

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° D'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Option : Métallurgie

Intitulé

*Influence de la vitesse de chauffage
sur les transformations anisothermes dans les alliages
Cu-15% mass. In, Cu-7% mass. Ag et Ag-8% mass. Cu*

Par

Ayadi Aïcha

Soutenu le: / / 2006

Devant le jury:

Président:	S. CHEKROUD	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur:	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs:	Z. BOUMERZOUG	Prof.	Université M ^{ed} Khider de Biskra
	M. H. KHIREDDINE	M. C.	Université Mentouri-Constantine
	L. HADJADJ	M. C.	Université Mentouri-Constantine

Remerciements

Tout d'abord remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Transformations de Phases de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine, sous la direction de Monsieur le Professeur **D. HAMANA**, Directeur du Laboratoire et Doyen de la Faculté des Sciences.*

Je lui adresse mes remerciements les plus vifs de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir initié à la recherche et pour sa disponibilité à mon égard et la réalisation de ce travail, malgré ses énormes charges ; comme je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

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

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **Z. BOUMERZOUG** Professeur au Département de Métallurgie de l'Université M^{ed} Khider de Biskra, à Messieurs **M. H. KHIREDDINE** et **L. HADJADJ**, Maîtres de Conférences au Département de Physique de l'Université Mentouri Constantine.*

*Je tiens 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 **M. BOUCHEAR**, Professeur et **L. HADJADJ***

Maître de Conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **A. SAOUCHI**, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pendant la réalisation de ce travail du côté informatique.*

*Mes sincères remerciements également à **H. Bensouyad, A. Hayoune, L. Nouicer, A. Azizi, L. Boumaza, L. Amiour, L. khadraoui, R. Amira** et à tout(es) mes ami(es) : **B. Bouchra, B. Khadidja, B. Ferial, B. Hanene , B. Lilia, H. Radia, B. Manel, O. Assia , M.Fatima, B. Nedjma, B. Lidia ,B. Yacine, L. Nour el houda et W. Nora,***

*Je remercie tous les amis et tous les enseignants
du Département de Physique
de la Faculté des Sciences
de l'Université Mentouri Constantine,
et tous ceux qui,
de près ou de loin,
ont permis la réalisation de ce travail.*

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 : Généralités sur le phénomène de précipitation

<i>Introduction</i>	3
I- Définition de la précipitation	3
II- Les types de précipitation	4
A. <i>Probabilité d'appariation de la précipitation continue et discontinue</i>	6
II -1- <i>la précipitation continue</i>	7
II -2- <i>La précipitation discontinue</i>	7
II -2- 1- <i>Condition d'apparition de la précipitation discontinue</i>	8
II -2- 2- <i>Différents types de réactions discontinues</i>	9
II -2- 3- <i>Les différents types de précipitations discontinues</i>	10
III- Germination, Croissance, Coalescence	13
III-1- <i>Germination</i>	13
III- 1-1- <i>Facteur influençant la germination</i>	15
III-2- <i>Croissance</i>	15
III- 2-1- <i>Modèles de croissance</i>	18
III-3- <i>Coalescence</i>	20
IV- Mécanisme de durcissement dans les alliages	21
<i>Références du chapitre 1</i>	23

Chapitre 2 : Cinétique des transformations de phases

I- Aspect cinétique des transformations de phases	25
I-1- <i>Loi cinétique de la précipitation</i>	25
I-2- <i>L'équation d'Arrhénius</i>	26
I-3- <i>Les équations de type JMAK</i>	27
I-4- <i>les méthodes cinétiques (étude de l'Analyse isoconversionnelle)</i>	30

A- Méthode de Friedman.....	31
B- Méthodes intégrales.....	31
B-1 Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall.....	33
B-2 Méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS).....	33
B-3 Méthode de Boswell.....	34
II- Les paramètres cinétiques.....	35
II- 1- L'énergie d'activation.....	35
II- 2- Détermination de l'exposant n de réaction.....	36
A- Méthode de Matusita.....	37
Références du chapitre 2.....	38

Chapitre 3 : Précipitation dans les alliages des systèmes

Cu-In, Cu-Ag et Ag-Cu

I- Cas des alliages du système Cu –In.....	40
I-1-Description du diagramme de phases.....	40
I-2 -Travaux réalisés sur le système Cu-In.....	41
II- Cas des alliages du système Cu-Ag.....	45
III - Cas des alliages du système Ag-Cu.....	47
Références du chapitre 3.....	49

Chapitre 4 : Matériaux et méthodes de Caractérisations

I- Analyse métallographique	51
1- L'analyse micrographique	51
2- Essais de Microduretés	53
II- Méthodes d'analyse des transformations de phases.....	54
II- 1- l'analyse dilatométrique.....	55
II- 2- l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	56
II- 3- Diffraction des rayons X.....	58
Références du chapitre 4.....	60

Chapitre5 : Résultats expérimentaux et interprétations

I- Cas de l'alliage Cu-15% mass. In	61
a- Analyse calorimétrique différentielle(DSC).....	61
b- Analyse dilatométrique.....	61
c- Analyse micrographique.....	63
d- Mesures de microdurté	65
e- Diffraction des rayons X	67
II- Cas de l'alliage Cu -7% mass. Ag	70
a -Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	70
b -Analyse dilatométrique.....	70
c- Le calcul des paramètres cinétique.....	74
1 - Energie d'activation.....	74
2 - Exposant n (l'ordre de la réaction n)	75
III- Cas de l' alliage Ag -8% mass.Cu	77
a -Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	77
b -Analyse dilatométrique.....	89
c- Le calcul des paramètres cinétiques.....	82
- Energie d'activation	82
Références du chapitre 5	84
 Conclusion Générale	85
 Annexe	87

Introduction Générale

L'étude des transformations de phases au cours de la décomposition des solutions solides sursaturées a longtemps attiré l'attention des physiciens et des spécialistes dans le domaine des sciences de matériaux. Cela a permis de déterminer les mécanismes des transformations, d'édifier les théories et d'établir des modes pratiques de traitement thermique des alliages. L'une des transformations de phases à l'état solide qui intéresse plus particulièrement les chercheurs de nos jours est la réaction de précipitation discontinue qui a été observée dans plus de 80 alliages binaires ; elle est liée à un mouvement des joints de grains et à la diffusion intergranulaire. C'est la décomposition d'une solution solide sursaturée en deux d'autres phases distinctes apparaissant souvent sous forme de lamelles contenues dans des cellules situées aux joints de grains de forte désorientation.

Dans la plupart des cas, la précipitation discontinue a lieu simultanément avec la précipitation continue. Des études des processus de précipitation sont associées à celle des processus de germination et de croissance qui dominent dans les alliages sursaturés. En réalité, les trois étapes de germination, croissance et coalescence peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Une approche simplifiée qui permet de traiter simultanément les trois étapes en approximant l'évolution de la fraction volumique par une loi de puissance du type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.

La cinétique de transformation est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. En général, des énergies d'activation séparées doivent être identifiées à chaque étape de germination et de croissance dans une transformation, bien qu'elles soient habituellement combinées en une énergie d'activation représentative du processus global de précipitation. Des méthodes, celle d'Ozawa Flynn et Wall, Kissinger, Akahira et Sunose (KAS) et de Boswell utilisent l'analyse isoconversionnelle qui est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et qui livre de précieuses informations sur les énergies d'activation.

Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu nous intéresser à l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes des alliages Cu-15%

mass. In, Ag -8% mass. Cu et Ag -7% mass. Cu. Pour cela on a jugé utile d'élaborer nous même les matériaux à étudier au niveau de notre laboratoire transformation de phases.

Nous avons utilisé différentes méthodes expérimentales assez rigoureuses et complémentaires : l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie, la microscopie optique et les mesures de microdureté.

En plus d'une introduction où on présente et on justifier le choix de ce thème de recherche, et d'une conclusion où on résume l'essentiel des résultats obtenus et d'une liste des références bibliographiques consultées, le mémoire se compose de cinq chapitres :

- ▶ le premier chapitre rassemble les généralités sur les processus de précipitation continue et discontinue (définition et condition d'apparition de la précipitation continue et discontinue, différents types de réactions de précipitation discontinue) et sur les processus de germination, de croissance et de coalescence, ainsi que sur les mécanismes de durcissement dans les alliages,
- ▶ le second chapitre donne un aperçu sur les cinétiques des transformations de phases et les méthodes de calcul des paramètres cinétiques,
- ▶ le troisième chapitre expose les résultats des travaux consacrés à la précipitation dans les systèmes Cu-In, Cu-Ag et Ag-Cu,
- ▶ le quatrième chapitre détaille les conditions d'élaboration et de traitement thermique des échantillons ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées,
- ▶ les résultats expérimentaux obtenus, leur discussion et leur interprétation sont donnés dans le chapitre cinq.

Chapitre 1 :
Généralités sur le phénomène
de précipitation

Introduction

Les précipités (ou particules) de taille nanométrique dispersés dans les matériaux (alliage métallique, céramique,...) modifient considérablement leurs propriétés mécaniques, que ce soit par leur interaction avec les dislocations dans les métaux, ou par leur rôle dans la propagation d'une fissure dans les céramiques fragiles. En général, la précipitation induit un durcissement du matériau, et par là même une fragilisation. Il peut s'agir d'un durcissement optimisé en vue d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau, aussi bien que d'une dégradation de ces propriétés par fragilisation excessive. Dans cette optique, l'étude des matériaux destinés aux industries électronucléaire et aérospatiale est particulièrement importante.

I- Définition de la précipitation :

La précipitation est un processus qui correspond à une transformation à l'état solide caractérisé par une germination et une croissance d'une ou de plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée ; la matrice mère en deux nouvelles phases : la matrice appauvrie et la phase précipitée. Un alliage, qui serait monophasé à une certaine température ; peut devenir biphasé à des températures plus basses. L'alliage homogène sursaturé est relativement mou, sa dureté et sa limite élastique sont faibles. La précipitation d'une seconde phase provoque un durcissement structural qui augmente la dureté et la limite élastique [1]. La présence de cette deuxième phase provoque une hétérogénéité dans le métal et une différence de potentiel chimique [2].

Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut effectuer les trois étapes suivantes :

- ü un traitement d'homogénéisation qui permet de dissoudre les précipités présents, d'éliminer toute ségrégation dans l'alliage et d'arriver à un système monophasé homogène. La température d'homogénéisation est

choisie au-dessus de celle de la limite de solubilité, dans le domaine monophasé,

- ü une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors équilibre, dite solution solide sursaturée, puisqu'elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre à cette température ; en plus une autre sursaturation en lacune peut être provoquée,
- ü un traitement de vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui provoque l'apparition d'une ou de plusieurs phases,

II. Les types de précipitation

Il existe deux types de la précipitation (Fig. 01) ; la précipitation continue et la précipitation discontinue.

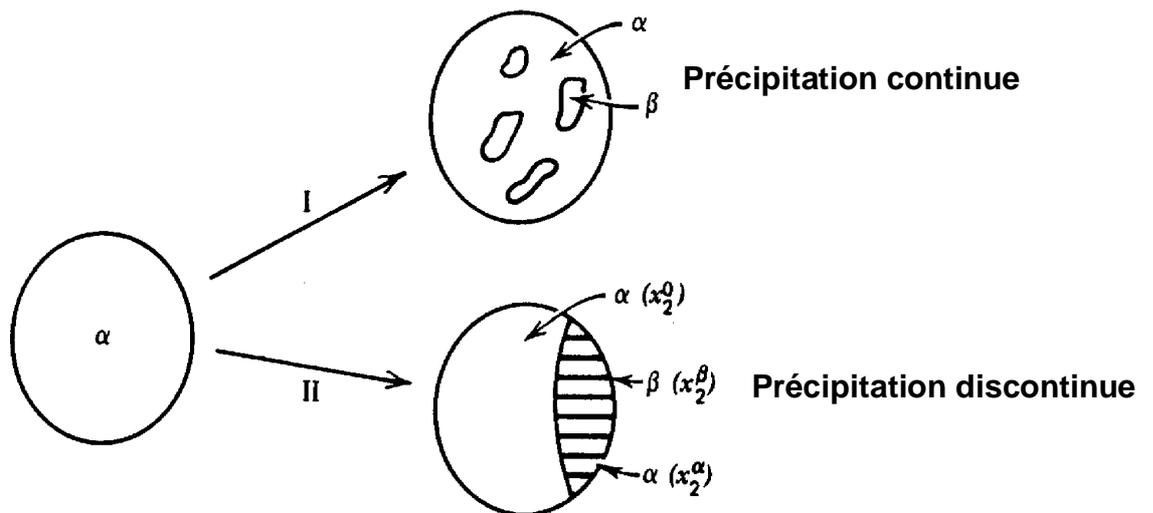


Fig. 01. Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [3].

La formation directe de la phase d'équilibre à partir de la matrice instable est représentée sur la (Fig. 02) où on observe les différents modes de précipitation. Dans certains alliages, la précipitation discontinue a lieu simultanément avec la précipitation continue.

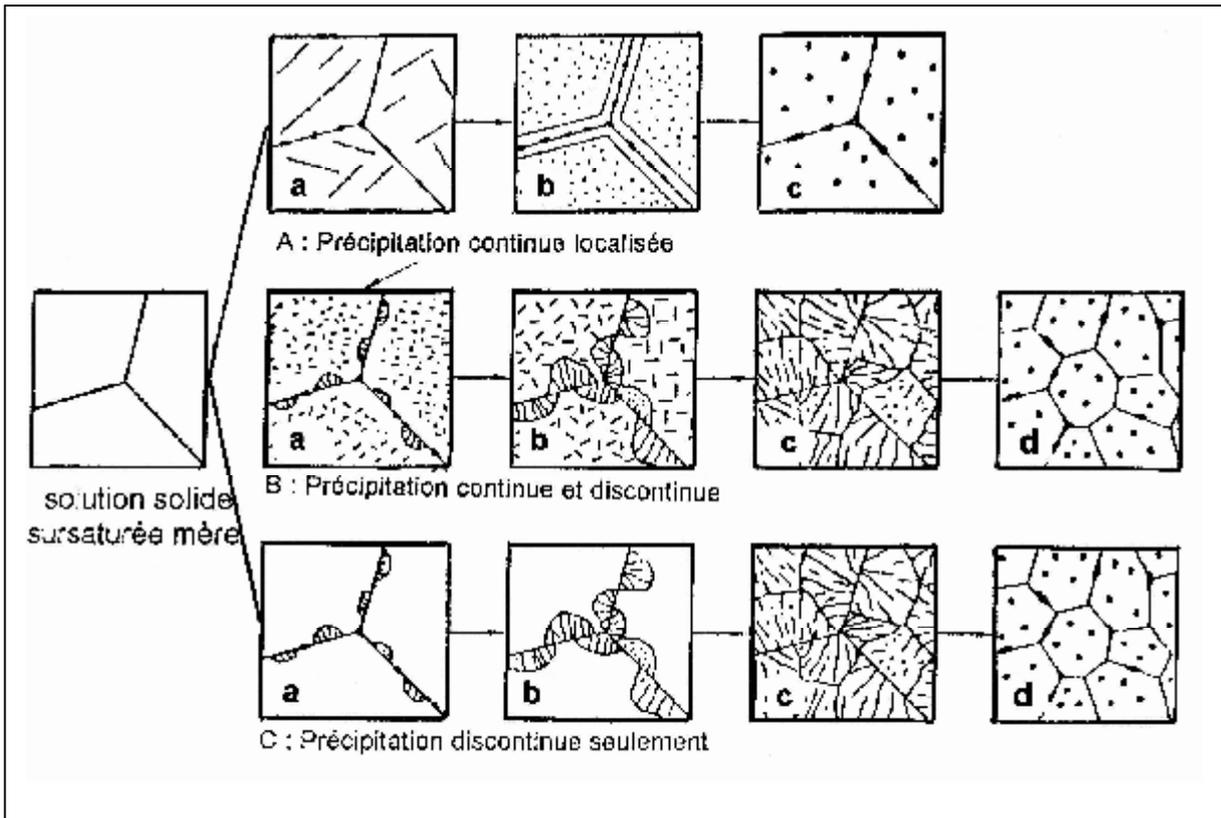


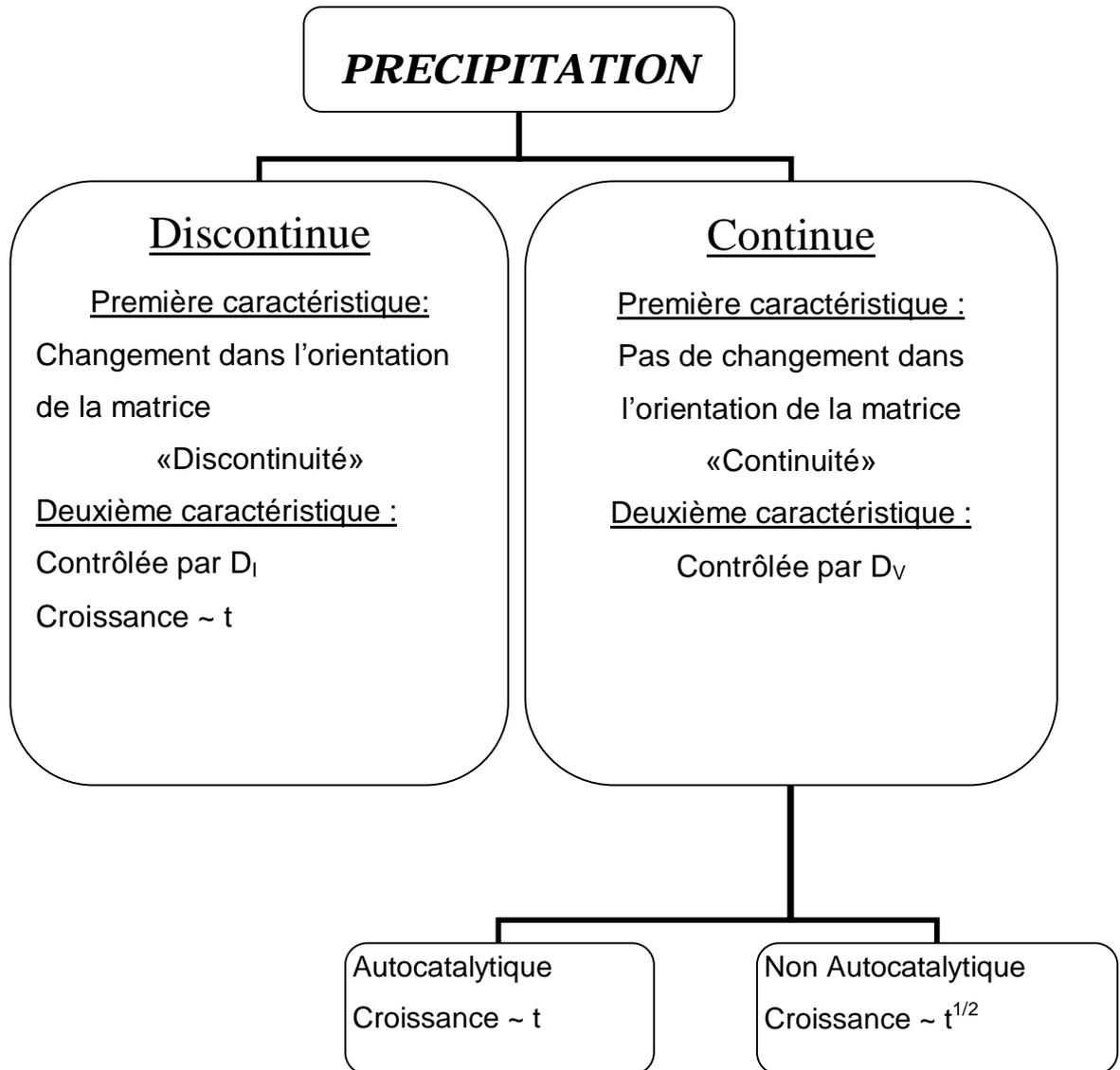
Fig. 02. Représentation schématique de la plupart des microstructures et leurs caractéristiques, observées par microscopie optique durant les divers stades de précipitation à partir de la solution solide sursaturée [4].

Au cours de la précipitation continue (Fig. 02 A-a), les précipités sont beaucoup plus localisés sur les plans de glissement et dans les joints de grain, avant d'apparaître dans toute la matrice (Fig. 02 A-b), avec croissance des particules et appauvrissement de la matrice et sur-vieillessement des précipités localisés, et enfin la sphéroidisation des précipités (Fig. 02 A-c) présents dans la matrice appauvrie et non recristallisée.

L'évolution de B-a à B-c et de C-a à C-c, les précipités discontinus causent des déformations induisant la recristallisation qui est complète dans B-c et C-c. Dans B-a et B-b la précipitation continue est sous forme de structure de Widmanstätten; cette dernière est consommée dans B-c.

Aucune précipitation continue n'est observable par microscopie de C-a à C-c.

Dans B-d et C-d la sphéroidisation des précipités est observée dans une matrice appauvrie et recristallisée.

A. Probabilité d'apparition de la précipitation continue et discontinue :

Où

D_i : coefficient de diffusion d'interface dans le front de réaction,

D_v : coefficient de diffusion volumique,

t : temps d'incubation

Dans la réaction de précipitation continue autocatalytique, la formation de germes et leur croissance, sont conditionnées par la présence des dislocations qui jouent un rôle dominant. La réaction est considérée autocatalytique à cause du manque d'une discontinuité rigoureuse.

II-1- La précipitation continue :

C'est une transformation de phase pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continuellement jusqu'à sa valeur d'équilibre ; l'appauvrissement de la solution solide sursaturée se fait d'une façon aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice.

C'est aussi une réaction dans laquelle les atomes sont transportés vers les germes de précipités par diffusion sur de grandes distances de la phase mère, de façon à ce que la composition en soluté de celle-ci soit modifiée d'une manière continue vers sa valeur d'équilibre. La caractéristique expérimentale pour de telles transformations est la variation continue de paramètre de réseau cristallin de la matrice jusqu'à une valeur limite qui correspond à l'état d'équilibre (Fig. 03a). La précipitation commence par la formation de phases métastables ou stables suivant la température de vieillissement

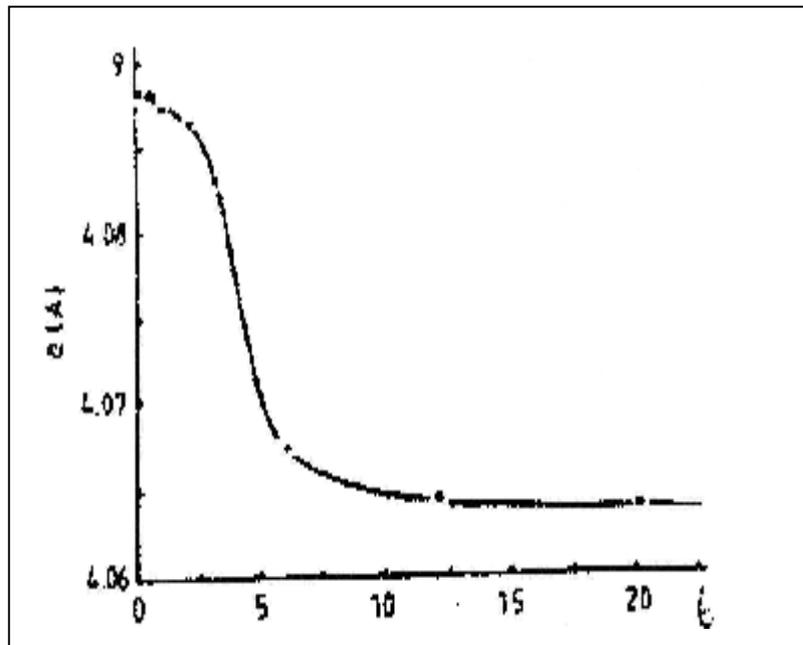


Fig. 03a. La variation du paramètre cristallin de la phase mère lors d'une précipitation continue (Al-12% mass. Mg).

II-2- La précipitation discontinue :

Au cours de la transformation, la solution solide sursaturée est remplacée par une structure cellulaire composée de deux phases. La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules (précipitation cellulaire).

Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes (Fig. 03b).

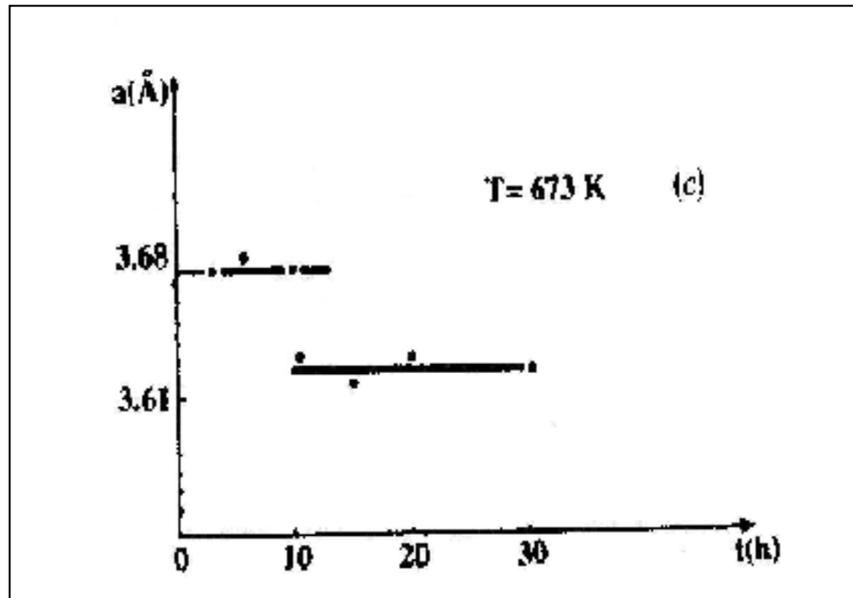


Fig. 03b. La variation du paramètre cristallin de la phase mère lors d'une précipitation discontinue (Cu-15% mass. In).

II-2-1 Condition d'apparition de la précipitation discontinue :

La précipitation discontinue, est une réaction hétérogène à l'état solide contrôlée par la diffusion au niveau des joints qui constituent un circuit de transport du soluté (qui peut être appelée réactions à deux joints de phases migrants), elle se déclenche préférentiellement sur les joints de forte désorientation. Cette réaction, est très similaire à la réaction eutectique ; elle peut être décrite comme suit :



α_0 : la matrice sursaturée.

α : la même phase que α_0 mais avec une concentration plus faible.

β : précipité d'équilibre (de la seconde phase).

Plusieurs expériences non satisfaisantes ont été faites pour trouver un critère valable pour le développement de la réaction de précipitation discontinue avec un maximum de vitesse possible ; Zener [5], Hillert [6] et Puls et Kiekadly [7] estiment que la production d'entropie doit être maximale, alors que Cahn pense qu'une vitesse de décroissance de l'énergie libre de Gibbs doit être maximale. Hornbogen [8] affirme que trois facteurs sont importants pour l'apparition de la précipitation discontinue :

- a) une grande probabilité de la germination hétérogène aux joints de grains par rapport à la germination à l'intérieur des grains,
- b) un grand coefficient de diffusion au joint qui influe sur sa mobilité, cette dernière est favorisée par la structure du front de réaction,
- c) une grande force motrice pour la précipitation due à l'augmentation de la sursaturation ou au changement du paramètre du réseau de la matrice à cause de la précipitation.

II-2-2 Différents types de réactions discontinues :

Ces réactions sont classées d'après Thompson [3] en trois types (Fig. 04) :

Type 1	$a' \rightarrow a + b$	Cette réaction peut être décrite essentiellement comme une précipitation au joint de grain avec une migration concurrente du joint.
Type 2	$a' + g \rightarrow a + g$	Où γ est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière.
Type 3	$a' + g \rightarrow a + d$	Où γ est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable [9].

Si le mécanisme de la précipitation discontinue est encore imparfaitement compris, on sait cependant que celle-ci est toujours hétérogène et se produit exclusivement aux inclusions et aux joints de grains.

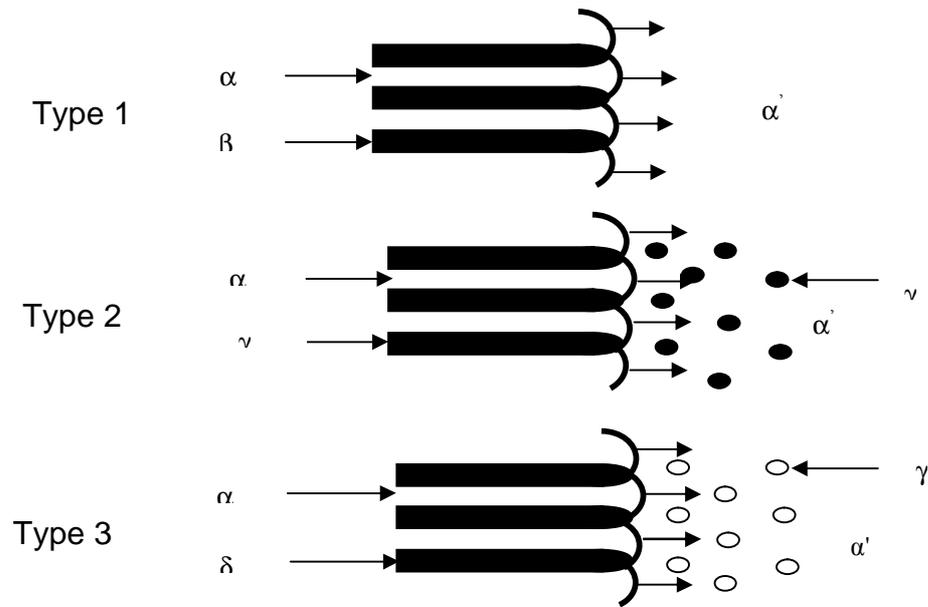


Fig. 04. Différents types de réactions discontinues [3].

