha_i$  est  $> 0$  ou  $< 0$ , on a respectivement ségrégation ou ordre à courte distance.

Les paramètres d'ordre à courte distance  $\delta$  et à longue distance  $\alpha_i$  peuvent être déterminés à partir de mesures d'intensité diffractées et diffusées des rayons X ou des neutrons par des monocristaux ou des échantillons polycristallins [7,8].

### I-9. Mise en évidence de la transformation ordre - désordre par diffraction des rayons X

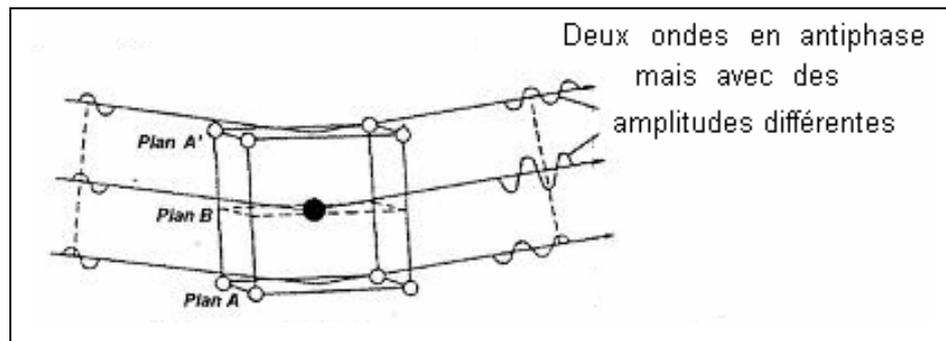
C'est par diffraction des rayons X (ou des neutrons) que l'existence d'une surstructure peut être directement mise en évidence. L'ordre se manifeste dans le diagramme de diffraction X par la présence de raies supplémentaires, dites raies de surstructure (Fig. 14), [7]



**Fig. 14:** Diagramme Debye-Scherrer de l'alliage  $Cu_3Au$  [13]

- a) à l'état désordonné;
- b) à l'état ordonné.

L'origine de ces raies se comprend facilement. On sait que dans la structure CFC on observe des raies (002), mais non (001). Si la structure est désordonnée, les réflexions sur les plans successifs (001) n'ont plus de raison de s'annuler. Ceci est bien montré dans la figure 15 où les ondes réfléchies par les plans  $A$  sont en antiphase avec celles réfléchies par les plans  $B$ , mais leurs intensités ne sont pas les mêmes donc il en résulte une faible réflexion; de telles lignes de réflexion sont appelées lignes de surstructure [7,14]



**Fig. 15:** Formation d'une réflexion faible dans un réseau ordonné par l'interférence de deux ondes diffractées avec des amplitudes différentes [15].

Notons que le facteur de structure indique que l'intensité des lignes de sur-structure est proportionnelle à :

$$|F|^2 = (f_A - f_B)^2 \dots\dots\dots (I.22)$$

A partir de cette relation on peut montrer que pour une structure désordonnée,  $F$  est nul (car dans ce cas  $f_A = f_B = f$  avec  $f$  le facteur de diffusion atomique moyen).

Dans quelques alliages, tels que ceux du système  $Cu-Au$ , la diffraction est appréciable, et les intensités des lignes de surstructure sont très intenses [14] ; pour d'autres systèmes tels que  $Fe-Co$ ,  $Ni-Mn$  et  $Cu-Zn$  le terme  $(f_A - f_B)$  est négligeable pour les rayons X, et donc les intensités des lignes de surstructure sont très faibles. Par exemple, dans la phase  $CuZn$  le taux d'intensité des lignes de surstructure aux intensités des lignes principales est de l'ordre de 1/3500. Dans de tels cas, des techniques spéciales de la diffraction des rayons X peuvent améliorer le taux d'intensité [14].

Une technique plus générale consiste en l'utilisation de la diffraction des neutrons car les facteurs de diffusion atomique pour les neutrons des éléments voisins dans le tableau périodique sont considérablement différents, par contre, elle est incapable de montrer les lignes de la phase  $Cu_3Au$  pour laquelle les deux éléments ont des facteurs de diffusion atomiques très proches, alors que l'utilisation de la diffraction X permet d'avoir des lignes très claires [14].

Quand l'ordre à grande distance n'est pas complet les lignes de surstructure deviennent plus larges d'où l'on tire la taille des domaines ordonnés [14].

La microscopie électronique à transmission permet l'étude directe des structures des domaines ordonnés [14].

### **I-10. La mise en évidence de la transformation ordre désordre sur le plan "Thermodynamique"**

Dans le cadre de l'étude des transformations de phases, trois plans de la classification sont bien établis, ils peuvent être appelés la thermodynamique, la microstructure et le plan de la classification mécaniste [16] :

1<sup>er</sup> plan basé sur le comportement des dérivés de l'énergie de Gibbs,

2<sup>ème</sup> plan basé sur l'effet sur les microstructures,

3<sup>ème</sup> plan basé sur le mécanisme détaillé d'une transformation de phases.

Sur le plan thermodynamique, le passage de l'état ordonné à grande distance à l'état désordonné peut se faire par une modification brutale de l'état d'occupation des sites du réseau à la température de transformation ; dans ce cas, la transformation ordre-désordre est une transformation de phase du premier ordre. Il serait aussi possible d'envisager que la probabilité d'occupation des sites évolue de façon continue, la transformation serait alors du deuxième ordre [6,8].

### **I-11. Cinétique de transformation ordre-désordre**

La phase ordonnée contient un grand nombre de différentes liaisons atomiques qui réduisent l'énergie de liaison et dans certains cas l'énergie électronique de la phase. A basse température, la phase ordonnée est stabilisée lorsque son énergie libre devient plus basse que celle de la phase désordonnée et les paramètres d'ordre à grande distance se rapprochent de l'unité. Chaque diminution du degré d'ordre augmente simultanément l'énergie de liaison et l'entropie qui, simultanément, augmente l'énergie libre. La contribution de l'entropie libre ( $-TS$ ) devient plus appréciable à haute température. Donc, le degré d'ordre diminue avec l'augmentation de la température ; à la température critique l'ordre à grande distance est complètement détruit et  $S=0$ . Le paramètre d'ordre à grande distance change généralement d'une façon discontinue à  $T_C$ . Mais la ségrégation locale des atomes continue

à exister au dessus de  $T_C$  et le paramètre d'ordre à courte distance continue de décroître au delà de  $T_C$  lorsque la température augmente [7].

### **I-12. Diverses étapes de la transformation ordre-désordre**

La transformation ordre désordre la plus simple s'effectue en quatre étapes. En partant de l'alliage parfaitement désordonné à haute température et en baissant progressivement la température, on observe successivement [17] :

- ▶ La formation de l'ordre à courte distance au-dessus de  $T_C$ ,
- ▶ La germination et la croissance de la phase ordonnée au-dessous de  $T_C$ ,
- ▶ L'augmentation du degré d'ordre à grande distance de la phase ordonnée,
- ▶ La coalescence des domaines d'antiphases DAPhs.

#### **I-12.a. Les cinétiques de l'ordre à courte distance**

Contrairement aux processus de précipitation et de décomposition qui nécessitent le transport de la matière à grande distance, la réaction de mise en ordre nécessite seulement l'échange de positions entre les atomes voisins [15]. Si une nouvelle position d'un atome quelconque augmente le nombre de liaisons A-B, l'énergie libre de l'alliage est normalement réduite et les atomes tendent à passer un temps assez long dans ces nouvelles positions. Par conséquent, le degré d'ordre à courte distance augmente. Dans ce mécanisme, le taux d'augmentation du nombre de liaisons A-B doit être proportionnel à  $\exp(-Q^*/RT)$  et  $(q_e - q)$  où  $Q^*$  est l'enthalpie d'activation de la diffusion, et  $q_e$  est le nombre des liaisons A-B à l'équilibre [10].

$$\text{d'où : } \frac{dq}{dt} = k_1 \exp(-Q^*/RT) (q_e - q) \dots \dots \text{ (I.23) } \quad \text{et} \quad \frac{d\sigma}{dt} = k_2 (\sigma_e - \sigma) \dots \dots \text{ (I.24)}$$

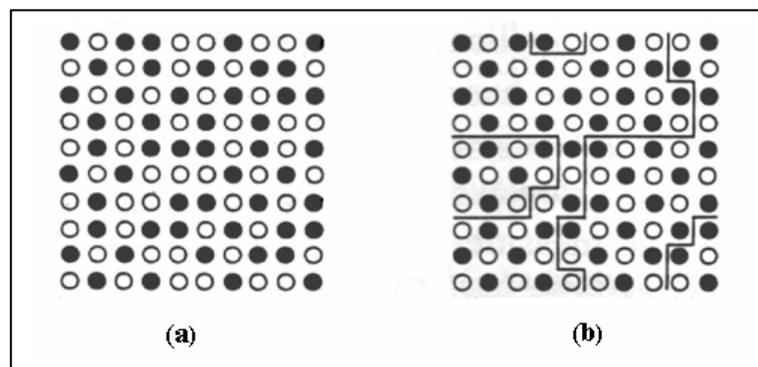
$k_1$  et  $k_2$  sont des constantes et  $\sigma_e$  représente le degré d'ordre à courte distance de l'équilibre.

$\sigma$  est défini ici thermodynamiquement comme suit:

$$\sigma = \frac{q - q_{dés}}{q_{ord} - q_{dés}} \quad \text{avec} \quad q = \frac{n_{AB}}{n_{AB} + n_{AA} + n_{BB}}$$

### I-12.b. La germination et la croissance de la phase ordonnée

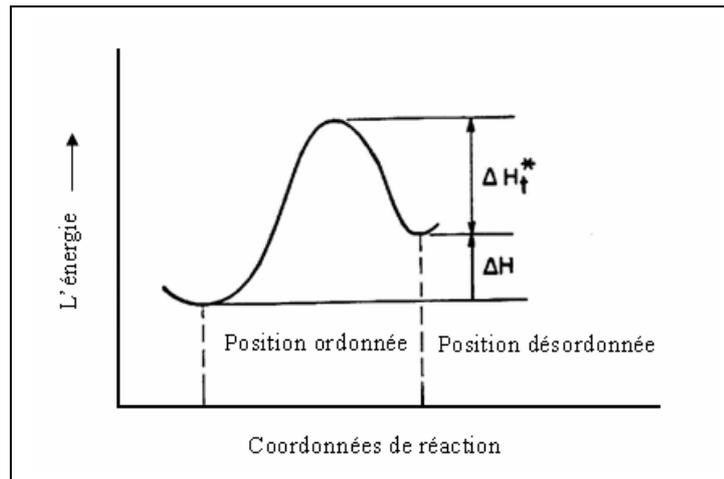
Un alliage désordonné trempé à une température au-dessous de  $T_c$  est dans un état où l'ordre est généralement à courte distance, ce qui implique que la mise en ordre peut s'étendre jusqu'à quelques proches voisins. Par conséquent, comme il est illustré dans la figure 16, une structure avec un ordre à courte distance peut être envisagée comme une structure ordonnée avec des petits domaines ordonnés [17]. De tels domaines ordonnés de taille supercritique jouent le rôle des germes de la phase ordonnée. Ainsi, la transformation peut être considérée comme débutant par un nombre constant  $N_0$  de domaines ordonnés et se prolongeant par la croissance de ces domaines ordonnés dans toutes les directions.



**Fig. 16:** (a) Solution Solide A-50 % at. B avec ordre à courte distance, (b) Régions d'ordre parfait tracées dans la solution montrée dans (a) [18].

### I-12.c. L'augmentation du degré d'ordre

Le degré d'ordre à grande distance dans les domaines ordonnés qui germent et croissent est généralement inférieur à 1. Donc, le degré d'ordre dans ces domaines continue à augmenter avec le temps même durant leur croissance. Le mécanisme de mise en ordre nécessite un transfert diffusionnel des atomes des mauvaises positions aux bonnes positions (Fig. 17). La mise en ordre est donc une réaction homogène [11].



**Fig. 17:** Energie d'activation des réactions ordonnées et désordonnées [17].

#### **I-12.d. La coalescence des domaines d'antiphases**

Les domaines d'antiphases croissent dans un matériau désordonné. Ce processus se termine quand le paramètre d'ordre atteint la valeur 1 où on obtient un matériau complètement formé par des domaines ordonnés. Le processus suivant est la coalescence de ces domaines ordonnés. Le premier processus est similaire à la recristallisation primaire, c'est à dire l'absorption d'une microstructure déformée par un cristal libre de contrainte. Le deuxième processus est similaire à la recristallisation secondaire, dans le sens que des domaines individuels croissent aux dépens des domaines voisins de telle manière que la surface totale des PAPHs se trouve réduite [15].

#### **I-13. Variation des propriétés physiques avec l'ordre**

La variation des propriétés physiques avec l'ordre se manifeste par une modification de la plupart de ces propriétés qui dépendent sensiblement de l'ordre local ; donc des indications sur le degré d'ordre peuvent être obtenues par l'étude de ces propriétés.

### I-13.a. La chaleur spécifique

On prend l'expression de l'enthalpie dans le cas d'une solution équiatomique du type  $\text{CuZn}_\beta$ . A l'état parfaitement ordonné, celle-ci vaut, en faisant  $\delta = 1$  dans l'équation (I.7) :

$$H(\delta = 1) = 8nH_{AB}$$

Le passage d'un état parfaitement ordonné à un état partiellement ordonné caractérisé par un paramètre d'ordre à grande distance « $\delta_0$ » dans une solution solide exige de fournir au système une enthalpie

$$\Delta H_d = H - H_0 = H_0 - \delta_0^2 H_1 - H_0 = -\delta_0^2 H_1$$

Pour désordonner cette solution solide avec l'augmentation de la température, il faut lui fournir l'enthalpie supplémentaire  $\Delta H_d$  ; donc la chaleur spécifique supplémentaire née lors du passage ordre-désordre est

$$\delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial \delta_0} \frac{\partial \delta_0}{\partial T} = -2 H_1 \delta_0 \frac{d \delta_0}{dT} \dots \dots \dots (I.25)$$

Cette quantité est positive puisque  $\delta_0(T)$  étant une fonction décroissante de  $T$ ,  $\frac{\partial \delta_0}{\partial T}$  est négatif.

Pour  $T$  voisin de zéro, on a :

$$\delta C_p \approx 8nk \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 e^{-2T_c/T}$$

Pour  $T$  un peu inférieure à  $T_C$  on a

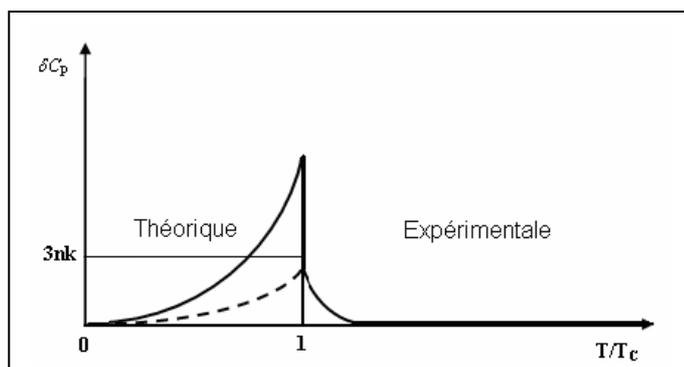
$$\delta C_p \approx 3nk \left[ 1 - \frac{8}{5} \frac{T_c - T}{T_c} \right]$$

Pour  $T = T_C$  on a :  $\delta C_p(T_c) \approx 3nk$

Pour  $T$  supérieure à  $T_C$  on a évidemment :

$$\delta C_p = 0.$$

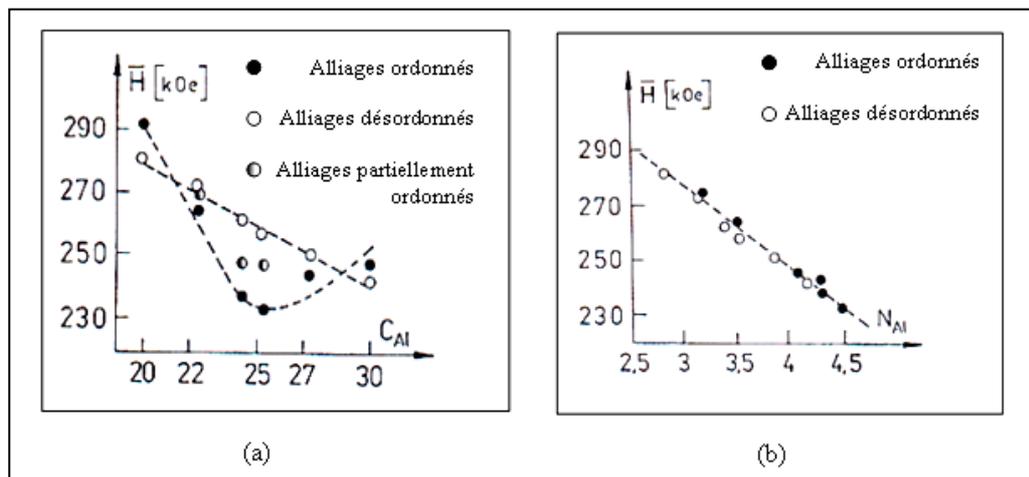
**Fig. 18:** Excès de chaleur spécifique dû à la transformation ordre-désordre [7].



$\delta C_p$  est maximale à la température critique  $T_c$  et nulle juste au-dessus. La variation expérimentale de  $\delta C_p$  est assez différente de ces prévisions théoriques [7, 15]. Elle montre que  $\delta C_p$  ne s'annule pas complètement à la température critique et il existe une chaleur spécifique qui subsiste au-dessus de  $T_c$  : ceci est dû à l'existence de l'ordre à courte distance au-dessus de  $T_c$  dont la disparition exige de l'énergie [7, 15].

### I-13.b. Les propriétés magnétiques

Une étude pour les alliages de Heusler, du type  $\text{Cu}_2 \text{Mn Al}$  (type  $\text{Fe}_3 \text{Al}$ ) montre que ces alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné [7]. Frackowiak et al. [19] ont étudié les propriétés magnétiques des alliages à base de Fer ordonnés et désordonnés ayant des concentrations  $x = 19.8, 20.7, 24.3, 25.2, 27.3$  et  $29.8$  at. % Al. Les variations du champ hyperfin en fonction de la concentration en Al et du plus proche voisin en Al situés dans les deux premières sphères de coordination sont schématisées sur la figure 19a-b. Une dépendance linéaire du champ hyperfin avec la concentration est reportée pour les alliages désordonnés alors qu'elle n'est pas linéaire pour ceux ordonnés. La figure 19b schématise la variation du champ avec le nombre d'atomes de Al, et montre qu'elle est linéaire dans les deux types d'alliages.



**Fig. 19:** Evolution du champ hyperfin moyen dans les alliages ordonnés et désordonnés : (a) en fonction de la concentration  $C_{Al}$  et (b) en fonction d'atomes Al dans les deux premières sphères de coordination [19].

# Chapitre II

Les cinétiques  
des transformations de phases

## II-1. Equation de (J.M.A.K)

Pour décrire les cinétiques des transformations où interviennent simultanément les phénomènes de germination et de croissance, on dispose de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (J.M.A.K) [20].

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \dots\dots\dots (II.1)$$

où  $\alpha$  représente la fraction transformée et  $t$  le temps ;  $K$  est une constante à une température fixée, et  $n$  un exposant empirique pouvant prendre des valeurs fractionnaires.

### II-1.a. Détermination de l'exposant n

Un bon nombre de méthodes permettent de déterminer l'exposant  $n$  durant le chauffage linéaire [21,22] ; certaines de ces méthodes pré-supposent que le traitement de l'équation de JMAK est valide, car l'équation apporte une description tout à fait claire de la détermination des exposants  $n$  en ce qui concerne la cinétique de transformation de phases isotherme et anisotherme.

La fraction transformée ( $\alpha$ ) à une température constante  $T$  est bien arrêtée dans la relation suivante :

$$\ln(1-\alpha)^{-1} = \frac{C}{\beta^n} \left[ \frac{-n.E_{act}}{RT} \right]$$

où  $E_{act}$  : l'énergie d'activation

Cette expression est dérivée par Matusita et sakka [23] à partir de l'équation classique de Johnson Mell Avrami Kolmogorov (JMAK) à une température fixée et telle que la valeur de  $\alpha$  est indépendante de la vitesse de chauffage  $\beta$  à  $T = T_C$ . A cette température  $T_C$  l'équation devient :

$$\ln \left[ \ln(1-\alpha)^{-1} \right] = -n \ln \beta + Const. \dots\dots\dots (II.2)$$

On remarque donc que l'évolution de  $\ln \left[ \ln(1-\alpha)^{-1} \right]$  en fonction de  $(\ln \beta)$  est linéaire avec une pente de  $(-n)$ .

La fraction  $\alpha$  transformée à n'importe quelle température  $T$  est donnée de la manière suivante :  $\alpha = S_r / S$

où :  $S$  est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température  $T_i$  où le pic commence, (c'est-à-dire la transformation commence) et la température  $T_f$  où le

pic se termine (la transformation se termine),  $S_T$  est la surface partielle des pics exothermiques ou endothermiques entre la température  $T_i$  et  $T$ .

## **II-2. Détermination de l'énergie d'activation au niveau de l'analyse "isoconversionnelle"**

L'analyse isoconversionnelle offre de larges possibilités quant à la cinétique de transformation de phase au sein d'une réaction thermiquement activée. Deux fonctions principales seront présentées pour déterminer l'énergie d'activation qui est considérée comme une étape cruciale dans l'analyse.

Dans ce cadre on a besoin de présenter un bon nombre de méthodes d'analyse isoconversionnelle, lesquelles déterminent les énergies d'activation dans l'alliage étudié.

## **II-3. Analyse isoconversionnelle**

### **II-3.a. Définition**

Les paramètres des modèles empiriques sont déterminés par ajustement des courbes expérimentales, via des régressions linéaires en imposant un critère de minimisation ([Scott et Saad 1993], [Ryan et Dutta 1979] et [Eom et al. 2000] rapportés par François [24]). Cette approche permet d'ajuster des modèles très différents sur les points expérimentaux avec des valeurs du critère de minimisation du même ordre de grandeur. Les valeurs des paramètres intervenant dans les constantes de vitesses (énergie d'activation, facteur préexponentiel) sont alors très différents, enlevant tout sens physique ([Vyazovkin et Sbirrazzuoli 1997] rapportés par François [24]). Une autre approche consiste à utiliser l'analyse isoconversionnelle qui est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et qui livre de précieuses informations sur les énergies d'activation. [24].

### **II-3.b. Principe**

La manière générale de traiter la complexité des réactions thermiquement activées est que le taux de transformation pendant une réaction soit le produit de deux fonctions, l'une dépendant seulement de la température  $T$  et l'autre dépendant seulement de la fraction transformée  $\alpha$  [24-26].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(T) \cdot f(\alpha) \dots \dots \dots (II.3) \quad / \quad K(T) = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \dots \dots \dots (II.4)$$

Où  $\alpha$  est la fraction transformée.

$f(\alpha)$  est une fonction cinétique dont la forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel.  $k(T)$  est l'équation d'Arrhenius, où  $K_0$  et  $E_a$  sont des paramètres qui varient avec la conversion  $\alpha$ .

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de  $E_a$  avec  $\alpha$  sans faire d'hypothèse sur  $K_0$  et  $f(\alpha)$ . Cette évolution peut être interprétée en terme de mécanisme réactionnel permettant de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique. Si  $E_a$  est constante, le mécanisme réactionnel est complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation [24].

### II-3.c. Méthode de FRIEDMAN

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent (équation (II.3)). En effet, en prenant le logarithme de cette équation, on obtient pour chaque degré de conversion :

$$\ln\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right) = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (II.5)$$

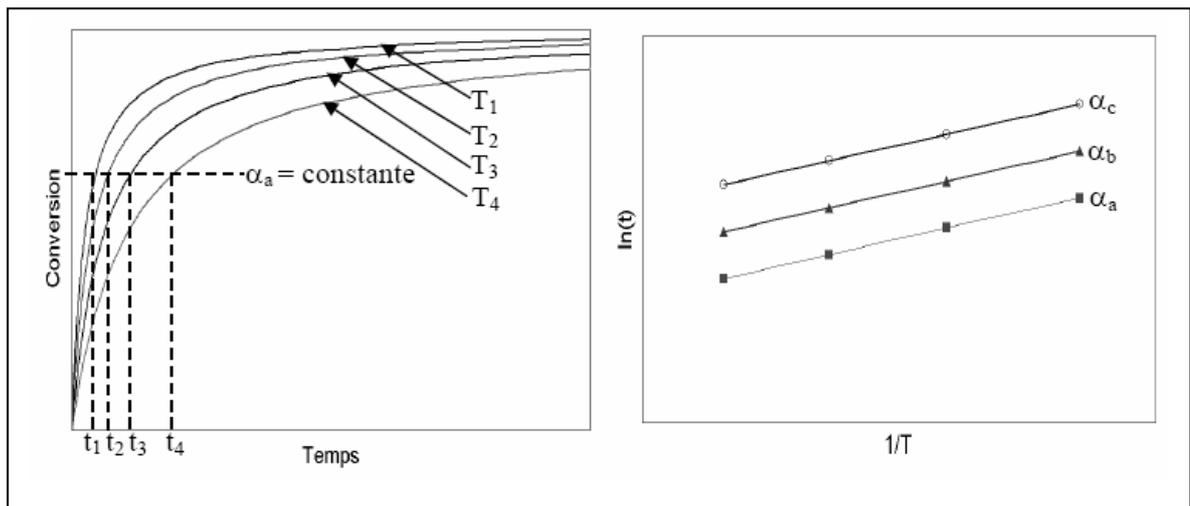
Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion  $\alpha$ . Ainsi, pour une série d'expériences anisothermes, la pente de la droite obtenue en traçant le terme de gauche de l'équation (II.5) en fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion. La méthode de Friedman [24,27] est simple à utiliser et ne fait aucune approximation. Par contre, elle est sensible au bruit de mesure expérimental, si bien que d'autres méthodes ont dû être développées pour y remédier. Ces méthodes sont appelées méthodes intégrales [24].

### II-3.d. Méthodes intégrales

Pour une série d'expériences anisothermes, dans le cas d'une réaction isotherme à la température  $T_i$ ,  $E_a$  peut être obtenu de la relation connue des méthodes intégrales :

$$\ln t_f = \frac{E_a}{RT_i} + C_1 \dots\dots\dots (II.6)$$

Où  $t_f$  est le temps correspondant à la conversion  $\alpha$  pour une réaction isotherme à la température  $T_i$ , et  $C_1$  est une constante qui dépend de l'étape de la réaction et sur le modèle cinétique. A partir de l'équation (II.6),  $E_a$  est obtenu directement pour plusieurs expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps en fonction de l'inversion de la température (Fig. 20).



**Fig. 20:** Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme [5].

Dans le cas d'expériences anisothermes, le problème est plus complexe. Aucune intégrale rigoureuse permettant le calcul de  $E_a$  ne peut plus être obtenue. Nous obtenons cependant des expressions moyennant certaines approximations dans le cas d'expériences anisothermes [24]

### II-3.d.1. Méthodes intégrales linéaires: p (y)-isoconversion

Les auteurs proposent donc d'utiliser une forme approchée de  $P(x)$  pour pouvoir obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès simplement à l'énergie d'activation apparente [24]. Les différentes méthodes intégrales linéaires proposées se distinguent alors par la forme approchée de  $P(x)$  utilisée.

Pour étudier la transformation exécutée à une vitesse constante, les méthodes qui interviennent pour déterminer  $E_a$  peuvent être dérivées comme suit; l'équation (II.3) est intégrée par séparation de variables [25,26].

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{K_0 E_a}{\beta R} \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = \frac{K_0 E_a}{\beta R} p(y_f) \dots \dots (II.7)$$

Où  $y = E_a/RT$ ,  $y_f = E_a/R T_f$ ,  $T_f$  est la température à un état fixe de transformation, et  $\beta$  est la vitesse du chauffage. Dans ce cas, il n'y a pas de forme analytique permettant de calculer  $P(y)$ . Certains auteurs utilisent une forme approchée de  $P(y)$  pour obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation. Différentes méthodes sont proposées dans la littérature [24,25].

L'intégrale partielle et le développement de la série en assumant  $y_f \gg 1$ :

$$p(y) \cong p_k(y) = \frac{\exp(-y)}{y} \dots \dots \dots (II.8)$$

La supposition  $y_f \gg 1$  est raisonnable, car la quasi totalité de la réaction est à l'état solide (et beaucoup d'autres réactions), soit,  $20 < y_f < 50$ . En prenant le logarithme d'équation. (II.7) et en utilisant l'équation (II.8), on obtient:

$$\ln \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{K_0 E_a}{R} + \ln \frac{1}{\beta y_f^2} - y_f \dots \dots \dots (II.9)$$

A fraction constante transformée cela mène à :

$$\ln \frac{\beta}{T_f^2} = -\frac{E_a}{R} + C_2 \dots \dots \dots (II.10)$$

$C_2$  et  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  (subséquent), sont des constantes qui dépendent de l'étape de la réaction et suivant le modèle cinétique. D'après l'équation (II.10) on trace le logarithme de  $\ln \frac{\beta}{T_f^2}$  en fonction  $1/T_f$ . Par conséquent, la pente de la droite est égale à  $E_a/k_B$ . Cette méthode est habituellement connue sous les noms Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [28,29].

Une méthode alternative est la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [30,31]. Cette méthode fait partie des méthodes intégrales linéaires et repose sur l'approximation suivante, valable pour  $20 < y_f < 60$ .

$$\ln p(y) \cong 5.3305 - 1.052y \dots\dots\dots (II.11)$$

Ainsi, l'équation (II 7) devient une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln \beta = -1.0518 \frac{E_a}{RT_f} + C_3 \dots\dots\dots (II.12)$$

Une comparaison des méthodes "OFW" et "KAS" montre que toutes les deux sont conformes à l'équation suivante:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^s} = -A \frac{E_a}{RT_f} + C_4 \dots\dots\dots (II.13)$$

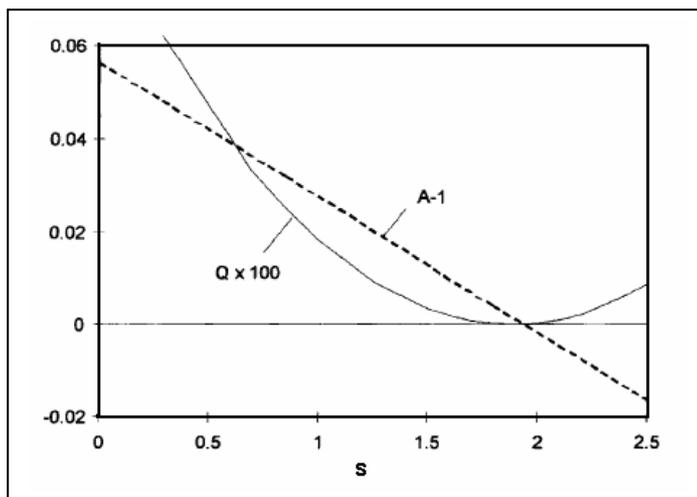
Où  $s$  est une constante et  $A$  est une constante qui dépend du choix de  $s$ . Dans le cas de la méthode de "KAS"  $s = 2$  et  $A = 1$ , d'où pour la méthode de "OFW"  $s = 0$  et  $A = 1.0518$ . Aussi BOSWELL [32], a proposé une méthode (moins connue) qui peut être représentée par l'équation (II.13), avec  $s = 1$  et  $A = 1$ . Aussi pour l'équation (II.13) une approximation correspondante de  $p(y)$  devrait exister. Une insertion dans l'équation (II.7) vérifiera que cette approximation à la forme générale:

$$p(y) \cong p_s(y) = \frac{\exp(-Ay + B)}{y^s} \dots\dots\dots (II.14)$$

Où  $B$  est une constante selon  $s$ , l'équation (II.13) étant forme généralisée incorporant les l'équations (II.10) et (II.12), l'équation (II.14) peut être considérée comme une forme généralisée incorporant les équations (II.8) et (II.11) [25,26].

