

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 : **CRISTALLOGRAPHIE**

**Intitulée**

**Détermination de la Structure et du Volume Spécifique  
des Phases Précipitées pour Expliquer  
le Comportement Dilatométrique des Solutions Solides Sursaturées**

PAR :

***Boumaza leila***

Soutenu le: / / 2005

Devant le jury:

Président:	S. CHEKROUD	Prof. Université Mentouri - Constantine
Rapporteur:	D. HAMANA	Prof. Université Mentouri - Constantine
Examineurs:	A. BOULTIF	Prof. Université Mentouri - Constantine
	A. BOUTEFNOUCHET	M. C. Université de Annaba
	Z. BOUMERZOUG	M. C. Université de Biskra



*Ce travail est dédié à:*

*Ma chère mère,  
mon cher père,*

*Ma sœur Ouafia  
et mon frère Imed*

*et à tous ceux qui me sont chers.*

# Remerciements

*Tout d'abord remerciions 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 de 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 de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur A. BOULTIF, professeur au département de physique de l'Université Mentouri de Constantine, à Monsieur A. BOUTEFNOUCHET, Maître de Conférence au département de physique de l'Université de Annaba, et à Monsieur Z. BOUMERZOUG , Maître de Conférence au département de physique de l'Université de Biskra, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

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 L. HADJADJ, M. BOUCHEAR, Maîtres de Conférence au

département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine.

Du côté informatique 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.

Mes sincères remerciements également à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et l'élaboration de ce mémoire, et plus particulièrement : *A. Azizi, L. Khadraoui, L. Amieur, R. Amira, A. Hayoune, M. Boufengour, H. Bensouyad et A. Ayadi* qui ont créé autour de moi une ambiance familiale et à toutes mes amies: *M. Ayadi, F. Bouaicha, A. Bensouici.*

# Sommaire

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES PROCESSUS DE PRECIPITATION

I-1 Introduction.....	3
I-2- Définition de la précipitation.....	4
I-3- Précipitation continue.....	7
<i>Zones de Guinier - Preston (G.P)</i> .....	8
I- 4- Précipitation discontinue.....	10
...I- 4- a- Condition d'apparition de la précipitation discontinue.....	10
I- 4- b- Différents types de réactions discontinues.....	11
I- 4- c- Les différents types de précipitation discontinue.....	12
1- <i>précipitation interfaciale</i> .....	12
2- <i>précipitation sur les dislocations</i> .....	13
3- <i>précipitation aux joints d'interphases</i> .....	14
I- 5- Mécanismes de germination et croissance lors de la précipitation aux joints de grains :	15
I- 5- a- Modèles de germination.....	15
I- 5- b- Modèles de croissance.....	17
I- 6- La loi cinétique de la précipitation discontinue.....	20

## CHAPITRE II : LA DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES ET LE CALCUL DU VOLUME SPECIFIQUE DES PHASES PRECIPITEES

II-1-Notions sur la détermination des structures cristallines par diffraction X.....	21
II-1-1- Introduction. Position du problème.....	21
II-1-2- Détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes ..... directes .....	23
a- <i>Méthode de l'atome lourd</i> .....	23
b- <i>Les méthodes directes</i> .....	24

II-2-L'effet des défauts cristallins sur la diffusion des rayons X.....	25
<i>a- Défauts se manifestant aux angles habituels.....</i>	25
<i>b- Défauts se manifestant aux petits angles.....</i>	25
II-3-La dilatation thermique et le volume spécifique.....	26
II-3-1- Modifications associées a un changement de structure (lors de la précipitation) <i>précipitation).....</i>	28
. II-3-2-Le calcul du volume spécifique des phases précipitées.....	33
. .... <i>a)- Volume d'une Maille.....</i>	33
<i>b)- Le volume spécifique.....</i>	34
II-4-Influence des lacunes.....	36

### **CHAPITRE III: PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DES SYSTEMES Cu-In, Cu-Sb, Al-Cu, Ag-Cu, Cu-Ag**

III-1- Cas des alliages du système Cu-In.....	38
III -1.1. Description du diagramme d'équilibre.....	38
III -1.2. Travaux réalisés.....	39
III -2 -Cas des alliages du système Cu-Sb.....	46
III-2.1.Description du diagramme d'équilibre.....	46
III-2.1. Travaux réalisés.....	48
<i>a)-Structure de la phase Cu<sub>2</sub>Sb.....</i>	48
III - 3 - Cas des alliages du système Al-Cu.....	51
III - 3 -1- Cristallographie des précipités.....	51
III - 3 -2- Séquence de précipitation.....	55
III -4 - Cas des alliages du système Ag-Cu.....	59
III -5 - Cas des alliages du système Cu-Ag.....	60

### **CHAPITRE IV: MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALE**

VI - 1 - Choix et préparation des échantillons.....	63
VI - 2 - Méthodes expérimentales utilisées.....	64

## CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

V- 1- Cas de l'alliage Cu-43,52 % mass. In -phase $\delta$ - $\text{Cu}_7\text{In}_3$ .....	68
V- 2- Cas de l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb -phase $\delta$ - $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ .....	75
V- 3- Cas de l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb -phase $\eta$ - $\text{Cu}_2\text{Sb}$ .....	80
V- 4- Cas de l'alliage Al-46,56 % mass. Cu -phase $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$ .....	86
V- 5- Cas de l'alliage Al-5 % mass. Cu.....	91
V- 6- Cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu.....	105
V- 7- Cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag.....	116
V- 8- Conclusion partielle.....	121
V- 9- Explications des comportements dilatométriques des solutions solides sursaturées.....	130
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	138
<b>REFERENCES</b> .....	140

# *Introduction*

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. Une large partie de cette matière existe sous forme cristalline, minéraux et minerais, céramique et ciment, métaux et alliages....

La connaissance de la structure atomique des matériaux est une donnée fondamentale pour la compréhension de leurs propriétés physiques et chimiques. La diffraction des rayonnements est à cet égard l'une des méthodes les plus performantes lorsque les matériaux sont cristallisés. Il est alors possible, non seulement d'accéder à la connaissance de l'arrangement des atomes, des structures simples, mais aussi d'étudier leurs vibrations, la distribution des électrons engagés dans les liaisons chimiques, la nature des couplages de spins dans les matériaux magnétiques, les transformations de phases, les déformations sous contraintes, les solutions solides désordonnées ou ordonnées, ect.

La structure cristalline et les propriétés des matériaux sont étroitement dépendantes du caractère plus ou moins orienté de leur liaison. Les liaisons métalliques et ioniques sont isotropes et conduisent à la formation de solides cristallins très denses à structure simple et à symétrie élevée. La plupart des matériaux sont des mélanges d'atomes ou de molécules de nature différente. Dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) du matériau sont solubles en toutes proportions et les mélanges sont homogènes; dans d'autres cas, les constituants ne sont que partiellement miscibles. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structure différentes et les diagrammes de phases constituent la base pour analyser la formation des microstructures. Ils définissent d'une façon simple les états d'équilibre entre les phases.

Des études préliminaires ont montré que la dilatation d'un matériau qui se base sur la détection des variations dimensionnelles, dépendait de la structure des phases qui le constituent. Il s'est avéré que les phases précipitées lors de la décomposition des solutions solides sursaturées ont une influence considérable (et même plus importante que celle des atomes mis en solution solide), sur la dilatation ou la contraction de ces dernières. Cette influence dépend bien sûr de la structure de ces phases et surtout du volume spécifique correspondant.

L'objectif de ce travail est de suivre le comportement au chauffage de quatre solutions solides sursaturées à base de cuivre (système Cu-In et Cu-Sb), d'aluminium (système Al-Cu) et d'argent (système Ag-Cu), subissant les deux types de précipitation continue et discontinue et d'essayer d'expliquer les anomalies dilatométriques après détermination de la structure et des volumes spécifiques des phases qui les composent.

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

-le premier chapitre rassemble les généralités sur les processus de précipitation continue et discontinue (définition et condition d'apparition des précipitations continue et discontinue, différents types de réactions et de précipitations discontinues) et sur les mécanismes de germination et de croissance,

-le second chapitre donne un aperçu sur la détermination des structures cristallines par diffraction X et le calcul du volume spécifique des phases précipitées,

-le troisième chapitre expose les résultats des travaux consacrés à la précipitation dans les systèmes d'alliages Cu-In, Cu-Sb, Al-Cu, Ag-Cu, Cu-Ag,

-le quatrième chapitre détaille les conditions d'élaboration, de précipitation et de traitement thermique des échantillons ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées.

-les résultats expérimentaux obtenus, leur discussion et interprétation sont données dans le chapitre cinq.

## *Chapitre I*

### *Généralités sur les processus de précipitation*

#### **I-1- INTRODUCTION**

Les processus de précipitation à partir des solutions solides sursaturées, qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales: précipitation hétérogène et homogène. La précipitation homogène (continue) résulte de mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés; une des caractéristiques de la transformation homogène est la variation continue du paramètre du réseau de la phase mère durant le vieillissement. Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites; parfois on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est, en fait, qu'un cas particulier. En pratique, la précipitation homogène ne se produit qu'exceptionnellement et la germination démarre presque toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit encore les deux. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces, ou des joints de grains. Il est établi que la présence des défauts de réseau favorise la germination du précipité, dans les conditions où celle-ci aurait peu de chances de se produire en l'absence de ces défauts. Les cristallites de précipités formés sur les défauts apparaissent fréquemment pour cette raison avant les cristallites résultant de la précipitation homogène. Durant la précipitation discontinue, coexistent la phase sursaturée initiale, au sein de laquelle la concentration du soluté demeure inchangée, et les produits de précipitation : ces derniers correspondent aux phases d'équilibre dont les compositions respectives sont celles d'équilibre à la température considérée. Ainsi, aux interfaces entre régions qui ont subi la réaction de décomposition et celles où cette dernière n'a pas encore eu lieu, il existe une discontinuité de concentration. Sur le diagramme de Debye et Scherrer obtenu par diffraction des rayons X, ces variations de concentration se traduisent par l'apparition de divers anneaux dont les positions

respectives ne changent pas avec l'évolution de la transformation : par contre, il se produit une diminution de l'intensité des raies de la matrice tandis que celle des raies nouvelles croît progressivement. Un tel comportement a été observé pour la première fois par Ageew et al. [1]

Ces dernières années, l'étude des mécanismes de la précipitation discontinue a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats ont été publiés dans diverses revues et monographies [1]. L'expérience montre qu'en général la précipitation discontinue intervient à basse température ; au fur et à mesure que s'élève la température, la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continu augmente.

## I-2- Définition de la précipitation

La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en deux nouvelles phases :

- la matrice appauvrie
- la phase précipitée

Il en résulte qu'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 [2]. La présence de cette deuxième phase provoque une hétérogénéité dans le métal et une différence de potentiel chimique [3].

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

- **premièrement** un traitement d'homogénéisation pour 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.
- **deuxièmement** une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors équilibre. Elle est 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 lacunes peut être provoquée.

- **troisièmement** un vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui provoque l'apparition d'une ou plusieurs phases.

Il existe en général deux types de précipitation :

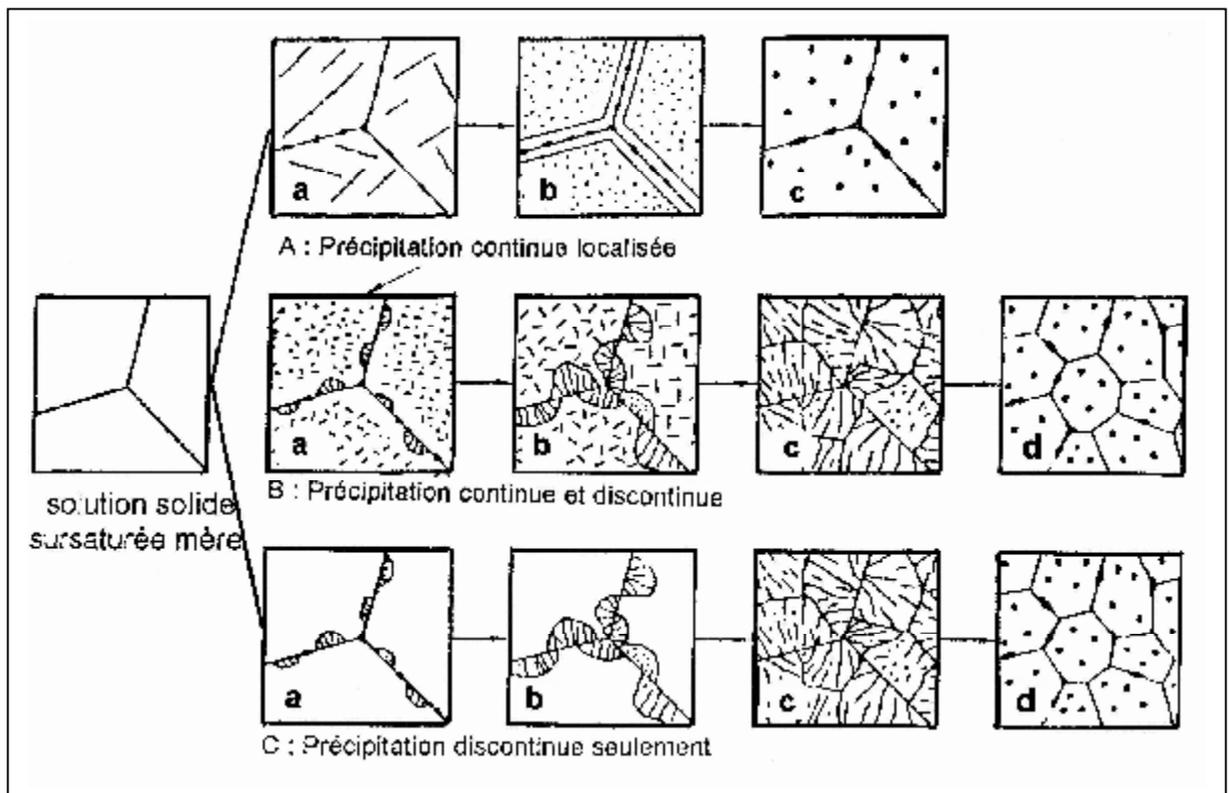
e **La précipitation continue** : au cours de laquelle la solution solide sursaturée commence à s'appauvrir d'une manière continue aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice. On observe alors un seul paramètre du réseau dont l'évolution sera continue. Parfois la précipitation continue apparaît principalement dans les joints de grains et les plans de glissement ; elle est alors appelée précipitation localisée ou hétérogène.

e **La précipitation discontinue** : auparavant, la précipitation discontinue était connue sous l'appellation « le phénomène énigme », car elle était une réaction inconnue. La précipitation est dite discontinue lorsqu'au cours de la transformation il y a l'apparition de deux régions :

- une où la transformation est complète,
- et l'autre où la solution solide est encore sursaturée.

La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules (d'où l'appellation précipitation cellulaire). Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes.

La formation directe de la phase d'équilibre à partir de la matrice instable est représentée sur la figure 1 où on observe les différents modes de précipitation. Dans la plupart des cas, la précipitation discontinue a lieu simultanément avec la précipitation continue.



*Fig. 01. 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].*

A (a) Précipitation continue (non observable par microscopie optique à ce stade), les précipités plus localisés sur les plans de glissement et dans les joints de grains.

A (b) La précipitation continue élargie (croissance des particules et appauvrissement de la matrice), et sur-vieillessement des précipités localisés ; la précipitation sur les bandes de glissement n'apparaît pas et les précipités localisés peuvent être formés de structure de Widmanstätten.

A (c) La sphéroïdisation des précipités présents dans la matrice appauvrie et non recrystallisée.

De B(a) à B(c) et de C(a) à C(c), les précipités discontinus qui ont causé des déformations induisant la recrystallisation 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).

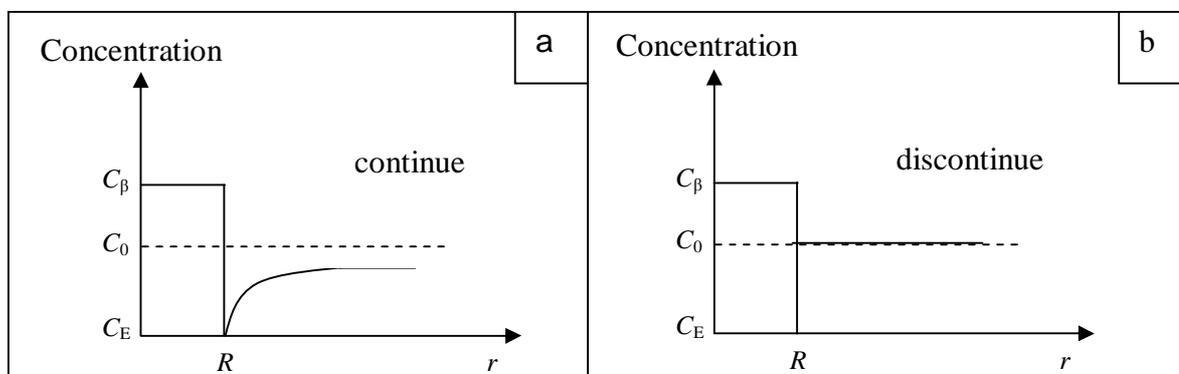
Aucune précipitation continue n'est observable par microscopie optique de C(a) à C(c).

B (d) et C (d) la sphéroïdisation des précipités est faite dans une matrice appauvrie et recristallisée.

La compétition des effets de surface, de volume et de l'énergie de déformation et leur influence sur le nombre, la taille et la forme des particules de précipités, à divers stades du vieillissement, peuvent-être très variées. Il est vrai aussi que les grandes particules grandissent par diffusion, aux dépens des petites et que les contraintes dues à la précipitation sont éliminées par les processus de diffusion.

### I- 3- Précipitation continue

C'est 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 du paramètre du réseau cristallin de la matrice jusqu'à une valeur limite qui correspond à l'état d'équilibre (Fig. 2a). La précipitation commence par l'apparition de germes aux dépens des zones G. P qui auront donc tendance à disparaître complètement et laisser place à des phases métastables ou stables.



*Fig. 02. Illustration schématique des deux types de précipitation.*

Le passage de l'état initial à l'état final se fait généralement par une succession d'étapes intermédiaires où l'on distingue plus particulièrement la formation d'amas riches en atomes de soluté qui portent le nom de zones G. P (zones de Guinier-Preston). Cette première étape correspond à ce que l'on appelle «étape de pré-precipitation» puisqu'il n'y a pas formation de précipité et c'est seulement après un certain temps que commence l'apparition de germes aux dépens des zones G. P qui

auront donc tendance à disparaître complètement et laisser place à des phases stables ou métastables.

Zones de Guinier- Preston (G. P):

Ce sont Guinier et Preston [5, 6] qui suggèrent en 1938 l'existence de zones enrichies en atomes dissous formant de petits domaines cohérents avec la matrice. Ces zones dites de Guinier-Preston, (zones G. P), sont responsables de la première étape du durcissement.

Par leur effet de taille, ces précipités sont le centre d'un champ de déformation (Fig. 3). La dislocation est donc attirée ou repoussée par les particules. La dislocation se courbe donc entre les particules et une contrainte suffisante doit être appliquée pour vaincre les interactions élastiques et permettre ainsi son glissement. Mais, ce faisant, la dislocation cisaille le précipité: lorsqu'elle pénètre ou sort d'une particule, elle crée une petite interface de largeur  $b$  (Fig. 4a), ce qui nécessite un travail égal au changement des forces de cohésion. La cisssion nécessaire est très élevée et peut même croître avec le diamètre des particules jusqu'à une valeur critique de celui-ci, où joue le mécanisme d'Orowan qui s'applique chaque fois que le contournement de la particule devient plus facile que sa traversée.

Contrairement au mécanisme de précipitation des deux phases métastable et stable, qui se fait généralement sur des structures d'hétérogénéités, la formation des zones G. P se fait d'une façon homogène ; son mécanisme a été largement étudié pour les alliages à base d'aluminium où il a été établi que ces zones se forment à des températures suffisamment basses, et que les lacunes ont un rôle prédominant pour leur formation. En effet se trouvant en excès après trempe à des températures suffisamment faibles, et avant d'atteindre leur limite d'équilibre à ces températures, les lacunes en excès permettent une diffusion des atomes de soluté qui se regroupent très rapidement sous forme de zones cohérentes ayant une forme et une structure bien déterminées [7].

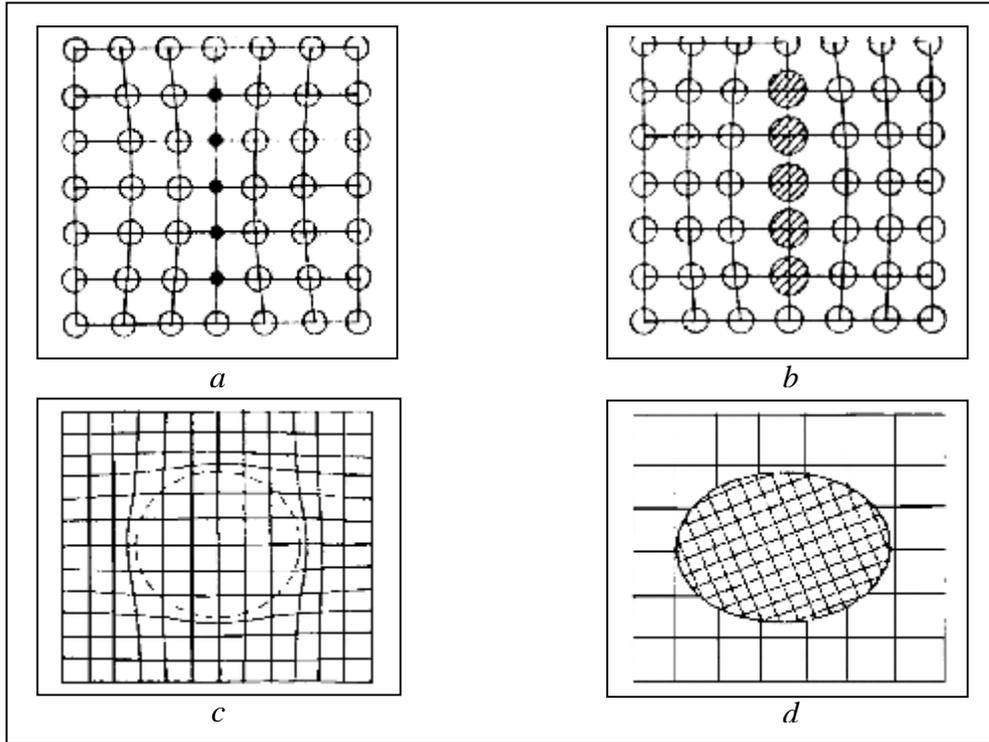


Fig. 03. Nature des précipités : a/ Zones G.P., effet de taille négatif, b/ Zones G.P., effet de taille positif, c/ précipité cohérent, d/ précipité incohérent [8].

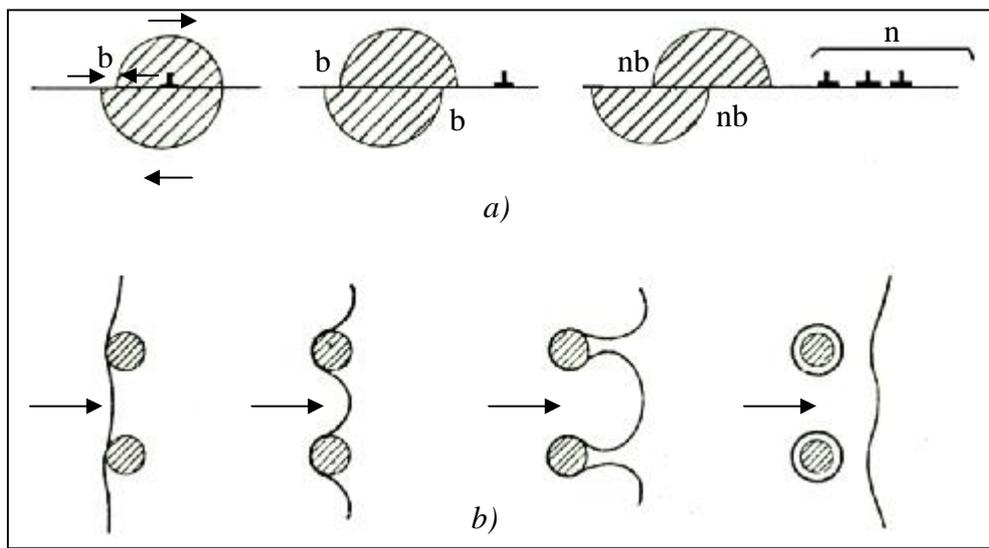
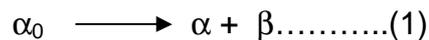


Fig. 04. a/ Cisaillement d'un précipité cohérent. b/ Contournement de précipités: (Mécanisme d'Orowan)[8].

## 1- 4 –Précipitation discontinue:

### a- Condition d'apparition de la précipitation discontinue

La précipitation discontinue, qui est l'une des réactions discontinues qu'on peut appeler réactions à deux joints de phases migrants, est une réaction hétérogène à l'état solide, contrôlée par la diffusion au niveau des joints qui constituent un circuit de transport du soluté; elle se déclenche préférentiellement sur les joints de forte désorientation. Au cours de cette réaction, une solution solide sursaturée  $\alpha_0$  est remplacée par une structure cellulaire composée de deux phases ( $\alpha + \beta$ ).



où

$\alpha_0$ : La matrice sursaturée.

$\alpha$ : la même phase mais avec une concentration différente

$\beta$ : précipité d'équilibre (de la seconde phase).

Depuis la découverte de la précipitation discontinue par Agreew et al [9,10] en 1930 dans les alliages Ag-Cu, la compréhension de cette réaction a énormément évolué. Cependant, beaucoup de questions très importantes la concernant sont encore ambiguës. En effet, il est encore impossible d'affirmer avec exactitude quel mécanisme contrôle son processus dans un alliage bien déterminé ou quelle réaction discontinue se produit dans un alliage et pas dans un autre. En plus, jusqu'à maintenant le critère selon lequel cette réaction à l'état solide se produit est encore difficile à établir, à cause du fait que cette réaction ait plusieurs facteurs qui peuvent la favoriser.

Plusieurs tentatives non satisfaisantes ont été faites pour proposer un critère valable pour que la réaction de précipitation discontinue ait lieu avec un maximum de vitesse possible. Zener [11], Hillert [12], Puls et Kirkady [13] estiment que la production d'entropie est maximale; Cahn [14] pense qu'une vitesse de décroissance de l'énergie libre de Gibbs est maximale et Bohm [15], pour les alliages à basse de cuivre, a mis en évidence le fait que si la différence des diamètres atomiques solvant / soluté est  $\Delta r > 11 \%$ , la précipitation discontinue peut se produire. Cependant, cette règle n'est pas générale, puisque des exceptions ont été trouvées (cas des alliages Cu-Co étudiés par Philips [16]).

Meyrich [17] proposera un critère pour que la réaction se déclenche, sous la forme suivante:

$$[\delta \gamma / \delta C_B] > [2x\gamma / (C_1 - C_2)r^2] \dots\dots(2)$$

Où

$\delta\gamma/\delta C_B$  : est la vitesse de décroissance de l'énergie du joint de grains avec l'augmentation de la concentration  $C_B$  du soluté au niveau du joint de grain.

$C_1$  et  $C_2$  : les concentrations initiales et finales respectives du volume balayé à l'extérieur par le joint de grain.

$X$  : le déplacement du joint de grain.

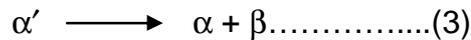
$r$  : le joint de grain est considéré comme un segment cylindrique épinglé en des points équidistants de  $2r$ .

Mais cette forme n'est pas applicable pour tous les alliages puisque Plitcha et al. [18] ont montré qu'elle n'était pas valable dans les alliages Ti-x et Cu-x.

### b- Différents types de réactions discontinues

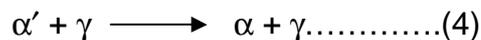
Ces réactions sont classées d'après Thompson [19] en trois types (Fig. 3) :

#### ¶- Type 1:



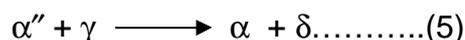
Ce type de réaction peut être décrit essentiellement comme une précipitation au joint de grain avec une migration concurrente du joint. Il représente la précipitation discontinue, s'il n'y a pas de changement dans la structure cristallographique de  $\alpha$  ; cette caractéristique différencie la réaction de précipitation discontinue de la réaction eutectoïde.

#### ¶- Type 2:



Où  $\gamma$  est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière.

#### ¶- Type 3



Où  $\gamma$  est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable [20].

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.

### c- Les différents types de précipitation discontinue

#### c- 1. 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. 5). Pour un recuit isotherme la distance interlamellaire reste approximativement constante, mais dans leurs travaux Gust et al [21] ont montré que dans certaines zones la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution Gaussienne. Dans ce type de réaction le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grains de forte désorientation.

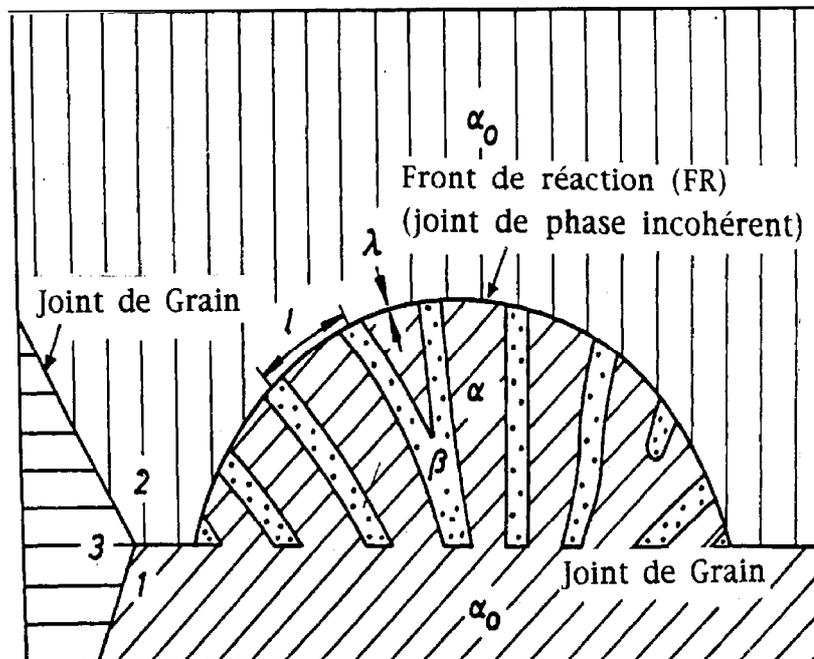


Fig. 05. Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale.

### c- 2. 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. 6). Ce deuxième type de précipitations 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  $\beta$  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 [22]. Ce type de précipitation sur les dislocations n'apparaît pas fréquemment. Cependant, dans plusieurs solutions solides, les deux types peuvent être observés simultanément.

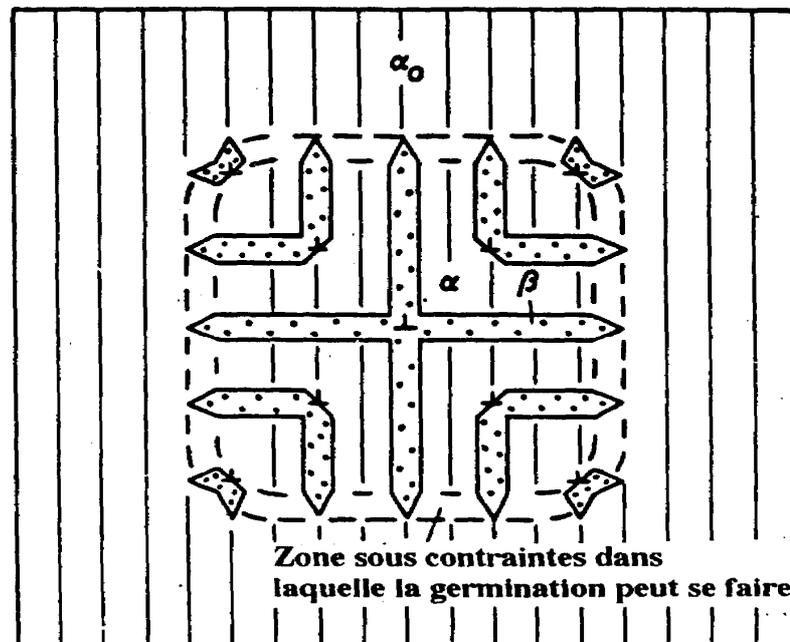


Fig. 06. Représentation schématique d'une réaction se produisant sur des dislocations [23].

**c- 3. précipitation aux joints d'interphases**

Le problème de la précipitation à partir des joints d'interphases a fait l'objet de nombreuses études théoriques [24]. 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 [22].

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. [25] 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 ( $\alpha/\beta$ ) et eutectoïde ( $\alpha/\delta$ ); 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  $\alpha$  et  $\beta$ . Un recuit à 525 °C conduit à une précipitation de la phase d'équilibre  $\delta$  sous forme de structure de Widmanstätten dans la matrice  $\alpha$ , et une transformation eutectoïde où  $\beta$  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 [26].

Dans leur étude sur un alliage Cu+15 % mass. In , Hamana et Boumerzoug [27] ont montré qu'on peut obtenir la phase eutectoïde après fusion, si le traitement d'homogénéisation est insuffisant ; un recuit ultérieur à 400 °C peut conduire à une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases eutectoïde / matrice, comparable à celle observée aux joints de grains .

---

---

## I- 5- Mécanismes de germination et croissance lors de la précipitation aux joints de grains :

Les mécanismes de germination et de croissance sont encore imparfaitement compris. La germination s'opère de préférence sur les hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux; on s'est demandé à quel constituant appartenait le germe actif?

Deux modèles de base, concernant les premières de réactions cellulaires se présentent :

- le joint attaché aux extrémités du précipité est entraîné quand les particules croissent (modèle de Tu et Turnbull),
- le joint qui migre semble entraîner les particules (modèle de Fournelle et Clark).

### a- Modèles de germination

#### a- 1 Modèle de Tu et Turnubull ou «Puker Mechanism»

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Tunbull [28,29] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase  $\beta$  après une croissance considérable (Fig. 7); son orientation peut être déterminée par le plan de contact du grain 2; ils supposent que l'orientation choisit l'énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase  $\beta$  sont différentes dans les deux grains ( $\sigma_2 < \sigma_1$ ), ce qui donne une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque  $\beta$ ; pour réduire l'énergie d'interface, la plaque  $\beta$  se retrouve alors dans le grain 2. Une seconde plaque  $\beta$  se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite jusqu'à la constitution d'une précipitation cellulaire. Tu et Turnbull proposèrent que le mouvement initial nécessaire du joint de grains est induit par la précipitation même de la particule  $\beta$  (Fig. 7).



côtés de la lamelle  $\alpha$  (la même chose pour les autres angles de contact  $\theta^{\beta+}$  et  $\theta^{\beta-}$ ) (Fig. 8).