II-2-3 Les différents types de précipitation discontinue :

A- Précipitation interfaciale :

Le produit de la précipitation présente une structure cellulaire contenant des lamelles alternées derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grains incohérent (Fig. 05). Pour un recuit isotherme la distance interlamellaire reste approximativement constante. Dans ce type de réaction le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grains de forte désorientation.

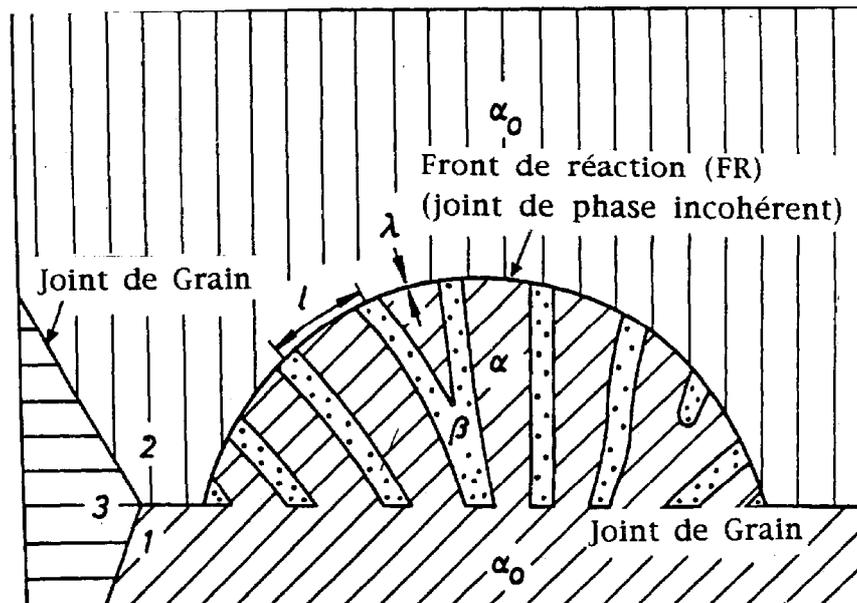


Fig. 05. Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale [10].

B- Précipitation sur les dislocations :

Les dislocations jouent un grand rôle dans les processus de germination et de croissance des précipités, car elles forment des régions préférentielles pour la précipitation (Fig. 06). Ce deuxième type de précipitation diffère du premier type (en plus de ces caractéristiques de germination à l'intérieur des grains) par :

- l'orientation de la matrice appauvrie qui est la même que celle de la solution solide sursaturée,
- les particules précipitées ne sont pas lamellaires mais de petites plaquettes de structure cristallographique bien déterminée,
- la diffusion en volume de l'élément soluté.

La précipitation sur les dislocations se produit dans les systèmes où le volume spécifique de la matrice initiale et celui du produit de la réaction sont très différents. Il est supposé que dans le processus de précipitation de la particule β , les dislocations produites agissent comme de nouveaux sites de germination. Le front de réaction peut à nouveau migrer suivant un mode autocatalytique, et dans des conditions isothermes, la vitesse de migration est constante [11]. Ce type de précipitation sur les dislocations n'apparaît pas fréquemment. Cependant, dans plusieurs solutions solides, les deux types peuvent être observés simultanément.

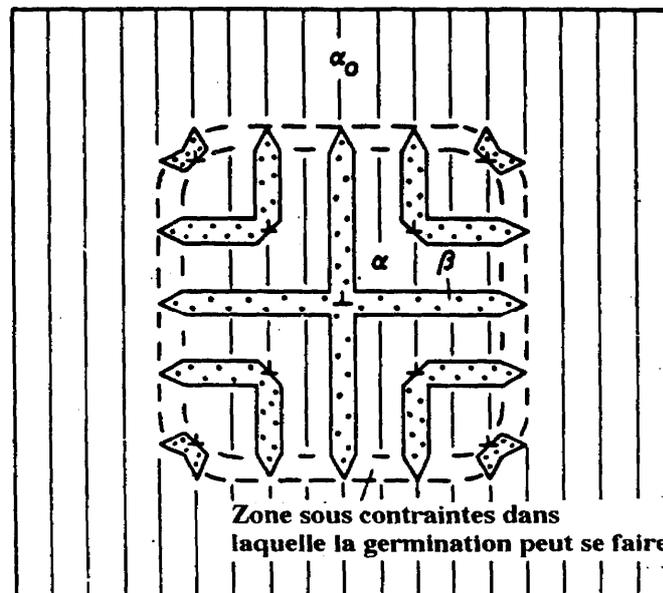


Fig. 06. Représentation schématique d'une réaction se produisant sur des dislocations [10].

C- Précipitation aux joints d'interphases :

Le problème de la précipitation à partir des joints d'interphases a fait l'objet de nombreuses études théoriques [12]. L'idée qu'un joint d'interphase immobile peut fournir des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température est bien acceptée [11].

Dans les alliages à base de cuivre seuls deux travaux ont été consacrés à l'étude de la précipitation discontinue à partir des joints d'interphases. Manna et al. [13] ont étudié pour la première fois la possibilité de provoquer une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases, comparable à celle se produisant aux joints de grains. Un alliage Cu-12 % at. In a été sélectionné comme matériau d'étude et modèle parce que d'une part, des traitements thermiques appropriés peuvent produire deux types de joints d'interphases : peritectique (α/β) et eutectoïde (α/δ); d'autre part, beaucoup de travaux sur les mécanismes d'initiation et sur la cinétique de la précipitation discontinue dans les alliages Cu-In sont disponibles dans la littérature. Dans cet alliage un traitement d'homogénéisation à 700 °C pendant 14 jours suivi d'une trempe, mène à une structure biphasée constituée des phases α et β . Un recuit à 525 °C conduit à une précipitation de la phase d'équilibre δ sous forme de structure de Widmanstätten dans la matrice α , et une transformation eutectoïde où β donne ($\alpha + \delta$). Ils ont ensuite montré qu'après un traitement d'homogénéisation à 700 °C et un recuit à 525 °C suivi d'une trempe, un vieillissement ultérieur à 410 °C provoque une précipitation discontinue aux joints d'interphases du type eutectoïde / matrice sursaturée. D'autre part, les joints d'interphases peritectiques sont apparemment incapables de provoquer la précipitation discontinue, à moins qu'une réaction eutectoïde suivie d'un grossissement des produits de cette réaction ne les transforment en joints similaires aux joints d'interphases de type précipités / matrice.

L'apparition de cellules de précipités à partir des joints d'interphase est en étroit accord avec le modèle de Fournelle et Clark [14].

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

III- Germination, croissance, coalescence :

La précipitation peut être décrite par la succession de trois étapes « idéales » : germination, croissance et coalescence.

Pendant la germination, une augmentation du nombre de précipités a lieu du fait d'une sursaturation importante de la solution solide. Lorsque la barrière de germination devient élevée, la germination s'arrête et les précipités existants vont croître. Pendant cette étape de croissance, le rayon des particules créées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités. Ce mécanisme se traduit par la croissance des plus gros précipités aux dépens des plus petits : c'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités.

III-1- Germination :

La transformation s'amorce en de nombreux points appelés germes. La germination consiste en un déplacement simultané d'un petit nombre d'atomes qui, grâce à l'agitation thermique, prennent la configuration de la nouvelle phase. L'extrême petitesse des germes fait qu'aucune technique expérimentale ne permet l'observation directe de leur formation. La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère [16].

Deux modèles de base, concernant les premières étapes de réactions cellulaires ont été proposés :

- le joint attaché aux extrémités du précipité est entraîné quand les particules croissent (*modèle de Tu et Turnbull*), (Fig. 07) [17-18],
- le joint qui migre semble entraîner les particules (*modèle de Fournelle et Clark*) (Fig.08) [14].

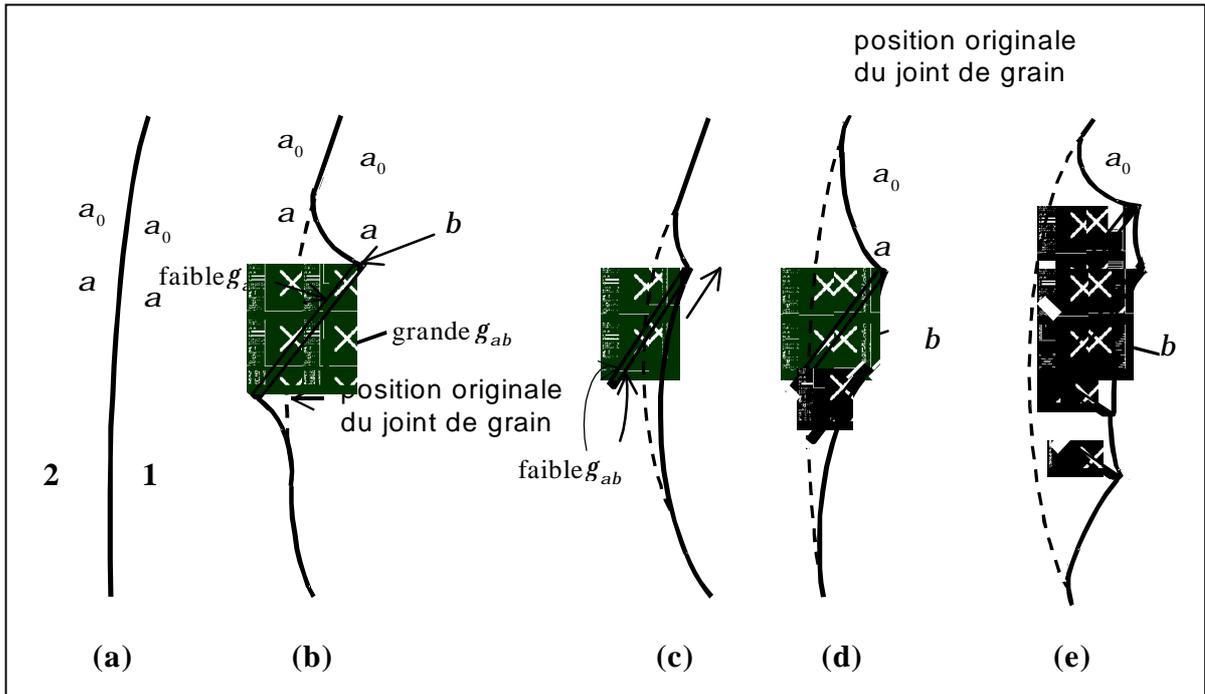


Fig. 07. Stades successifs de la précipitation d'une phase β par précipitation discontinue d'après le modèle de Tu et Turnbull [17-18].

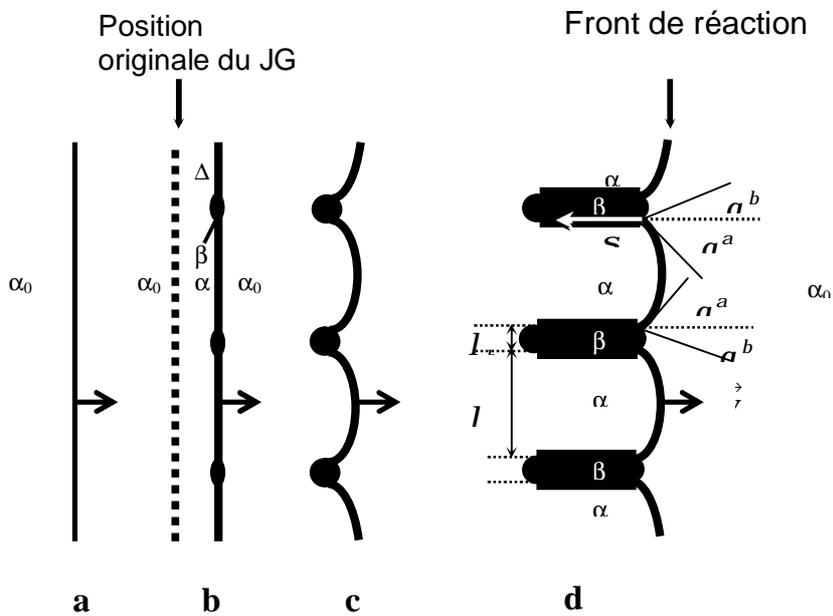


Fig. 08. Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [14].

III- 1-1 Facteurs influençant la germination :

La germination d'un précipité dépend de plusieurs facteurs :

- 1) l'énergie interfaciale qui est fonction de la similitude plus ou moins marquée des systèmes cristallographiques de la matrice et du précipité, ou de leurs différences,
- 2) si le précipité a une structure cristalline différente de la matrice, il peut y avoir des différences de volume, de forme, etc., d'où les tensions à la fois dans la matrice et le précipité. Il faut alors tenir compte de l'énergie associée à ces tensions pour écrire l'équation d'équilibre qui donne la dimension critique des particules précipitées,
- 3) les zones de défauts de la matrice peuvent constituer des emplacements privilégiés pour la formation de germes car elles nécessitent, pour les précipités, un degré de sursaturation moindre qu'une zone parfaite,
- 4) les joints de grains constituent des zones privilégiées de précipitation [19].

La répartition des sites de formation des germes conduit à distinguer la germination hétérogène ou localisée qui s'effectue sur des sites particuliers (défauts, interfaces) de la germination homogène ou en générale qui s'effectue de façon parfaitement aléatoire dans la phase mère au gré des fluctuations [20].

Si la formation de nouveau germe se produit simultanément avec la croissance des germes déjà formés, la germination est dite continue. On verra que, contrairement à la croissance, la germination est un processus essentiellement thermo-activé puisqu'il existe une barrière d'énergie à la formation des germes d'après la conception même du processus de germination.

III-2- Croissance :

La croissance des germes se produit plus lentement que la germination, car elle nécessite une migration atomique importante. Elle fait intervenir divers facteurs dont l'influence relative n'est pas déterminée.

Lors d'un recuit prolongé à haute température, le nombre de particules du précipité décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente. Le soluté diffuse donc des régions voisines des petites particules vers celles qui entourent les grosses. Ce processus résulte de la tendance du système à réduire son enthalpie

libre en diminuant la surface totale des cristaux et par conséquent l'énergie interfaciale [16].

Généralement le régime de croissance est contrôlé par le phénomène de diffusion à longue distance. C'est donc le flux de soluté vers la particule qui va le contrôler.

L'évolution du rayon moyen des précipités est calculée à partir du gradient de concentration à l'interface précipité – matrice. L'hypothèse la plus simple est de considérer un profil de concentration quasi-stationnaire. La vitesse de croissance d'une particule dans une matrice sursaturée s'exprime alors de la manière suivante [21] : dans le cas d'un alliage binaire, où la matrice α de fraction atomique X_α est sursaturée par rapport à la fraction atomique d'équilibre X_α et la phase stable β a une composition X_β :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{X(t) - X_i}{\frac{V_a}{V_b} X_\beta - X_i} \frac{D}{R} \dots\dots\dots (1)$$

Avec $X(t)$ la fraction atomique dans la matrice loin du précipité, X_i la fraction atomique à l'interface, X_β la fraction atomique dans le précipité, D le coefficient de diffusion et V_α et V_β les volumes molaires respectifs de la matrice et du précipité (Fig. 09).

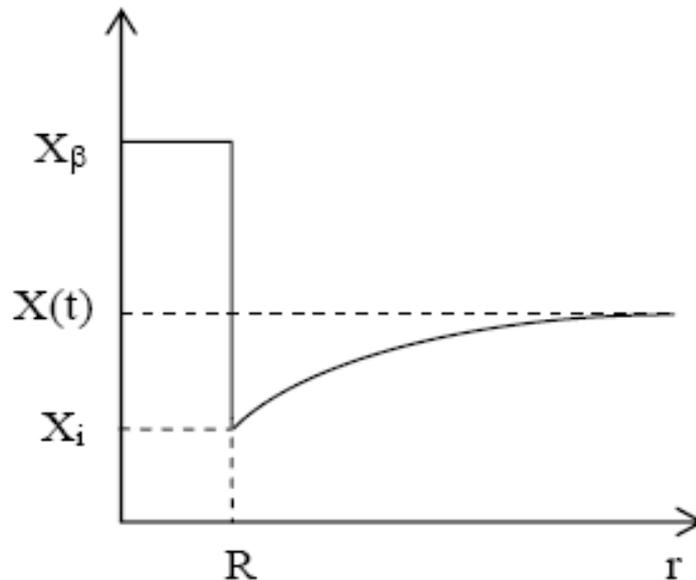


Fig. 09. Profil de concentration à l'interface précipité- matrice

Pour calculer X_i , nous utilisons l'hypothèse de l'équilibre local qui suppose qu'elle est égale à la fraction atomique d'équilibre de la matrice avec les précipités de taille

moyenne R . En d'autres termes, cette fraction atomique est égale à celle donnée par le diagramme de phase, X_∞ , corrigée de l'effet de courbure du précipité (effet Gibbs-Thomson). Dans le cas d'un alliage binaire et d'un précipité monoatomique, l'équation de Gibbs-Thomson s'écrit de la manière suivante :

$$X_i = X_\infty \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \text{ avec } R_0 = \frac{2\gamma V_b}{kT} \dots\dots\dots (2)$$

avec : γ l'énergie d'interface précipité – matrice

Pendant cette étape, le nombre de précipités reste constant.

L'expression de la vitesse de croissance peut aussi être utilisée pour calculer la vitesse de dissolution des précipités dans le cas des faibles saturations [22].

Dans le cas des précipités cellulaires la vitesse de croissance pour les deux cellules primaires et secondaires est déterminée en fonction de trois paramètres : D_B , le coefficient de diffusion des atomes dans la paroi de la cellule ; l , l'espacement des lamelles de précipité dans la cellule ; et N , le nombre de cellules apparaissant par unité de volume [23].

Parfois la vitesse de croissance est définie par la distance moyenne de croissance, cette dernière a été mesurée comme la distance perpendiculaire de la position originale du joint de grains au bord principal de la cellule. On prend en moyenne toutes les orientations des cellules qui ont comme origine des joints de grains de désorientation différente. La vitesse de croissance des cellules est élevée pour l'alliage à haute teneur de soluté. C'est aussi valable pour les deux cellules primaires et secondaires [24].

Hillert [25] a proposé un modèle avec deux possibilités de croissance (Fig. 10) :

- 1) le joint rattaché aux extrémités du précipité est entraîné quand la particule croît (Fig. 10B),
- 2) le joint qui migre semble entraîner la particule (Fig. 10A).

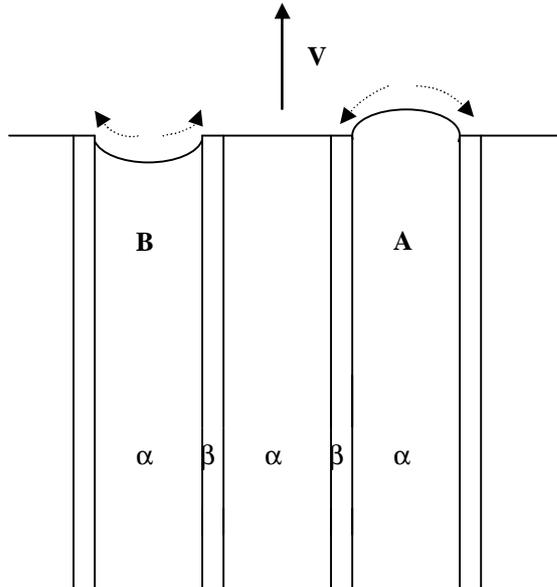


Fig. 10. La morphologie de croissance des précipités d'après Hillert [25].

III- 2-1 Modèles de croissance

A- Modèle de Zener : ce modèle de Zener [5] repose sur le contrôle par la diffusion en volume. La vitesse de croissance est exprimée par :

$$V = \frac{X_0 - X_c}{X_0 \cdot (2D_v - l)} \dots\dots\dots(3)$$

Où :

X_0 : la concentration initiale de la matrice sursaturée.

X_c : la concentration d'équilibre de la matrice appauvrie.

D_v : le coefficient de diffusion en volume.

l : la distance interlamellaire.

Ce modèle est proposé pour la formation de la perlite dans les alliages Fe-C.

B- Modèle de Turnbull : dans ses travaux [17-18], Turnbull suppose que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfacial D_i le long du front de réaction. La vitesse de croissance est alors donnée par :

$$V = \frac{X_0 - X_m}{X_0 \left(\frac{1D_1}{l^2} \right)} \dots\dots\dots(4)$$

Où :

l : l'épaisseur du front de réaction,

X_m : la concentration moyenne des lamelles appauvries α .

C- Modèle d'Aronson et Liu : ce modèle [26] est aussi basé sur la théorie de Zener, cependant, la dépendance entre les paramètres V , l et D_1 est plus exacte que dans le cas du modèle de Turnbull et la vitesse de croissance s'écrit sous la forme :

$$V \cong 4l \frac{D_1}{l^2} \dots\dots\dots(5)$$

D- Modèle de Cahn : en plus du facteur de diffusion, Cahn [10] suppose que le front de réaction se déplace avec une vitesse proportionnelle à la variation de l'énergie libre de Gibbs.

E- Modèle de Shapiro et Kirkaldy : Shapiro et Kirkaldy [27-28] supposent que la réaction de précipitation discontinue des lamelles α est similaire à la transformation eutectoïde du point de vue morphologie et cinétique, ils proposent un modèle dans lequel la réaction de type interfacial est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale. Ils aboutissent à la relation suivante :

$$V = \frac{48.V_m(K-1)}{q(0.5-p^2).lD_1} \dots\dots\dots(6)$$

Où :

V_m : le volume molaire de la structure lamellaire précipitée,

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

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

$$K = \frac{l\Delta G^l}{2sV_m} \dots\dots\dots(7)$$

où :

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

ΔG^l : la variation de l'énergie libre de Gibbs.

F- Modèle de Peterman et Hornbogen : Peterman et Hornbogen [29] se basèrent dans le développement de leur modèle sur la théorie de la recristallisation présentée par Lucke [30]. Ils trouvèrent que l'équation donnant la vitesse de migration du front de réaction, contient explicitement ΔG (la force de la réaction) :

$$V = -8 \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \left(\frac{lD_1}{l^2} \right) \dots\dots\dots(8)$$

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e \dots\dots\dots(9)$$

Où

ΔG_c : le terme chimique de la force motrice,

ΔG_s : le terme chimique interfaciale,

ΔG_e : le terme chimique de tension.

III-3- Coalescence :

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface.

Selon l'équation de Gibbs-Thompson (équation 2), les petits précipités auront une solubilité plus importante que les gros. Ainsi, Ils vont se dissoudre, alors que les gros précipités vont croître selon l'équation 1. Le rayon critique R^* qui constitue la limite entre croissance et dissolution, et pour lequel la vitesse de croissance sera nulle s'exprime à partir des équations i et ii de la manière suivante :

$$R^* = R_0 \frac{1}{\ln \frac{X}{X_\infty}} \dots\dots\dots (10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta g_v = -\frac{RT}{V_b} \ln \frac{X_0}{X_a} \dots\dots\dots (i) \quad \text{la force motrice} \\ r^* = -\frac{2g}{\Delta g_v + \Delta g_{el}} \dots\dots\dots (ii) \quad \text{le rayon critique} \end{array} \right.$$

L'énergie chimique Δg_v (<0), et dans certains cas l'énergie élastique Δg_{el} (>0).

Dans le cas d'un système infiniment dilué, Lifshitz, Slyosov et Wagner [30] ont calculé l'évolution de la distribution en taille des précipités. Lorsque $R=R^*$, l'évolution du rayon moyen est alors donné par la relation suivante :

$$R^3(t) - R_0^3 = \frac{8 DgV_b}{9 kT} \frac{X_\infty}{Xb - X_\infty} t \dots\dots\dots (11)$$

IV- Mécanismes de durcissement dans les alliages :

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement présenter les différents mécanismes de durcissement que l'on peut observer dans les métaux en général

IV -1-Durcissement par les joints de grains :

Les métaux possédant une petite taille de grains ont une limite d'élasticité plus élevée. Cet effet est décrit par la loi de Hall-Petch qui relie la limite d'élasticité à la taille de grains.

IV -2-Durcissement de solution solide :

Ce durcissement est dû à la force de freinage exercée par les atomes de soluté sur les dislocations. Ce durcissement peut provenir de plusieurs types d'interactions :

- effet de taille : interaction élastique entre l'atome de soluté et la dislocation dû au fait que l'atome de soluté modifie localement le paramètre de maille,
- effet de module d'élasticité : la différence entre les constantes élastiques du soluté et du solvant entraîne une force d'obstacle au passage de la dislocation, et donc un durcissement.

IV -3 Durcissement par précipitation :

C'est le type de durcissement qui nous intéresse directement ici. Il est obtenu grâce au fait que les dislocations doivent franchir les précipités pour permettre une déformation macroscopique du matériau. Le type de franchissement est fonction de l'interface entre le précipité et la matrice :

- dans le cas de précipités cohérents ou semi cohérents, ce qui est souvent le cas pour des précipités de petite taille, ils peuvent être cisailés. Le durcissement est obtenu à la fois par des effets élastiques et des effets chimiques,

- dans le cas de précipités incohérents ou de grande taille, il est plus favorable pour les dislocations de contourner les précipités. C'est le mécanisme d'Orowan. Le durcissement est ici fonction de la distance inter précipités. Il existe une transition entre les deux régimes qui correspond au pic de dureté obtenu pendant un recuit isotherme.

IV -4-Durcissement d'écroutissage :

Ce durcissement est celui qui provient de l'accumulation de dislocations pendant la déformation (l'écroutissage) ou la transformation de phases. Il sera fonction de la racine carrée de la densité de dislocations.

Les références du 1^{er} chapitre :

- [1] W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli, Introduction à la Science des Matériaux, presses polytechnique et universitaire romandes (1995).
- [2] M. Boufenghour, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine (2001).
- [3] M. N. Thompson; PhD Thesis, University of Cambridge (1971).
- [4] A. H. Gesler, «Precipitation from Solution of Metals», Transformation in Solids, Wiley, 387 (1951).
- [5] C. Zener, Trans. AIME, 167, 550 (1946).
- [6] M. Hillert, Jernkont Ann., 141, 757 (1957).
- [7] M. P. Plus, J. S. Kirkcaldy, Met. Trans., 3, 2777(1972).
- [8] E. Hornbogen. Met. Trans., 3, 2717 (1972).
- [9] D. B. Williams, E. P. Butler, Int. Met. Rev., 26, 153 (1981).
- [10] J. W. Cahn, Acta Metall, 7, 18 (1959).
- [11] W. Gust Phase Transformation, Series 3, N° 11, 1, 1127, The Institute of Metallurgists (eds), the chamellon press (1979).
- [12] H. I. Aaronson, M. R. Plichta, G. W. Frauti, K. C. Russel, Met. Trans., A, 9, 363 (1978).
- [13] I. Manna, S. K. Pabi and Gust, Acta Metall. Mater, 39, 1489 (1991).
- [14] R. A. Fournelle, J. B. Clark, Met. Trans., A3, p. 2757 (1972).
- [15] D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkd, 85, 7 (1994).
- [16] C. Chaussin, G. Hilly. Métallurgie, Tome1, alliages métalliques (1978).
- [17] K. N. Tu, D. Turnbull, Acta Met., 15, 369 (1967).
- [18] K. N. Tu, D. Turnbull, Acta Met., 15, 1317 (1967).
- [19] A. Roos et B. Milet, Précis de métallurgie, techniques et documentation Lavoisier (1982).
- [20] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré. Livre Diffusion-Transformation, Tome 4 (1990).
- [21] C. Desgranges, et P. Maugis, Modèle de croissance et dissolution par différences finies (1998).

Les références du 1^{er} chapitre :

- [22] R. Wagner et R. Kampmann. Homogeneous second phase precipitation, in "Materials Science and Technology, a comprehensive treatment", VCH, Weinheim, 5, p. 213 (1991).
- [23] G. Bernard, A. Michel, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson, 258 (1969).
- [24] V. V. Balasubrahmanyam and S. P. Gupta, *Acta metal.*, 37, 1, 291 (1989).
- [25] M. Hillert, « The mechanism of phase transformations in crystalline solids », The Institute of Metals, 231 (1969).
- [26] H. I. Aaronson and Y. C. Lui, *Scr. Met.*, 2, 1 (1968).
- [27] J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy. *Acta Met.*, Vol. 16. pp. 1239-1252 (1968).
- [28] J. S. Kirkaldy «Decomposition of austenite by diffusional process», New York. 39 (1962).
- [29] J. Peterman, E. Hornbogen, *Z. Metallkd*, 59, 814 (1968).
- [30] K. Lucke, *Z. Metallkd*, 52, 1 (1961).

Chapitre 2

Cinétique des transformations

de phases

I- Aspect cinétique des transformations de phase :

L'étude théorique des transformations de phase permet de prévoir les vitesses de transformation à température fixée ; inversement, la détermination expérimentale de la vitesse à laquelle s'effectue une transformation constitue l'un des moyens d'en atteindre les mécanismes [1].

I-1 Loi cinétique de la précipitation :

En réalité, les trois étapes de germination, croissance et coalescence peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Pour cela, il existe plusieurs méthodes qui permettent de simuler ces cinétiques, à différentes échelles :

- Simulations à l'échelle microscopique : c'est l'échelle de simulation la plus fine. Nous pouvons citer par exemple la simulation de Monte-Carlo, cinétique qui permet d'étudier les mécanismes intervenant lors de la germination [2]. Ce type de simulation ne peut être conduit que sur des échelles de temps réduites.
- Simulations à l'échelle mésoscopique : nous sommes ici à une échelle intermédiaire qui permet de faire le lien entre la simulation Monte-Carlo et les modèles macroscopiques. A cette échelle, les simulations sont basées sur l'adsorption et la désorption d'amas suivant leur classe de taille (dynamique d'amas) [3].
- Simulations à l'échelle macroscopique, basées sur la théorie classique selon une combinaison des équations établies pour les trois régimes précédents. Ces simulations permettent de prédire la cinétique de précipitation dans son ensemble par l'intermédiaire du suivi de grandeurs moyennes ou du suivi de l'évolution d'une distribution de précipités (modèles par classes).