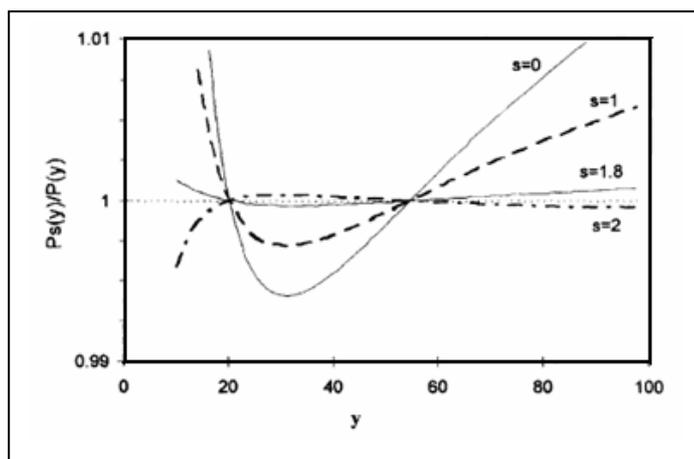
Pour mieux évaluer les différentes approximations pour  $p(y)$ ,  $p(y)$  a été tout d'abord calculé en convertissant l'intégrale en une sommation (de 2000 termes) et par la suite les valeurs de  $A$  et  $B$ , pour la meilleure approximation, de  $P_s$  à  $P(y)$  qui ont été calculées pour  $15 \leq y \leq 60$ , par une régression linéaire de  $\ln p(y^s)$  en fonction de  $y$  (c-à-d les différentes valeurs de  $A$  et  $B$  sont obtenues pour différentes valeurs de  $s$ ). Les valeurs obtenues pour  $A$  sont présentées dans la figure 21. Sur la même figure 21, la qualité  $Q$  de l'approximation est représentée, elle est définie comme l'intégrale de  $[p_s(y) / p(y) - 1]^2$ . Pour  $15 \leq y \leq 60$ . La fraction  $p_s / p$  est présenté dans la figure 22.

**Fig. 21:** Le facteur de correction (à partir de l'équation II.14) indispensable pour l'obtention de la meilleure approximation de la fonction  $p(y)$ , pour  $15 \leq y \leq 60$  et résultant du paramètre de qualité,  $Q$ , pour une meilleure approximation de  $ps(y)$  à  $p(y)$  qui sont fonctions de  $s$ , [25].



La figure 21 montre que la meilleure approximation de  $p(y)$  qui utilise l'équation (II.13) est obtenue approximativement pour  $s$  variant de 1,8 à 1,9. Pour  $s = 2$ , on obtient  $A = 0,998$ . D'où, la méthode Kissinger sous-estime moyennement  $Ea$  pour la gamme de valeurs  $y$  considérée, de 0,2 %.

**Fig. 22:** La fonction de  $p(y)$  (à partir de l'équation II.7) et son approximation  $ps(y)$  (II.14) est comme fonction de  $y$  pour plusieurs valeurs de  $s$ , la meilleure approximation est obtenue quand cette fonction est presque constante (c - à - d pour  $s \approx 1,9$ ), [25].



En revanche, les approximations qui mènent à la méthode de Boswell ( $s = 1$ ) et surtout celle d'Ozawa ( $s = 0$ ) sont beaucoup moins exactes. Pour une valeur de  $s$  variant approximativement de 1,8 à 2 et  $A = 1$  l'équation (II.13) est raisonnablement exacte pour obtenir les énergies d'activation, l'approximation avec  $A = 1$  qui est la plus exacte pour  $15 \leq y \leq 60$  est obtenue avec  $s = 1,95$  qui mène à :

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1.95}} = -\frac{E_a}{R T_f} + C_s \dots \dots \text{(II.15), avec } p(y) \cong \frac{\exp(-y - 0.235)}{y^{1.95}} \dots \dots \text{(II.16)}$$

Cette méthode signée par l'équation (II.15) est la meilleure par rapport à celle de Kissinger-Akahira-Sunose. Dans d'autres analyses supplémentaires, d'après Starink [25], il a été observé que si la valeur de  $A = 1$  n'est pas exigée, une approximation très exacte est donnée par :

$$p(y) \cong \frac{\exp(-1.0008y - 0.312)}{y^{1.92}} \dots\dots\dots(II.17)$$

En utilisant l'équation (II.13) et (II.17), nous pouvons déduire :

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{R T_f} + C_5 \dots\dots\dots(II.18)$$

Donc  $E_a$  est déterminé à partir du calcul de la pente en traçant  $\ln \frac{\beta}{T_f^{1.92}}$  en fonction de  $1/T_f$ .

Leroy et Sbirrazzuoli, rapportés par François [24], montrent que la méthode de Friedman est la plus précise. Cela provient probablement du fait que cette méthode ne repose sur aucune approximation mathématique.

Les méthodes d'Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose et Boswell sont également bien adaptées. D'après Starink [26], la méthode qui prend l'équation (II.18) est beaucoup plus performante, elle donne de bons résultats par rapport aux autres méthodes intégrales linéaires. L'approche classique consiste à utiliser les méthodes intégrales pour détecter une éventuelle influence du bruit de mesure sur la méthode de Friedman.

Les équations (II.15) et (II.18) sont aussi des méthodes, mais ne sont attribuées à aucune personnalité. Ces dernières ont été bien développées par Starink [25,26] qui a collecté les données et les a améliorées tout en se basant sur des travaux antérieurs de Doyle, Murray et White [25,26].

# Chapitre III

Les transformations O/D dans  
les alliages du système Cu-Au

**III-1. Caractéristiques générales du cuivre****Tableau 2 :** les propriétés générales du cuivre.

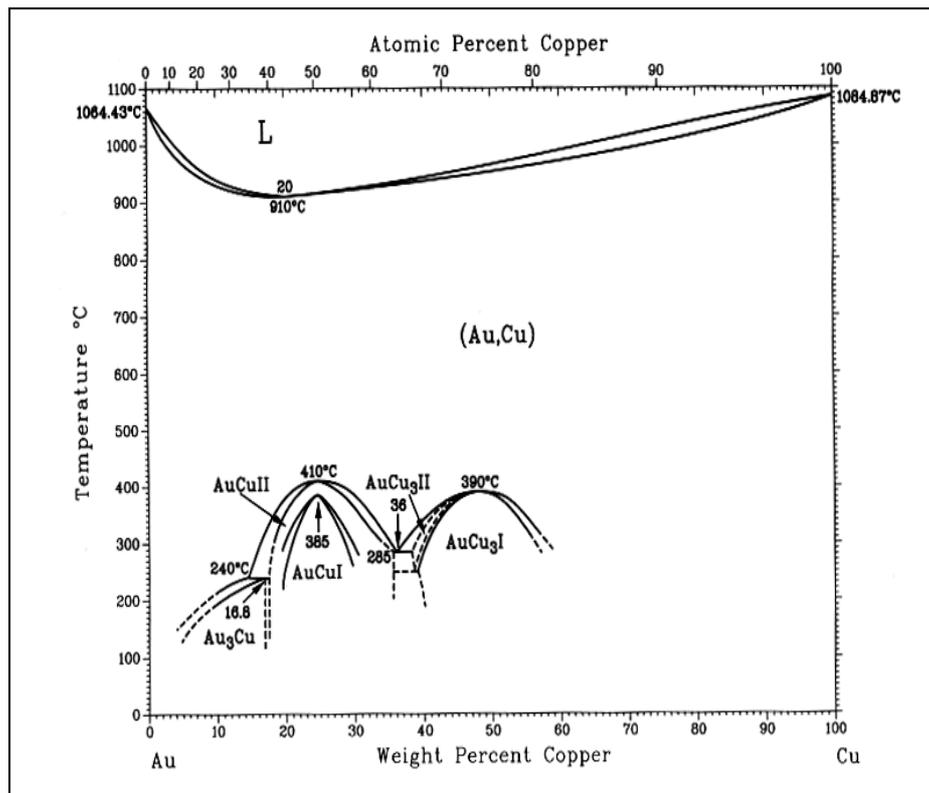
| $^{29}\text{Cu}$                          |            | <b>Propriétés Electroniques</b>                                 |         | <b>Propriétés physiques</b>  |                          |
|---|------------|---|---------|------------------------------|--------------------------|
| <i>cuivre</i>                             |            | Conductivité thermique<br>[Wm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> ]   | 400     | Dureté                       |                          |
| Masse<br>[uma]                            | 63.546     | Coefficient de dilatation<br>[10 <sup>6</sup> k <sup>-1</sup> ] | 16.4    | Brinell [MNm <sup>-1</sup> ] | 874                      |
| C.A.S.                                    | 7440-50-8  | Affinité électrique<br>[kJ/mol <sup>-1</sup> ]                  | 118.4   | Vickers [MNm <sup>-1</sup> ] | 369                      |
| Etat                                      | solide     | Résistivité électrique<br>[μ Ω cm]                              | 1.7     | <b>Cristallisation</b>       |                          |
| Classe                                    | métallique | Réfectivité [%]   | 90      | Groupe                       | Fm-3m                    |
| Groupe                                    | 11         | <b>Thermodynamique</b>  |         | Structure                    | CCP                      |
| Période                                   | 4          | Θ fusion [k°]   | 1357.77 | Cellule                      |                          |
| Couleur                                   | métallique | Θ vaporisation<br>[k°]  | 3200    | (a, b, c) [pm]               | (361.49, 361.49, 361.49) |
| Densité de masse<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | 8920       | ΔH fusion<br>[kJ/mol]   | 13.1    | (α, β,γ)[°]                  | (90, 90,90)              |
|   |            | ΔH vaporisation<br>[kJ/mol]                                     | 300     |                              |                          |
|   |            | ΔH atomisation<br>[kJ/mol]                                      | 338     |                              |                          |

**III-2. Caractéristiques générales de l'or****Tableau. 3 :** les propriétés générales de l'or

| $^{79}\text{Au}$                          |            | <b>Propriétés Electroniques</b>                                 |         | <b>Propriétés physiques</b>  |                          |
|---|------------|---|---------|------------------------------|--------------------------|
| <i>OR</i>                                 |            | Conductivité thermique<br>[Wm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> ]   | 320     | Dureté                       |                          |
| Masse<br>[uma]                            | 196.96655  | Coefficient de dilatation<br>[10 <sup>6</sup> k <sup>-1</sup> ] | 14.2    | Brinell [MNm <sup>-1</sup> ] | 2450                     |
| C.A.S.                                    | 7440-57-5  | Affinité électrique<br>[kJ/mol <sup>-1</sup> ]                  | 222.8   | Vickers [MNm <sup>-1</sup> ] | 216                      |
| Etat                                      | solide     | Résistivité électrique<br>[μ Ω cm]                              | 2.2     | <b>Cristallisation</b>       |                          |
| Classe                                    | métallique | Réfectivité [%]   | 95      | Groupe                       | Fm-3m                    |
| Groupe                                    | 11         | <b>Thermodynamique</b>  |         | Structure                    | CCP                      |
| Période                                   | 6          | Θ fusion [k°]   | 1337.33 | Cellule                      |                          |
| Couleur                                   | or         | Θ vaporisation<br>[k°]  | 3129    | (a, b, c) [pm]               | (407.82, 407.82, 407.82) |
| Densité de masse<br>[kg m <sup>-3</sup> ] | 19300      | ΔH fusion<br>[kJ/mol]   | 12.5    | (α, β,γ)[°]                  | (90, 90,90)              |
|   |            | ΔH vaporisation<br>[kJ/mol]                                     | 330     |                              |                          |
|   |            | ΔH atomisation<br>[kJ/mol]                                      | 368     |                              |                          |

### III-3. Diagramme d'équilibre du système Cu-Au

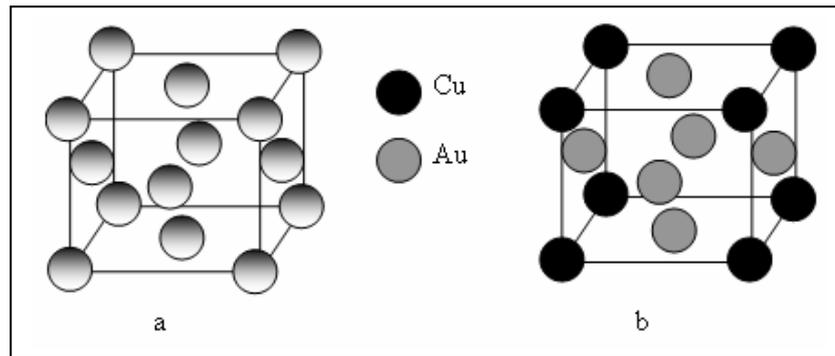
Au niveau de plusieurs surstructures il y a des surstructures périodiques ou des structures d'antiphase qui sont considérées comme un groupe spécial. Le système *Cu-Au* constitue un exemple classique de cette espèce de structures. Le cuivre et l'or constituent des séries continues de solutions solides aux hautes températures. En revanche différentes surstructures existent aux basses températures pour des compositions :  $Cu_3Au$ ,  $CuAu$  et  $CuAu_3$ . La figure 23 nous montre le diagramme d'équilibre pour le système *Au-Cu*.



**Fig. 23:** Diagramme d'équilibre du système *Au-Cu* [33]

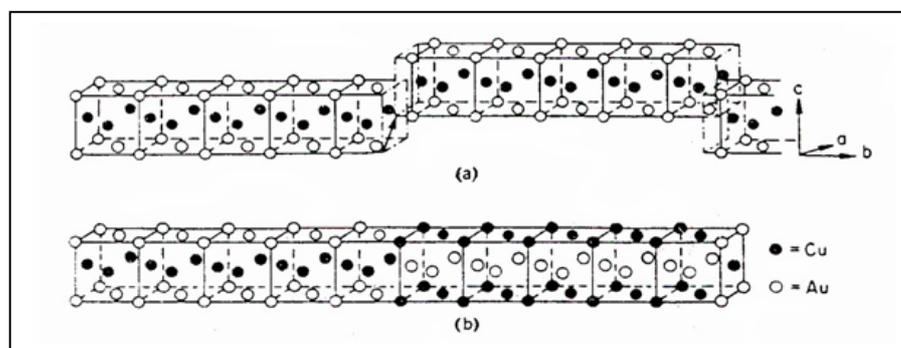
### III- 4. Structures des phases

- **la phase  $Cu_3Au$**  : elle est axée sur la structure cubique à faces centrées de type  $A_1$ , (Fig. 24a).
- Au-dessus de 390 °C, il y aura une ségrégation d'atomes et la symétrie de la maille deviendra cubique simple "solutions solides désordonnées" [34]
- En-dessous de 390 °C, les atomes d'or se trouvent aux sommets du cube et ceux de *Cu* aux centres des faces, ce qui donne la composition stoechiométrique  $Cu_3Au$  ( $L1_2$ ), (Fig. 24b) [34].



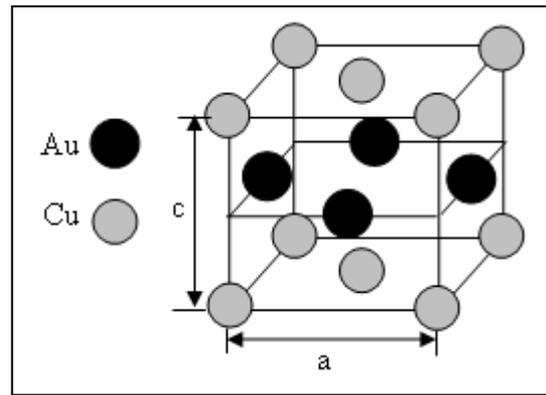
**Fig. 24:** Structures ordonnée (b) et désordonnée (a) de  $Cu_3Au$  [34]

- **La phase CuAu** : elle est aussi basée sur la structure cubique à faces centrées de type  $A_1$  [7,34].
- Entre 385 et 410 °C une structure  $CuAu_{II}$  est caractérisée par une supermaille orthorhombique formée d'une colonne de 10 mailles ordonnées ; elle est dérivée de la structure quadratique  $CuAu_I$  par formation de paroi d'antiphase de vecteur  $\vec{U} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{c})$ , ces parois se répétant toutes les cinq mailles environ, (Fig. 25).



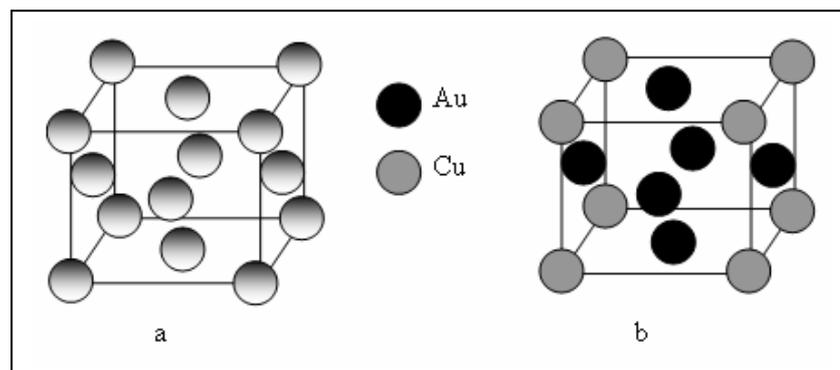
**Fig. 25:** Construction de la maille quadratique de  $CuAu_{II}$  (b) par l'introduction de défauts périodiques dans la structure de  $CuAu_I$  (a) [7]

- En-dessous de 385 °C une structure ordonnée se produit et elle consiste en une alternance de plans (001) d'atomes d'or et de plans d'atomes de cuivre. Ainsi le cube perd des éléments de symétrie (il y a disparition des axes d'ordre 3), par conséquent la structure ordonnée devient tétragonale avec le rapport axial  $\frac{c}{a} \approx 0,93$  [34], (Fig. 26).



**Fig. 26:** la structure tétragonale  $CuAu_I$  schématisée [34]

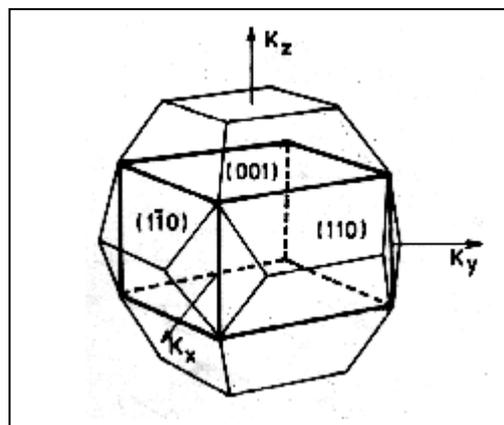
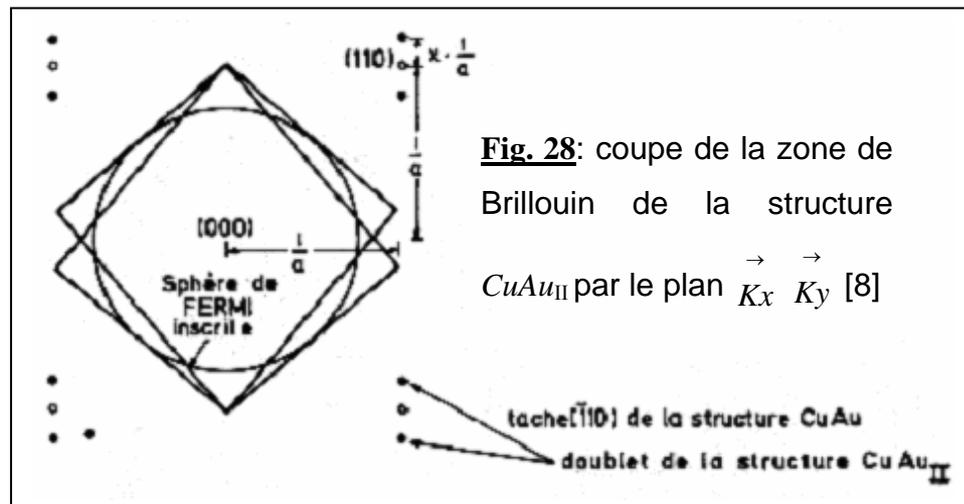
- La phase  $CuAu_3$  est comme la phase  $Cu_3Au$  sauf qu'en-dessous de 190 °C la structure est cubique simple mais cette fois-ci les atomes d'or se trouvent aux sommets du cube, et ceux de  $Cu$  dans les faces, (Fig. 27).



**Fig. 27:** Structures ordonnée (b) et désordonnée (a) de  $CuAu_3$  schématisée

### III-5. Stabilité de la phase $CuAu_{II}$

Une structure ordonnée est connue comme une supermaille périodique et la stabilité de cette dernière ne peut pas être expliquée uniquement en terme d'augmentation du nombre de liaisons AB, puisque le nombre de liaisons est le même entre  $Cu$  et  $Au$  dans la supermaille périodique  $CuAu_{II}$  et la structure  $CuAu_I$  ( $L1_0$ ), mais la stabilité est attribuée à la diminution de l'énergie électronique de la phase due à la présence de la périodicité des PAPHs [17, 34]. Ces dernières peuvent être identifiées par diffraction des rayons X (Fig. 28).



**Fig. 29:** Première zone de Brillouin de la structure CFC [8]

- ◆ En trait fin : octaèdre tronqué : solution désordonnée.
- ◆ En gros trait : prisme droit à base carrée : solution ordonnée  $CuAu_I$

La figure 29 montre, en traits fins, la première zone de Brillouin du système cubique à faces centrées (solution solide primaire  $CuAu$ , désordonnée) et en traits gras la première zone de Brillouin (quadratique) de la structure ordonnée  $CuAu_I$ , telle qu'on la construit d'après les diagrammes de diffraction de rayons X. Lorsque les antiphases périodiques apparaissent, on observe sur les diagrammes de diffraction un dédoublement des tâches  $\{110\}$ ; cela indique un dédoublement des limites de zones  $\{110\}$  comme le montre la figure 28. On observe aussi que le dédoublement augmente avec la concentration électronique [8].

On se rappelle que pour un électron par atome, la sphère de Fermi non perturbée est à l'intérieur de la première zone de Brillouin du système cubique à faces centrées. Elle dédouble néanmoins la première zone de  $AuCu_I$ .

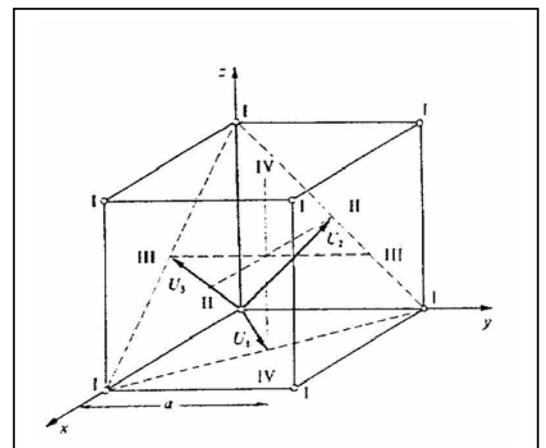
La figure 28 montre comment cette sphère peut être inscrite dans la nouvelle zone de Brillouin apparaissant avec la structure  $AuCu_{III}$ , d'où une stabilisation de la structure à longue période. On voit aussi que le dédoublement augmente si  $k_F$  augmente, c'est-à-dire si la concentration électronique augmente [8].

### III- 6. Domaines et les parois d'antiphases dans le système Cu-Au

Une paroi d'antiphase se produit par un vecteur d'antiphase ( $u$ ) qui provoque un déplacement d'une espèce atomique d'un réseau à un autre. Ce déplacement se manifeste par « un saut de phase » qui peut se présenter aux parois quand les domaines ordonnés croissent ensemble (les parois d'antiphases sont thermiquement générées). Le déplacement peut être aussi produit mécaniquement par des vecteurs de Burgers des dislocations qui sont plus petits que le vecteur de translation du sous réseau. Chaque paroi d'antiphase se termine à chaque dislocation et elle est complètement décrite par ( $u$ ) et par un vecteur ( $n$ ) normal à la paroi [15].

La figure 30 montre un sous réseau de la structure  $L1_2$  ( $Cu_3Au$ ) avec trois vecteurs associés :  $u_i = \frac{a}{2}[110]$ ,  $\frac{a}{2}[101]$ ,  $\frac{a}{2}[011]$ . Pour :  $n = [001]$ , le premier type de parois d'antiphases est produit par  $u_1$ , les deux autres vecteurs ( $u_2, u_3$ ) sont pour le deuxième type ; ce sont donc les quatre différents domaines ordonnés possibles qui représentent le nombre le moins nécessaire pour maintenir une structure métastable des parois d'antiphases d'après « Soap Lather », contrairement à  $B2$  ( $CuZn$ ) qui a uniquement deux domaines d'antiphases possibles et un seul vecteur  $u_1$  [15].

**Fig. 30:** Les trois vecteurs  $u_i$  qui génèrent les PAPHs de la structure  $Cu_3Au$  [15].



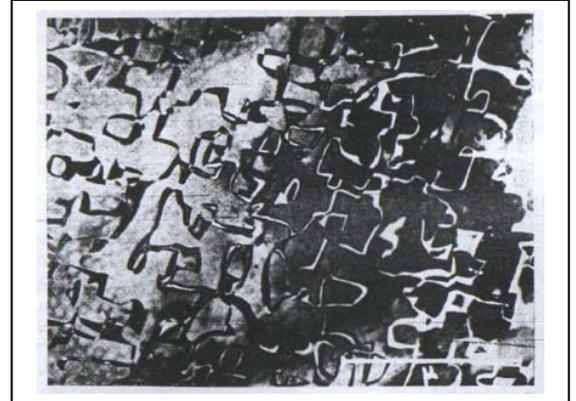
La formation d'une paroi d'antiphase exige une telle énergie appelée : énergie de paroi d'antiphase EPAPH qui peut être estimée comme une fonction de l'orientation du PAPH.

### III-7. Observation des PAPHs par "Microscopie électronique à transmission"

Les antiphases ont pu être observées par microscopie électronique ; les parois donnent lieu à un effet de contraste (voir les figures suivantes).



**Fig. 31:** Structure des domaines d'antiphases dans  $Cu_3Au$  partiellement ordonnée après un vieillissement de 75 h à  $380^\circ C$  et la taille des domaines est presque de  $750^\circ A$ , avec une forte anisotropie de l'énergie des PAPHs [15]



**Fig. 32:** Structure d'alliage " $CuAu_3$ " ordonné, domaines et parois d'antiphases [7].



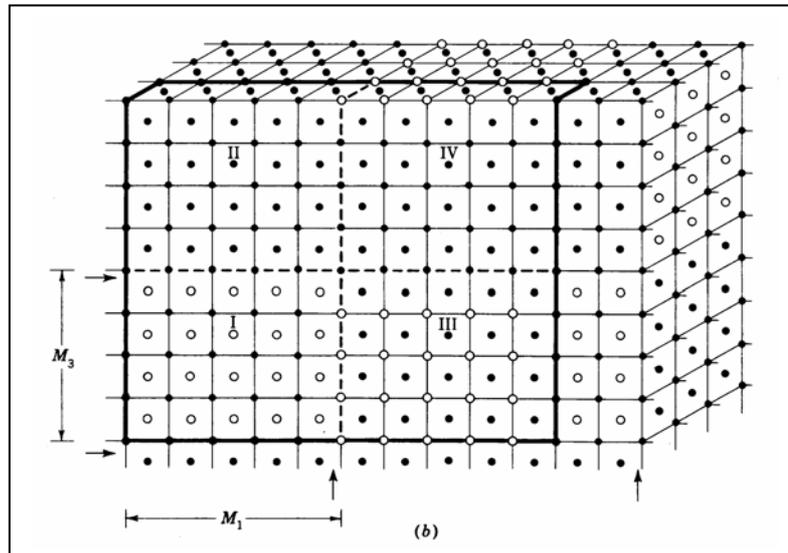
**Fig. 33:** Structure tétragonale ordonnée  $CuAu_1$ , dans la direction [001] suivant l'axe C, avec deux types de domaines d'antiphases, le premier est complètement entouré par l'autre type [34].



**Fig. 34:** PAPHs dans la structure  $CuAu_1$  suivant l'axe C, avec une taille des domaines presque de  $2.3 \times 10^4 \text{ }^\circ A$ , à l'intérieur desquels, régulièrement des lignes droites ont été observées (qui ont des images des parois d'antiphase périodiques) [34].

### III-8. Mécanismes de transformations de phases dans Cu-Au

La transformation ordre-désordre dans l'alliage  $Cu_3Au$  s'effectue par l'apparition des quatre régions d'antiphases (Fig. 35).



**Fig. 35** : les quatre domaines d'antiphases dans l'alliage  $Cu_3Au$  [34]

Pour le réseau  $L1_2$ , il existe trois valeurs remarquables de la température ( $T_m$ ,  $T_b$  et  $T_c$ ), telles que:  $T_m < T_t < T_c$  [35].

- ✓ Pour  $T < T_m$ , il existe un seul état d'équilibre stable  $\delta \neq 0$ .
- ✓ Pour  $T_m < T < T_c$  l'état  $\delta = 0$  est métastable vis-à-vis de l'état d'équilibre stable  $\delta \neq 0$ . Ces deux états sont séparés par une énergie d'activation.
- ✓ Pour  $T_t < T < T_c$  c'est l'état  $\delta = 0$  qui devient l'état stable tandis que l'état d'équilibre  $\delta \neq 0$  est métastable.
- ✓ Pour  $T_c < T$  il n'existe plus que l'état désordonné  $\delta = 0$  comme état d'équilibre.

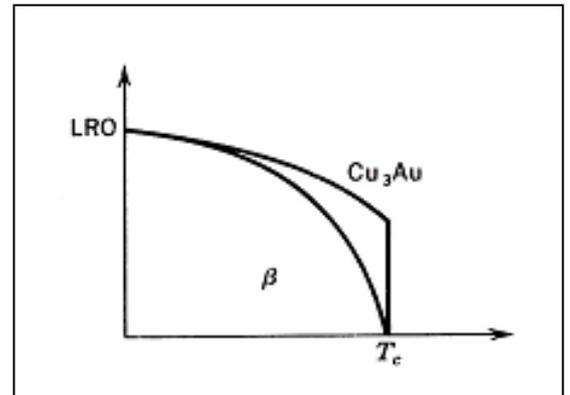
Selon le modèle de **Bragg** et **Williams**, on fait apparaître deux valeurs remarquables de  $\delta$  pour le réseau de stoechiométrie  $AB_3$  et la structure  $L1_2$  sont  $\delta_t$  et  $\delta_c$  telles que  $1 > \delta_t > \delta_c > 0$  :

- L'intervalle  $[1, \delta_t]$  est le domaine d'équilibre stable
- L'intervalle  $[\delta_t, \delta_c]$  est le domaine d'équilibre métastable
- L'intervalle  $[\delta_c, 0]$  est interdit.

Par conséquent une transition du second ordre entre les phases ordonnée et désordonnée pour  $\delta=0$  à la température critique est impossible puisque ces deux phases n'ont jamais les mêmes éléments de symétrie. Lorsque  $\delta$  atteint la valeur limite  $\delta_t$  la phase ordonnée apparaît par une transition du premier ordre [35].

Il a été trouvé [8] aussi que seulement un désordre partiel apparaît en-dessous de 390 °C, et une partie considérable se produit à 390 °C (Fig. 36). Cette discontinuité dans l'ordre à grande distance à  $T_c$  indique que la transformation est du 1<sup>er</sup> ordre.

**Fig. 36:** Courbe du degré d'ordre à grande distance en fonction de  $\frac{T}{T_c}$  pour  $Cu_3Au$  et laiton  $\beta$  [36]



En revanche, l'alliage équiatomique  $CuAu$  présente deux transitions de phases [7] :

- ❖ Transformation ordre-désordre ( $T_{OD}$ ).
- ❖ Transformation d'ordre successive ( $T_{OO}$ ).

L'alliage  $CuAu$  (structure cubique à faces centrées) présente, en - dessous de  $T_{OD} = 410$  °C, une structure ordonnée à grande distance avec deux variantes telles que pour des températures légèrement en-dessous de cette température (approximativement 385-410 °C), la structure est sous forme d'une supermaille tétragonale ( $CuAu_{II}$ ) constituée d'une colonne de 10 mailles avec une paroi d'antiphase, cette structure  $CuAu_{II}$  est dans un état d'équilibre, alors que pour des températures encore inférieures la structure tétragonale  $L1_0$  ( $CuAu_I$ ) est stable [37,38].

Les deux transitions de phases sont du premier ordre. Pour une température égale ou inférieure à la température de transformation de phase  $T_{OD}$  le processus de mise en ordre se produit de manière hétérogène par germination et croissance jusqu'à la limite de métastabilité ( $\approx 360$  °C [37,39]). En-dessous de la limite de métastabilité le processus devient un ordre homogène provoqué par l'ordre spinodal [37,39].

La réaction de mise en ordre dans l'alliage  $CuAu$  est très rapide d'après Van Tendeloo et al. . Cook [40] a prédit théoriquement le diagramme de phase du système  $CuAu$  et il a

divisé la transformation du 1<sup>er</sup> ordre, ordre-désordre en quatre régions caractérisées par trois températures ( $T_c$ ,  $T_c'$  et  $T_s$ ) telles que :

$T_c$  : est la température où le joint de phase est incohérent ce qui représente la transition d'équilibre ordre-désordre,

$T_c'$  : est la température où le joint de phase est cohérent et il disparaît avant d'atteindre  $T_c$  à cause de l'effet de changement de volume et de forme de la maille primaire,

$T_s$  : est la température où le joint de phase est instable et cohérent en-dessous de laquelle un ordre continu ou un ordre spinodal se produit. Ce qui a été confirmé par De Fontain (citées par Yasuhiro Tanaka) [40] qui a démontré l'existence d'une ligne d'ordre dans le diagramme de phase du système CuAu par la méthode de variation de « cluster ».