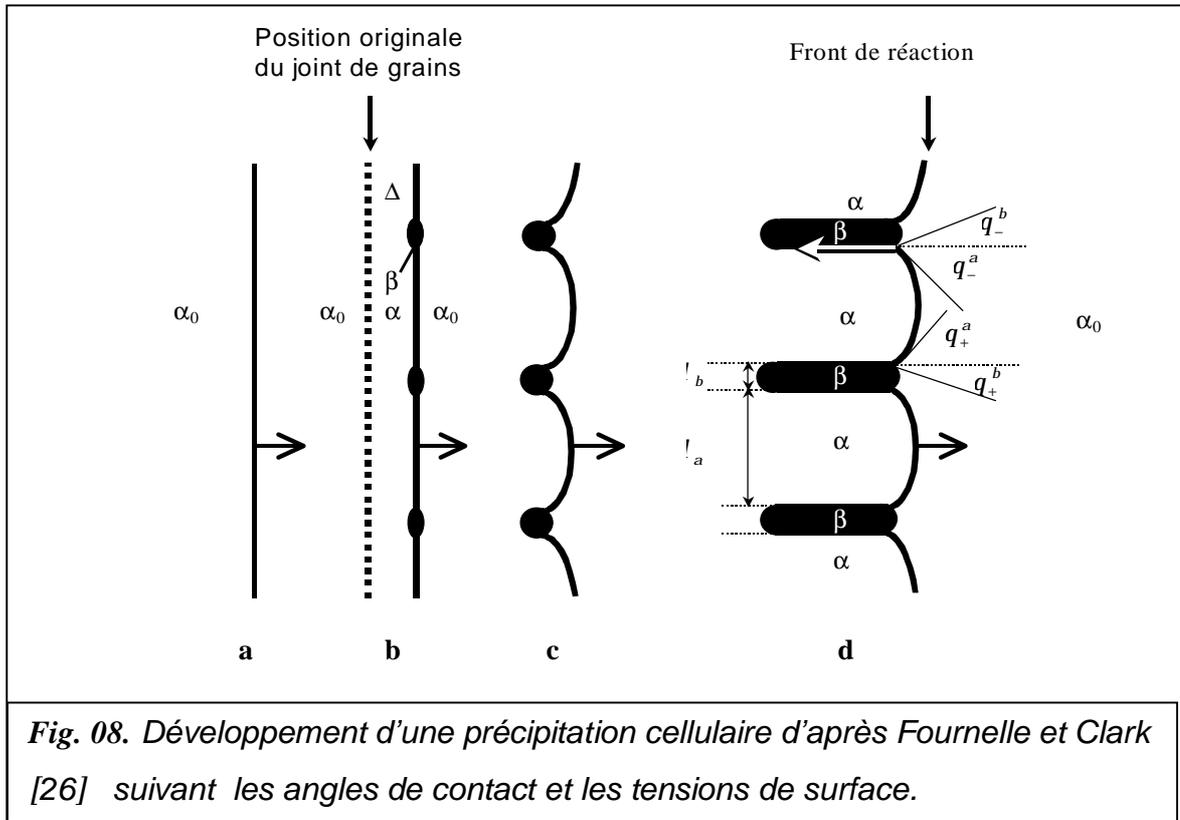


Fig. 08. Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [26] suivant les angles de contact et les tensions de surface.

### b- Modèles de croissance

Il y a deux groupes de modèle qui peuvent être différenciés selon l'analyse de traitement de la diffusion dans le front de réaction, un groupe de modèles basés sur celle de Zener utilisant une estimation simple du flux de diffusion basée sur la profondeur moyenne de pénétration (Zener, Turnbull, Aaronson et Liu, Pateman et Harnbogen), et un autre basé sur celle de Cahn, se distinguant par un traitement détaillé des problèmes de diffusion dans le front de réaction (Cahn, Shapiro et Kirkaldy)[30].

#### b- 1. Modèle de Zener :

Zener [11] a proposé un modèle de croissance contrôlé par la diffusion en volume. La vitesse de croissance est exprimée par:

$$V = \frac{x_0 - x_c}{x_0} \frac{2D_v}{l} \dots\dots\dots(6) , \text{ où :}$$

$x_0$  : la concentration initiale de la matrice sursaturée,

$x_c$  : la concentration de la matrice appauvrie,

$D_v$  : le coefficient de diffusion en volume,

$l$  : la distance interlamellaire.

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

### **b- 2. Modèle de Turnbull :**

La première cinétique de croissance est donnée par Turnbull [31,32] qui suppose que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfaciale  $D_l$  le long du front de réaction. La vitesse de croissance est donnée par:

$$V = \frac{x_0 - x_m}{x_0} \frac{1 D_l}{l^2} \dots\dots\dots (7) , \text{ où :}$$

$l$  : l'épaisseur du front de réaction,

$x_m$  : la concentration moyenne des lamelles appauvries  $a$ .

### **b- 3. Modèle d'Aronson et Liu :**

Ce modèle [33] est aussi basé sur la théorie de Zener. Cependant, la dépendance entre les paramètres  $V$ ,  $l$  et  $D_l$  est plus exacte que dans le cas du modèle de Turnbull et la vitesse de croissance s'écrit sous cette forme:

$$V = 4 \frac{1 D_l}{l^2} \dots\dots\dots (8).$$

### **b- 4. Modèle de Peterman et Hornbogen :**

Peterman et Hornbogen [34], se basèrent dans le développement de leur modèle pour la précipitation discontinue, sur la considération de l'équilibre dynamique des sauts atomique d'un côté du front de recristallisation (joint de grains) à l'autre. Ils trouvèrent à partir d'une simple estimation d'épaisseur de diffusion du temps d'un saut et l'introduction du facteur de ségrégation ( $S$ ) que la vitesse de migration du front de réaction est donnée par l'équation :

$$V = - \frac{8 \Delta G}{RT} \frac{1}{l^2} S d \tilde{D}_b \dots\dots\dots (9) , \text{ où :}$$

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

$d$  : l'épaisseur du front de réaction,

$\tilde{D}_b$  : le coefficient de diffusion chimique du joint de grains[34].

### **b- 5. Modèle de Cahn :**

Un traitement détaillé de la cinétique de croissance de la précipitation discontinue était introduite par Cahn [14]. Cahn se baserait dans la construction de son modèle sur l'équilibrage des masses des atomes du soluté effectué par la diffusion le long du front de réaction, en supposant que ce dernier bouge avec une vitesse constante. Il trouve que cette vitesse est donnée par la relation :

$$V = \frac{C}{I_a^2} S d \tilde{D}_b \dots\dots\dots(10) , \text{ où :}$$

$I_a$  : l'épaisseur des lamelles  $a$  formées ,

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

$$\frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_e} = \frac{2}{\sqrt{C}} \tanh \frac{\sqrt{C}}{2} \dots\dots\dots(11),$$

$x_1$  : la composition moyenne en soluté des lamelles  $a$  .[39].

### **b- 6. Modèle de Shapiro et Kirkaldy :**

Shapiro et Kirkaldy [35, 36] supposent que la réaction de précipitation discontinue des lamelles  $a$  est similaire à la transformation eutectoïde des deux points de vue morphologique et cinétique. Ils proposent un modèle dans lequel la réaction de type interfaciale est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale. Ils aboutissent à:

$$V = \frac{48V_m(K-1)ID_l}{q(0.5-p)^2 l^3} \dots\dots\dots(12) , \text{ où :}$$

$V_m$  : le volume molaire de la structure lamellaire précipitée,

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

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

$$K = \frac{-l\Delta G_c}{2sV_m} \dots\dots\dots(13) , \text{ où :}$$

$s$  : l'énergie interfaciale spécifique de l'interface  $a/b$  ,

$\Delta G_c$  : la variation de l'énergie libre de Gibbs.

**I-6-La loi cinétique de la précipitation discontinue:**

Les premiers calculs de la cinétique de la précipitation discontinue sont faits par Turnbull et Treafis [32]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de Avrami [37] et Johnson [38], qui s'écrit sous la forme:

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right] \dots\dots\dots(14), \text{ où :}$$

$X$  : la fraction de précipitation discontinue à l'instant  $t$

$t_0$  : la constante de temps

$n$  : une constante pour une composition de l'alliage  $x_0$  et une température de précipitation  $T$  (même chose pour  $t_0$ ).

La détermination de  $t_0$  est déduite au moment où la fraction de précipitation est égale à :

$$X = \frac{e-1}{e} \approx 63,2\% .$$

Par contre  $n$  est déduit de l'équation citée précédemment et qui s'écrit :

$$\text{Log ln}\left(\frac{1}{1-X}\right) = n \text{Log} t_0 - n \text{Log} t$$

la courbe  $\text{Log ln}\left(\frac{1}{1-X}\right) = f(\text{Log} t)$  permet de donner la valeur de  $n$  qui correspond à la pente de cette courbe.

Dans une autre étude faite par Turnbull [39] et basée sur le travail de Nystrom [40], il a été trouvé que  $X_t$  ( $X$  à l'instant  $t$ ) est proportionnel à l'énergie totale libérée au temps  $t$  :

$$X_t = \frac{T_t - T_0}{T_f - T_0} \dots\dots\dots(15), \text{ où:}$$

$T_0$ : 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  $t$  .

## Chapitre II

### *La détermination des structures cristallines et le calcul du volume spécifique des phases précipitées*

#### **II-1- NOTIONS SUR LA DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION X**

##### **II-1-1- Introduction. Position du problème**

Lorsque les Bragg (père et fils) commencèrent à appliquer la diffraction des rayons X à l'étude des structures cristallines, le problème de la détermination de la structure était relativement aisé: les corps cristallisés étudiés étaient de compositions chimiques simples (corps purs ou composés binaires) avec des mailles petites, le contenu de la maille était un petit nombre d'atomes et la disposition des atomes dans la maille était souvent assez facile à imaginer. Il s'agissait autant de vérifier les lois de la diffraction que d'inventer des structures. Ainsi furent résolues des structures où il n'y avait aucune variable: NaCl est un exemple de structures où il n'y a aucune variable autre que le paramètre de la maille  $a$ , puisque tous les atomes occupent des positions particulières invariables.

Puis des cas plus compliqués se présentent, où plusieurs solutions (c'est-à-dire plusieurs dispositions d'atome) pouvaient être envisagées: comment choisir entre ces divers modèles ? L'idée vint de calculer les facteurs de structure ou les intensités théoriques pour les différents modèles et de les comparer avec les facteurs ou les intensités mesurés. Le meilleur accord étant supposé correspondre à la bonne structure, en général il n'y avait pas d'ambiguïté.

En effet la comparaison des facteurs de structure théoriques et mesurés est facilitée après mise à la même échelle des deux ensembles de facteurs de structure. Il est alors possible de calculer un facteur d'accord, anciennement appelé facteur **de** **reliabilité** et maintenant appelé facteur conventionnel **R**.

Abordant des problèmes de plus en plus complexes avec des mailles de plus en plus grandes, il devient impossible pour les cristallographes de prévoir a priori la disposition des atomes. Bien que la transformée de Fourier (ou la sommation de Fourier) permette en principe de calculer la densité électronique  $\rho$  en tout point de la maille, le calcul se heurte au redoutable «**problème de la phase**» : les mesures des intensités donnent les modules des facteurs de structure, mais ne donnent pas les phases de ces nombres ; la sommation de Fourier est donc impossible avant de connaître ces phases [41]. Déterminer une structure cristalline reviendra donc à déterminer les phases des facteurs de structure dont les modules sont connus.

Il existe deux types de méthodes pour parvenir à ce résultat :

- **Les méthodes indirectes** qui cherchent à construire un modèle de structure atomique dans l'espace cristallin. A partir de cette hypothèse structurale, les calculs de facteurs de structure sont effectués par transformation de Fourier. Si le modèle est valable, les facteurs de structure mesurés et calculés doivent être égaux. Dans la réalité, les facteurs de structure observés sont entachés d'erreurs de mesure. Et on définit plutôt un indice résiduel  $R$  par:

$$R = \frac{\sum_H |F_0| - |F_c|}{\sum_H |F_0|} \dots\dots\dots (16)$$

$F_0$  : le facteur de structure observé

$F_c$  : le facteur calculé

La sommation est étendue à l'ensemble des réflexions  $H$  observées dans l'espace réciproque. Si le modèle est exact, on peut s'attendre à un indice résiduel de 2 à 3%.

- **Les méthodes directes** qui cherchent à déterminer les phases des facteurs de structure, directement dans l'espace réciproque (d'où leur nom). Ces méthodes, une fois appliquées, fournissent donc les couples  $|F(hkl)|, \alpha(hkl)$ . Par inversion de Fourier, on peut calculer la fonction «densité électronique » et on est ramené au cas précédent. Un exemple sur l'une des méthodes indirectes est celle dite d'essais et erreurs.

**- Méthode d'essais et erreurs:**

Connaissant les paramètres de la maille, son groupe spatial et la formule chimique du composé, on recherche des modèles compatibles avec la symétrie du groupe, le nombre de motifs formulaires par maille, les données cristallographiques, les propriétés physiques (morphologie, propriétés tensorielles). Les facteurs de structure calculés sont comparés aux observations. Si l'indice résiduel R est faible, la structure peut être considérée comme exacte.

Cette méthode est plus ancienne. Elle a donné de bons résultats dans le cas de structures à mailles de petit volume et de compositions chimiques relativement simples (structures de type AX, AX<sub>2</sub>...). Elle suscite un regain d'intérêt grâce à l'emploi des ordinateurs dans le cas des structures moléculaires, où la forme géométrique de la molécule est partiellement connue, mais non son empilement (fonctions de rotation, translation) [42].

**II-1-2- Détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes:**

Différentes méthodes ont été développées dans cette partie de la cristallographie pour résoudre le problème de la détermination de la phase, l'une d'elle est appelée méthode de l'atome lourd. Une méthode plus récente sera expliquée ultérieurement intitulé : Méthode directe.

**a- Méthode de l'atome lourd:**

Si une structure cristalline est composée d'un assez grand nombre d'atomes de numéros atomiques assez faibles et d'un petit nombre d'atomes de numéros atomiques grands par rapport aux premiers, on définit une structure dite à «atome lourd», l'atome lourd étant à numéro atomique fortement dominant. Ce cas peut se rencontrer fréquemment dans des structures organiques moléculaires où les molécules contenant des halogènes (Cl, Br, I) [42]. Dans ces conditions, la fonction de **Patterson** permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure (fait apparaître avec beaucoup d'importance les pics interatomiques correspondant aux atomes lourds).

Par conséquent le redoutable problème de la phase est approximativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [43]. De nouveaux atomes sont alors localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

La fonction de **Patterson** est donnée par l'expression suivante:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp(hu + kv + lw) \dots \dots \dots (17)$$

Où V est le volume de la maille.

Contrairement à la densité électronique  $\rho(x, y, z)$  dont les maxima conduisent aux positions atomiques, les pics de la fonction de Patterson conduisent aux distances interatomiques [44]. La relation  $\sum_r f_r^2 \geq \sum_s f_s^2$  où :

$f_r^2$  : facteur de diffusion atomique de l'atome lourd.

$f_s^2$  : facteur de diffusion atomique de l'atome léger.

donne une indication sur la limite d'application de cette méthode.

**b- Les méthodes directes:**

Les méthodes directes sont basées sur les calculs de statistiques et de probabilités, pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage, des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_k f_k} \dots \dots \dots (18) \quad \text{appelé le facteur de structure unitaire.}$$

et  $|E(hkl)|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\sum_k f_k^2} \dots \dots \dots (19) \quad \text{appelé le facteur de structure normalisé.}$

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants, et est calculée par la relation suivante [45]:

$$r_{obs} - r_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{obs}| - |F_{cal}| \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))) \dots \dots \dots (20)$$

$r_{cal}$  : est la densité électrique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés  $F_{cal}$ .

$r_{obs}$  : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés  $F_{obs}$ .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes sont ceux donnés dans « International Tables of X-Ray Crystallography » [46].

## II-2- L'EFFET DES DEFAUTS CRISTALLINS SUR LA DIFFUSION DES RAYONS X

### 1)- Défauts se manifestant aux angles habituels

Lorsqu'un cristal est parfaitement périodique et de grande taille les distances interréticulaires sont bien définies et les rayons X sont diffractés pour des angles bien définis.

a)- La diminution de la taille des cristaux est responsable d'un élargissement des raies de diffraction qui peut être considéré comme un effet de diffraction globale du cristal considéré comme une pupille. Cet effet est visible autour de chaque raie (convolution) ; l'élargissement des raies de Bragg est inversement proportionnel à la taille des cristaux. Il est comparable autour de chaque raie, c'est-à-dire que toutes les raies pour tous les angles sont affectées d'une façon comparable.

b) -Parmi des imperfections affectant d'une façon plus intime la structure cristalline on peut citer par exemple des variations de distances interréticulaires dues à des dilatations ou contractions des cristaux sous contraintes. Du simple fait que les distances interréticulaires changent, les raies de Bragg peuvent être élargies ou décalées. Le décalage pourra dépendre de l'orientation des plans réticulaires, c'est-à-dire être plus ou moins important pour tels ou tels jeux d'indices de Miller.

### 2) -Défauts se manifestant aux petits angles

a)- Une troisième catégorie de défauts peut être par exemple l'apparition d'un trou (d'une cavité) dans un cristal. Un trou représente la disparition de la matière sur

des dizaines ou des centaines de mailles. Par analogie avec l'optique le phénomène de diffraction des rayons X par cette cavité (cavité de l'ordre du nanomètre) comportera des franges dont la largeur angulaire sera inversement proportionnelle à la taille de la cavité. La cavité étant beaucoup plus grande qu'une maille, le phénomène se manifestera pour des valeurs angulaires bien plus petites que les angles de Bragg. L'information se trouvera donc aux petits angles.

b)- Une quatrième catégorie de défauts peut se répéter d'une manière périodique (avec une périodicité bien plus grande que la dimension de la maille). Là encore on trouvera dans l'espace réciproque l'information correspondante aux petits angles.

c) De nombreuses causes peuvent être responsables de fluctuations d'intensité aux angles petits (déviations petites) comme les défauts mentionnés en a) ou b). On peut regrouper ces défauts sous le vocable général d'imperfections cristallines, bien que toutes les imperfections cristallines ne se manifestent pas uniquement aux petits angles ; dans la rubrique des causes de la diffusion aux petits angles on pourra mentionner par exemple:

- la déformation plastique
- la présence d'aggrégats d'atomes, de dislocations, d'amas de lacunes
- l'écroutissage
- la présence d'atomes étrangers dans des sites normaux ou interstitiels
- la présence de précipités

Et d'une façon générale des phénomènes physiques, chimiques ou des opérations industrielles responsables d'une variation de la densité électronique par rapport à la situation idéale du cristal parfait [47].

### **II-3- LA DILATATION THERMIQUE ET LE VOLUME SPECIFIQUE:**

L'étude expérimentale d'une transition de phase ne se distingue pas fondamentalement de celle d'un matériau : on étudie les propriétés d'un matériau, sa structure et les relations entre les propriétés et la structure. Dans une transition de phase, on pourra donc étudier les propriétés d'un matériau de part et d'autre du point de transition de phase, le changement de structure à la transition et les relations entre ce changement de structure et l'évolution des propriétés.

Il existe une très grande diversité de méthodes physiques pour étudier les propriétés d'un matériau : mesures calorimétriques pour mesurer les chaleurs

spécifiques, analyse thermique différentielle pour détecter la fusion, rhéologiques pour mesurer la viscosité et le module d'élasticité, optiques pour mesurer la biréfringence, etc.

Les études de structure des matériaux et par conséquent de leur modification au cours des transitions de phases, peuvent être réalisées par des méthodes classiques de microscopie, en particulier par microscopie électronique, par diffraction des rayons x mais aussi par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et diffusion des neutrons.

Nous allons présenter en détail, une importante méthode encore très peu utilisée par de nombreux chercheurs qui étudient les phénomènes de précipitation des solutions solides sursaturées: la dilatométrie.

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne; en particulier les amplitudes d'oscillation des atomes augmentent et de ce fait leur inter-distance moyenne devient plus notable. Cet accroissement de leur écartement moyen est relié classiquement à la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation. Par suite, le comportement thermique d'un matériau quelconque peut être, entre autre, caractérisé par les valeurs que prend le coefficient de dilatation entre deux températures données ou à la limite (quand l'une des deux températures précitées tend vers l'autre) par le coefficient vrai de dilatation à une température donnée.

Le dilatomètre est souvent un outil de choix pour étudier la cinétique d'un phénomène ; cette méthode simple, qui ne nécessite d'employer que des échantillons aisément façonnables, présente l'énorme intérêt de mettre en évidence et de caractériser des phénomènes ou des processus extrêmement diversifiés et non pas spécifiques. Toute courbe dilatométrique traduit donc par essence des variations dimensionnelles se produisant, soit en condition anisotherme, soit en condition isotherme. 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) et par la quantité et la nature des atomes de soluté ajoutés volontairement ou non au solvant de base ; en outre, et c'est là un des intérêts essentiels de la dilatométrie, tout changement de structure cristalline induit des variations de volume spécifique des atomes constituant les mailles élémentaires, donc des variations dimensionnelles.

D'autre part, de nombreux matériaux sont susceptibles d'évoluer structuralement en fonction de la température, (réactions invariantes, transformations de seconde espèce....). A ces différents types d'évolution sont associées des modifications de

structure cristalline, voire de structure électronique, qui se traduisent de façon plus ou moins conséquente sur la dilatabilité ou plus simplement sur les dimensions macroscopiques des échantillons soumis à l'essai [48].

### **II-3-1- Modifications associées à un changement de structure (lors de la précipitation):**

Dans la typologie des transitions de phases on trouve une catégorie Spécifique de transitions : celles qui sont accompagnées par un changement de structure. Certains de ces changements de structure se produisent sans diffusion macroscopique de matière dans les solides (transformation solide-solide). Ils sont amorcés par des déplacements locaux d'atomes ou de groupements moléculaires qui peuvent produire une distorsion du réseau dans la phase à haute température pour former, à plus basse température, des structures de plus basse symétrie.

Ainsi les principaux types d'évolutions structurales susceptibles d'être rencontrées dans un diagramme d'équilibre (on se limitera au cas le plus simple des diagrammes binaires) peuvent être caractérisés, tels le franchissement d'une courbe limite séparant un domaine monophasé d'un domaine biphasé, la traversée d'un palier correspondant à une transformation invariante (eutectoïde et monotectoïde en particulier), l'évolution du type ordre-désordre ou bien une transformation congruente [48].

Si on avait un matériau dans lequel il n'y a pas de transformations telles que celles évoquées auparavant, le comportement dilatométrique devrait être décrit comme suit :

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad \dots\dots\dots(21)$$

$L$  étant la longueur mesurée au cours de la dilatation,

$L_0$  la longueur initiale au début de la dilatation,

$\alpha$  le coefficient de dilatation thermique,

$\Delta T$  l'augmentation de la température.

Cependant, dans un matériau qui subit des transformations lors du chauffage, ou qui contient plus d'une phase avec des comportements dilatométriques différents, ou

bien les deux en même temps, la description n'est pas aussi simple. Et c'est justement le cas lorsqu'il s'agit de la précipitation.

Considérons une matrice (solution solide) renfermant une certaine fraction en précipités distribués aléatoirement ; prenons ensuite un segment de ligne droite suivant une direction tout à fait arbitraire le long de la matrice et essayons de décrire le comportement dilatométrique suivant cette direction. Si la longueur du segment de droite choisi est  $L$  à une certaine température, dans cette longueur il y a la contribution des précipités et celle de la matrice, donc :

$$L = L_p + L_m \dots\dots\dots(22)$$

$L_p$  la longueur moyenne occupée par les précipités,

$L_m$  celle occupée par la matrice.

Au cours du chauffage la fraction de précipités ainsi que leur nature peuvent changer, puisqu'on peut voir disparaître une phase pour laisser apparaître une autre, et il peut même y avoir plus de deux phases, ayant chacune un comportement dilatométrique différent. Ainsi, lorsque la fraction de précipités change il y a changement dans la longueur occupée par les précipités et celle occupée par la matrice. Pour cette raison on va ajouter un autre indice ( $f$ ) pour indiquer la longueur correspondante pour une certaine fraction  $f$ , ce qui nous donne :

$$L^{(f)} = L_p^{(f)} + L_m^{(f)} \dots\dots\dots(23)$$

Si on part avec une matrice qui contient déjà des précipités avec une fraction  $f_0$ , la longueur initiale  $L_0$  peut s'écrire :

$$L_0 = L_{(0)p}^{(f_0)} + L_{(0)m}^{(f_0)} \dots\dots\dots(24)$$

Maintenant on peut avoir la description de la dilatation à partir de ce qui est accessible par l'expérience, c'est-à-dire la variation avec la température de la fonction :

$$\frac{L^{(f)} - L_0^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} \dots\dots\dots(25)$$

A partir des équations (23) et (24), on peut écrire :

$$L^{(f)} - L_0^{(f_0)} = (L_p^{(f)} - L_{(0)p}^{(f_0)}) + (L_m^{(f)} - L_{(0)m}^{(f_0)}) \dots\dots (26)$$

Au deuxième membre de cette dernière équation rajoutons et retranchons  $L_{(0)p}^{(f)}$  et  $L_{(0)m}^{(f)}$ , qui sont respectivement la longueur totale des précipités et de la matrice à la température ambiante (température du début de la dilatation) avec une fraction  $f$  de précipités ; ainsi nous obtenons la relation suivante :

$$L^{(f)} - L_{(0)}^{(f_0)} = (L_p^{(f)} - L_{(0)p}^{(f)}) + (L_m^{(f)} - L_{(0)m}^{(f)}) + (L_{(0)p}^{(f)} + L_{(0)m}^{(f)}) - (L_{(0)p}^{(f_0)} + L_{(0)m}^{(f_0)}) \dots \dots \dots (27)$$

Le 3<sup>ème</sup> et le 4<sup>ème</sup> terme de cette dernière équation représentent respectivement la longueur totale (matrice + précipités) avec une fraction  $f$  et  $f_0$  de précipités. Si on suppose que la matrice (la solution solide) a un coefficient de dilatation  $a_m$  et que les précipités ont un coefficient de dilatation  $a_p$ , alors on peut dire que le premier des quatre termes de l'équation précédente représente la dilatation thermique des précipités, et le second - la dilatation thermique de la matrice ; par conséquent, on peut écrire :

$$L^{(f)} - L_{(0)}^{(f_0)} = a_p \cdot \Delta T \cdot L_{(0)p}^{(f)} + a_m \cdot \Delta T \cdot L_{(0)m}^{(f)} + (L_{(0)p}^{(f)} + L_{(0)m}^{(f)}) - (L_{(0)p}^{(f_0)} + L_{(0)m}^{(f_0)}) \dots \dots \dots (28)$$

La fraction volumique  $f$  d'une seconde phase dispersée est définie comme étant le rapport entre le volume occupé par la seconde phase (les précipités dans notre cas) et le volume total. Si des précipités avec une forme sphérique sont dispersés dans la matrice d'une manière parfaitement aléatoire,  $f$  est encore égal au rapport de l'aire totale des précipités se trouvant sur une section plane de la matrice, coupée suivant une direction aléatoire, à celui de l'aire totale, et est aussi égale au rapport de la longueur totale occupée par les précipités suivant une ligne droite tracée aléatoirement à travers la matrice à celui de la longueur totale. Ainsi, on peut écrire les deux relations suivantes :

$$f = \frac{L_{(0)p}^{(f)}}{L_0^{(f)}} \Rightarrow L_{(0)p}^{(f)} = f \cdot L_0^{(f)} \quad \text{et} \quad (1-f) = \frac{L_{(0)m}^{(f)}}{L_0^{(f)}} \Rightarrow L_{(0)m}^{(f)} = (1-f) \cdot L_0^{(f)}$$

en remplaçant dans l'équation (25) et en divisant les deux membres par  $L_0^{f_0}$ , on obtient :

$$\frac{L^{(f)} - L_0^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} = [(1-f) \cdot a_m + f \cdot a_p] \cdot \frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} \cdot \Delta T + \left( \frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} - 1 \right) \dots \dots \dots (29)$$

Il nous reste à déterminer le rapport  $\frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}}$ , pour cela on va repartir de l'équation :

$$L_0^{(f)} = L_{(0)p}^{(f)} + L_{(0)m}^{(f)} \dots\dots\dots(30)$$

Lorsqu'il y a une variation de la fraction des précipités il y a une variation concomitante inévitable de celle de la matrice, par conséquent il y a une variation des longueurs de précipités et de ce qui reste comme matrice, ce qui provoque une variation de la longueur totale du matériau ; ainsi, nous écrivons, sous forme différentielle, ces variations:

$$dL_0^{(f)} = dL_{(0)p}^{(f)} + dL_{(0)m}^{(f)} \dots\dots\dots(31)$$

Lorsqu'il y a une précipitation ou une dissolution cela veut dire qu'une certaine quantité de matière, qui faisait partie de la solution solide ou des précipités, se retrouve transférée pour occuper un autre volume suivant une autre structure ; ce volume n'est généralement pas le même que celui qu'elle occupait avant la précipitation ou la dissolution (suivant les cas), et cela va de même sur le plan des dimensions linéaires ; ainsi, si on considère le segment de droite suivant lequel on décrit la dilatation, on peut dire que s'il y a une variation de la longueur des précipités, il y aurait une variation de celle de la matrice qui lui est proportionnelle, avec une constante de proportionnalité *b* ( voir calcul de *b* au-dessous), et en peut écrire :

$$dL_{(0)m}^{(f)} = -b \cdot dL_{(0)p}^{(f)} \dots\dots\dots (32)$$

(Le signe moins souligne le fait que lorsqu'il y a une dissolution c'est la matrice qui augmente de dimension et vice versa). Par conséquent :

$$dL_0^{(f)} = (1-b) \cdot dL_{(0)p}^{(f)} \dots\dots\dots .(33)$$

En intégrant cette dernière équation entre deux fractions *f* et *f*<sub>0</sub> on aura :

$$L_0^{(f)} - L_0^{(f_0)} = (1-b) \cdot (L_{(0)p}^{(f)} - L_{(0)p}^{(f_0)}) \dots\dots\dots(34)$$

En divisant les deux membres par  $L_0^{(f_0)}$  on obtient:

$$\frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} - 1 = (1 - b) \cdot \left( \frac{L_{(0)p}^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} - \frac{L_{(0)p}^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} \right) \dots\dots\dots (35)$$

On remarque que  $\frac{L_{(0)p}^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} = f_0$ , et en multipliant et divisant  $\frac{L_{(0)p}^{(f)}}{L_0^{(f_0)}}$  par  $L_0^{(f)}$ , et avec

$\frac{L_{(0)p}^{(f)}}{L_0^{(f)}} = f$  on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} - 1 = (1 - b) \cdot \left( \frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} \cdot f - f_0 \right) \dots\dots\dots (36)$$

En résolvant cette équation en  $\frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}}$  on arrive à :

$$\frac{L_0^{(f)}}{L_0^{(f_0)}} = \frac{1 - (1 - b) \cdot f_0}{1 - (1 - b) \cdot f} = g \dots\dots\dots (37)$$

Finalement on peut écrire la variation relative de la longueur totale en fonction de la température et la fraction de précipités :

$$\frac{L^{(f)} - L_0^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} = ((1 - f) \cdot a_m + f \cdot a_p) \cdot \left( \frac{1 - (1 - b) \cdot f_0}{1 - (1 - b) \cdot f} \right) \cdot \Delta T + \left( \left( \frac{1 - (1 - b) \cdot f_0}{1 - (1 - b) \cdot f} \right) - 1 \right) \dots\dots\dots (38)$$

Ou bien en abrégant avec le facteur  $g$  on obtient :

$$\frac{L^{(f)} - L_0^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} = ((1 - f) \cdot a_m + f \cdot a_p) \cdot g \cdot \Delta T + (g - 1) \dots\dots\dots (39)$$

A partir de cette équation on peut voir que la dilatation est fonction, en plus de la température, de la fraction volumique de précipités et du rapport  $b$  entre les volumes spécifiques des précipités et de la matrice. Dans le cas où il n'y pas de précipités ni au début ni au cours de l'essai  $f = f_0 = 0$ , le facteur  $g$  deviendrait égal à l'unité, ce qui nous ramène à la formule simple de départ :

$$\frac{L - L_0}{L_0} = a_m \cdot \Delta T \dots\dots\dots (40)$$

Dans le cas où l'on part avec une certaine fraction volumique  $f_0$  qui reste inchangée, c'est à dire qu'il n'y a ni précipitation ni dissolution, le facteur  $g$  égale à l'unité encore une fois, et cela nous donne:

$$\frac{L^{(f)} - L_0^{(f_0)}}{L_0^{(f_0)}} = ((1 - f_0) \cdot a_m + f_0 \cdot a_p) \cdot \Delta T \dots\dots\dots(41)$$

Ainsi le matériau se comporte exactement comme un matériau dans lequel il n'y a pas de transformation, et on devrait obtenir une courbe linéaire en fonction de  $\Delta T$  avec un coefficient de dilatation thermique effectif :

$$a_{eff} = ((1 - f_0) \cdot a_m + f_0 \cdot a_p) \dots\dots\dots(42)$$

Enfin le troisième cas est celui où le facteur  $g$  égale à l'unité quelle que soit la fraction volumique des précipités, lorsque  $b = 1$ , c'est à dire le volume spécifique de la matrice et des précipités est le même, ce qui veut dire que sur le plan dilatométrique les précipités ne différeront de la matrice que par leur coefficient de dilatation, et on aura une dilatation linéaire avec un coefficient de dilatation effectif:

$$a_{eff} = ((1 - f) \cdot a_m + f \cdot a_p) \dots\dots\dots(43)$$

un coefficient sous une forme de pondération entre les coefficients de dilatation de la matrice et des précipités ; une pondération qui varie en fonction de la fraction volumique des précipités [50].

Dans tous les autres cas ( $g \neq 1$ ) il faut rajouter aux variations dues à la dilatation thermique des variations dimensionnelles qui surviennent lors de la précipitation ou de la dissolution, à cause de la différence entre les volumes spécifiques.

**II-3-2- Le calcul du volume spécifique des phases précipitées:**

**a)- Volume d'une Maille**

On peut construire sur les vecteurs de base a, b, c, un parallélépipède (volume limité par 6 faces, parallèles 2 à 2).

Les angles compris entre les vecteurs a, b, c, sont appelés respectivement.  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$

$$\alpha = (b, c) \quad \beta = (c, a) \quad \gamma = (a, b)$$

En général on s'arrange pour que le trièdre a, b, c, soit direct.

Le volume de la maille est calculable par le produit mixte des trois vecteurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,

$$V = (a, b, c) = (a \wedge b) \cdot c = a \cdot (b \wedge c)$$

Le produit mixte ne change pas si on permute circulairement  $a$ ,  $b$ , et  $c$ .

On en déduit [49] :

$$V = abc [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2} \dots \dots \dots (44)$$

### **b)- Le volume spécifique**

#### Calcul de $v_s$ :

On définit le volume spécifique dans une phase ayant une certaine structure et une certaine composition comme le rapport entre le volume total de la phase et le nombre d'atomes composant cette phase;

$$v_s = V / n \dots \dots \dots (45)$$

$v_s$  : le volume spécifique

$V$  : le volume de la maille

$n$  : le nombre d'atomes dans la maille.

Ainsi, un atome qui ferait partie d'une structure déterminée, aurait un certain volume spécifique qui changerait si ce même atome était amené à faire partie d'une autre structure avec d'autres paramètres et une autre composition. Comme exemple, citons la transformation allotropique dans le fer ; le fer  $\alpha$  a une structure CFC avec un taux de remplissage maximum et les atomes de fer auront un volume spécifique déterminé ; au cours de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  les atomes de fer passeront à une structure CC qui a forcément un remplissage inférieur à celui de la structure CFC, ce qui augmente le volume spécifique des atomes de fer.