Les techniques microscopiques et mésoscopiques sont les plus lourdes à mettre en oeuvre. Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser une description macroscopique du phénomène de précipitation. En effet, la simplicité et la forme analytique des équations d'évolution est nécessaire afin de prendre en compte

l'influence de la précipitation hétérogène sur les cinétiques. Le traitement de la précipitation hétérogène à l'aide des techniques de simulation microscopiques est très peu développé.

Il existe des modèles qui traitent simultanément de la germination– croissance puis de la croissance–coalescence par l'intermédiaire du suivi du rayon moyen, et les modèles par classe de taille de précipités. Notons tout de même que l'on peut aussi considérer une approche simplifiée qui permet de traiter simultanément les trois étapes en approximant l'évolution de la fraction volumique par une loi de puissance type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [5-7]

Les premiers calculs de la cinétique de la précipitation discontinue sont faits par Turnbull et Treafis [4]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de (JMAK). Dans une autre étude faite par Turnbull [8] et basée sur le travail de Nystrom [9], il a été trouvé que X_t : la fraction de précipitation discontinue à l'instant t est proportionnelle à l'énergie totale libérée au temps t :

$$X_t = \frac{T_t - T_0}{T_f - T_0} \dots\dots\dots (1), \text{ où:}$$

T_0 : Température de début de la réaction (le temps est mesuré à partir de l'instant de trempe),

T_f : Température finale,

T_t : Température au temps t .

I-2 L'équation d'Arrhenius :

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 transformé α :

$$\frac{da}{dt} = f(a)k(t) \dots\dots\dots (2)$$

La fonction dépendant de la température suit généralement une dépendance de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

où E : est l'énergie d'activation de la réaction.

Ainsi, pour décrire l'évolution de la réaction pour toutes les températures et pour tous les programmes température-temps, la fonction $f(\alpha)$, la constante k_0 et E doivent être déterminées. Généralement la fonction de réaction $f(\alpha)$ est inconnue avant les analyses.

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes, l'équation de Johnson Mehl Avrami Kolmogorov (JMAK) est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas et permet de mieux cerner les mécanismes mis en jeu.

I-3 Les équations de type JMAK :

Les équations de JMAK sont de type :

$$a(t) = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots(4)$$

avec :

α : fraction transformé,

t : temps de maintien isotherme (en secondes),

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n : coefficient de JMAK.

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation ; les paramètres n , k sont significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, $\alpha(t)$ varie entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Fig. 11).

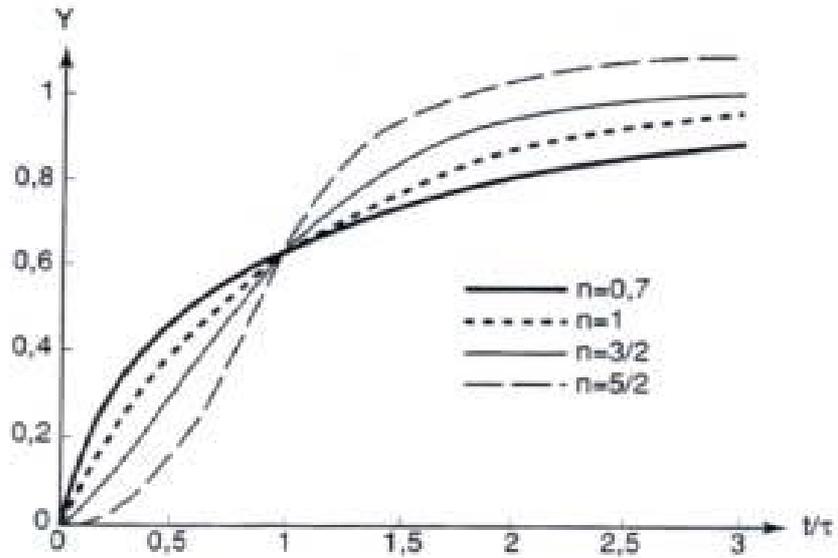


Fig. 11. Cinétiques de JMAK : fraction volumique y en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant n.

On distingue sur ce type de courbe 3 stades :

- § 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 conduit à :

$$a = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots(5)$$

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

$$\ln \frac{1}{1 - a} = kt^n$$

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1 - a} \right) = n \ln(kt)$$

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-a}\right) = n \ln(k) + n \ln(t)$$

Les grandeurs $Y = \ln\left(\ln\frac{1}{1-a}\right)$ et $X = \ln(t)$ sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients n et k . L'équation JMAK est vérifiée si $Y = f(X)$ présente une forme linéaire de pente n ; dans ce cas le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation.

Pour un choix spécifique de la fonction $f(\alpha)$, le formalisme représenté par les deux équations (2 et 3) ci-dessus décrit les types caractéristiques de cinétique de réaction, exemple le formalisme de cinétique de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) pour :

$$f(a) = n \left[-\ln(1-a) \right]^{\frac{n-1}{n}} (1-a) \dots\dots\dots (6)$$

Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner de la valeur des ces coefficients (en particulier du coefficient n caractéristique du mécanisme lui-même), il est intéressant de rappeler brièvement les hypothèses et les principes de calcul aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance.

Dans le cas de la germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de germination sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance, ce cas de figure conduit généralement à un coefficient de JMAK situé autour de 1.

Dans le cas où la croissance qui dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément); lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.

Dans le cas où la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à $t^{1/3}$. Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK situé autour de $n=3$

est généralement observé, les réactions contrôlées par la diffusion présentent quand à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent.

Si toutefois la germination se poursuit au cours de l'avancement de la transformation, l'exposant est plus élevé d'une unité si le taux de germination reste constant pendant un temps appréciable.

Dans ce concept, la description de l'évolution d'une réaction se réduit à trouver des valeurs appropriées pour E, k₀, et la fonction f(α) appelé cinétique triplet.

I-4 les méthodes cinétiques (étude de l'Analyse isoconversionnelle) :

Les paramètres des modèles expérimentaux sont déterminés par ajustement des courbes expérimentales, via des régressions linéaires en imposant un critère de minimisation [10-11]. 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 différentes, enlevant tout sens physique [12]. 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.

En supposant l'indépendance des variables température et conversion, le comportement cinétique est décrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = A_a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(a) \dots\dots\dots (7)$$

où :

f(α) est une fonction cinétique. Sa forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel,

A_α et E_α sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion α. La forme intégrale de f(α) est notée g(α) :

$$g(a) = \int_0^a \frac{1}{f(a)} da \dots\dots\dots (8)$$

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de E_α avec α sans faire d'hypothèses sur A_α et f(α). Cette évolution peut être interprétée en terme de mécanisme réactionnel permettant de choisir le modèle cinétique à appliquer de

manière moins empirique. Si E_α est constante, le mécanisme réactionnel global est simple avec une cinétique à une énergie d'activation, sinon, le mécanisme réactionnel est complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation [13].

A- Méthode de Friedman :

En utilisant le logarithme de l'équation (8), nous pouvons réécrire :

$$\ln\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_a = \ln[A_a f(a)] \cdot \left(\frac{E_a}{RT_a}\right) \dots\dots\dots(9)$$

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion α . Ainsi, pour une série d'expériences anisothermes, la pente de la droite obtenue en traçant le terme de gauche de l'équation (9) en fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion. La méthode de Friedman est simple à utiliser et ne fait aucune approximation. Par contre, elle est sensible au bruit de mesure expérimental [13], si bien que d'autres méthodes ont dû être développées pour y remédier. Ces méthodes sont appelées méthodes intégrales.

B- Méthodes intégrales :

Ces méthodes utilisent la forme intégrale de l'équation (8). Dans le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation, après réarrangement, conduit à :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{g(a)}{A_a}\right] + \frac{E_a}{RT_i} \dots\dots\dots (10)$$

$t_{\alpha,i}$ est le temps correspondant à la conversion α pour une réaction isotherme à la température T_i . A partir de l'équation (10), E_α est obtenu directement pour plusieurs expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps en fonction de l'inverse de la température (Fig. 12).

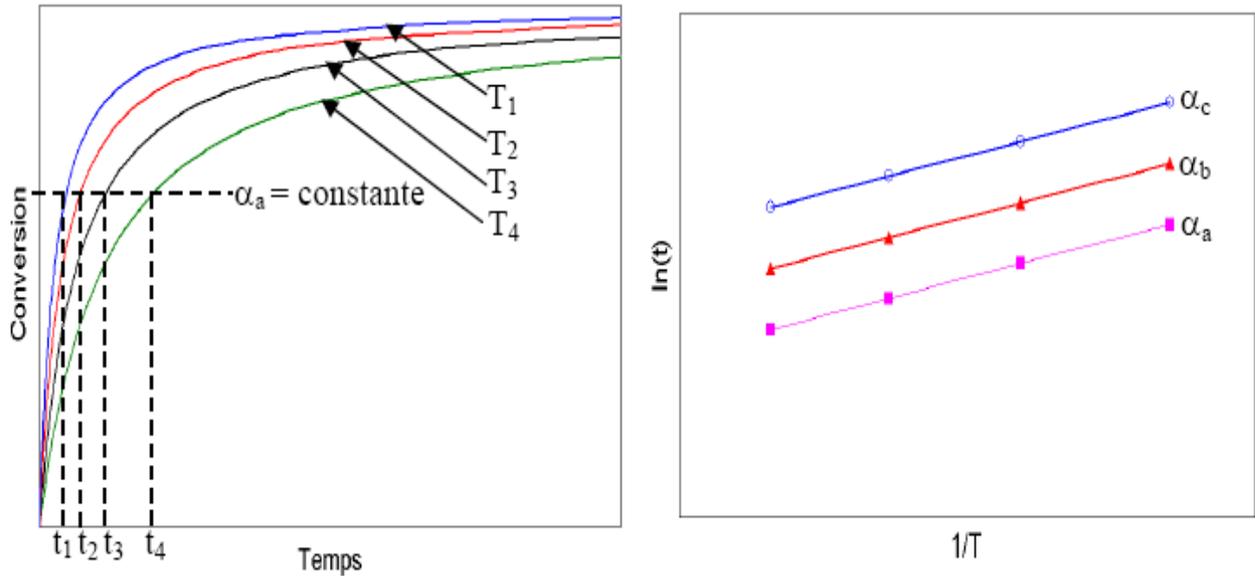


Fig. 12 Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.

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. Pour cela, nous considérons une forme modifiée de l'équation (6) :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{A_a}{q} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(a) \quad \dots\dots\dots (11)$$

où q est la rampe de température ($q=dT/dt$). En notant ($u=E_a/RT$) la forme intégrale s'écrit :

$$g(a) = \frac{A_a E_a}{Rq} P(u) \quad \dots\dots\dots (12)$$

avec :

$$P(u) = \frac{e^{-u}}{u} - \int_0^\infty \left(\frac{e^{-u}}{u} \right) du$$

Dans ce cas, il n'y a pas de forme analytique permettant de calculer $P(u)$. Certains auteurs utilisent une forme approchée de $P(u)$ pour obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation. Différentes méthodes sont proposées dans la littérature.

B-1 Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall :

Cette méthode fait partie des méthodes intégrales linéaires et repose sur l'approximation suivante, valable pour $20 < u < 60$:

$$\ln P(u) \cong 5.3305 - 1.052u \dots\dots\dots(13)$$

Ainsi, l'équation (11) devient une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln q \cong \ln \left(\frac{A_a \cdot E_a}{R} \right) - \ln g(a) - 5.3305 + 1.052 \left(\frac{E_a}{RT_a} \right) \dots\dots\dots (14)$$

En traçant le logarithme de (q) en fonction de l'inverse de (T) pour une conversion et en répétant cette opération pour chaque conversion, nous obtenons la dépendance de E_a avec α (Fig. 13).

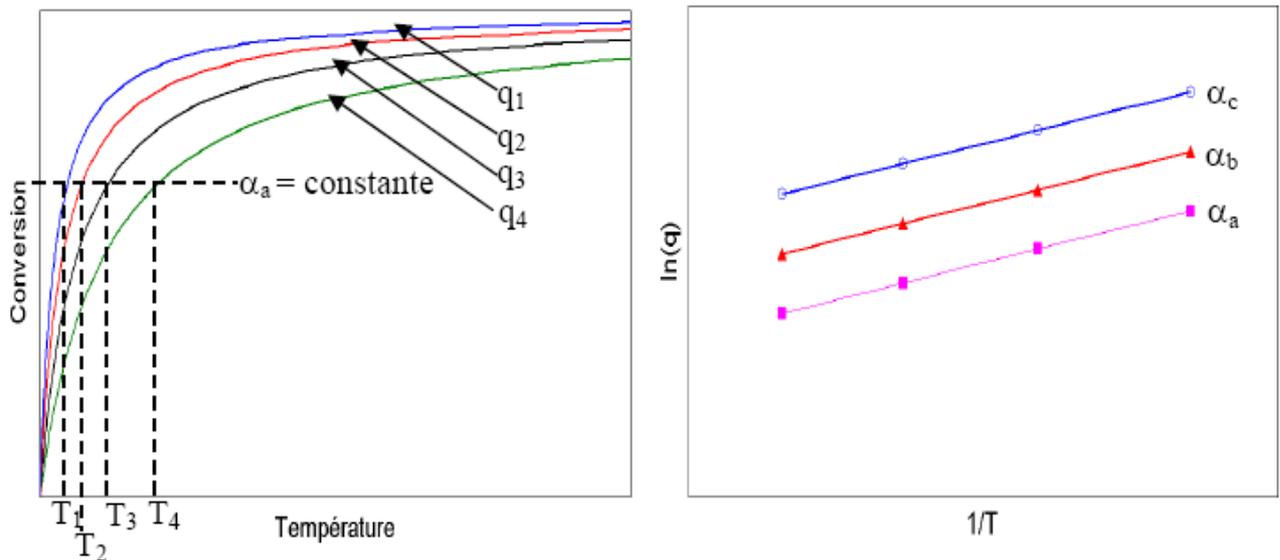


Fig. 13. Description de l'analyse de la méthode d'Ozawa, Flynn et Wall [14].

B-2 Méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS) :

Il s'agit aussi d'une méthode intégrale linéaire. L'approximation utilisée est la suivante, pour $20 < u < 50$:

$$P(u) = \frac{e^{-u}}{u^2} \dots\dots\dots (15)$$

Il en découle l'équation de Kissinger, Akahira et Sunose qui donne l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par un tracé similaire au précédent :

$$\ln\left(\frac{q}{T_a^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_a \cdot R}{E_a}\right) - \ln g(a) - \frac{E_a}{RT_a} \dots\dots\dots(16)$$

La méthode KAS n'utilise pas la puissance mesurée. Par contre, comme toutes les méthodes intégrales, elle ne s'applique que pour une programmation linéaire de température [13].

Cette méthode est une extension de la méthode de Kissinger qui calcule l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_m) en fonction de la vitesse q :

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots(17)$$

L'auteur suppose dans ce cas que le maximum de la vitesse de réaction correspond au maximum du pic. Cependant, le degré de conversion au sommet du pic n'est pas constant dans le cas de mécanismes complexes et il est alors préférable d'utiliser la méthode KAS [13].

D'autres auteurs [13,16] montrent que la méthode de Friedman est la plus précise. Cela provient probablement du fait que cette méthode ne repose sur aucune approximation mathématique. La méthode d'Ozawa, Flynn et Wall [14, 15] est également bien adaptée, sauf aux valeurs extrêmes de conversion. La méthode de Kissinger, Akahira et Sunose [17-19] donne de moins bons résultats que les deux méthodes précédentes. L'approche classique consiste à utiliser les méthodes intégrales pour détecter une éventuelle influence du bruit de mesure sur la méthode de Friedman.

B-3 Méthode de Boswell :

Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln \frac{q}{T_m} = - \frac{E_{act}}{RT_m} + const \dots\dots\dots(18)$$

Et elle est aussi basée sur l'évolution de la température T_m du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse V de chauffage ; donc la courbe du ln(q/T_m) contre 1/T_m rapporte une ligne droite approximative avec une pente de (-E_{act}/R).

D'un point de vue pratique, l'analyse des données cinétiques par les méthodes isoconversionnelles décrites plus haut, nécessite une interpolation des

données de manière à obtenir les vitesses de réaction et les températures aux mêmes degrés de conversion pour les différentes vitesses de balayage de température.

II- Les paramètres cinétiques :

II-1 L'énergie d'activation :

Le profil énergétique d'une réaction (Fig. 14) renseigne sur les transformations d'énergie qui ont lieu pendant son déroulement. La réaction élémentaire dont le profil énergétique est présenté ici est dite exothermique car l'état final (les produits) de la réaction est plus bas que l'état initial (les réactifs) : le système a cédé plus d'énergie qu'il n'en a absorbé. Cette variation globale d'énergie potentielle correspond à la variation d'enthalpie entre les réactifs et les produits, appelée enthalpie de réaction (ΔH). Par ailleurs, pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit acquérir un minimum d'énergie (phase d'activation) pour initier la réaction : c'est l'énergie d'activation (E_a). Le système passe ainsi par un maximum d'énergie et se trouve dans un état dit état de transition, qui correspond au moment où les réactifs forment un agrégat, appelé complexe activé, au sein duquel les liaisons sont en train de se rompre et de se former. Puis le système évolue vers son état final (phase de désactivation) dont l'énergie potentielle peut être inférieure à celle de départ (réaction exothermique avec dégagement de chaleur) ou supérieure (réaction endothermique avec absorption de chaleur).

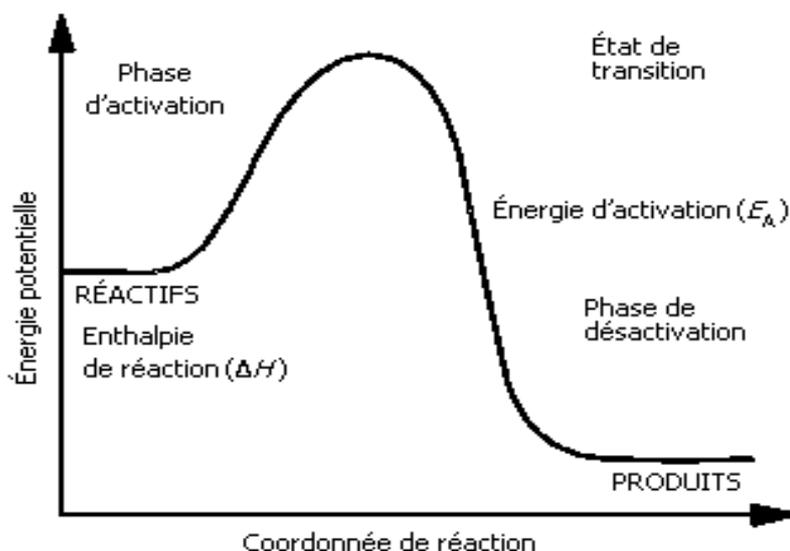


Fig. 14. Profil énergétique d'une réaction élémentaire exothermique [20].

A- Détermination de l'énergie d'activation :

Pour analyser une réaction thermiquement activée en utilisant l'approche décrite par les équations (2) et (3), nous devons obtenir le triplet cinétique : E , k_0 , et la fonction $f(\alpha)$. Généralement $f(\alpha)$ n'est pas connue au départ de l'analyse et k_0 est un facteur pré-exponentiel qui peut être ajusté facilement après que les deux autres éléments du triplet soient déterminés ; l'analyse est habituellement commencée après la détermination de E , la combinaison de la valeur de E et d'une courbe simple de transformation fournit essentiellement la solution à la détermination du triplet cinétique, et détermine ainsi la cinétique de la réaction dans le cadre simplifié fourni par des équations (2) et (3). De là, il est clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse.

Une autre raison de l'importance de la détermination de l'énergie d'activation de la réaction se situe dans le fait que l'énergie d'activation pour la réaction globale sera généralement liée à une énergie d'activation pour le processus physique qui détermine le taux de la réaction. Par exemple, si le taux déterminant l'étape est la diffusion d'un élément par un matériel, l'énergie d'activation du processus global sera déterminée dans la plupart des cas par l'énergie d'activation pour la diffusion de cet élément. Par conséquent l'objectif de l'analyse d'énergie d'activation n'est pas seulement comme la première étape de la caractérisation de la cinétique triplet, mais peut être également un objectif en soi même, menant ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences linéaires de chauffage, des énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différents taux de chauffage. Pour cette analyse d'énergie d'activation, on a proposé un grand nombre de méthodes qui ont été déterminées précédemment (les méthodes d'analyse isoconversionnelles), ce qui leur permet d'être employées pour l'analyse d'énergie d'activation dans les alliages étudiées [21].

II-2- Détermination de l'exposant n de réaction :

Dans beaucoup de cas de l'analyse des réactions des solutions solides thermiquement activées, l'objectif est de dériver chacun des trois éléments, par conséquent, si la réaction correspond à la cinétique de JMAK l'exposant n de la réaction sera obtenu au cours de ce procédé. Cependant, au lieu d'obtenir l'expression totale pour $f(\alpha)$, dans certains cas l'analyse peut être limitée juste à

l'obtention de n sans considérer l'expression générale $f(\alpha)$. Une telle analyse très limitée peut être imposée si les dernières parties de la réaction ne peuvent pas être analysées à cause du recouvrement excessif avec la réaction suivante, ou si aucune description satisfaisante des dernières étapes de la réaction ne peut être trouvée lorsqu'on utilise les expressions standards de $f(\alpha)$. Plusieurs méthodes pour dériver l'exposant n se produisant pendant le chauffage linéaire ont été proposées [22-26] ; certaines de ces méthodes présupposent que le traitement de JMAK est valide, car JMAK nous donne une description claire de la dérivation des exposants n pour les réactions qui correspondent à la cinétique de transformation de phase isotherme et anisotherme.

A- Méthode de Matusita :

La fraction transformée (α) à une température constante T est bien déterminée dans la relation suivante :

$$\ln(1-a)^{-1} = \left(\frac{C}{V^n} \right) \frac{-nE_{act}}{RT} \dots\dots\dots(17)$$

Cette expression est dérivée par Matusita et sakka [27] à partir de l'équation classique de Johnson Mell Avrami Kolmogorov (JMAK) à la température T_c telle que la valeur de α soit indépendante de la vitesse de chauffage V à $T=T_c$; à cette température T_c l'équation devient :

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = -n \cdot \ln V + Const \dots\dots\dots(18)$$

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

La fraction α transformée à n'importe quelle température T est égale à :

$$a = \frac{S_T}{S}$$

où : S est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i (début du pic c-à-d début de la transformation) et la température T_f (fin du pic c-à-d fin de la transformation), S_T est la surface partielle des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i et T .

Les références du 2^{ème} chapitre :

- [1] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, Livre Diffusion-Transformation, Tome 4 (1990).
- [2] D. Gendt, Thèse Doctorat, Université de Paris-Sud, PARIS (2001).
- [3] M. H. Mathon, Thèse Doctorat, Université de Paris XI (1995).
- [4] D. Turnbull, H. N. Treafis, Trans. Aime, 33, 212 (1958).
- [5] W. A. Johnson and K. F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., 135, 416 (1939).
- [6] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 103(1939); 8, 212 (1940); 9, 177(1941).
- [7] A. N. Kolmogorov, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Mater., 3, 355 (1937).
- [8] D. Turnbull, H. N. Treafis, Acta Met., 3, 343 (1955).
- [9] J. Nystrom, Ark. Fys, 1, 18, 359 (1949).
- [10] E.P. Scott et Z. Saad, Eng. Sci., 33, 1157 (1993).
- [11] Y. Eom, L. Boogh, V. Michaud, P. Sunderland et J.A. Manson, Eng. Sci., 40, 1281 (2000).
- [12] S. Vyazovkin et N. Sbirrazzuoli, Macromol., 29, 1867-1873 (1997).
- [13] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault et L. Elegant, Thermochim. Acta, 293, 25-37 (1997).
- [14] T. Ozawa, Chem. Soc. Japan, 57, 639 (1984).
- [15] T. Ozawa, Thermochim. Anal., 203, 159 (1992).
- [16] E. Leroy, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France (2000).
- [17] H.E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand, 57, 217(1956).
- [18] H.E. Kissinger, Analyt. Chem, 29, 1702 (1965)
- [19] T. Akahira and T. Sunose, Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, 246, (1969).
- [20] Collection Microsoft Encarta (2005).
- [21] M. J. Starink, International Materials Reviews, Vol. 49, N° 3-4, p. 191-226 (2004).
- [22] E. Woldt; J. Phys. Chem. Solids, 53, 521(1992).
- [23] P. Krüger; J. Phys. Chem. Solids, 54, 1549 (1993)
- [24] J. W. Christian: 'The theory of transformations in metals and alloys', 542 Oxford, Pergamon Press (1975).

Les références du 2^{ème} chapitre

- [25] M. J. Starink and P. J. Gregson: *Scr. Metall. Mater.*, 33, 893–900 (1995).
- [26] M. J. Starink, A. J. Hobson, I. Sinclair and P. J. Gregson: *Mater.Sci. Eng. A*, 289, 130–142 (2000).
- [27] K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses* 20, 77 (1979).

Chapitre 3

Précipitation dans les alliages des systèmes

Cu-In, Cu-Ag et Ag-Cu

I- Cas des alliages du système Cu –In :

Récemment, le système Cu-In a fait l'objet d'un intérêt considérable à cause des films métalliques Cu-In qui sont fréquemment utilisés comme précurseurs pour les appareils photovoltaïques basés sur les absorbeurs de lumière CuInSe_2 et CuInS_2 [1].

I-1 Description du diagramme de phase :

La figure 15 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-In, les points de fusion de Cu et In sont respectivement égales à : 1084 °C et 156 °C, les phases d'équilibre rapportées sont:

1. le liquide L;
2. la solution solide finale de structure CFC, le Cu ou α avec une limite de solubilité maximale de 10,90 % at. In;
3. une solution solide tétragonale de In, avec une solubilité du Cu dans In très faible ou nulle;
4. la phase β de type A_2 , avec un intervalle d'homogénéisation entre 18,05 et 24,50 % at. In;
5. la phase γ similaire à celle du laiton, présente dans la solution solide contenant entre 27,70 et 31,30 % at. In;
6. la phase δ (Cu_7In_3) de structure triclinique, entre les compositions 28,90 et 30,60 % at. In;
7. plusieurs phases intermédiaires dont les compositions s'étendent entre ~34 et ~ 38 % at. In;
8. la phase ϵ de structure inconnue, se produisant à 40,60 % at. In et dans un intervalle très étroit ;

9. la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ de structure monoclinique se produisant à la concentration ~45 % at. In.

I-2 Travaux réalisés sur le système Cu-In :

À partir des années soixante la précipitation discontinue dans le système d'alliages Cu-In a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [2-21].

Hansen et Anderko [2] ont montré que la phase δ (Cu_9In_4) est précipitée à partir de la phase sursaturée α par les deux modes continue et discontinue; en générale la précipitation discontinue intervient à basse température. Au fur et à mesure que s'élève la température, la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continu augmente.

Bohm [3] avait étudié la cinétique de croissance des précipités cellulaires et avait trouvé que le déplacement de front de réaction de la cellule est contrôlé par la diffusion des atomes de soluté à travers ce front. Il obtient un autre résultat [4] en mettant au point l'influence du pourcentage d'indium sur la distance interlamellaire à différentes températures de vieillissements ; il a aussi trouvé que l'influence de déformation sur les alliages Cu-In augmente la vitesse de croissance des cellules au début de la réaction de décomposition mais la précipitation cellulaire s'interrompt avant que tous les joints des grains ne soient concernés. La précipitation cellulaire est freinée pour une déformation de 50 %.

Le plus important dans les travaux de Bohm [5], est qu'il trouva que la précipitation continue n'apparaît qu'au dessous d'une température correspondant à $0.8 T_s$ (température absolue de la solubilité), c'est à dire il limite le domaine de la précipitation discontinue (Fig. 16).