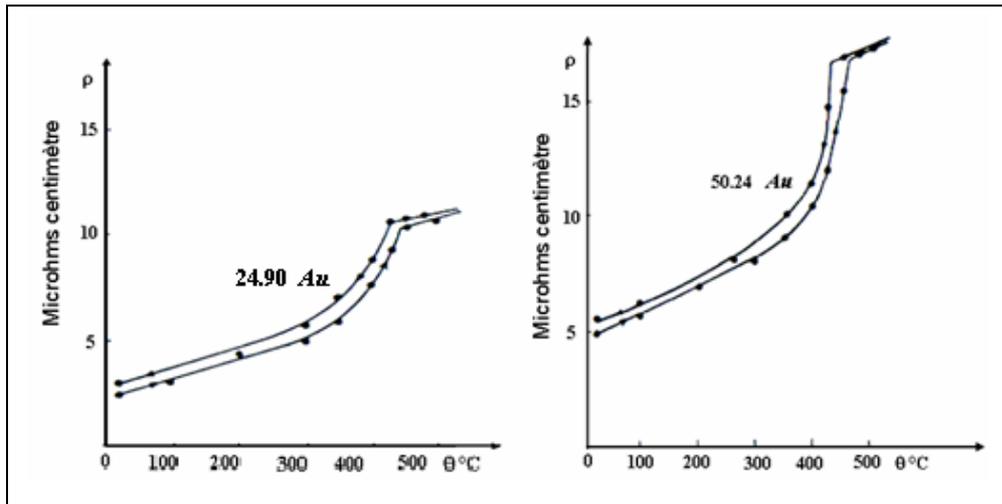
Y. Tanaka et *al.* (cités par Vasuhiro Tanaka) [40] ont montré par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique, au cours de la mise en ordre de l'échantillon *Cu-Au* trempé à partir d'un tel traitement thermique, que la phase ordonnée germe dans la matrice désordonnée au-dessus de 357 °C ; cependant en-dessous de cette température un ordre homogène se produit et il est dû à l'ordre spinodal.

La phase ordonnée cohérente apparaît au joint de grain au-dessus de 380 °C et se forme à l'intérieur du grain en-dessous de 370 °C. La température du joint de grain ( $T_s$ ) a été estimée à 375 °C et une structure de type martensitique a été identifiée par certains chercheurs [41,42] correspondant à l'observation de la phase ordonnée incohérente, car l'ordre qui apparaît au-dessus de  $T_i$  est incohérent et il est possible de créer des dislocations interfaciales entre les deux phases : ordonnée et désordonnée comme il a été observé par Van Tendeloo et al. [40].

### **III-9. Variation des propriétés physiques dans le système Cu-Au**

#### **III-9.a. Résistivité électrique**

L'origine de la résistivité électrique est la propagation des ondes électriques par les défauts des réseaux (les impuretés, les dislocations et les défauts ponctuelles) y compris les vibrations thermiques. Dans une solution désordonnée les ondes sont plus fortement diffusées que dans une solution ordonnée [7]. Dans un autre sens, la surstructure comprend une conductibilité électrique plus élevée car la formation d'un état ordonné rétablit la périodicité du potentiel interne (on le voit en considérant les directions <111> du réseau pour Cu-25 % at. Au) [5], (Fig. 37).

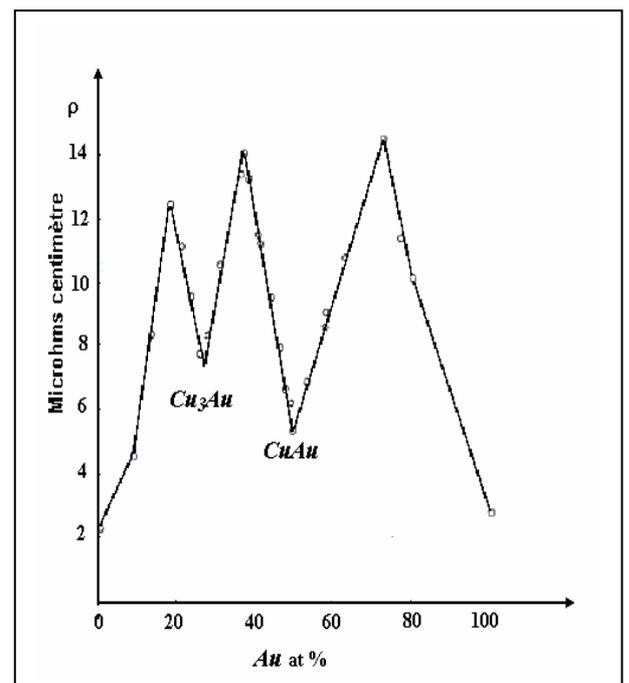


**Fig. 37:** variation de la résistivité électrique en fonction de la température au cours d'une transformation ordre-désordre [5]

A partir du schéma (Fig. 37), on observe que le phénomène est réversible et si l'on chauffe l'alliage, le degré d'ordre diminue d'abord lentement sous l'influence de l'agitation thermique, puis très rapidement au voisinage d'une température critique au-delà de laquelle il est très faible (395°C pour Cu-25 % at. Au et 423°C pour Cu-50 % at. Au). La courbe de variation de la résistivité électrique en fonction de la température met en évidence une augmentation anormalement rapide qui cesse lorsque la température critique est atteinte [5].

On peut arrêter aussi l'effet de l'ordre sur la résistivité électrique en fonction de la composition (Fig. 38).

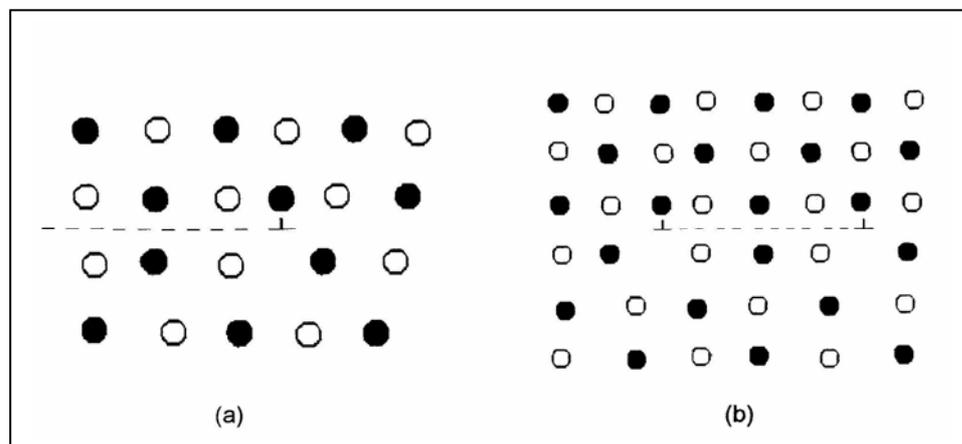
**Fig. 38:** Résistivité électrique des alliages Cu-Au [5]



La courbe représentant les variations de la résistivité à 20 °C en fonction de la composition chimique présente alors deux minimums relatifs correspondant à 25 et 50 at. % d'or [5].

### III-9.b. Les propriétés mécaniques

La structure ordonnée se caractérise par une importante résistance à la déformation plastique comparativement à la structure désordonnée ; le passage d'une dislocation endommage l'ordre (Fig. 39a). Pour cela, les dislocations doivent se déplacer par paires de telle manière que la deuxième rétablisse l'ordre endommagé par la première et entre les deux dislocations s'étend un ruban de paroi d'antiphase (Fig. 39b).



**Fig. 39:** Solution ordonnée: paroi d'antiphase limitée par des dislocations [34]

Beaucoup d'expériences sur les échantillons  $Cu_3Au$  ont démontré que la limite élastique est plus faible à l'état entièrement ordonné, par rapport à l'état partiellement ordonné et elle atteint un maximum pour une taille critique des domaines ordonnés, ce qui fait que le changement de la limite élastique n'est à aucun cas lié au degré d'ordre [43].

Dans le cas de certains alliages tels que  $CuAu$  et  $CuPt$ , l'ordre peut produire un changement de la structure cristalline et les contraintes résultant au niveau du réseau mènent aussi à un durcissement du matériau [43].

# Chapitre IV

Alliage étudié et techniques de  
caractérisation

### IV-1. Alliage étudié

Dans le cadre de cette étude, notre choix s'est fixé sur :

- ↳ l'alliage à base de cuivre Cu-50 % mass Au (correspondant à Cu-25 % at. Au) qui a été élaboré par fusion au chalumeau à partir de matériaux très purs (99.999%), puis découpé sous forme parallélépipédique (25 x 5 x 5 mm<sup>3</sup>) pour les essais dilatométriques et cylindrique (3 mm de hauteur et 6 mm de diamètre) pour les essais de DSC.

### IV-2. Traitements thermiques appliqués

Les traitements thermiques appliqués à cet alliage, sont :

- un chauffage à une température d'homogénéisation de l'ordre de 500 °C pour avoir une solution solide monophasée désordonnée,
- un vieillissement pour différents temps (10, 30, 45, 60 minutes...) à 300 °C pour former la phase ordonnée.

Après ces opérations, réalisées sous vide primaire pour éviter l'oxydation des échantillons, une trempe à l'eau a été effectuée.

### IV-2. Techniques expérimentales utilisées

#### IV-2.a. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

C'est une méthode d'analyse thermique qui a pour but de mettre en évidence les transformations qui affectent la structure des matériaux et alliages, lorsque l'on fait varier leur température.

A chaque transformation est associée une variation de l'enthalpie ; le matériau dégage ou absorbe une énergie, en principe une différence  $\Delta T$  de deux températures, celle du matériau à étudier et celle d'une référence qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

Les progrès actuels de la transformation ont permis qu'on peut transformer ce  $\Delta T$  en une différence de flux thermiques entre l'échantillon et la référence, ce qui permet de passer de l'analyse thermique différentielle (ATD) à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Les deux méthodes se distinguent l'une de l'autre, au cours des transformations opérées dans le matériau ou l'alliage par :

- ➔ Une différence de température entre l'échantillon et une substance inerte (référence) "ATD".
- ➔ Des flux thermiques "DSC".

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 :

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



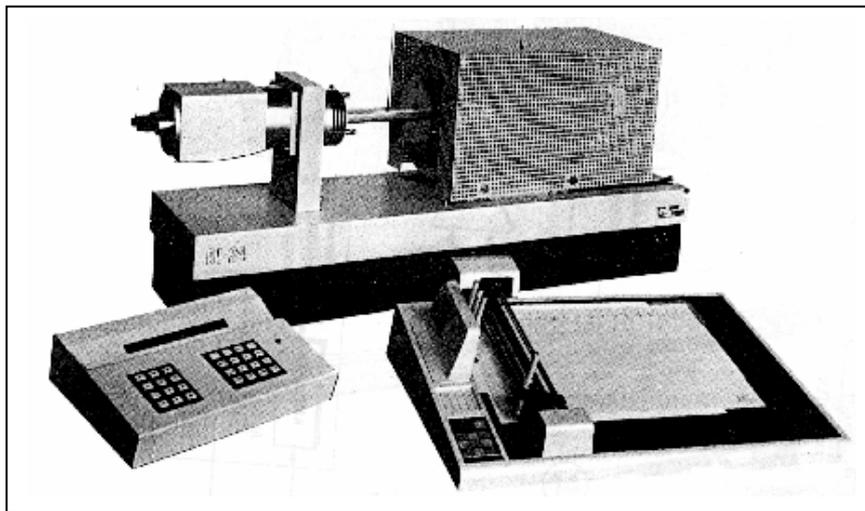
**Fig. 40:** L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle utilisée (DSC) 131 SETARAM.

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. 40). Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de 25 °C à 500 °C avec des vitesses variant de 1 °C/min à 30 °C/min, un maintien de 60 minutes et un refroidissement avec les mêmes vitesses ; ces essais ont été réalisés sous Argon.

### IV-2.b. L'Analyse dilatométrique

C'est aussi l'une des méthodes d'analyse thermique qui permet de suivre les anomalies qui apparaissent dans la loi de variation d'une propriété physique du métal au moment où se produit la transformation.

L'analyse dilatométrique consiste à déterminer des points de transformations et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau considéré. Au cours des analyses, si une transformation se produit à une certaine température, on constate un changement de dimensions au niveau de l'échantillon, ainsi qu'une variation du coefficient de dilatation qui se traduit par une anomalie sur la courbe dilatométrique.



**Fig. 41:** Le dilatomètre utilisé du type DI24

Dans notre étude on a utilisé un dilatomètre différentiel ADAMEL LHOMARGY du type DI24, (Fig. 41) pour déterminer avec précision les caractéristiques des changements de phases qui peuvent apparaître, lors d'un cycle thermique. Le cycle thermique comprend un chauffage de la température ambiante jusqu'à 500 °C avec un maintien de 60 minutes suivi d'un refroidissement avec la même vitesse que celle du chauffage jusqu'à l'ambiante sous argon. Les vitesses appliquées varient entre 1 et 9 °C/min.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique. L'exploitation des courbes dilatométriques enregistrées se fait à l'aide d'un logiciel particulier (LOGIDIL) qui permet le traitement des courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique imposé, avec la courbe dérivée correspondante

### IV-2.c. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des solutions solides ordonnées (cristaux) ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux.

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que :

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal,
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.

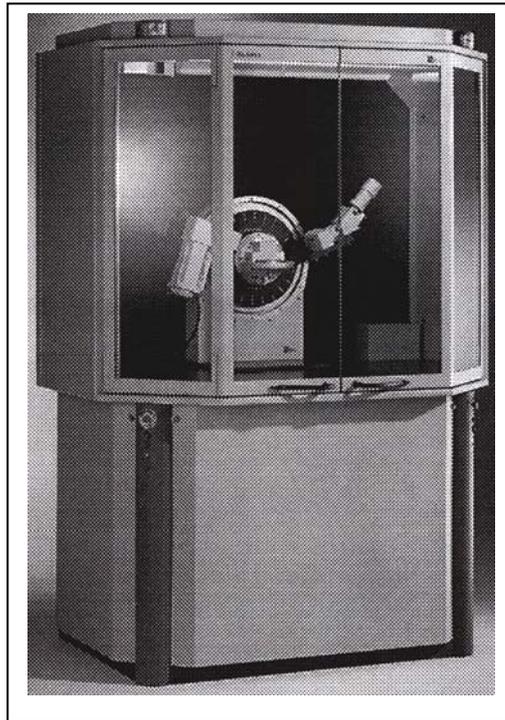
La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $n$  l'ordre de diffraction  $d$  (hkl) la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant et  $\theta$  l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La relation de Bragg comporte trois paramètres :  $d_{h, k, l}$ ,  $\theta$  et  $\lambda$ . Le terme  $d_{h, k, l}$  est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- ◆  $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE,
- ◆  $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.



**Fig. 42:** Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance

Dans le cadre de notre travail on a choisi la 2<sup>ème</sup> méthode, à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Advance (Fig. 42), pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ). Le balayage a été fait pas par pas, entre  $10$  et  $120^\circ$ .

#### **IV-2.d. La microscopie optique**

La microscopie optique sert à déterminer ou à observer la microstructure de l'échantillon (taille des grains, forme des grains.....etc.). On a utilisé un microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type B X 51M relié à un appareil photo numérique (Fig. 43). C'est un appareil optique muni de lentilles qui permettent l'agrandissement de l'image et par conséquent, l'observation des petits détails.



**Fig. 43:** Le microscope optique de type OLYMPUS BX51M

Pour l'étude microstructurale, on a fait subir aux échantillons traités un polissage mécanique avant de les attaquer chimiquement par un réactif approprié à la température ambiante.

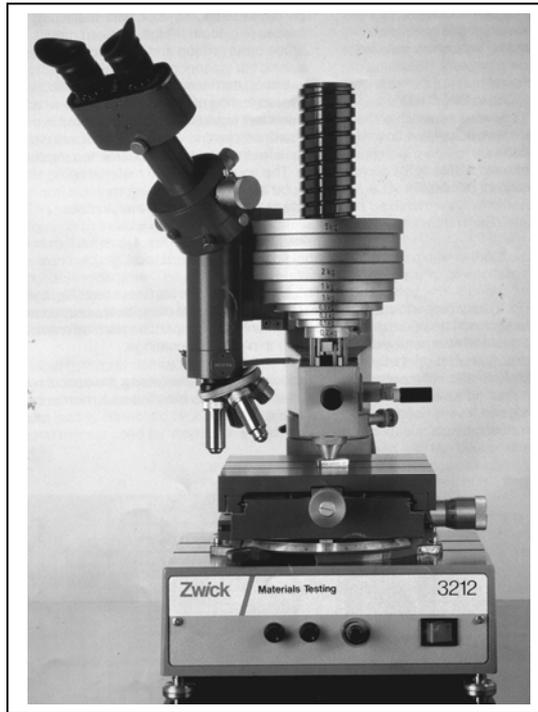
Le réactif d'attaque utilisé a la composition suivante :

➡ 67% acide nitrique  $\text{HNO}_3$  + 33% eau distillée.

#### **IV-2.e. La microdureté**

La microdureté est une partie complémentaire de l'examen métallographique qui donne un aperçu sur les caractéristiques mécaniques, en mesurant la dureté des matériaux.

La valeur de la microdureté est liée à l'estimation des dimensions d'empreintes produites dans l'échantillon au moyen d'un pénétrateur, sous l'effet d'une charge appliquée, sur la surface de l'échantillon  $S$  (généralement bien polie), ce qui donne la dureté  $H$  ( $H = P/S$ ).



**Fig.44:** Le microduromètre utilisé de type ZWICK

Une série de mesures a été effectuée sur un microduromètre semi-automatique de type ZWICK (Fig. 44), à pénétrateur Vickers, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée. La dureté Vickers notée  $H_V$  est déterminée suivant la formule :

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad / \quad S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136}{2}}$$

$d$  est la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte, en ( $\mu m$ ).

$P$  la charge appliquée, en (g).

Cet appareil est relié à un micro-ordinateur qui facilite la mesure de l'empreinte à l'aide d'un logiciel adéquat.

Lors de chaque essai, avec une charge faible ( $P = 300 \text{ g}$ ) on a réalisé une moyenne de 10 mesures.

# Chapitre V

Résultats expérimentaux et  
interprétations

## V-1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

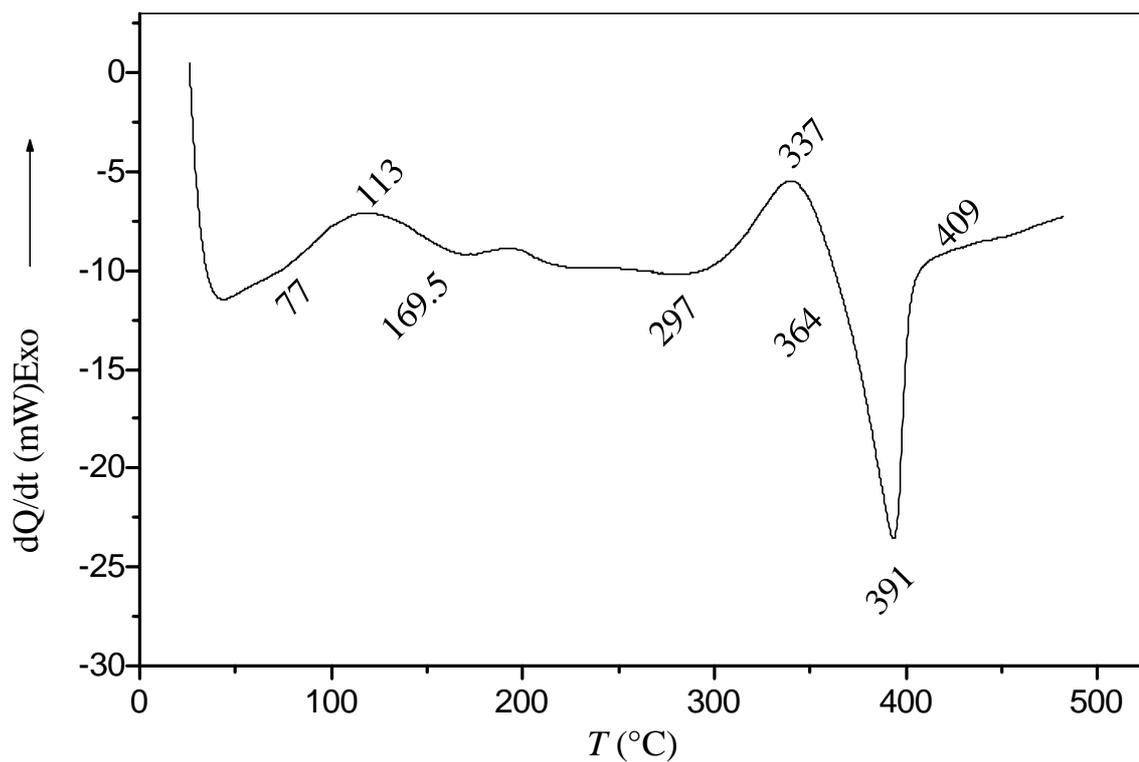
Les évolutions structurales du matériau étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC) montrent que les réactions de mise en ordre ou de désordre se manifestent par l'apparition des pics exothermiques et endothermiques respectivement.

### V-1.a. Cas des échantillons homogénéisés à 500 °C

Le cycle thermique utilisé consiste en un chauffage jusqu'à 500 °C, suivi d'un maintien de 60 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec différentes vitesses (de chauffage et de refroidissement) :  $V = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 15, 20, 25$  et  $30$  °C/min

Le segment de chauffage DSC enregistré au cours du chauffage de 25 à 500 °C avec une vitesse de 5 °C/min de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé et trempé (Fig. 45) présente deux pics exothermiques dans les intervalles de température [77-169.5 °C] et [297-364 °C] respectivement et un pic endothermique :

- le premier pic exothermique (difficile à expliquer) le sera ultérieurement,
- le deuxième pic exothermique est lié certainement à la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  puis à l'augmentation de leur degré d'ordre,
- le pic endothermique est dû sûrement à la diminution du degré d'ordre de la phase  $Cu_3Au$  jusqu'à sa dissolution.

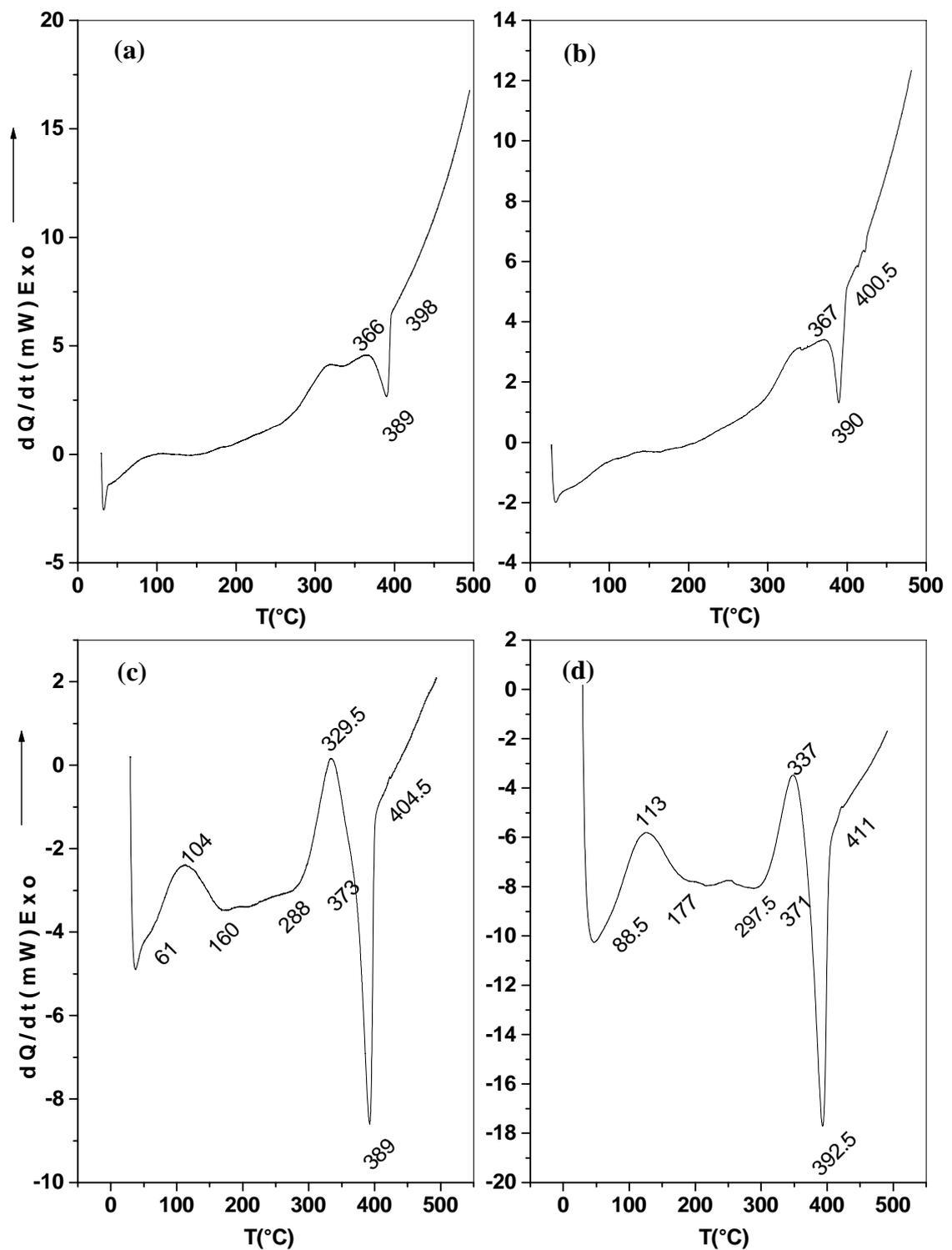


**Fig. 45:** Courbe de DSC de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé et trempé avec la vitesse 5 °C/min

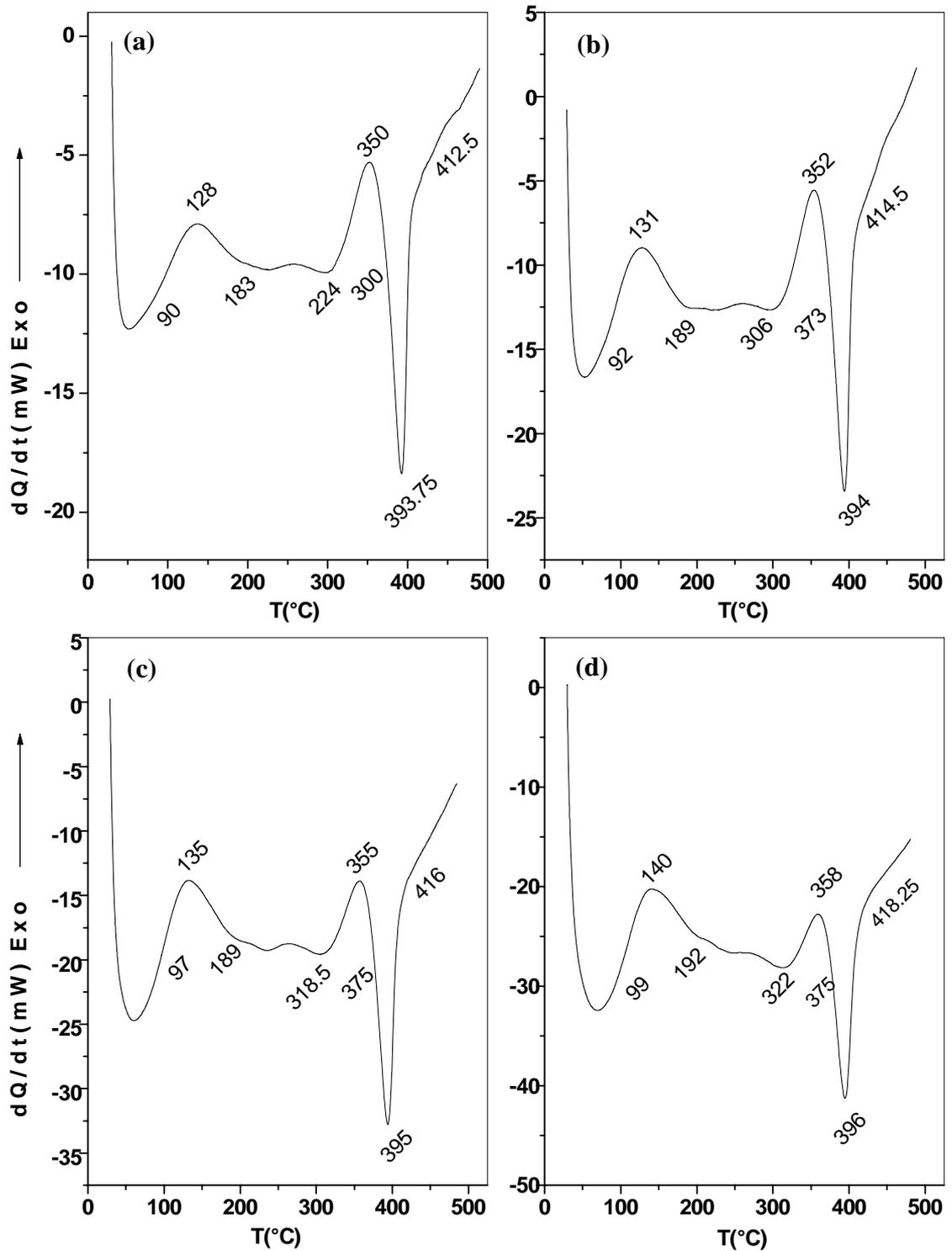
Les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC des autres échantillons homogénéisés 3 h à 500 °C et trempés, pour différentes vitesses de chauffage et de refroidissement ( $V = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 15, 20, 25$  et  $30$  °C/min) (Figs. 46-48) présentent les mêmes effets ; les courbes ont la même allure : deux pics exothermiques successifs, et un pic endothermique. On remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage conduit au décalage des pics endothermiques et exothermiques vers les hautes températures, (Fig. 49).

Pour les vitesses variant entre 1 et 9 °C/min, le décalage vers les hautes températures entre deux vitesses successives ( $\Delta V = 2$  °C/min) est bien net surtout pour la première réaction, il est estimé à  $\Delta T = [5-9$  °C] et pour la formation de la phase ordonnée à  $\Delta T = [3-5$  °C] ; tandis que pour avoir une phase désordonnée le décalage est estimé à  $\Delta T = [1-2$  °C], (Figs. 45, 46 et 47a).

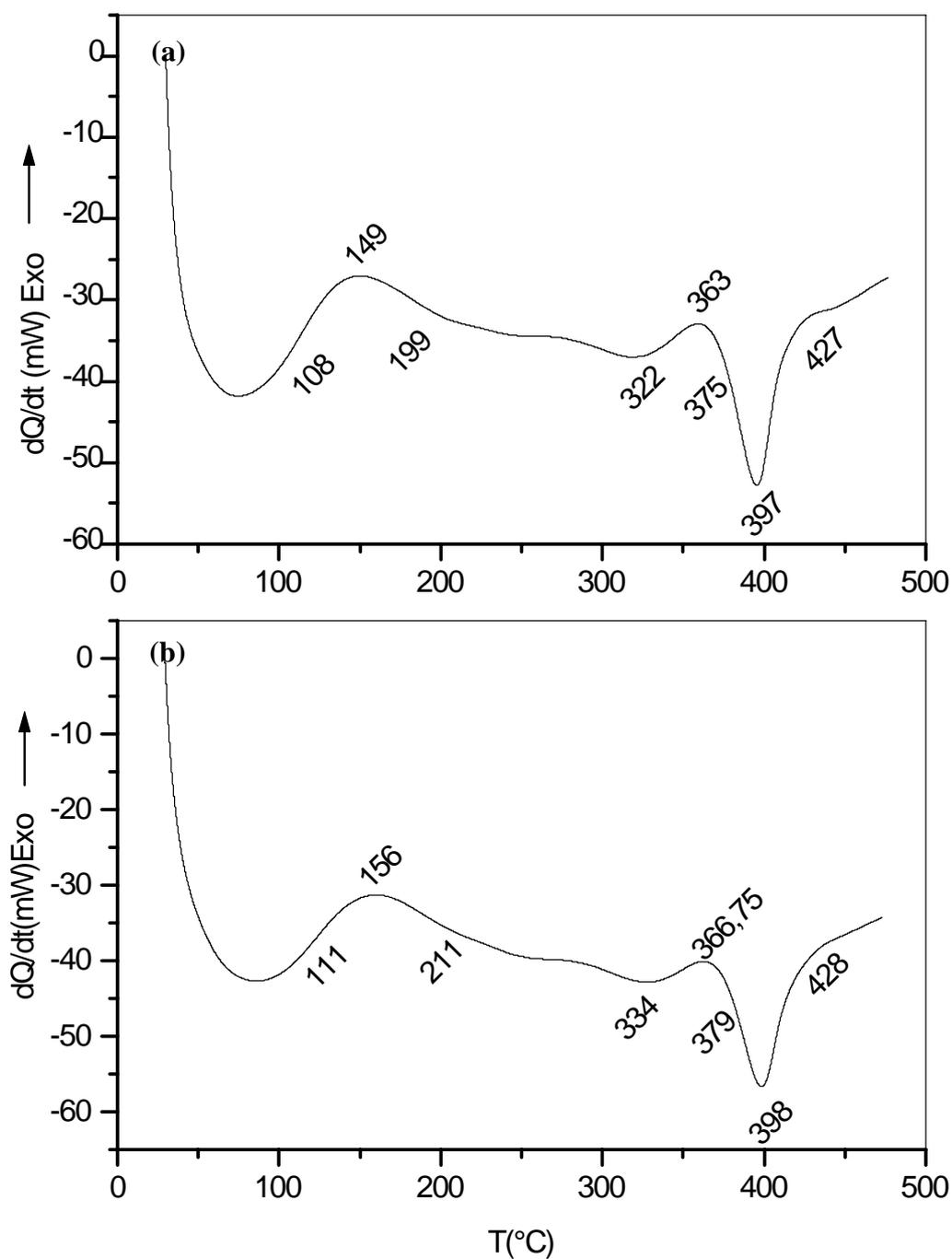
En revanche pour les vitesses variant entre 10 et 30 °C/min, le décalage vers les hautes températures entre deux vitesses successives ( $\Delta V = 5$  °C/min) est estimé à  $\Delta T = [3-5$  °C] pour la première réaction, et pour la phase ordonnée à  $\Delta T = [2-4$  °C] ; en ce qui concerne la phase désordonnée le décalage a été presque constant et est estimé à  $\Delta T = 1$  °C, (Figs. 47b-d et 48a-b).