Dans le cas de la précipitation d'une deuxième phase à partir d'une solution solide, on a deux structures avec deux compositions différentes : la première c'est celle de la solution solide, et la deuxième celle des précipités. On a donc deux volumes spécifiques, l'un pour les atomes de la solution solide  $v_m$  et le second pour les précipités  $v_p$ . Si un atome, qu'il soit du soluté ou du solvant, passe de la solution solide au précipité, il y a variation totale du volume égale à la différence entre les deux volumes spécifiques. De la même manière que le volume spécifique on peut définir la longueur spécifique, qui sera le rapport entre la longueur d'un segment et le nombre d'atome qui se trouvent sur ce segment, pour les précipités  $l_p$  et pour la matrice  $l_m$  ;

lorsqu'un atome passe de la matrice à un précipité, ou le contraire, il y a variation des longueurs attribuées à la matrice et aux précipités, et on aura  $dL_{(0)m}^{(f)} = l_m$  et  $dL_{(0)p}^{(f)} = l_p$  (les deux variations en valeurs absolues), ce qui nous donne  $b = \frac{l_m}{l_p}$ .

Essayons de déterminer la relation entre les volumes spécifiques et les longueurs spécifiques. Si on prend un certain volume  $V$  et qu'on lui fait subir une variation  $\Delta V$ , il subira une variation dans ses dimensions linéaires de telle sorte que l'on aura :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta L}{L} \dots\dots\dots(46)$$

si on suppose que cette variation en volume soit égale au volume spécifique, la variation en longueur sera, elle aussi, égale à la longueur spécifique. Donc :  $\frac{v_p}{V_p} = 3 \cdot \frac{l_p}{L_p}$

pour les précipités et  $\frac{v_m}{V_m} = 3 \cdot \frac{l_m}{L_m}$  pour la matrice ; en divisant membre par membre, on

obtient :  $\frac{v_m}{v_p} \cdot \frac{V_p}{V_m} = \frac{l_m}{l_p} \cdot \frac{L_p}{L_m}$  et puisqu'on a :  $\frac{V_p}{V_m} = \frac{f}{1-f} = \frac{L_p}{L_m}$  on peut écrire la relation

suivante :

$$\frac{v_m}{v_p} = \frac{l_m}{l_p} = b \dots\dots\dots(47)$$

donc le paramètre  $b$  représente le rapport entre les volumes spécifiques atomiques de la matrice à celui du précipité.

Lors de la précipitation on assiste à la décomposition de la solution solide, et généralement dans les cas les plus simples, les phases qui précipitent ont une concentration en deuxième élément plus élevée que celle de la matrice, ce qui veut dire que la précipitation provoquera un appauvrissement de la solution solide. Suivant le fait que l'effet de taille de l'élément d'addition soit positif ou négatif, l'appauvrissement de la solution solide sera accompagné par une diminution ou une augmentation respectivement du volume spécifique de la matrice. Ainsi on voit bien que le volume spécifique de la matrice varie avec la fraction précipitée. Ce qui n'est pas le cas des précipités qui gardent un volume spécifique indépendant de la fraction de précipités[50].

## II-4- INFLUENCE DES LACUNES

Les manifestations quantitatives associées à l'introduction ou à l'élimination de ces défauts sont généralement faibles en dilatométrie ; d'autres méthodes telles que la résistométrie, la microcalorimétrie, sont à cet égard plus sensibles et les évolutions des paramètres mesurés plus importantes. Cependant, il est plus intéressant et utile de mentionner que la dilatométrie est susceptible de les caractériser d'une façon plus simple.

Si un défaut se forme dans un cristal, la densité du cristal se trouve modifiée du fait que le nombre des sites du réseau change à son tour. Lorsqu'une lacune se forme, un atome est pris de l'intérieur du cristal vers la surface, par conséquent le volume du cristal est augmenté par un volume atomique. Un raisonnement analogue démontre que c'est le contraire qui se passe lors de la formation d'un interstitiel. Ces arguments assez simples donnent le changement réel de la densité dans l'absence de relaxation autour du défaut. Dans ces circonstances le paramètre du réseau reste inchangé.

En réalité la relaxation a bel et bien lieu autour du défaut. Eshelby a conduit une analyse générale de ce sujet, en traitant le cristal comme un milieu continu homogène élastique et isotrope. Il a démontré que l'introduction du défaut provoque une variation du paramètre du réseau qui correspond au changement du volume produit par la relaxation autour du défaut. Donc, si  $V_x$  est le changement de volume produit par un défaut, cela donne pour la variation du paramètre du réseau :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{V_x}{V_0} n \dots\dots\dots(48)$$

$n$  représente la fraction atomique des défauts, et  $V_0$  est le volume atomique du cristal parfait. Le volume par atome du cristal  $V$ , est donné par :

$$V = V_0 (1 \pm n) + V_x n \dots\dots\dots(49)$$

le signe plus s'applique aux lacunes et le signe moins pour les interstitiels. La variation du volume  $\Delta V$ , est donnée par :

$$\Delta V = \pm V_0 n + V_x n = \pm V_0 n + 3V_0 \Delta a / a \dots\dots\dots (50)$$

et pour les petites déformations:

$$\Delta V / V_0 = 3\Delta L / L \dots\dots\dots(51)$$

Finalemt on trouve :

$$n = \pm 3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) \dots\dots\dots (52)$$

De cette dernière relation on peut voir que c'est la concentration des défauts qui crée une différence entre les la variation macroscopique  $\Delta L / L$  et la variation microscopique  $\Delta a / a$ , et c'est d'ailleurs de la que vient le principe de la méthode de Simmons et Balluffi pour la détermination de  $n$  par la méthode dilatométrique. Cependant, aux basses températures la concentration des lacunes est négligeable ce qui fait que la différence entre la courbe  $(\Delta a/a)$  (T) et la courbe  $(\Delta L/L)$  (T) est pratiquement inexistante, et il faut aller aux températures voisines de la température de fusion pour que l'on puisse avoir une différence sensible.

Toutes ces données sur la dilatation thermique confirment la sensibilité de cette méthode aux évolutions structurales accompagnant les phénomènes de précipitation [50].

## *Chapitre III*

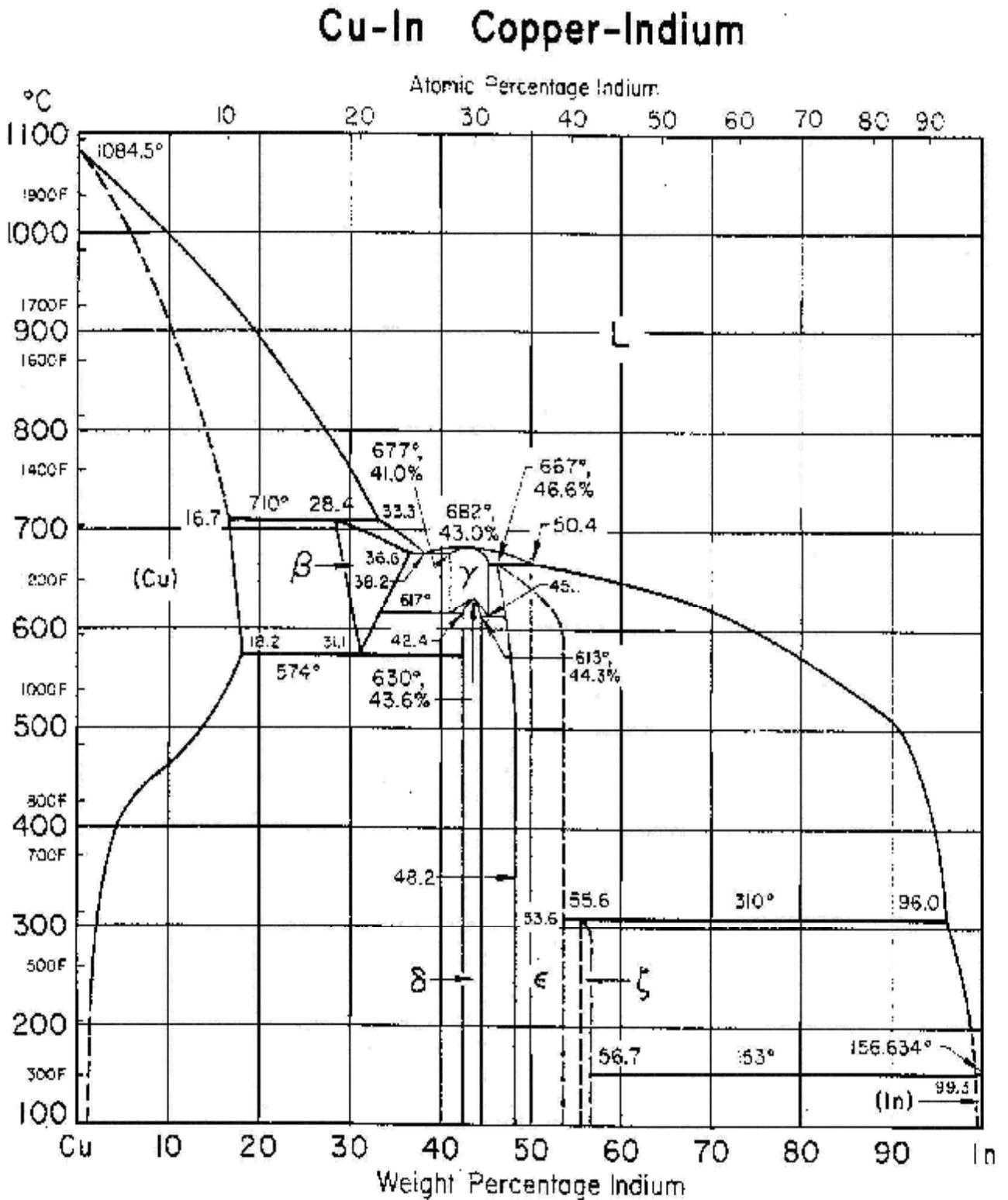
### *Précipitation dans les alliages des systèmes Cu-In, Cu-Sb, Al-Cu, Ag-Cu, Cu-Ag*

#### **III - 1 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-In**

##### **III -1.1. Description du diagramme d'équilibre**

La figure 9 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-In, les points de fusion de Cu et In sont respectivement égaux 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  $\alpha$  avec une limite de solubilité maximale de 10,9 % at. In;
- (3) une solution solide tétragonale de In, avec une solubilité du Cu dans In très faible ou nulle;
- (4) la phase  $\beta$  de type  $A_2$ , avec un intervalle d'homogénéisation entre 18,05 et 24,5 % at. In;
- (5) la phase  $\gamma$  similaire à celle du laiton, présente dans la solution solide contenant entre 27,7 et 31,3 % at. In;
- (6) la phase  $\delta$  de structure triclinique, entre les compositions 28,9 et 30,6 % at. In;
- (7) plusieurs phases intermédiaires dont les compositions s'étendent entre ~34 et ~38 % at. In;
- (8) la phase  $\Psi$  de structure inconnue, se produisant à 40,6 % at. In et dans un intervalle très étroit ;
- (9) la phase  $Cu_{11}In_9$  de structure monoclinique se produisant à la concentration ~45 % at. In.



**Fig .9:** Diagramme d'équilibre du système Cu-In [65].

Le tableau 1 résume toutes les caractéristiques cristallographiques pour le système Cu-In [51].

Phase	Composition at.% In	Symbole de Pearson	Groupe D'espace	Prototype	Désignation Structurale de Bericht
(Cu) ou $\alpha$	0-10,9	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	A1
$\beta$	18,05-24,5	cI2	$Im\bar{3}m$	W	A2
$\gamma$	27,7-31,3	cP52	$P\bar{4}3m$	InMn <sub>3</sub>	.....
$\delta$	29,05-30,6	aP40	$P\bar{1}$	Cu <sub>7</sub> In <sub>3</sub>	....
$\eta$	32,92-37,8	hP4	$P6_3/mmc$	NiAs	B8 <sub>1</sub>
		hP6	$P6_3/mmc$	Ni <sub>2</sub> In	B8 <sub>2</sub>
	35,2-37,8	o**	.....	.....	.....
Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub>	~ 44	mC20	C2/m	AlCu	.....
In	~ 100	tI <sub>2</sub>	I4/mmm	In	A6

Tableau 1

### III -1.2. Travaux réalisés

Dans le diagramme d'équilibre du système Cu-In, on peut observer l'existence de transformations congruentes à l'état solide, c'est-à-dire la transformation directe d'une solution solide en une autre de symétrie différente (sans traversée intermédiaire d'un domaine biphasé). Dans le cas de l'alliage Cu-43,52 % mass. In la transformation congruente :  $\gamma \leftrightarrow \delta$  passe par un maximum à 42,52 % mass. In vers 631 °C.

Selon Weibke [52] la phase  $\delta$  est un composant électronique avec une Concentration de 21 :13 et avec une formule idéale Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub>. Cependant une publication plus récente [53] et [54] soutient que la phase  $\delta$  est mieux décrite par la formule Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>. La raison citée était que la composition correspondante à Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub> s'étend bien dans le champ de la phase  $\delta$  et elle est près du point (à 42,52 % mass. In, 631 °C) correspondant au maximum de la transformation  $\gamma \leftrightarrow \delta$ , tandis que la formule Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub> précitée s'étend hors de la limite de  $\delta$  dans la partie riche en In.

La phase  $\gamma$  a une structure cubique complexe du laiton [55, 56] avec un paramètre de réseau  $a = 0,92503$  nm pour l'alliage à 42,52 % mass. In. Selon Hume [57] la structure de cette phase est basée sur une déformation de la structure normale de la phase  $\gamma$  de laiton. D'après des études par diffraction des rayons X sur cette phase [56, 58], il est établi que la structure de celle-ci est en accord avec un modèle de structure de réseau primitif P et de groupe d'espace  $P\bar{4}3m$ . De plus les atomes In et Cu sont arrangés selon l'ordre  $InMn_3$ .

La structure de la phase  $\delta$  fait l'objet de nombreuses investigations. Des études publiées par [52, 59] ont établi que cette phase a une structure cubique complexe de la phase  $\gamma$  de laiton. Hellner [55] a rapporté que  $\delta$  devient une structure hexagonale ordonnée de type NiAs. Plus tard, Owen [60] a indiqué que la structure de cette phase coïncide avec la structure tétragonale déformée de la phase  $\gamma$  du laiton. A la base des données de diffraction des rayons-X pour une poudre ou un monocristal, Gauneau [61] a conclu que  $\delta$  a une maille triclinique.

Des investigations plus récentes par diffraction des rayons-X sur un monocristal ont prouvé que  $\delta$  a une structure triclinique, confirmant les observations de Gauneau [61]. Cependant, Kim [58] a précisé que la structure de  $\delta$  ressemble étroitement à la structure tétragonale déformée de la phase  $\gamma$  du laiton, aussi bien qu'à la structure de type NiAs partiellement remplie avec  $c/a=1,225$  ou à la structure de  $Ni_2In$ . La déformation triclinique de la phase  $\delta$  pourrait être due au rapport des rayons atomiques largement disparate ( $R_{In}/R_{Cu}=1,30$ ), résultant en une faible symétrie pour améliorer l'efficacité d'empilement [58].

Cependant l'augmentation de la température ferait revenir  $\delta$  à la symétrie cubique  $\gamma$  à cause des plus grandes vibrations thermiques (Fig. 10).

La présence de la structure pseudosymétrique dans  $\delta$  rend la détermination de structure très difficile, [53, 54], et que le diagramme de diffraction des rayons-X pour cette phase pourrait également être indexé sur la base de la maille pseudocubique avec un paramètre de réseau de 0,9058 nm [53] ou de 0,887 nm [54].

D'après Koster [54] l'analyse structurale a montré que la structure  $\delta$  se compose des atomes de In et de quelques atomes de Cu disposés dans des couches parallèles à la direction (130) et avec des plans d'atomes de Cu entre ces couches mélangées. Il est établi que le groupe d'espace est  $P\bar{1}$  et son symbole de Pearson pour cette structure est aP40 [51].

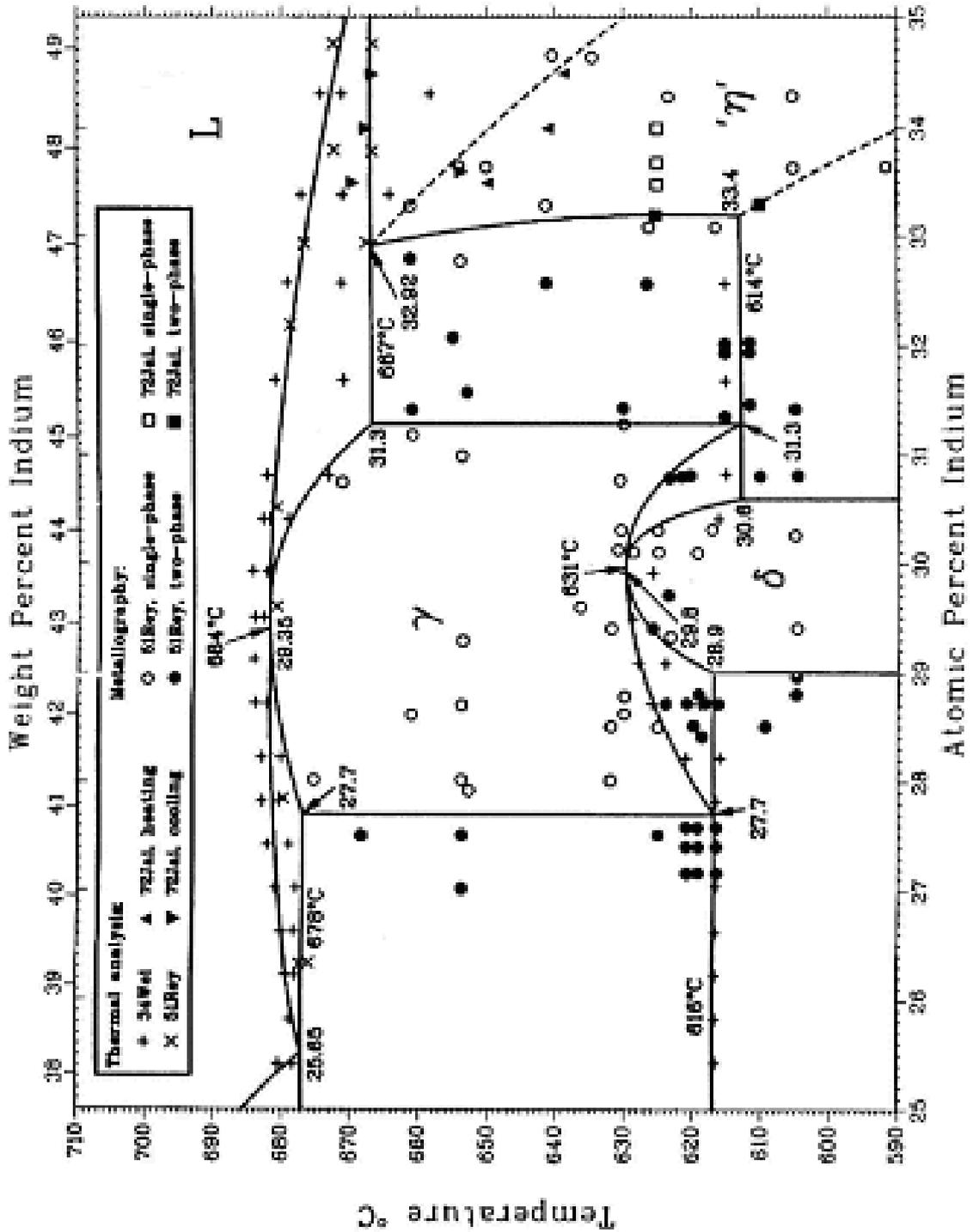


Fig.10. Partie du diagramme d'équilibre Cu-In régions des données des phases d et g [51].

**2-Classifications des phases :**

Phase	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ rt (Cu 30 % at. In), (Fig. 10-1)
Type de structure	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ , aP40,2
Composé	intermétallique

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

Formule	$\text{Cu}_7\text{In}_3$
Famille	d phase
Type de structure	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ , aP40, 2
Groupe spatial	$\bar{P} 1 (2)$
Z	4
Densité	8,94 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	789 ,3
Investigation	Structure complète

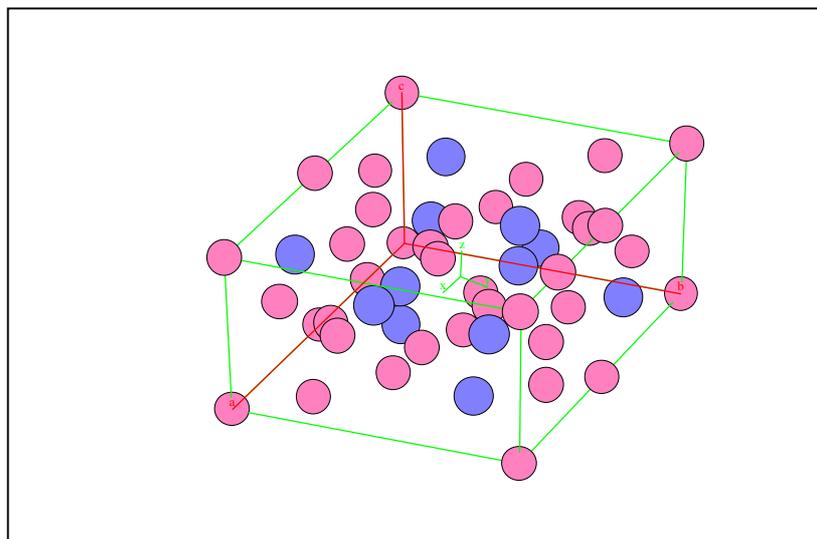
**2-Données cristallographiques :**

Système	triclinique		
Groupe spatial	$\bar{P} 1 (2)$		
Les paramètres de maille	$a = 10,071 \text{ \AA}$ ,	$b = 9,126 \text{ \AA}$ ,	$c = 6,724 \text{ \AA}$ ,
	$\alpha = 90,22^\circ$ ,	$\beta = 82,84^\circ$ ,	$\gamma = 106,81^\circ$
	$V = 586,63 \text{ \AA}^3$ ,	$a/c = 1,104$ ,	$b/c = 1,357$ ,
			$c/a = 0,668$ .

**Position des atomes** [62]

Position	Elément	X	Y	Z
In1	In	0,056	0,528	0,207
In2	In	0,634	0,006	0,618
In3	In	0,518	0,720	0,921
In4	In	0,817	0,735	0,142
In5	In	0,104	0,164	0,322
In6	In	0,621	0,364	0,518
Cu1	Cu	0	0	0
Cu2	Cu	1/2	0	0

Cu3	Cu	0,061	0,855	0,304
Cu4	Cu	0,696	0,541	0,843
Cu5	Cu	0,772	0,428	0,153
Cu6	Cu	0,866	0,294	0,444
Cu7	Cu	0,582	0,850	0,273
Cu8	Cu	0,838	0,998	0,339
Cu9	Cu	0,664	0,143	0,245
Cu10	Cu	0,654	0,694	0,539
Cu11	Cu	0,713	0,240	0,856
Cu12	Cu	0,749	0,981	0,967
Cu13	Cu	0,437	0,450	0,773
Cu14	Cu	0,866	0,587	0,471
Cu15	Cu	0,915	0,235	0,069



● atome de Cu      ● atome d'In

**Fig.10 -1:** Structure cristallographique de la phase -d- ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) [63].

**2-Classifications des phases:**

Phase	InMn <sub>3</sub> (Cu 29, 6 % at. In), (Fig. 10-2)
Type de structure	InMn <sub>3</sub> , cP52

**2-Résumé des caractéristiques structurales:**

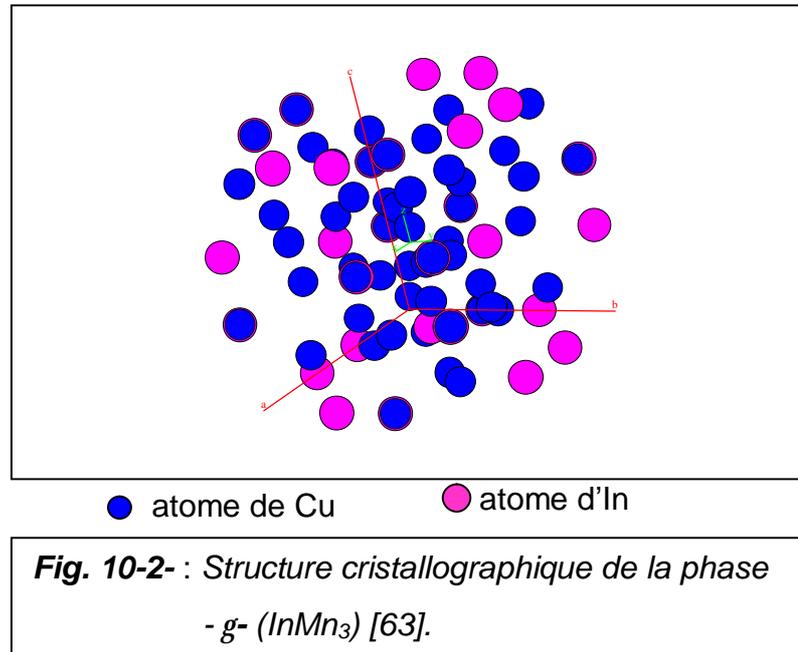
Formule	InMn <sub>3</sub>
Famille	g phase
Groupe spatial	$\bar{P} 43m$
Système:	Cubique
Investigation	Structure cubique complexe du laiton

**2-Données cristallographiques :**

Système	Cubique
Groupe spatial	$\bar{P} 43m$
Les paramètres de maille	$a = b = c = 9,2503 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

**Position des atomes** [51]

Atomes	X	Y	Z
Cu	0,096	0,096	0,096
Cu	0,600	0,600	0,600
Cu	-0,165	-0,165	-0,165
Cu	0,325	0,325	0,325
4Cu+2In	0	0	0,361
4Cu+2In	0,5	0,5	0,858
Cu	0,311	0,311	0,036
Cu	0,806	0,806	0,542



## III - 2 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Sb

### III -2.1. Description du diagramme d'équilibre

La décomposition des solutions solides du système Cu-Sb, selon le diagramme d'équilibre (Fig.11), mène à l'apparition des deux phases:

**La phase d (Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>)** de structure hexagonale ( $a=2,752 \text{ \AA}$  et  $c=4,320 \text{ \AA}$ ) avec une composition qui varie de 18,5 à 20 % at. Sb.

**La phase h (Cu<sub>2</sub>Sb)** de structure tétragonale ( $a=3,99 \text{ \AA}$  et  $c=6,09 \text{ \AA}$ ) de composition variant de 32,0 à 33,3 % at. Sb

Les caractéristiques cristallographiques pour le système Cu-Sb des différentes phases sont résumées dans le tableau 2 [64].

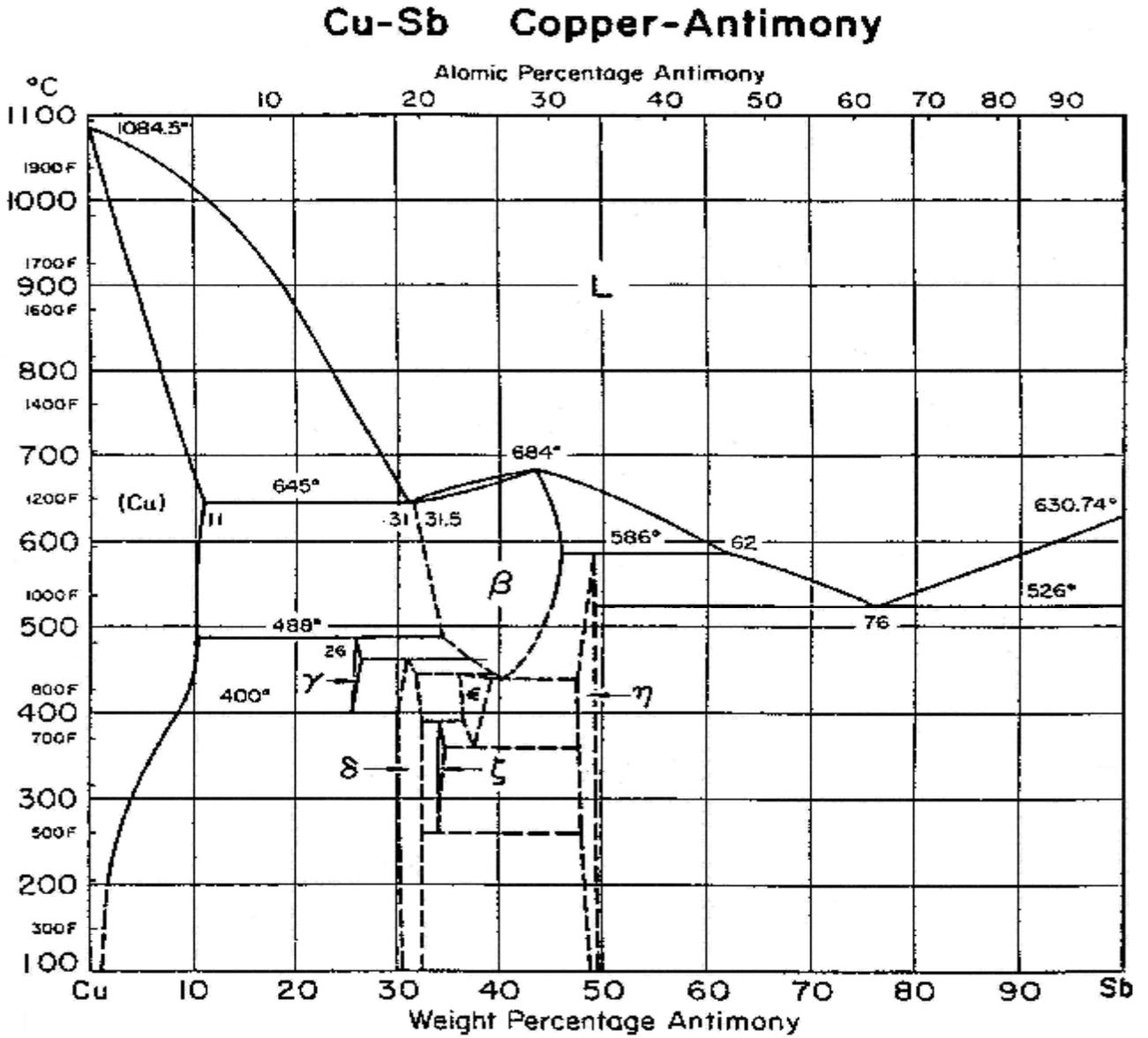


Fig. 11. Diagramme d'équilibre du système Cu-Sb [65].

Phase	Composition, % at. Sb	Symbole de Pearson	Groupe D'espace	Désignation Structurale de Bericht	Prototype
(Cu)	0 - 5.8	cF4	Fm $\bar{3}$ m	A1	Cu
$\beta$	19.4-30.8	oF16	Fm $\bar{3}$ m	Do <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>
$\gamma$	~15.5-16.0	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg
$\delta$	18.5-20	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	.....	Cu <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>
$\epsilon$	~22.8-25.3	oP8	Pmmn	DO $\alpha$	$\beta$ Cu <sub>3</sub> Ti
$\zeta$	~21.3-21.6	hP26	P $\bar{3}$	.....	Cu <sub>10</sub> Sb <sub>3</sub>
$\eta$	~32.0-33.3	tP6	P4/nmm	C38	Cu <sub>2</sub> Sb
(Sb)	~100	HR2	R $\bar{3}$ m	A7	$\alpha$ As

Tableau 2

### III -2.1. Travaux réalisés

#### a)- Structure de la phase Cu<sub>2</sub>Sb:

Le Cu<sub>2</sub>Sb est le prototype de la structure C38 (*Strukturbericht*, 1937) ayant un réseau tétragonal (le rapport  $c/a= 1,526$ ) avec le groupe d'espace P4/nmm. Il y a six atomes par maille élémentaire et la structure peut être schématisée sous forme de couches d'atomes de cuivre séparées par de couches doubles onduleuses de composition équi-atomique.

Les composés binaires ayant cette structure sont séparés en deux groupes. Les composés tels que le Cu<sub>2</sub>Sb, Mn<sub>2</sub>Sb et Fe<sub>2</sub>As ont un rapport axial dans l'intervalle 1,5 à 1,75, tandis que les composés tel que le Sb<sub>2</sub>U, Sb<sub>2</sub>Th et As<sub>2</sub>U ont un rapport axial proche de 2,05. Il est intéressant de noter que le Sb et le As occupent des sites de n'importe quel point de symétrie dans les différents composés (par exemple, Cu<sub>2</sub>Sb, Sb<sub>2</sub>U [66]).

#### 2-Classifications des phases:

Phase **Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub> hc (Cu-20 % at. Sb)**, (Fig. 11-1).

Type de structure Mg, hP2, 194

Composé intermétallique

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

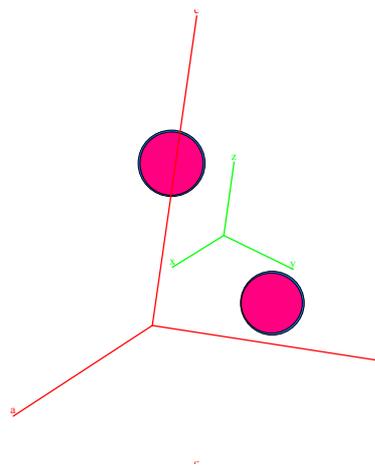
Formule	Cu <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,2</sub>
Type de Structure	Mg, hP2, 194
Famille	d phase
Groupe spatial	6 <sub>3</sub> /mmc (194)
Z	2
Densité	8,81 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	75,2
Investigation	paramètres de mailles et un type avec des coordonnées fixes

**2-Données cristallographiques:**

Système	Hexagonal	
Groupe spatial	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	
Les paramètres de maille	a = b = 2,752 Å,	c = 4,320 Å,
	α = β = 90°,	γ = 120°
	V = 28, 33 Å <sup>3</sup> ,	c/a = 1,570.

**Position des atomes** [67]

Atome	Position	Élément	X	Y	Z
Coordonnés	M	0,8Cu+0,2Sb	1/3	2/3	1/4



● atome de Cu      ● atome de Sb

Structure cristallographique de la phase  
Delta - d - (Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>)

**2-Classifications des phases :**

Phase	<b>Cu<sub>2</sub>Sb (Cu-33,3 % at. Sb)</b> , (Fig. 11-2).
Type de structure	tP6, C38

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

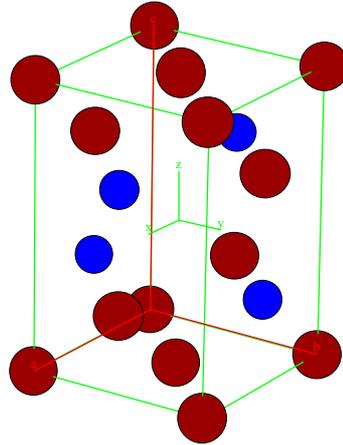
Formule	Cu <sub>2</sub> Sb
type de Structure	tP6, C38
Famille	h phase
Groupe spatial	P4/nmm
Z	2
Densité	8,52 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	248,83

**2-Données cristallographiques**

Système	tétragonal
Groupe spatial	P4/nmm
Les paramètres de maille	$a = b = 3,99\text{Å}$ , $c = 6,09\text{Å}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 96,97 \text{Å}^3$ , $c/a = 1,526$ .