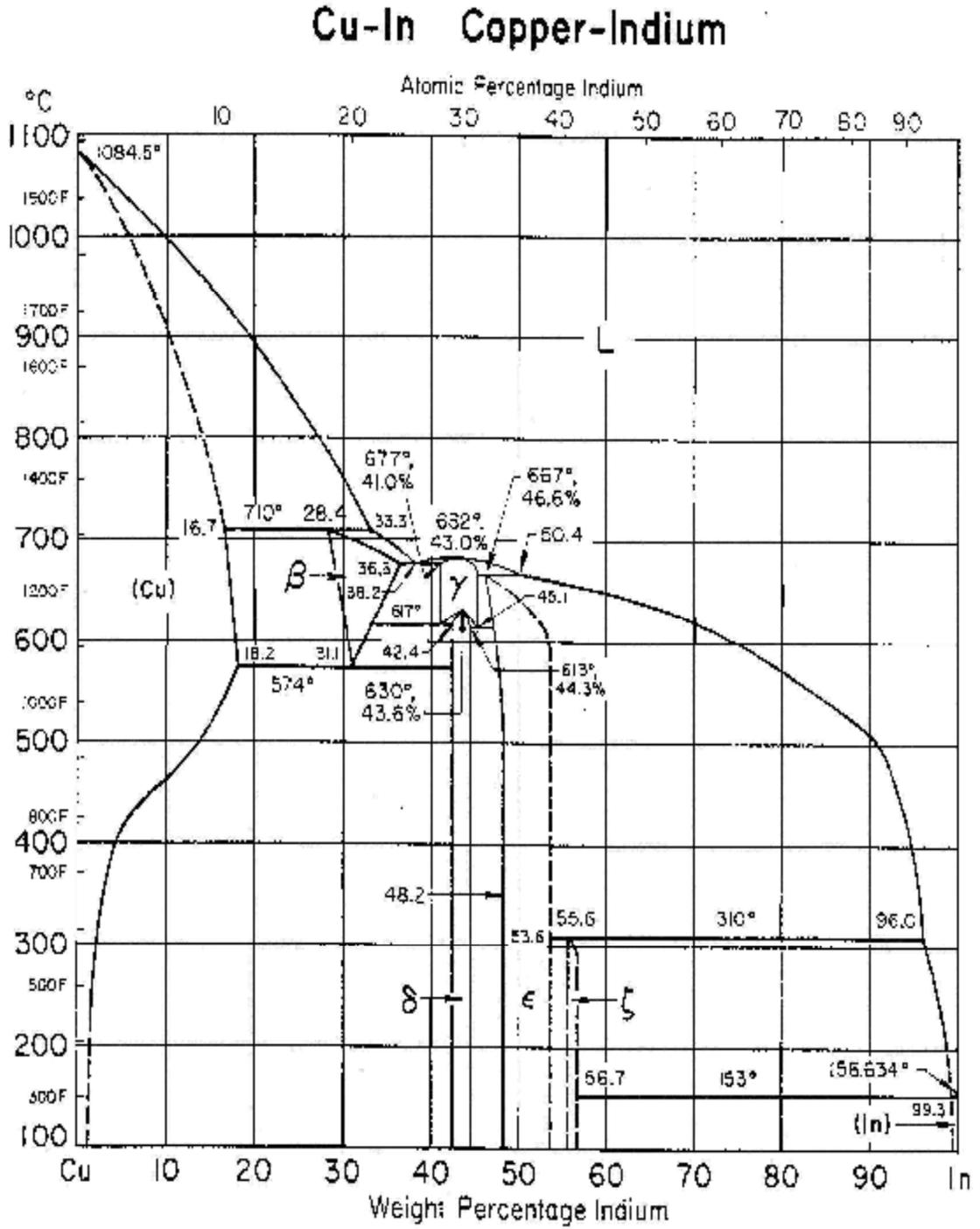


Fig. 15. Diagramme d'équilibre du système Cu-In [15].

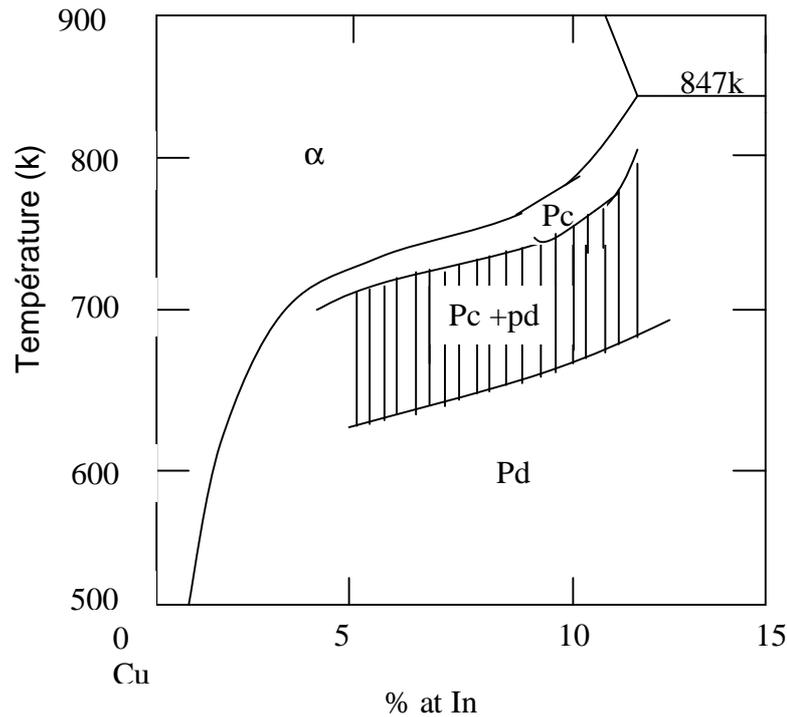


Fig. 16. Domaines où se produisent les précipitations discontinues (pd) et continues (pc) [5].

Shapiro et Kirkadly [6] ont observé par microscopie électronique à transmission que :

- les lamelles α ont une orientation identique à celle de la phase sursaturée du grain à partir du quel elles croissent,
- l'existence des macles α_0 à l'intérieur des lamelles α ,
- la forte densité de dislocations à proximité du joint de grain original.

En 1972, Fournelle et Clark [7] trouvèrent les séquences d'initiation de la précipitation cellulaire dans les alliages Cu-In (Fig. 08) ; à partir de cette étude ils formulèrent un modèle d'initiation de la précipitation cellulaire. Une faible courbure du joint produit la force motrice de migration initiale ; dans ces endroits du joint de grain, les «alotriomorphes» se forment à la suite de l'accumulation des atomes d'indium. Livingston et Cahn [8] remarquèrent que la distance interlamellaire augmente avec la température de vieillissement dans Cu-In, et que les phases précipitées dans la première réaction primaire discontinue (structure fine) ou de la seconde réaction (structure coalescée) sont les mêmes.

Gupta a travaillé sur les alliages à base de cuivre [9] ; il effectua des cycles thermiques sur ces alliages entre la température de précipitation discontinue ($T=400\text{ °C}$) et la température d'homogénéisation ($T=565\text{ °C}$). Il remarqua une réduction de la taille des grains de $100\text{ }\mu\text{m}$, c'est à dire après la dissolution il obtiendra un affinement des grains. Ce phénomène d'affinement est dû à l'augmentation du taux de dislocations après chaque cycle thermique (précipitation +dissolution). Il remarqua aussi dans une autre étude [10] que la dissolution des précipités cellulaires dans le système Cu-In se fait d'une façon discontinue. Gupta et Prasad [11] trouvèrent que la technique des cycles thermiques appliqués sur ces alliages provoque un affinement des grains et une accélération de la cinétique de la précipitation cellulaire.

Dans les années quatre vingt Gust et al. [12], pour la première fois, préparèrent des bicristaux synthétiques de Cu-In de pourcentage 4,6% atomique en indium afin de connaître au départ l'orientation de réseau et la géométrie de l'échantillon ce qui leurs facilitent la mesure avec précision la vitesse de migration des précipités cellulaires v et la distance interlamellaire λ , Gust et al. [12] trouvent qu'au cours de la précipitation cellulaire dans Cu-In la diffusion du soluté à travers un joint de grain stationnaire est du même ordre de grandeur pour un joint relativement lent. Manna et al. [13] ont publié une étude où ils ont observé pour la première fois dans Cu-12 at. % In la possibilité de déclencher une précipitation discontinue à partir des frontières d'interphases (joint d'interphase) comparables à celle formée à partir d'un joint de grain ; par exemple, les joints d'interphase matrice sursaturée/ colonie d'eutectoïde peuvent amorcer la précipitation discontinue comme les joints de grain. Dans une autre étude, ils ont trouvé aussi que d'autres sites sont capables d'amorcer une précipitation discontinue : un joint de grain synthétique réalisé par le dépôt de couches minces Cu / In ou des joints d'interphases (phase sursaturée α_0 / colonie d'eutectique). Ils arrivèrent à la conclusion suivante : le déclenchement de la précipitation discontinue est basé sur l'existence d'un court-circuit sur le site considéré, ce qui favorise la diffusion des atomes de soluté au cours du vieillissement.

W. Gust et al. [14] ont étudié la cinétique de transformation eutectique dans le système Cu-In par la calorimétrie différentielle et conclurent qu'à partir de l'analyse de la cinétique de croissance isotherme la transformation eutectique est un

processus gouverné par la diffusion des joints de grain de l'interphase avec une énergie d'activation s'étendant entre 125 et 131 KJ/mol dans le cas d'alliage Cu-20.15 % at In.

A partir des années quatre-vingt-dix Hamana et al. [15] ont étudié la similarité entre la précipitation continue et discontinue. Ils ont trouvé après un vieillissement prolongé à 400 °C d'un alliage Cu-15 % mass. In, une coalescence des lamelles précipitées suivie d'une sphéroidisation de ces lamelles. Ultérieurement. Hamana et Boumerzoug [16] ont proposé un modèle de sphéroidisation des lamelles précipitées dans Cu-15 % mass. In et montré que le mode de la dissolution est discontinu à 620 °C. Ils ont aussi [17] proposé un nouveau modèle de coalescence des précipités cellulaires. Saheb et al. [18], utilisant la microscopie optique et électronique à transmission, ont montré la possibilité d'une précipitation cellulaire à l'intérieur des grains, c'est à dire à partir des dislocations.

Boumaza [19] a confirmé les résultats obtenus par Hume-Rothery et al. [20] sur la structure cristalline de la phase δ (Cu₇In₃) qu'est tétragonale avec une légère différence ($c/a = 1.6$), elle a utilisé les programmes informatiques pour l'indexation des raies de diffraction DICVOL04 et CaRIne.

II- Cas des alliages du système Cu-Ag :

Toutes les caractéristiques du diagramme d'équilibre (Fig. 17) ont été établies avec précision. Les alliages à faible teneur en argent ont surtout été étudiés du point de vue mécanisme de vieillissement et une précipitation discontinue a été mise en évidence. La résistance à la traction diminue alors que les valeurs de la dureté et de la limite élastique passent par des maxima pour des durées de vieillissement différentes.

Plusieurs phénomènes de précipitation ont été observés par Rätty et Miekki [21] en étudiant l'alliage Cu-5 % mass. Ag vieilli. A une température inférieure à 375 °C, le mouvement des dislocations commence dès que le processus de précipitation discontinue démarre en produisant une structure en colonnes. Cependant, dans l'intervalle de température 350 – 500 °C, la précipitation peut avoir lieu par un processus discontinu associé à la croissance des défauts d'empilement extrinsèques du plan (111).

En augmentant la température ($T > 500\text{ °C}$), le mode de précipitation change encore, la précipitation discontinue devient prédominante dans le plan (100) et la croissance des défauts d'empilement extrinsèques ne lui est plus associée.

Wirth et Gleiter [22] dans leurs travaux sur l'alliage Cu-5 % mass. Ag, ont observé que la précipitation discontinue ne se produit que sur les joints statiques. Ceci peut être compris si on suppose que les joints de grains statiques ne deviennent des fronts de réaction discontinue que s'ils subissent une transition structurale :

Structure du joint de grain \checkmark front de réaction, qui est une structure à grande mobilité.

Gust et al. [23] ont étudié au cours de la précipitation discontinue dans un bicristal de Cu-3.8 % at. Ag, la diffusion le long d'un joint de grain quelconque en cours de migration. Ils ont effectué des mesures dans un large intervalle de températures et ont trouvé que la vitesse du front de réaction varie entre $1,8 \cdot 10^{-10}$ et $2,7 \cdot 10^{-6}$ m/s. Ils ont ainsi calculé les valeurs de la diffusivité chimique du joint de grain $S\check{D}_b$ à partir des différents modèles connus.

Choutri [24] a déjà montré que dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag deux cellules voisines peuvent se développer soit dans le même grain (c'est à dire dans la même direction), soit de façon alternée (l'une dans la direction du premier grain et l'autre dans celle du grain adjacent). Dans une autre étude Boumerzoug [25] a suivi l'évolution microstructurale d'une plage dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag homogénéisé 4 h à 620 °C, trempé et vieilli à 300 °C ; il a constaté que le développement des cellules de précipités peut se faire suivant le mécanisme « S » ; d'autre part, il constate l'apparition d'une nouvelle cellule à partir de la position originale du joint de grain qui était déjà le siège d'une précipitation cellulaire primaire. Enfin il a confirmé que:

- la précipitation discontinue peut se produire sur les joints de grains, à l'intérieur et sur les joints de macle,
- le même mécanisme de multiplication observé dans l'alliage du système Cu-Sb s'applique à cet alliage.

III - Cas des alliages du système Ag-Cu :

Dans l'alliage Ag-8 % mass. Cu, seule la précipitation discontinue se produit. Malgré le fait que les deux constituants aient le même type de réseau cristallin (cubique à faces centrées), la solubilité maximale dans la phase solide est limitée :

- 14 % atomique de cuivre dans l'argent
- 5 % atomique d'argent dans le cuivre

Vu la différence des rayons atomiques de l'argent et du cuivre, on aurait dû s'attendre à l'existence d'une série continue de solutions solides, prévues par la loi de Hume-Rothery. Par exemple, dans le système Cu-Au, dont les composants ont à peu près la même différence de rayons atomiques, on a une solubilité continue.

Historiquement le système Ag-Cu était le premier dans lequel on a observé pour la première fois la précipitation discontinue. Ageew et al. [26] qui l'ont découverte, lui ont donné l'appellation «précipitation biphasée» à cause de l'apparition d'un deuxième système d'anneau de diffraction dans les alliages de ce système qui ont été étudiés par plusieurs chercheurs [26-28]. Ils ont montré que la transformation se produit par formation de phases stables. Excepté le cas d'une trempe très rapide qui provoque l'apparition de phases métastables aux premiers stades de la précipitation [27]. Hamana [29] a étudié l'influence de la déformation plastique sur le vieillissement ultérieur des alliages Ag-8 % mass. Cu. Des échantillons trempés sont déformés par compression de 10, 30 et 50 %. Ensuite ils sont recuits à $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Plusieurs chercheurs [30-32] ont montré expérimentalement que la déformation plastique favorise la précipitation homogène (continue) et cette dernière freine alors considérablement la croissance des cellules. Les résultats obtenus par étude de l'influence de la déformation plastique justes après trempe sur la cinétique de précipitation ultérieure de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, ont montré qu'un faible taux de déformation ($\epsilon = 10\%$) ralentit un peu la cinétique de déformation de la phase sursaturée [32].

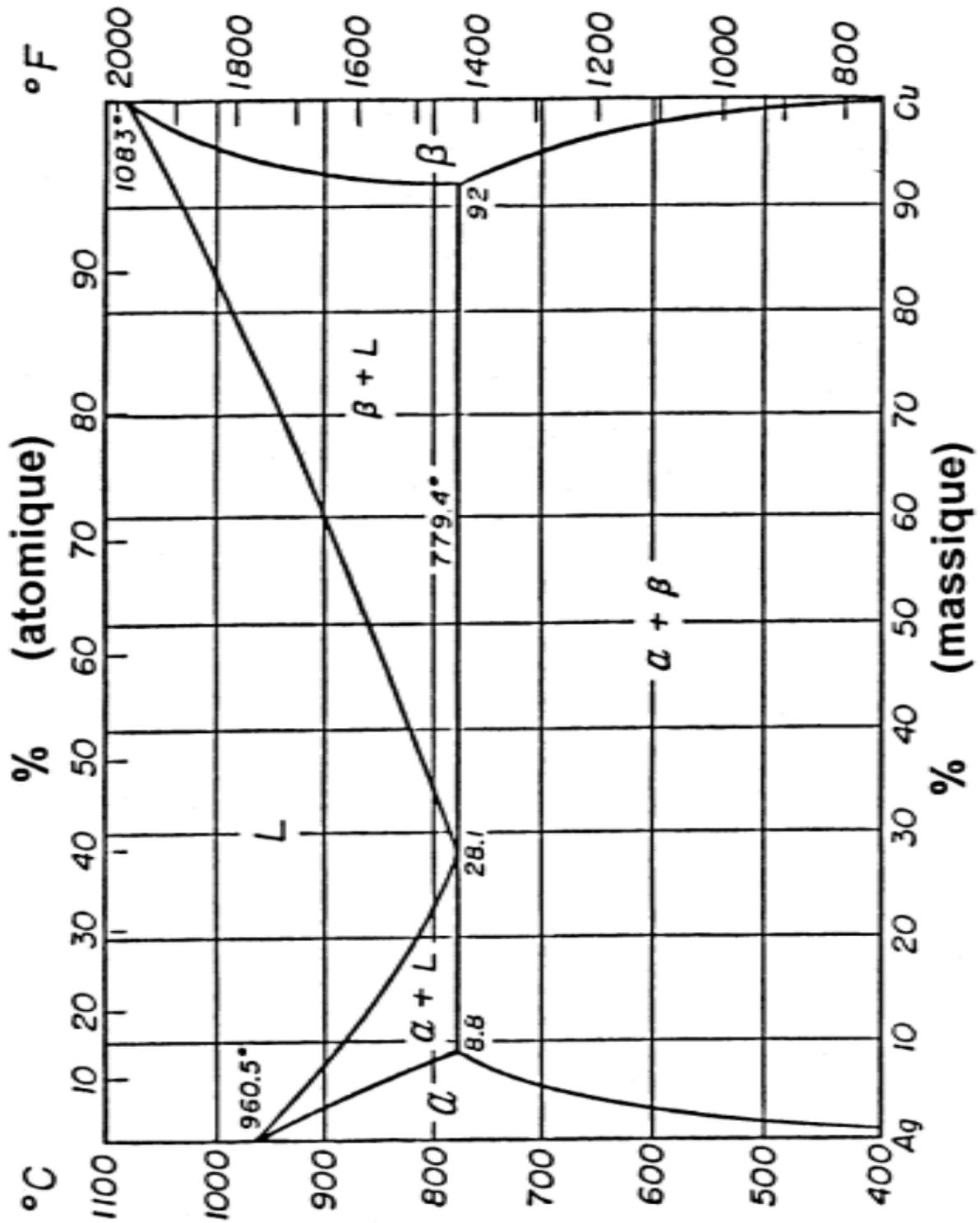


Fig. 17. Diagramme d'équilibre du système Ag-Cu [33].

Les références du 3^{ème} chapitre :

- [1] H. Metzner, G. Geber, M. Uhrmacher, and L. Ziegeler, Physical Review Letters. 75, N° 5, 31, 862 (1995).
- [2] M. Hansen et K. Anderko, Constitution of binary alloys, 590, Mc Graw-Hill (1958).
- [3] H. Bohm, Z. Metallk., 50, 87 (1959).
- [4] H. Bohm, Z. Metallk., 52, 564 (1961).
- [5] P. R. Subramaian, D. E. Lavghin, Bul. Phase Diagrams, 10, p. 554 (1989).
- [6] J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy, Acta Met., Vol. 16, p. 1239 (1968).
- [7] R. A. Fournelle, J. B. Clark, Met. Trans., A3, p 2757 (1972).
- [8] J. D. Linvingston et J. W. Cahn. Acta Metall, 22, 495, (1974).
- [9] S. P. Gupta. Mater Scien. Engin., 27, p. 211 (1975).
- [10] S. P. Gupta, Mater Sci. Engin., 84, p 255, (1986).
- [11] S. P. Gupta and B. Prasard, Z. Metallk., Bd. 78, h9 (1987).
- [12] W. Gust, B. Predel and V. Roll. Acta Metallurgica, Vol. 28, p. 1395 (1980).
- [13] I. Manna, S. K. Pabi and W. Gust, Acta Metall. Mater., Vol. 39, N°7, p. 1489 (1991).
- [14] W. Gust et al, Journal of materials Science, Vol. 34, p. 1815 (1999).
- [15] D. Hamana, S. Nebti, Z. Boumerzoug and A. Boutefnouchet, Phil. Mag., A, Vol. 67, N° 5, p. 1143 (1993).
- [16] D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkd, 85, 7 (1994).
- [17] Z. Boumerzoug, D. Hamana, Meter. Chem. Phy., Vol. 69, (1-3), p. 10 (2001).
- [18] S. Nebti, Z. Boumerzoug, D. Hamana, T. Laoui and Van der biest, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, N° 9, p. 1453 (1995).
- [19] L. Boumaza, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2005).
- [20] W. Hume-Rothery, J. O. Betterton and J. Reynolds, J. Inst. Metals, 80, 609 (1951-1952).
- [21] R. Raty Miekk, H. M. Oja, "Source of Physics Teaching Part 1 and 2 "September (1986).
- [20] R. Wirth, H. Gleiter, Acta Metall., 29, 1825 (1981).
- [23] W. Gust, J. Beuers, J. Steffen, S. Stillz and B. Peredel, Acta Met., 34, 1671 (1986).

Les références du 3^{ème} chapitre :

- [24] H. Choutri, Thèse de Magister Université Mentouri-Constantine (1989).
- [25] Z. Boumerzoug, Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine (1998).
- [26] N. Ageew, Mansan, G. Sachs, Entmischung and Eigenschaf tanderungen
Ubersattiger Sillber- Kupferlegierungen-Zs. Physik, 66,S. 350 (1930).
- [27] W. Gust, B. Peredel, K. Diekstatt, Zur discontinuierlichen Ausscheidung in Silber-
6,2 at % Cooper- Dreikristallen-Zs. metallkun, 62, 2, S75 (1978).
- [28] W. Scharfenberger, J Gartner, H. Borchers, Texturentersuchungen bei Ag-Cu
7.5-Zs. Mettkunde, 61, 10, S 756 (1970).
- [29] D. Hamana, Thèse de Doctorat, Université de Kharkov (1983).
- [30] J. B. Clark, Age hardening in a Mg-9% Al, Acta Met., 16, 2, 141 (1968).
- [31] H. Bohm, Untersuchungen Zur Auchartung bei diskontinuierlichen
Ausscheidung, Z. Metallkunde, 52, 8, S. 512 (1961).
- [32] ASM Handbook Committee, Metals Handbook, American Society for Metals,
8^{ème} Edition (1973).

Chapitre 4

Matériaux et méthodes de Caractérisations

I- Analyses métallographique

Toute cette partie expérimentale, (l'observation au microscope des échantillons, la dilatométrie, l'analyse calorimétrique, les mesures de microdureté), est réalisée au sein de Laboratoire de Transformations de Phases (L.T.Ph) de l'Université Mentouri-Constantine.

I-1 L'analyse micrographique :

L'analyse micrographique a pour principal but la mise en évidence de la structure de l'échantillon. L'analyse micrographique se fait sur des surfaces polies et attaquées chimiquement. L'obtention de ces surfaces pour nos alliages étudiés Cu-15% mass. In, Cu-7% mass. Ag et Ag-8% mass. Cu, nécessite différentes étapes :

1. l'élaboration de l'alliage Cu - 15% mass. In s'est faite par fusion dans un dispositif où règne un vide poussé (vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} Torr) à partir de matériaux très purs : Cuivre (Cu) 99,999% et Indium (In) 99,999%, après maintien à 1100 °C pendant une heure pour permettre la fusion du mélange constituant l'alliage ; les lingots sont ensuite refroidis dans le four et subissent un traitement d'homogénéisation à 630 °C pendant une semaine. Cette dernière température est choisie à partir du diagramme d'équilibre. L'élaboration des autres alliages s'est faite de la même manière et leurs températures de fusion et d'homogénéisation sont choisies toujours d'après le diagramme d'équilibre ;
2. l'enrobage est une opération qui consiste à noyer l'échantillon découpé du lingot dans la résine, excepté la face à étudier ;
3. dans un premier temps, nous faisons une ébauche de façon à polir brièvement et grossièrement les faces et à casser les angles de l'enrobage. Puis les échantillons subissent un pré polissage, qui s'effectue en plusieurs étapes avec des grains abrasifs de plus en plus fins (100, 300, 500...1200), disposés sur les disques de la polisseuse. Après chaque polissage les

échantillons sont nettoyés de tout résidu à l'aide d'un solvant approprié tel que le méthanol, et séchés à l'air comprimé. Le polissage de finition se fait à l'aide de la pâte diamantée répartie à l'aide d'un diluant sur le disque ; les granulométries utilisées sont 9, 3 et 1 μ m. Avant l'étude micrographique, il nous faut procéder à une attaque chimique. Les réactifs d'attaques utilisées pour les différents types d'alliages apparaissent dans le tableau suivant :

Alliage	Réactif d'attaque	Temps d'attaque
Cu-15% mass. In	l'acide nitrique (HNO ₃ 52,5%) dilué	1 seconde
Cu-7% mass. Ag	l'acide nitrique (HNO ₃ 52,5%) dilué	1 seconde
Ag-8% mass. Cu	250 ml d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄), 3g d'anhydride chromique et 75 ml d'eau (H ₂ O) distillée	2 à 3 secondes

Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'éthanol et séchés à l'air. Cette dernière opération est très délicate, car il ne faut laisser aucune trace sur la surface.

- les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope de type **OLYMPUS BX51M** (Fig. 18) ; ce dernier nous permet d'utiliser des grossissements pouvant aller jusqu'à 1000 fois.



Fig. 18. Le microscope optique de type OLYMPUS BX51M

I-2 Essais de Microduretés :

Les essais de Microduretés Vickers consistent à étudier les longueurs des diagonales de l'empreinte laissée à la surface de l'échantillon après application d'une charge constante d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée en diamant (Fig. 19). Le temps de mise en charge est de 20 secondes, tout comme le temps de maintien de la charge. L'empreinte est d'autant plus grande que le matériau est mou.

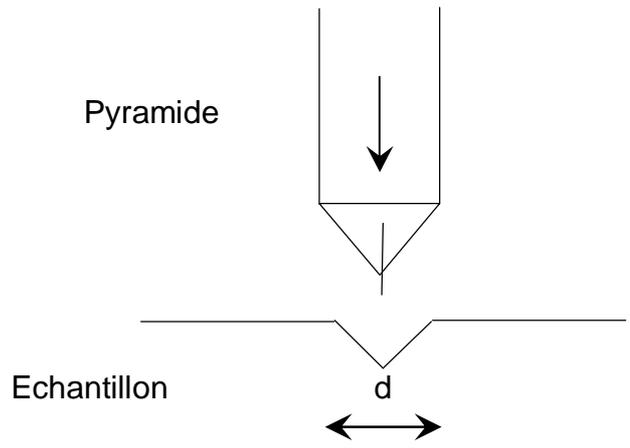


Fig. 19. Essai de dureté Vickers.

La dureté Vickers est donnée par la formule :

$$H_v = 1,85 F/d^2$$

avec F : charge d'essai en kilogramme force à $\pm 1\%$

$$d = (d_1 + d_2)/2 \text{ (en mm).}$$

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de microdureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force et les essais de microdureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopiques. Nous avons utilisé une charge de 300 grammes force ; les microduretés $H_{V0,3}$ nous permettent de définir la dureté des constituants de la microstructure en présence.

L'appareil utilisé de marque **ZWICK** (Fig. 20) est équipé d'un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée ; il est connecté à un ordinateur permettant l'acquisition automatique des valeurs de microduretés H_V .

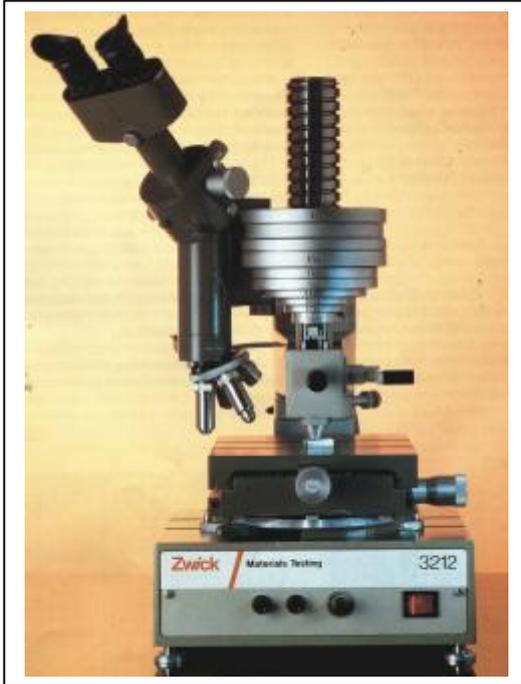


Fig. 20. Le microduromètre utilisé de Type ZWICK

II- Méthodes d'analyse des transformations de phases :

Le nombre des méthodes pouvant conduire à l'évaluation des cinétiques de transformation de phase est important. De manière générale, on distingue les **méthodes continues et les méthodes discontinues**. Les méthodes continues mettent en œuvre la mesure « in situ » de paramètres physique sensibles aux modifications de la microstructure de l'alliage étudié et aux transformations de phase plus particulièrement.

Ces paramètres peuvent être :

- le volume, accessible par analyse en dilatométrie,
- les propriétés thermomagnétiques,
- la résistivité thermique ou électrique,
- le flux thermique par le principe calorimétrique.

Ces différentes méthodes ont l'avantage de donner l'accès immédiat à une signature continue et globale des cinétiques de transformation. Ainsi, suivant la nature de la propriété étudiée, une relation peut être établie avec la quantité de phase formée ; c'est généralement le cas des analyses dilatométrique et calorimétrique. Néanmoins, la plupart des méthodes exigent que la corrélation entre le taux de variation de la propriété mesurée et le taux de phase formée soit établi, la relation n'étant généralement pas linéaire. Une approche plus théorique de la nature

des transformations impliquées est donc indissociable de la mesure des variations de type « physique » (ρ , χ , l/l_0 , ...) qui leur sont imputées.

II-1 l'analyse dilatométrique :

Cette méthode permet de suivre les évolutions structurales à partir de la mesure, des variations dimensionnelles (Δl) en fonction de la température (T), d'échantillons susceptibles d'être le siège de transformation de phase soit en condition isotherme, soit en condition anisotherme, soit les deux en même temps, c'est-à-dire qui ont lieu successivement lors du même cycle thermique. En fait pour un matériau donné, l'allure de ces variations peut être influencée non seulement par la température, mais aussi par la présence de défauts physiques (lacunes, dislocations...), ainsi que par la quantité et la nature des atomes de soluté ajoutés volontairement ou non au matériau de base. En outre, et c'est là un des intérêts essentiels de la dilatométrie, tout changement de la structure cristalline induit des variations du volume spécifique des atomes constituant les mailles élémentaires, donc des variations dimensionnelles.