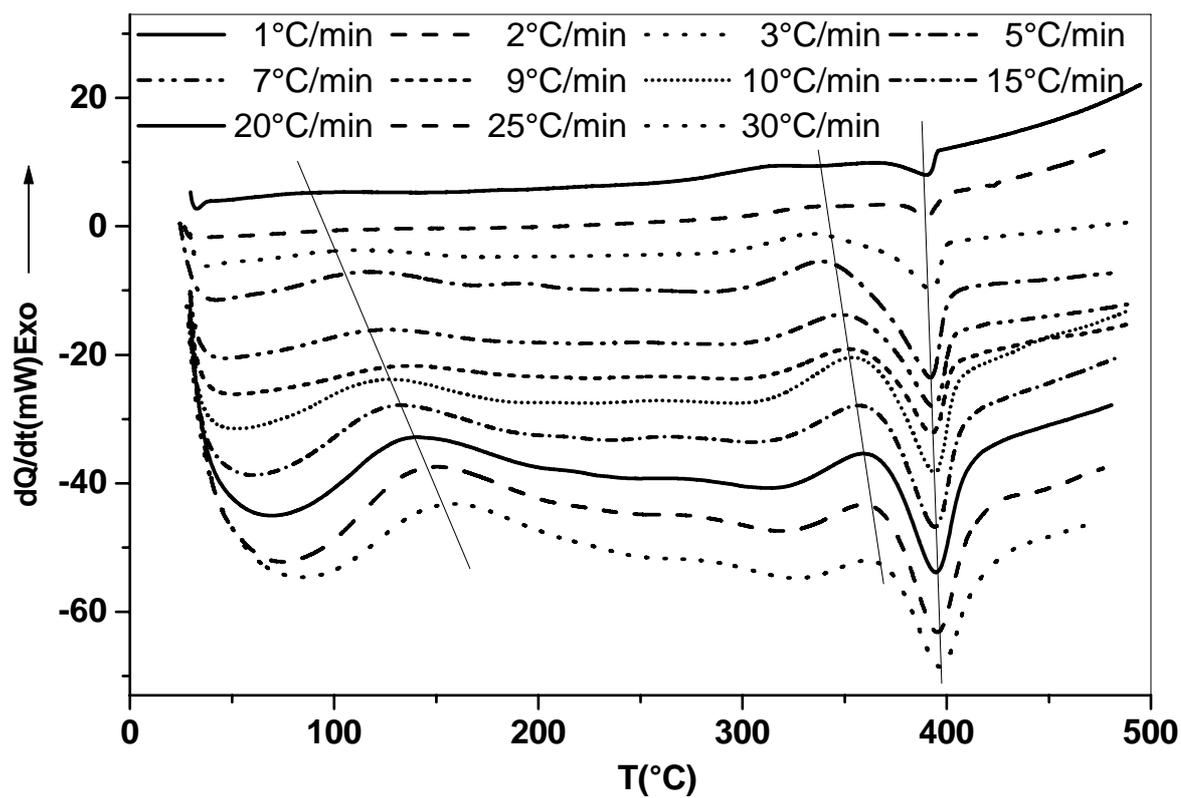
**Fig. 46:** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Cu-50 % mass. Au, homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses  $V = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (a),  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (b),  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (c) et  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (d).



**Fig. 47:** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Cu-50 % mass. Au, homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses :  $V = 9$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (a), 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (b), 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (c) et 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (d).



**Fig. 48:** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Cu-50 % mass. Au, homogénéisés, trempés et chauffés : (a) vitesse  $V = 25$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et (b) vitesse  $30$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Fig. 49:** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Cu-50 % mass. Au, homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses :  $V = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 15, 20, 25$  et  $30^{\circ}C/min$ .

**V-1.b. Cas des échantillons vieillis à 300 °C**

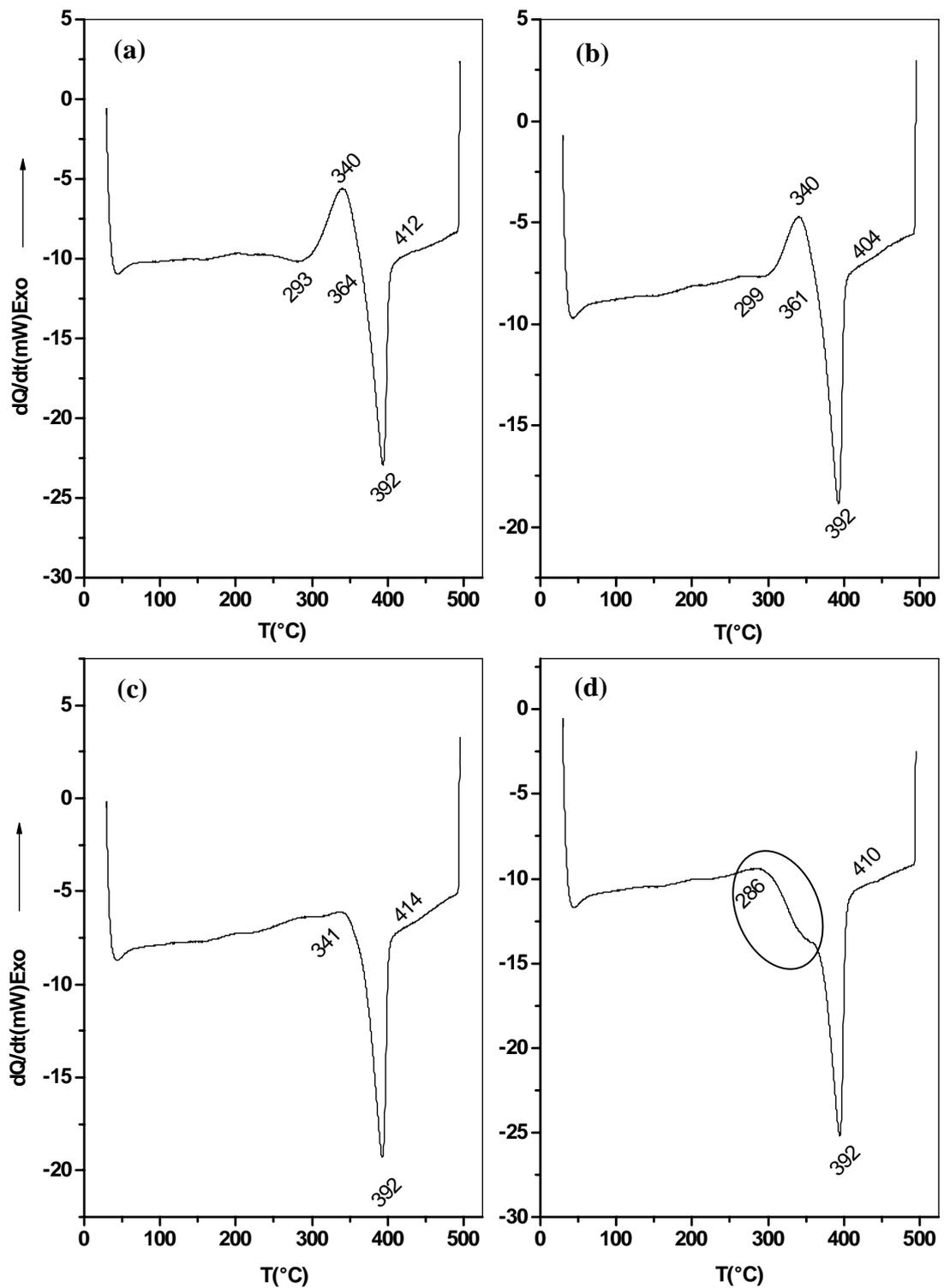
La courbe DSC obtenue au cours du chauffage de 27 à 500 °C avec une vitesse de 5 °C/min de l'alliage Cu-50 % mass. Au (homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé et vieilli pendant 10 minutes à 300 °C), est présentée dans la figure 50a. Un examen détaillé permet de constater la disparition du premier pic exothermique et une anomalie étalée sur l'intervalle [293-412 °C] constituée respectivement de :

- un pic exothermique dans l'intervalle de température [293-364 °C] avec un maximum situé vers 340 °C, lié à la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ ,
- un pic endothermique important dans l'intervalle de température [364-412 °C] avec un maximum situé vers 392 °C, lié à la diminution du paramètre d'ordre des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  puis au passage de l'ordre au désordre de cette phase et donc la formation de la phase désordonnée.

Pour l'échantillon vieilli 30 min à 300 °C (Fig. 50b), on décèle sur la courbe calorimétrique différentielle une diminution remarquable de l'amplitude du pic exothermique dû sûrement à l'amélioration du paramètre d'ordre de la phase  $Cu_3Au$  après ce vieillissement.

Après le vieillissement de 45 min à 300 °C, la courbe calorimétrique différentielle (Fig. 50c) présente un pic exothermique moins important, attribué au degré d'ordre de  $Cu_3Au$  plus élevé.

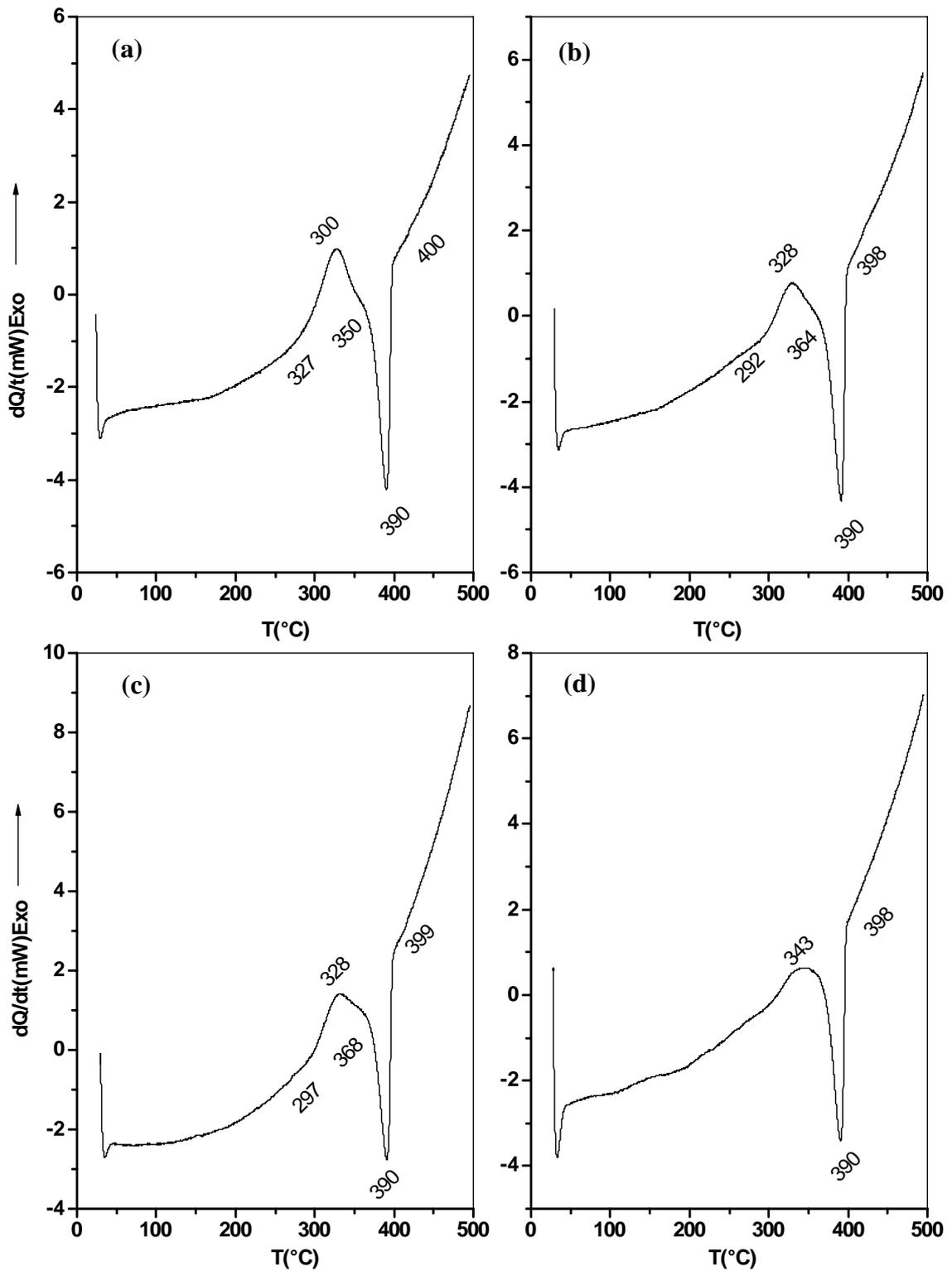
Si le vieillissement à 300 °C est prolongé jusqu'à 1h, la courbe DSC (Fig. 50d) montre la transformation du pic exothermique en un pic endothermique dédoublé et étalé sur l'intervalle [286-410 °C] ; il est lié certainement au degré d'ordre presque parfait de la phase  $Cu_3Au$  atteint après ce vieillissement.



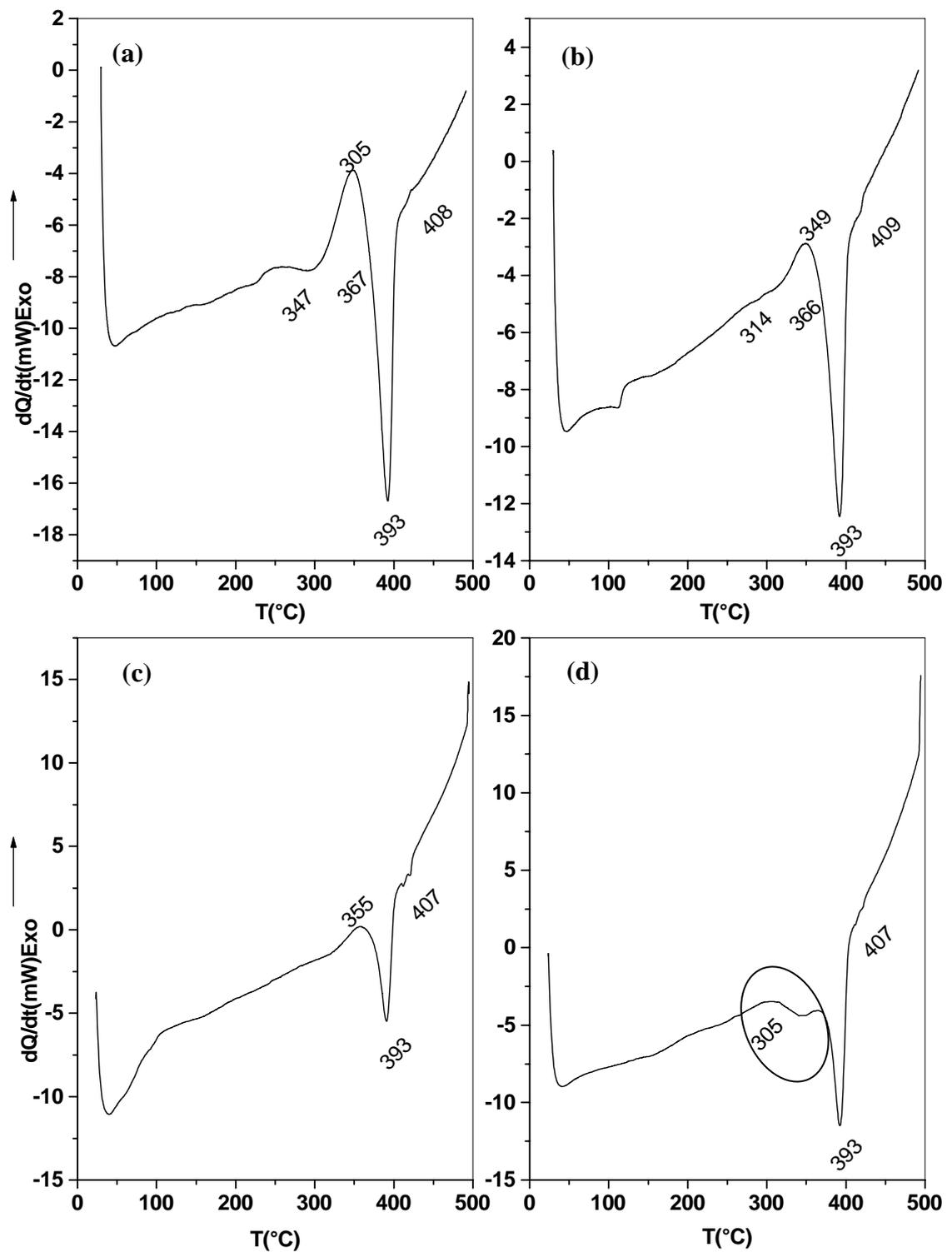
**Fig. 50 :** Courbes calorimétriques de l'alliage Cu-50 % mass. Au, homogénéisé, trempé et vieilli à 300  $^{\circ}\text{C}$  pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V = 5$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Après une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement on note toujours l'absence du premier pic correspondant à la première réaction et on remarque une importante anomalie due à la formation de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  et sa dissolution ; pour les différentes vitesses les courbes ont la même allure, sauf que:

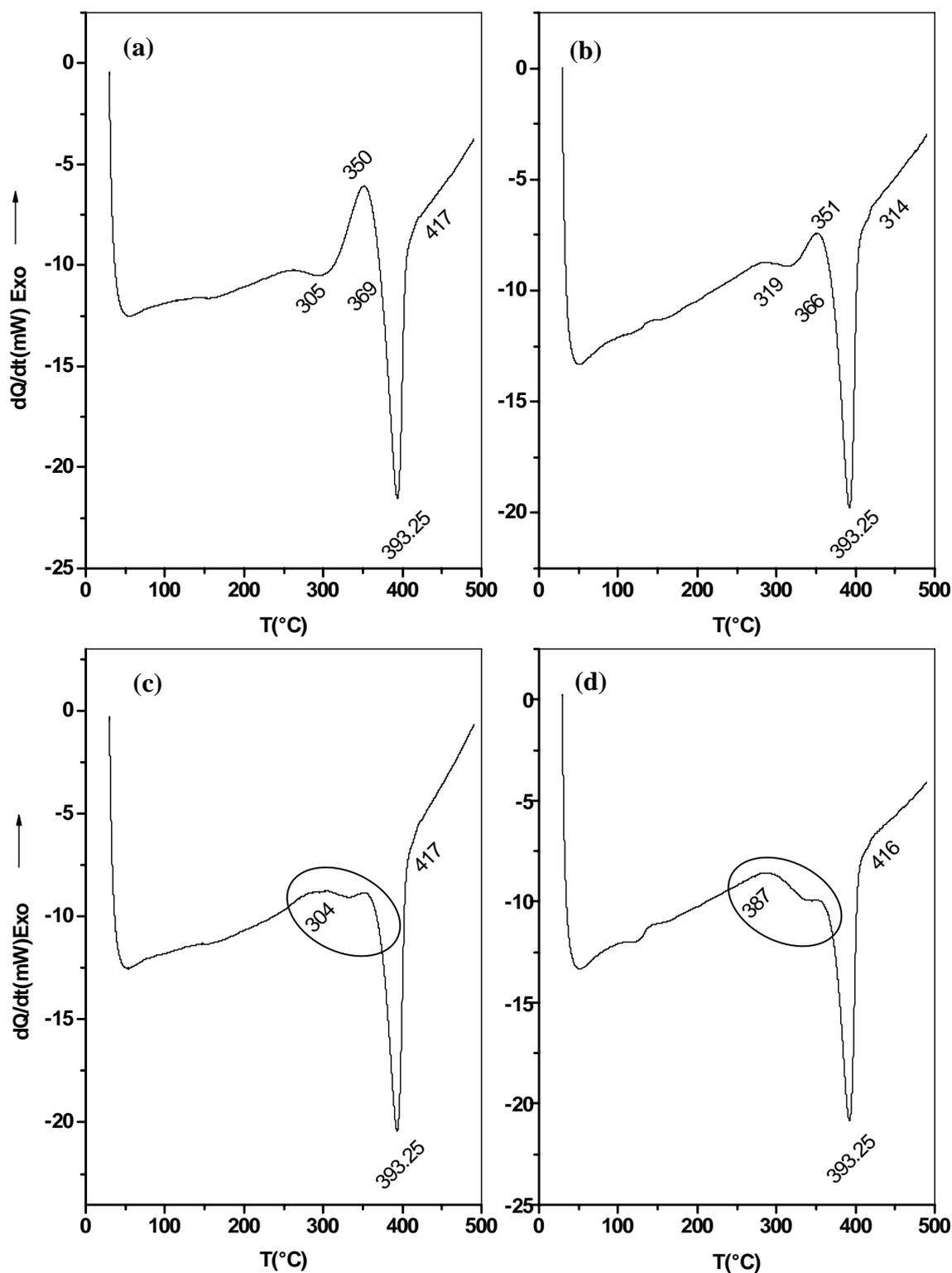
- pour la vitesse 2 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 60 min (Fig. 51),
- pour les vitesses 5 et 7 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 45 min, c'est-à-dire entre 45 et 60 min (Figs. 50 et 52),
- pour la vitesse 9 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 30 min, c'est-à-dire entre 30 et 45 min (Fig. 53).



**Fig. 51.** : Courbes calorimétriques de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V=2$  °C/min.



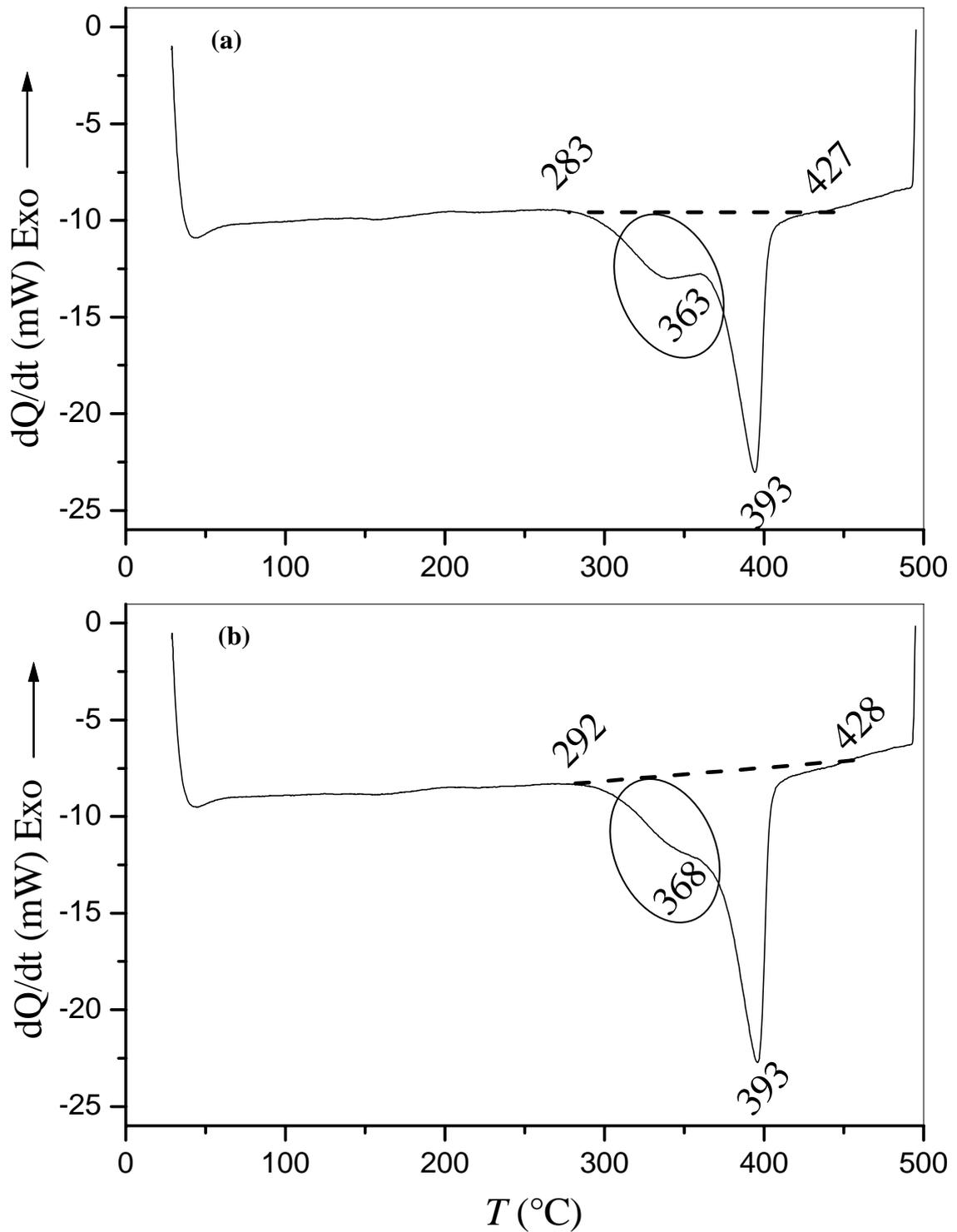
**Fig. 52** : Courbes calorimétriques de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300  $^{\circ}\text{C}$  pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V=7$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Fig. 53** : Courbes calorimétriques de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300  $^{\circ}\text{C}$  pendant 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V=9$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

En revanche, pour une vitesse de 5 °C/min, on note que l'effet est le même, c'est-à-dire l'obtention de la même allure des courbes DSC après 10 h et 50 h de vieillissement (Fig. 54a-b) que celle observée après 60 min. L'amplitude du pic endothermique dédoublé reste presque constante, ce qui indique que l'ordre parfait est atteint évidemment après 1 h de vieillissement ; en plus le pic secondaire montre aussi une autre réaction : il s'agit probablement d'une phase ordonnée avec des domaines d'antiphases ( $Cu_3Au_{II}$ ) car cet alliage présente quatre types de domaines d'antiphases.

Par conséquent, on peut dire que la formation complète de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  conduit à une autre réaction donnant  $Cu_3Au_{II}$  au cours du chauffage.



**Fig. 54** : Courbes calorimétriques de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant 10 h (a) et 50 h (b) ( $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

## V-2. Résultats de l'analyse dilatométrique différentielle

Les évolutions structurales du matériau étudié par analyse dilatométrique différentielle montrent que les réactions de mise en ordre ou de désordre se manifestent sur les courbes dilatométriques par l'apparition respectivement d'une contraction ou d'une expansion.

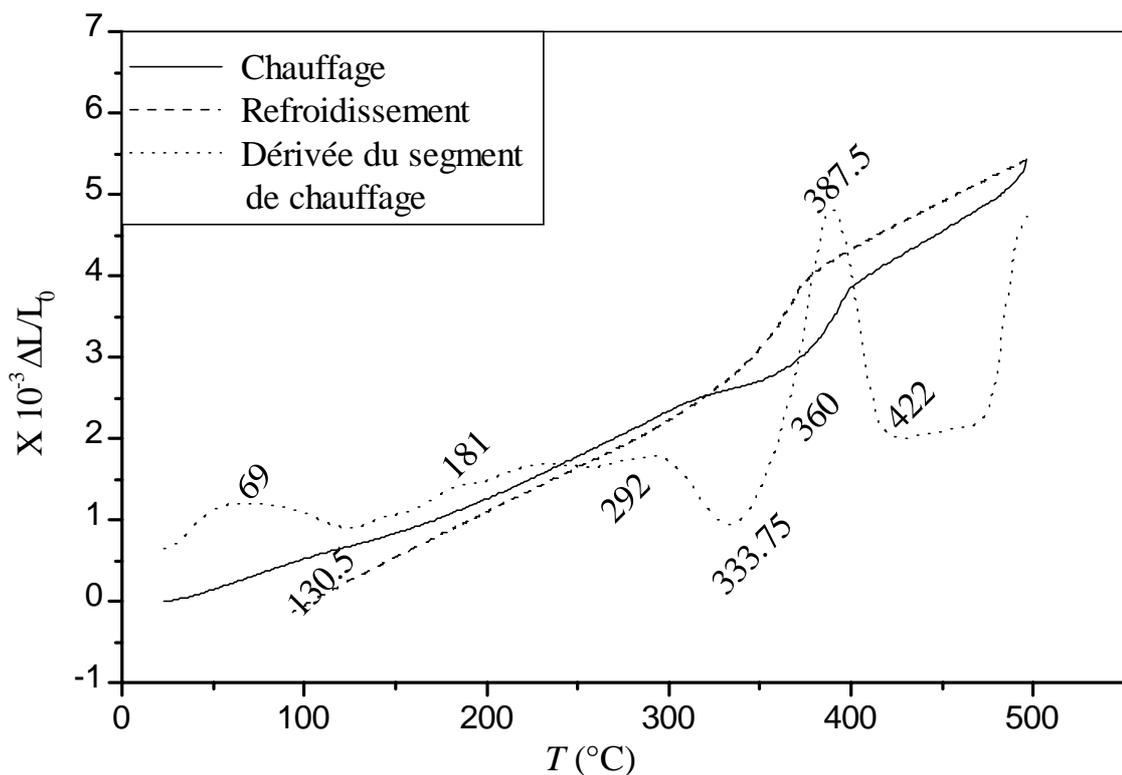
Pour pouvoir comparer l'influence des recuits anisothermes durant les essais dilatométriques avec celle observée lors des essais calorimétriques, nous avons utilisé les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement et le même cycle thermique.

### V-2.a. Cas des échantillons homogénéisés à 500 °C

Les cycles thermiques appliqués consistent en un chauffage jusqu'à 500 °C, avec différentes vitesses ( $V = 1, 2, 3, 5, 7$  et  $9$  °C/min) suivi d'un maintien de 60 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses.

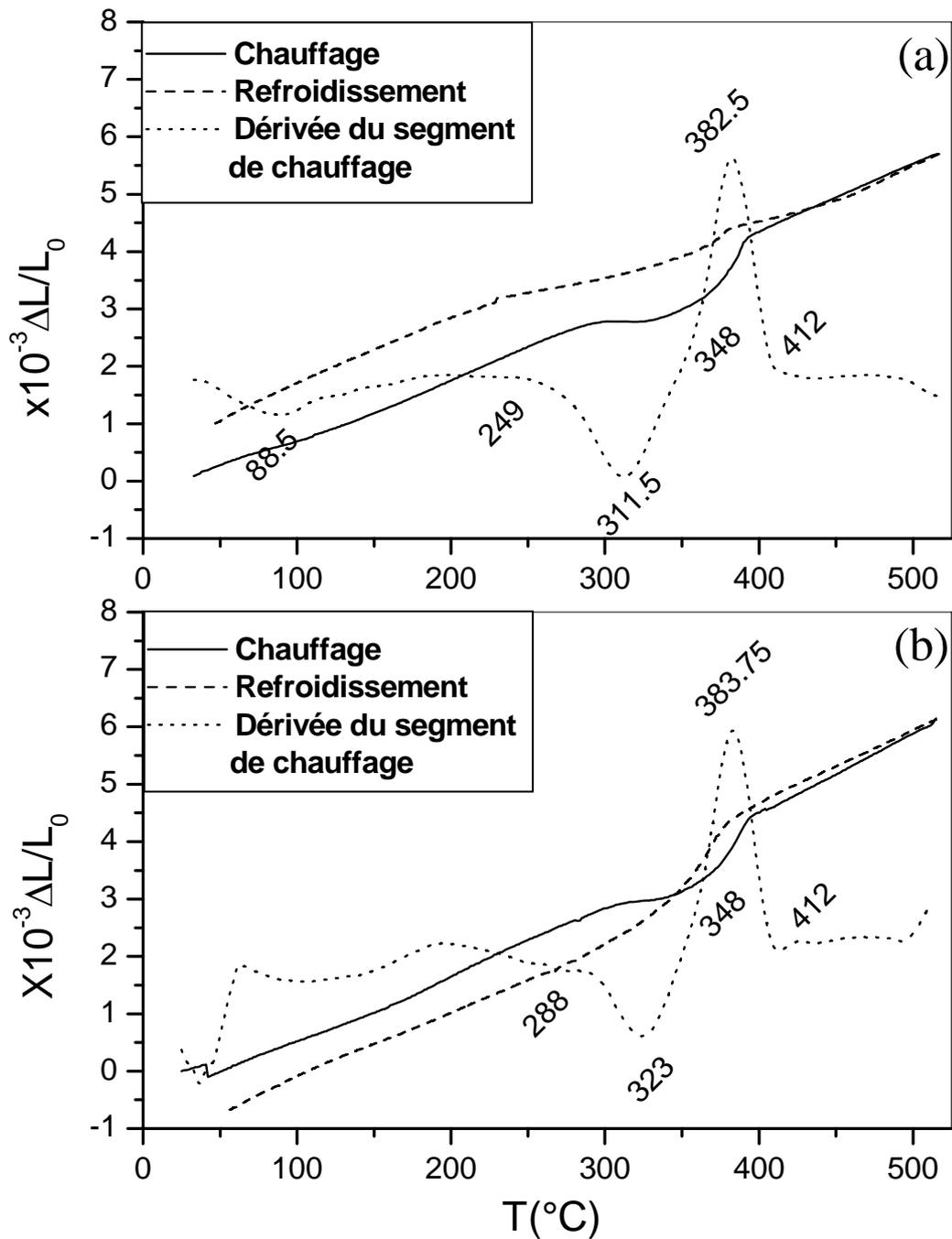
La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle complet d'un échantillon homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé et chauffé avec une vitesse  $V = 5$  °C/min est présentée dans la figure 55 ; la courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalies particulières mais la courbe de chauffage est assez intéressante. En effet, un examen détaillé permet de constater une anomalie située entre 69 et 422 °C. Cette dernière est composée de deux contractions successives, la première située entre 69 et 181 °C avec un minimum situé vers 130,5 °C et la seconde dont le pic est situé vers 333,75 °C, et une expansion comprise entre 360 et 422 °C avec un maximum situé vers 387,5 °C :

- la première contraction est toujours difficile à expliquer (on essaiera de le faire ultérieurement),
- la seconde contraction est certainement due à la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  puis à l'augmentation de leur degré d'ordre,
- l'expansion ne peut être due qu'à la diminution du paramètre d'ordre des particules  $Cu_3Au$  puis à la formation de la phase désordonnée.