**Position des atomes [65].**

Élément	X	Y	Z
Cu	0	0	0
Cu	0,5	0,5	0
Cu	0	0,5	0,27
Cu	0,5	0	-0,27
Sb	0	0,5	0,70
Sb	0,5	0	-0,70



● atome de Cu

● atome de Sb

Structure cristallographique de la phase  $\eta$  ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ )

### III - 3 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Al-Cu

#### III - 3 -1- Cristallographie des précipités

Le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Cu (Fig.12) permet de prévoir, pour le côté riche en aluminium, la séquence de précipitation suivante [68]:

La décomposition débute par la formation de zones G. P planaires cohérentes (Zones GP1) et se poursuit par la précipitation des phases  $\theta''$  (GP1),  $\theta'$  et  $\theta$  (précipité stable  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

Sol. S. S.  $\rightarrow$  Zones GP  $\rightarrow$  Phase  $\theta''$   $\rightarrow$  Phase  $\theta'$   $\rightarrow$  Phase d'équilibre  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

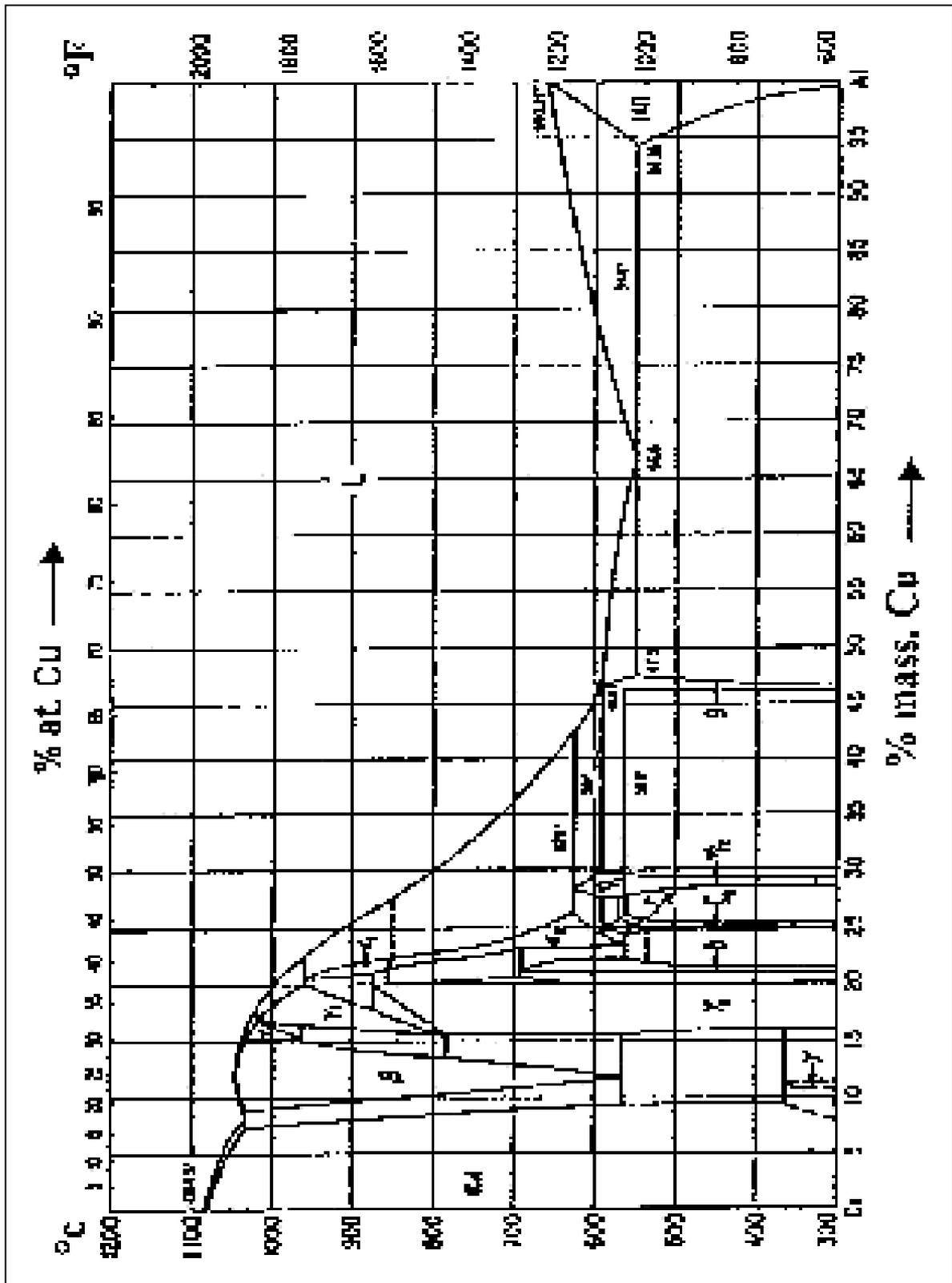
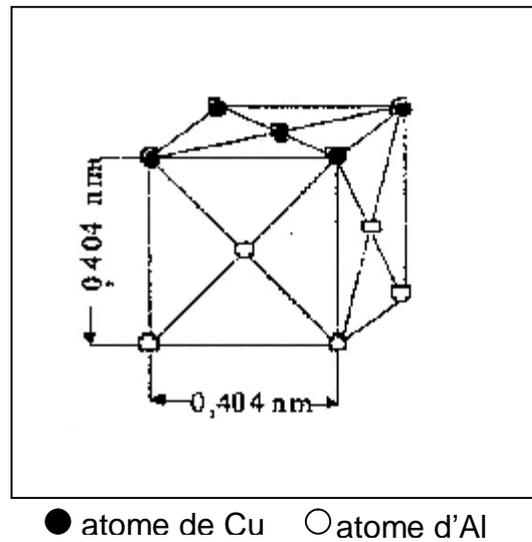


Fig. 12. Diagramme d'équilibre du système Cu-Al [65].

Zones GP

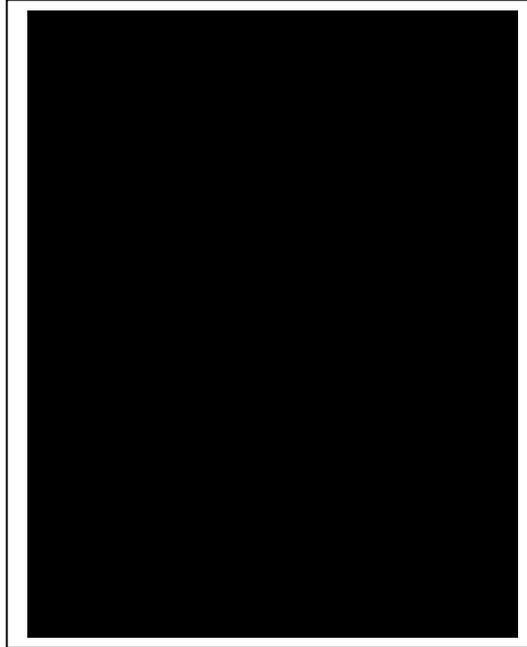
Les zones G. P se présentent sous forme de disques riches en Cu situés dans les plans de type  $\{100\}$  de la matrice (les atomes de cuivre occupent des positions de substitution du réseau (Fig. 13). Ces particules ont un diamètre moyen de 10 nm et l'épaisseur d'un seul plan atomique. On trouve cependant, pour un traitement thermique donné, une grande disparité de taille. L'effet de taille des atomes (cuivre plus petit qu'aluminium) provoque la contraction des plans atomiques sur les zones G. P mais ces zones sont cohérentes avec la matrice. La densité de zones GP est de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**Fig.13** : Structure cristallographique des zones GP.

Phase  $\theta''$ 

La phase  $\theta''$  (ou GP II) correspond au début de la mise en structure quadratique avec  $a = 0,404 \text{ nm}$  et  $c = 0,753 \text{ nm}$  (Fig. 14). Elle se présente sous la forme de plans riches en Cu (toujours dans les plans  $\{100\}$  de la matrice) séparés par deux (GP II(2)) ou trois (GP II(3)) plans riches en Al [69]. Cette phase est toujours cohérente mais les contraintes élastiques internes sont plus importantes que dans le cas des zones GP. Elle est en partie responsable du maximum de durcissement des alliages du système Al-Cu.

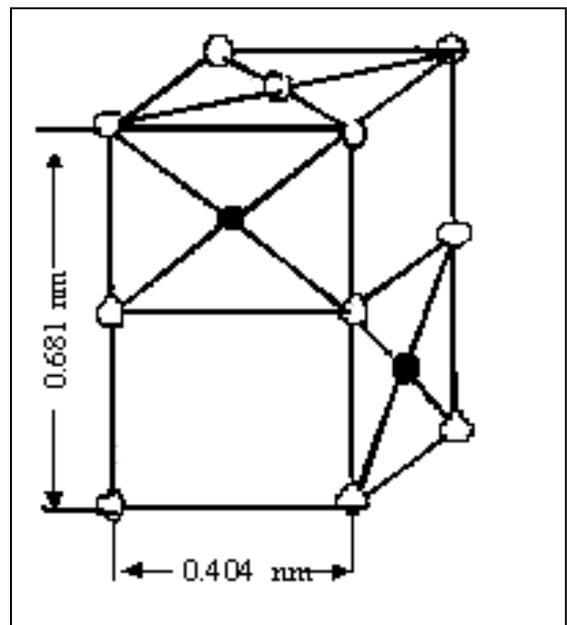


**Fig.14:** Structure cristallographique de la phase  $\theta'$

### Phase $\theta'$

La phase  $\theta'$  se présente sous forme de plaquettes dont les grandes faces sont cohérentes et parallèles aux plans  $\{100\}$  de la matrice. Cette phase a une structure quadratique avec  $a = 0,404 \text{ nm}$  et  $c = 0,581 \text{ nm}$ .

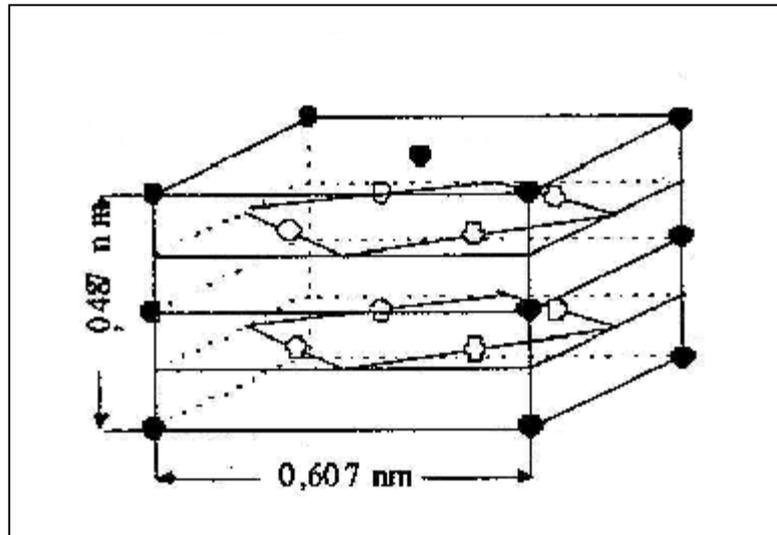
Les petites faces sont semi-cohérentes et présentent des dislocations de misfit de type  $b = a/2 \langle 100 \rangle$ . L'énergie d'interface est de l'ordre de  $0,1 \text{ à } 0,2 \text{ J.m}^{-2}$  [70]. La figure 15 montre la structure de la phase  $\theta'$  proposée par Silcock [71]. Elle est co-responsable du maximum de durcissement avec la phase  $\theta''$ .



**Fig.15:** Structure cristallographique de la phase  $\theta'$ .

**Phase  $\eta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )**

La phase  $\eta$  de stœchiométrie  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , est la phase d'équilibre. Elle présente une structure quadratique centrée de paramètres  $a=0,607$  nm et  $c=0,487$  nm (Fig. 16). Elle est totalement incohérente. L'énergie d'interface est de l'ordre de 1 à 2  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  [71].



**Fig.16:** Structure cristallographique de la phase  $\eta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )

**III - 3 -2- Séquence de précipitation**

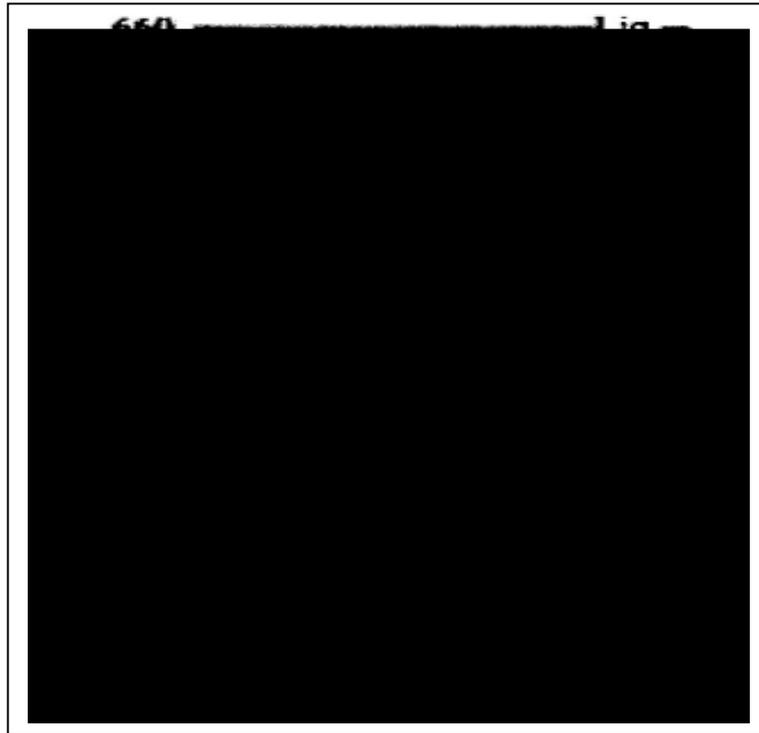
Cette séquence, avec les caractéristiques cristallographiques correspondantes, est résumée dans le tableau III (la coexistence d'une solution solide appauvrie est sous-entendue pour chacune des phases précipitées).

Les zones G. P se forment par décomposition de la solution solide à température ambiante ou à température de revenu modéré ( $< 150$  °C). Certains travaux [72] tendraient à montrer que la solution solide n'est jamais totalement aléatoire et que les germes existent aussi bien à l'état trempé qu'à la température de mise en solution. Sato *et al.* [73] confirment que les atomes de Cu se rassemblent sous forme de plaquettes dès les premières minutes de maturation. La formation rapide des zones G. P s'explique par la sursaturation en lacunes consécutive à la trempe ( $10^8$  fois la concentration d'équilibre à température ambiante [74] qui multiplie le coefficient d'hétérodifusion du cuivre dans l'aluminium par un facteur du même ordre de grandeur [75]. La croissance de ces zones est, à l'inverse, lente et s'effectue par coalescence [73].

Précipitation	Paramètres cristallographiques des précipités (nm)	Relations d'orientation	Réseau du précipité
Zones G. P planaires		Zones // (100) <sub>Al</sub>	
Phase $\theta''$	a=0,405; c=0,753	Plaquettes: (001) <sub><math>\theta''</math></sub> //(001) <sub>Al</sub> ; [100] <sub><math>\theta''</math></sub> // [100] <sub>Al</sub>	Quadratique
Phase $\theta'$	a=0,404 ; c=0,581	Plaquettes: (001) <sub><math>\theta'</math></sub> //(001) <sub>Al</sub> ; [100] <sub><math>\theta'</math></sub> // [100] <sub>Al</sub>	Quadratique
Phase $\theta$ (Al <sub>2</sub> Cu)	a=0,607; c=0,487		Quadratique

*Tab. III.: Caractéristiques cristallographiques de la précipitation du système Al-Cu.*

Pour des températures de revenu supérieures à 100 °C, il peut y avoir co-précipitation de la phase  $\theta''$ . À partir de 190 °C, on dépasse le solvus du domaine d'existence des zones G. P (Fig. 17) et la phase  $\theta''$  précipite directement. Pour des températures situées entre ces deux limites, cette phase apparaît plus ou moins rapidement après quelques jours à 130 °C, quelques dizaines d'heures à 150 °C. La distinction de cette phase avec les zones G. P n'est pas évidente pour tous les auteurs, nombre d'entre eux la considérant simplement comme une croissance des zones par empilement progressif de plans riches en cuivre [76-79]. La phase  $\theta'$  précipite de façon hétérogène sur les dislocations, les précipités de la phase  $\theta$  et aux joints de grain [80].



**Fig.17:** Diagramme de phase métastable partiel de l'alliage Al-Cu [76].

Il faut quand même noter l'existence d'une autre explication du passage d'une phase à une autre dans ce système Al-Cu. En effet, d'après MARTIN [81] pour les basses températures il y a d'abord formation des zones G.P. qui évoluent rapidement en phase  $\theta''$  dans la matrice avec laquelle elles sont cohérente (Fig. 17). La croissance de ces particules fait augmenter les contraintes élastiques dues à la cohérence et aux distorsions du réseau qui en résultent. Quand ces dernières atteignent la valeur de la résistance au cisaillement de la matrice, la cohérence est rompue et une dislocation d'accommodation se forme. Sur cette dislocation une particule de phase  $\theta'$  peut germer. Devenant plus stable, une telle particule  $\theta'$  croîtra aux dépens de  $\theta''$ . Quand les particules  $\theta'$  se développent, un nombre croissant de dislocations interfaciales (d'accommodation) se forment et dès que leur densité atteint une certaine valeur, l'interface de  $\theta'$  devient incohérente. Un germe de la phase  $\theta$  peut alors commencer à se former. De la même façon la phase stable  $\theta$  croîtra aux dépens de la phase métastable  $\theta'$  présente dans la matrice, de telle sorte qu'après un vieillissement prolongé seule la phase  $\theta$  subsiste conformément aux données du diagramme d'équilibre.

En conclusion, chaque phase de la séquence de précipitation apparaît à des intervalles de températures bien déterminés (Fig. 17) et se forme aux dépens de celle qui la précède.

### 2-Classifications des phases:

Phase                      CuAl<sub>2</sub> (Al-46,56 % at. Cu), (Fig. 18).  
Type de structure      tI12, C16

### 2-Résumé des caractéristiques structurales :

Formule                      CuAl<sub>2</sub>  
Type de Structure      tI12, C16  
Famille                      q phase  
Groupe spatial          I4/mcm

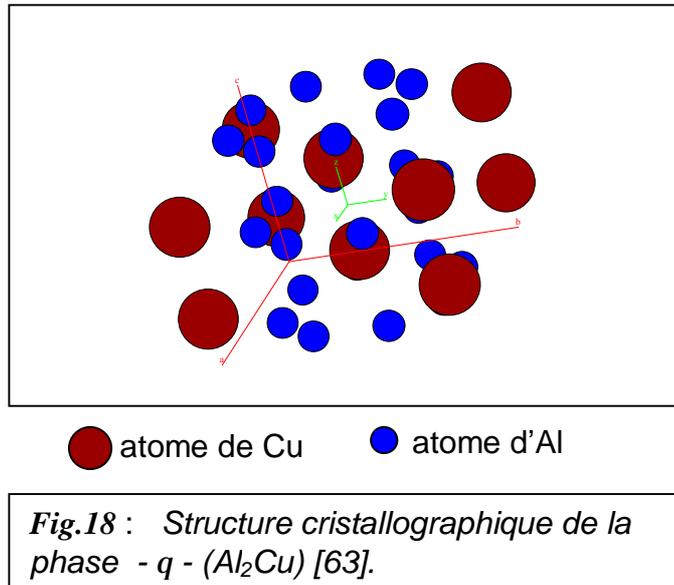
### 2-Données cristallographiques

Système                      tétragonal  
Groupe spatial          I4/mcm

Les paramètres de maille       $a = b = 6,07 \text{ \AA}$ ,       $c = 4,87 \text{ \AA}$ ,       $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 $V = 179,43 \text{ \AA}^3$ ,       $c/a = 0,802$ .

### Position des atomes [65]

Eléments	X	Y	Z
Cu	0	0	1/4
Cu	1/2	1/2	3/4
Cu	0	0	3/4
Cu	1/2	1/2	1/4
Al	0,158	0,658	0
Al	-0,158	0,342	0
Al	0,658	-0,158	0
Al	0,342	0,158	0
Al	0,658	0,158	0,5
Al	0,658	0,158	0,5
Al	0,158	0,342	0,5
Al	-0.158	0.658	0.5



### III - 4 –CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME 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.[82] 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 [82, 83-84] . 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 [83]. Hamana 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  $T = 250$  °C. Plusieurs chercheurs [85, 86] 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 juste après trempe sur la cinétique de précipitation ultérieure de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, ont montré qu'un faible taux de déformation ( $\varepsilon = 10$  %) ralentit un peu la cinétique de déformation de la phase sursaturée [87].

### III - 5 – CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Ag

Toutes les caractéristiques du diagramme d'équilibre (Fig. 19) 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 [88] 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 ( $T > 500$  °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.

With et Gleiter [89] 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  $\rightarrow$  front de réaction, qui est une structure à grande mobilité.

Gust et al [90] 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  $S\delta D_b$  à partir des différents modèles connus.

Choutri [91] 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 [92] 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 macles,
- le même mécanisme de multiplication observé dans l'alliage du système Cu-Sb s'applique à cet alliage.

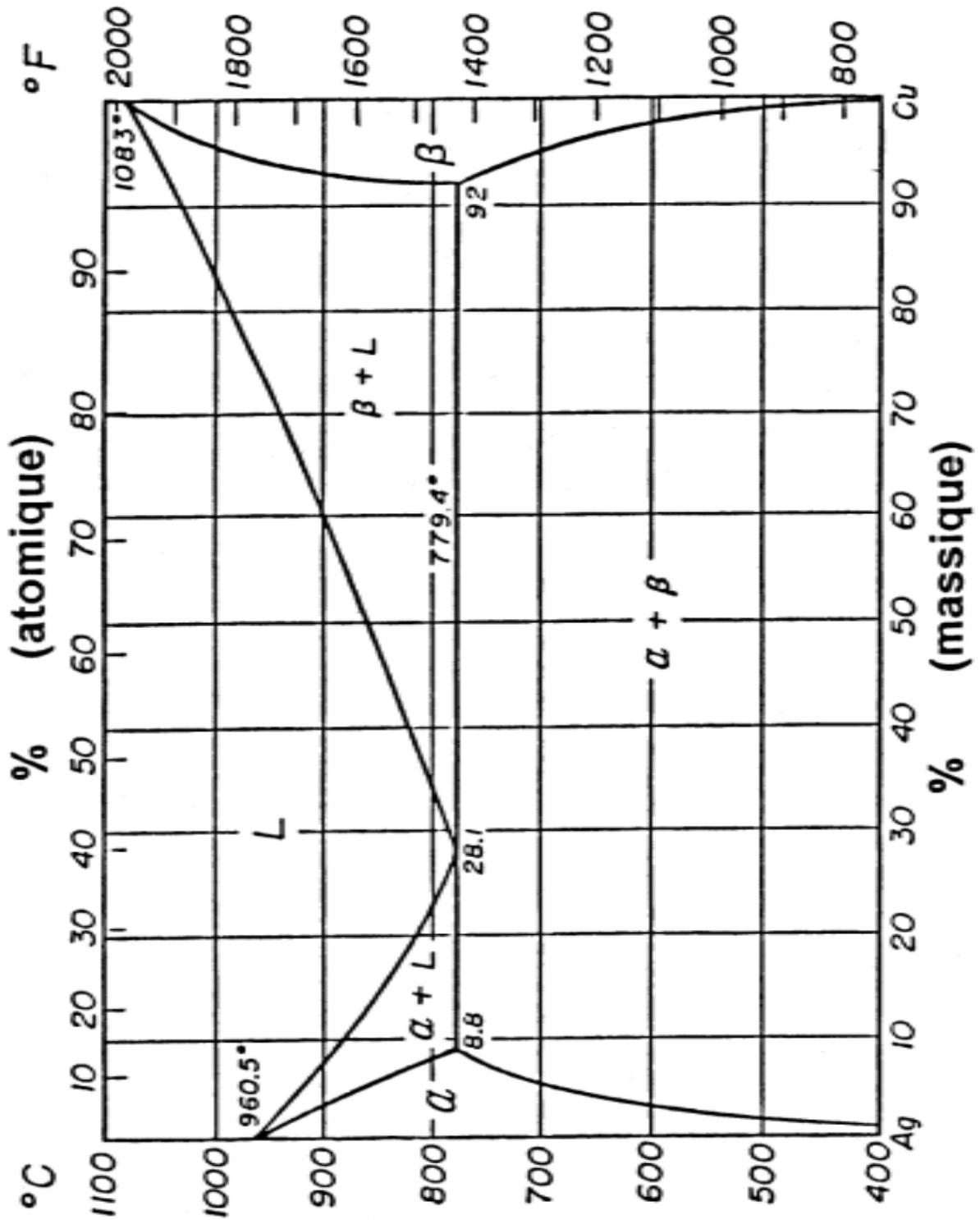
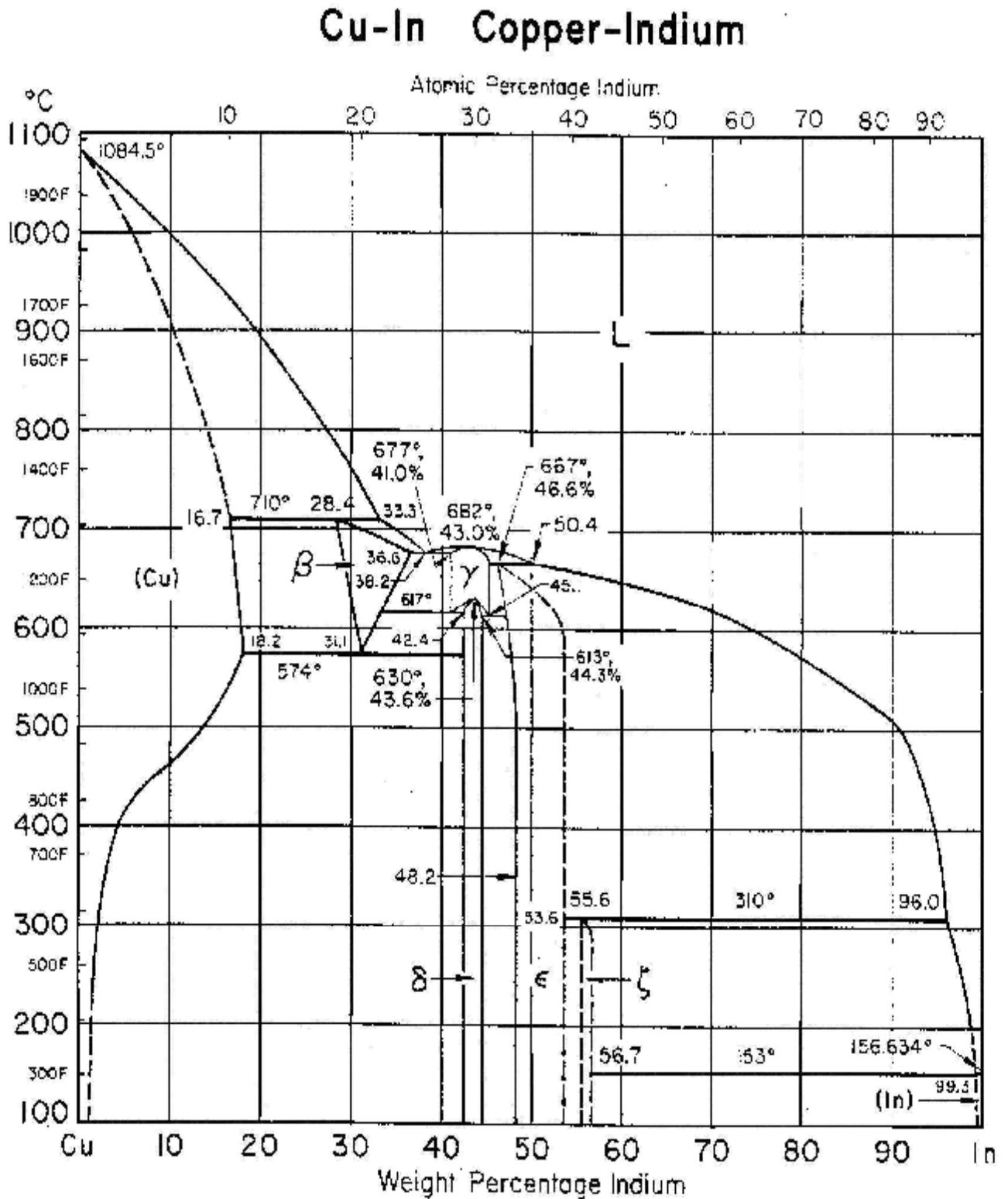


Fig. 19. Diagramme d'équilibre du système Ag-Cu [65].

*Chapitre III**Précipitation dans les alliages des systèmes  
Cu-In, Cu-Sb, Al-Cu, Ag-Cu, Cu-Ag***III - 1 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-In****III -1.1. Description du diagramme d'équilibre**

La figure 9 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-In, les points de fusion de Cu et In sont respectivement égaux 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  $\alpha$  avec une limite de solubilité maximale de 10,9 % at. In;
- (3) une solution solide tétragonale de In, avec une solubilité du Cu dans In très faible ou nulle;
- (4) la phase  $\beta$  de type  $A_2$ , avec un intervalle d'homogénéisation entre 18,05 et 24,5 % at. In;
- (5) la phase  $\gamma$  similaire à celle du laiton, présente dans la solution solide contenant entre 27,7 et 31,3 % at. In;
- (6) la phase  $\delta$  de structure triclinique, entre les compositions 28,9 et 30,6 % at. In;
- (7) plusieurs phases intermédiaires dont les compositions s'étendent entre ~34 et ~38 % at. In;
- (8) la phase  $\Psi$  de structure inconnue, se produisant à 40,6 % at. In et dans un intervalle très étroit ;
- (9) la phase  $Cu_{11}In_9$  de structure monoclinique se produisant à la concentration ~45 % at. In.



**Fig .9:** Diagramme d'équilibre du système Cu-In [65].

Le tableau 1 résume toutes les caractéristiques cristallographiques pour le système Cu-In [51].

Phase	Composition at.% In	Symbole de Pearson	Groupe D'espace	Prototype	Désignation Structurale de Bericht
(Cu) ou $\alpha$	0-10,9	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	A1
$\beta$	18,05-24,5	cI2	$Im\bar{3}m$	W	A2
$\gamma$	27,7-31,3	cP52	$P\bar{4}3m$	InMn <sub>3</sub>	.....
$\delta$	29,05-30,6	aP40	$P\bar{1}$	Cu <sub>7</sub> In <sub>3</sub>	....
$\eta$	32,92-37,8	hP4	$P6_3/mmc$	NiAs	B8 <sub>1</sub>
		hP6	$P6_3/mmc$	Ni <sub>2</sub> In	B8 <sub>2</sub>
	35,2-37,8	o**	.....	.....	.....
Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub>	~ 44	mC20	C2/m	AlCu	.....
In	~ 100	tI <sub>2</sub>	I4/mmm	In	A6

Tableau 1

### III -1.2. Travaux réalisés

Dans le diagramme d'équilibre du système Cu-In, on peut observer l'existence de transformations congruentes à l'état solide, c'est-à-dire la transformation directe d'une solution solide en une autre de symétrie différente (sans traversée intermédiaire d'un domaine biphasé). Dans le cas de l'alliage Cu-43,52 % mass. In la transformation congruente :  $\gamma \leftrightarrow \delta$  passe par un maximum à 42,52 % mass. In vers 631 °C.

Selon Weibke [52] la phase  $\delta$  est un composant électronique avec une Concentration de 21 :13 et avec une formule idéale Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub>. Cependant une publication plus récente [53] et [54] soutient que la phase  $\delta$  est mieux décrite par la formule Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>. La raison citée était que la composition correspondante à Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub> s'étend bien dans le champ de la phase  $\delta$  et elle est près du point (à 42,52 % mass. In, 631 °C) correspondant au maximum de la transformation  $\gamma \leftrightarrow \delta$ , tandis que la formule Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub> précitée s'étend hors de la limite de  $\delta$  dans la partie riche en In.

La phase  $\gamma$  a une structure cubique complexe du laiton [55, 56] avec un paramètre de réseau  $a = 0,92503$  nm pour l'alliage à 42,52 % mass. In. Selon Hume [57] la structure de cette phase est basée sur une déformation de la structure normale de la phase  $\gamma$  de laiton. D'après des études par diffraction des rayons X sur cette phase [56, 58], il est établi que la structure de celle-ci est en accord avec un modèle de structure de réseau primitif P et de groupe d'espace  $P\bar{4}3m$ . De plus les atomes In et Cu sont arrangés selon l'ordre  $InMn_3$ .

La structure de la phase  $\delta$  fait l'objet de nombreuses investigations. Des études publiées par [52, 59] ont établi que cette phase a une structure cubique complexe de la phase  $\gamma$  de laiton. Hellner [55] a rapporté que  $\delta$  devient une structure hexagonale ordonnée de type NiAs. Plus tard, Owen [60] a indiqué que la structure de cette phase coïncide avec la structure tétragonale déformée de la phase  $\gamma$  du laiton. A la base des données de diffraction des rayons-X pour une poudre ou un monocristal, Gauneau [61] a conclu que  $\delta$  a une maille triclinique.

Des investigations plus récentes par diffraction des rayons-X sur un monocristal ont prouvé que  $\delta$  a une structure triclinique, confirmant les observations de Gauneau [61]. Cependant, Kim [58] a précisé que la structure de  $\delta$  ressemble étroitement à la structure tétragonale déformée de la phase  $\gamma$  du laiton, aussi bien qu'à la structure de type NiAs partiellement remplie avec  $c/a=1,225$  ou à la structure de  $Ni_2In$ . La déformation triclinique de la phase  $\delta$  pourrait être due au rapport des rayons atomiques largement disparate ( $R_{In}/R_{Cu}=1,30$ ), résultant en une faible symétrie pour améliorer l'efficacité d'empilement [58].

Cependant l'augmentation de la température ferait revenir  $\delta$  à la symétrie cubique  $\gamma$  à cause des plus grandes vibrations thermiques (Fig. 10).

La présence de la structure pseudosymétrique dans  $\delta$  rend la détermination de structure très difficile, [53, 54], et que le diagramme de diffraction des rayons-X pour cette phase pourrait également être indexé sur la base de la maille pseudocubique avec un paramètre de réseau de 0,9058 nm [53] ou de 0,887 nm [54].

D'après Koster [54] l'analyse structurale a montré que la structure  $\delta$  se compose des atomes de In et de quelques atomes de Cu disposés dans des couches parallèles à la direction (130) et avec des plans d'atomes de Cu entre ces couches mélangées. Il est établi que le groupe d'espace est  $P\bar{1}$  et son symbole de Pearson pour cette structure est aP40 [51].