Nous avons utilisé un dilatomètre différentiel de type **ADAMEL LHOMARGY (DI 24 ISA à microprocesseur)** (Fig. 21) pour déterminer avec une bonne précision les caractéristiques des changements de phase au chauffage comme au refroidissement avec différentes vitesses respectivement. Les échantillons utilisés peuvent être de forme parallélépipédique ou cylindrique ($25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ou $25 \times 5 \text{ mm}^2$).

Les analyses peuvent être faites sous vide ou sous atmosphère contrôlée (argon) avec des températures allant de 25 à $T_{\text{maxDI24}}=1600^\circ\text{C}$.

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 de temps ou de la température pour chaque segment de cycle thermique imposé, avec la courbe dérivée correspondante.



Fig. 21. Le dilatomètre utilisé Adamel Lhomargy du type DI24 [2].

II-2 l'analyse calorimétrique différentielle :

Au cours de la réaction, on compare les transformations énergétiques qui s'opèrent au moment de la formation et de la rupture des liaisons chimiques et on établit un lien entre ces transformations et les réactions endothermiques et exothermiques. On analyse le rôle de la masse, la capacité thermique et le changement de température d'un corps selon la quantité de chaleur absorbée ou dégagée.

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry -DSC-) détermine la fraction précipitée via l'enthalpie de transformation et connaît actuellement une évolution intéressante [1].

L'appareil employé est une DSC 131 Setaram à flux de chaleur dans laquelle l'échantillon et la référence sont placés dans une même enceinte (Fig. 22). Une différence de température est mesurée entre l'échantillon et la référence à l'aide de thermocouples. Elle permet de remonter à une différence de flux de chaleur, ΔQ , par calibration de l'appareil.

Tous les essais anisothermes sont donc réalisés sur un appareil **DSC 131** (Fig. 23) qui est caractérisé par les éléments suivants :

- une seule structure intégrant le capteur proprement dit, le système de refroidissement et son contrôleur à microprocesseur,

- un logiciel multitâche permettant aussi de piloter d'autres modules (par exemple, modules de la ligne labsysTM),
- un choix de creusets variés selon les applications à réaliser.

L'analyse calorimétrique différentielle reste une des meilleures techniques pour la détection des transformations de phase à l'état solide, grâce à la mesure de l'énergie mise en jeu lors d'un chauffage. En général on note l'apparition de deux types de pics :

- le pic exothermique lié aux processus de précipitation des phases d'équilibre, enregistré au-dessus de la ligne de base,
- le pic endothermique lié aux processus de dissolution d'une phase, enregistré au 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 :

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

Les échantillons analysés sont de forme cylindrique (environ 3x2x2 mm³) et de masse moyenne ≈ 200 mg ; pour les alliages du système Cu-In et 500mg du système Cu-Ag et Ag-Cu; pour éviter leur oxydation au cours du chauffage, les essais sont réalisés sous gaz inerte (Ar).

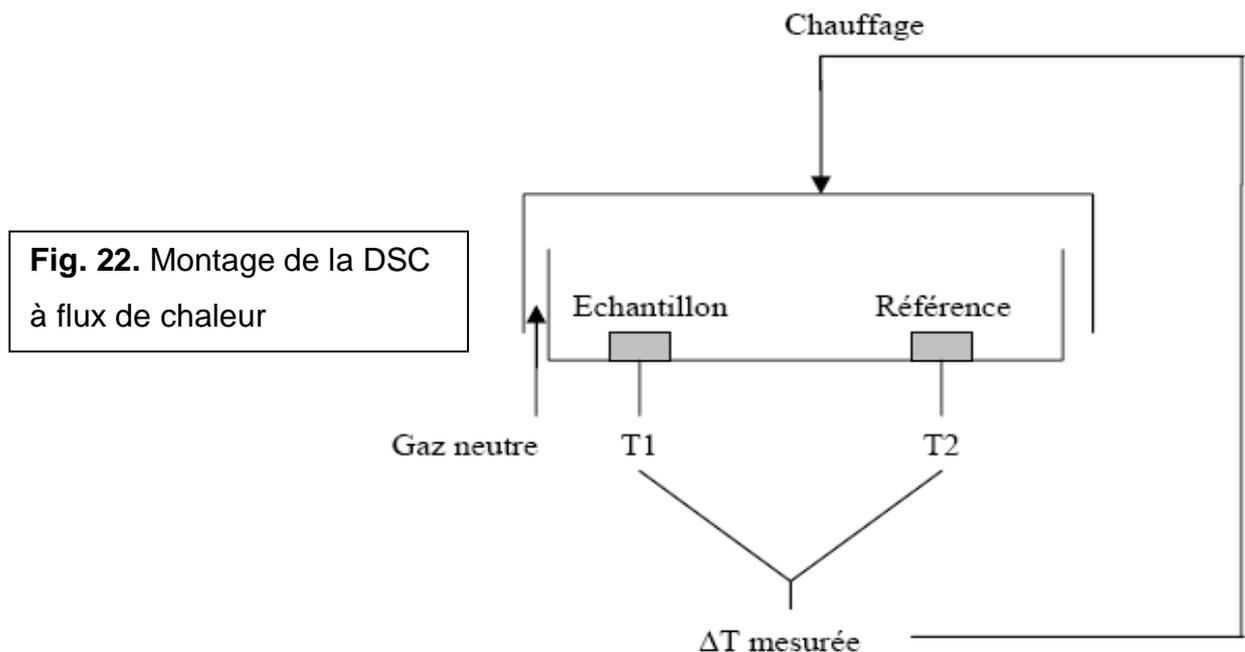




Fig. 23. L'analyse calorimétrique différentielle DSC utilisée (DSC) 131.

III- Diffraction des rayons X :

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta)$$

L'appareillage utilisé est un diffractomètre à poudre PHILIPS **XPERT-PRO** (Fig. 24). Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée d'un tube céramique scellé à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie K_{β} du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de $10\text{-}120^{\circ}$ (2θ). Le pas de balayage est de $0,02^{\circ}$, pour un temps d'acquisition moyen de 2 heures pour l'identification des composés, 12 heures pour des études plus poussées. L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type DIFFRACplus (Eva. version 9,0) permet d'étudier le spectre de

diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser. Les raies de diffraction sont comparées aux spectres des différentes phases compilées dans les fiches PDF₈ (Powder Diffraction File).



Fig. 24. Le diffractomètre utilisé de type PHILIPS XPERT-PRO.

Les références du 4^{ème} chapitre :

- [1] I. ESMAEIL, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada (2002).
- [1] G. Cizeron. La dilatométrie- Méthodes d'approche du comportement Physico-Chimique des Matériaux, Publication Adamel Lhomergy (1996)

Chapitre 5

Résultats expérimentaux et interprétations

I- Cas de l'alliage Cu – 15% mass. In:

a- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Le cycle thermique appliqué avec différentes vitesses (1, 3, 6 et 7 °C/min) consiste en un chauffage jusqu'à la température d'homogénéisation 630 °C suivi d'un refroidissement avec les mêmes vitesses.

Les courbes DSC des échantillons homogénéisés et trempés obtenues avec différentes vitesses (Fig. 1) ne révèlent pas d'anomalies importantes.

b- Analyse dilatométrique :

L'allure des courbes dilatométriques des échantillons trempés obtenues avec différentes vitesses (1, 3 et 7 °C/min) est presque la même : seules quelques petites expansions successives apparaissent sur la dérivée du segment de chauffage (Fig. 2).

Par conséquent, il est très difficile de déterminer l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes de cet alliage.

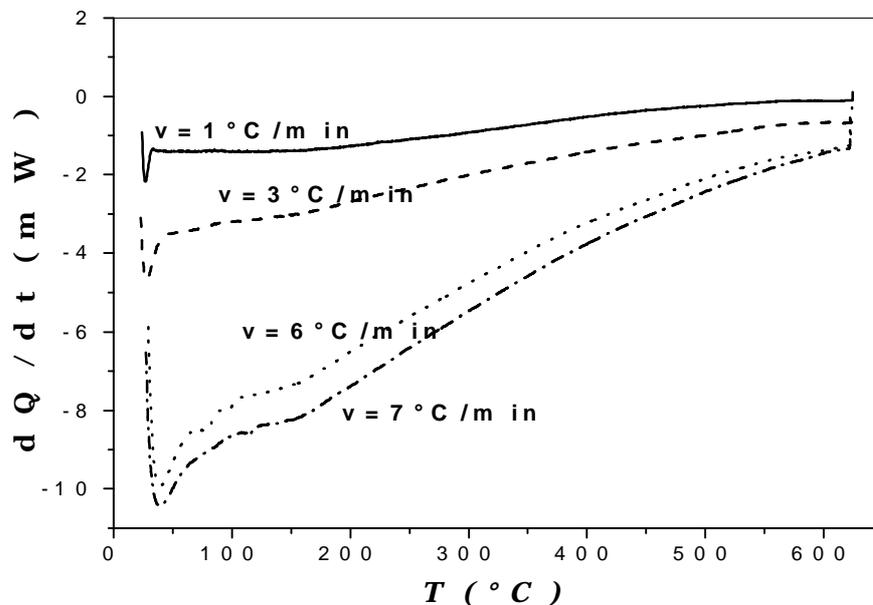


Fig. 1. Courbes DSC d'un alliage Cu-15 % mass. In homogénéisée et trempé avec différentes vitesses de chauffage.

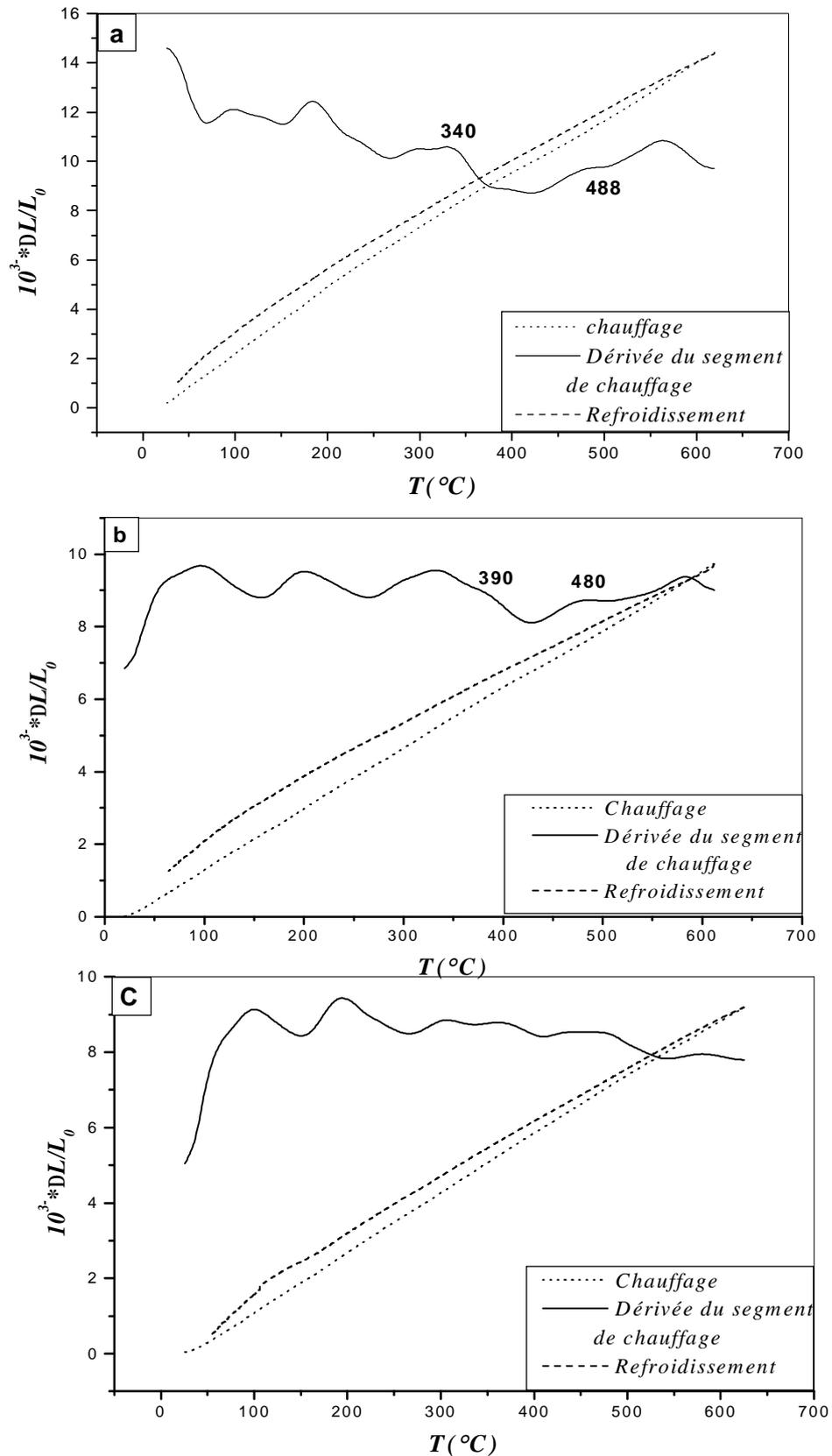


Fig. 2. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-15 % mass. In homogénéisé et trempé à l'eau avec (a) $V_{ch} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (b) $V_{ch} = 3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et (c) $V_{ch} = 7 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

c- Analyse micrographique

L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique (avec des grossissements pouvant atteindre X1000) peut nous renseigner sur l'apparition des précipités. La température de vieillissement 400 °C a été choisie d'après le diagramme d'équilibre et les résultats obtenus par plusieurs chercheurs [1-4].

La microstructure d'un échantillon homogénéisé et trempé est formée de grains de tailles différentes et de macles à l'intérieur des grains, sans la trace d'une quelconque précipitation (Fig. 3), ce qui confirme sa bonne homogénéisation.

La microstructure d'un échantillon qui a subi le traitement thermique suivant : un chauffage avec 30 °C/min jusqu'à la température de vieillissement 400 °C et un maintien d'une heure à cette dernière (Fig. 4b), montre bien la formation des cellules de précipités sur les joints de grains.

L'autre échantillon qui a subi le même cycle thermique mais avec une vitesse de chauffage égale à 2 °C/min (Fig. 4a), présente une microstructure différente ; on voit bien des précipités à l'intérieur des grains comme dans le cas de la précipitation continue.

Les alliages qui subissent un maintien de deux heures à la température de vieillissement 400 °C après un chauffage avec une vitesse de 5 °C/min (Fig. 5a), 10 °C/min (Fig. 5b) et 20 °C/min (Fig. 5c) présentent une précipitation cellulaire aux joints de grains. On a calculé la distance maximale 'd' entre la position initiale du joint de grain et le front de réaction pour un échantillon chauffé avec $V= 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (**d= 1,81 μm**) et un autre avec $V= 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (**d= 23,09 μm**). On trouve donc que cette distance est plus grande pour la vitesse élevée ; cela veut dire que la vitesse de croissance est beaucoup plus grande.

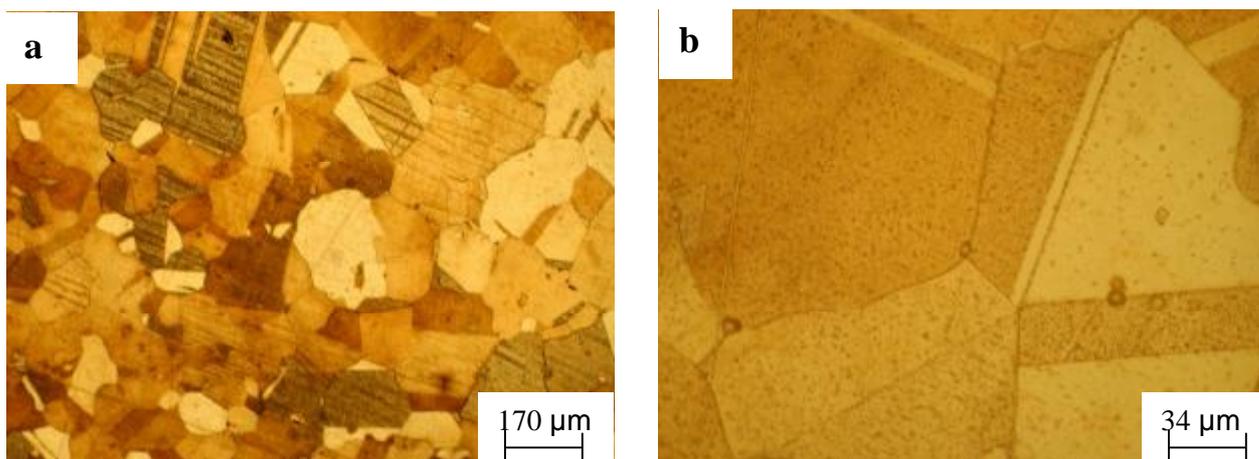


Fig. 3. Microstructure de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630 °C et trempé à l'eau (a et b).

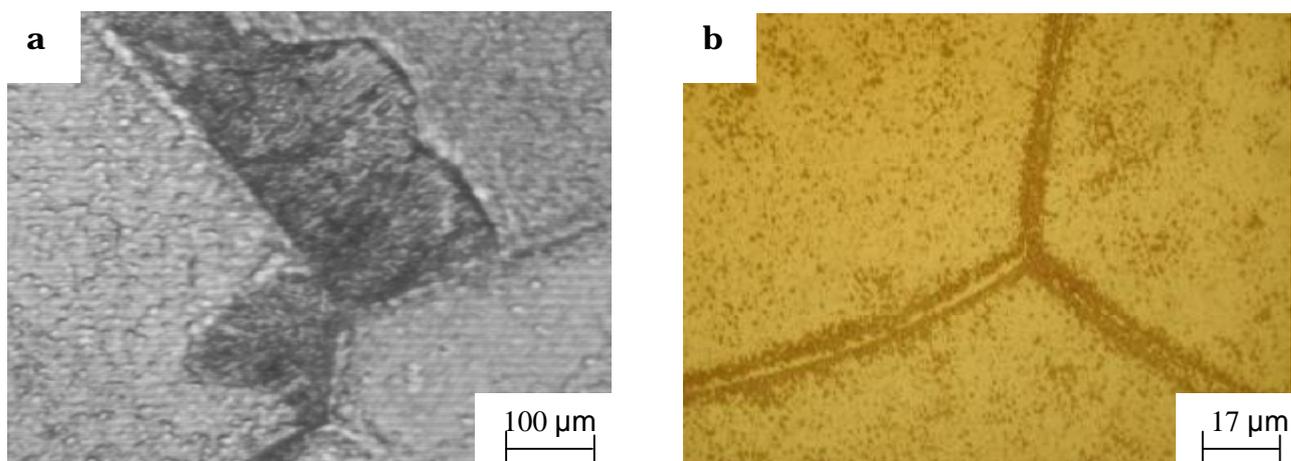


Fig. 4. Microstructure de l'alliage Cu-15 % mass. In homogénéisé 3 h à 630 °C, trempé à l'eau et chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien d'1 heure : (a) $V_{ch} = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et (b) $V_{ch} = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

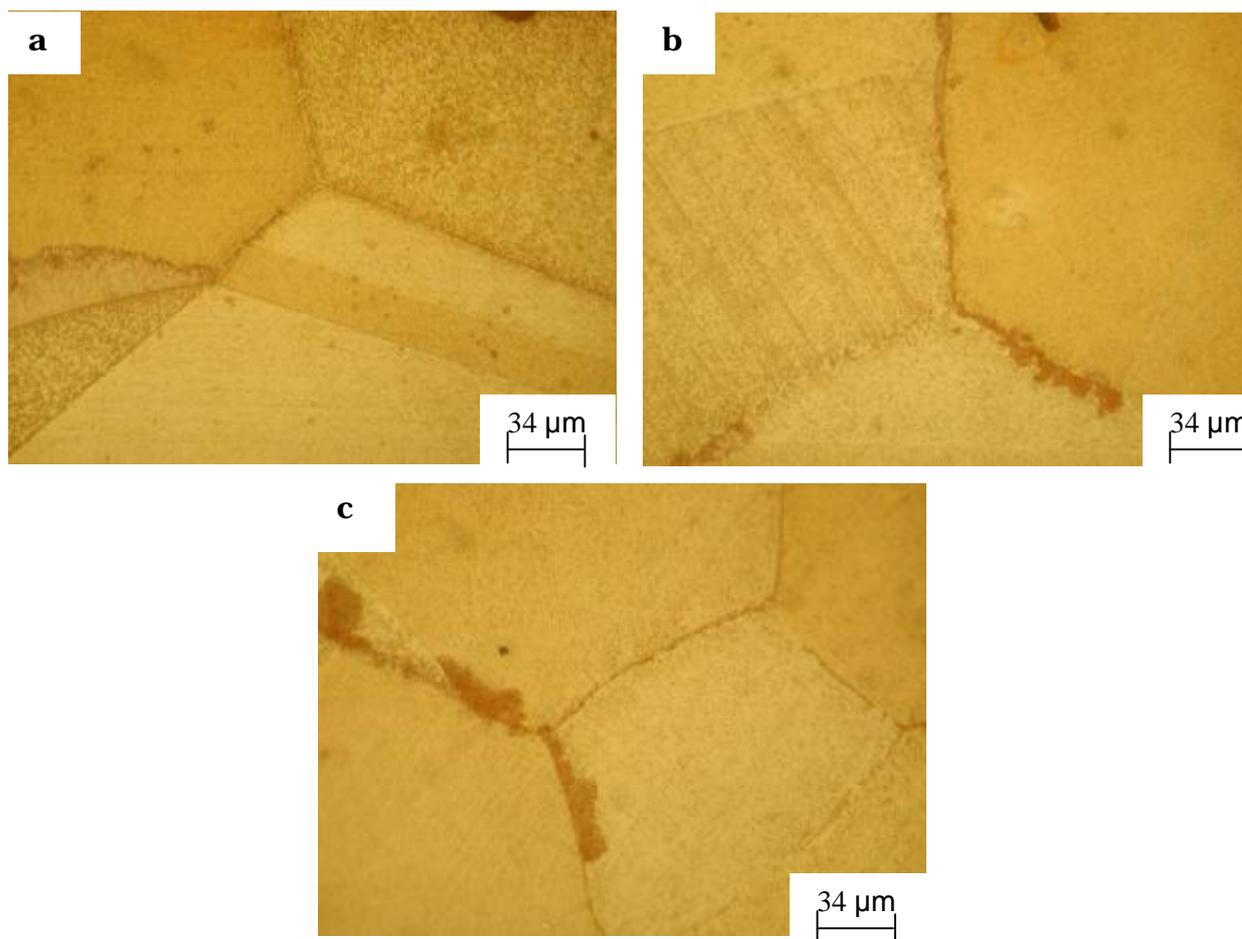


Fig. 5. Microstructure de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630°C, trempé à l'eau et chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures : (a) $V_{ch} = 5 \text{ °C/min}$ (b) $V_{ch} = 10 \text{ °C/min}$ et (c) $V_{ch} = 20 \text{ °C/min}$

d- Mesure de la microdureté :

La variation de la microdureté en fonction des vitesses de chauffage jusqu'à 400 °C (suivi d'un maintien d'1 heure et d'un refroidissement avec une vitesse de 50°C/min) de l'alliage Cu - 15% mass. In homogénéisé et trempé, est présentée dans la figure 6a. Le même type de variation avec un maintien de 2 h à 400 °C apparaît dans la figure 6b. La microdureté de l'alliage Cu – 15 % mass. In à l'état de trempé est égale à 93 N/mm².

On constate que les valeurs de la microdureté diminuent régulièrement avec l'augmentation de la vitesse de chauffage, mais augmentent avec le temps de maintien à 400 °C.

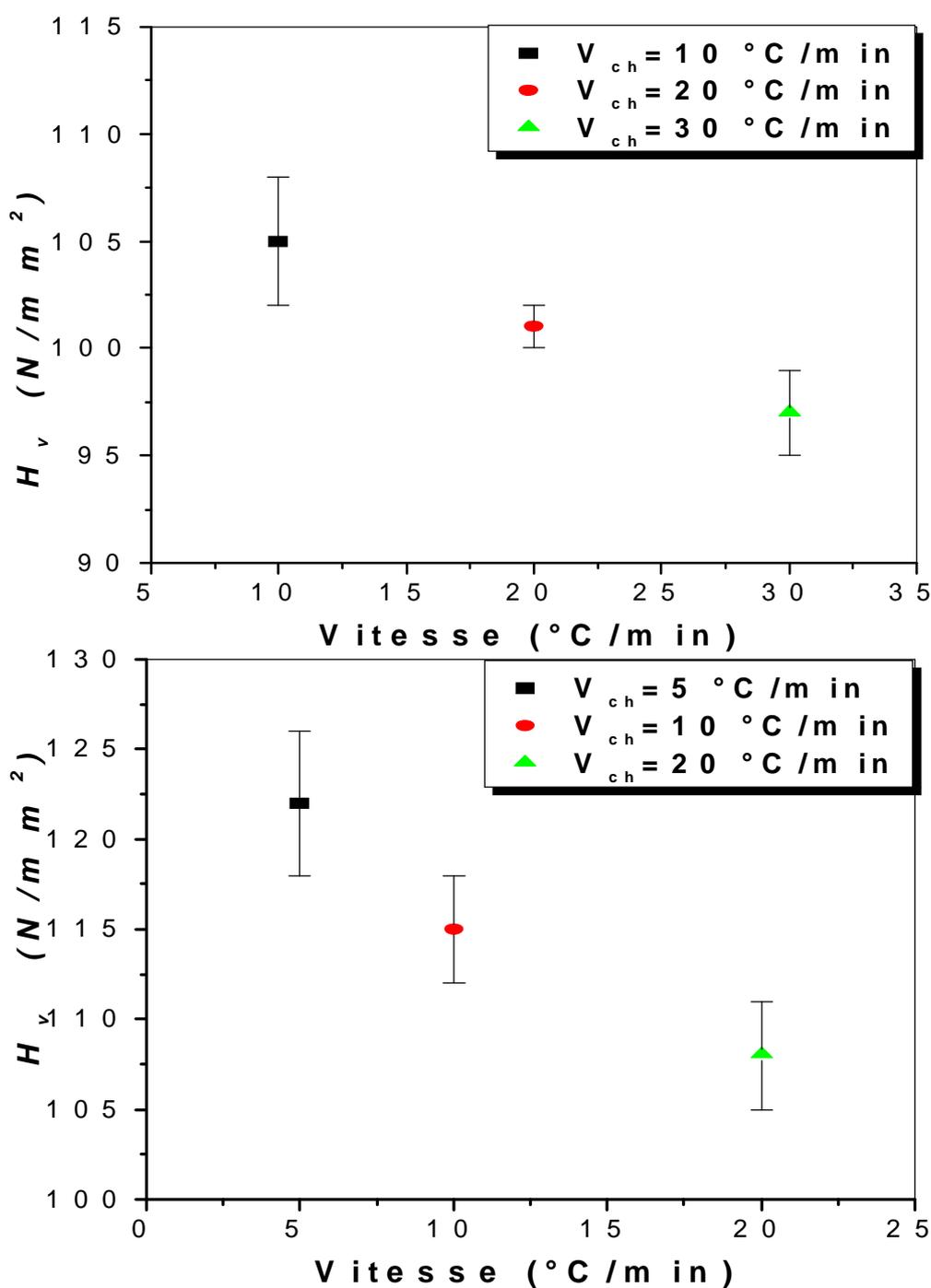


Fig. 6. Evolution de la microdureté en fonction de la vitesse de chauffage des alliages Cu-15 % mass. In vieillis à 400 °C pendant : (a) 1 h, (b) 2 h et refroidis avec la même vitesse (50 °C/min).

e- Diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X (Figs. 7 et 8) des échantillons qui ont subi le traitement thermique suivant : un chauffage avec différentes vitesses (5, 10, 20 et 30 °C/min) suivi d'un maintien de 2 h à 400 °C et d'un refroidissement avec $v= 50$ °C/min, montre bien que les intensités des pics de diffraction principaux sont différentes, ce qui peut s'expliquer par la différence des tailles des grains et leurs orientations.