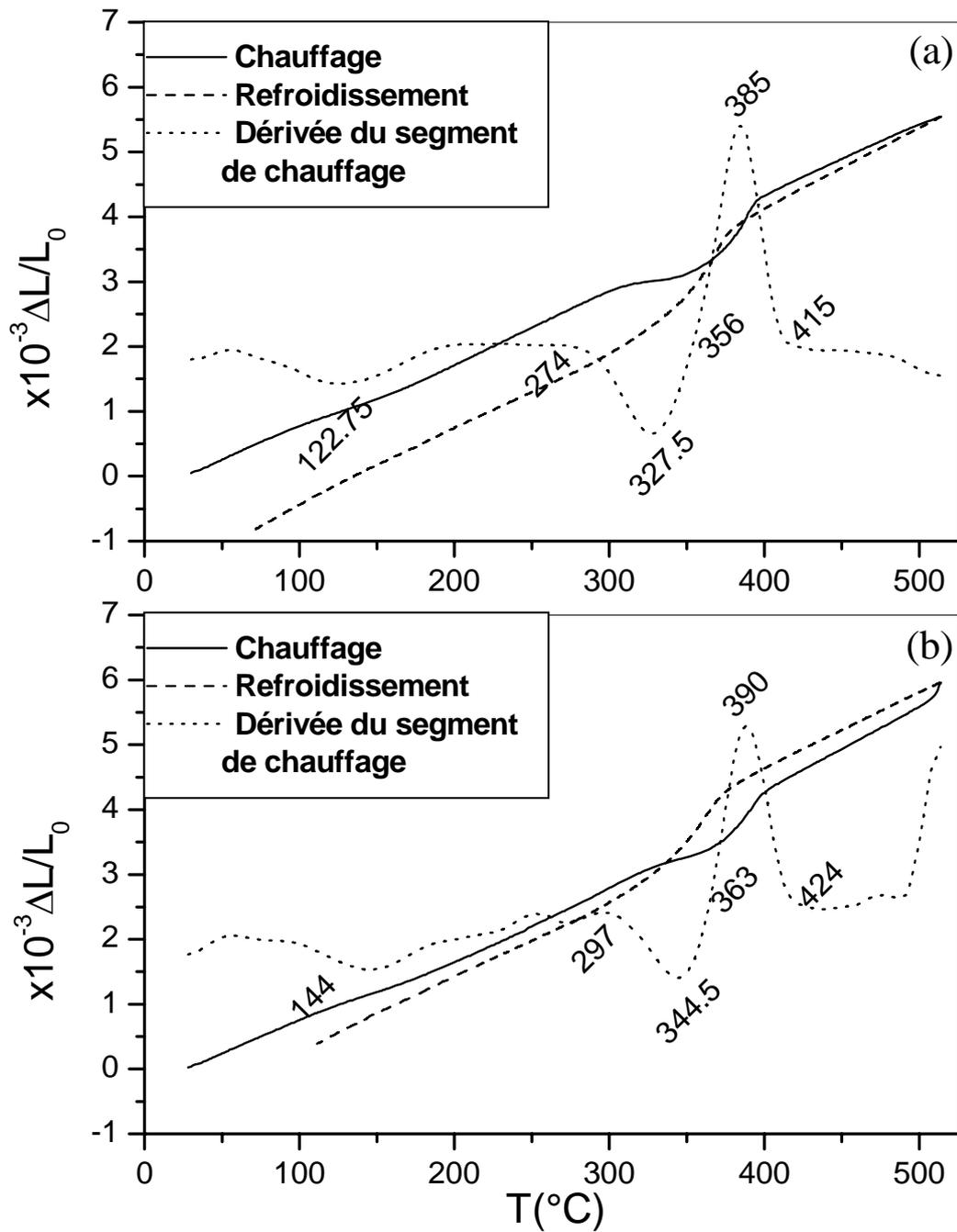


**Fig. 55 :** Courbe dilatométrique  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au à l'état de trempe (vitesse 5 °C/min).

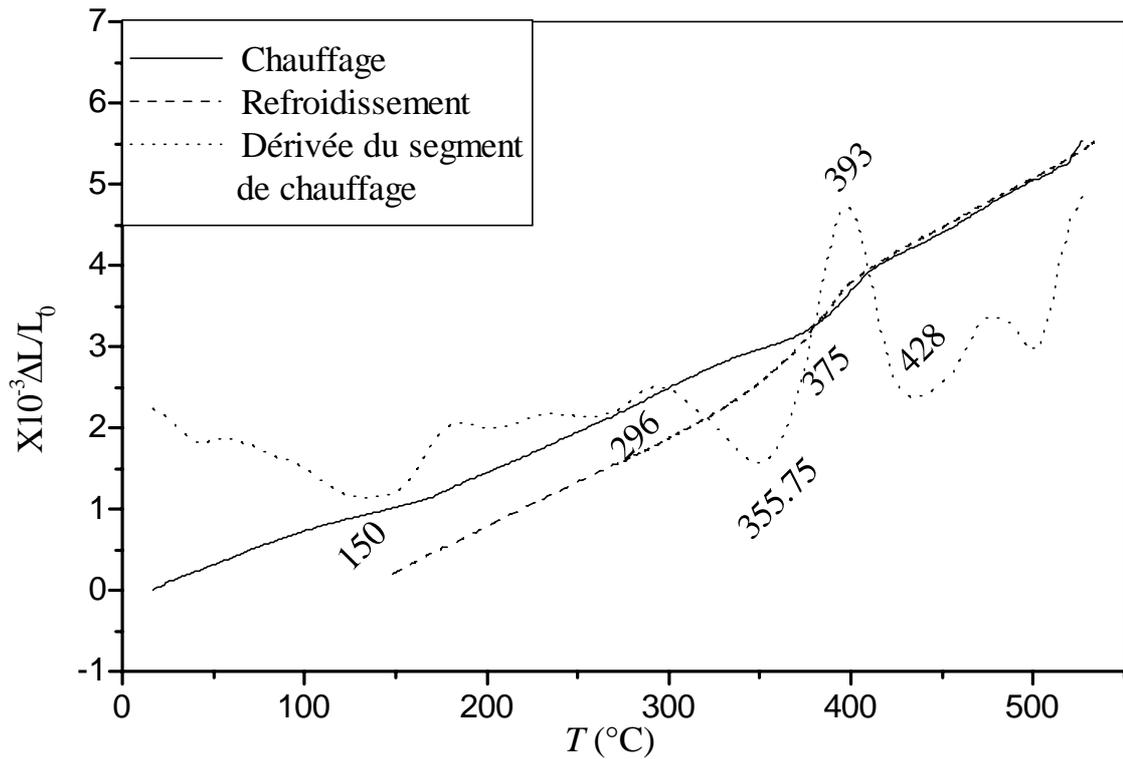
Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement ( $V = 1, 2, 3,7$  et  $9$  °C/min) mène pratiquement aux mêmes effets et anomalies c'est-à-dire les courbes ont la même allure. Comme on le voit sur les figures 56-58, il y a deux contractions, l'une témoigne d'une réaction produite et l'autre traduit la formation de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ , et une expansion due à la dissolution de cette dernière ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à une diminution de l'intensité, et les pics de la courbe dérivée sont décalés vers les hautes températures (Fig. 59).



**Fig. 56 :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse :  $V = 1$  °C/min (a) et  $V = 2$  °C/min (b).

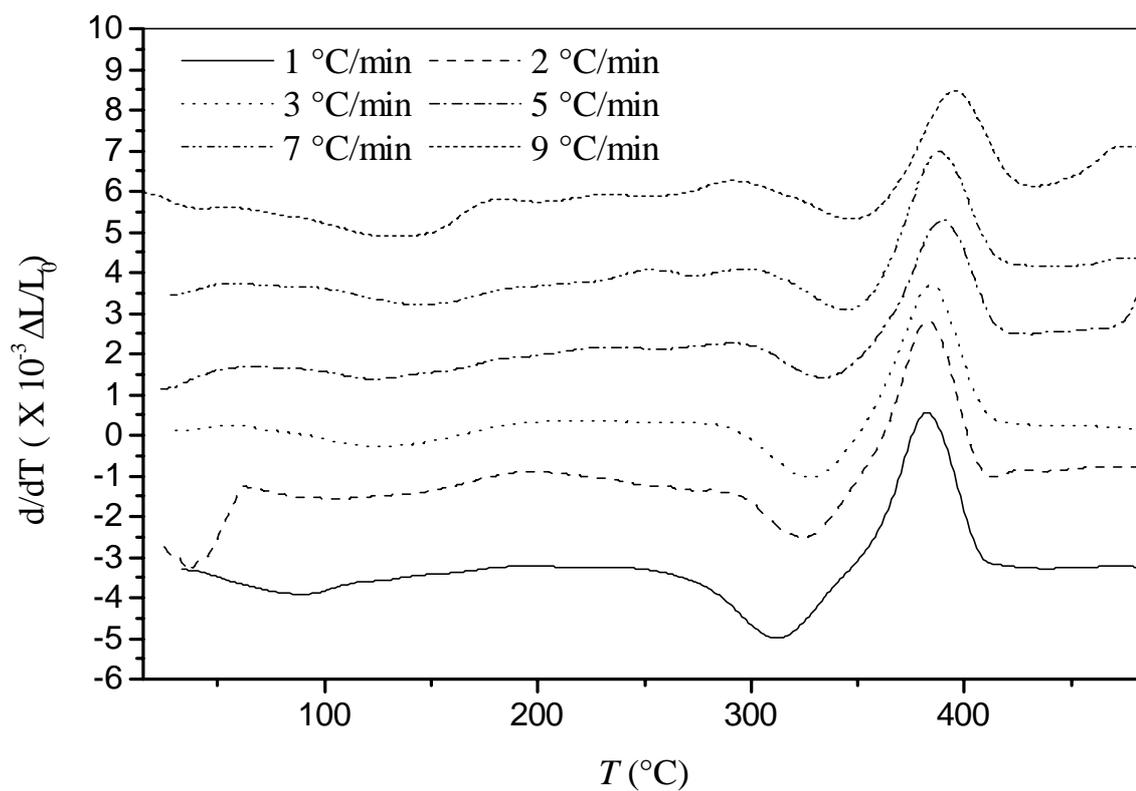


**Fig. 57 :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse :  $V = 3^{\circ}C/min$  (c) et  $V = 7^{\circ}C/min$  (d).



**Fig. 58 :** Courbe de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse:  $V = 9 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

La figure 59 rassemble les courbes dilatométriques pour toutes les vitesses, où on constate, comme on l'a vu précédemment pour la DSC, que le décalage est bien net pour la première réaction et la phase ordonnée ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) mais assez faible pour la phase désordonnée.



**Fig. 59 :** Courbes de la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et chauffé avec des vitesses :  $V = 1, 2, 3, 5, 7$  et  $9$  °C/min

### V-2.b. Cas des échantillons vieillis à 300 °C

La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle dilatométrique complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé, vieilli pendant 10 minutes à 300 °C et chauffé avec une vitesse de 5 °C/min, (Fig. 61a), témoigne également de l'absence de la première contraction et de l'existence d'une anomalie dans l'intervalle [291-433 °C] constituée respectivement de :

- une contraction entre 291 et 363 °C avec un pic situé vers 333 °C, liée à l'augmentation graduelle du degré d'ordre de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ ,
- et d'une expansion dans l'intervalle de température [363-433 °C] avec un maximum situé vers 389 °C, attribuée au processus de désordre de la phase  $Cu_3Au$  et la formation de la phase désordonnée.

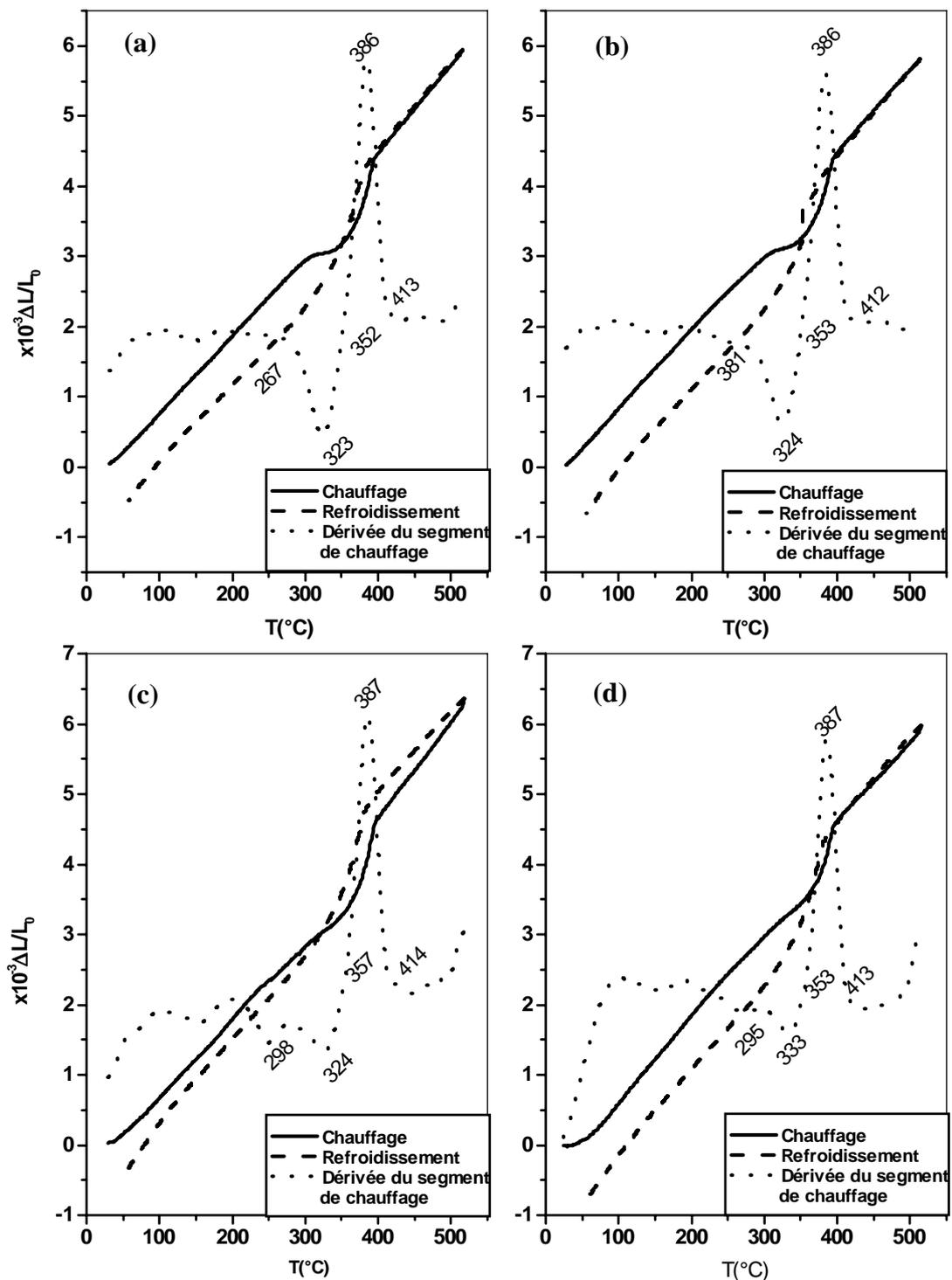
Après un vieillissement de 30 min à 300 °C (Fig. 61b), on décèle sur la courbe dilatométrique différentielle une diminution remarquable de l'amplitude de la contraction due sûrement à l'amélioration du paramètre d'ordre de la phase  $Cu_3Au$ .

La courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. 61c) du vieillissement de 45 min à 300 °C présente une contraction moins importante que celle de l'état précédent, attribuée au degré d'ordre plus élevé de  $Cu_3Au$ .

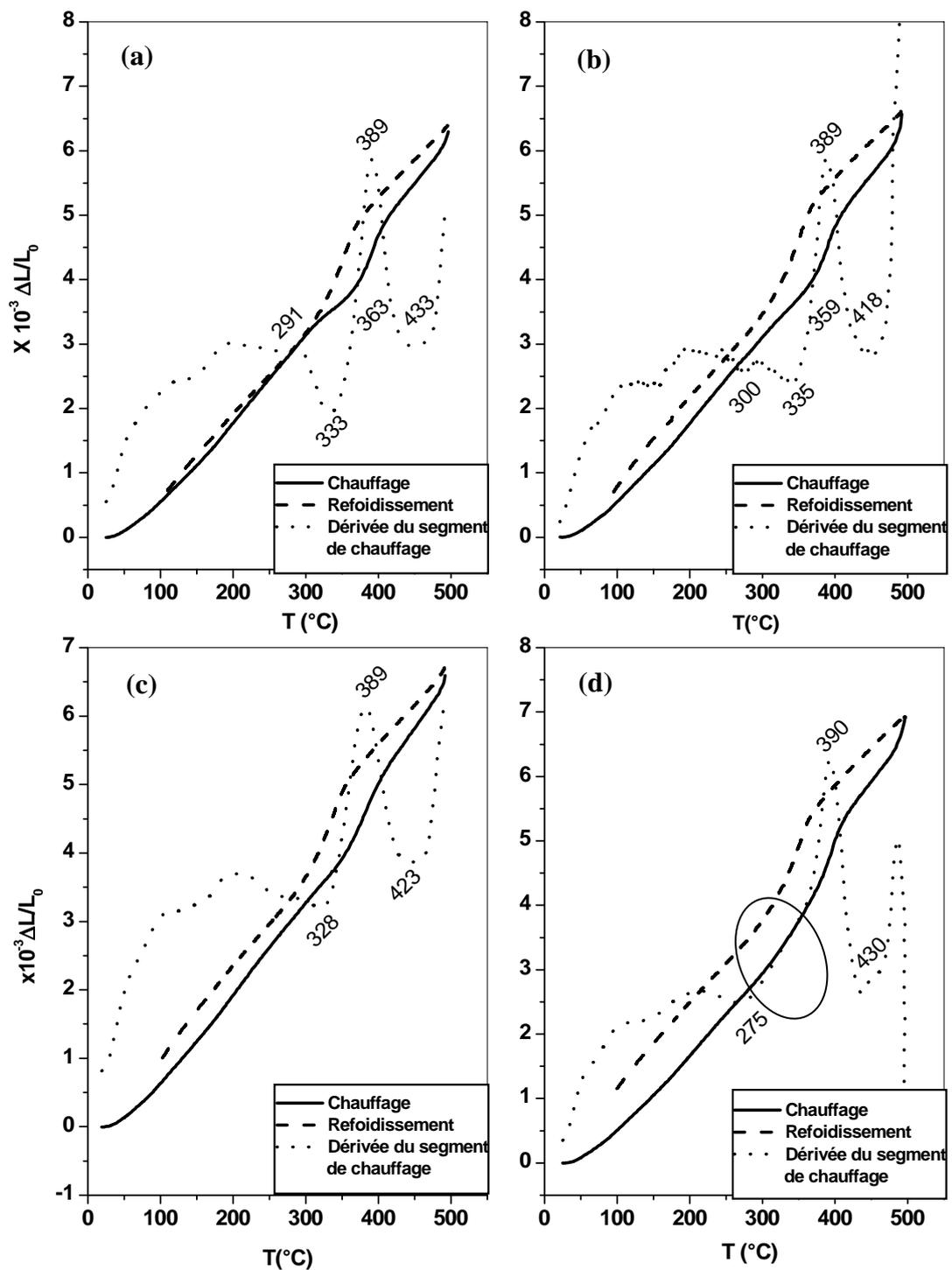
Si le vieillissement à 300 °C est prolongé jusqu'à 1 h, la dérivée du segment de chauffage (Fig. 61d) montre la transformation de la contraction en une expansion dédoublée et étalée sur l'intervalle [275-430 °C], liée certainement au degré d'ordre presque parfait de la phase  $Cu_3Au$  atteint après ce vieillissement.

On note toujours les mêmes remarques après une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement :

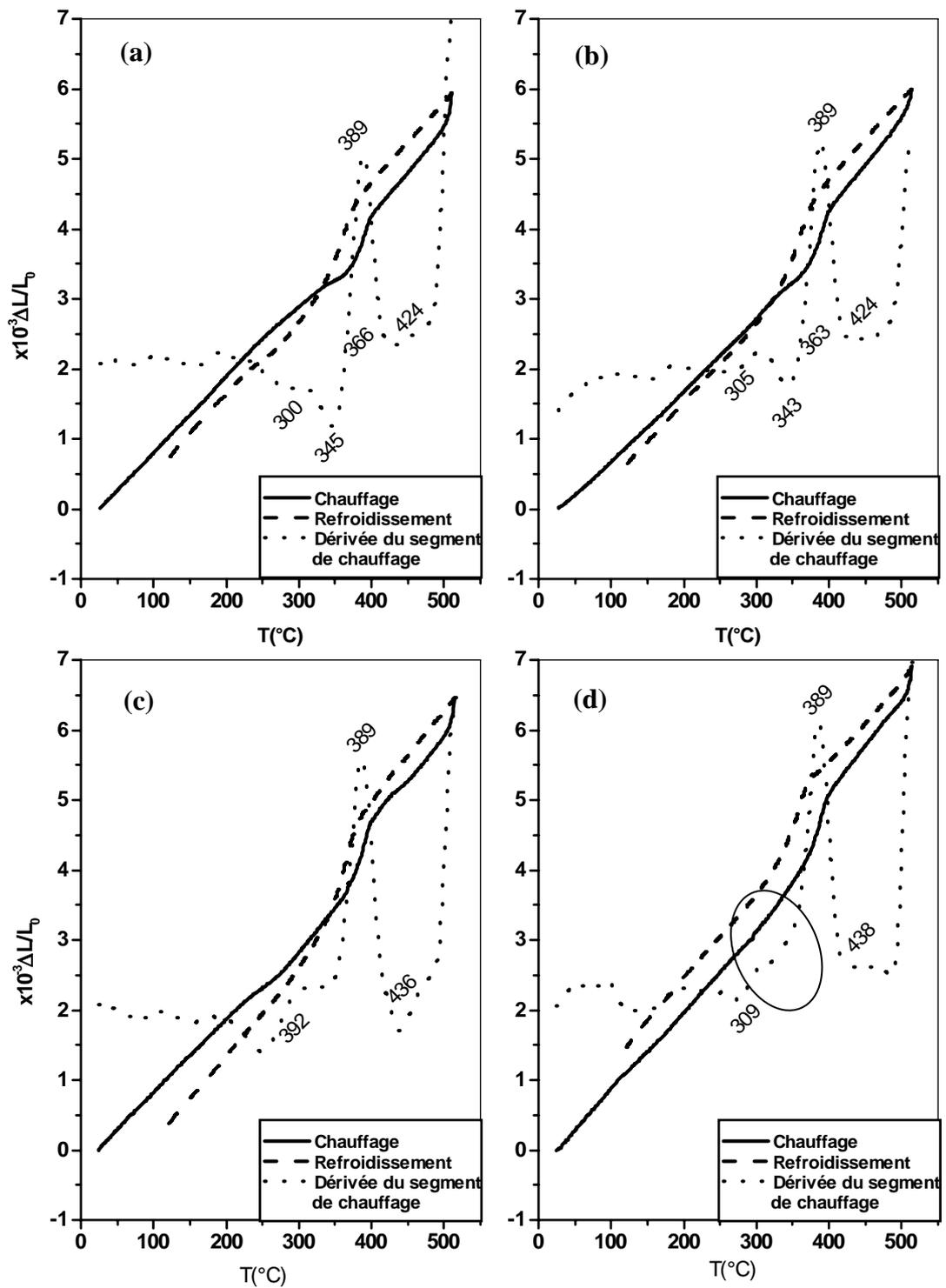
- pour la vitesse 2 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 60 min (Fig. 60),
- pour les vitesses 5 et 7 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 45 min, c'est-à-dire entre 45 et 60 min (Figs. 61 et 62),
- pour la vitesse 9 °C/min avec différents maintiens de 10, 30, 45 et 60 minutes, l'ordre parfait est atteint après 30 min, c'est-à-dire entre 30 et 45 min (Fig. 63).



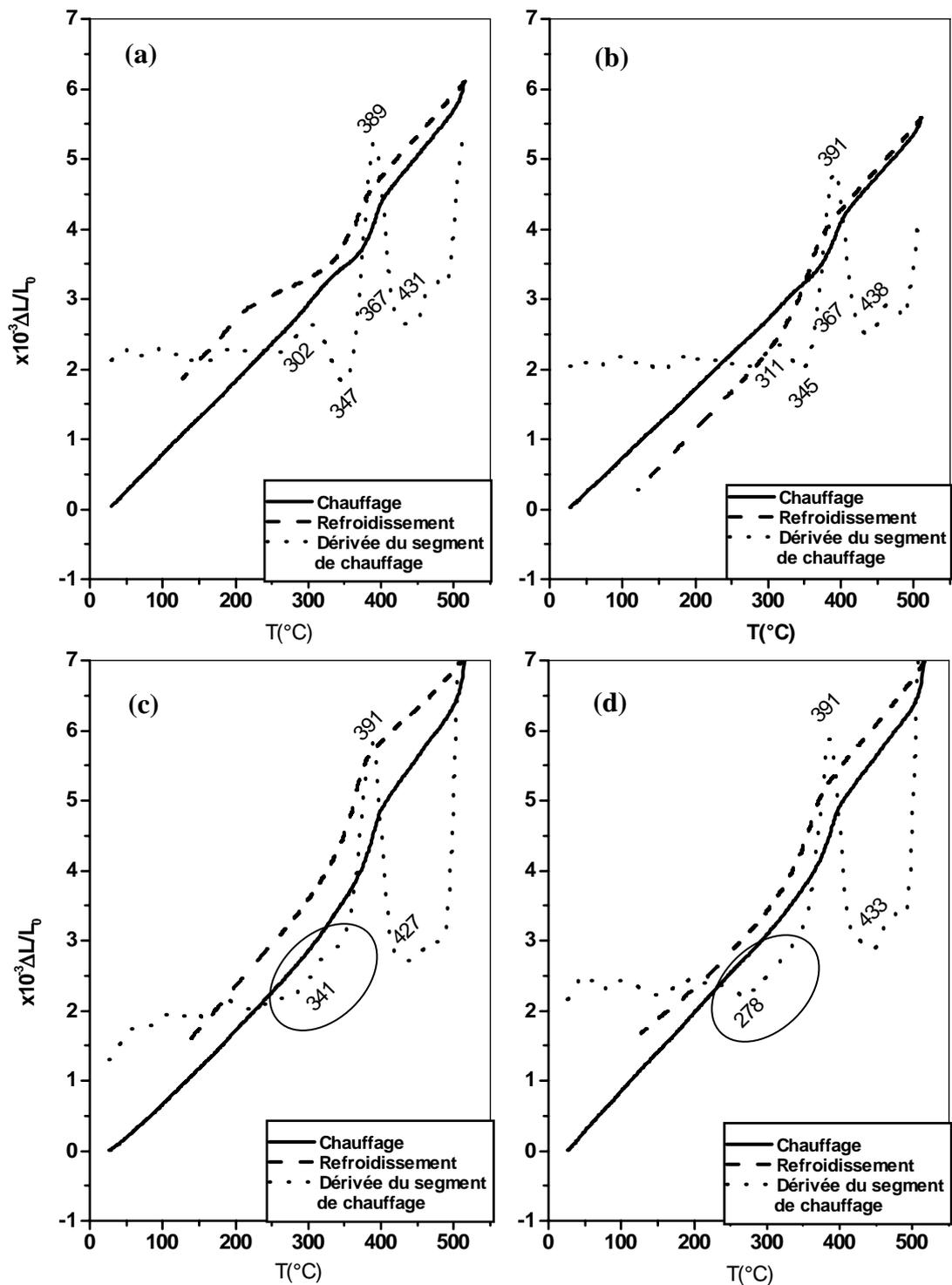
**Fig. 60:** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V=2$  °C/min.



**Fig. 61:** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V = 5 ^{\circ}C/min$ .



**Fig. 62:** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V= 7$  °C/min.



**Fig. 63:** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant : 10 (a), 30 (b), 45 (c) et 60 min (d), avec  $V = 9$  °C/min.

### V-3. Paramètres cinétiques

#### V-3.a. Détermination de l'énergie d'activation

La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Parmi ces modèles, citons ceux de Starink, de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et de Boswell qui donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum des pics ( $T_m$ ) en fonction de la vitesse  $\beta$  à l'aide des relations suivantes :

- $\ln \frac{\beta}{T_m^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{R T_m} + C_1$  (équation de Starink)
- $\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R} + C_2$  (équation de Kissinger-Akahira-Sunose)
- $\ln \frac{\beta}{T_m} = -\frac{E_a}{R T_m} + C_3$  (équation de Boswell)

L'énergie d'activation  $E_a$  est obtenue à partir de la pente de la droite  $Y$  en fonction de ( $1000 / T_m$ ) où  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont toujours des constantes. La droite a été tracée à l'aide du logiciel Origine (Figs. 64-70). Ces méthodes ont donné presque les mêmes valeurs dont la moyenne est prise pour analyser les résultats. Le calcul de l'énergie d'activation de l'alliage Cu-50 % mass. Au est présenté dans le tableau 7.

#### V-3.a.1. Estimation de l'énergie d'activation à partir de la DSC

(a) **Pour les vitesses inférieures ou égales 10 °C/min** : Les vitesses choisies en DSC pour déterminer l'énergie d'activation sont : 3, 5, 7, 9 et 10 °C/min ; les vitesses 1 et 2 °C/min n'ont pas été prises en compte par manque de stabilité de la ligne de base (la sensibilité du calcul dépend de la ligne de base en DSC).