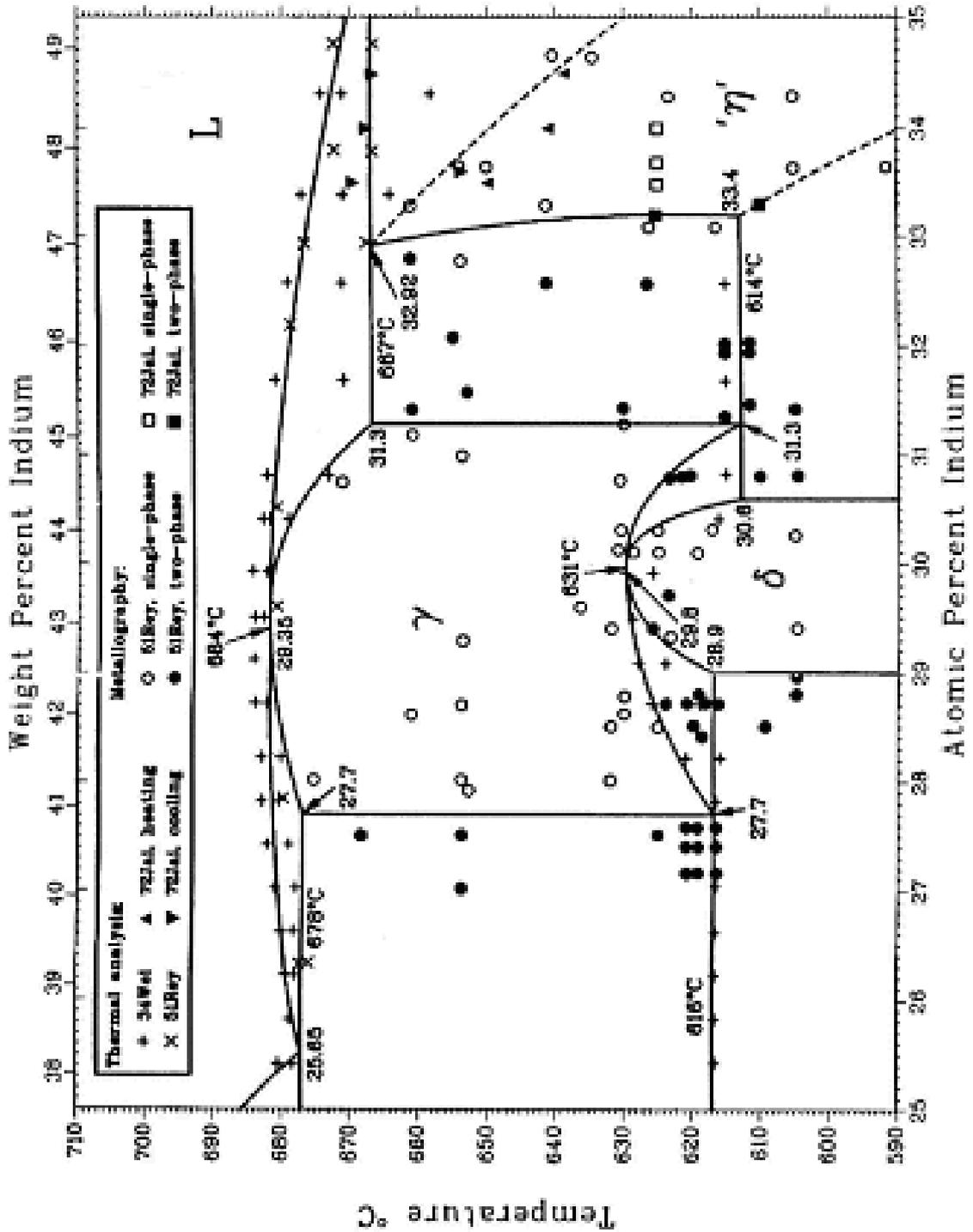


Fig.10. Partie du diagramme d'équilibre Cu-In régions des données des phases d et g [51].

**2-Classifications des phases :**

Phase	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ rt (Cu 30 % at. In), (Fig. 10-1)
Type de structure	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ , aP40,2
Composé	intermétallique

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

Formule	$\text{Cu}_7\text{In}_3$
Famille	d phase
Type de structure	$\text{Cu}_7\text{In}_3$ , aP40, 2
Groupe spatial	$\bar{P} 1 (2)$
Z	4
Densité	8,94 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	789 ,3
Investigation	Structure complète

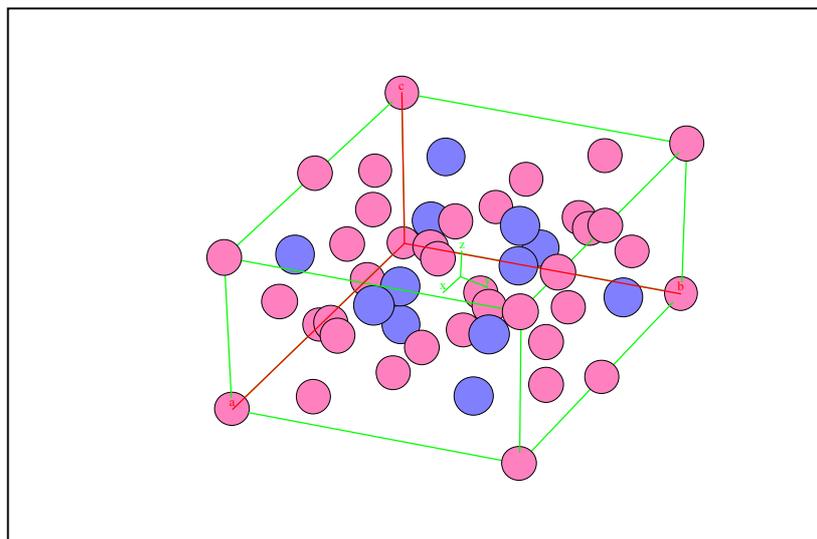
**2-Données cristallographiques :**

Système	triclinique		
Groupe spatial	$\bar{P} 1 (2)$		
Les paramètres de maille	$a = 10,071 \text{ \AA}$ ,	$b = 9,126 \text{ \AA}$ ,	$c = 6,724 \text{ \AA}$ ,
	$\alpha = 90,22^\circ$ ,	$\beta = 82,84^\circ$ ,	$\gamma = 106,81^\circ$
	$V = 586,63 \text{ \AA}^3$ ,	$a/c = 1,104$ ,	$b/c = 1,357$ ,
			$c/a = 0,668$ .

**Position des atomes** [62]

Position	Elément	X	Y	Z
In1	In	0,056	0,528	0,207
In2	In	0,634	0,006	0,618
In3	In	0,518	0,720	0,921
In4	In	0,817	0,735	0,142
In5	In	0,104	0,164	0,322
In6	In	0,621	0,364	0,518
Cu1	Cu	0	0	0
Cu2	Cu	1/2	0	0

Cu3	Cu	0,061	0,855	0,304
Cu4	Cu	0,696	0,541	0,843
Cu5	Cu	0,772	0,428	0,153
Cu6	Cu	0,866	0,294	0,444
Cu7	Cu	0,582	0,850	0,273
Cu8	Cu	0,838	0,998	0,339
Cu9	Cu	0,664	0,143	0,245
Cu10	Cu	0,654	0,694	0,539
Cu11	Cu	0,713	0,240	0,856
Cu12	Cu	0,749	0,981	0,967
Cu13	Cu	0,437	0,450	0,773
Cu14	Cu	0,866	0,587	0,471
Cu15	Cu	0,915	0,235	0,069



● atome de Cu      ● atome d'In

**Fig.10 –1:** Structure cristallographique de la phase -d- ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) [63].

**2-Classifications des phases:**

Phase	InMn <sub>3</sub> (Cu 29, 6 % at. In), (Fig. 10-2)
Type de structure	InMn <sub>3</sub> , cP52

**2-Résumé des caractéristiques structurales:**

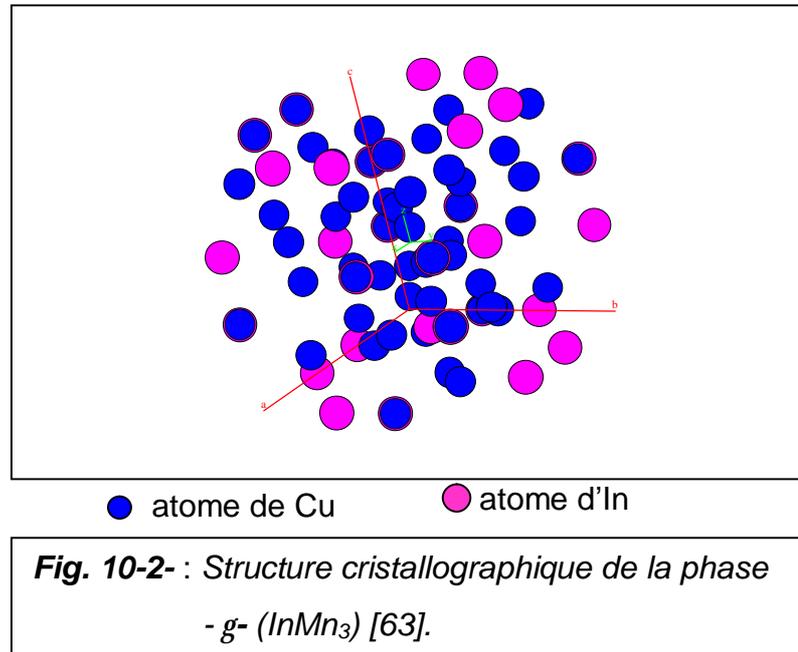
Formule	InMn <sub>3</sub>
Famille	g phase
Groupe spatial	P <sup>-</sup> 43m
Système:	Cubique
Investigation	Structure cubique complexe du laiton

**2-Données cristallographiques :**

Système	Cubique
Groupe spatial	P <sup>-</sup> 43m
Les paramètres de maille	a = b = c = 9,2503 Å, α = β = γ = 90°.

**Position des atomes** [51]

Atomes	X	Y	Z
Cu	0,096	0,096	0,096
Cu	0,600	0,600	0,600
Cu	-0,165	-0,165	-0,165
Cu	0,325	0,325	0,325
4Cu+2In	0	0	0,361
4Cu+2In	0,5	0,5	0,858
Cu	0,311	0,311	0,036
Cu	0,806	0,806	0,542



## III - 2 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Sb

### III -2.1. Description du diagramme d'équilibre

La décomposition des solutions solides du système Cu-Sb, selon le diagramme d'équilibre (Fig.11), mène à l'apparition des deux phases:

**La phase d (Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>)** de structure hexagonale ( $a=2,752 \text{ \AA}$  et  $c=4,320 \text{ \AA}$ ) avec une composition qui varie de 18,5 à 20 % at. Sb.

**La phase h (Cu<sub>2</sub>Sb)** de structure tétragonale ( $a=3,99 \text{ \AA}$  et  $c=6,09 \text{ \AA}$ ) de composition variant de 32,0 à 33,3 % at. Sb

Les caractéristiques cristallographiques pour le système Cu-Sb des différentes phases sont résumées dans le tableau 2 [64].

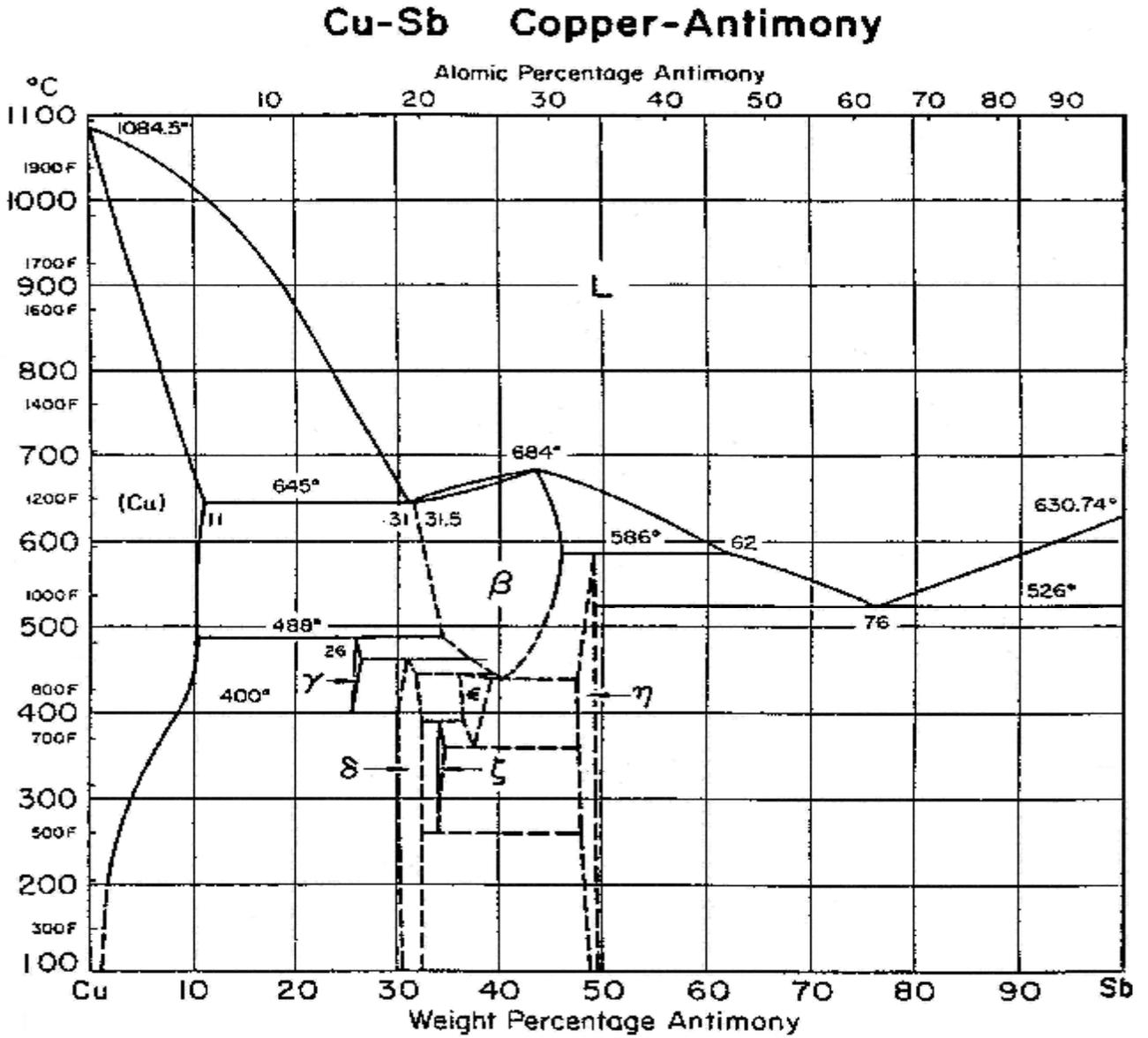


Fig. 11. Diagramme d'équilibre du système Cu-Sb [65].

Phase	Composition, % at. Sb	Symbole de Pearson	Groupe D'espace	Désignation Structurale de Bericht	Prototype
(Cu)	0 - 5.8	cF4	Fm $\bar{3}$ m	A1	Cu
$\beta$	19.4-30.8	oF16	Fm $\bar{3}$ m	Do <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>
$\gamma$	~15.5-16.0	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg
$\delta$	18.5-20	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	.....	Cu <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>
$\epsilon$	~22.8-25.3	oP8	Pmmn	DO $\alpha$	$\beta$ Cu <sub>3</sub> Ti
$\zeta$	~21.3-21.6	hP26	P $\bar{3}$	.....	Cu <sub>10</sub> Sb <sub>3</sub>
$\eta$	~32.0-33.3	tP6	P4/nmm	C38	Cu <sub>2</sub> Sb
(Sb)	~100	HR2	R $\bar{3}$ m	A7	$\alpha$ As

Tableau 2

### III -2.1. Travaux réalisés

#### a)- Structure de la phase Cu<sub>2</sub>Sb:

Le Cu<sub>2</sub>Sb est le prototype de la structure C38 (*Strukturbericht*, 1937) ayant un réseau tétragonal (le rapport c/a= 1,526) avec le groupe d'espace P4/nmm. Il y a six atomes par maille élémentaire et la structure peut être schématisée sous forme de couches d'atomes de cuivre séparées par de couches doubles onduleuses de composition équi-atomique.

Les composés binaires ayant cette structure sont séparés en deux groupes. Les composés tels que le Cu<sub>2</sub>Sb, Mn<sub>2</sub>Sb et Fe<sub>2</sub>As ont un rapport axial dans l'intervalle 1,5 à 1,75, tandis que les composés tel que le Sb<sub>2</sub>U, Sb<sub>2</sub>Th et As<sub>2</sub>U ont un rapport axial proche de 2,05. Il est intéressant de noter que le Sb et le As occupent des sites de n'importe quel point de symétrie dans les différents composés (par exemple, Cu<sub>2</sub>Sb, Sb<sub>2</sub>U [66]).

#### 2-Classifications des phases:

Phase **Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub> hc (Cu-20 % at. Sb)**, (Fig. 11-1).

Type de structure Mg, hP2, 194

Composé intermétallique

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

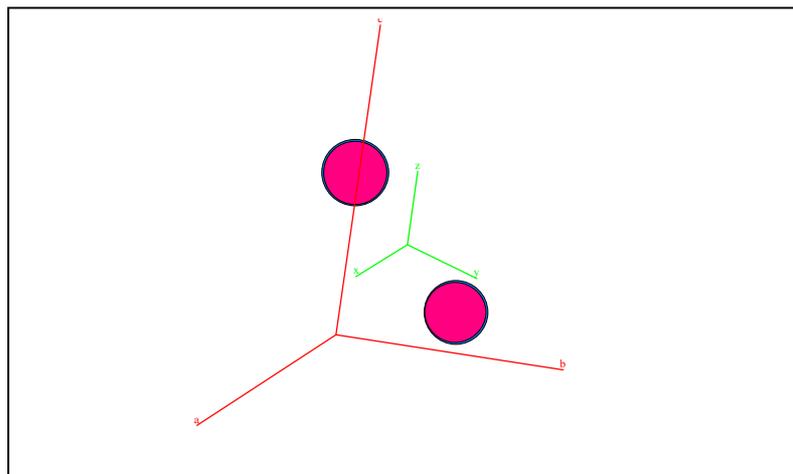
Formule	Cu <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,2</sub>
Type de Structure	Mg, hP2, 194
Famille	d phase
Groupe spatial	6 <sub>3</sub> /mmc (194)
Z	2
Densité	8,81 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	75,2
Investigation	paramètres de mailles et un type avec des coordonnées fixes

**2-Données cristallographiques:**

Système	Hexagonal	
Groupe spatial	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	
Les paramètres de maille	a = b = 2,752 Å,	c = 4,320 Å,
	α = β = 90°,	γ = 120°
	V = 28, 33 Å <sup>3</sup> ,	c/a = 1,570.

**Position des atomes** [67]

Atome	Position	Elément	X	Y	Z
Coordonnés	M	0,8Cu+0,2Sb	1/3	2/3	1/4



● atome de Cu      ● atome de Sb

**Fig 11-1: Structure cristallographique de la phase Delta - d - (Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>) [63].**

**2-Classifications des phases :**

Phase	<b>Cu<sub>2</sub>Sb (Cu-33,3 % at. Sb)</b> , (Fig. 11-2).
Type de structure	tP6, C38

**2-Résumé des caractéristiques structurales :**

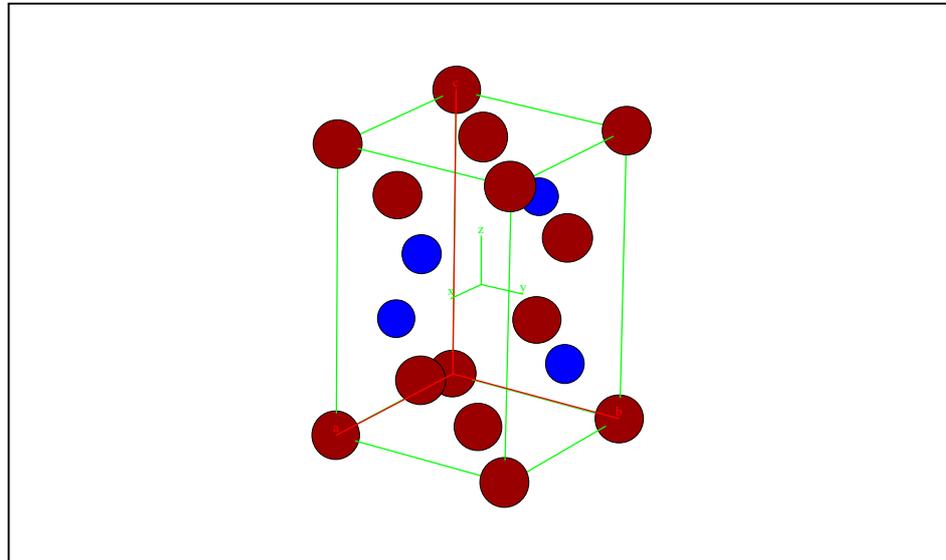
Formule	Cu <sub>2</sub> Sb
type de Structure	tP6, C38
Famille	h phase
Groupe spatial	P4/nmm
Z	2
Densité	8,52 Mg m <sup>-3</sup>
Masse/formule	248,83

**2-Données cristallographiques**

Système	tétragonal
Groupe spatial	P4/nmm
Les paramètres de maille	$a = b = 3,99\text{Å}$ , $c = 6,09\text{Å}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 96,97 \text{Å}^3$ , $c/a = 1,526$ .

**Position des atomes [65].**

Élément	X	Y	Z
Cu	0	0	0
Cu	0,5	0,5	0
Cu	0	0,5	0,27
Cu	0,5	0	-0,27
Sb	0	0,5	0,70
Sb	0,5	0	-0,70



● atome de Cu      ● atome de Sb

**Fig 11 -2:** Structure cristallographique de la phase Eta -h- ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) [63].

### III - 3 - CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Al-Cu

#### III - 3 -1- Cristallographie des précipités

Le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Cu (Fig.12) permet de prévoir, pour le côté riche en aluminium, la séquence de précipitation suivante [68]:

La décomposition débute par la formation de zones G. P planaires cohérentes (Zones GP1) et se poursuit par la précipitation des phases  $\theta''$  (GP1I),  $\theta'$  et  $\theta$  (précipité stable  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

Sol. S. S.  $\rightarrow$  Zones GP  $\rightarrow$  Phase  $\theta''$   $\rightarrow$  Phase  $\theta'$   $\rightarrow$  Phase d'équilibre  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

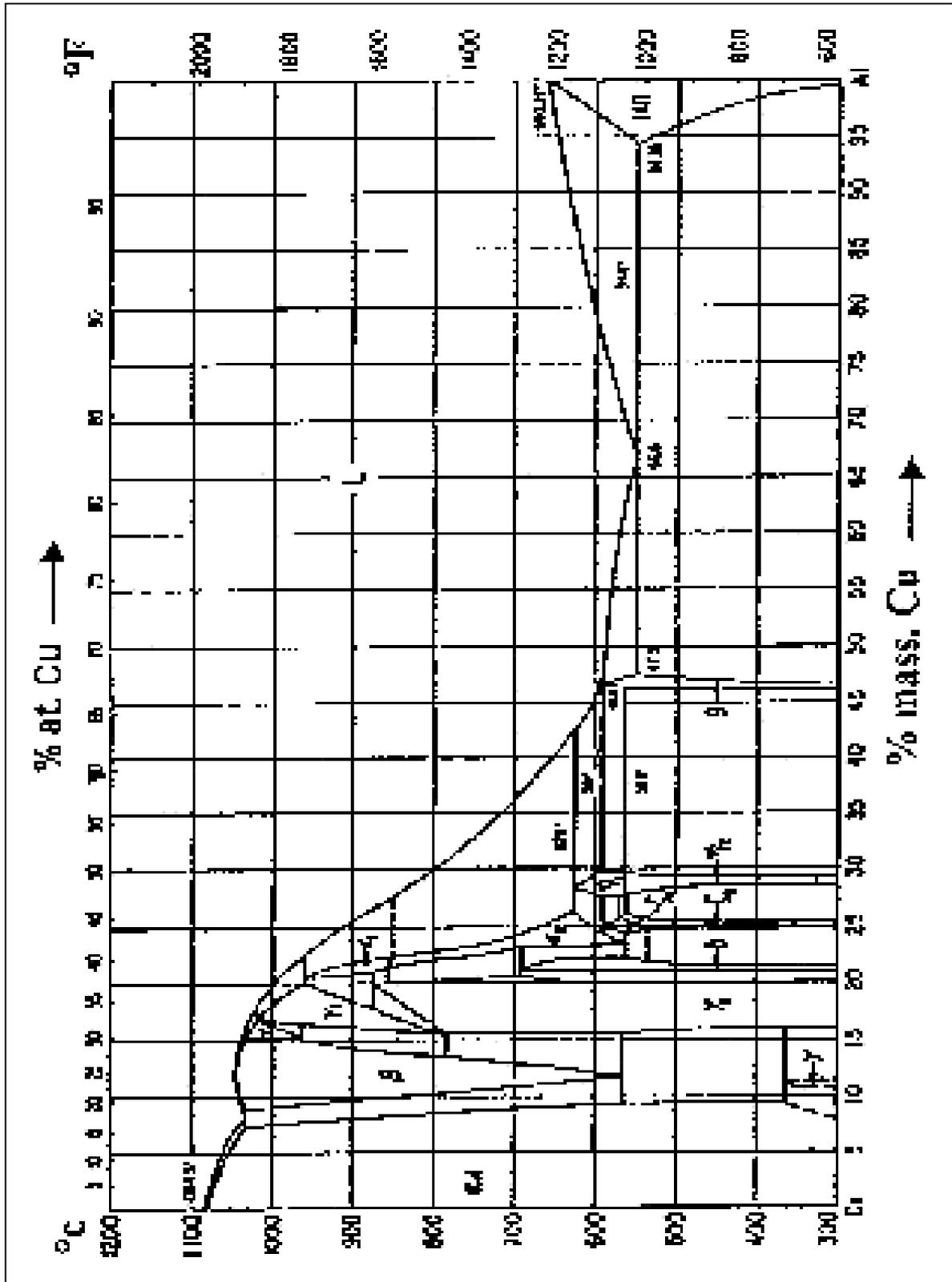
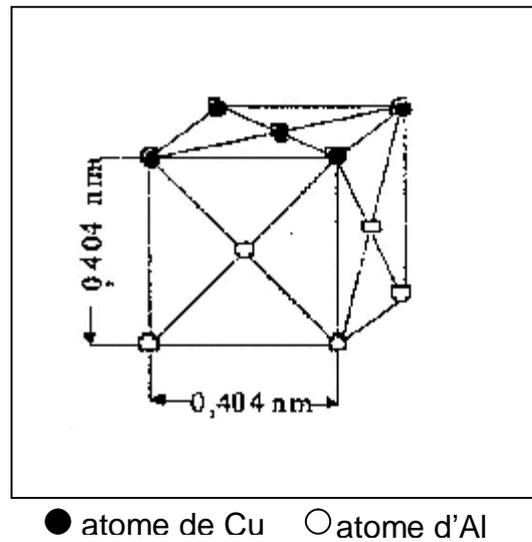


Fig. 12. Diagramme d'équilibre du système Cu-Al [65].

Zones GP

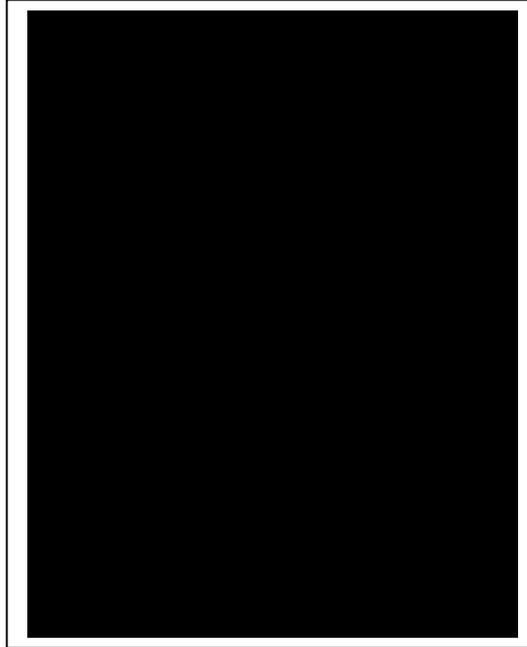
Les zones G. P se présentent sous forme de disques riches en Cu situés dans les plans de type  $\{100\}$  de la matrice (les atomes de cuivre occupent des positions de substitution du réseau (Fig. 13). Ces particules ont un diamètre moyen de 10 nm et l'épaisseur d'un seul plan atomique. On trouve cependant, pour un traitement thermique donné, une grande disparité de taille. L'effet de taille des atomes (cuivre plus petit qu'aluminium) provoque la contraction des plans atomiques sur les zones G. P mais ces zones sont cohérentes avec la matrice. La densité de zones GP est de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**Fig.13** : Structure cristallographique des zones GP.

Phase  $\theta''$ 

La phase  $\theta''$  (ou GP II) correspond au début de la mise en structure quadratique avec  $a = 0,404 \text{ nm}$  et  $c = 0,753 \text{ nm}$  (Fig. 14). Elle se présente sous la forme de plans riches en Cu (toujours dans les plans  $\{100\}$  de la matrice) séparés par deux (GP II(2)) ou trois (GP II(3)) plans riches en Al [69]. Cette phase est toujours cohérente mais les contraintes élastiques internes sont plus importantes que dans le cas des zones GP. Elle est en partie responsable du maximum de durcissement des alliages du système Al-Cu.

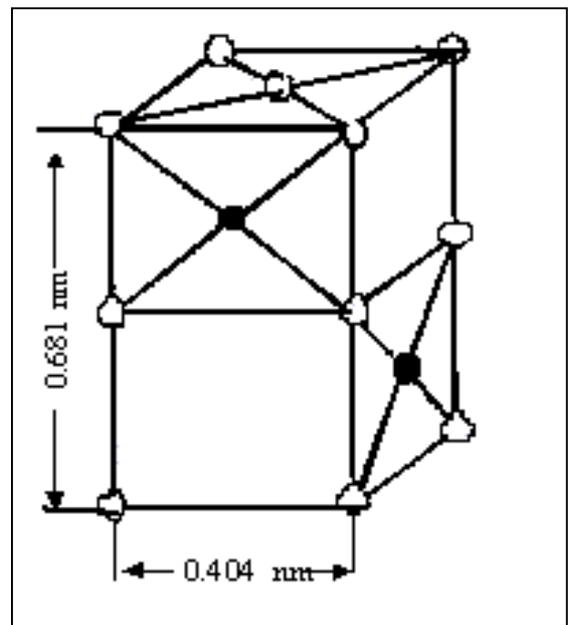


**Fig.14:** Structure cristallographique de la phase  $\theta'$

### Phase $\theta'$

La phase  $\theta'$  se présente sous forme de plaquettes dont les grandes faces sont cohérentes et parallèles aux plans  $\{100\}$  de la matrice. Cette phase a une structure quadratique avec  $a = 0,404 \text{ nm}$  et  $c = 0,581 \text{ nm}$ .

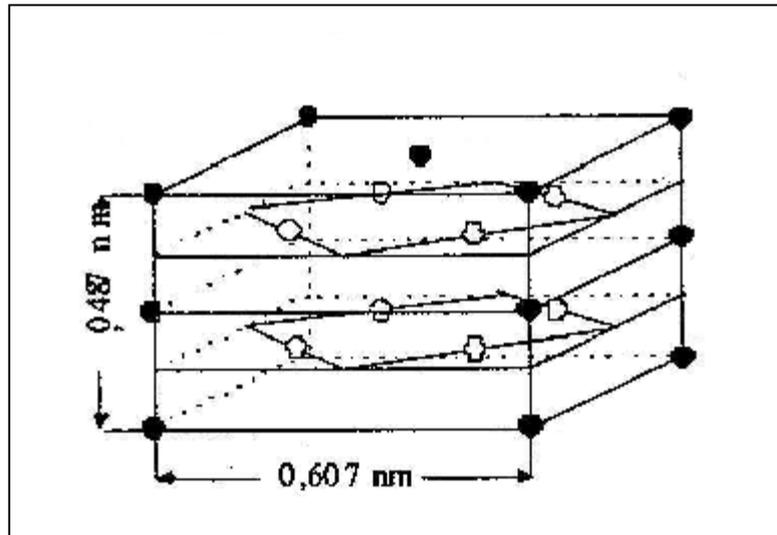
Les petites faces sont semi-cohérentes et présentent des dislocations de misfit de type  $b = a/2 \langle 100 \rangle$ . L'énergie d'interface est de l'ordre de  $0,1 \text{ à } 0,2 \text{ J.m}^{-2}$  [70]. La figure 15 montre la structure de la phase  $\theta'$  proposée par Silcock [71]. Elle est co-responsable du maximum de durcissement avec la phase  $\theta''$ .



**Fig.15:** Structure cristallographique de la phase  $\theta'$ .

**Phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )**

La phase  $\theta$  de stœchiométrie  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , est la phase d'équilibre. Elle présente une structure quadratique centrée de paramètres  $a=0,607$  nm et  $c=0,487$  nm (Fig. 16). Elle est totalement incohérente. L'énergie d'interface est de l'ordre de 1 à 2  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  [71].



**Fig.16:** Structure cristallographique de la phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )

**III - 3 -2- Séquence de précipitation**

Cette séquence, avec les caractéristiques cristallographiques correspondantes, est résumée dans le tableau III (la coexistence d'une solution solide appauvrie est sous-entendue pour chacune des phases précipitées).

Les zones G. P se forment par décomposition de la solution solide à température ambiante ou à température de revenu modéré ( $< 150$  °C). Certains travaux [72] tendraient à montrer que la solution solide n'est jamais totalement aléatoire et que les germes existent aussi bien à l'état trempé qu'à la température de mise en solution. Sato *et al.* [73] confirment que les atomes de Cu se rassemblent sous forme de plaquettes dès les premières minutes de maturation. La formation rapide des zones G. P s'explique par la sursaturation en lacunes consécutive à la trempe ( $10^8$  fois la concentration d'équilibre à température ambiante [74] qui multiplie le coefficient d'hétérodifusion du cuivre dans l'aluminium par un facteur du même ordre de grandeur [75]. La croissance de ces zones est, à l'inverse, lente et s'effectue par coalescence [73].

Précipitation	Paramètres cristallographiques des précipités (nm)	Relations d'orientation	Réseau du précipité
Zones G. P planaires		Zones // (100) <sub>Al</sub>	
Phase $\theta''$	a=0,405; c=0,753	Plaquettes: (001) <sub><math>\theta''</math></sub> //(001) <sub>Al</sub> ; [100] <sub><math>\theta''</math></sub> // [100] <sub>Al</sub>	Quadratique
Phase $\theta'$	a=0,404 ; c=0,581	Plaquettes: (001) <sub><math>\theta'</math></sub> //(001) <sub>Al</sub> ; [100] <sub><math>\theta'</math></sub> // [100] <sub>Al</sub>	Quadratique
Phase $\theta$ (Al <sub>2</sub> Cu)	a=0,607; c=0,487		Quadratique

*Tab. III.: Caractéristiques cristallographiques de la précipitation du système Al-Cu.*

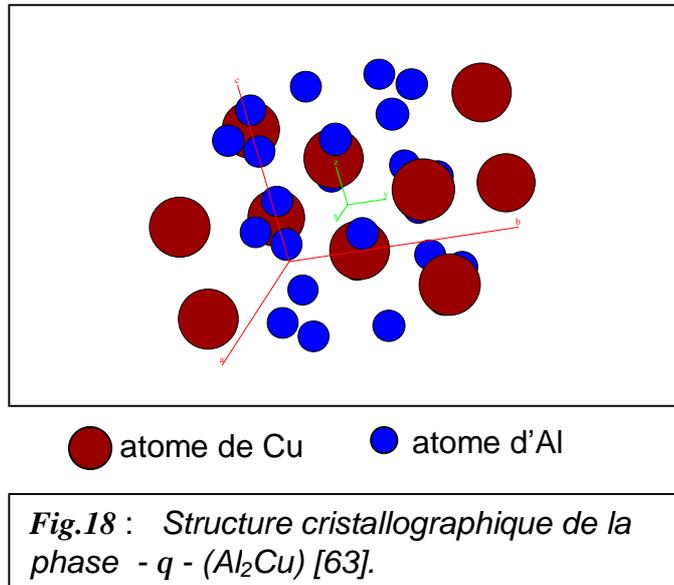
Pour des températures de revenu supérieures à 100 °C, il peut y avoir co-précipitation de la phase  $\theta''$ . À partir de 190 °C, on dépasse le solvus du domaine d'existence des zones G. P (Fig. 17) et la phase  $\theta''$  précipite directement. Pour des températures situées entre ces deux limites, cette phase apparaît plus ou moins rapidement après quelques jours à 130 °C, quelques dizaines d'heures à 150 °C. La distinction de cette phase avec les zones G. P n'est pas évidente pour tous les auteurs, nombre d'entre eux la considérant simplement comme une croissance des zones par empilement progressif de plans riches en cuivre [76-79]. La phase  $\theta'$  précipite de façon hétérogène sur les dislocations, les précipités de la phase  $\theta$  et aux joints de grain [80].