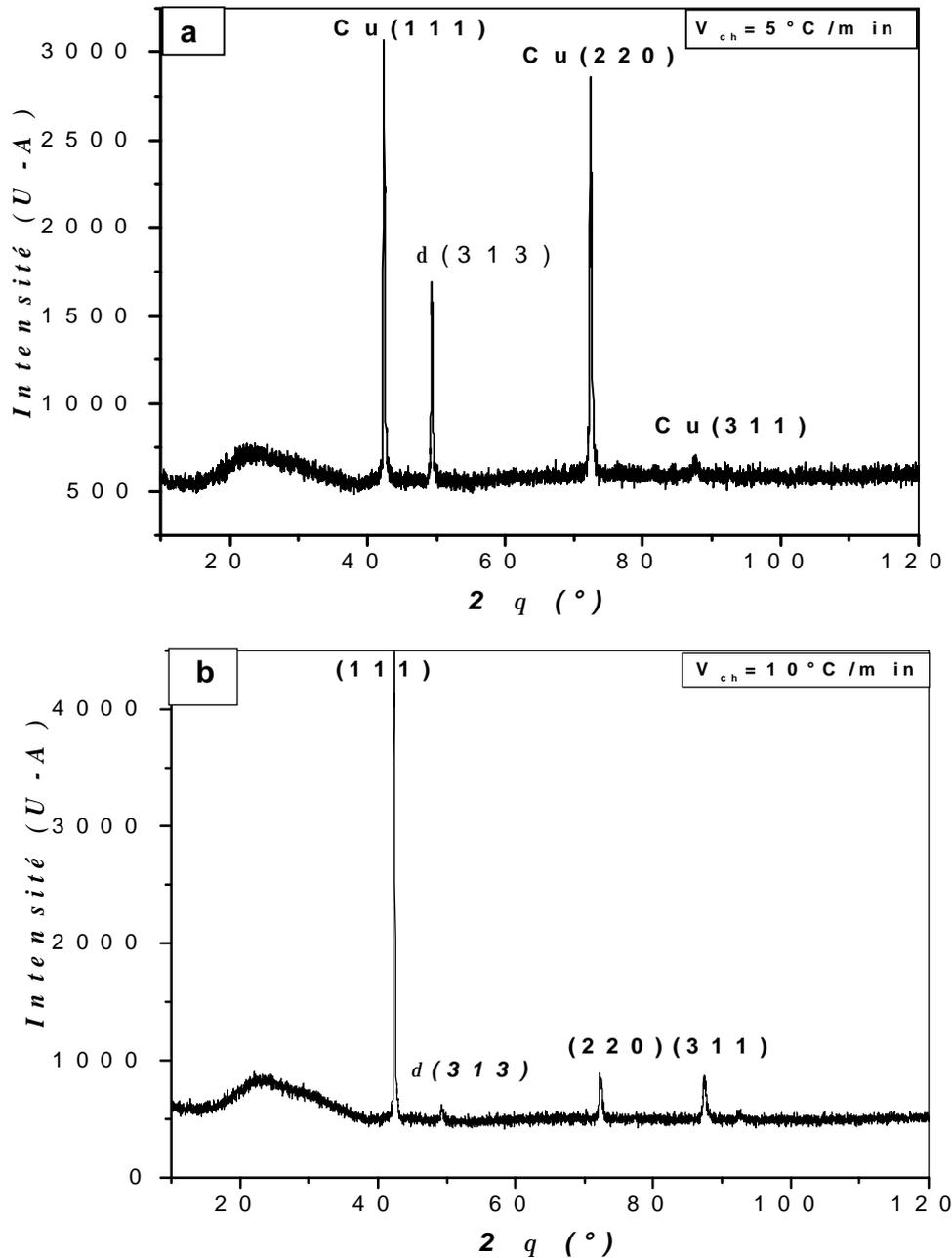


Fig. 7. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630 °C, trempé à l'eau et Chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures : (a) $V_{ch}= 5$ °C/min et (b) $V_{ch}= 10$ °C/min.

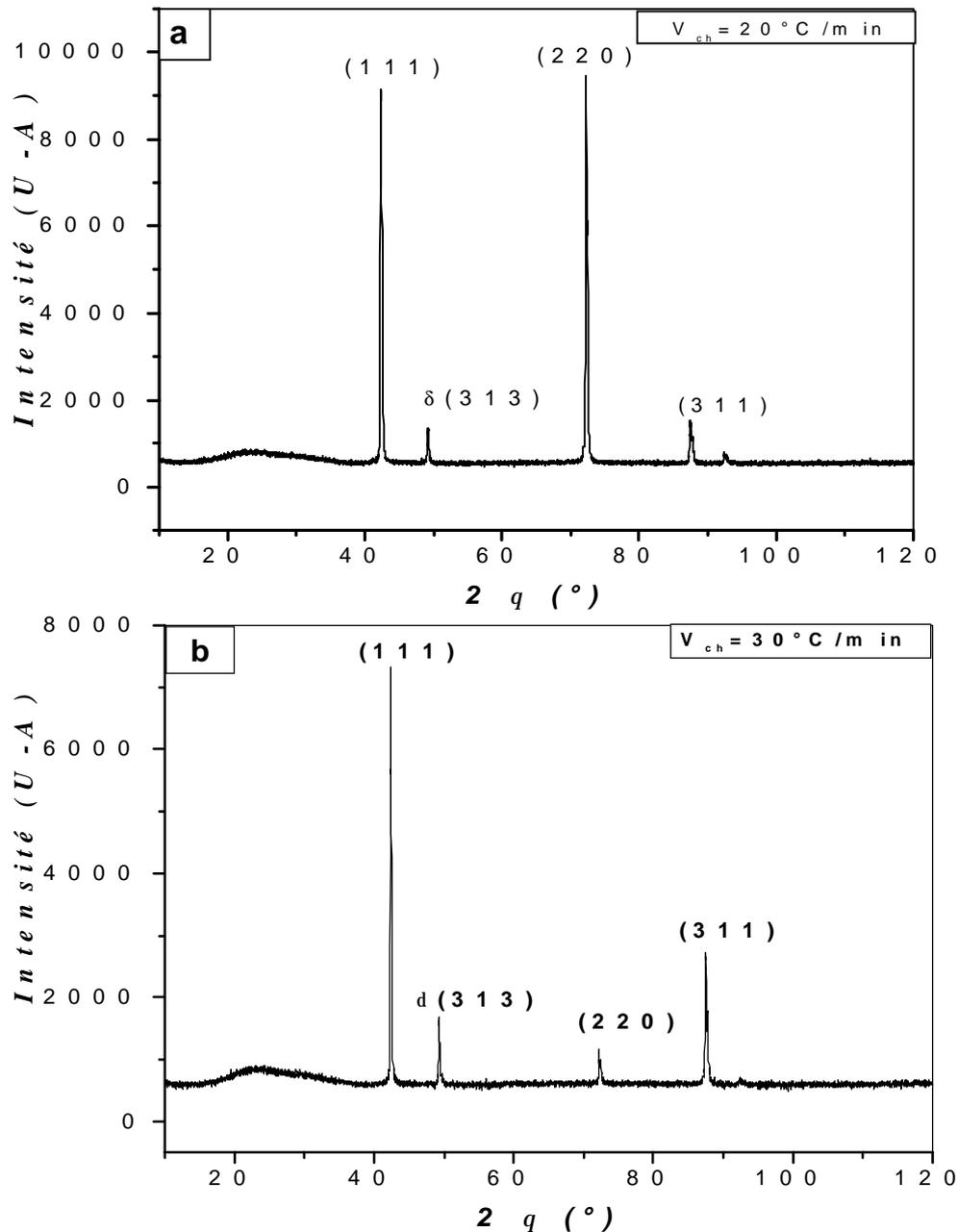


Fig. 8. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630 °C, trempé à l'eau et chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures : (a) $V_{ch} = 20 \text{ °C/min}$ et (b) $V_{ch} = 30 \text{ °C/min}$.

Les calculs qui ont permis d'identifier la phase (δ) sont présentés en annexe.

D'après la figure 9 on constate que l'intensité du pic qui correspond à la phase précipitée δ (Cu_7In_3) croît avec la vitesse de chauffage, ce qui est dû à l'augmentation de la quantité de phase formée (la fraction transformée). Ce résultat est compatible avec les observations métallographiques et les mesures de microdureté.

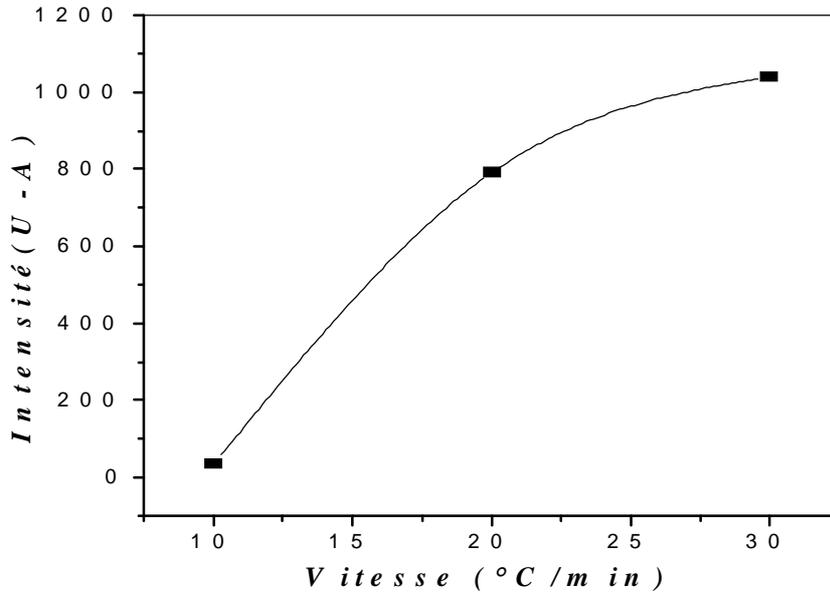


Fig. 9. Variation de l'intensité du pic (313) de la phase δ de l'alliage Cu-15 % mass. In en fonction de la vitesse de chauffage.

L'examen de la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics principaux avec différentes vitesses de chauffage (5, 10, 20 et 30 °C/min) montre une diminution de celle-ci lorsqu'on augmente la vitesse de chauffage (Fig. 10); ceci est attribué aux contraintes non uniformes.

La variation de FWHM est due à deux facteurs essentiels :

- 1- les contraintes emmagasinées après une déformation plastique préliminaire (taille des grains),
- 2- les contraintes non uniformes dues à la formation des précipités continus.

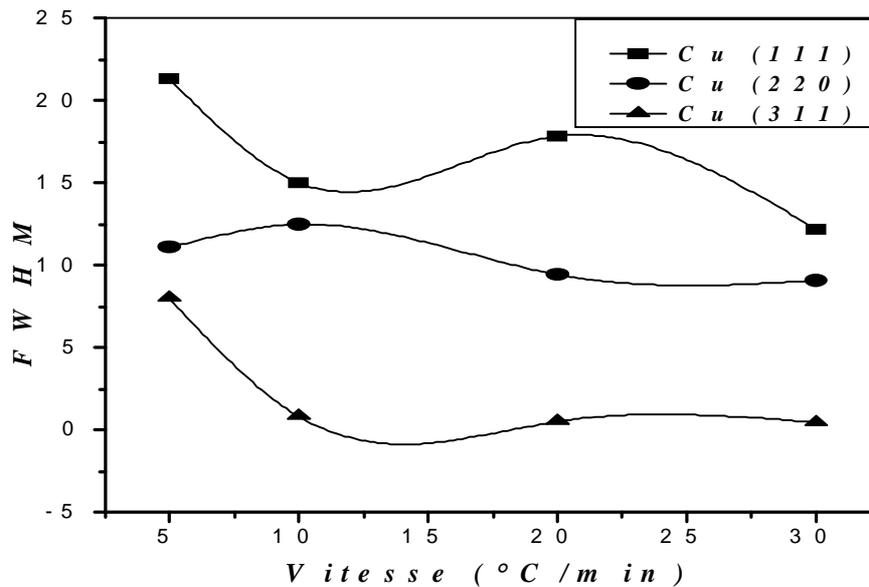


Fig. 10. Variation de FWHM des pics principaux de la matrice (Cu) en fonction de la vitesse de chauffage.

II- Cas de l'alliage Cu -7 % mass. Ag :**a- l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :**

La courbe de chauffage avec une vitesse de 1 °C/min d'un échantillon Cu-7 % mass. Ag homogénéisé 17 h à 750 °C et trempé à l'eau présente un effet exothermique dans l'intervalle [445-500 °C] avec un maximum situé vers 481 °C (Fig. 11a) qui correspond certainement à la précipitation discontinue.

En variant la vitesse de chauffage (5 et 8 °C/min), on constate toujours l'apparition de ce pic qui devient beaucoup plus intense avec un décalage vers les hautes températures et aussi leur intensité augmentent due à l'augmentation de la phase précipitée (Figs. 11b et c).

b- l'analyse dilatométrique :

La courbe de chauffage ($v=1$ °C/min), d'un échantillon Cu -7 % mass. Ag homogénéisé et trempé présente une importante anomalie dans l'intervalle de température [367-740 °C] (Fig. 12a), composée de :

- une contraction avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 435 °C,
- une expansion complexe avec un épaulement vers 585°C et un maximum de la courbe dérivée vers 692 °C.

Normalement la contraction devrait correspondre à la précipitation de la phase α et l'expansion à sa dissolution.

Si on double la vitesse de chauffage ($v=2$ °C/min) d'un échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 12b), on s'aperçoit que les mêmes anomalies apparaissent. Cependant, on remarque que :

- le minimum de la contraction présente un léger épaulement et est décalé vers les hautes températures (vers 491 °C),
- le maximum de l'expansion est maintenant dédoublé avec un décalage vers les hautes températures (634 °C et 720 °C).

Une nouvelle augmentation de la vitesse de chauffage ($v=5$ °C/min) d'un échantillon homogénéisé et trempé, change un peu l'allure de la courbe dilatométrique et permet de séparer les minimums de la contraction. En effet, elle est maintenant représentée par deux minima distincts 420 °C et 530 °C. Par contre le maximum de l'expansion, décalé vers les hautes températures, est difficile à déterminer (Fig. 13a). Une plus grande vitesse de chauffage ($v=8$ °C/min) ne laisse

qu'un seul minimum de la contraction, légèrement décalé vers les hautes températures (534 °C) (Fig. 13b).

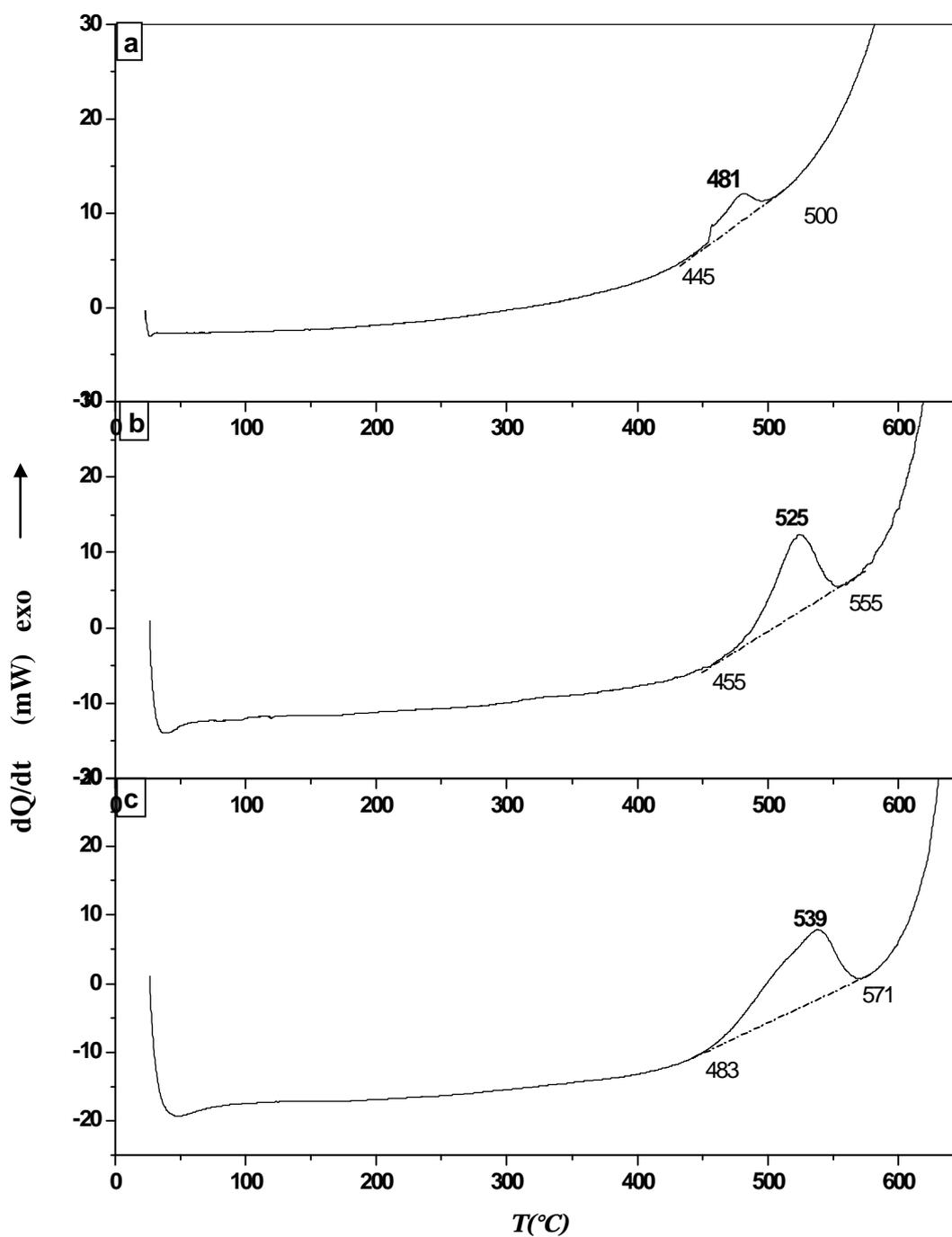


Fig. 11. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 17 h à 750 °C et trempé : (a) $V_{ch} = 1$ °C/min, (b) $V_{ch} = 5$ °C/min et (c) $V_{ch} = 8$ °C/min.

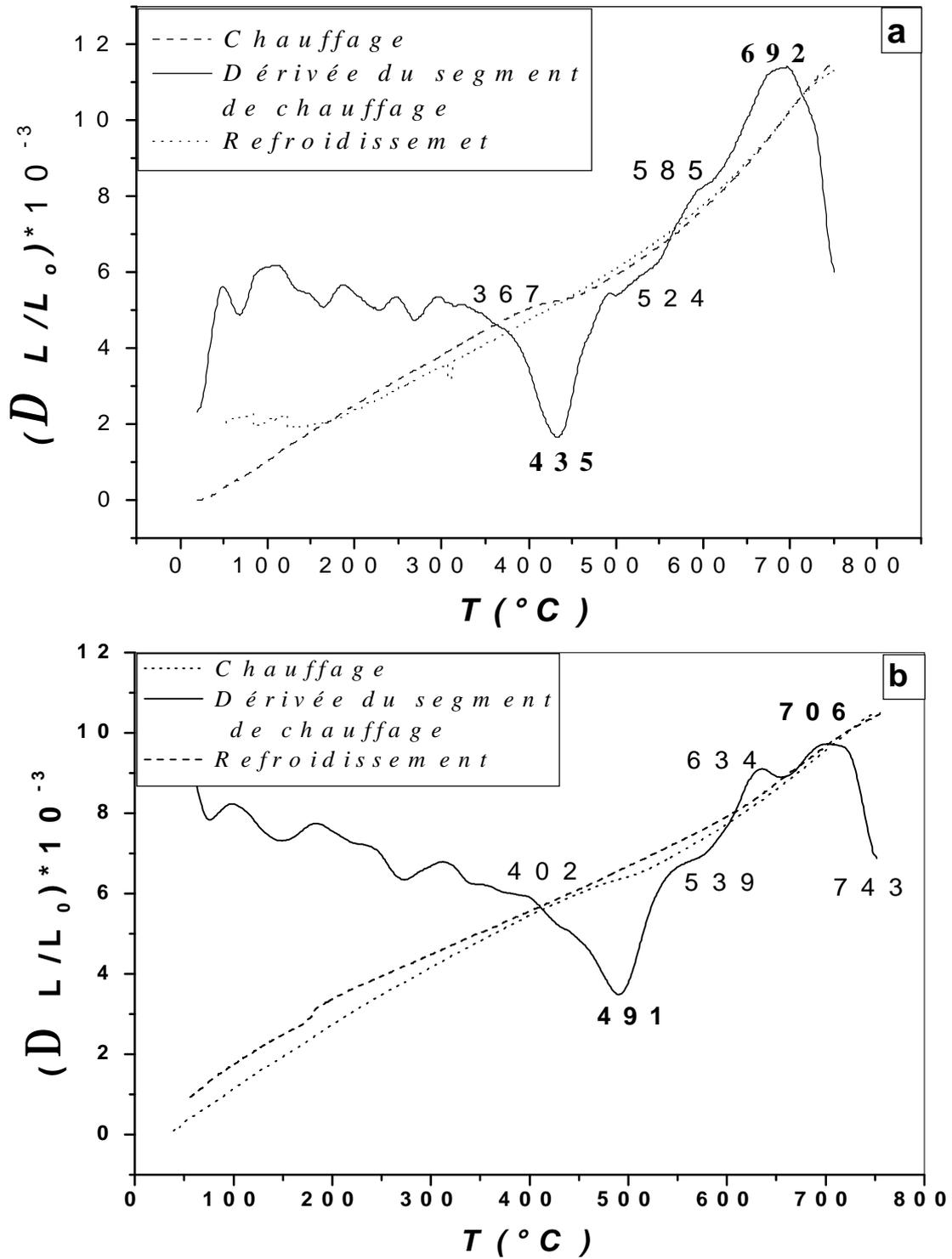


Fig. 12. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé et trempé à l'eau : (a) $v_{ch} = 1^{\circ}C/min$ et (b) $v_{ch} = 2^{\circ}C/min$.

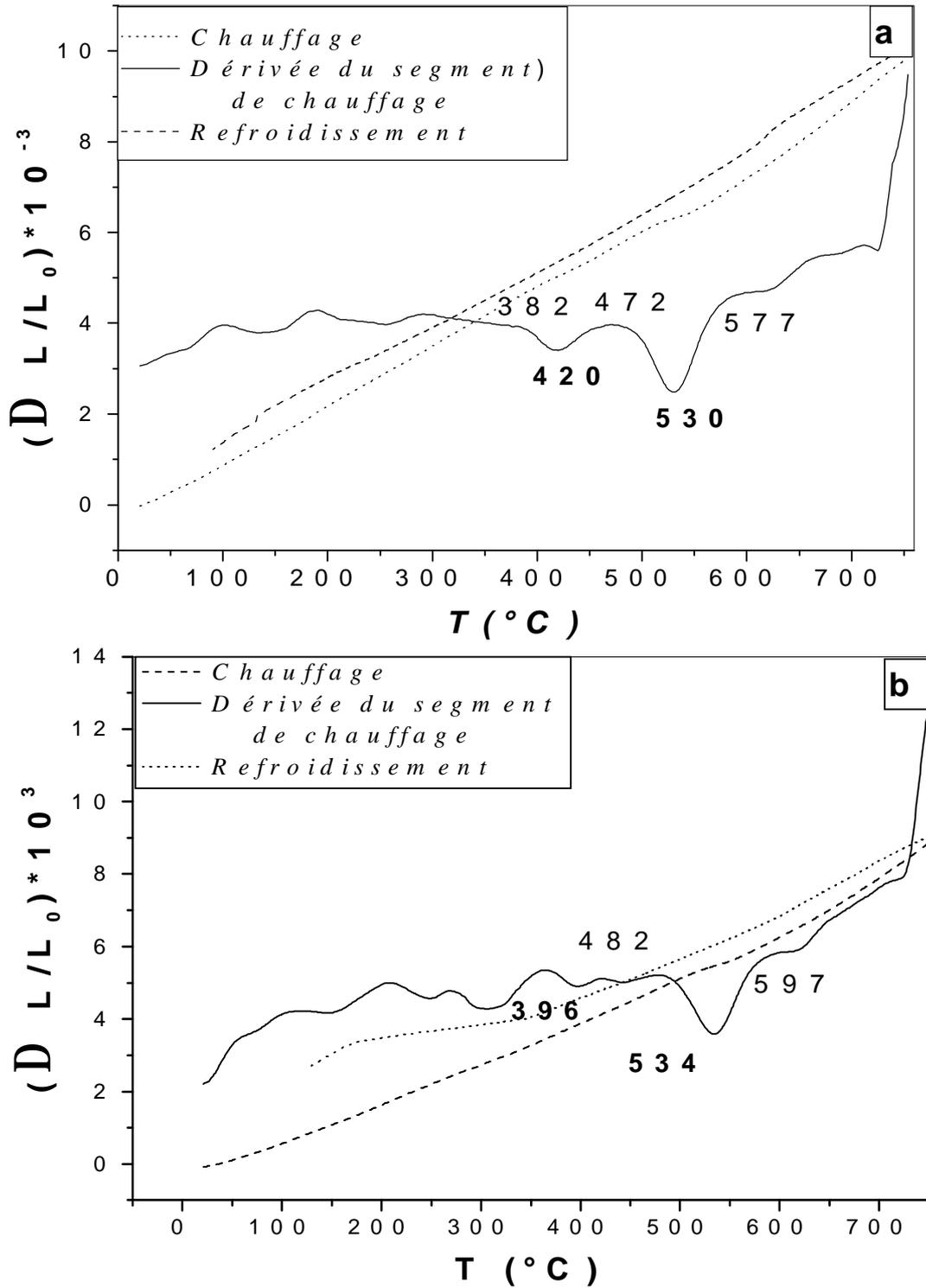


Fig. 13. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé et trempé à l'eau : (a) $v_{ch} = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ et (b) $v_{ch} = 8 \text{ }^\circ\text{C/min}$

c- Calcul des paramètres cinétiques :

1- Energie d'activation :

Pour calculer l'énergie d'activation, on a utilisé les méthodes de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS), Ozawa, Flynn et Wall et Boswell [5-11] qui donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_m) en fonction de la vitesse q , à l'aide des relations suivantes :

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m} \quad \text{équation de KAS}$$

$$\ln(q) = -1.0518 \frac{E}{RT_m} + C_1 \quad \text{équation de d'Ozawa, Flynn et Wall}$$

$$\ln\left(\frac{q}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2 \quad \text{équation de Boswell}$$

L'énergie d'activation E_{act} est obtenue à partir de la pente de la droite Y en fonction de $(1000/T_m)$ où C , C_1 et C_2 sont toujours des constantes. La droite a été tracée à l'aide du logiciel Origin par l'option de Fit Linear (Fig. 14). Ces méthodes ont donné des valeurs proches dont la valeur moyenne est prise pour analyser les résultats. Le calcul de l'énergie d'activation de l'alliage Cu -7 % mass. Ag est présenté dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Energie d'activation due à la formation des précipités.

Processus	Energie d'activation (Kj/mol)		
	$E_{moy}=170,82 \pm 3.24$		
	$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m}$ KAS	$\ln(q) = -1,0518 \frac{E}{RT_m} + C_1$ OFW	$\ln\left(\frac{q}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2$ Boswell
<i>formation des précipités</i>	169,43 ± 3,49	167,87 ± 2,91	175,17 ± 3,32

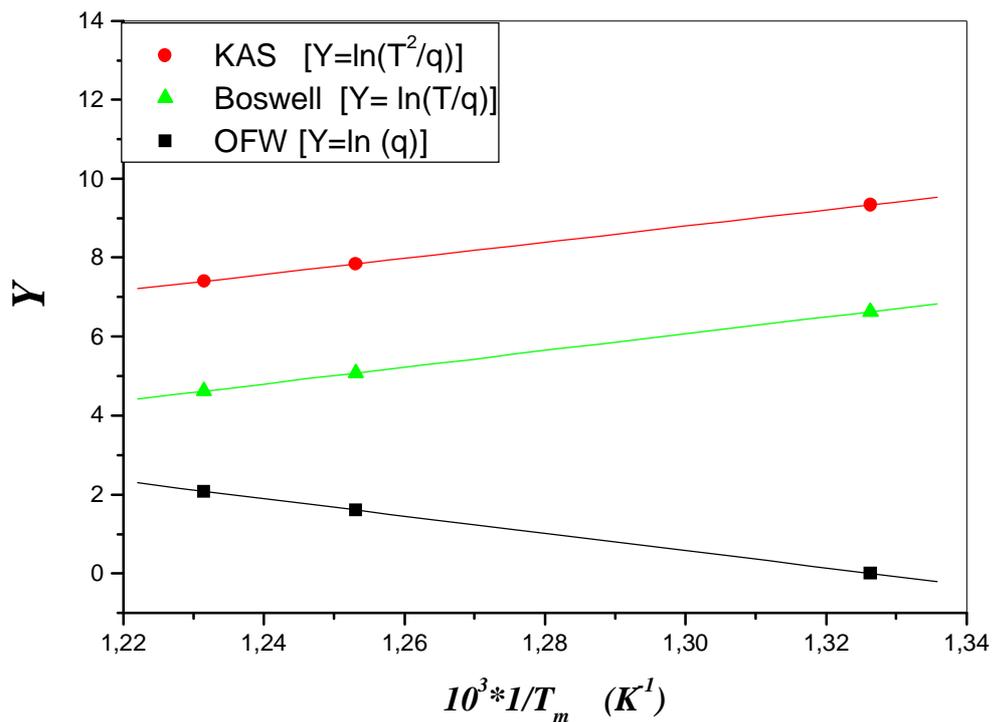


Fig. 14. Droites du pic exothermique tracées par les trois méthodes d'un échantillon Cu - 8% mass. Ag homogénéisé et trempé.