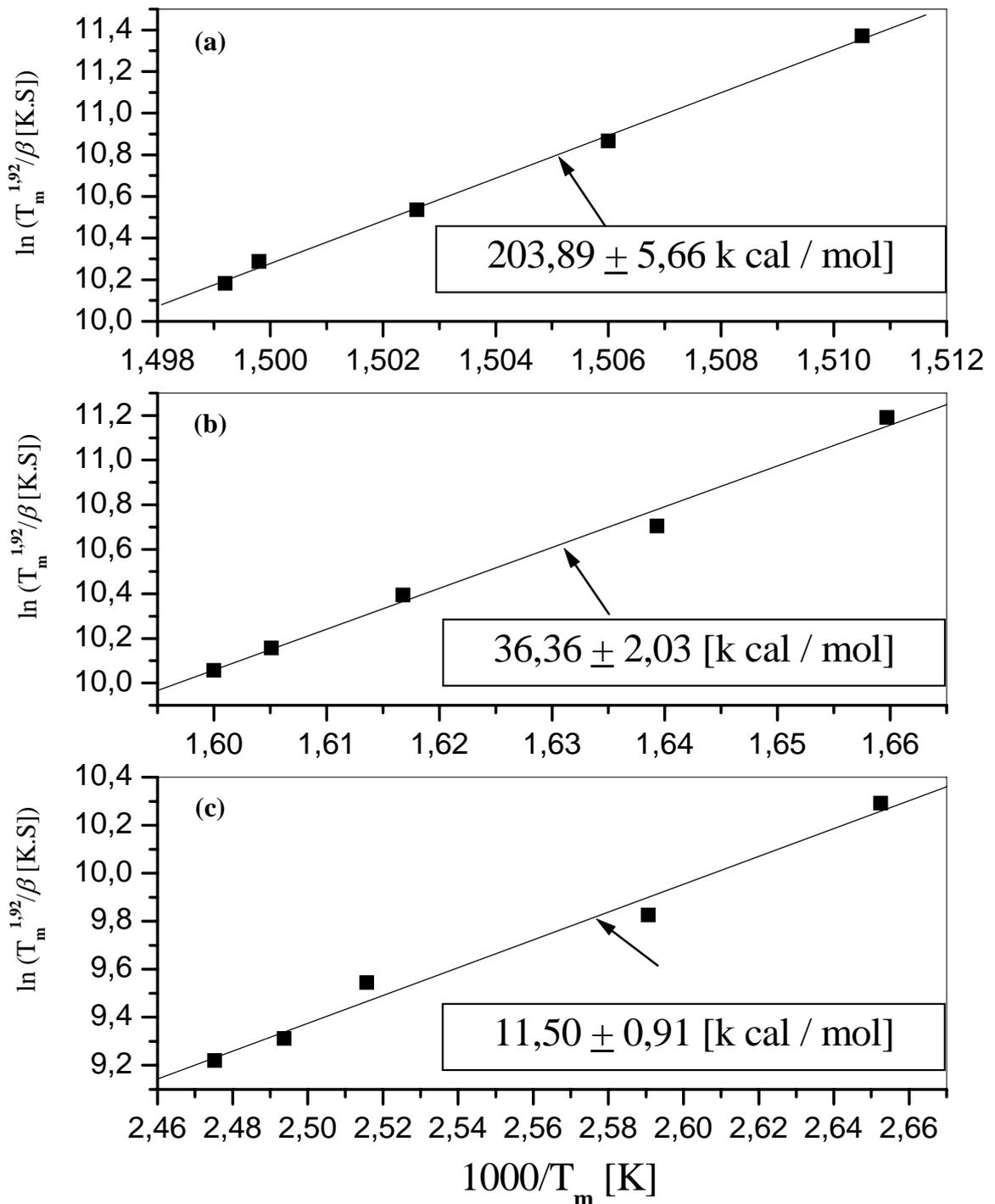
**Tableau. 4:** Energie d'activation de l'alliage Cu-50 % mass. Au estimée par trois méthodes pour  $\beta \leq 10$  °C/min, (Figs. 64-66).

| Processus                         | Energie d'activation (k cal / mol)   |   |  |
|-----------------------------------|--|---|--|
|                                   | $\ln \frac{\beta}{T_m^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_m} + C_1$<br>(Starink) | $\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R} + C_2$<br>(KAS) | $\ln \frac{\beta}{T_m} = -\frac{E_a}{RT_m} + C_3$<br>(Boswell) |
| Première réaction                 | 11,50<br>±<br>0,91   | 11,45<br>±<br>0,91  | 12,22<br>±<br>0,91   |
| Formation de la phase ordonnée    | 36,36<br>±<br>2,03   | 36,29<br>±<br>2,04  | 37,51<br>±<br>2,03   |
| Formation de la phase désordonnée | 203,89<br>±<br>5,66  | 204,54<br>±<br>5,11                                       | 205,26<br>±<br>5,65  |

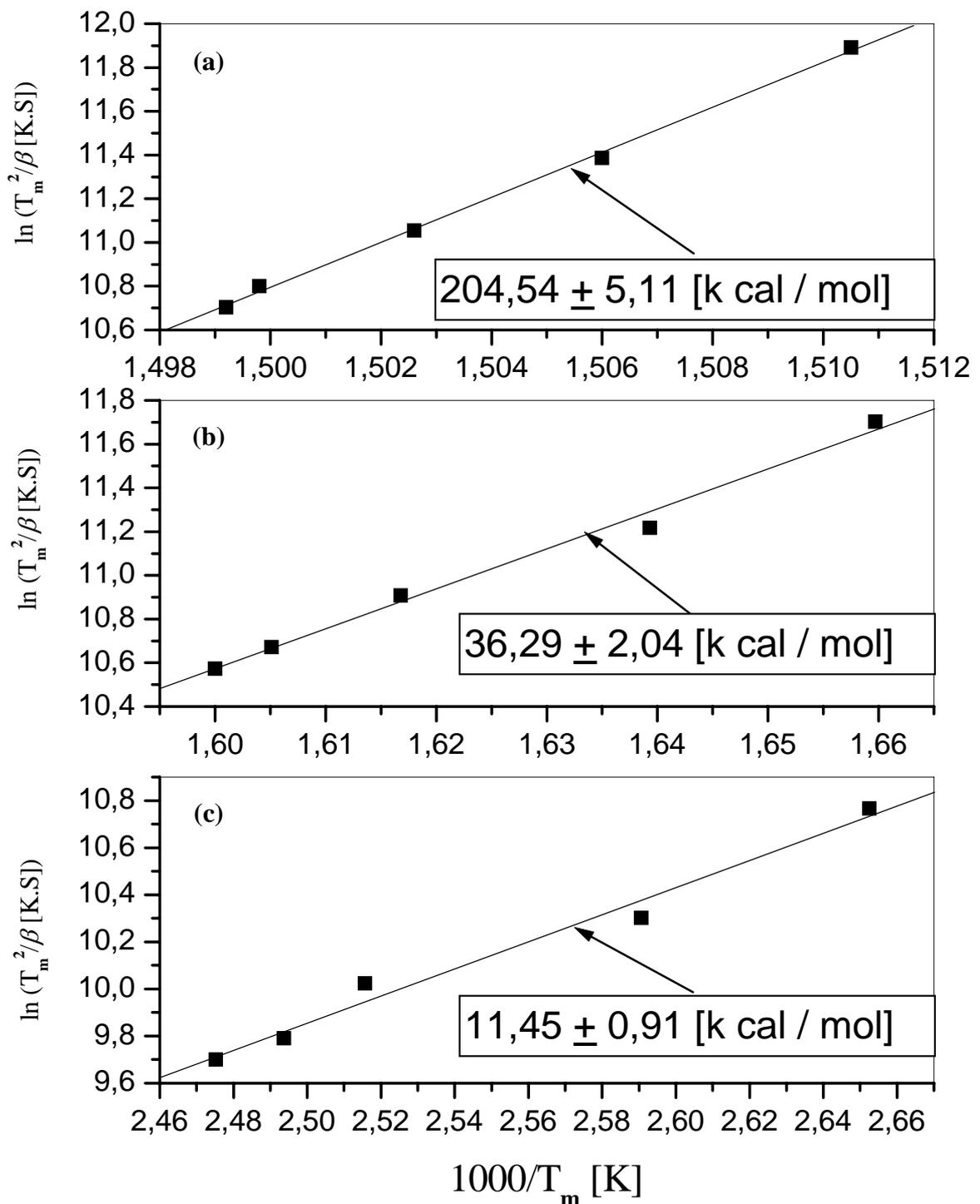
(b) Pour les vitesses supérieures ou égales à 10 °C/min : Les vitesses choisies en DSC pour déterminer l'énergie d'activation sont : 10, 15, 20, 25 et 30 °C/min ; sauf qu'ici on a utilisé une seule méthode (équation de Starink) pour estimer l'énergie d'activation.

**Tableau. 5:** Energie d'activation de l'alliage Cu-50 % masse. Au estimée par l'équation de Starink pour  $\beta \geq 10$  °C/min (Fig. 67).

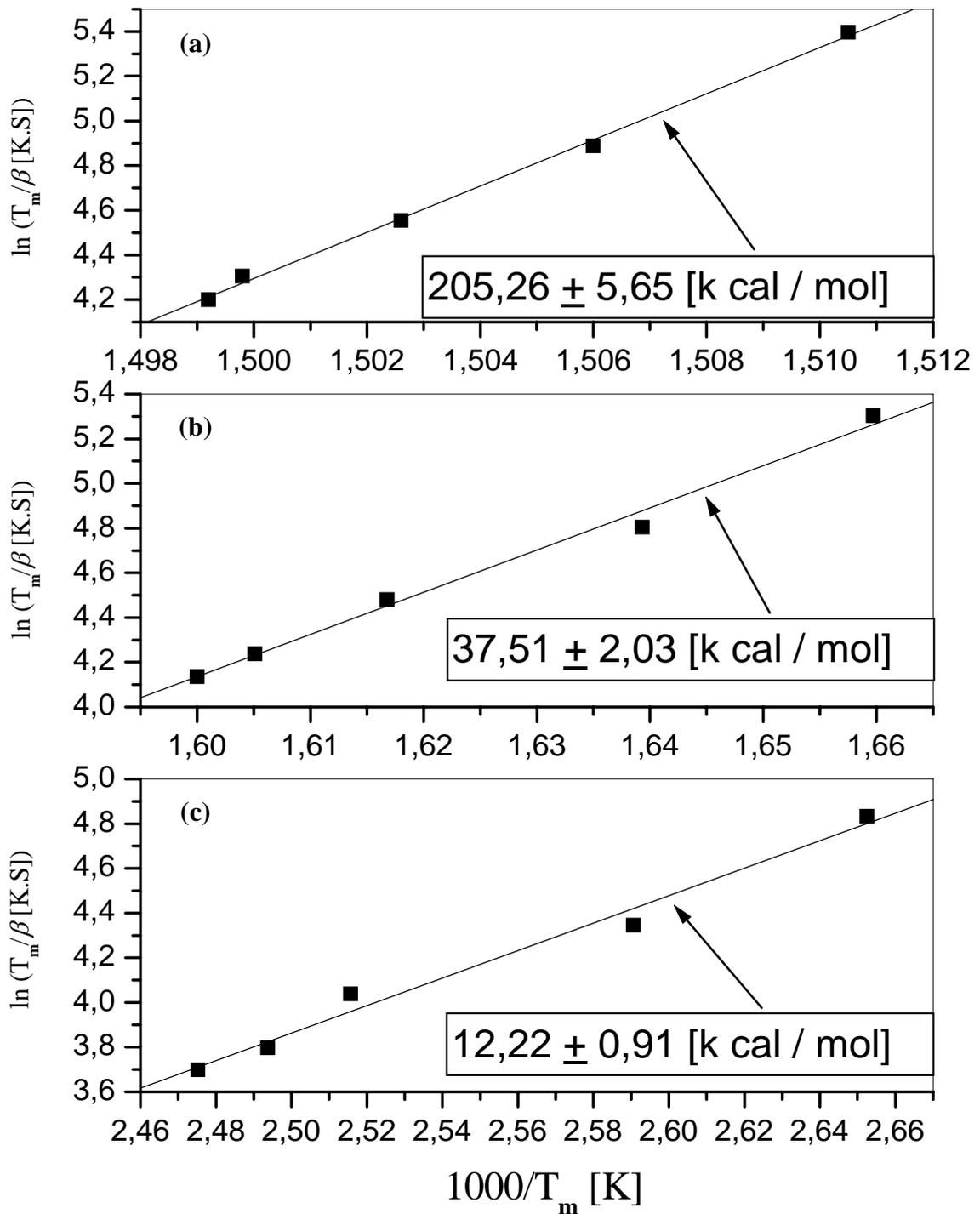
| Processus  | Première réaction  | Formation de la phase ordonnée | Formation de la phase désordonnée |
|--|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Energie d'activation (k cal / mol) estimée par l'équation de Starink | 12,41<br>±<br>2,40 | 53,73<br>±<br>7,97             | 238,64<br>±<br>22,18              |



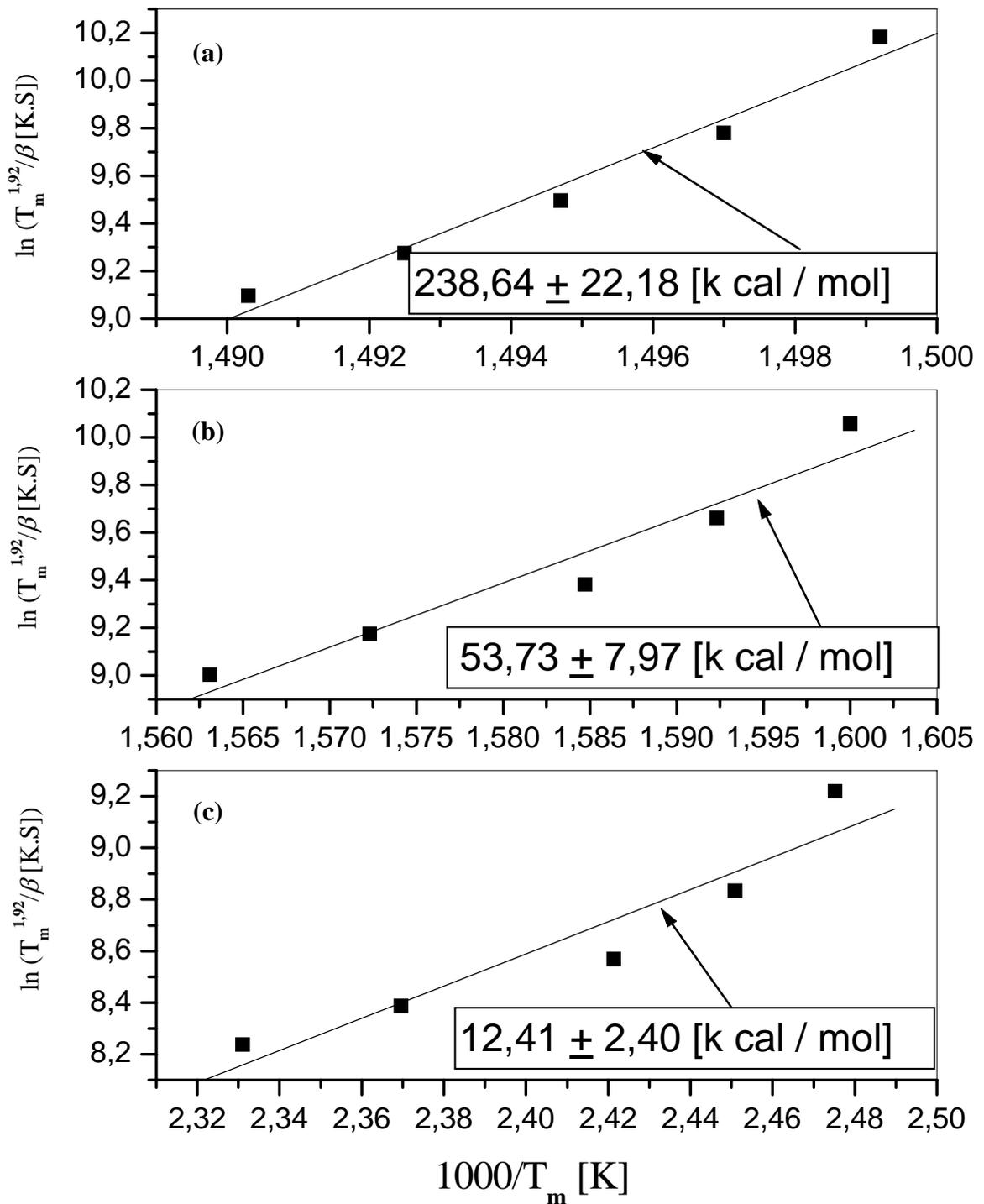
**Fig. 64:** Droites selon l'équation de Starink ( $\beta \leq 10$  °C/min) d'un échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.



**Fig. 65:** Droites selon l'équation de Kissinger-Akahira-Sunose ( $\beta \leq 10$  °C/min) d'un échantillon Cu -50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.



**Fig. 66:** Droites selon l'équation de Boswell ( $\beta \leq 10$  °C/min) d'un échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.



**Fig. 67:** Droites selon l'équation de Starink ( $\beta \geq 10$  °C/min) d'un échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.

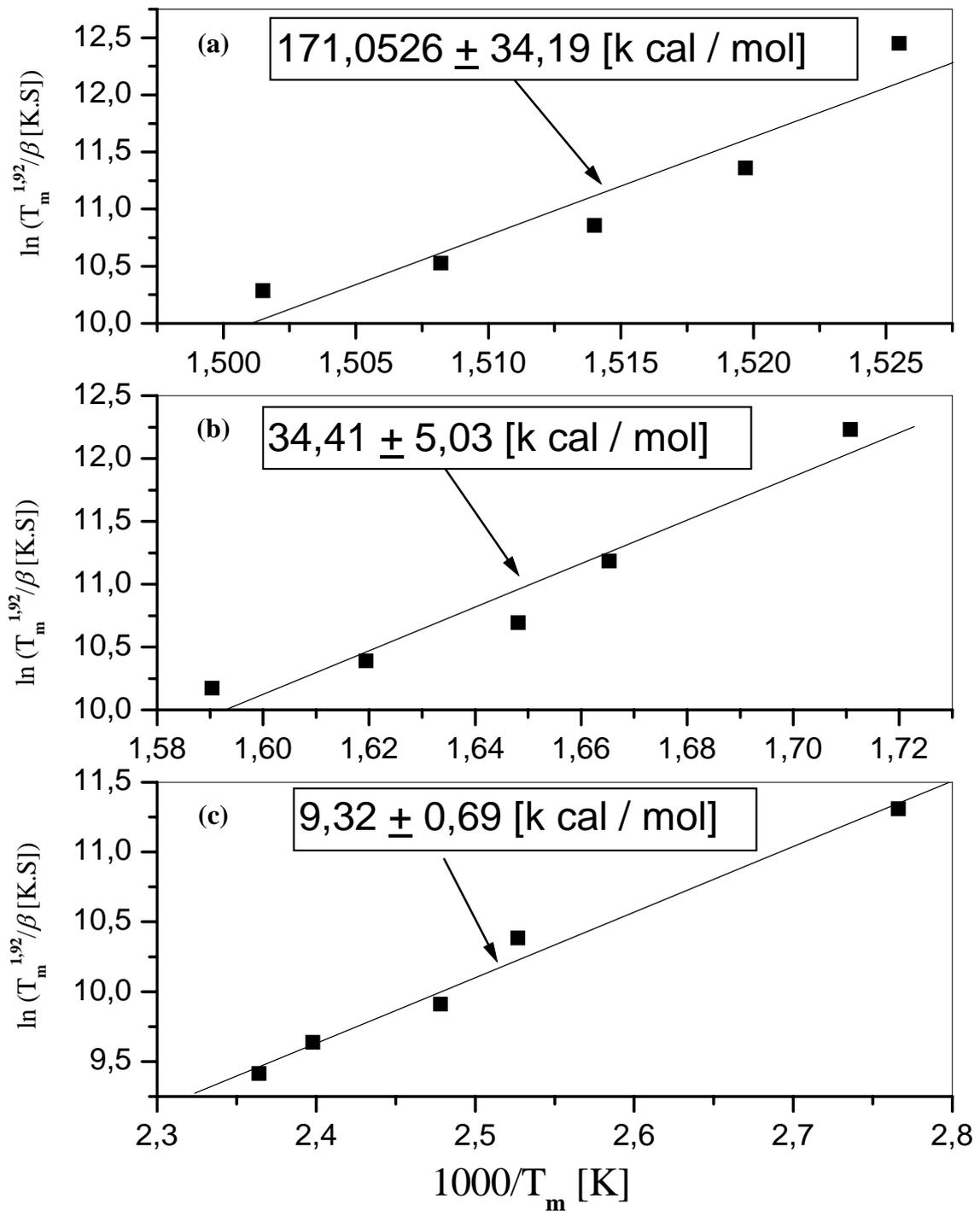
### V-3.a.2. Estimation de l'énergie d'activation par la dilatométrie

Les vitesses choisies pour déterminer l'énergie d'activation par les méthodes précédentes appliquées en dilatométrie sont : 1, 3, 5, 7 et 9 °C/min.

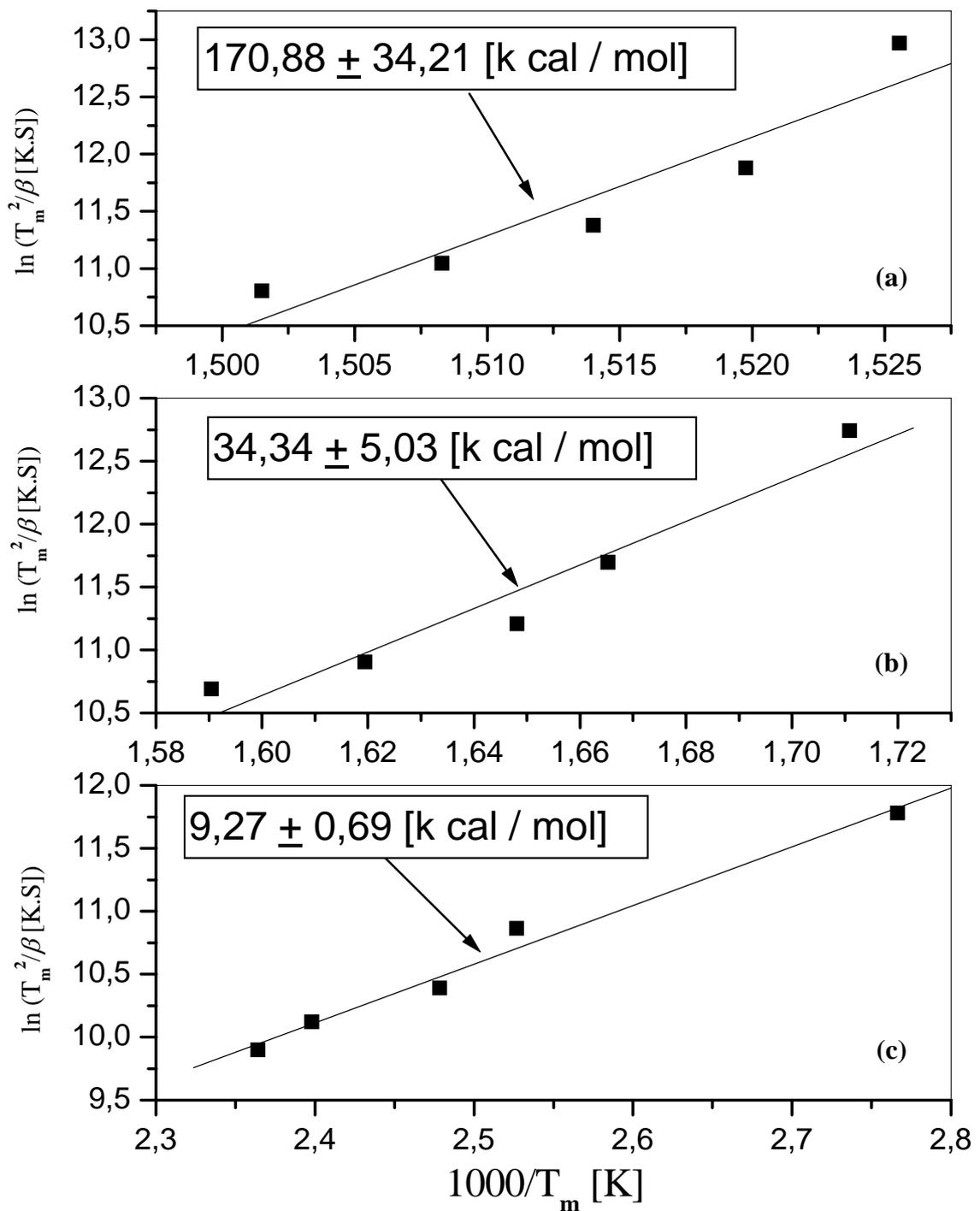
Les figures 68-70 et le tableau 6 rassemblent les valeurs de l'énergie d'activation pour les trois méthodes de Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et Boswell.

**Tableau. 6:** Energie d'activation de l'alliage Cu-50 % mass. Au estimée par trois méthodes à partir de la dilatométrie.

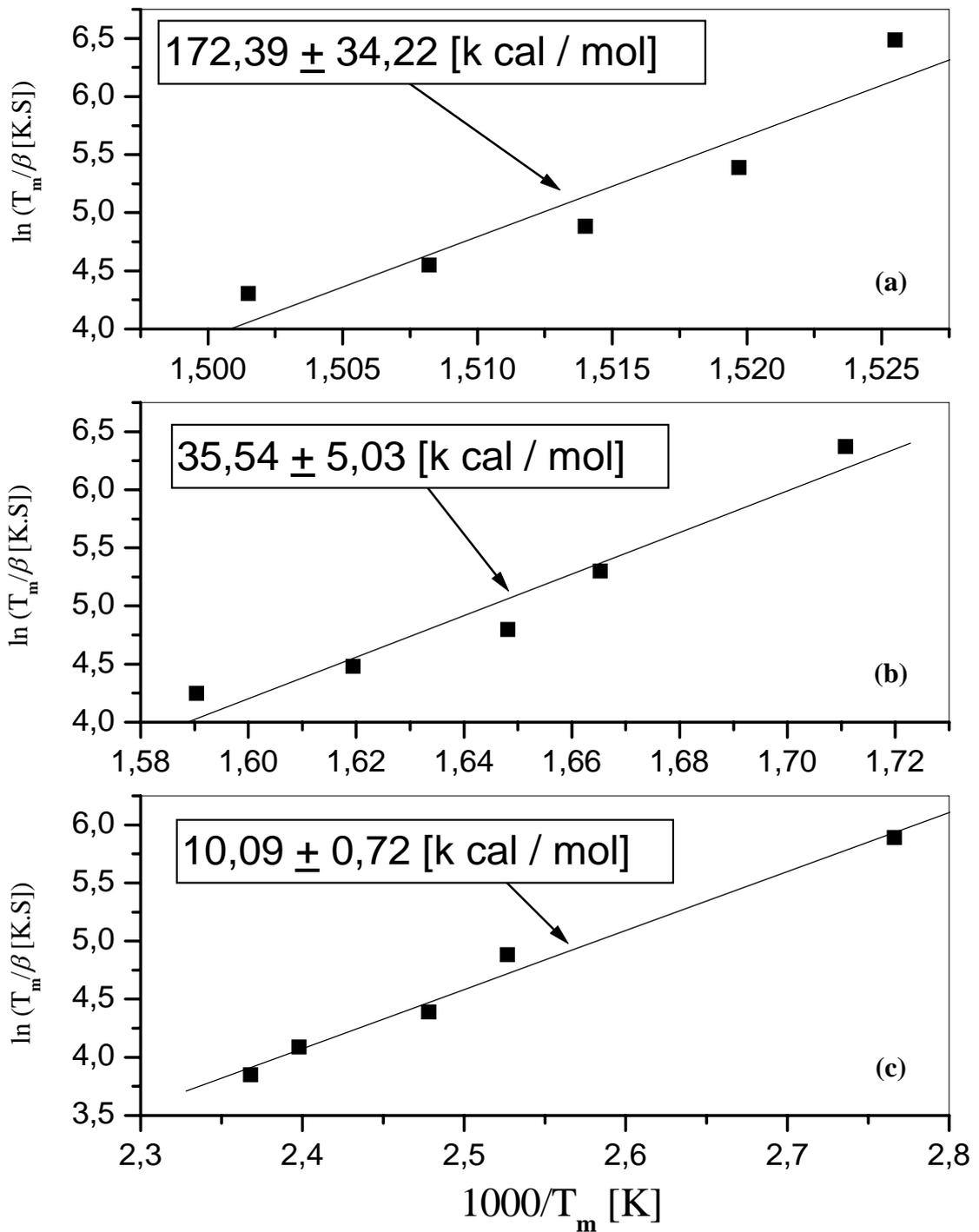
| Processus                         | Energie d'activation (k cal / mol)   |   |  |
|-----------------------------------|--|---|--|
|                                   | $\ln \frac{\beta}{T_m^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_m} + C_1$<br>(Starink) | $\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R} + C_2$<br>(KAS) | $\ln \frac{\beta}{T_m} = -\frac{E_a}{RT_m} + C_3$<br>(Boswell) |
| Première réaction                 | 9,32<br>±<br>0,69  | 9,27<br>±<br>0,69   | 10,09<br>±<br>0,72   |
| Formation de la phase ordonnée    | 34,41<br>±<br>5,03   | 34,34<br>±<br>5,03  | 35,54<br>±<br>5,03   |
| Formation de la phase désordonnée | 171,05<br>±<br>34,19   | 170,88<br>±<br>34,21                                      | 172,39<br>±<br>34,22   |



**Fig. 68:** Droites selon l'équation de Starink ( $\beta < 10$  °C/min) d'un échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.



**Fig. 69:** Droites selon l'équation de Kissinger-Akahira-Sunose ( $\beta < 10$  °C/min) d'un échantillon Cu -50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.



**Fig. 70:** Droites selon l'équation de Boswell ( $\beta < 10$  °C/min) d'un échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé ; (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.

**V-3.a.3. Résultats du calcul à partir de la DSC**

**Tableau. 7:** Valeurs moyennes de l'énergie d'activation pour les trois réactions de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé.

| Pour $\beta \leq 10$ °C/min       | La valeur moyenne de l'énergie d'activation<br>(k cal / mol) |
|-----------------------------------|--|
| Première réaction                 | 11,76 ± 0,91   |
| Formation de la phase ordonnée    | 36,39 ± 2,03   |
| Formation de la phase désordonnée | 204,56 ± 5,47  |

Les résultats en DSC et en dilatométrie sont proches et la différence dans les valeurs est due au fait que la dilatométrie décrit d'une part un effet unidirectionnel (suivant un seul axe) et d'autre part la courbe de la dérivée du segment de chauffage a été tracée à l'aide du logiciel Origin qui cause une perturbation concernant le choix de la température maximale.

L'énergie d'activation de la phase désordonnée plus élevée, indique d'une part que la diffusion est faible à cause du faible coefficient de diffusion ( $D = D_0 \exp(-Ea/kT)$ ) [34], et d'autre part, que ces méthodes ont atteint leur limite car on a mentionné au chapitre II que la quasi totalité de la réaction est à l'état solide (et beaucoup d'autres réactions), soit,  $20 < y_f < 50$  par conséquent, si on prend l'énergie d'activation  $Ea = 204,56$  (k cal / mol) on trouve que  $y_f$  à  $T_f = 390$  °C presque égale à 181.89 ou plus.

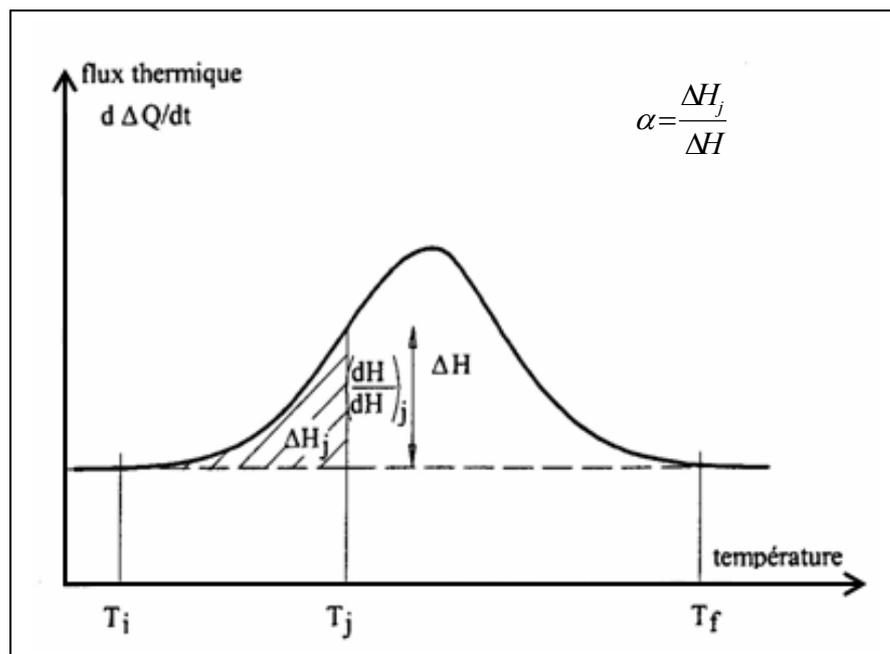
### V-3.b. Détermination de l'exposant $n$ (l'ordre de la réaction)

Dans la littérature, l'équation de JMAK utilise l'expression de la fraction transformée en fonction du temps pour déterminer  $n$ . En revanche, notre travail est basé sur l'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes ; pour cela, nous avons utilisé la méthode de Matusita qui est basée sur les grandeurs  $Y = \ln(\ln(1/(1-\alpha)))$  et  $X = \ln(\beta)$  où  $\alpha$  est la fraction transformée et  $\beta$  la vitesse. L'exposant  $n$  est obtenu à partir de la pente de la droite de Matusita.

$$Y = f(X) \sim \ln(\ln(1 - \alpha)^{-1}) = -n \ln(\beta) \quad (\text{équation de Matusita})$$

Comment calculer la fraction transformée ?