**Fig.17:** Diagramme de phase métastable partiel de l'alliage Al-Cu [76].

Il faut quand même noter l'existence d'une autre explication du passage d'une phase à une autre dans ce système Al-Cu. En effet, d'après MARTIN [81] pour les basses températures il y a d'abord formation des zones G.P. qui évoluent rapidement en phase  $\theta''$  dans la matrice avec laquelle elles sont cohérente (Fig. 17). La croissance de ces particules fait augmenter les contraintes élastiques dues à la cohérence et aux distorsions du réseau qui en résultent. Quand ces dernières atteignent la valeur de la résistance au cisaillement de la matrice, la cohérence est rompue et une dislocation d'accommodation se forme. Sur cette dislocation une particule de phase  $\theta'$  peut germer. Devenant plus stable, une telle particule  $\theta'$  croîtra aux dépens de  $\theta''$ . Quand les particules  $\theta'$  se développent, un nombre croissant de dislocations interfaciales (d'accommodation) se forment et dès que leur densité atteint une certaine valeur, l'interface de  $\theta'$  devient incohérente. Un germe de la phase  $\theta$  peut alors commencer à se former. De la même façon la phase stable  $\theta$  croîtra aux dépens de la phase métastable  $\theta'$  présente dans la matrice, de telle sorte qu'après un vieillissement prolongé seule la phase  $\theta$  subsiste conformément aux données du diagramme d'équilibre.





### III - 4 –CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME 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.[82] 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 [82, 83-84] . 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 [83]. Hamana 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  $T = 250$  °C. Plusieurs chercheurs [85, 86] 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 juste après trempe sur la cinétique de précipitation ultérieure de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, ont montré qu'un faible taux de déformation ( $\varepsilon = 10$  %) ralentit un peu la cinétique de déformation de la phase sursaturée [87].

### III - 5 – CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Ag

Toutes les caractéristiques du diagramme d'équilibre (Fig. 19) 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 [88] 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 ( $T > 500$  °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.

With et Gleiter [89] 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  $\rightarrow$  front de réaction, qui est une structure à grande mobilité.

Gust et al [90] 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  $S\delta D_b$  à partir des différents modèles connus.

Choutri [91] 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 [92] 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 macles,
- le même mécanisme de multiplication observé dans l'alliage du système Cu-Sb s'applique à cet alliage.

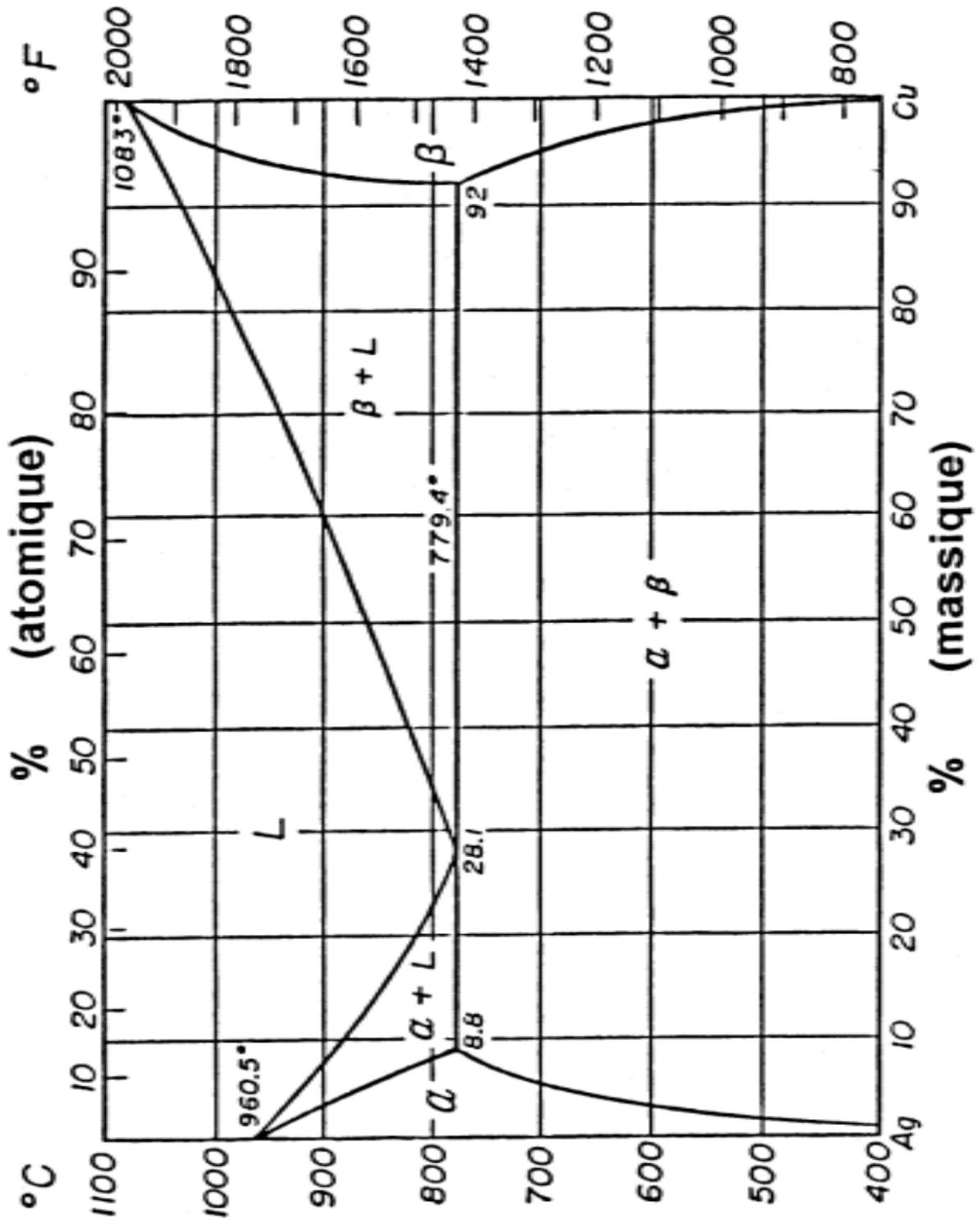


Fig. 19. Diagramme d'équilibre du système Ag-Cu [65].

## Chapitre IV

### Matériaux et méthodes expérimentales

#### V- 1. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES UTILISES

##### V.1.1 Choix et préparation des échantillons

Notre choix s'est porté sur cinq types d'alliages, trois à base de cuivre (système Cu-In, Cu-Sb et Cu-Ag), un à base d'aluminium (système Al-Cu) et un à base d'argent:

- \* Cu-In (à 43,52 % mass. In): phase  $\delta$  ( $\text{Cu}_7 \text{In}_3$ )
- \* Cu-Sb (à 31,5 % mass. Sb): phase  $\delta$  ( $\text{Cu}_{0,8} \text{Sb}_{0,2}$ )
- \* Cu-Sb (à 49,3 % mass. Sb): phase  $\eta$  ( $\text{Cu}_2 \text{Sb}$ )
- \* Al-Cu (à 46,56 % mass. Cu): phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2 \text{Cu}$ )
- \* Cu-Ag (à 7 % mass. Ag)
- \* Al-Cu (à 5 % mass. Cu)
- \* Ag-Cu (à 8 % mass. Cu)

Il été nécessaire, lors de cette étude, d'essayer de bien connaître et même de bien comprendre la nature cristallographique et la composition chimique réelle des phases préparées. Dans ces alliages les précipitations discontinue et continue ont déjà été observées et étudiés mais plusieurs questions sur leurs mécanismes et leurs différentes étapes restent encore sans réponse et sans explications convaincantes.

Ces matériaux ont été préparés 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 (99,999 %), Indium (99,999 %), Antimoine (99,99 %), Argent (99,999 %) et Aluminium (99,999 %).

Après maintien à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes pour permettre la fusion du mélange constituant les alliages Cu-In et Cu-Sb et une heure pour le reste des alliages, les lingots sont refroidis dans le four. Ils subissent ensuite un traitement d'homogénéisation



directions privilégiées, les ondes vont être en accord de phase et donnant lieu à une diffraction. L'étude des directions de diffraction permet le calcul de paramètre de réseau, de la dimension de la maille, des symétries ect....

On a utilisé pour cela un diffractomètre à poudre **Siemens D8 Advance** automatisé muni d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur ( $I = 40 \text{ mA}$ ,  $V = 40\text{KV}$ ) où le balayage a été fait pas par pas entre  $10$  et  $120^\circ$ , lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes,

### Ø Dilatométrie

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

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

L'appareil est connecté à un ordinateur permettant l'acquisition des données ( $\Delta l$ ,  $T$ ,  $t$ ),  $t$  étant la durée du traitement, de façon à pouvoir effectuer ultérieurement les calculs souhaités grâce à un logiciel approprié (LOGIDIL). Les essais de dilatation ou de retrait de l'éprouvette peuvent s'effectuer sous atmosphère contrôlée ou sous vide primaire. La gamme des températures explorées est comprise entre la température ambiante et  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On peut ainsi obtenir les courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique, ainsi que la dérivée de chaque courbe pour bien mettre en évidence et situer les moindres anomalies qui apparaissent.

### Ø Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cette technique permet d'apprécier de manière quantitative, les flux de chaleur mis en jeu lors de l'évolution des matériaux dans des conditions de chauffage prédéfinies et sous atmosphère contrôlée. Nous avons utilisé un analyseur **DSC 131** qui se caractérise par les éléments suivants:

- une seule structure intégrant le capteur proprement dit, son système de refroidissement et son contrôleur à microprocesseur,
- un logiciel multitâche permettant aussi de piloter d'autres modules (par exemple, modules de la ligne *labsys*<sup>TM</sup>),
- 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 :

- l'un exothermique lié aux processus de précipitation des phases d'équilibre : la DSC enregistre alors un pic situé au-dessus de la ligne de base,
- et l'autre endothermique lié aux processus de dissolution d'une phase : elle enregistre alors un pic 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 parallélépipédique (environ 3 x 2 x 2 mm) et pour éviter leurs oxydation au cours du chauffage, les essais sont réalisées sous gaz inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) ; la vitesse de chauffage varie de (2-5 °C/min).

#### Ø Microscopie optique:

La première approche pour une compréhension de l'effet des différents traitements thermiques subis par l'échantillon est sa microstructure, car on peut observer, pour une matrice déterminée, la taille des grains, ainsi que la taille, la forme et la répartition des précipités, les macles et bien d'autres caractéristiques structurales.

L'évolution de cette microstructure au cours de la décomposition des solutions solides sursaturées, durant les traitements thermiques de vieillissement, a été suivie à l'aide d'un microscope métallographique à grand champ **OLYMPUS BX51M** muni d'une camera photographique qui nous a permis l'obtention de plusieurs photos prises pour différentes microstructures et à différents grossissements.

#### Ø Microdureté:

La dureté d'un matériau est la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Pour fixer les conditions de cette pénétration, il est possible par

des essais préalables, de déterminer la nature et la forme des pénétrations à utiliser. Parmi les méthodes utilisées pour mesurer la microdureté, on utilise la méthode **Vickers**. L'essai consiste à réaliser, sous charge constante  $P$  (exprimée en Kg), une pyramide de diamant à base carrée dont l'angle au sommet a une valeur de  $136^\circ$ . On mesure la diagonale  $d$  de l'empreinte laissée par cette pyramide après suppression de la charge. La valeur de la surface de l'empreinte est donnée par:

$$S = \frac{1}{2} \times \frac{d^2}{\sin \frac{136^\circ}{2}} \quad \text{d'où :} \quad H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2}.$$

Les mesures de la microdureté ont été faites par la méthode Vickers à l'aide d'un microduremètre semi-automatisé **Zwick** de **type B3212002** à la fin de chaque traitement thermique (homogénéisation, trempe et vieillissement à différentes températures), afin de suivre son évolution avec le temps de maintien.

## Chapitre v

### Résultats expérimentaux et interprétations

#### V.1. Cas de l'alliage Cu-43,52 % mass. In: la phase - $\delta$ -

##### Etude par DSC:

##### Cas de l'alliage chauffé jusqu'à 565°C

La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 565 °C avec une vitesse de 4 °C/min pour l'échantillon Cu-43,52 % mass. In, homogénéisé 98 h à 400 °C (Fig. 20a) ne présente aucune anomalie, ce qui prouve qu'il n'existe aucune transformation dans la phase  $\delta$ .

##### Cas de l'alliage chauffé jusqu'à 660°C

La courbe de DSC enregistrée au cours d'un chauffage de 25 à 660 °C avec une vitesse de 4 °C/min, de l'échantillon Cu-43,52 % mass. In, homogénéisé 7 h à 200 °C (Fig. 20b) présente deux pics dans l'intervalle de température [617-643°C] : le premier apparaît durant le chauffage à 640 °C, le deuxième durant le refroidissement à 628 °C. Ces deux pics représentent la même transformation avec une hystérésis.

Dans le cas de l'alliage Cu-42,52 % mass. In la transformation congruente  $\gamma \leftrightarrow \delta$  passe par un maximum situé vers 631 °C [51]. Dans le cas de notre alliage Cu-43,52 % mass. In, la transformation congruente passe par un maximum situé vers 640°C.

##### Etude par dilatomètre :

La courbe obtenue durant le chauffage de 25 à 565 °C avec une vitesse de 4 °C/min pour l'échantillon Cu-43,52 % mass. In homogénéisé 98 h à 400 °C, ne présente aucune anomalie (Fig. 21a), ce qui prouve qu'il n'existe aucune transformation dans la phase  $\delta$  à cette température (voir le diagramme d'équilibre Cu-In) [65].

En augmentant la température de chauffage de l'échantillon Cu-43,52 % mass. In homogénéisé 7h à 200 °C à 660 °C, avec la même vitesse 4°C/min, (Fig. 21b), on observe une importante anomalie dans l'intervalle de température [631-643 °C]; cette dernière est composée d'une expansion avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 641 °C. Cette expansion nous informe sur le point de transition de la phase  $\delta$  à la phase  $\gamma$ .

Pour confirmer ce résultat on a changé le programme du dilatomètre, comme suit : un chauffage de 25 à 670 °C, avec une vitesse de 4° C/min, et un maintien de 15 min à 670 °C, ce qui nous a permis d'obtenir une courbe dérivée complète qui s'étend dans l'intervalle [615-667 °C] avec un maximum situé vers 641 °C (Fig. 22)].

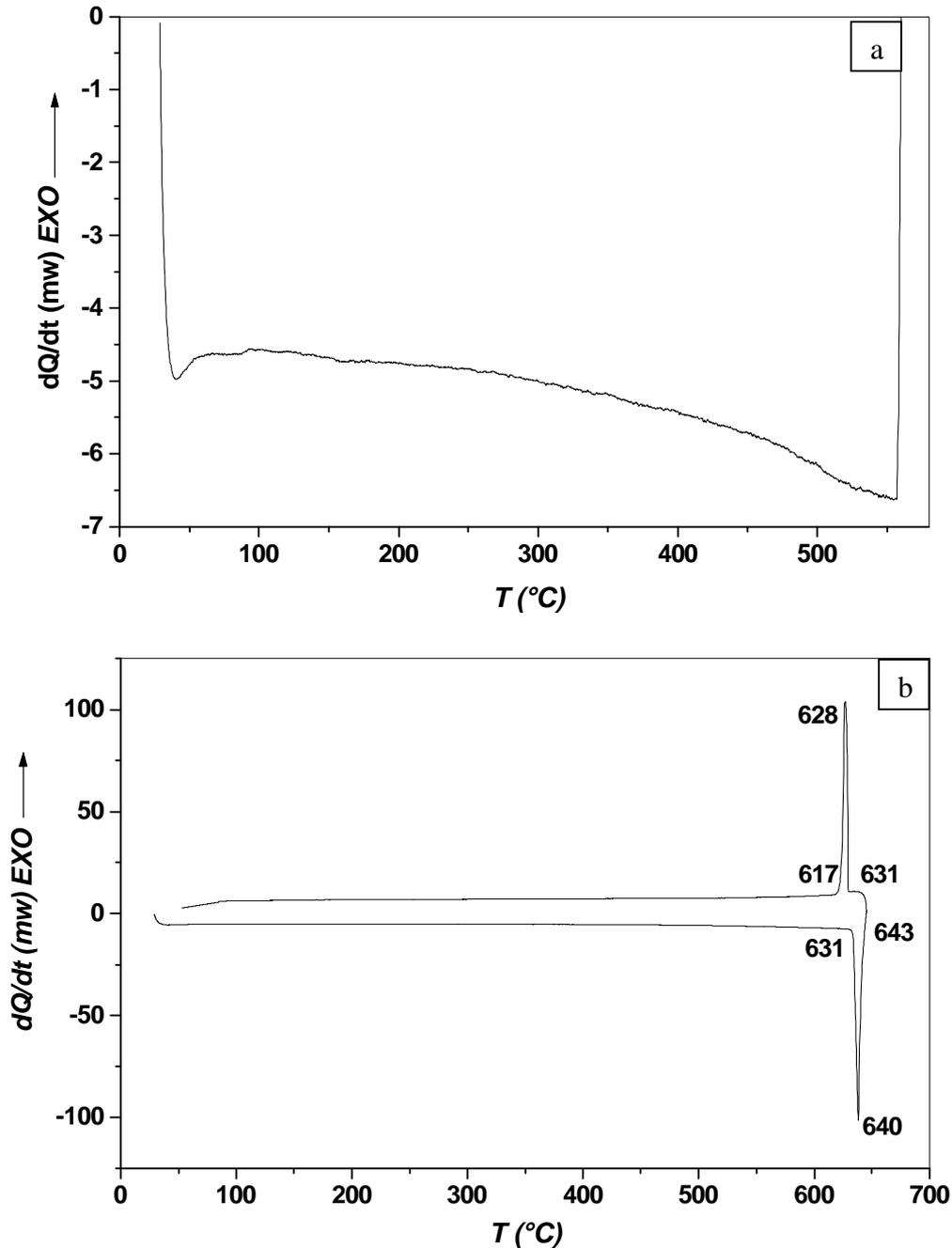


Fig.20. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Cu-43,52 % mass. In (phase -d-), homogénéisé à 400°C, chauffé jusqu'à 565°C (a), chauffé jusqu'à 660°C (b).

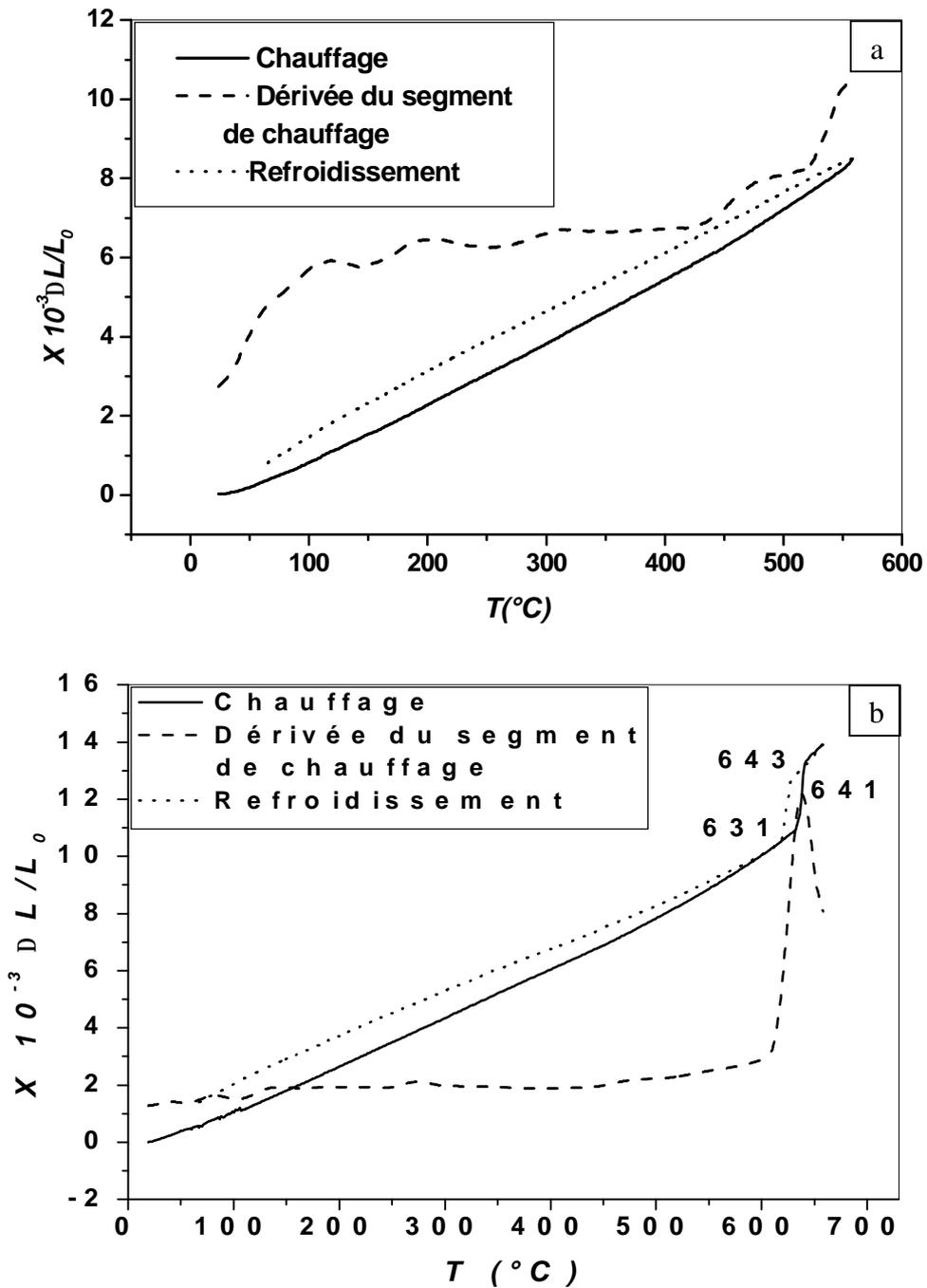
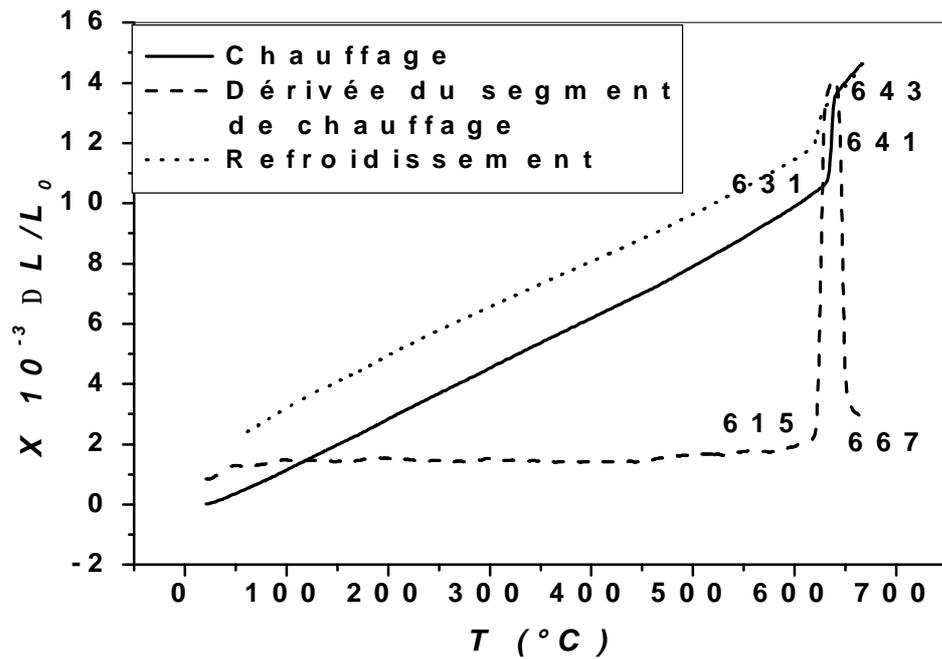


Fig.21. Courbes dilatométriques du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $v=4^{\circ}C/min$ ) de l'alliage Cu-43,52 % mass. In (phase  $\delta$ -), homogénéisé 98 h à 400 °C et chauffé jusqu'à 565 °C (a), homogénéisé 7 h à 200 °C et Chauffé jusqu'à 660°C (b).



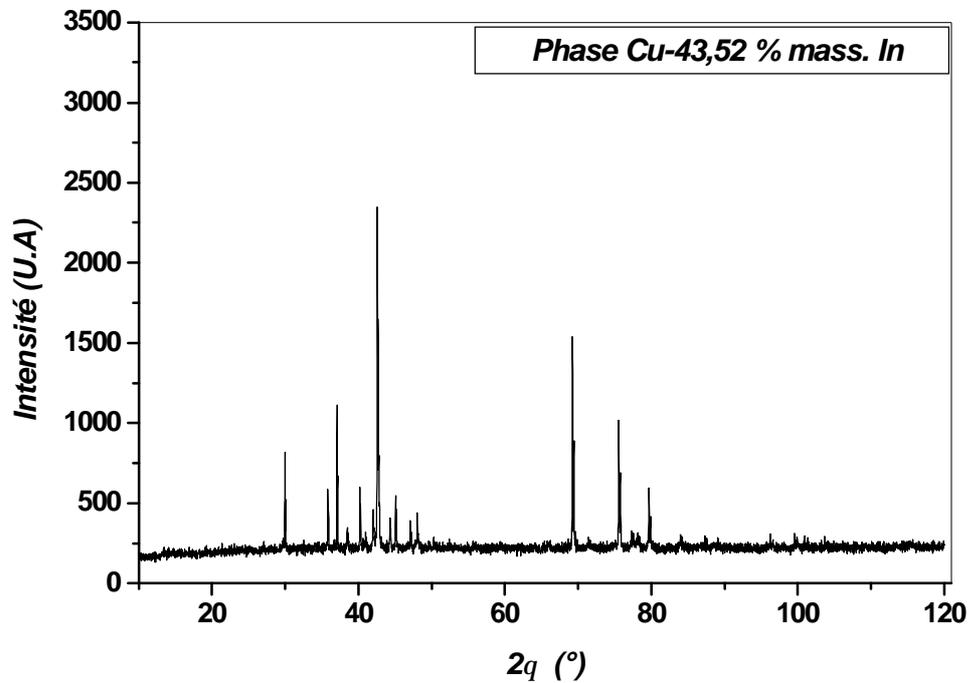
*Fig. 22. Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $v=4^\circ C/min$ ) de l'alliage Cu-43,52 % mass. In (phase  $\delta$  -), homogénéisé 7 h à  $200^\circ C$  et Chauffé jusqu'à  $670^\circ C$ .*

**Etude par diffraction des rayons X**

Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de la phase  $\delta$ , dans l'alliage Cu-43,52 % mass. In, homogénéisé à 400 °C, est présenté sur la figure 23.

∅ le spectre de poudre est indexé selon une maille **triclinique**, les paramètres cristallographiques sont: **a = 7,5694 Å**, **b = 8,6914 Å**, **c = 9,4047 Å**, **V = 599,77 Å<sup>3</sup>**, **a = 102,086**, **b = 90,211**, **g = 97,329**.

∅ les extinctions systématiques observées: (*h k l*) : *aucune condition*) permettent de retenir le groupe d'espace **P<sup>-</sup>1**.



*Fig. 23. Spectre de diffraction des rayons X de la phase  $\delta$ - ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) dans l'alliage Cu-43, 52 % mass. In.*

**Tableau 01: Résultat de l'indexation de la phase - d- ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) dans l'alliage Cu-43,52 % mass. In**  
 \*\*\*\*\*

**SEARCH OF TRICLINIC SOLUTION(S)**

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 500.00 A\*\*3      HIGHER BOUND = 600.00 A\*\*3

**TRICLINIC SYSTEM**

DIRECT PARAMETERS AND THEIR STANDARD DEVIATIONS :

A= 8.6914 B=10.7727 C=24.9431 ALP= 21.806 BET=134.300 GAM=135.821  
 VOL= 599.77  
 0.0020      0.0037      0.0126      0.010      0.019      0.016

REDUCED CELL :

**A= 7.5694 B= 8.6914 C= 9.4047 ALP=102.086 BET= 90.211 GAM= 97.329**  
**VOL= 599.77**

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	6.01311	6.00893	0.00418	14.720	14.730	-0.010
0	1	0	3.86371	3.86563	-0.00192	23.000	22.988	0.012
1	1	3	3.29013	3.29145	-0.00132	27.080	27.069	0.011
1	-3	-5	2.98009	2.98082	-0.00073	29.960	29.952	0.008
3	-2	-4	2.75110	2.75143	-0.00033	32.520	32.516	0.004
1	0	3	2.60053	2.60036	0.00017	34.460	34.462	-0.002
3	-2	-3	2.50485	2.50459	0.00026	35.820	35.824	-0.004
3	-1	-3	2.42384	2.42410	-0.00026	37.060	37.056	0.004
0	2	1	2.33760	2.33754	0.00006	38.480	38.481	-0.001
1	0	-4	2.24253	2.24253	0.00000	40.180	40.180	0.000
2	1	0	2.12152	2.12137	0.00015	42.580	42.583	-0.003
3	0	-1	2.01035	2.01038	-0.00003	45.060	45.059	0.001
0	4	8	1.87622	1.87598	0.00024	48.480	48.487	-0.007
6	-5	-9	1.35619	1.35616	0.00003	69.220	69.222	-0.002
5	-1	-4	1.34432	1.34440	-0.00009	69.920	69.915	0.005
5	-1	-2		1.34436	-0.00005		69.917	0.003
1	-1	5	1.25764	1.25758	0.00006	75.540	75.545	-0.005
3	3	6	1.20238	1.20265	-0.00027	79.680	79.659	0.021
6	-2	-4		1.20241	-0.00003		79.678	0.002
2	0	7	1.15119	1.15123	-0.00003	84.000	83.997	0.003

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 18

.- LINES INDEXED = 18

.- LINES CALCULATED = 834

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.3774E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.4476E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

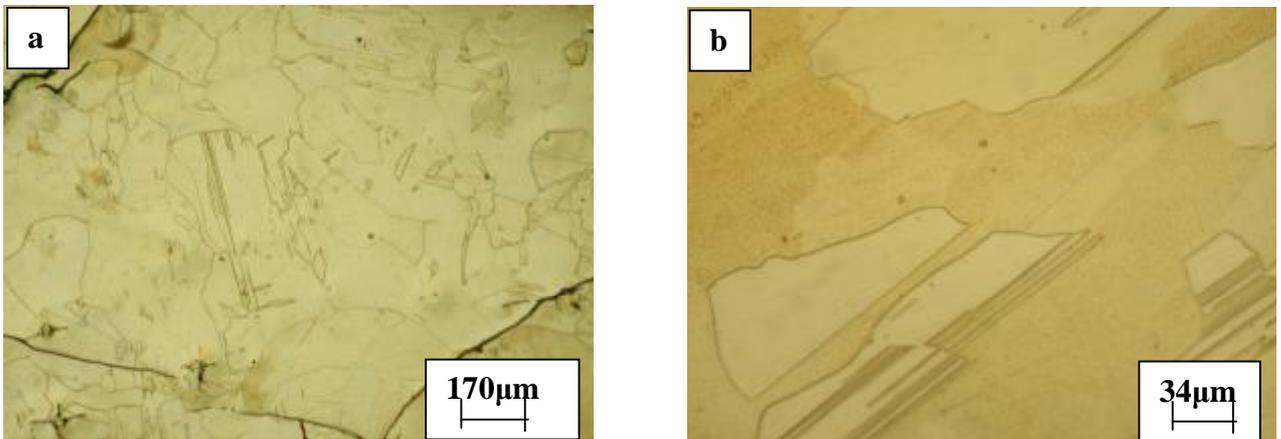
1.- M( 18) = 12.0

2.- F( 18) = 4.8(0.0045, 834)

**Etude microstructurale:**

La microstructure de la phase  $\delta$  dans l'alliage Cu-43,52 % mass. Cu homogénéisé 4 h à 400 °C, présente une solution solide monophasée, avec comme caractéristique particulière la présence des macles à l'intérieur des grains (Fig. 24).

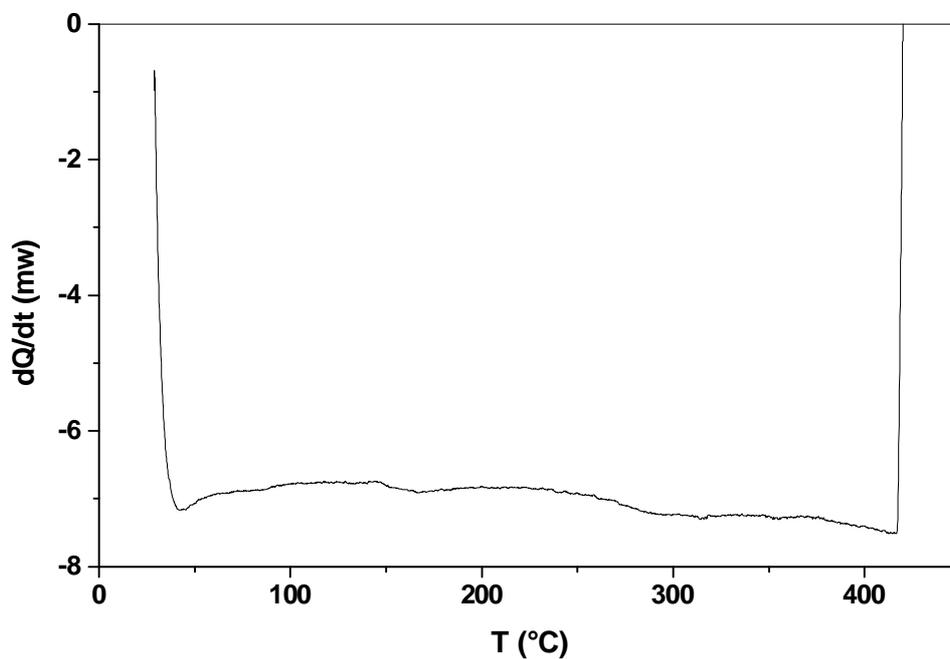
D'autre part des mesures de microdureté Vickers de la phase  $\delta$  donnent  $H_v = 623,52 \text{ N/mm}^2$  ce qui procure une certaine fragilité à l'échantillon; cette dureté diminue à  $H_v = 568,54 \text{ N/mm}^2$  pour l'échantillon Cu-43,52 % mass. Cu homogénéisé 6 h à 670 °C, la température d'apparition de la phase  $\gamma$ .



**Fig. 24.** Microstructures de la phase  $\delta$  dans l'alliage Cu-43,52 % mass. In homogénéisé 4 h à 400 °C, avec différents grossissements: X 100 (a) et X 500 (b).