2- Exposant n (l'ordre de la réaction n) :

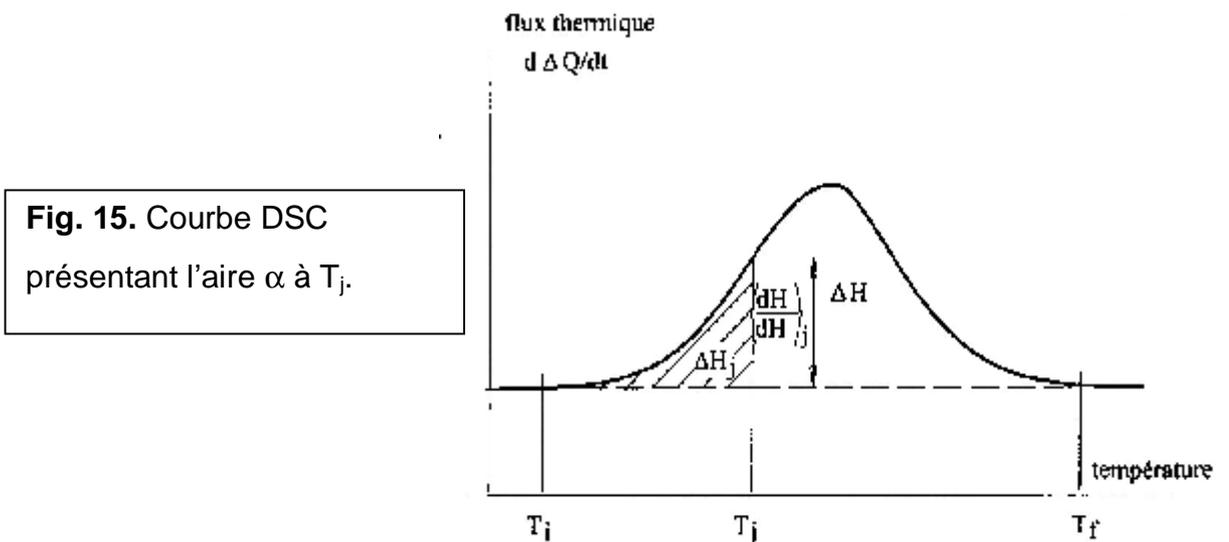
Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer l'exposant n pendant le chauffage linéaire ; certaines de ces méthodes présupposent que le traitement de JMAK est valide [12], car JMAK donne une description claire de la détermination des exposants n pour les réactions qui correspondent à la cinétique de transformation de phase isotherme et anisotherme. JMAK ont utilisé l'expression de la fraction transformée en fonction de temps pour déterminer n de l'équation 3 (voir chapitre 2). Mais 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 [13] qui est basée sur les grandeurs $Y = \ln(\ln(1/(1-\alpha)))$ et $X = \ln(q)$ où α est la fraction transformée et q la vitesse. L'exposant n est obtenu à partir de la pente de la droite de Matusita, $Y = f(X)$.

$$\ln(\ln(1-a)^{-1}) = -n \ln(q) \quad \text{équation de Matusita}$$

Comment calculer la fraction transformée ?

A la température T_j la fraction transformée α 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. 15).

$$a = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$$



Dans le cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag, à $T_j = 490 \text{ °C}$ on trouve :

Tableau 2 : Calcul de la fraction transformée.

	ΔH_j	ΔH	$a = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$
$V = 1 \text{ °C/min}$	-7.187	-7.260	0.999
$V = 5 \text{ °C/min}$	-1.421	-9.250	0.154
$V = 8 \text{ °C/min}$	-1.228	-11.084	0.111

La valeur du coefficient n obtenue (Fig. 16) à 490 °C est de 1,8. Cette valeur, généralement située autour de 1 et 2, correspond effectivement à un mécanisme de précipitation aux joints de grains contrôlée par la diffusion.

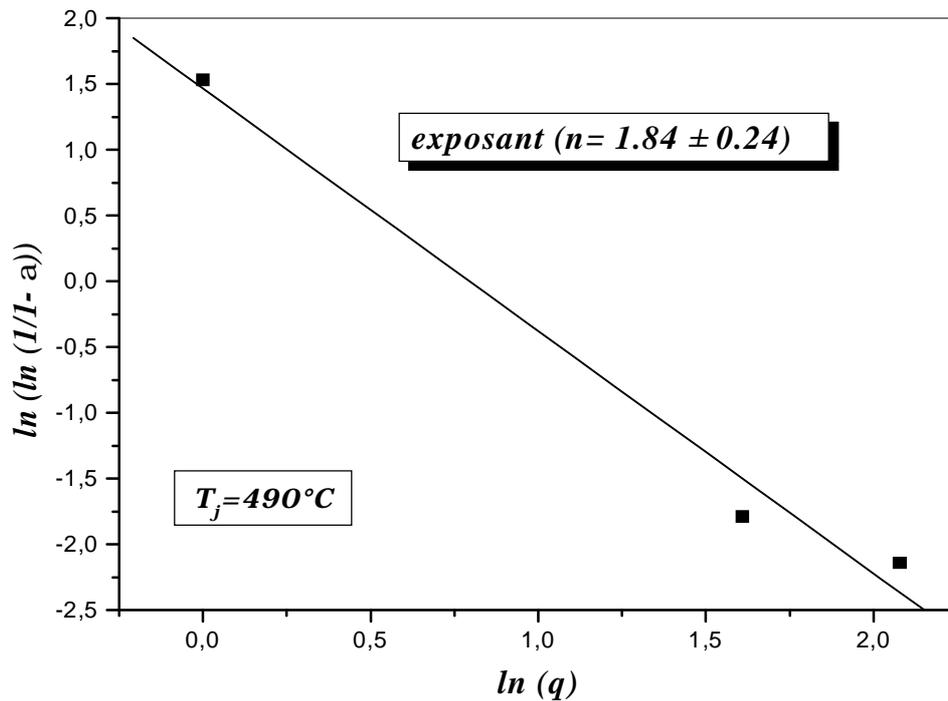


Fig. 16. Calcul de l'exposant n à partir de la variation de la fraction transformée (α).

II- Cas de L'alliage Ag -8 % mass. Cu:

a- l'analyse calorimétrique (DSC) :

La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 650 °C avec une vitesse de 1 °C/min de l'échantillon Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 17 h à 750 °C et trempé, présente deux faibles effets (Fig. 17a):

- un premier pic exothermique dans l'intervalle [141-237 °C] avec un maximum situé vers 246 °C,
- un deuxième pic exothermique plus important que le premier dans l'intervalle [265-367 °C] avec un maximum situé vers 280 °C .

Les deux pics exothermiques ne peuvent correspondre qu'à la formation de deux phases différentes. L'existence de ces deux pics signifie qu'il s'agit là de deux types de phases, c'est à dire que le premier pic correspondrait probablement à un état intermédiaire avant l'apparition de la phase d'équilibre β .

Lorsque la vitesse de chauffage augmente (5, 8, 10 et 15 °C/min) on remarque toujours l'apparition des deux pics et une augmentation de l'intensité due à

l'augmentation des phases formées mais avec un décalage vers les hautes températures (Figs. 17b-e et 18).

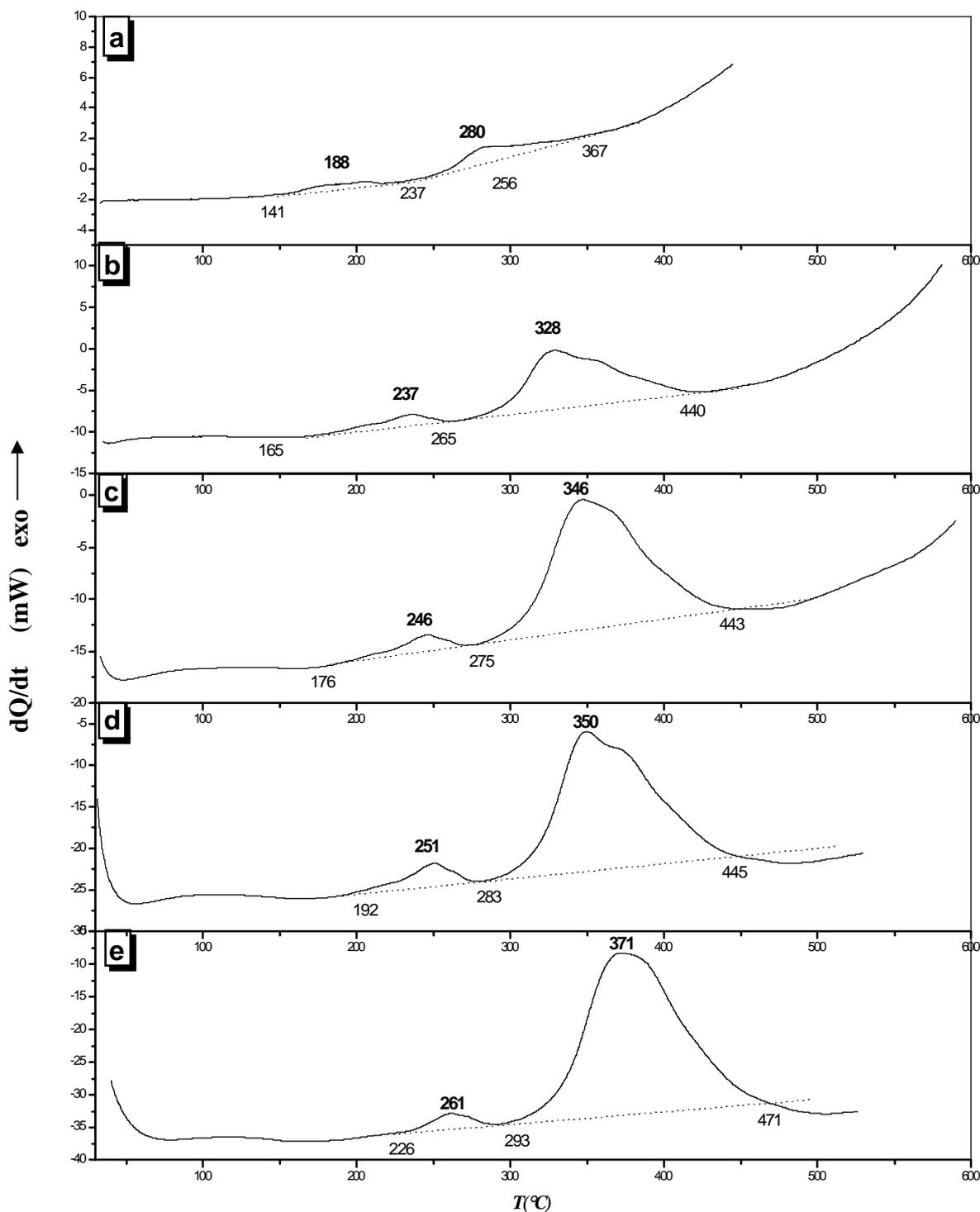


Fig. 17. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 17 h à 750 °C et trempé : (a) $V_{ch}= 1 \text{ °C/min}$, (b) $V_{ch}= 5 \text{ °C/min}$, (c) $V_{ch}= 8 \text{ °C/min}$, (d) $V_{ch}=10 \text{ °C/min}$ et (e) $V_{ch}=15 \text{ °C/min}$.

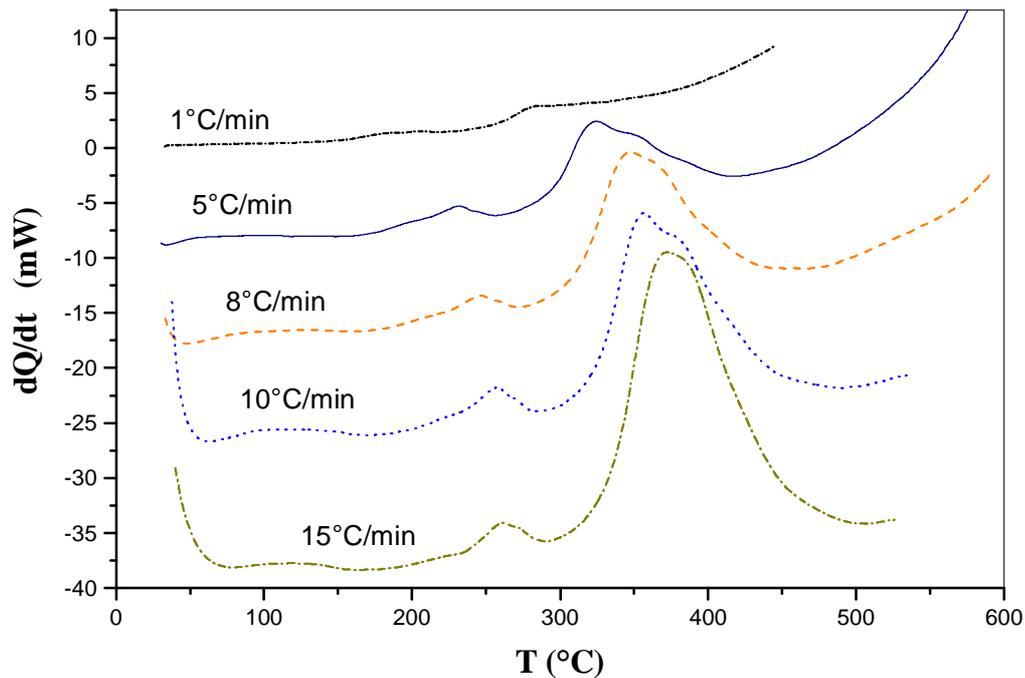


Fig. 18. Courbes DSC de l'alliage Ag-8% mass. Cu avec différentes vitesses de chauffages montrant le décalage des pics exothermiques.

b- l'analyse dilatométrique :

L'allure de la courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé avec la vitesse 1 °C/min présente une importante anomalie composée de trois pics de la courbe dérivée (Fig. 19a) :

- une expansion dans l'intervalle de température [20-173 °C] avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 80 °C,
- une contraction très importante dans l'intervalle [222-382 °C] avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 291 °C,
- une expansion dans l'intervalle [581-713 °C] avec un maximum de la courbe dérivée vers 660 °C.

Une augmentation de la vitesse de chauffage conserve pratiquement les mêmes anomalies (Figs. 19b et 20).

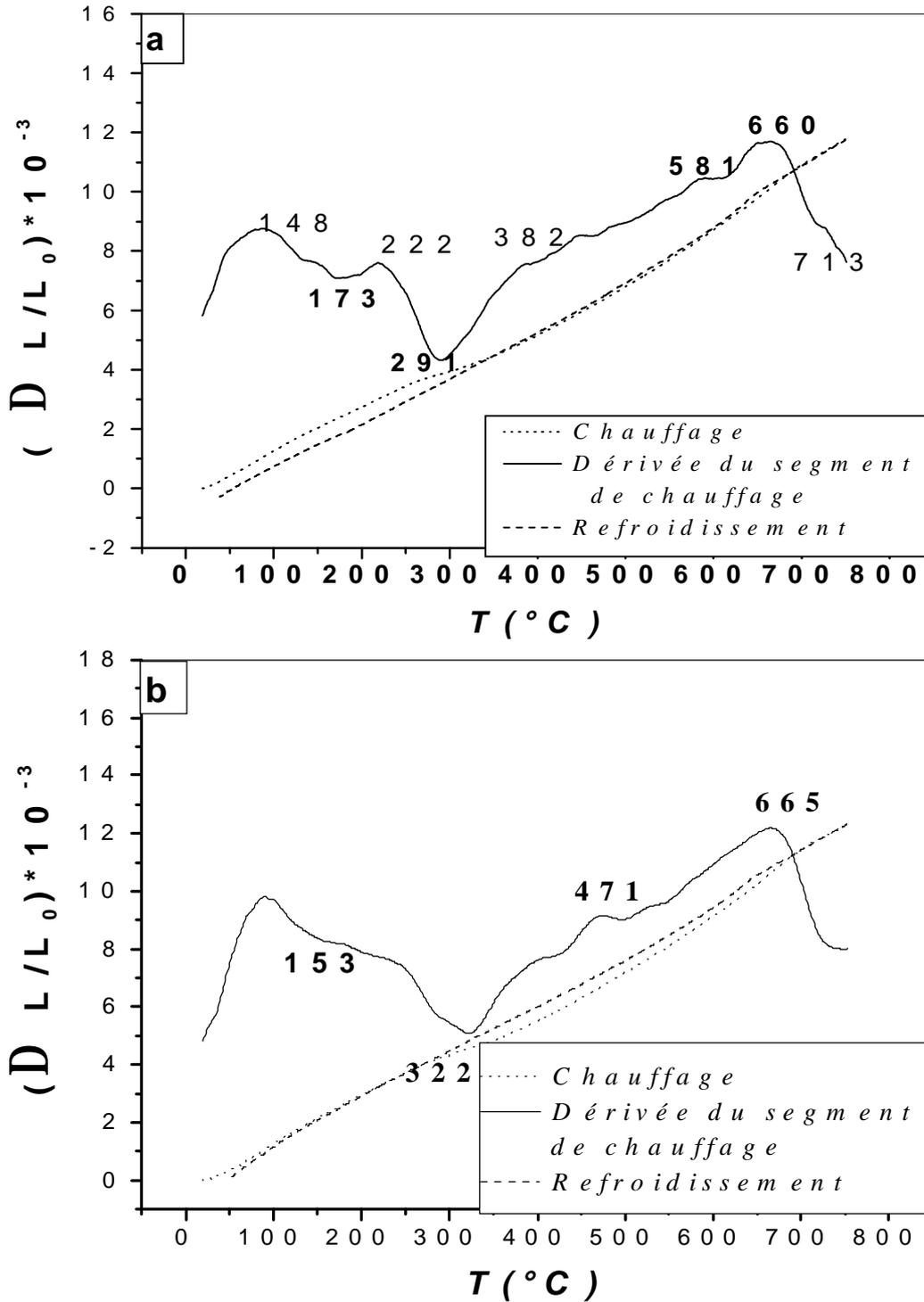


Fig. 20. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Ag -8% mass. Cu homogénéisé et trempé à l'eau : (a) $V_{ch}=1$ °C/min et (b) $V_{ch}=2$ °C/min.

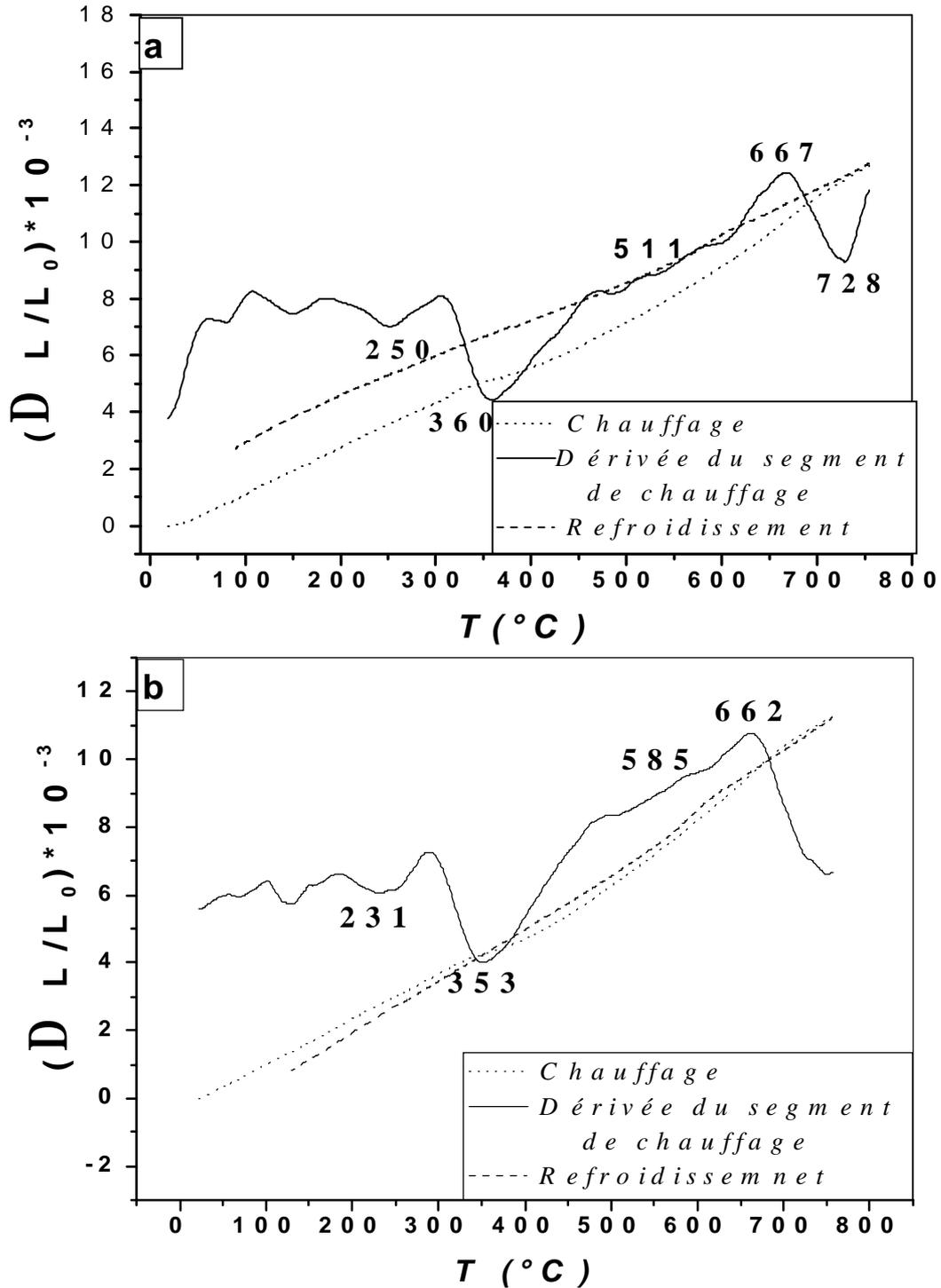


Fig. 21. Courbes de dilatation $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Ag -7% mass. Cu homogénéisé et trempé à l'eau, (a) $V_{ch}=5$ °C/min et (b) $V_{ch}=8$ °C/min.

c- Le calcul des paramètres cinétiques :**Energie d'activation :**

Les résultats du calcul de l'énergie d'activation par ces méthodes (Fig. 21) sont présentés dans le tableau 3 :

Le tableau 3 : Energie d'activation de formation des précipités:

Processus	Energie d'activation (Kj/mole)		
	$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m}$ KAS	$\ln(q) = -1.0518\frac{E}{RT_m} + C_1$ OFW	$\ln\left(\frac{q}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2$ Boswell
<i>formation des précipités (1^{ier} état)</i>	65,86 ± 4,82	70,40 ± 4,99	69,96 ± 4,82
<i>formation des précipités (2^{eme} état)</i>	89,99 ± 5,82	95,01 ± 5,73	94,96 ± 5,73

D'après les résultats obtenus par ces trois méthodes on remarque que l'énergie d'activation du premier état intermédiaire est plus petite que celle du deuxième état, ce qui confirme l'existence de deux phases différentes dans l'alliage Ag-8 % mass. Cu.

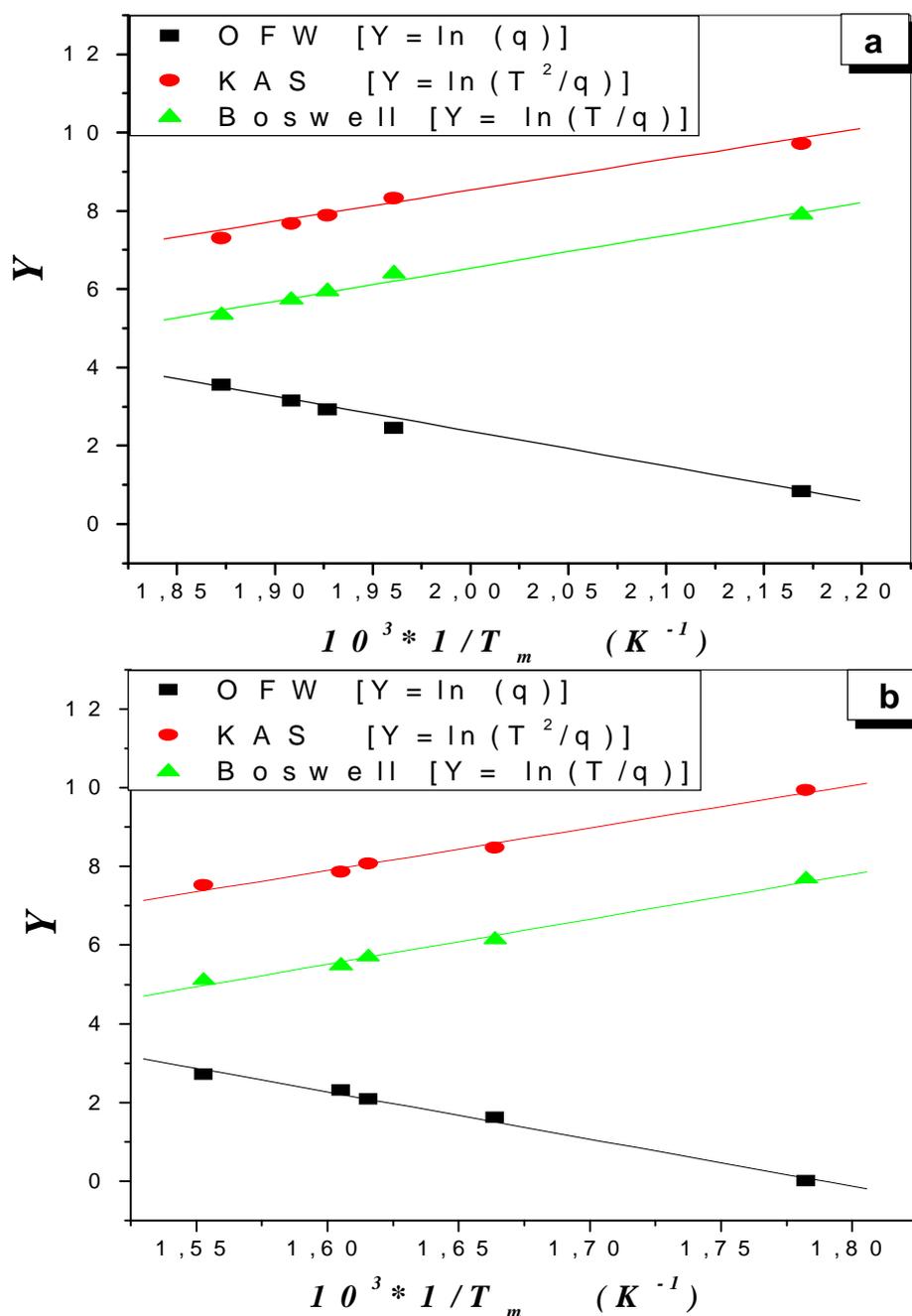


Fig. 21. Droites des pics exothermiques d'un échantillon Ag – 7 % mass. Cu homogénéisé et trempé tracées d'après les trois méthodes : (a) premier pic et (b) deuxième pic.

Les références du 5^{ème} chapitre :

- [1] D. Hamana, S. Nebti, Z. Boumerzoug and A. Boutefnouchet, *Phil. Mag.*, A, Vol. 67, N° 5, p. 1143 (1993).
- [2] D. Hamana, *Meter. Chem. Phys.*, Vol. 69, (1-3), p. 10 (2001).
- [3] S. Nebti, Z. Boumerzoug, D. Hamana, T. Laoui and Van der biest, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 32, N° 9, p. 1453 (1995).
- [4] Z. Boumerzoug. *Thèse de Doctorat d'état*, Université Constantine (1998).
- [5] H.E. Kissinger, *Analyt. Chem.*, 29, 1702 (1965)
- [6] A. N. Kolmogorov, *Izk. Akad. Nauk USSR, Ser. Mater.*, 3, 355 (1937).
- [7] M. J. Starink, A. J. Hobson, I. Sinclair and P. J. Gregson: *Mater.Sci. Eng.*, A, 289, 130–142 (2000).
- [8] T. Ozawa, *Thermochim, Anal.*, 203, 159 (1992).
- [9] T. Ozawa, *Chem. Soc. Japan*, 57, 639 (1984).
- [10] T. Akahira and T. Sunose, *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes*, 246, (1969).
- [11] P. G. Boswell, *J. Thermal Anal*, Vol. 18, p 353 (1966).
- [12] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7, 103(1939), 8, 212 (1940); 9, 177(1941).
- [13] K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, 20, 77 (1979).

Conclusion Générale

La compréhension des divers aspects des transformations de phases est plus que nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phase à l'état solide les plus intéressantes et qui ont longtemps attiré de nombreux chercheurs, on peut citer la précipitation discontinue qui se produit lors des traitements de vieillissement menant à une transformation à l'état solide d'une solution sursaturée (phase α_0) en deux phases distinctes β et α apparaissant le plus souvent sous forme de structure lamellaire. Elle se développe à partir d'un joint de grain et par diffusion intergranulaire suivant plusieurs mécanismes.

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

C'est pour cette raison que ce mémoire a été réalisé pour suivre l'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (la précipitation discontinue) dans les alliages Cu-15 % mass. In, Ag -8% mass. Cu et Cu -7% mass. Ag. Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche scientifique ; on citera particulièrement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microdureté.

Pour l'alliages Cu-15% mass. In les résultats de l'analyse calorimétrique et de l'analyse dilatométrique ne révèlent pas des anomalies importantes pour les discuter et pour calculer les paramètres cinétiques. Par contre les résultats de la diffraction des rayons X montrent bien l'influence de la vitesse de chauffage sur la quantité de phase précipitée δ (Cu_7In_3) ; cette dernière augmente avec la vitesse de chauffage. Ces résultats sont compatibles avec les observations métallographiques et les mesures de microdureté.

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle de l'alliage Cu -7% mass. Ag ont permis de calculer l'énergie d'activation ($E_{\text{moy}}=170,82 \text{ Kj/mol}$) due à la formation de la phase précipitée α par différentes méthodes : Kissinger,

Akahira et Sunose (KAS), Ozawa, Flynn et Wall (OFW) et Boswell. Le calcul de l'exposant ($n=1.8$) par la méthode de Matusita montre bien que le mécanisme de précipitation est contrôlé par la diffusion aux joints de grains.

L'analyse calorimétrique de l'alliage Ag-8% mass. Cu montre deux pics exothermiques qui ne peuvent correspondre qu'à la formation de deux phases différentes dont β , comme l'ont déjà noté plusieurs auteurs. Le premier pic correspondrait à un état intermédiaire avant l'apparition de la phase d'équilibre β . Ce résultat inattendu, non mentionné auparavant dans la littérature et confirmé par l'analyse dilatométrique nécessite une étude plus détaillée.