A la température  $T_j$  la fraction transformée  $\alpha$  qui caractérise le taux d'avancement de la réaction, est obtenue par le rapport de l'enthalpie partielle à cette température correspondant à l'aire du pic entre  $T_i$  et  $T_j$ , et l'enthalpie totale de réaction (Fig. 71).



**Fig. 71 :** Courbe DSC présentant l'aire  $\alpha$  à  $T_j$ .

Dans le cas de notre alliage Cu-50 % mass. Au, à  $T_j = 130$  °C pour la première réaction,  $T_j = 340$  °C pour la phase ordonnée et  $T_j = 390$  °C pour la phase désordonnée ; on a calculé la fraction transformée pour les trois réactions.

**Tableau. 8:** Calcul de la fraction transformée pour la première réaction.

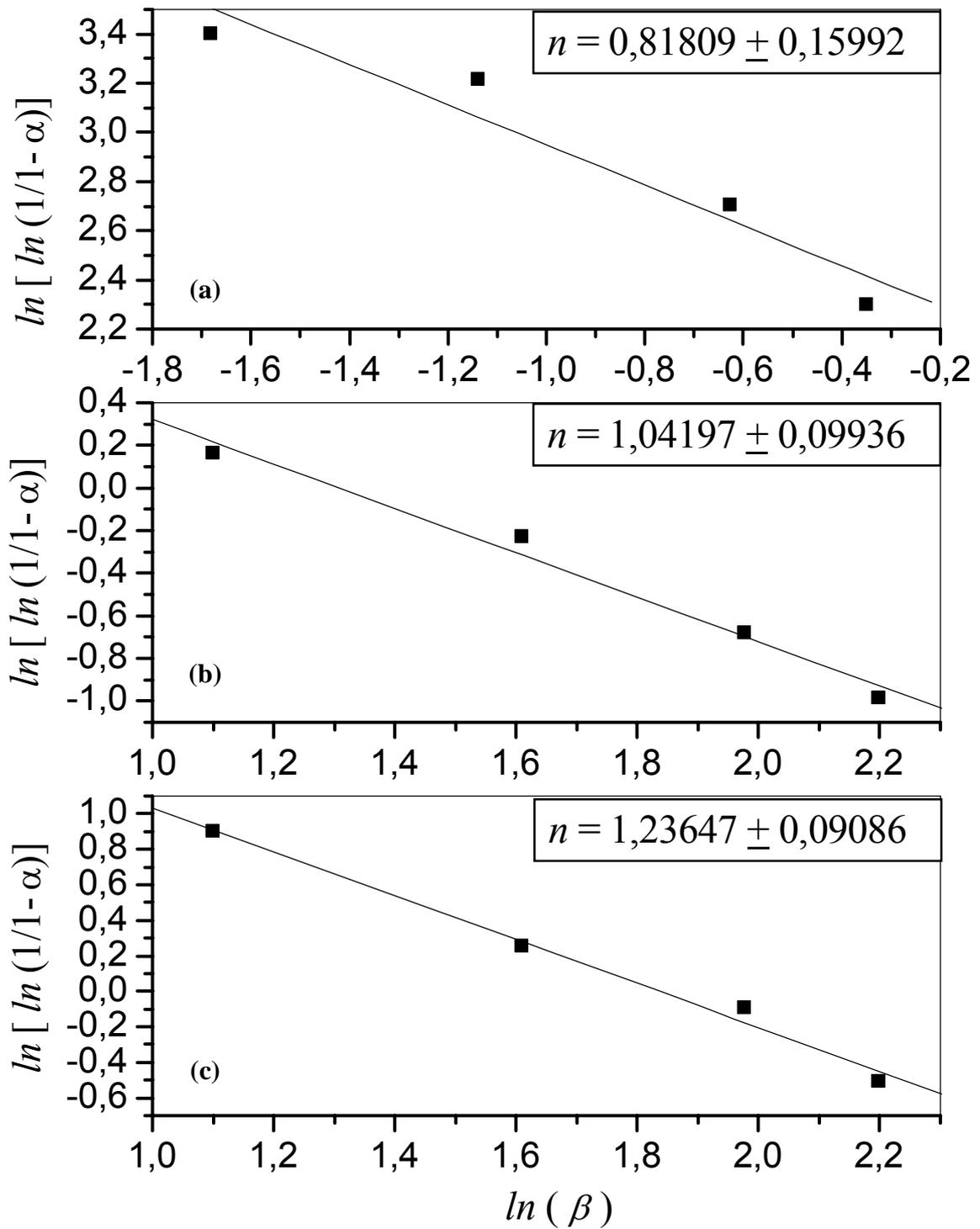
| $T_j = 130 \text{ °C}$     | $\Delta H_j$ | $\Delta H$ | $\alpha = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$ |
|----------------------------|--------------|------------|--|
| $\beta = 3 \text{ °C/min}$ | - 3,6190     | - 4,6557   | 0,7773                                 |
| $\beta = 5 \text{ °C/min}$ | - 3,2641     | - 4,5019   | 0,7250                                 |
| $\beta = 7 \text{ °C/min}$ | - 2,5549     | - 4,2575   | 0,6001                                 |
| $\beta = 9 \text{ °C/min}$ | -1,5737      | - 3,4732   | 0,4531                                 |

**Tableau. 9:** Calcul de la fraction transformée pour la phase ordonnée.

| $T_j = 340 \text{ °C}$     | $\Delta H_j$ | $\Delta H$ | $\alpha = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$ |
|----------------------------|--------------|------------|--|
| $\beta = 3 \text{ °C/min}$ | - 3,7940     | - 5,4702   | 0,6935                                 |
| $\beta = 5 \text{ °C/min}$ | -2,8393      | - 5,1707   | 0,5491                                 |
| $\beta = 7 \text{ °C/min}$ | -1,4509      | -3,6393    | 0,3986                                 |
| $\beta = 9 \text{ °C/min}$ | -1.0518      | -3.3689    | 0,3121                                 |

**Tableau. 10:** Calcul de la fraction transformée pour la phase désordonnée.

| $T_j = 390 \text{ °C}$      | $\Delta H_j$ | $\Delta H$ | $\alpha = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$ |
|-----------------------------|--------------|------------|--|
| $\beta = 10 \text{ °C/min}$ | 1,2903       | 3,7977     | 0,50566                                |
| $\beta = 15 \text{ °C/min}$ | 1,3624       | 3,2925     | 0,41378                                |
| $\beta = 25 \text{ °C/min}$ | 0,4403       | 1,6069     | 0,27840                                |
| $\beta = 30 \text{ °C/min}$ | 0,2146       | 1,2649     | 0,16965                                |



**Fig. 72:** Calcul de l'exposant  $n$  à partir de la variation de la fraction transformée ( $\alpha$ ) pour, (a) la phase désordonnée, (b) la phase ordonnée et (c) la première réaction.

:

**V-3.b.2. Résultats du calcul**

Les valeurs du coefficient  $n$  obtenues (Fig.72a-c) à 130, 340 et 390 °C sont : 1,24 (la première réaction), 1 (la phase ordonnée) et 0.82 (la phase désordonnée), telles que les deux dernières valeurs (1 et 0.82) correspondant effectivement à un mécanisme de croissance contrôlé par la diffusion à courte distance (voir l'annexe A) ; et nous les résumons dans le tableau 11.

**Tableau 11:**

| Les phases           | Géométries de germe | Types de germination      | $n$      |
|----------------------|---------------------|---------------------------|----------|
| La première réaction | /                   | /                         | 1,24     |
| La phase ordonnée    | Cylindrique [6,35]  | rapidement épuisée [6,35] | 1        |
| La phase désordonnée | //                  | //                        | 0,82 → 1 |

**5-4. Mise en évidence de la première réaction**

Cette anomalie (première réaction) qui n'est tout de même pas située dans le diagramme d'équilibre ne représente en principe aucune transformation dans cet intervalle [150-200 °C] et en plus les ouvrages qui traitent ce système ne donnent aucune information claire concernant cette anomalie. Dans ce contexte, et d'après les vitesses appliquées en DSC et en dilatométrie et aussi les paramètres cinétiques calculés, on peut dire que :

Le 1er pic exothermique en DSC et la contraction en dilatométrie indiquent qu'une réaction s'est évidemment produite au cours du chauffage ; en revanche, lors du refroidissement, on note l'absence d'un effet quelconque de cette réaction, ce qui montre qu'elle est irréversible.

Pour expliquer ceci l'apparition en DSC d'une phase ordonnée est liée à l'augmentation de l'enthalpie  $H_{AB}$  c-à-d l'augmentation des liaisons (A-B) vis-à-vis des liaisons (A-A), par conséquent la phase qui se forme avant la phase désordonnée sera plus ordonnée et plus stable.

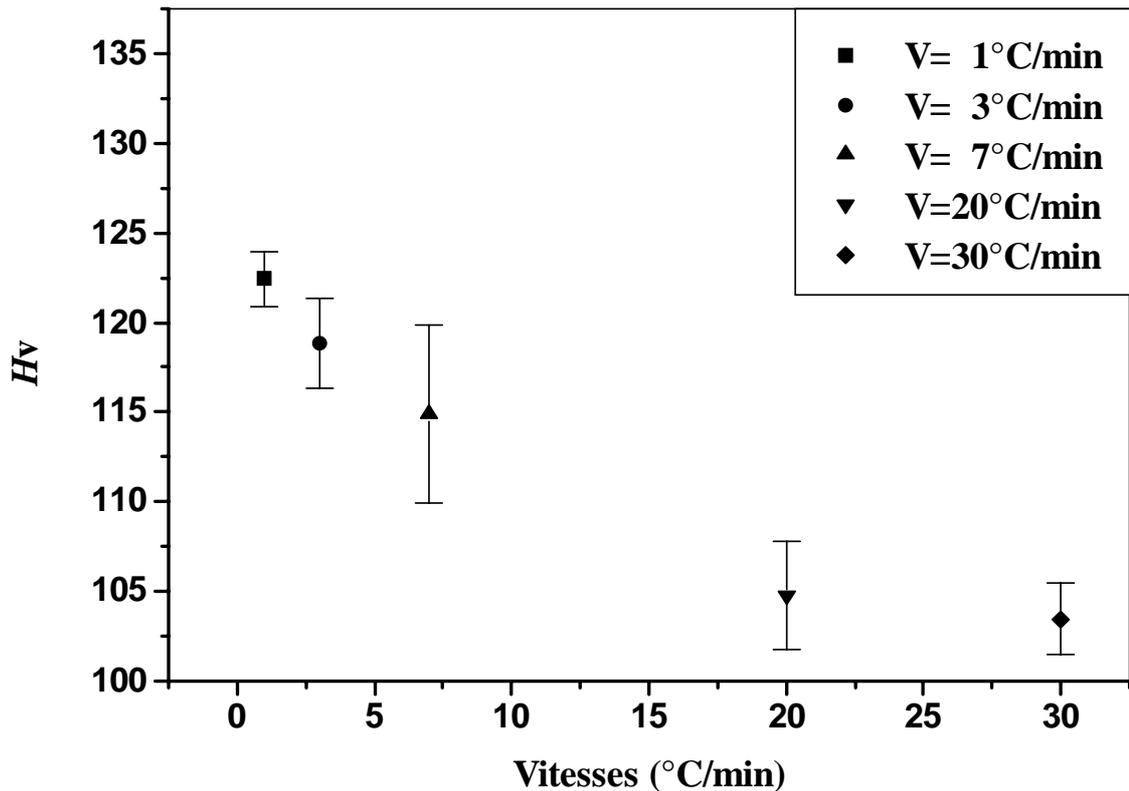
Par ailleurs, au cours du chauffage on observe le pic de la réaction mais pas celui de sa dissolution, ce qui confirme que cette première réaction ne témoigne pas de la formation d'une nouvelle phase (la structure est toujours désordonnée).

Par ailleurs, on peut dire que pour l'état de vieillissement à 300 °C la première réaction s'est évidemment produite spontanément car son énergie d'activation est très faible (environ 11.76 k cal / mol) donc, le coefficient de diffusion est très élevé.

Cette première réaction s'est produite au cours du chauffage après trempe et ressemble donc à une réaction de pré-précipitation qui se traduit par la ségrégation des atomes d'or aux joints d'antiphases (adsorption) [44], en d'autre terme on peut expliquer ceci en terme de "clusters" [45] .

### V-5. Mesures de la microdureté

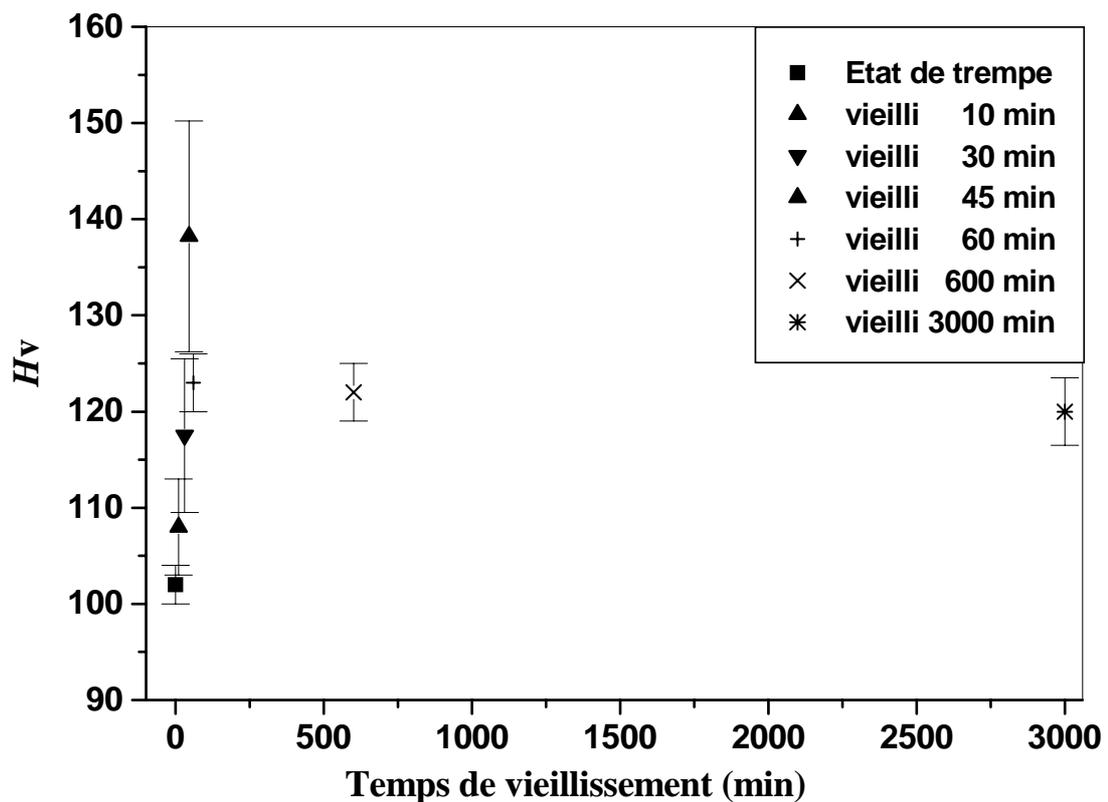
La variation de la microdureté en fonction des vitesses de chauffage jusqu'à 500 °C (suivi d'un maintien d'une heure et d'un refroidissement avec les mêmes vitesses de chauffage) de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé, est présentée dans la figure 73.



**Fig. 73 :** Evolution de la microdureté après analyse par DSC en fonction de la vitesse de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé.

On constate que les valeurs de la microdureté diminuent régulièrement avec l'augmentation de la vitesse.

En revanche, à l'état de vieillissement à 300 °C, l'apparition des structures ordonnées dans le matériau s'accompagne d'une augmentation remarquable de la microdureté (Fig. 74).



**Fig. 74** Variation de la microdureté de l'alliage Cu-50 % mass. Au avec le temps de vieillissement

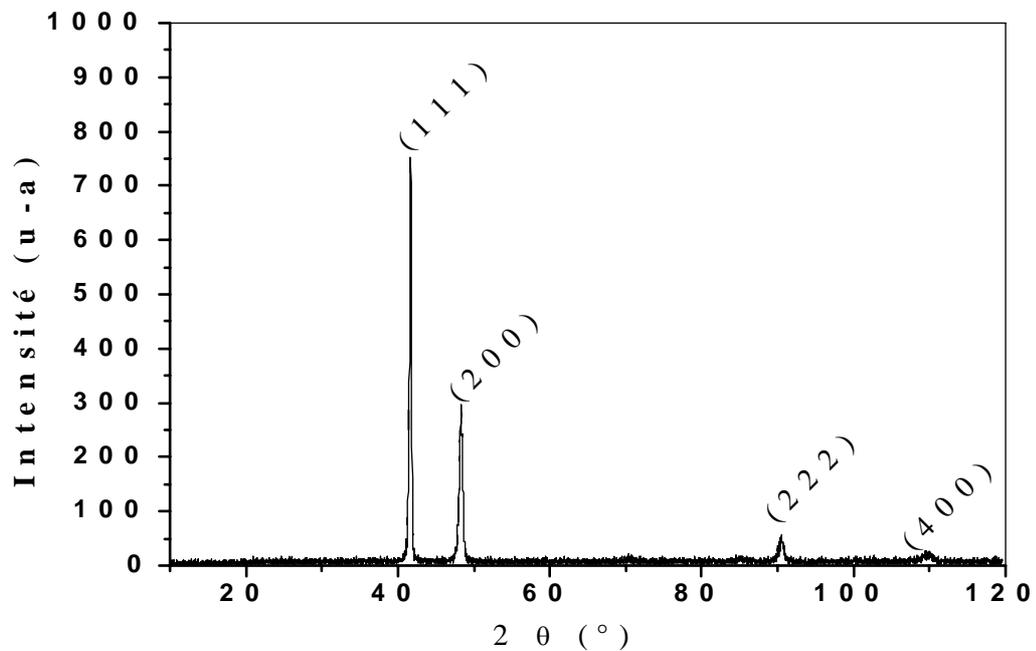
Les valeurs de la microdureté à l'état de trempe sont similaires ( $\cong 102 H_v$ ). Après 30 min de vieillissement à 300 °C, c'est à dire après la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ , on note que la microdureté augmente ( $\cong 117,5 H_v$ ). Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 45 min mène à une autre augmentation de la microdureté ( $\cong 138 H_v$ ) liée à l'ordre presque parfait de la phase ordonnée. Après des vieillissements de 1, 10 et 50 h la valeur de la microdureté diminue à 120  $H_v$  ; cette diminution est justifiée par la coalescence des domaines ordonnés, donc à un nombre réduit des parois d'antiphases (PAPh) facilitant ainsi le mouvement des dislocations.

## V-6. Résultats de la diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C trempé et vieilli pendant 10, 30, 45 et 60 minutes puis trempé, montre bien que les intensités des pics principaux sont différentes, ce qui peut s'expliquer par la différence des tailles des grains et leurs orientations.

### ↪ Etat d'homogénéisation à 500 °C

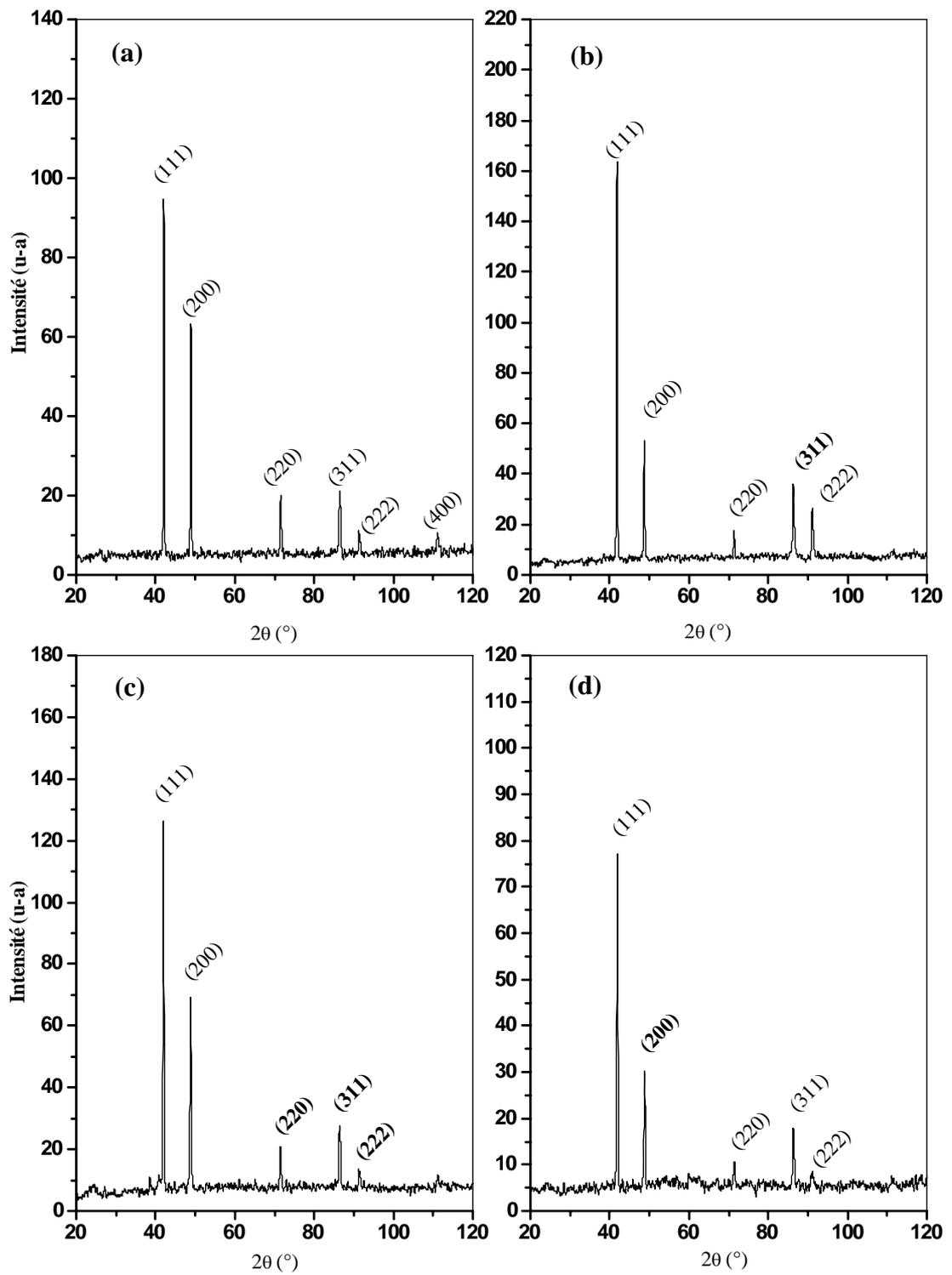
L'analyse par DRX de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé révèle la présence de la phase désordonnée de la structure CFC indiquée par les quatre pics suivants (111), (200), (222), (400), (Fig. 75).



**Fig. 75 :** Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé.

**↳ Etat de vieillissement à 300 °C**

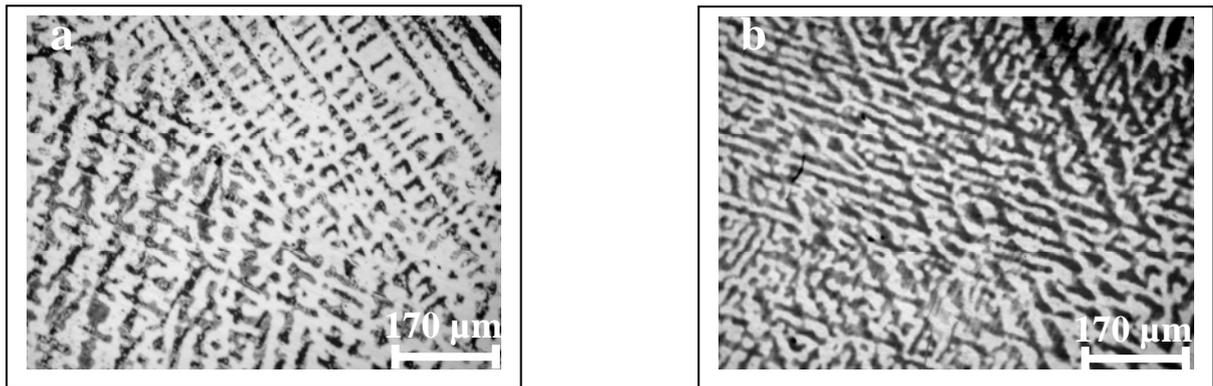
Après le vieillissement des échantillons Cu-50 % mass. Au pendant 10, 30, 45, et 60 minutes à 300 °C/min et la trempe (Fig. 76a-d), on constate l'apparition des deux pics (220) et (311) en plus des quatre pics observés précédemment à l'état de trempe. Par ailleurs, les plans correspondant des surstructures (voir l'annexe B) ne sont pas révélés car l'échantillon est sous forme massive et pour obtenir tous les plans, il faudrait le transformer en poudre.



**Fig. 76 :** Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et vieilli à 300 °C : pendant 10 min (a), 30 min (b), 45 min (b) et 60 min (d),

### V-7. Résultats métallographiques

Les résultats de l'étude microstructurale des échantillons de l'alliage Cu-50 % mass. Au après homogénéisation (pendant 3 h à 500 °C), trempe et vieillissement à 300 °C pendant 3 h, sont présentés dans la figure 77.



**Fig. 77** : Microstructures de l'échantillon Cu-50 % mass. Au à l'état homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé (a) et vieilli à 300 °C pendant 3 h (b)

Les figures ci-dessus montrent des microstructures visibles après attaque chimique et dues à des ségrégations de composition chimique. Cette attaque n'a pas révélé de différences dans l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement ; ces microstructures qui sont apparues comme des dendrites sont dues en raison des variations locales de composition chimique [46].

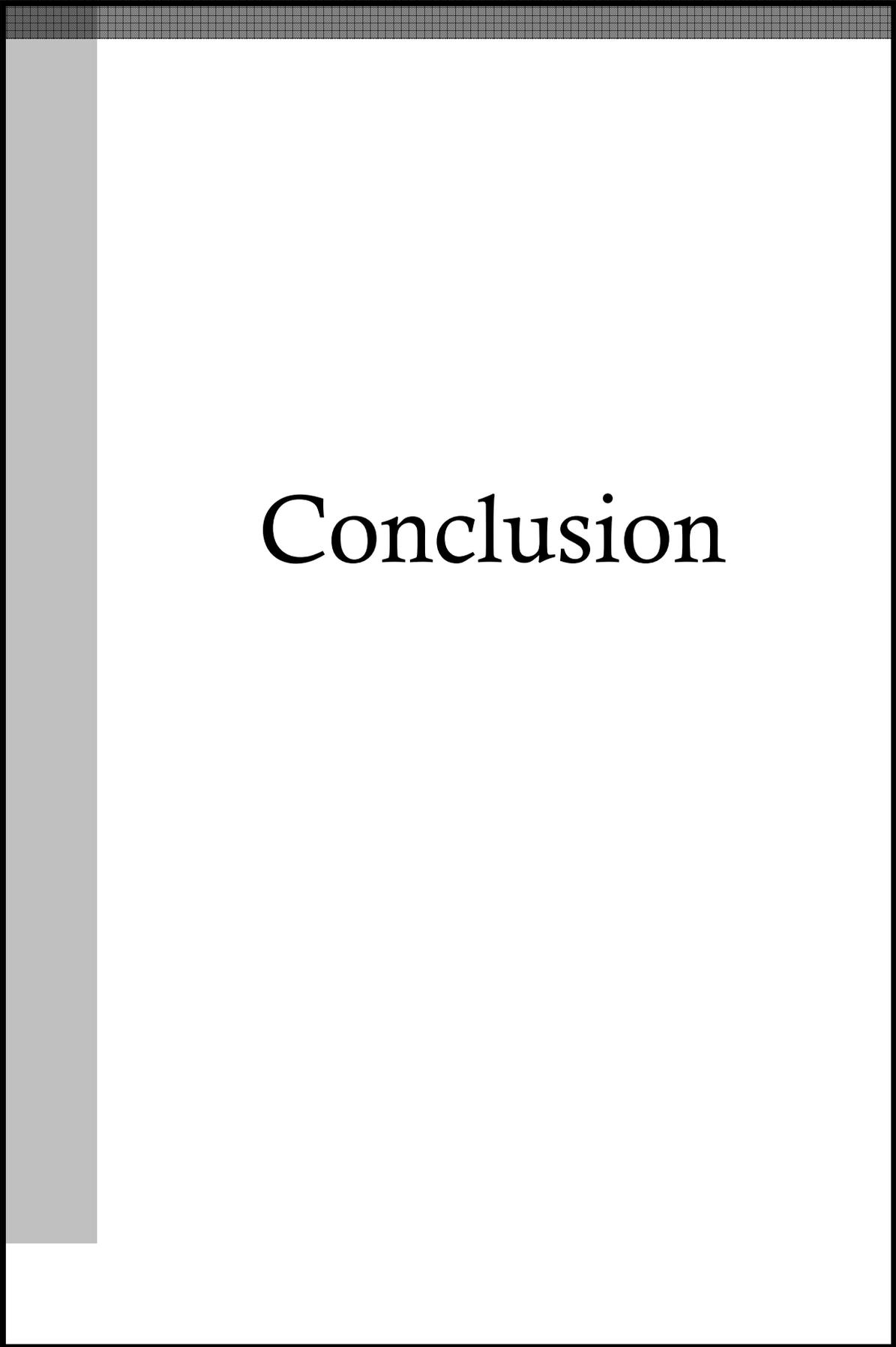
L'étude de la transformation ordre-désordre nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (MEHR), car les changements qui se produisent avec le temps de vieillissement sont au niveau des domaines d'antiphases qui sont de l'ordre du nanomètre

### V-8. Synthèse des résultats obtenus

Une synthèse des résultats obtenus par ces différentes méthodes nous a permis de souligner que :

- ↪ au cours du chauffage anisotherme, l'apparition de l'ordre influe sur le comportement calorimétrique et dilatométrique, à cause des réarrangements atomiques dans la structure ordonnée et l'effet de la vitesse conduit au décalage vers les hautes températures de la première réaction et la phase ordonnée ( $Cu_3Au$ ), et à un degré moindre de la phase désordonnée,
- ↪ la formation de l'ordre de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  de l'alliage Cu-50 % mass. Au même à une anomalie sur la courbe dilatométrique caractérisée par une contraction. Avec le prolongement du temps de vieillissement à 300 °C, le degré d'ordre augmente et il est caractérisé par une diminution graduelle de la contraction : à partir d'une heure de vieillissement à 300 °C, cette contraction devient presque négligeable, ce qui indique que le degré d'ordre des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  est presque parfait,
- ↪ sur la courbe de DSC, la formation de la phase ordonnée ( $Cu_3Au$ ) est caractérisée par un pic exothermique ; l'augmentation du degré d'ordre est caractérisée par la diminution de l'amplitude du pic exothermique jusqu'à sa disparition : la disparition du pic exothermique se fait après une heure de vieillissement à 300 °C indiquant que la transition vers la phase désordonnée a besoin de temps beaucoup plus longs,
- ↪ les paramètres cinétiques ont été calculés par le biais de la DSC par différentes méthodes:
  - les évolutions de l'énergie d'activation (valeurs allant de 11,76 à 204,56 k cal / mol) montrent que la diffusion dans l'alliage Cu-50 % mass. Au est très rapide pour la première réaction et devient très faible pour la phase désordonnée,
  - les résultats du calcul de l'exposant n montrent que la croissance est contrôlée par la diffusion à courte distance (0.82 pour la phase désordonnée et 1 pour la phase ordonnée),

- ↪ les résultats de la microdureté de l'alliage sont en bon accord avec ceux obtenus par dilatométrie et DSC, montrant que la valeur maximale de microdureté est obtenue après 45 minutes de vieillissement à 300 °C, et la chute de la microdureté est expliquée par la coalescence des domaines ordonnés durant le prolongement du temps de vieillissement, ce qui rend le mouvement des dislocations plus facile,
- ↪ les spectres de diffraction des rayons X de cet alliage ne montrent pas toutes les séries des pics de la phase désordonnée sauf après vieillissement à 300 °C pendant 10, 30, 45 et 60 minutes (formation de la phase ordonnée) qui mène à l'apparition des autres pics mais ne témoigne pas de l'existence de la phase ordonnée,
- ↪ l'observation en microscopie optique des surfaces polies et attaquées, préalablement chauffés 3 h à 500 °C, trempé et vieillis à 300 °C pendant 3 h n'a pas révélé de différence dans l'évolution de la microstructure.



# Conclusion

## Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel l'étude des transformations ordre - désordre.

Les transformations de phases sont étudiées de différents points de vue, essentiellement par caractérisation de l'évolution structurale et la détermination de leurs paramètres cinétiques.

C'est dans le but justement de bien cerner ces phénomènes que ce mémoire a été réalisé. L'étude consiste à déterminer l'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (ordre-désordre) et l'effet du vieillissement de l'alliage Cu-50 % mass. Au. Pour cela on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche scientifique ; on cite particulièrement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microdureté.

Les résultats métallographiques ne révèlent aucun changement notable entre l'état d'homogénéisation à 500 °C et l'état de vieillissement à 300 °C.