**V.2. Cas de l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb: la phase - d -****Etude par DSC:**

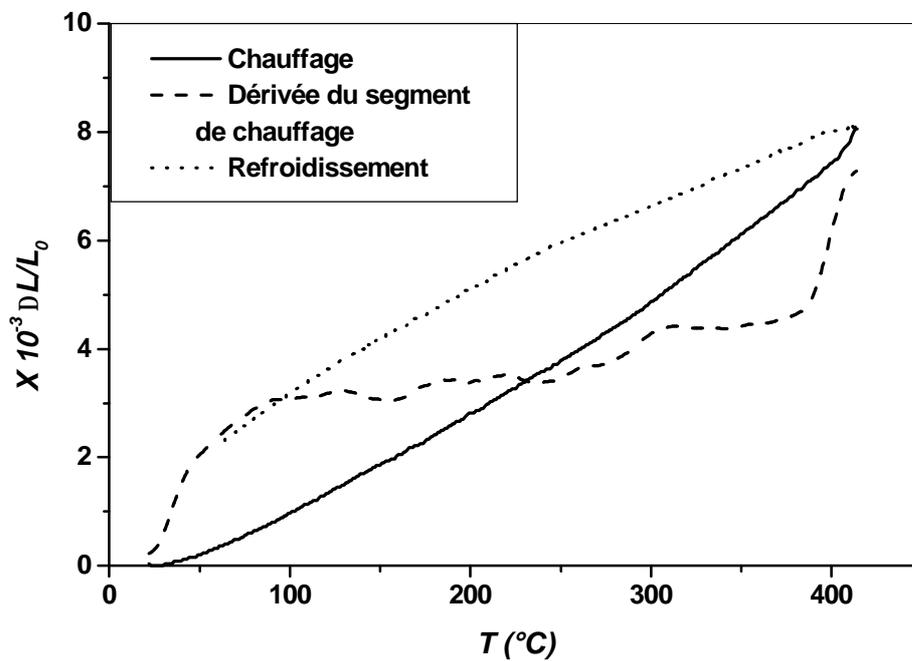
La courbe DSC obtenue au cours du chauffage à 4 °C/min de 30 à 420 °C d'un échantillon Cu-31,5 % mass. Sb, homogénéisé 98h à 400 °C, ne présente aucune anomalie, (Fig. 25).



*Fig.25. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage de l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb (phase -d-), homogénéisé à 400°C.*

**Etude par dilatométrie :**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé 98h à 400°C, ne présente pratiquement aucune anomalie notable (Fig. 26). Cela prouve qu'il n'existe aucune transformation dans cette phase.



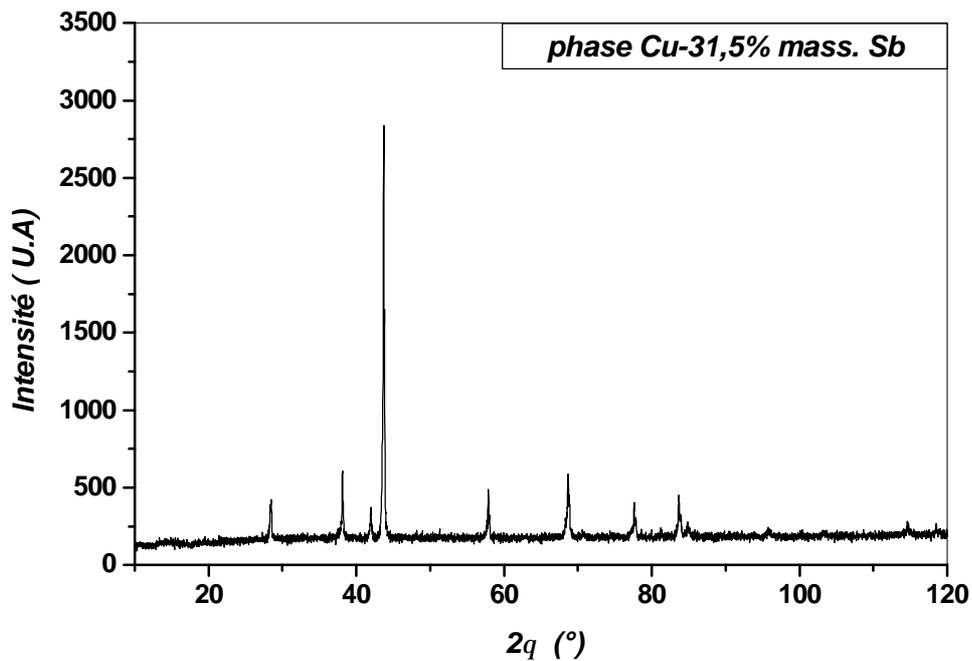
*Fig. 26. Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $v=4$   $^{\circ}C/min$ ) de l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb (phase -d-), homogénéisé à 400  $^{\circ}C$ .*

**Etude par diffraction des rayons X**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de la phase -  $\delta$  -, dans l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb, homogénéisé à 400°C, est présenté sur la figure 27.

Ø le spectre de poudre est indexé selon une maille **hexagonale**, les paramètres cristallographiques sont:  $a = b = 2,74236 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,32764 \text{ \AA}$ ,  $V = 28,19 \text{ \AA}^3$   
 $a = b = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$

Ø les extinctions systématiques observées: ( $hkl$ : aucune condition;  $hhl$ :  $l=2n$ ;  $00l$ :  $l=2n$ ) permettent de retenir le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ .



*Fig. 27. Spectre de diffraction des rayons X de la phase -d- ( $Cu_{0,8}Sb_{0,2}$ ) dans l'alliage Cu-31,5 %mass. Sb.*

Tableau 02: Résultat de l'indexation de la phase - d- ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) dans l'alliage

\*\*\*\*\* Cu-31,5 %mass. Sb

## SEARCH OF HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 400.00 A\*\*3

## HEXAGONAL SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A= 2.74236 C= 4.32764 VOLUME= 28.19  
 STANDARD DEVIATIONS : 0.00017 0.00038  
 REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0358 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	2.37335	2.37279	0.00057	37.878	37.887	-0.009
0	0	2	2.16190	2.16204	-0.00014	41.747	41.744	0.003
1	0	1	2.08030	2.08040	-0.00010	43.466	43.464	0.002
1	0	2	1.59859	1.59859	0.00001	57.614	57.614	0.000
1	1	0	1.37022	1.37055	-0.00032	68.412	68.394	0.018
1	0	3	1.23267	1.23245	0.00022	77.350	77.367	-0.017
2	0	0	1.18721	1.18704	0.00017	80.907	80.921	-0.014
1	1	2	1.15767	1.15781	-0.00014	83.424	83.412	0.012
2	0	1	1.14459	1.14475	-0.00017	84.597	84.582	0.015
0	0	4	1.08184	1.08158	0.00026	90.800	90.828	-0.028
2	0	2	1.04088	1.04072	0.00016	95.471	95.490	-0.019
1	0	4	0.98425	0.98432	-0.00007	103.003	102.993	0.010
2	0	3	0.91663	0.91662	0.00001	114.357	114.358	-0.001

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 13

.- LINES INDEXED = 13

.- LINES CALCULATED = 17

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.1597E-03

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.1145E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 13) = 219.2

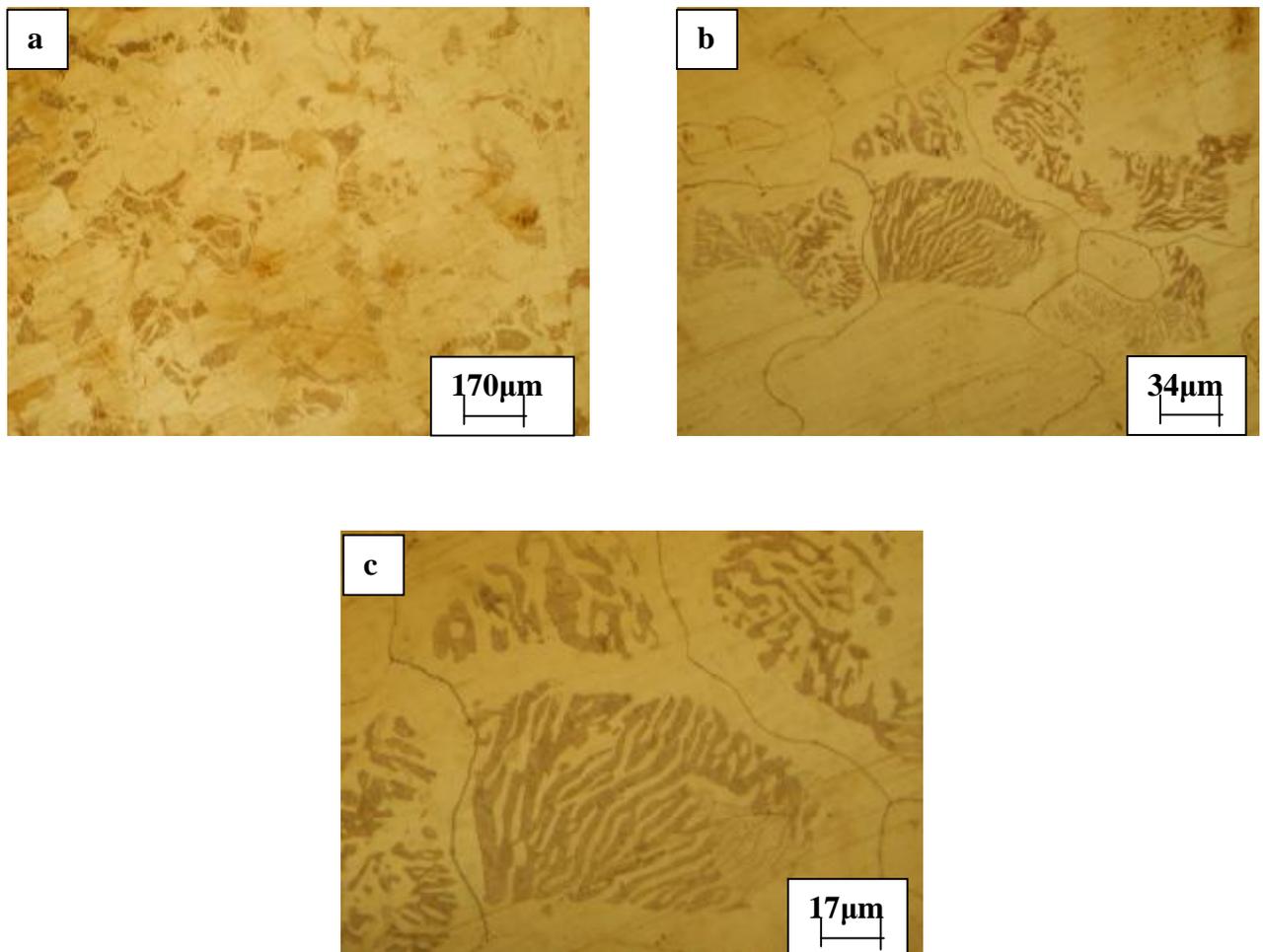
2.- F( 13) = 66.8(0.0115, 17)

-----

**Etude microstructurale:**

La microstructure de la phase -  $\delta$  - dans l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb homogénéisé à 400 °C, présente de gros grains contenant des lamelles (Fig.28).

D'autre part des mesures de microdureté Vickers de la phase -  $\delta$  - donnent  $Hv = 479,45 \text{ N/mm}^2$  ce qui procure une certaine fragilité à l'échantillon rendant son utilisation difficile.



*Fig. 28. Microstructure de la phase - $\delta$ - dans l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb, homogénéisé 7 h à 400 °C avec différents grossissements: X 100 (a), X 500 (b), X 1000 (c).*

**V.3. Cas de l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb : la phase -  $\eta$ -****Etude par DSC:**

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage à 4 °C/min de 30 à 450 °C d'un échantillon Cu-49,3 % mass. Sb, homogénéisé 98 h à 400 °C, présente deux pics dans l'intervalle de température [405-443 °C]: le premier apparaît durant le chauffage à 437 °C, le deuxième durant le refroidissement à 416 °C (Fig. 29). Ces deux pics représentent la même transformation avec une hystérésis.

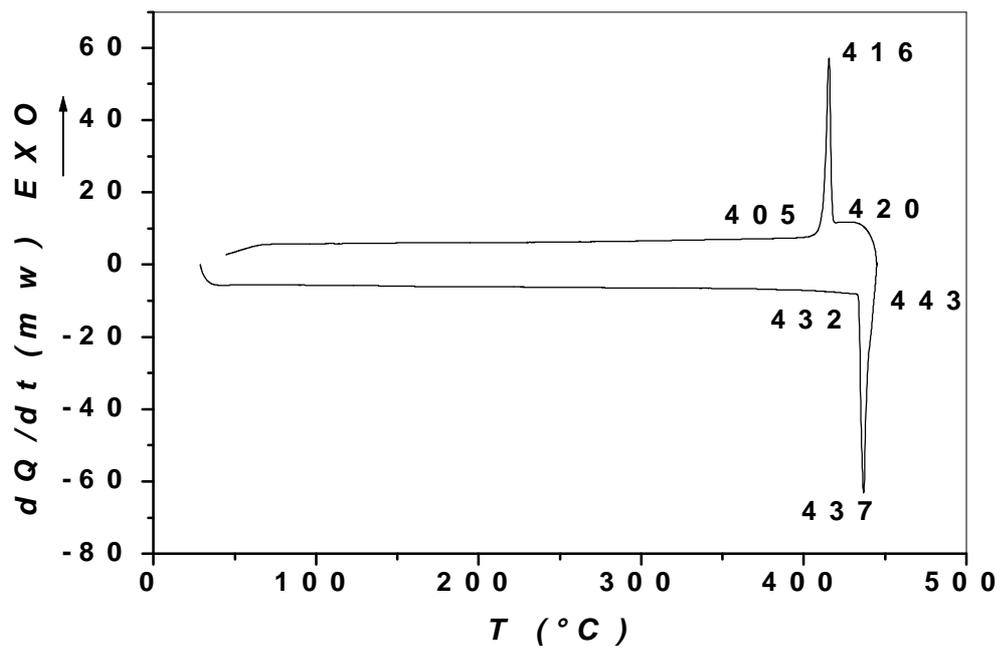
**Etude par dilatométrie:**

La courbe obtenue durant le chauffage de 30 à 450 °C avec une vitesse de 4 °C/min, d'un l'échantillon Cu-49,3 % mass. Sb homogénéisé 98 h à 400 °C, présente une importante anomalie (Fig. 30). Cette dernière est composée d'une expansion entre 432 et 443 °C avec un maximum de la courbe dérivée à 437 °C.

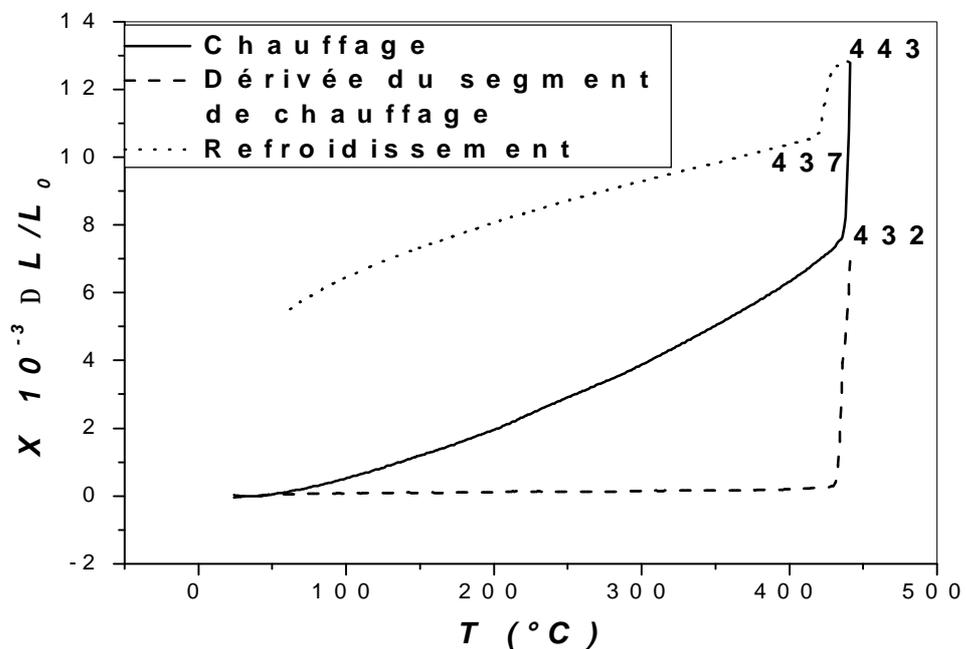
On voit bien un effet d'expansion important identique à celui observé sur les courbes de DSC.

**Discussion**

Un chauffage continu en DSC de la phase  $\eta$  jusqu'au 450, 550, et 565 °C confirme toujours la présence d'une transition maximale à 437 °C ; cette température est indiquée sur le diagramme d'équilibre de l'alliage Cu-Sb par une ligne discontinue qui nous laisse penser à une transformation  $\eta \longrightarrow \eta + \beta$  ou bien  $\eta \longrightarrow \eta + \varepsilon$ , qu'on ne peut confirmer que si on utilise d'autres méthodes expérimentales telles que le MET.



**Fig. 29.** Courbe DSC obtenue au cours du chauffage de l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb homogénéisé 98 h à 400 °C.



**Fig. 30.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb homogénéisé 98 h à 400 °C ( $V=4$  °C/min) et chauffé jusqu'à 450 °C.

**Etude par diffraction des rayons X**

Le spectre de diffraction des rayons X des échantillons de la phase  $\eta$  dans l'alliage Cu-49,3 % mass. In, homogénéisé à 400 °C, est présenté sur la figure 32.

Ø le spectre de poudre est indexé selon une maille tétragonale, les paramètres cristallographiques sont:  $a = b = 3,99870 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,09283 \text{ \AA}$ ,  $V = 97,42 \text{ \AA}^3$ ,  $a = b = \gamma = 90^\circ$ .

Ø les extinctions systématiques observées:  $hkl$ : aucune condition;  $hk0$ :  $h+k=2n$ ;  $h00$ :  $h = 2n$ ;  $0k0$ :  $k=2n$ .

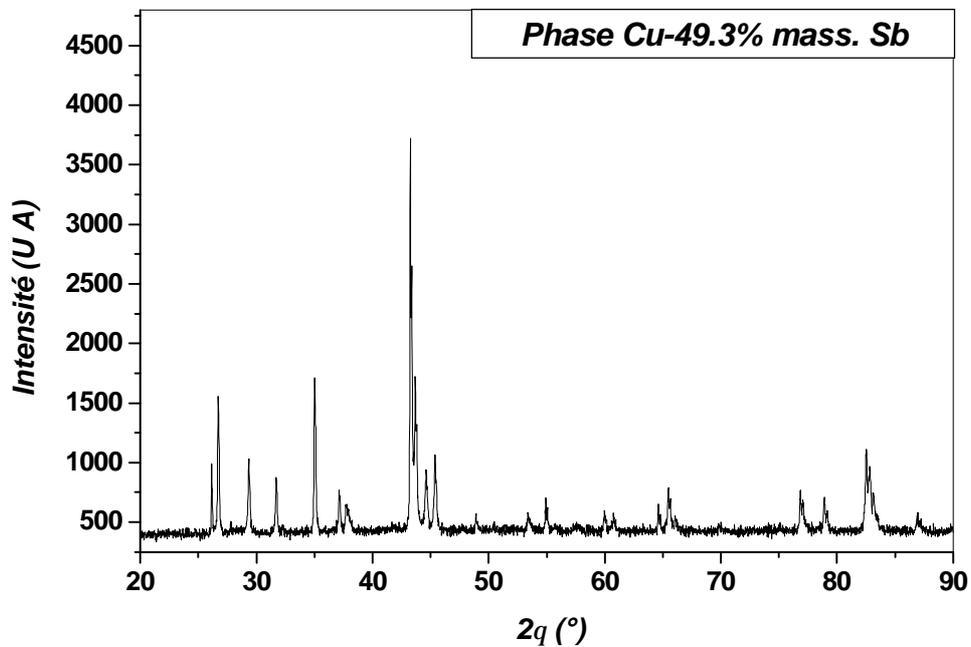


Fig.32. Spectre de diffraction des rayons X de la phase -  $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb.

**Tableau 03: Résultat de l'indexation de la phase -  $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) dans l'alliage  
 \*\*\*\*\*  
**Cu-49,3 %mass. Sb****

**SEARCH OF TETRAGONAL SOLUTION(S)**

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 400.00 A\*\*3

**TETRAGONAL SYSTEM**

DIRECT PARAMETERS : A= 3.99870 C= 6.09283 VOLUME= 97.42  
 STANDARD DEVIATIONS : 0.00048 0.00076  
 REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0225 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	1	3.33965	3.34026	-0.00061	26.671	26.666	0.005
0	0	2	3.04529	3.04413	0.00116	29.304	29.315	-0.011
1	1	0	2.82332	2.82555	-0.00223	31.666	31.640	0.026
1	1	1	2.56256	2.56319	-0.00063	34.987	34.978	0.009
1	0	2	2.42170	2.42186	-0.00016	37.094	37.091	0.003
1	1	2	2.07174	2.07141	0.00033	43.655	43.662	-0.007
0	0	3	2.03096	2.02997	0.00099	44.578	44.601	-0.023
2	0	0	1.99816	1.99841	-0.00025	45.350	45.344	0.006
2	1	1	1.71499	1.71522	-0.00023	53.379	53.371	0.008
2	0	2	1.67119	1.67089	0.00031	54.894	54.905	-0.011
1	1	3	1.64877	1.64891	-0.00014	55.705	55.700	0.005
2	0	3	1.42472	1.42436	0.00036	65.458	65.477	-0.019
2	2	0	1.41355	1.41333	0.00022	66.041	66.053	-0.012
1	0	5	1.16513	1.16538	-0.00026	82.772	82.750	0.022

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 14  
 .- LINES INDEXED = 14  
 .- LINES CALCULATED = 34

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.1287E-03

<DELTA(2-THETA)> =0.1187E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 14) = 84.2

2.- F( 14) = 34.7(0.0119, 34)

-----

**Etude microstructurale :**

La microstructure de la phase  $\eta$  dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb homogénéisé à 400°C, expose des cellules avec des tailles différentes qui répartie sur toute la surface d'une façon hétérogène (Fig. 32).

D'autre par des mesures de microdureté Vickers donnent une valeur  $H_v = 345,38 \text{ N/mm}^2$ , qui procure une grande fragilité à l'échantillon.

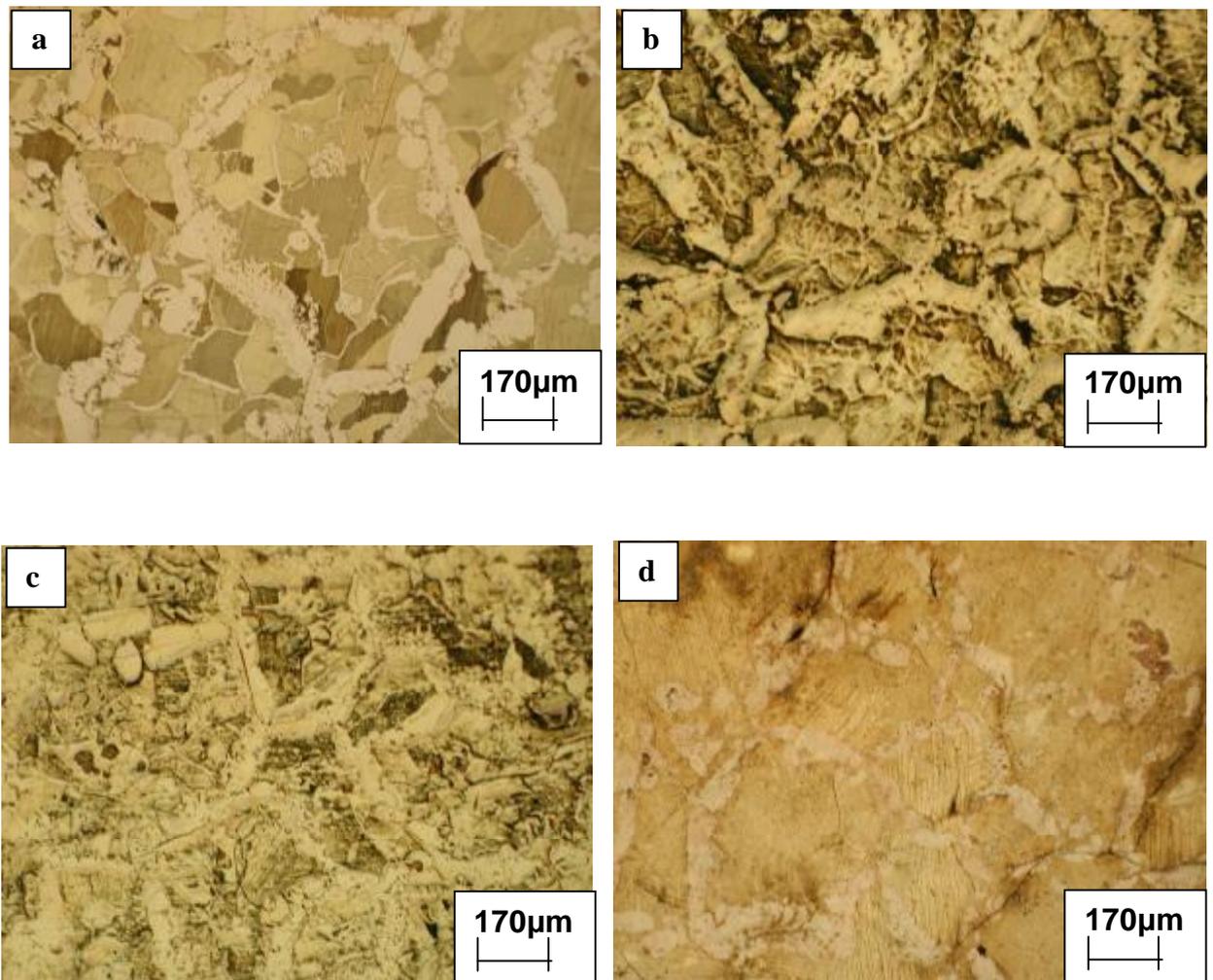
Afin d'essayer de confirmer l'origine et la nature des anomalies observées sur les courbes DSC lors du chauffage continue avec une vitesse de 4 °C/min, nous avons fait subir ce même traitement thermique (même vitesse de chauffage continue 4 °C/min) à un échantillon Cu-49,3 % mass. Sb, homogénéisé 98h à 400 °C et trempé, en le retirant rapidement du four et le trempant à l'eau (pour figer la structure) dès qu'il atteigne les températures correspondant aux pics des anomalies, c'est à dire : 432 °C, 437 °C, et 416 °C (Fig. 32).

Sur la figure 32b qui présente la micrographie de l'échantillon chauffé de 30 à 432 °C, on constate une structure un peu différente à celle de l'état précédent, une sous structure apparaît à l'intérieure des cellules.

La figure 32c qui présente la micrographie obtenue après un chauffage continue de 30 à 437 °C, révèle une structure un peu similaire à celle de l'état précédent.

La figure 32d qui présente la micrographie obtenue après un chauffage continue de 30 à 416 °C, montre une structure un peu analogue à cette de l'état homogénéisé à 400°C.

L'examen des micrographies de la phase (Cu<sub>2</sub>Sb) (l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb) de 400 °C jusqu'à 437 °C (les températures critiques obtenues durant le chauffage en DSC) ne nous renseigne pas sur le type de transition dans cette phase.



**Fig. 32.** Microstructure de la phase *-h-* dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb, homogénéisé 1 h à 400 °C , trempé à l'eau (a) et chauffé jusqu' à : 432 °C (b), 437 °C (c), et 416 °C (d).

*Fig. 23. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $\delta$ - ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) dans l'alliage Cu-43, 52 % mass. In.*

*Fig. 27. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $d$ - ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) dans l'alliage Cu-31,5 %mass. Sb.*

*Fig.32. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb.*

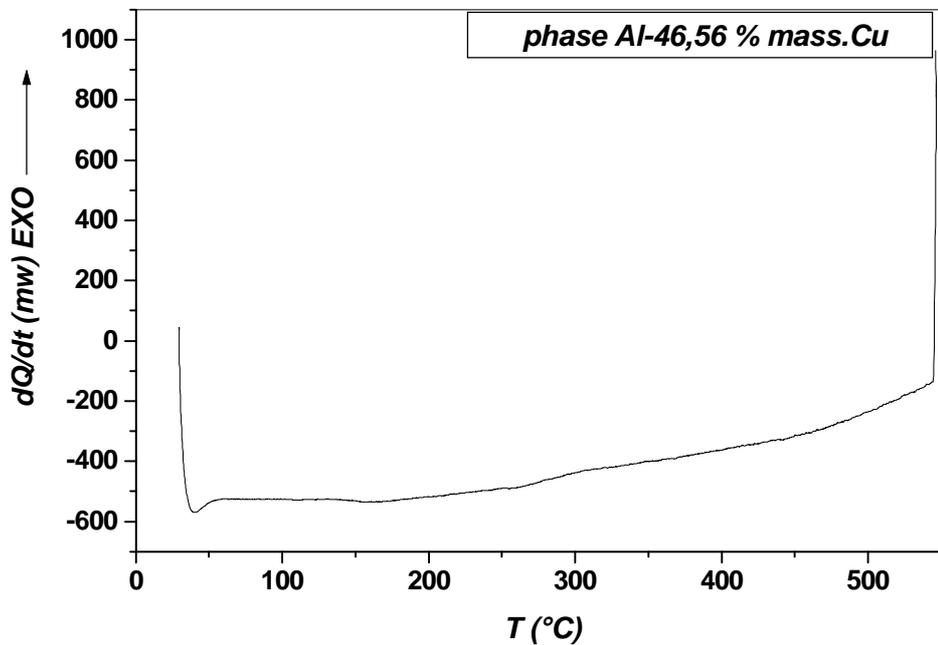
*Fig.32. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb.*

*Fig. 27. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $d$ - ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) dans l'alliage Cu-31,5 %mass. Sb.*

*Fig. 23. Spectre de diffraction des rayons X de la phase - $\delta$ - ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) dans l'alliage Cu-43, 52 % mass. In.*

**V.4. Cas de l'alliage Al-46,56 % mass. Cu: la phase -q-****Etude par DSC:**

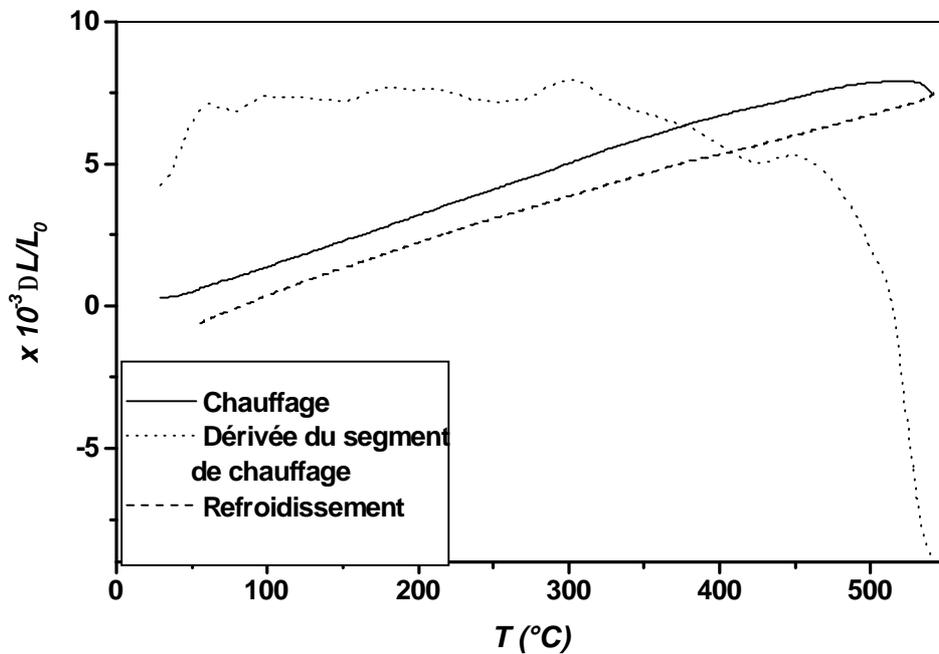
La courbe DSC obtenue au cours du chauffage à 4 °C/min de 30 à 550 °C d'un échantillon Al-46,56 % mass. Cu, homogénéisé 143 h à 400 °C, ne présente aucune anomalie (Fig. 33).



*Fig. 33 .Courbe DSC obtenue au cours du chauffage de l'alliage Al-46,56 % mass. Cu, homogénéisé 143 h à 400°C, ( $v=4$  °C/min).*

**Etude par dilatométrie :**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé 98 h à 400 °C, ne présente aucune anomalie (Fig. 34), ce qui prouve qu'il n'existe aucune transformation dans la phase  $\theta$ .



**Fig. 34.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'alliage Al-46,52 % mass. Cu homogénéisé 98 h à 400 °C, ( $V=4$  °C/min)

**Etude par diffraction des rayons X**

Le spectre de diffraction des rayons X des échantillons de la phase  $\theta$ , dans l'alliage Al-46.56 % mass. Cu, homogénéisé à 400 °C, est présenté sur la figure 35

Le spectre de poudre est indexé selon une maille **tétraгонаle**, les paramètres cristallographiques sont:  $a = b = 8,31832 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,68860 \text{ \AA}$ ,  $V = 1708.31 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

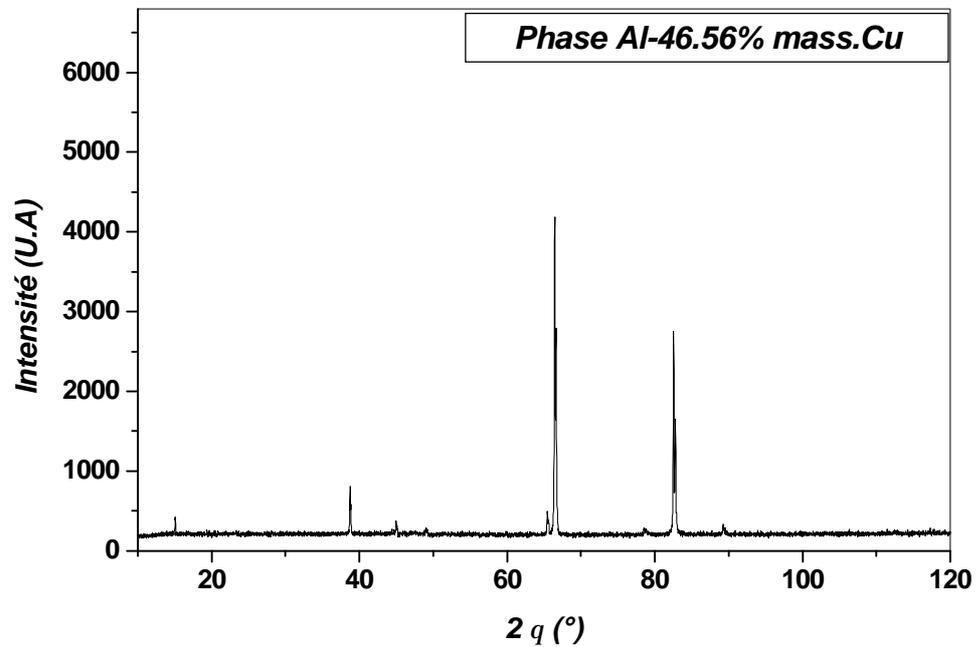


Fig. 35. Spectre de diffraction des rayons X de la phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) dans l'alliage Al-46,56 % mass. Cu.