L'apparition des phases intermédiaires dans cet alliage a été confirmée par le calcul de l'énergie d'activation suivant ces trois méthodes on trouve que l'énergie d'activation du premier état est plus petite que celle du deuxième, ce qui confirme l'existence de deux phases différentes.

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 à cause du retard dans le déclenchement des processus de transformations des phases.

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

ANNEXE**Listes des pics correspond aux spectres de diffraction des rayons
X pour l'alliage Cu-15% mass. In**

1- Peak List : Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630°C, trempé à l'eau et
Chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures $V_{ch} = 5$ °C/min

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
42.3740	2411.29	0.2134	2.13135	100.00
42.4844	1205.64	0.2134	2.13135	50.00
49.3238	1058.77	0.2281	1.84608	43.91
49.4545	529.38	0.2281	1.84608	21.95
72.3546	2020.28	0.2217	1.30496	83.78
72.5630	1010.14	0.2217	1.30496	41.89
87.8860	27.44	3.9896	1.11003	1.14
88.1607	13.72	3.9896	1.11003	0.57

Pattern List :

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
	01-070-3038	45	Copper	-0.883	0.432	Cu
	03-065-2249	17	Copper Indium	-0.111	0.301	Cu7 In3
	03-065-0703	12	Copper Indium	0.431	0.191	Cu9 In4

2- Peak List: Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630°C, trempé à l'eau et Chauffé
jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures $V_{ch} = 10$ °C/min.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
42.3199	4003.94	0.1500	2.13395	100.00
42.4301	2001.97	0.1500	2.13395	50.00
49.3379	34.16	2.4268	1.84558	0.85
49.4687	17.08	2.4268	1.84558	0.43
72.2746	374.83	0.2486	1.30621	9.36
72.4827	187.42	0.2486	1.30621	4.68
87.3886	340.46	0.4137	1.11507	8.50
87.6609	170.23	0.4137	1.11507	4.25
131.0963	53.46	2.0980	0.84619	1.34
131.7262	26.73	2.0980	0.84619	0.67

ANNEXE

Pattern List: (Bookmark)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-070-3038	48	Copper	-1.117	0.017	Cu
*	03-065-2249	27	Copper Indium	0.196	0.183	Cu ₇ In ₃

3- Peak List: Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630°C, trempé à l'eau et Chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures $V_{ch} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
42.3499	8866.58	0.1779	2.13251	96.89
42.4602	4433.29	0.1779	2.13251	48.45
49.1790	791.60	0.2648	1.85117	8.65
49.3094	395.80	0.2648	1.85117	4.33
72.2465	9150.97	0.1879	1.30665	100.00
72.4544	4575.49	0.1879	1.30665	50.00
87.4952	936.20	0.2627	1.11398	10.23
87.7681	468.10	0.2627	1.11398	5.12
92.4574	213.58	0.4112	1.06674	2.33
92.7550	106.79	0.4112	1.06674	1.17
130.5652	2370.86	0.3842	0.84799	25.91
131.1874	1185.43	0.3842	0.84799	12.95
137.5063	271.57	0.5193	0.82648	2.97
138.2447	135.78	0.5193	0.82648	1.48

Pattern List: (Bookmark)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	03-065-2249	19	Copper Indium	-0.136	0.216	Cu ₇ In ₃
*	03-065-0703	26	Copper Indium	0.231	0.834	Cu ₉ In ₄
*	01-070-3038	No Matching Lines	Copper	0.000	0.000	Cu
*	01-070-3039	No Matching Lines	Copper	0.000	0.000	Cu

ANNEXE

4- Peak List: Cu-15% mass. In homogénéisé 3 h à 630°C, trempé à l'eau et
Chauffé jusqu'à 400 °C avec un maintien de 2 heures $V_{ch} = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pos. [2θ .]	Height [cts]	FWHM [2θ .]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
42.3493	7114.91	0.1218	2.13254	100.00
42.4596	3557.45	0.1218	2.13254	50.00
49.2954	1039.88	0.1705	1.84707	14.62
49.4261	519.94	0.1705	1.84707	7.31
72.2269	510.71	0.1812	1.30695	7.18
72.4348	255.35	0.1812	1.30695	3.59
87.4705	2179.91	0.2051	1.11423	30.64
87.7432	1089.95	0.2051	1.11423	15.32
130.4041	674.27	0.3616	0.84854	9.48
131.0240	337.13	0.3616	0.84854	4.74
137.8740	629.21	0.4095	0.82545	8.84
138.6196	314.61	0.4095	0.82545	4.42

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [2θ .]	Scale Factor	Chemical Formula
*	03-065-2249	18	Copper Indium	0.078	0.348	Cu ₇ In ₃
*	03-065-7274	53	Copper Indium	0.223	0.449	Cu _{0.9} In _{0.1}
*	03-065-0703	22	Copper Indium	0.291	0.453	Cu ₉ In ₄

Références diffraction des rayons X(DRX)**1- Name and formula**

Reference code: 01-070-3038
Mineral name: Copper
ICSD name: Copper
Empirical formula: Cu
Chemical formula: Cu

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 3.6250
b (Å): 3.6250
c (Å): 3.6250
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 8.86
Measured density (g/cm³): 8.93
Volume of cell (10⁶ pm³): 47.63
Z: 4.00
RIR: 8.87

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-085-1326.
ICSD collection code: 053246
Test from ICSD: REF Current Science.
REF Acta Crystallographica A (24,1968-38,1982).
ACACB 25 (1969) 676-682.
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies).
PRS cF4.
ANX N.
WYCK a.
No R value given in the paper. (Code 51).
At least one temperature factor missing in the paper. (C)

ANNEXE

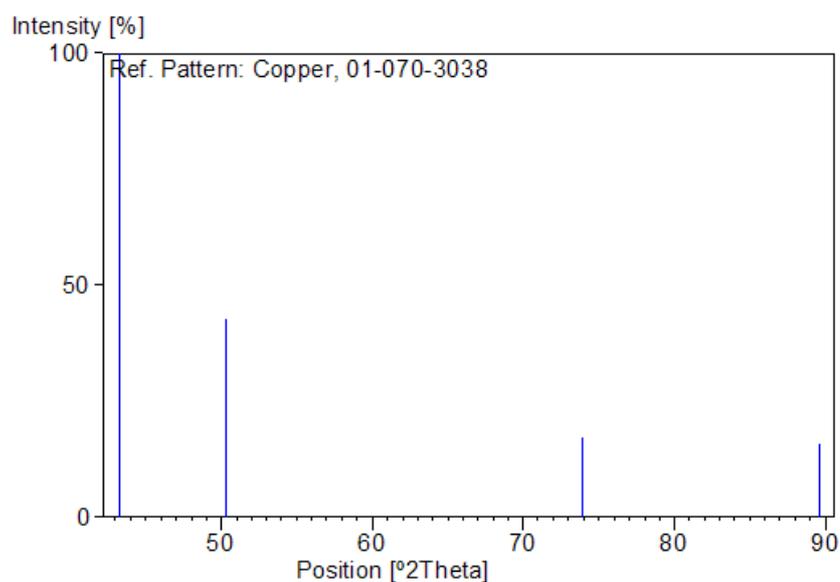
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Srinavasa-Rao, S., Anantharaman, T.R., *Curr. Sci.*, **32**, 262, (1963)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.09289	43.192	100.0
2	2	0	0	1.81250	50.300	42.7
3	2	2	0	1.28163	73.888	17.2
4	3	1	1	1.09298	89.622	15.7

Stick Pattern



2- Name and formula

Reference code: 01-070-3039

Mineral name: Copper
ICSD name: Copper

Empirical formula: Cu
Chemical formula: Cu

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 3.6130
b (Å): 3.6130
c (Å): 3.6130
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 8.95
Volume of cell (10⁶ pm³): 47.16

ANNEXE

Z: 4.00

RIR: 8.85

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-085-1326.
Temperature: REM TEM 20 C.
ICSD collection code: 053247
Test from ICSD: REF Journal of Materials Science.
REF Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A6:
AAFP A 223 (1967) 1-10.
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies).
PRS cF4.
ANX N.
WYCK a.
No R value given in the paper. (Code 51).
At least one temperature factor missing in the paper. (C)

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Suh, I.-K., Ohta, H., Waseda, Y., *J. Mater. Sci.*, **23**, 757, (1988)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.08597	43.342	100.0
2	2	0	0	1.80650	50.479	42.7
3	2	2	0	1.27739	74.174	17.1

3- Name and formula

Reference code: 03-065-0703

PDF index name: Copper Indium

Empirical formula: Cu_9In_4

Chemical formula: Cu_9In_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: P-43m

Space group number: 215

a (Å): 9.0970

b (Å): 9.0970

c (Å): 9.0970

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

ANNEXE

Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 9.10
Volume of cell (10⁶ pm³): 752.83
Z: 4.00
RIR: 8.15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: G.C.Che & M.Ellner, *Powder Diffraction*, 7, 107-1, (1992)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	9.09700	9.715	1.5
2	1	1	0	6.43255	13.755	0.4
3	1	1	1	5.25216	16.867	0.2
4	2	0	0	4.54850	19.500	0.4
5	2	1	0	4.06830	21.829	2.8
6	2	1	1	3.71384	23.942	1.0
7	2	2	0	3.21628	27.714	1.6
8	3	0	0	3.03233	29.432	10.3
9	3	1	0	2.87672	31.063	0.1
10	3	1	1	2.74285	32.621	0.1
11	2	2	2	2.62608	34.114	11.9
12	3	2	0	2.52305	35.553	0.2
13	3	2	1	2.43128	36.943	8.3
14	4	0	0	2.27425	39.596	0.1
15	4	1	0	2.20635	40.868	1.1
16	3	3	0	2.14418	42.108	100.0
17	3	3	1	2.08700	43.320	0.8
18	4	2	0	2.03415	44.504	1.6
19	4	2	1	1.98513	45.665	0.1
20	3	3	2	1.93949	46.802	6.7
21	4	2	2	1.85692	49.017	1.6
22	5	0	0	1.81940	50.097	0.1
23	5	1	0	1.78407	51.159	4.8
24	5	1	1	1.75072	52.207	1.2
25	4	3	2	1.68927	54.258	0.3
26	5	2	1	1.66088	55.264	3.6
27	4	4	0	1.60814	57.240	0.7
28	4	4	1	1.58358	58.212	1.9
29	5	3	0	1.56012	59.174	0.8
30	5	3	1	1.53767	60.126	0.6
31	6	0	0	1.51617	61.069	6.0
32	6	1	0	1.49554	62.004	0.1
33	6	1	1	1.47573	62.930	1.1
34	6	2	0	1.43836	64.761	0.1
35	5	4	0	1.42071	65.666	0.7
36	5	4	1	1.40370	66.565	0.3

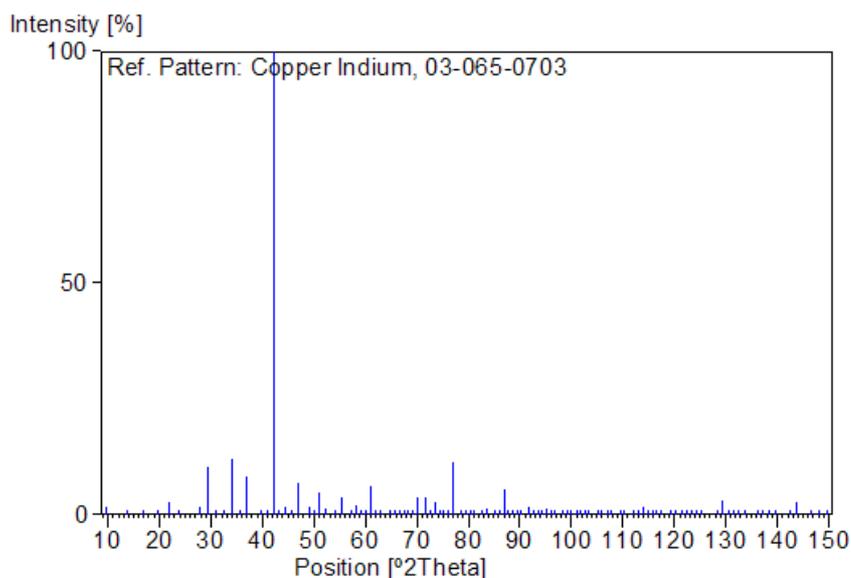
ANNEXE

37	5	3	3	1.38728	67.457	0.2
38	6	2	2	1.37142	68.344	0.3
39	6	3	0	1.35610	69.225	0.1
40	6	3	1	1.34128	70.102	3.6
41	4	4	4	1.31304	71.840	3.7
42	6	3	2	1.29957	72.703	0.8
43	5	4	3	1.28651	73.561	2.8
44	7	1	1	1.27383	74.416	0.5
45	6	4	0	1.26153	75.267	0.7
46	6	4	1	1.24957	76.115	0.1
47	7	2	1	1.23794	76.960	11.4
48	6	4	2	1.21564	78.641	0.8
49	7	2	2	1.20493	79.478	0.2
50	7	3	0	1.19449	80.313	0.4
51	7	3	1	1.18433	81.145	0.2
52	6	4	3	1.16475	82.805	0.1
53	7	3	2	1.15532	83.632	1.4
54	8	0	0	1.13713	85.283	0.1
55	8	1	0	1.12834	86.108	0.3
56	7	4	1	1.11976	86.931	5.6
57	7	3	3	1.11138	87.752	0.1
58	8	2	0	1.10317	88.575	0.5
59	8	2	1	1.09515	89.397	0.2
60	6	5	3	1.08730	90.218	0.7
61	6	6	0	1.07209	91.862	1.6
62	8	3	0	1.06472	92.685	0.4
63	8	3	1	1.05750	93.508	0.6
64	5	5	5	1.05043	94.331	0.1
65	6	6	2	1.04350	95.155	1.4
66	8	3	2	1.03670	95.980	0.1
67	7	5	2	1.03003	96.808	0.6
68	8	4	0	1.01708	98.465	0.3
69	7	4	4	1.01078	99.297	0.4
70	9	1	0	1.00460	100.130	0.7
71	9	1	1	0.99853	100.966	0.1
72	8	4	2	0.99256	101.804	0.2
73	7	6	0	0.98671	102.645	0.1
74	9	2	1	0.98096	103.489	0.4
75	6	6	4	0.96974	105.185	0.2
76	8	4	3	0.96428	106.038	0.5
77	7	5	4	0.95891	106.895	0.5
78	9	3	1	0.95363	107.755	0.2
79	8	5	2	0.94332	109.489	0.1
80	9	3	2	0.93828	110.363	0.5
81	8	4	4	0.92846	112.126	0.1
82	6	6	5	0.92366	113.016	0.1
83	8	5	3	0.91894	113.912	1.8
84	7	7	1	0.91428	114.814	0.1
85	10	0	0	0.90970	115.723	0.5
86	9	4	2	0.90518	116.638	0.2
87	10	1	1	0.90074	117.561	0.9
88	10	2	0	0.89203	119.431	0.4
89	10	2	1	0.88778	120.379	0.2
90	9	4	3	0.88358	121.336	0.3
91	9	5	1	0.87944	122.303	0.1
92	10	2	2	0.87536	123.280	1.0
93	8	6	3	0.87134	124.269	0.1
94	9	5	2	0.86737	125.269	0.7
95	10	3	2	0.85577	128.348	0.2
96	7	7	4	0.85201	129.403	2.9
97	9	5	3	0.84830	130.475	0.1

ANNEXE

98	8	6	4	0.84464	131.564	0.1
99	10	4	1	0.84102	132.672	0.1
100	9	6	1	0.83745	133.799	0.9
101	10	4	2	0.83044	136.122	0.7
102	9	6	2	0.82700	137.320	0.4
103	11	1	0	0.82360	138.547	0.5
104	11	1	1	0.82025	139.804	0.1
105	10	4	3	0.81366	142.421	0.1
106	10	5	1	0.81042	143.790	2.6
107	8	8	0	0.80407	146.672	0.8
108	10	5	2	0.80095	148.199	0.5
109	11	3	0	0.79786	149.793	0.6

Stick Pattern



4- Name and formula

Reference code:	03-065-2249
PDF index name:	Copper Indium
Empirical formula:	Cu ₇ In ₃
Chemical formula:	Cu ₇ In ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Anorthic
Space group:	P-1
Space group number:	2
a (Å):	10.0710
b (Å):	9.1260
c (Å):	6.7240
Alpha (°):	90.2200
Beta (°):	82.8400
Gamma (°):	106.8100
Calculated density (g/cm ³):	8.94
Measured density (g/cm ³):	8.94
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	586.63
Z:	4.00

ANNEXE

RIR: 1.59

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: A.S.Koster, L.R.Wolff & G.J.Visser, *Acta Crystallogr., Sec. B*,
36, 3094, (1980)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	9.56005	9.243	0.1
2	0	1	0	8.73102	10.123	0.1
3	-1	1	0	7.65005	11.558	0.1
4	0	0	1	6.66773	13.268	0.1
5	1	0	1	5.83355	15.176	0.1
6	1	1	0	5.67668	15.598	0.3
7	0	1	1	5.38804	16.439	0.1
8	1	-1	1	5.21457	16.990	0.1
9	-1	0	1	5.16513	17.154	0.1
10	-1	1	1	4.85277	18.267	0.4
11	-2	1	0	4.82583	18.370	0.4
12	2	0	0	4.78002	18.547	0.5
13	1	1	1	4.54963	19.495	0.4
14	-1	2	0	4.49607	19.730	0.6
15	0	2	0	4.36551	20.326	0.1
16	2	0	1	4.14651	21.412	0.2
17	2	-1	1	4.13451	21.475	0.2
18	-2	2	0	3.82503	23.236	0.2
19	2	1	0	3.75745	23.660	1.4
20	-2	1	1	3.71737	23.919	2.7
21	-1	2	1	3.68402	24.138	0.3
22	-2	0	1	3.66724	24.250	0.4
23	0	-2	1	3.59538	24.743	0.2
24	2	1	1	3.44911	25.810	0.2
25	2	-2	1	3.42848	25.968	0.8
26	-3	1	0	3.32091	26.824	0.2
27	1	0	2	3.28239	27.145	0.1
28	1	2	1	3.27082	27.243	0.2
29	-2	2	1	3.21729	27.705	0.3
30	0	1	2	3.14207	28.382	1.5
31	-2	-1	1	3.12218	28.567	1.0
32	-1	-2	1	3.06814	29.081	8.3
33	-1	3	0	3.04168	29.340	12.2
34	-1	0	2	3.02736	29.482	26.0
35	1	1	2	3.00725	29.683	9.8
36	-1	1	2	2.97711	29.991	1.3
37	2	0	2	2.91034	30.696	0.8
38	2	-1	2	2.89831	30.826	2.8
39	-2	3	0	2.88682	30.952	1.9
40	3	-2	1	2.86548	31.188	0.2

ANNEXE

41	2	2	0	2.83834	31.494	0.3
42	1	-3	1	2.77323	32.253	1.6
43	-1	3	1	2.75836	32.432	1.3
44	3	1	0	2.74711	32.569	0.8
45	1	-2	2	2.70970	33.031	1.6
46	0	3	1	2.70112	33.139	1.7
47	0	2	2	2.69402	33.229	1.0
48	3	1	1	2.65116	33.782	1.9
49	-1	2	2	2.64555	33.856	2.1
50	0	-3	1	2.63477	33.999	2.0
51	2	-2	2	2.61012	34.330	28.0
52	1	3	0	2.58266	34.706	4.2
53	1	2	2	2.54351	35.258	1.6
54	-2	-2	1	2.52338	35.548	0.8
55	3	-1	2	2.51035	35.739	1.0
56	-4	1	0	2.49771	35.926	6.9
57	3	0	2	2.46818	36.371	0.6
58	1	3	1	2.46279	36.453	1.0
59	3	-3	1	2.44247	36.767	1.8
60	-3	-1	1	2.43747	36.845	1.1
61	-4	2	0	2.41291	37.234	0.1
62	4	0	0	2.39001	37.604	3.9
63	-2	-1	2	2.36145	38.076	6.6
64	-1	-2	2	2.35451	38.193	5.1
65	4	0	1	2.34815	38.300	2.0
66	-3	3	1	2.32540	38.690	3.7
67	-1	4	0	2.27482	39.586	4.7
68	3	1	2	2.25959	39.864	5.9
69	1	-3	2	2.25332	39.979	4.0
70	-4	1	1	2.24837	40.071	3.8
71	-1	3	2	2.24074	40.214	2.5
72	3	2	1	2.23025	40.411	10.9
73	0	0	3	2.22162	40.575	8.6
74	2	3	0	2.21586	40.685	5.6
75	-4	2	1	2.19203	41.147	6.9
76	-4	3	0	2.18275	41.330	7.7
77	1	-1	3	2.17767	41.431	6.3
78	0	1	3	2.17156	41.553	14.4
79	-4	0	1	2.16293	41.726	60.3
80	2	3	1	2.15884	41.809	88.4
81	2	-4	1	2.14704	42.050	36.7
82	1	1	3	2.14262	42.141	27.2
83	-2	3	2	2.13603	42.277	100.0
84	4	-1	2	2.13102	42.381	83.3
85	4	1	1	2.12619	42.482	35.7
86	2	0	3	2.12282	42.553	35.9
87	-3	4	0	2.10962	42.832	9.1
88	-1	0	3	2.10574	42.915	5.9
89	0	4	1	2.09554	43.134	7.8
90	-3	-2	1	2.08628	43.335	5.7
91	4	0	2	2.07325	43.622	0.8
92	-2	-2	2	2.06304	43.849	6.6
93	0	-4	1	2.05394	44.053	7.9
94	-2	-3	1	2.05088	44.122	8.7
95	-4	3	1	2.02174	44.792	3.8
96	2	1	3	2.01834	44.872	2.6
97	0	2	3	2.00838	45.107	2.1
98	-3	-1	2	2.00357	45.221	1.4
99	2	-2	3	1.98622	45.638	0.7
100	-1	-3	2	1.97949	45.802	2.7
101	-5	2	0	1.97532	45.904	3.0

ANNEXE

102	1	2	3	1.95868	46.317	2.9
103	0	-2	3	1.95178	46.490	2.0
104	3	0	3	1.94452	46.674	0.5
105	-2	1	3	1.93829	46.833	2.7
106	2	3	2	1.92274	47.235	4.7
107	4	1	2	1.91980	47.311	4.5
108	-4	4	0	1.91251	47.503	4.0
109	5	0	1	1.90420	47.723	2.5
110	-1	-4	1	1.89009	48.102	1.1
111	-1	4	2	1.88279	48.300	0.8
112	4	2	0	1.87873	48.411	1.1
113	1	-4	2	1.87602	48.485	0.9
114	-5	3	0	1.86658	48.747	2.0
115	-2	2	3	1.86311	48.843	1.2
116	-4	2	2	1.85868	48.967	1.0
117	0	4	2	1.85522	49.065	0.8
118	5	-3	1	1.84626	49.319	1.4
119	3	1	3	1.84027	49.490	3.2
120	-5	2	1	1.83588	49.616	1.8
121	-2	-1	3	1.82255	50.004	2.4
122	-2	5	0	1.81970	50.088	3.1
123	5	-1	2	1.81360	50.268	1.7
124	-4	4	1	1.80356	50.567	0.5
125	2	-3	3	1.80006	50.673	0.6
126	0	3	3	1.79481	50.831	0.7
127	-3	-2	2	1.79113	50.943	0.6
128	-3	-3	1	1.77493	51.442	1.8
129	2	4	1	1.77006	51.594	1.0
130	5	1	1	1.76062	51.891	1.9
131	-1	5	1	1.75479	52.076	1.9
132	-3	1	3	1.75127	52.189	3.0
133	0	5	0	1.74620	52.352	1.8
134	1	3	3	1.74150	52.504	1.5
135	0	-3	3	1.73819	52.612	0.7
136	4	2	2	1.72455	53.060	0.2
137	3	3	2	1.72011	53.208	0.4
138	4	-4	2	1.71424	53.404	0.2
139	-4	-1	2	1.71306	53.444	0.2
140	0	5	1	1.70329	53.775	0.9
141	5	-4	1	1.68817	54.296	0.2

5- Name and formula

Reference code:	03-065-7274
PDF index name:	Copper Indium
Empirical formula:	$\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.1}$
Chemical formula:	$\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.1}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.7075
b (Å):	3.7075
c (Å):	3.7075
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

ANNEXE

Calculated density (g/cm³): 8.95
Volume of cell (10⁶ pm³): 50.96
Z: 4.00

RIR: 9.77

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample preparation: The appropriate amounts of Cu and In were melted in evacuated sealed silica tubes at 1150 C then mixed by shaking the tube and returned to the furnace. Finally the alloys were passed through the heating zone of the furnace (from the melting point down to

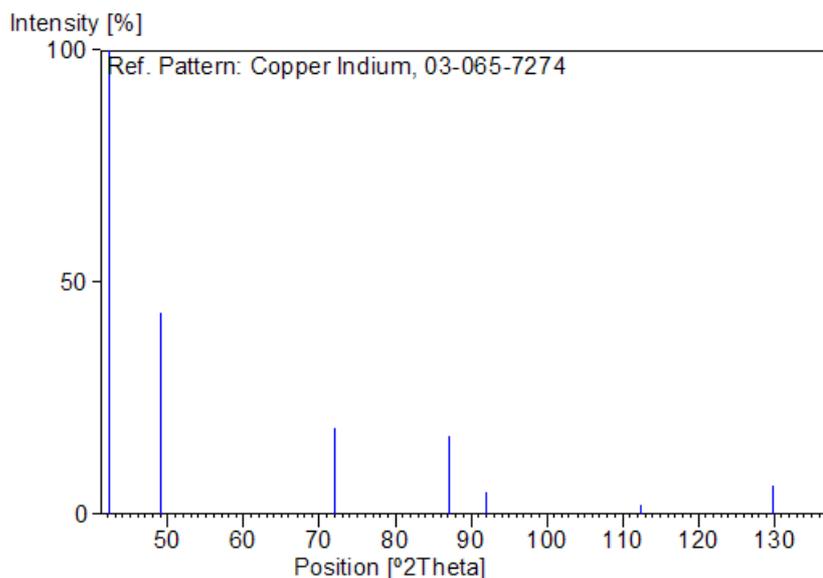
References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: Straumanis, M.E., Yu, L.S., *Acta Crystallogr., Sec. A*, **25A**, 676, (1969)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.14053	42.184	100.0
2	2	0	0	1.85375	49.106	43.4
3	2	2	0	1.31080	71.982	18.4
4	3	1	1	1.11785	87.116	16.9
5	2	2	2	1.07026	92.065	4.6
6	4	0	0	0.92687	112.418	1.9
7	3	3	1	0.85056	129.819	6.2
8	4	2	0	0.82902	136.611	5.8

Stick Pattern



RESUME

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (précipitation discontinue) dans les alliages Cu-15 % mass. In, Cu-7 % mass. Ag et Ag-8 % mass Cu. Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherche ; on citera 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 de transformation de phases : l'énergie d'activation, la fraction transformée et l'ordre de réaction (l'exposant n) pour les alliages étudiés par différentes méthodes de calcul (Ozawa Flynn et Wall, Kissinger Akahira et Sunose (KAS), Boswell et Matusita).

Nous avons observé un déplacement des effets vers les hautes températures et pu détecter une nouvelle phase dans l'alliage Ag-8 % mass Cu.

Mots clés : dilatométrie, l'analyse calorimétrique différentielle, précipitation discontinue, énergie d'activation.

تأثير سرعة التسخين على التحولات متغيرة درجة الحرارة للسبائك

Cu-15% mass. In، Cu-7% mass. Ag، Ag-8% mass Cu.

ملخص

الهدف الأساسي من العمل المنجز في إطار هذه المذكرة هو دراسة تأثير سرعة التسخين

على التحولات متغيرة درجة الحرارة للسبائك Cu - 15 % mass. In, Cu - 7 % mass. Ag

؛ من اجل 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 وسائط التحولات الطورية : طاقة النشاط، الكمية (النسبة) المتحولة، درجة

التحول للسبائك المدروسة بطرق مختلفة ل: Kissinger ؛ Ozawa Flynn Wal

(KAS) ،Sunose et Akahira ،Boswell و Matusita.

لاحظنا انزياح الظواهر نحو درجات الحرارة المرتفعة و تمكنا من اكتشاف طور جديد في

السبيكة Ag- 8 % mass. Cu.

الكلمات المفتاحية: التمدد الحراري الطولي، التحليل الحراري التفاضلي، الترسيب الغير مستمر و طاقة

النشاط.

***Effect the heating rate on the non isothermal transformation
in Cu- 15 wt.% In, Cu- 7 wt. % Ag and Ag- 8 wt. % Cu alloys.***

Abstract

The objective of this work is the study of effect of the heating rate on the non isothermal transformation in Cu-15 wt. %. In, Cu-7 wt. %. Ag and Ag-8 wt. % Cu alloys. 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 observations 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 calculated the kinetic parameters of phase's transformation : the activation energy, the transformed fraction and the order of reaction (exhibitor n) for studied alloys by various methods (Ozawa Flynn and Wall, Kissinger, Akahira and Sunose (KAS), Boswell and Mtusita).

We have observed displacement of effects towards high temperatures and detected a new phase in Ag-8 wt % Cu alloy.

Key word : dilatometry, differential scanning calorimetry, discontinuous precipitation, activation energy

BILAN SCIENTIFIQUE

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES :

01 - A. Ayadi, L. Boumaza, M. Boucheur et D. Hamana, Journée internationale des sciences des matériaux, 01 Mars 2006, Biskra, Algérie.

En plus d'une article aux cours de rédaction