Les résultats de la diffraction des rayons X ne révèlent pas toutes les séries des pics de la structure désordonnée au cours de l'homogénéisation à 500 °C, ou les pics correspondant aux domaines d'antiphases au cours du vieillissement à 300 °C.

Les résultats des analyses en DSC et en dilatométrie révèlent une anomalie très importante (une première réaction à basse température) dont les paramètres cinétiques ont été déterminés.

Pour mieux comprendre ces phénomènes et les cinétiques de transformation dans notre alliage, nous avons utilisé l'analyse isoconversionnelle qui donne un accès à l'évolution de l'énergie d'activation et également au calcul de l'exposant  $n$  (l'ordre de réaction) par la méthode de Matusita.

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle et la dilatométrie différentielle de l'alliage Cu-50 % mass. Au ont permis de calculer l'énergie d'activation par différentes méthodes isoconversionnelles qui sont les méthodes de Starink, Kissinger-Akahira-Sunose

(KAS) et Boswell. Celles-ci donnent les mêmes évolutions d'énergie d'activation qui ont des valeurs allant de 11,76 à 204,56 kcal/mol.

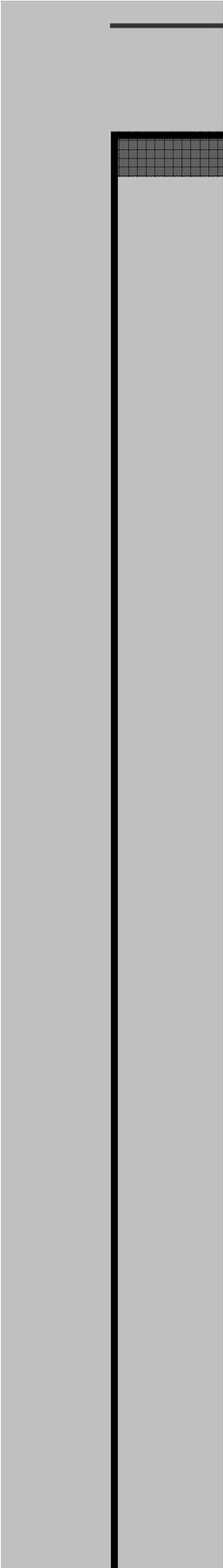
L'apparition des différentes phases dans cet alliage a été confirmée par le calcul de l'énergie d'activation suivant ces trois méthodes ; on a trouvé que l'énergie d'activation du premier état (première réaction à basse température) est plus faible  $E_a = 11,76$  kcal/mol que celle du deuxième  $E_a = 36,39$  kcal/mol (formation de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ ) et du troisième  $E_a = 204,56$  kcal/mol (formation de la phase désordonnée), ce qui confirme d'une part l'existence de trois réactions différentes et d'autre part que le phénomène de diffusion diffère d'une réaction à l'autre.

Enfin on a pu montrer que l'augmentation de la vitesse de chauffage provoque un décalage des effets et anomalies observées vers les hautes températures pour les deux réactions (la première réaction et la formation de la phase ordonnée) à cause du retard dans le déclenchement des processus de transformations des réactions ; et en ce qui concerne la phase désordonnée, le décalage n'a pas été remarquable ce qui est dû au faible coefficient de diffusion.

On a aussi remarqué que l'effet du vieillissement à 300 °C de cet alliage mène à un déclenchement spontané de la première réaction, ce qui confirme que la diffusion est très rapide à cette température de vieillissement. Par ailleurs la formation complète de la phase ordonnée conduit à l'épaulement du pic de formation de la phase désordonnée lié à la phase ordonnée  $Cu_3Au$  avec des PAPHs.

L'effet de vieillissement indique aussi que la phase est ordonnée pour certaines vitesses (et pour certains temps de maintien) mais pas pour d'autres, ce qui montre bien son influence.

La dilatométrie et l'analyse calorimétrique différentielle DSC restent de bonnes techniques pour la détection et le suivi des transformations de phases à l'état solide, mais elles doivent être complétées par d'autres méthodes pour bien identifier les phénomènes décelés.



# Annexes

## **A. Description du comportement globale des transformations de phase par la théorie d'Avrami**

Les cinétiques de transformation de phases (liquide-solide et solide-solide) qui procèdent par un mécanisme de germination obéissent généralement à une loi de transformation proposée par Avrami. Le traitement d'Avrami donne une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps [46].

L'apparition et le développement d'une nouvelle phase  $\beta$  au sein d'une phase  $\alpha$  préexistante peuvent être imaginés de la manière suivante : lorsque les germes individuels (c-à-d les microcristallites au sein d'une phase  $\alpha$ ) grossissent, on aboutit très vite à un encombrement stérique, à partir d'une certaine taille, les germes tendent à occuper les volumes contigus aux dépens de la phase  $\alpha$  et contribuent à l'avancement de la transformation [6,46], (Fig. 2).

Pour prendre en compte cet effet, Avrami introduit la fraction volumique "étendue" des germes :

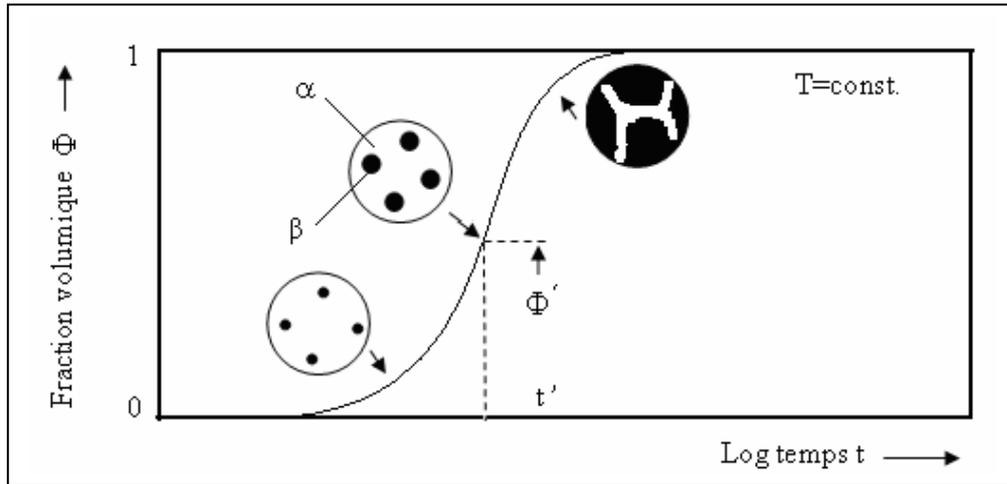
$$\phi_{\chi} = V_e^{\beta} / V_0$$

Où  $V_e^{\beta}$  est le volume occupé par les germes de la nouvelle phase  $\beta$  si ceux-ci pouvaient croître sans être gênés par la présence d'autres germes,  
 $V_0$  est le volume total des phases.

Alors que la fraction réellement transformée est seulement :

$$\phi = V^{\beta} / V_0$$

où  $V^{\beta}$  est le volume réel occupé par les germes de la nouvelle phase  $\beta$ .



**Fig. 2** variation isotherme de la fraction volumique  $f$  de la phase transformée en fonction du logarithme du temps  $t$  selon l'équation (12),  $\Phi$  correspond à la fraction de  $\beta$  transformée à  $t$  et  $(1-\Phi)$  est la fraction de la phase  $\alpha$  non transformée [46].

La comparaison de ces deux résultats montre que le volume transformé étendu  $V_e^\beta$  est relié au volume réellement transformé par la relation :

$$\left(1 - V^\beta / V_0\right) dV_e^\beta = dV^\beta \dots\dots\dots(1)$$

soit par intégration de 1 :

$$\log\left(1 - V^\beta / V_0\right) = -V_e^\beta / V_0 \dots\dots\dots(2)$$

et

$$\phi = 1 - \exp(-\phi_\chi) \dots\dots\dots(3)$$

Cette expression est la relation d'Avrami. Dans laquelle  $\Phi$  et  $\Phi_\chi$  sont des fonctions du temps  $t$  et de température  $T$ .

On a les deux situations extrêmes :

$$\Phi = \begin{cases} \Phi & , \quad si : \Phi_\chi \in ]0, \Phi_\chi^{\max} ] / (\Phi_\chi^{\max} \gg 1) \\ 1 & , \quad si : \Phi_\chi = 0 \end{cases}$$

- $\Phi_\chi \gg 1$ ,  $\Phi \approx 1$  la transition de phase est stable
- $\Phi_\chi \approx 0$ ,  $\Phi \approx 0$  la germination et la transition commencent.

La relation d'Avrami traduit le caractère exponentiel de la germination

Lorsque la croissance d'un germe supposé sphérique est contrôlée par un transfert de masse constant à l'interface, le rayon  $r(t)$  du germe croît linéairement avec un taux de croissance  $G$ .

$$\frac{dr}{dt} = G \dots\dots\dots(4)$$

si la germination, c-à-d la formation initiale du germe, a eu lieu au temps  $\tau$ , à partir d'un germe critique  $r^*$ , on a :

$$r - r^* = G(t - \tau) \dots\dots\dots(5)$$

pour  $r \gg r^*$  et  $\tau = 0$ , le volume du germe sera :

$$V_e^\beta = \frac{4\pi}{3} G^3 t^3 = K_3 t^3 \dots\dots\dots(6)$$

si l'on suppose que l'on a dans le système  $N_n$  germes et que leur nucléation s'est produite au même instant  $\tau = 0$ , la fraction volumique  $\Phi_\chi$  occupée par ces germes sera :

$$\Phi_\chi = N_n V_e^\beta / V_0 \dots\dots\dots(7)$$

si  $I(\tau)$  désigne le taux de germination et qui est égal à :  $I(t) = dN/dt$ ,  $N(t)$  est le nombre de germes dans le système à l'instant  $t$ .

$I d\tau$  germes se forment pendant  $d\tau$ : ceux-ci vont croître et leur volume  $V_e^\beta$  à l'instant  $t$  sera :

$$V_e^\beta = K_3 (t - \tau)^3 / r \gg r^*.$$

d'où :

$$\Phi_\chi = \frac{1}{V} \int_0^t V_e I d\tau = \frac{K_3}{V} \int_0^t (t - \tau) I(\tau) d\tau \dots\dots\dots(8)$$

si l'on suppose  $I = Cte$  et donc indépendant du temps, par intégration de (8) on obtient :

$$\Phi_\chi = K_3 \frac{I t^4}{4 V_0} \dots\dots\dots(9)$$

d'où :

$$\phi = 1 - \exp\left(-K_3 \frac{I t^4}{4 V_0}\right) \dots\dots\dots(10)$$

si, en revanche, le taux de germination dépend du temps  $I \propto Cte t^\alpha$  on voit sur l'équation (10) que  $\Phi$  pourrait se mettre sous la forme:

$$\phi \propto 1 - \exp(-K_3 t^n) \dots\dots\dots(11)$$

où  $K$  est une constante qui dépend de la température mais aussi de la géométrie par l'intermédiaire de  $G$ . Cette équation s'appelle aussi la relation d'Avrami.

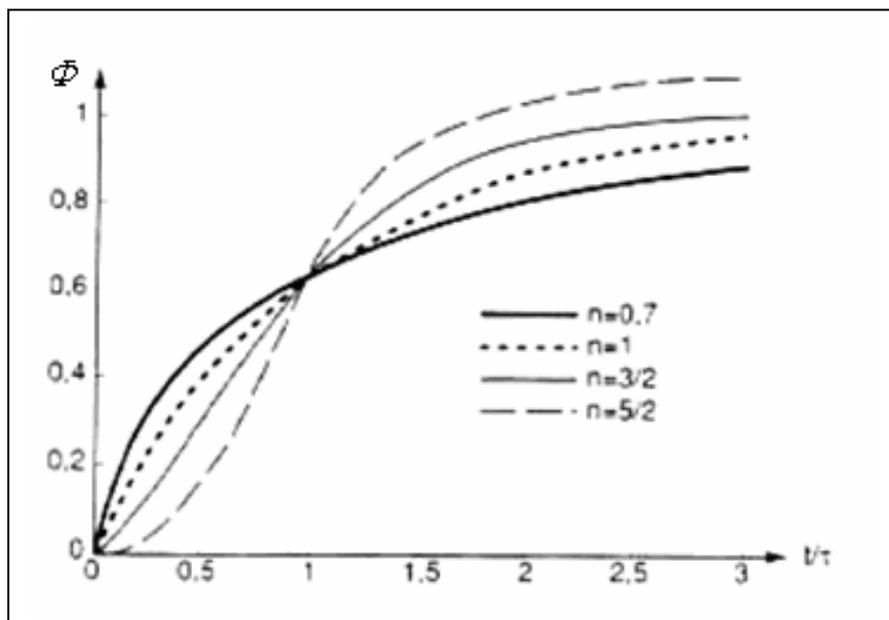
- si  $I$  est une fonction décroissante du temps ( $\alpha < 0$ ), on aura alors  $n < 4$ .
- si  $I$  est une fonction croissante du temps ( $\alpha > 0$ ), on aura alors  $n > 4$ .

L'exposant  $n$  s'appelle exposant d'Avrami, il est caractéristique du mode de croissance d'une phase.

L'équation (11) est aussi connue sous le nom abrégé **JMAK** (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) et se met sous la forme suivante :

$$\phi = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \dots\dots\dots (12)$$

Sous cette forme,  $\phi$  varie entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Fig. 2)



**Fig. 3** : cinétique de JMA : fraction volumique  $\phi$  en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant  $n$  [47]

On distingue sur ce type de courbe 3 stades [47] :

- le premier est appelé temps d'incubation. Son extension dépend bien évidemment de la sensibilité de la méthode d'observation ou de la mesure. Sa durée diminue généralement quand la température augmente,
- le deuxième correspond à un régime en  $t^n$  caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation,
- le troisième est lié à un ralentissement dû à l'interférence des champs de diffusion autour des particules ainsi qu'à leur coalescence.

Le développement de l'équation de (JMAK) conduit à :

$$\Phi = 1 - \exp(-kt)^n$$

$$1 - \Phi = \exp(-kt)^n, \text{ soit : } \ln(1 - \Phi) = (-kt)^n$$

$$\ln(1/1 - \Phi) = (kt)^n$$

$$\ln(\ln(1/1 - \Phi)) = n \ln(kt)$$

$$\ln(\ln(1/1 - \Phi)) = n \ln(k) + n \ln(t)$$

Les grandeurs [ $\Phi = \ln(\ln(1/1 - \Phi))$ ] et [ $x = \ln t$ ] sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients  $n$  et  $k$ . L'équation de JMAK est vérifiée si  $\Phi = g(X)$  présente une forme linéaire de pente  $n$ .

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs de l'exposant  $n$  de la loi d'Avrami correspondant à divers types de transformations [6].

|   | <b>Géométries</b> | <b>Type de germination</b> | <b>n</b> |
|---|-------------------|----------------------------|----------|
| <b>Croissance contrôlée<br/>par l'interface</b> | Plan              | Rapidement épuisée         | 1        |
|   | Cylindre          | Rapidement épuisée         | 2        |
|   | Sphère            | Rapidement épuisée         | 3        |
|   | Sphère            | Taux constant              | 4        |
| <b>Croissance contrôlée<br/>Par diffusion</b>   | Plan              | Rapidement épuisée         | 1/2      |
|   | Cylindre          | Rapidement épuisée         | 1        |
|   | Sphère            | Rapidement épuisée         | 3/2      |
|   | Sphère            | Taux constant              | 5/2      |

## B. Facteur de structure

Le facteur de structure de l'alliage  $Cu_3Au$  dans la phase ordonnée (ayant un atome d'or en  $(0, 0, 0)$  et 3 atomes de cuivre respectivement en  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$ ) est de la forme :

$$F_{hkl} = f_{Au} + f_{Cu} [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

et il ne s'annule pour aucune des réflexions du système cubique. Dans la phase désordonnée l'édifice peut être assimilé à un cristal cubique à faces centrées ayant pour motif (moyen) un atome résultat de l'association de 3/4 de  $Cu$  et de 1/4 de  $Au$ . Le facteur de structure est alors :

$$F_{hkl} = f_{(3Cu + Au)/4} [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

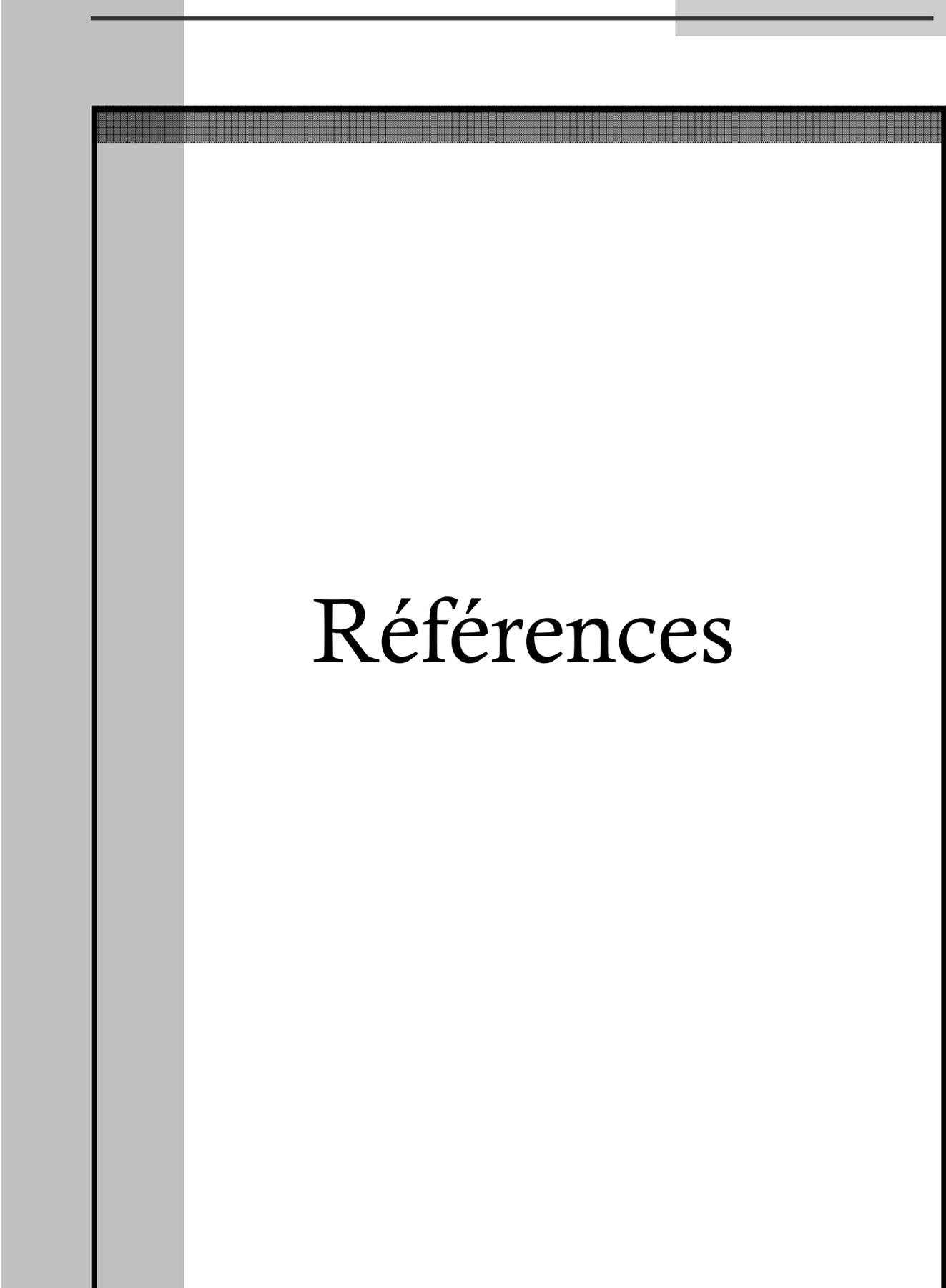
Les réflexions pour lesquelles les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  n'ont pas la même parité seront donc interdites et leur absence dans le diagramme expérimental sera donc caractéristique d'une phase désordonnée.

Les intensités attendues dans les 2 situations extrêmes se déduisent aisément du tableau donnant le facteur de structure des différentes réflexions [13].

| L'alliage | Réflexions     | $F_o(hkl)$ - alliage ordonné | $F_D(hkl)$ - alliage désordonné |
|-----------|----------------|------------------------------|---------------------------------|
| $Cu_3Au$  | (100)          | $f_{Au} - f_{Cu}$            | 0                               |
|           | (110)          | $f_{Au} - 3f_{Cu}$           | 0                               |
|           | (111)          | $f_{Au} - 3f_{Cu}$           | $f_{(3Cu+Au)/4}$                |
|           | (200)          | $f_{Au} - f_{Cu}$            | $f_{(3Cu+Au)/4}$                |
|           | (210)          | $f_{Au} - f_{Cu}$            | 0                               |
|           | (211)          | $f_{Au} - f_{Cu}$            | 0                               |
|           | (220)          | $f_{Au} - 3f_{Cu}$           | $f_{(3Cu+Au)/4}$                |
|           | (221)<br>(300) | Confondues                   | $f_{Au} - f_{Cu}$               |

C. Fiches ASTM de la phase ordonnée Cu<sub>3</sub>Au

| 35-1357  |   | Wavelength= 1.54060 |     |   |   |   |
|--|---|---------------------|-----|---|---|---|
| AuCu <sub>3</sub>  |   | 2 $\theta$          | Int | h | k | l |
| Copper Gold  |   | 23.701              | 17  | 1 | 0 | 0 |
|  |   | 33.780              | 11  | 1 | 1 | 0 |
|  |   | 41.681              | 100 | 1 | 1 | 1 |
| Auricupride, syn   |   | 48.522              | 41  | 2 | 0 | 0 |
| Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: Ni Beta d-sp: Diff. |   | 54.699              | 6   | 2 | 1 | 0 |
| Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:                                     |   | 60.428              | 4   | 2 | 1 | 1 |
| Ref: Cannon, J., Humphreys, Brigham Young Univ., Provo, UT.          |   | 71.049              | 21  | 2 | 2 | 0 |
| USA, ICDD Grant-in-Aid, (1983)                                       |   | 76.099              | 3   | 3 | 0 | 0 |
|  |   | 81.032              | 2   | 3 | 1 | 0 |
|  |   | 85.894              | 22  | 3 | 1 | 1 |
|  |   | 90.740              | 7   | 2 | 2 | 2 |
| Sys.: Cubic S.G.: Pm3m (221)   |   | 95.614              | 1   | 3 | 2 | 0 |
| a: 3.7493(1)   | b:  | 100.486             | 3   | 3 | 2 | 1 |
|  | c:  | 110.519             | 3   | 4 | 0 | 0 |
| $\alpha$ :   | $\beta$ :                                 | 115.803             | 2   | 4 | 1 | 0 |
|  | $\gamma$ :                                | 121.331             | 2   | 3 | 3 | 0 |
| Ref: Ibid.   | Z: 1 mp:                                  | 127.143             | 13  | 3 | 3 | 1 |
|  |   | 133.495             | 12  | 4 | 2 | 0 |
| Dx: 12.212   | Dm:                                       | 140.595             | 3   | 4 | 2 | 1 |
|  | SS/FOM: F <sub>19</sub> = 107(.0094 , 19) |                     |     |   |   |   |



# Références

---

# Références

---

- [1] **L. Amiour, M. Boucheur, D. Hamana**, Algerian journal of advanced Materials, 3, 417(2006).
- [2] **D. Hamana, and L. Amiour**, Physica status solidi, Tobe published (2007).
- [3] **I. Lakhtine**, Métallographie et traitements thermiques Des matériaux, Edition Mir, troisième édition, p.86-90 (1978).
- [4] **N. Bouaouadja**, Matériaux tome : 1, Matériaux métalliques. O.P.U, 89(1983).
- [5] **LEON GUILLET**, Précis de métallographie, Edition MASSON & Cie, PARIS 6 édition, p.45-49 (1958).
- [6] **Pierre Papon, Jaques Leblond, Paul H.E. Meijer**, Physique des transition de phases, Dunod, paris, p.212-373(1999).
- [7] **J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot**, Métallurgie Générale, 2<sup>ème</sup> édition, p.49-65(1984).
- [8] **Y. Adda, J.M.Dupony et J Philibert, Y. Quere**, Elément de Métallurgie Physique tome III: Alliage et défauts, INSTN CEN, p.611-673(1977).
- [9] **Yves QURERE**, Physique des matériaux, Edition MARKETING, p.329-338(1988).
- [10] **J. P. Itié**, Physique des Milieux Condensés SEP-8<sup>èmes</sup> Journées de la matière Condensée-Marseille, p.15 (2002).
- [11] **A. K. Jean et M. C. Cherturvidi**, Phase Transformation in Materials, Prenticehall, Englewood, 07632 (1991).
- [12] **Y. Adda, J. M. Dupony et J Philibert, Y. Quere**, Element de Métallurgie Physique tome 5:déformation plastique, INSTN CEN, 5(1991).
- [13] **J.CAZAUX**, Initiation à la physique du solide, MASSON, paris, 56 (1996).
- [14] **Azizi Assia**, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université Mentouri de Constantine (2003).
- [15] **P. Haasen**, Physical Metallurgy, Combridge University Press, 154 (1978).
- [16] **John Agren**, Scripta mater.46, p. 893-898 (2002).

- [17] **A. K. Jeam, M. C. Chantnrvedi**, Transformation in materials: Diffusional transformation in solids: Short-Range diffusion Chap 7, 266(1992).
- [18] **After H. Lipson**, « Progress in Metal Physics», 2, 1 (1950).
- [19] **J. E. Franckowiak**, Hyperfine Interaction 54, 793 (1990).
- [20] **J.Philippou, J. Zarzycki, J.F.Lalanne**, Science des matériaux, vol.3, N°2, pp. 104(1978).
- [21] **E. Woldt**, J. Phys. Chem. Solids, 35, 521(1992).
- [22] **M. J. Starink, A. J. Hobson I. Sinclair and P. J. Gregson**: Mater.Sci. Eng. A, 289, 130-142 (2000).
- [23] **Kazumasa Matusita and Sumio Sakka**, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.38 et 39, p. 741-746 (1980).
- [24] **D. François**, Thèse doctorat, L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS (2003).
- [25] **M. J. Starink**, Thermochemica Acta 288, p. 97-104 (1996).
- [26] **M. J. Starink**, Thermochemica Acta 404, p. 163-176 (2003).
- [27] **H.L. Friedman, J. Polym. Sci**, Vol 6, p. 183 (1964).
- [28] **H. E. Kissinger, Anal. Chem**, Vol. 29, p. 1702 (1957).
- [29] **T. Akahira and T. Sunose**, Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, p. 246, (1969).
- [30] **T. Ozawa, J. Therm. Anal.**, Vol 2, p. 301 (1970).
- [31] **H. Flynn and L.A. Wall J. Polym. Sci**, Vol. 4, p. 323 (1966).
- [32] **P.G. Boswell, J. Thermal Anal.**, Vol 18, p 353 (1980).
- [33] [http://dmxwww.epfl.ch/lmm/courses/joining/4\\_brasage.ppt](http://dmxwww.epfl.ch/lmm/courses/joining/4_brasage.ppt).
- [34] **Charles S. Barrett, M. A. Ph. D, T. B. Massalski**, Ph. D. D.Sc. (London), C raw-Hill Book company, structure of metals, 300 (1966).
- [35] **Y. Adda, J. M. Dupony et J. Philibert, Y. Quere**, Elément de Métallurgie Physique tome IV: diffusion –transformation INSTN CEN, (1978).
- [36] **P. G. Shewmon**, Mc Graw series in materials science and engineering. Transformations in metals, 261(1969).
- [37] **Jindrich Sachl, Vladimir Sima, Wolfgang Pfeiler**, Journal of Alloys and Compounds 378, p.274-278 (2004).
- [38] **B.Sprusil, B.Chalupa**, Materials Science and Engineering A 324, p. 58-61 (2002).
- [39] **L. Battezzati, M. Belotti and V. Brunella**, Scripta mater. 44, p.2759-2764 (2001).

- [40] **Yasuhiro Tanaka, Koh-ichi Udoh, Kunichiro Hisatsune and Katsuhiro Yasuda**, Early Stage of ordering in Stoichiometric AuCu Alloys, *Materials Transitions JIM*, 39, 1, 87. 87 (1998).
- [41] **Hayoune Abdelali**, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université Mentouri de Constantine (2002).
- [42] **Rao, C N. R. and Rao, K. J.**, *Phase Transitions in Solid: an approach to the study of the chemistry and physics of solid*, Mc Graw-Hill, New York (1978).
- [43] **R.E. Smallman**, *Modern Physical Metallurgy*, 3<sup>rd</sup> Edition, 165 (1970).
- [44] **G. Tonaglu, R. Braun, J. Cahn, G. McFadden, A. Wheeler**, <http://math.nist.gov/~GMcFadden/talks/grc/phase.ppt>.
- [45] **T.Van Hoof, Marc Hou**. *Applied Surface Science* 226, p.94-98 (2004).
- [46] **W. Kurrz, J.Mercier, G. Zambelli**, *Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux, revue et augmentée*, Presses polytechnique et universitaires romandes, SUISSE 2(1995).
- [47] **P. Frédéric**, Thèse doctorat, G.R.C.M-I.N.S.A de Rennes (2000).

# RESUME

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (ordre-désordre) dans l'alliage  $Cu-50\%$  mass.  $Au$ . Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales simples mais assez rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche; on cite particulièrement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microdureté.

Nous avons calculé les paramètres cinétiques des transformations de phases: l'énergie d'activation, la fraction transformée et l'ordre de réaction (l'exposant  $n$ ) pour l'alliage étudié par différentes méthodes de calcul (Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Boswell et Matusita).

Nous avons observé sur la base des résultats obtenus en DSC et en dilatométrie un déplacement des effets vers les hautes températures et on a pu déterminer quatre réactions menant à: la phase ordonnée, la phase désordonnée et la phase ordonnée avec des domaines d'antiphases (après formation complètes de la phase ordonnée), et une première réaction au cours de chauffage de cet alliage homogénéisé et trempé.

**Mots clés :** dilatométrie, analyse calorimétrique différentielle, transformation ordre-désordre, énergie d'activation, ordre de réaction (l'exposant  $n$ ).

***Study of non isothermal ageing on order-disorder transformation in system Cu- Au.***

***Abstract***

The objective of this work is the study of effect of the heating rate on the non isothermal order-disorder transition in Cu-50 wt. %. Au alloy. For that, one used several experimental methods, simple but rigorous and adapted to this kind of scientific research. We mainly used the differential scanning calorimetry (DSC), dilatometry, X-rays diffraction, optical microscopy and microhardness measurements.

Dilatometry and differential scanning calorimetry (DSC) remain the two best techniques for the detection of the phase transformations in a solid state.

We have calculated the kinetic parameters of these transitions: the activation energy, the transformed fraction and the order of reaction (exhibitor  $n$ ) for studied alloys by various methods (Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Boswell, and Mtusita).

We have observed displacement of effects towards high temperatures and determined four reactions which give the ordered phase, the disordered phase and the ordered phase with antiphases domains (after the complete formation of the ordered phase), and a first effect during heating of this homogenised and quenched alloy.

**Key word:** dilatometry, differential scanning calorimetry, transition order-disorder, activation energy, order of reaction (exponent  $n$ )

# دراسة تأثير سرعة التسخين على التحول ترتيب - لا ترتيب لسبائك النظام

## Cu - Au

### ملخص

المهدف الأساسي من العمل المنجز في إطار هذه المذكرة هو دراسة تأثير سرعة التسخين المتغيرة درجة الحرارة على التحولات الطورية المرتبة و غير المرتبة لسبيكة Cu - 50 mass. Au من أجل هذا تم استعمال عدة طرق تجريبية بسيطة لكن كافية و دقيقة توافق هذا النوع من الأبحاث العلمية، نذكر منها بصفة خاصة التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الطولي، حيود الأشعة السينية، مشاهدات مجهرية و قياس الصلادة.

يبقى التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الطولي هما الطريقتين الأمثل للكشف عن التحولات التطورية في الحالة الصلبة.

قمنا بحساب و سائط التحولات الطورية لسبيكة المدروسة : طاقة نشاط الانتشار، الكمية (النسبة) المتحولة، درجة التحول للسبائك المدروسة بطرق مختلفة : *Sunose-Akahira-Kissinger*, *Starink*, *Matusita* و *Boswell*.

لاحظنا انزياح الظواهر نحو درجات الحرارة المرتفعة و تمكنا من رصد أربعة تفاعلات : الطور المرتب، الطور العشوائي، الطور شبه المرتب (تواجده بعد التشكل الكلي للطور المرتب) و التفاعل الأول الناتج خلال عملية التسخين (بعد السقاية لهذه العينة المعالجة حرارياً في درجة الحرارة 500 °م).

الخلاصة المتاحة : التمدد الحراري الطولي، التحليل الحراري التفاضلي، التحول ترتيب-عشوائي، طاقة النشاط، درجة التحول (الأس النوني).