**Tableau 04: Résultat de l'indexation de la phase -  $\theta$  - ( $Al_2Cu$ ) dans l'alliage  
\*\*\*\*\* Al-46,56 % mass. Cu**

**SEARCH OF TETRAGONAL SOLUTION(S)**

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1600.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =  
2000.00 A\*\*3

**TETRAGONAL SYSTEM**

DIRECT PARAMETERS : A= 8.31832 C= 24.68860 VOLUME=  
1708.31

STANDARD DEVIATIONS : 0.00080 0.00308

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	0	5.87230	5.88194	-0.00964	15.075	15.050	0.025
3	1	5	2.32066	2.32159	-0.00093	38.772	38.756	0.016
3	2	6	2.01217	2.01236	-0.00019	45.017	45.012	0.005
4	1	1		2.01079	0.00138		45.050	-0.033
4	2	1	1.85457	1.85478	-0.00021	49.083	49.077	0.006
5	3	1	1.42451	1.42420	0.00030	65.469	65.485	-0.016
5	3	3	1.40563	1.40562	0.00002	66.461	66.462	-0.001
3	1	18	1.21627	1.21619	0.00009	78.592	78.599	-0.007
6	1	11	1.16784	1.16782	0.00001	82.538	82.539	-0.001
3	1	19	1.16497	1.16501	-0.00005	82.786	82.782	0.004
4	4	15	1.09635	1.09658	-0.00023	89.272	89.248	0.024
6	4	7		1.09639	-0.00004		89.268	0.004

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 10  
.- LINES INDEXED = 10  
.- LINES CALCULATED = 477

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.8036E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.8353E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

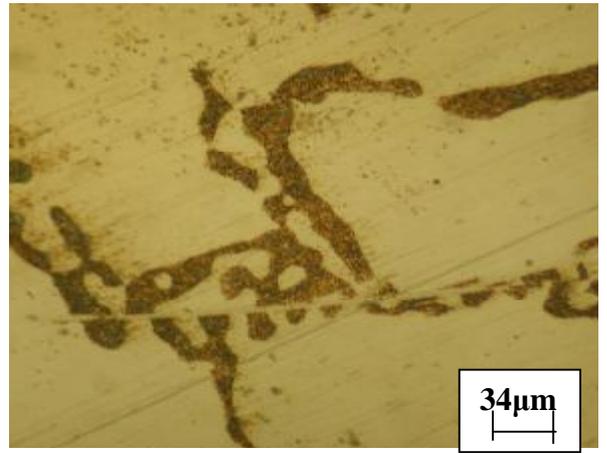
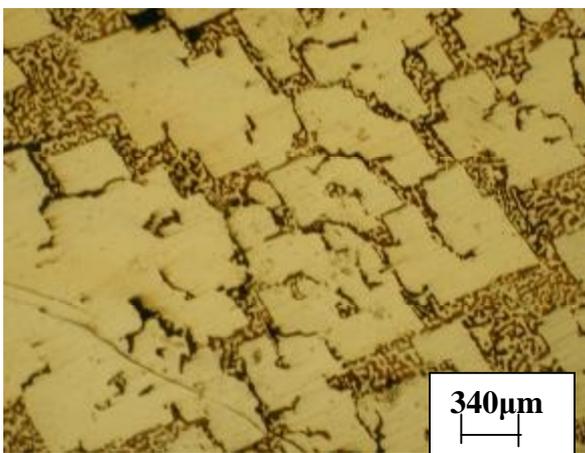
1.- M( 10) = 10.9

2.- F( 10) = 2.5(0.0084, 477)

-----

**Etude micro structurale:**

La microstructure de la phase  $\theta$  dans l'alliage Al-46.56 % mass. Cu homogénéisé 4 h à 400 °C, est présentée dans la figure 36; cette phase apparaît sous forme de plaques, avec une répartition hétérogène. D'autre part des mesures de microdureté Vickers de la phase  $-\theta-$  donnent  $Hv = 234,32 \text{ N/mm}^2$  dans les précipités,  $Hv = 475,38 \text{ N/mm}^2$  hors les précipités.



**Fig. 36.** Microstructures de la phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) dans l'alliage Al-46,56 % mass. Cu homogénéisé 4 h à 400 °C avec différents grossissements: X100(a), X500(b), X1000(c).

**V.5. Cas de l'alliage Al-5 % mass. Cu:****Etude par DSC:****Cas de l'échantillon trempé:**

La courbe obtenue durant le chauffage en DSC de 25 à 540 °C avec une vitesse de 4 °C/min pour l'échantillon Al-5 % mass. Cu homogénéisé 3 h à 540 °C et trempé présente quatre pics (Fig. 37 a):

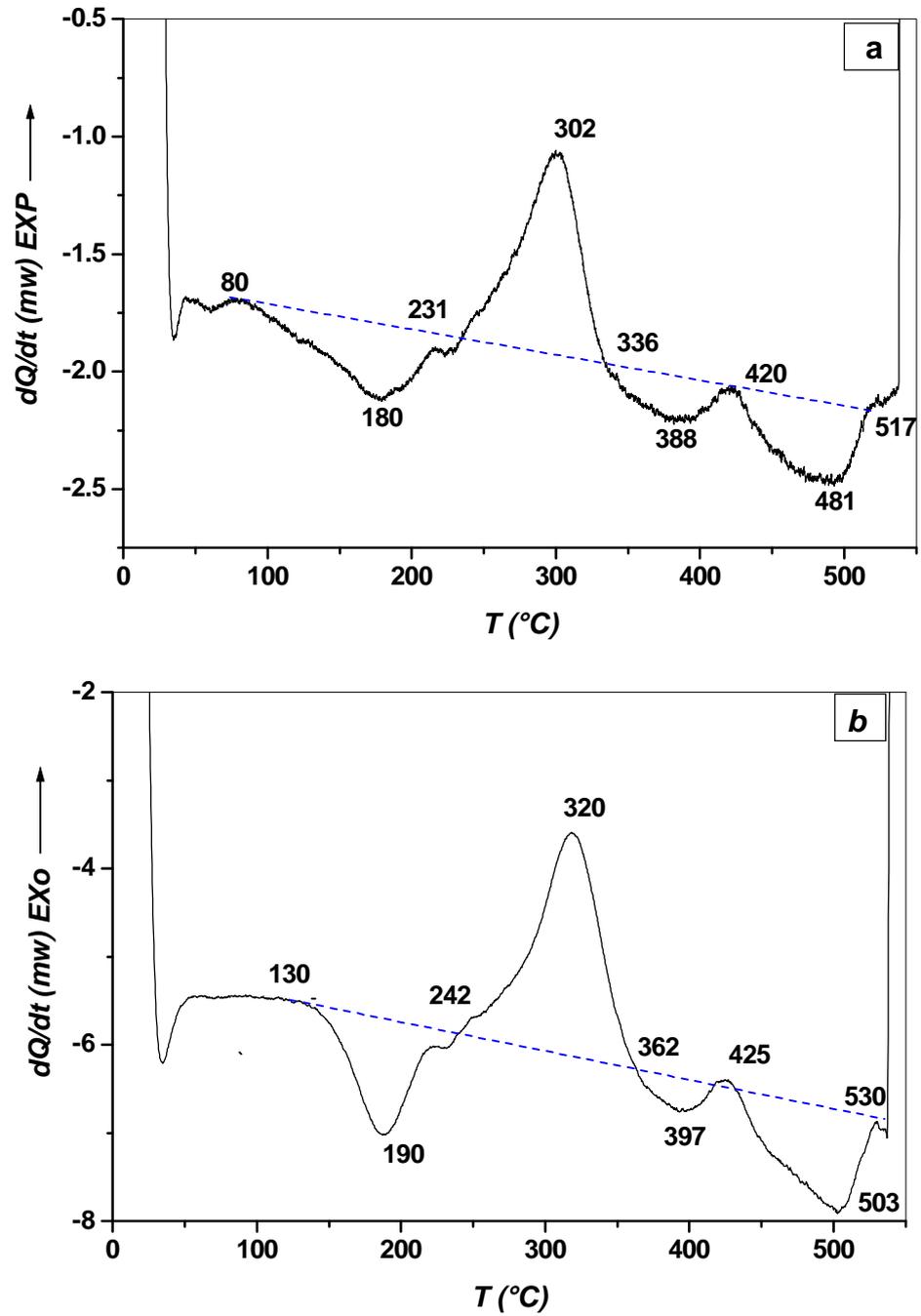
- un premier pic endothermique étalé et dissymétrique dans l'intervalle de température [80–231 °C] avec un minimum situé vers 180 °C probablement dû à la dissolution des zones de Guiner-Preston (G.P.1) et la phase  $\theta''$  (G.P.2) formées au cours et/ou après la trempe,
- un second pic exothermique dédoublé dans l'intervalle [231-336 °C] avec un maximum situé vers 302 °C, certainement lié à la précipitation de la phase  $\theta'$  et/ ou la phase  $\theta$ ,
- un troisième pic endothermique dans l'intervalle de température [336-420 °C] avec un minimum situé vers 388 °C représentant la dissolution de la phase  $\theta'$  et ou sa transformation en phase d'équilibre  $\theta$ ,
- un quatrième pic endothermique dans l'intervalle de température [420-517 °C] avec un minimum situé vers 481 °C, résultant de la dissolution de la phase d'équilibre  $\theta$ .

Le premier pic endothermique est suivi par le pic exothermique (de précipitation), ce qui veut dire que les zones G.P se dissolvent et contribuent directement à la formation des phases  $\theta'$  et  $\theta$ . On constate aussi que le second pic endothermique (de dissolution) vient juste après le pic exothermique, ce qui veut dire que la phase  $\theta'$  se dissout pour former la phase d'équilibre  $\theta$ , et à la fin on retourne vers l'état de trempé (homogène) à partir de 480 °C.

**Cas de l'échantillon vieilli 200 jours à 100 °C :**

La courbe de chauffage par DSC d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 200 jours à 100 °C présente quatre pics (Fig. 37 b) :

- un premier pic endothermique dans l'intervalle [130-242 °C] avec un minimum situé vers 190 °C, lié essentiellement à la dissolution des zones G.P.2 (phase  $\theta''$ ) formées durant le maintien à 100 °C,



**Fig. 37.** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Al-5 % mass. Cu homogénéisé 3 h à 540 °C et trempé (a); trempé et vieilli 200 jours à 100 °C (b) ( $V=4$  °C/min).

- un pic exothermique dédoublé dans l'intervalle [242-362 °C] avec un maximum situé vers 320 °C, correspondant à la précipitation de la phase  $\theta'$  et/ ou la phase  $\theta$ ,
- un second pic endothermique dans l'intervalle [362-425 °C] avec un minimum situé vers 397 °C, représentant la dissolution de la phase  $\theta'$  et/ou sa transformation en phase d'équilibre  $\theta$ ,
- un troisième pic endothermique dans l'intervalle [425-530 °C] avec un minimum situé vers 503 °C, dû à la dissolution de la phase d'équilibre  $\theta$ .

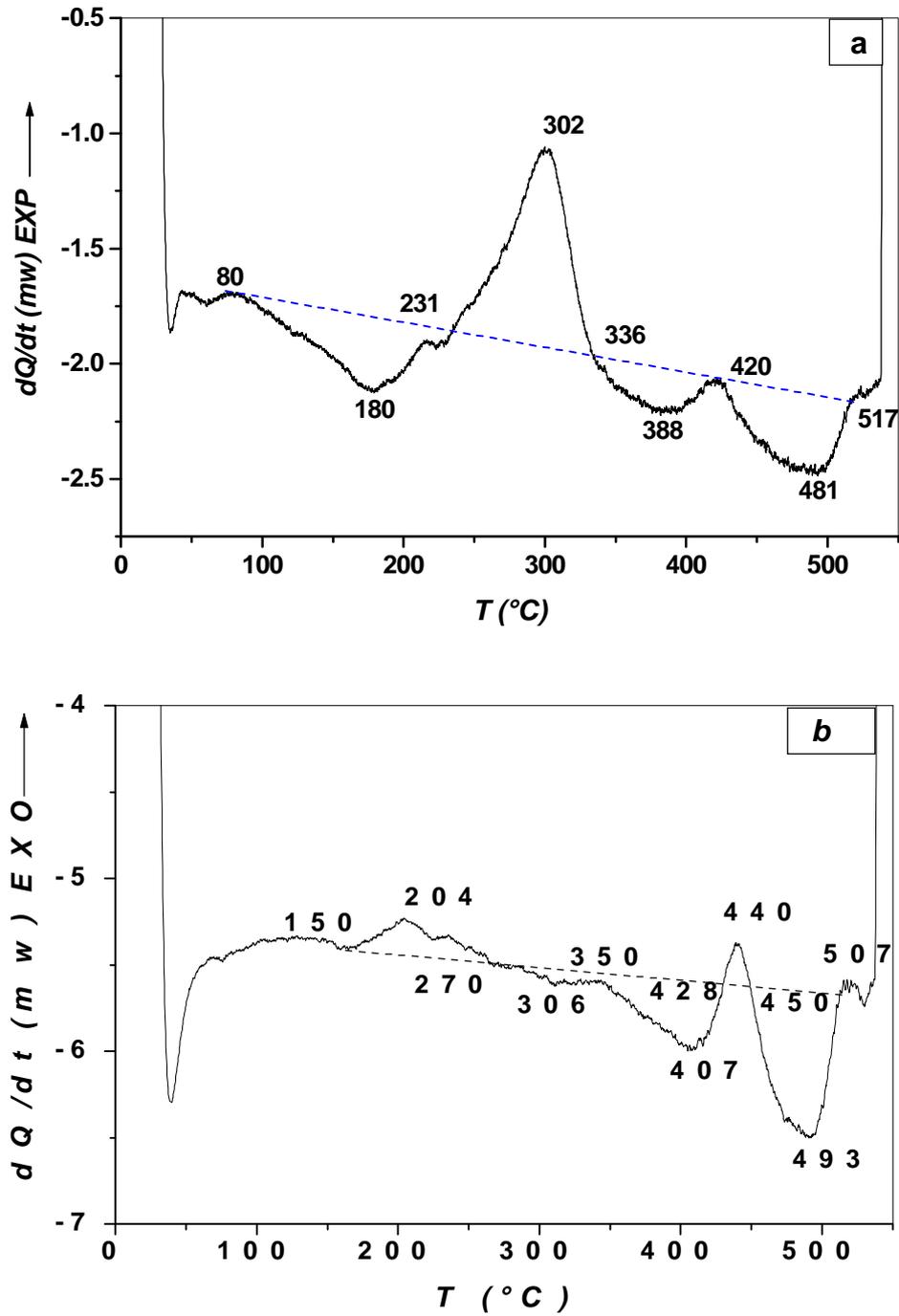
L'examen de la courbe DSC montre que l'allure générale est pratiquement la même que celle de l'échantillon trempé mais avec des pics d'amplitudes plus grandes, et que le pic de dissolution de la phase  $\theta''$  est suivi directement par le pic de formation des phases  $\theta'$  et  $\theta$ .

Cas de l'échantillon vieilli 202 jours à 150°C :

Pour l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 202 jours à 150 °C (Fig. 38b). La courbe présente deux pics exothermiques, et deux autres endothermiques dans l'intervalle de température [150–507 °C]:

- un premier petit pic exothermique étalé dans l'intervalle de température [150-270 °C] avec un maximum à 204 °C probablement dû à la présence d'une réaction de précipitation durant le maintien à 150 °C,
- un pic endothermique dans l'intervalle [270-426 °C] avec deux minimum à 306 °C et à 407 °C traduisant la dissolution des précipités formés précédemment,
- un second pic exothermique dans l'intervalle de température [426-454 °C] avec un maximum à 440 °C dû à la précipitation de la phase  $\theta$ ,
- un pic endothermique dans l'intervalle [454-507 °C] avec un minimum situé vers 493 °C traduit la dissolution de la phase  $\theta$ ,

Le premier pic exothermique représente la précipitation de la phase  $\theta''$  et /ou  $\theta'$  formée durant le maintien à 150 °C, l'effet endothermique dédoublé est lié à la dissolution de la phase  $\theta''$  (1<sup>er</sup> pic), et la dissolution de la phase  $\theta'$  et /ou sa transformation en phase  $\theta$  (2<sup>ème</sup> pic).



**Fig. 38.** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Al-5 % mass. Cu homogénéisé 3 h à  $540^\circ\text{C}$  et trempé (a), trempé et vieilli 202 jours à  $150^\circ\text{C}$  (b), ( $V=4^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

**Mécanisme de précipitation:**

Après homogénéisation de 3 h à 540 °C et trempe à l'eau des échantillons de l'alliage Al-5 % mass. Cu ont été vieillis à 100 et 150 °C.

Le choix de ces températures est basé sur la nature de la phase qui peut apparaître. En effet, pour l'alliage Al-5 % mass. Cu, les différentes phases apparaissant dans la séquence de précipitation sont:

$\theta''$  jusqu'à 200 °C.

$\theta'$  de 200 à 300 °C.

$\theta$  à partir de 300 °C.

Il est bien clair qu'un prolongement de vieillissement à n'importe quelle température située entre 150 et 450 °C doit mener à l'apparition de la phase d'équilibre  $\theta$  conformément au diagramme d'équilibre du système Al-Cu.

**Etude par dilatométrie****L'échantillon trempé :**

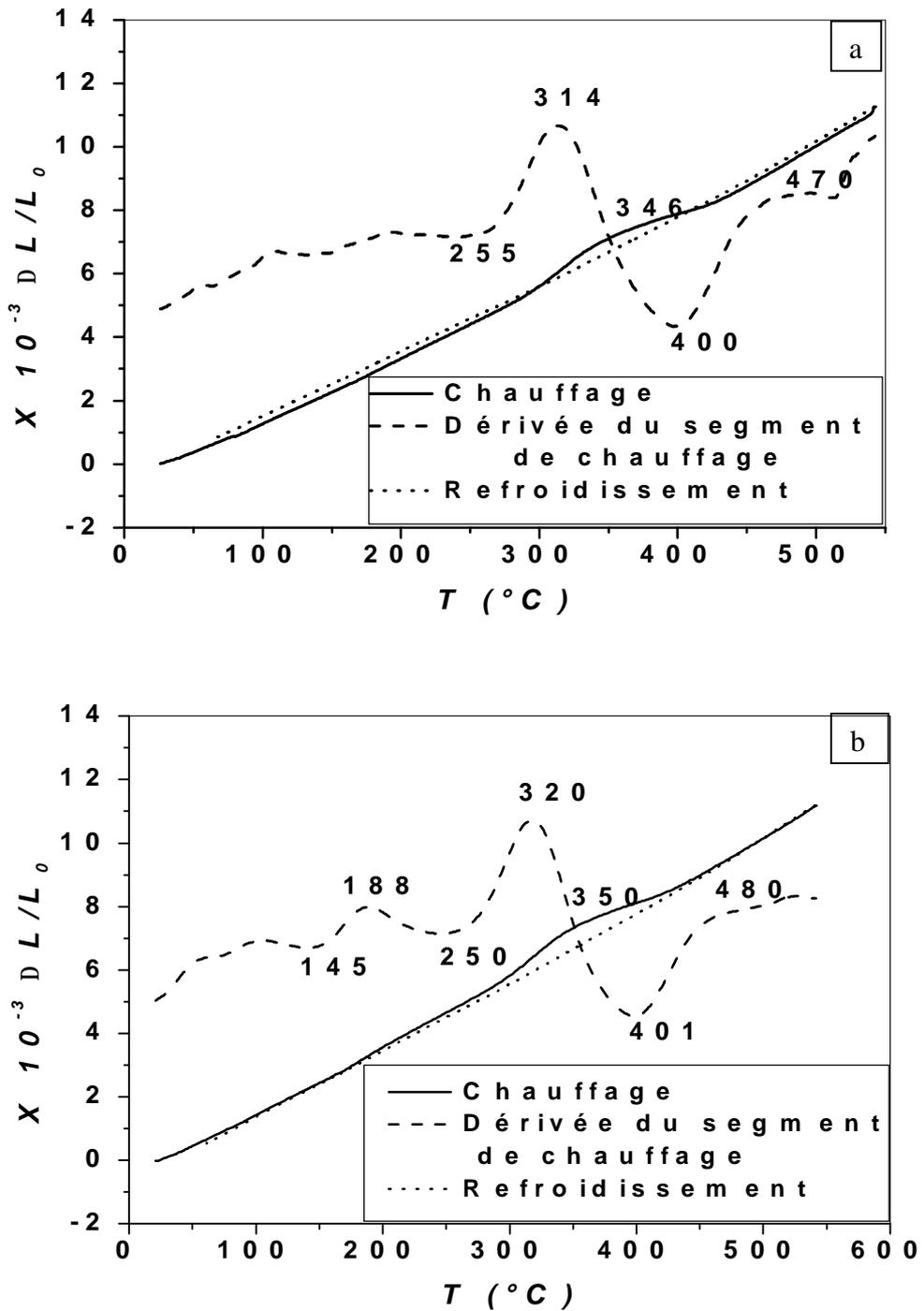
La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie située entre 255 et 470 °C (Fig. 39 a). Cette dernière est composée d'une expansion importante avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 314 °C, et une contraction comprise entre 346 et 470 °C avec un minimum situé vers 400 °C.

L'expansion est attribuée à la précipitation de la phase  $\theta'$  et/ou  $\theta$ . La contraction ne peut être due qu'à la transformation de la phase  $\theta'$  en phase  $\theta$  et/ou à la dissolution de cette dernière. On remarque l'absence de l'effet de dissolution des zones G.P. observé sur la courbe DSC (Fig. 37 a)

**L'échantillon vieilli à 100°C :**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 200 jours à 100 °C (Fig. 39b), présente une anomalie située entre 145 et 480 °C et composée de deux expansions suivies d'une contraction:

- une première expansion peu importante, dont le pic de la courbe dérivée est situé vers 188 °C, liée à la dissolution de la phase  $\theta''$ ,
- une seconde expansion plus importante avec un maximum de la courbe dérivée située vers 320 °C, liée à la précipitation de la phase  $\theta'$  et/ou  $\theta$ ,
- une contraction comprise entre 350 et 480 °C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 401 °C, qui ne peut être liée qu'à la dissolution de la phase  $\theta'$ , et/ou sa transformation en phase  $\theta$ .



**Fig. 39.** Courbes dilatométriques du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=4^{\circ}C/min$ ) de l'alliage Al-5 % mass. Cu homogénéisé 2 h à  $540^{\circ}C$ , trempé à l'eau (a), trempé et vieilli 200 jours à  $100^{\circ}C$  (b).

L'échantillon vieilli à 150 °C:

La courbe de dilatation de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 202 jours à 150 °C (Fig. 40 b), enregistrée au cours du chauffage, présente une anomalie dans l'intervalle de température [154-488 °C]. Cette anomalie se traduit sur la courbe dérivée du segment de chauffage par une légère petite expansion comprise entre 154 et 229 °C avec un maximum situé vers 195 °C, et deux contractions dont les minimums sont situés vers 278 et 413 °C. La première petite expansion est probablement due à la formation de la phase  $\theta''$  et /ou  $\theta'$  pendant le maintien à 150 °C, la première contraction qui la suit indique la dissolution de la phase  $\theta''$  et/ou sa transformation en phase  $\theta'$  ; la deuxième contraction correspond à la dissolution de la phase  $\theta'$  et/ou sa transformation en phase  $\theta$ , la dernière expansion située vers 452 °C est liée à la formation de la phase d'équilibre  $\theta$ .

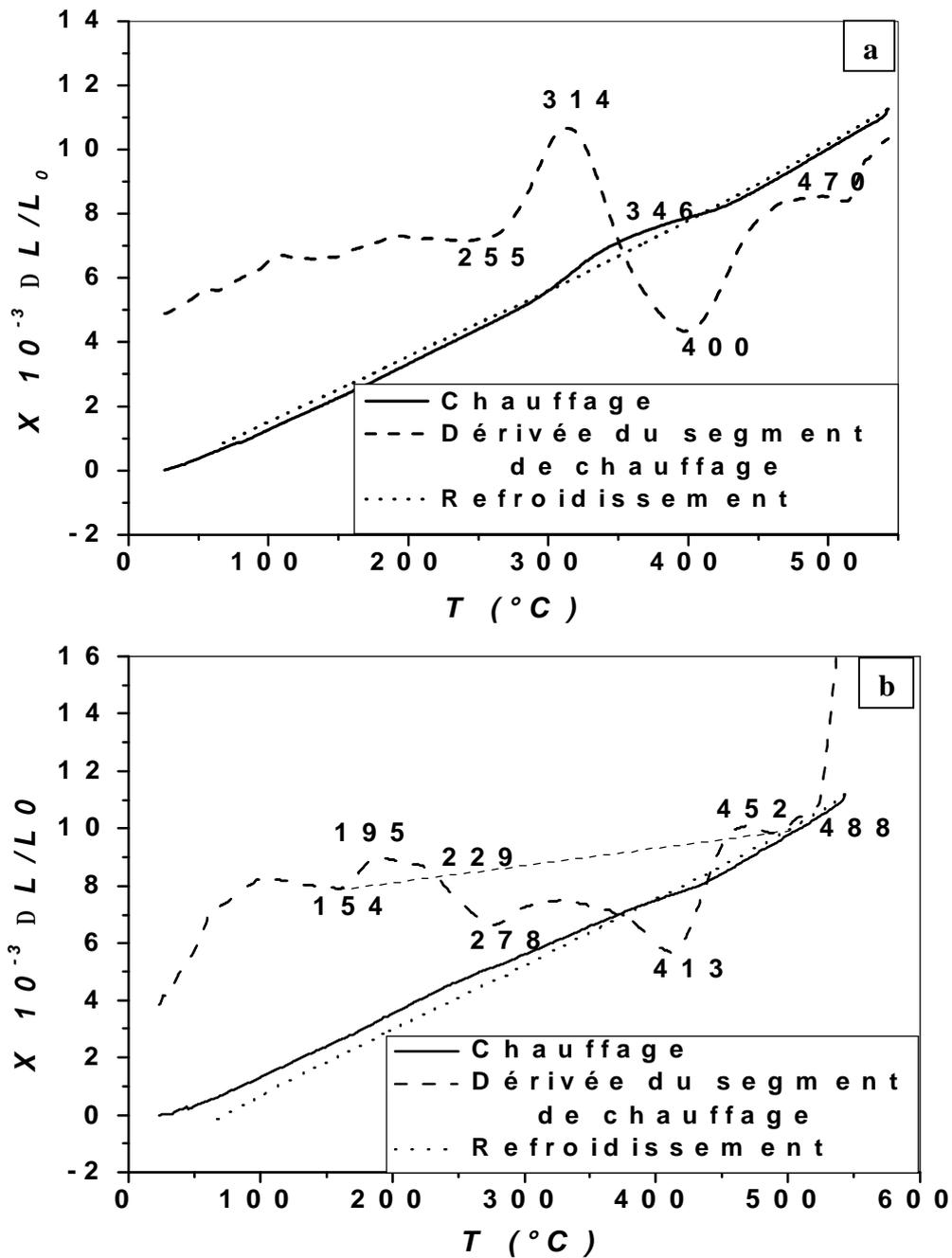


Fig. 40 .Courbes dilatométriques du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=4^{\circ}C/min$ ) de l'alliage Al-5 % mass. Cu homogénéisé 3 h à  $540^{\circ}C$ , trempé à l'eau (a), trempé et vieilli 202 jours à  $150^{\circ}C$  (b).

**Etude par diffraction des rayons X :****a- Cas de l'alliage Al-5 % mass. Cu trempé**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Al-5 % mass. Cu, homogénéisé à 540 °C, trempé ensuite mûri 110 jours à température ambiante est présenté sur la figure 41 a. On constate un décalage des pics vers les plus grands angles par rapport à celui de la matrice. Calculons le paramètre de réseau dans ce cas :  $a = 4,049 \text{ \AA}$  pour l'aluminium pur,  $a = 4,038 \text{ \AA}$  pour la matrice de la solution solide sursaturée à l'état de trempe, on constate une diminution qui donne une certaine contraction à l'échantillon. Comparons ensuite le volume spécifique dans le cas de l'aluminium pur avec celui de l'alliage Al-5 % mass. Cu à l'état de trempe, on trouve que :

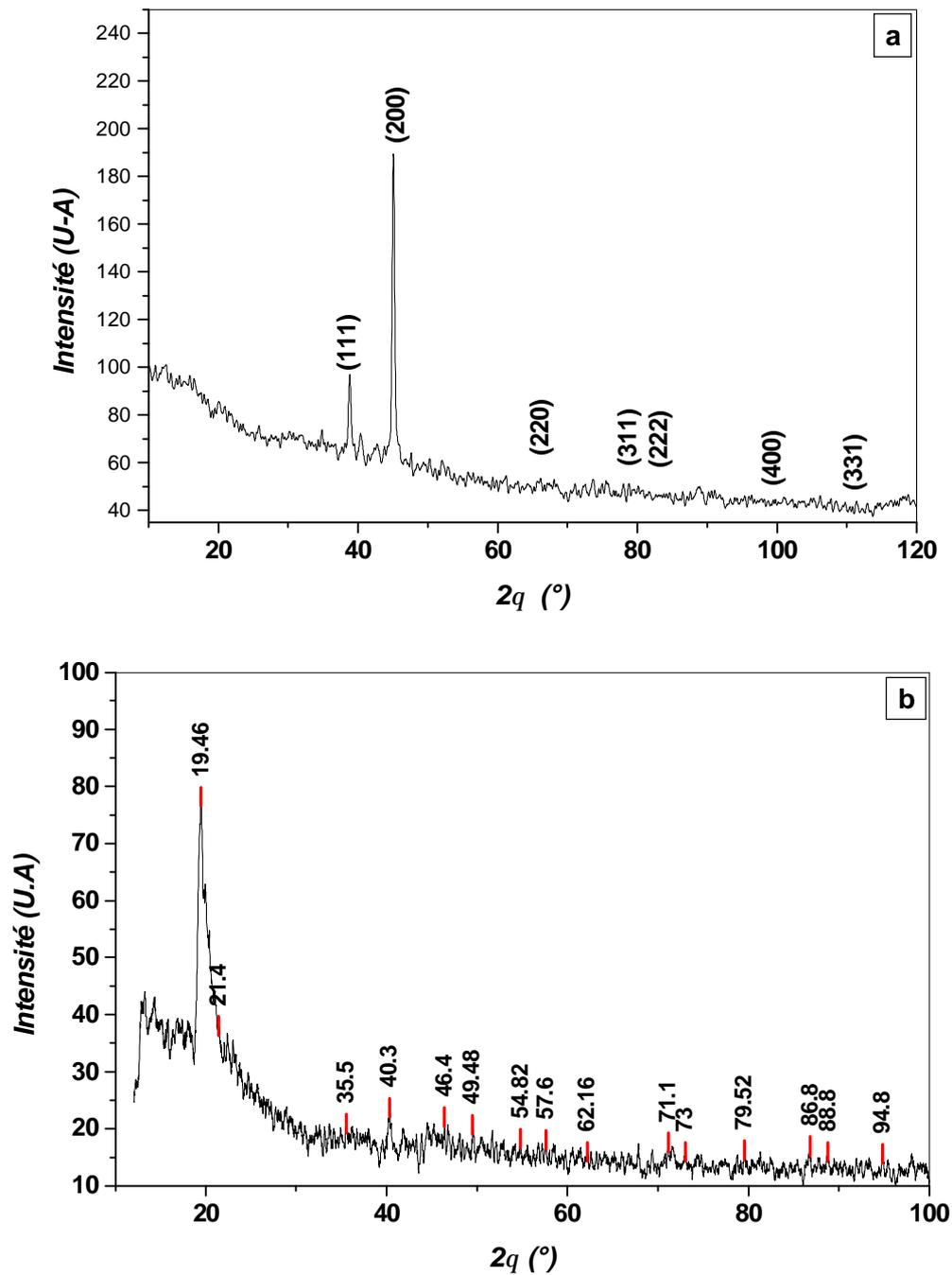
$$V_{Al} = 16,60 \text{ \AA}^3 \quad V_m = 16,46 \text{ \AA}^3$$

On peut expliquer cette variation par le rayon atomique : le rayon atomique du soluté ( $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ ) est inférieur à celui du solvant ( $r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$ ), ce qui mène à une contraction de la maille de la solution solide, c'est-à-dire à une diminution du paramètre de la maille. D'après la loi de Bragg  $2 d \sin\theta = n\lambda$ ,  $\theta$  augmente, ce qui explique le décalage des pics vers les plus grands angles.

**b- Cas de l'alliage Al-5 % mass. Cu chauffé jusqu'à 296 °C**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Al-5 % mass. Cu, homogénéisé à 540 °C, trempé et chauffé jusqu'à 296 °C (Fig. 41b), présente un spectre différent de celui de l'état de trempe, et on n'est pas arrivé à l'expliquer (car il ne donne pas de solutions dans la structure tétragonale) ; le traitement que nous avons appliqué (chauffage jusqu'à 296 °C suivi par une trempe rapide, 296 °C étant la température de formation de la phase  $\theta'$ ) ne mène pas à la précipitation de la phase  $\theta'$  en grande quantité, et par conséquent le spectre de diffraction correspondant ne comprend pas les pics de cette phase.

Comme on n'a pas pu réussir à déterminer les structures des phases précipitées et calculer leur volume spécifique expérimentalement, on a essayé de calculer le volume spécifique des phases précipitées à partir des résultats théoriques qui indiquent la structure de chaque phase ; on a trouvé que la variation du volume spécifique des phases qui apparaissent voir (chapitre III), peut être supérieur ou inférieur au volume correspondant de la solution solide.



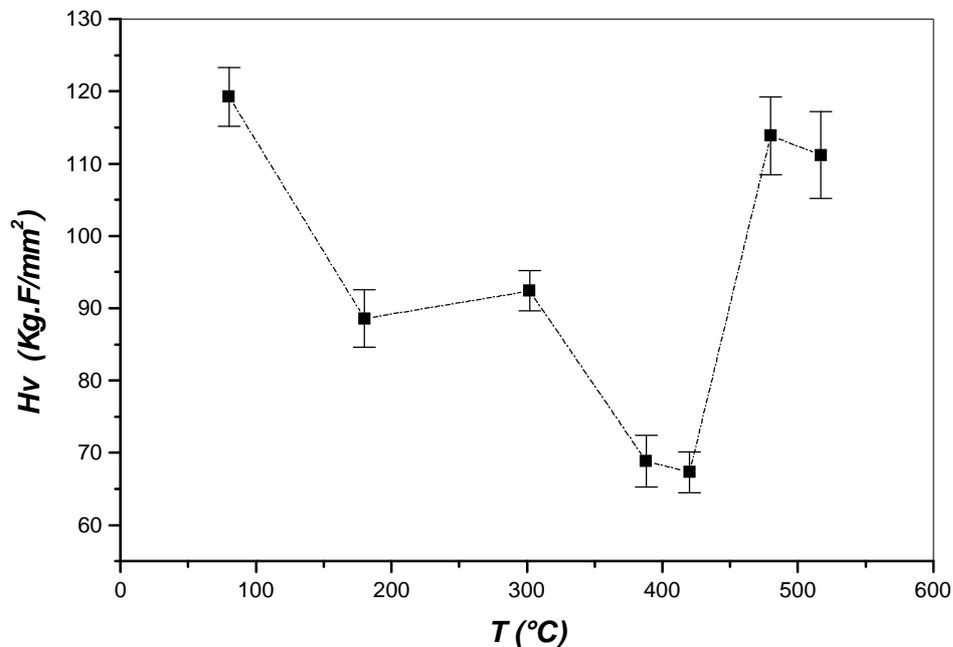
**Fig. 41 :** Spectres de diffractions des rayons X des échantillons de l'alliage Al-5 % mass. Cu homogénéisé, trempé à l'eau (a), et vieilli 10 min à  $296^{\circ}\text{C}$  (b).

**Mesure de la microdureté :**

L'évolution de la microdureté en fonction de la température de formation des différentes phases précipitées dans l'alliage Al-5 % mass. Cu, est présentée sur la figure 42. Les différentes températures étaient prises de la courbe DSC d'un échantillon Al-5 % mass. Cu, homogénéisé à 540 °C et trempé pour confirmer les explications dues aux différentes méthodes étudiées.

On remarque une diminution de la microdureté entre 80 et 180°C suivie d'une légère augmentation jusqu'à 302 °C, une nouvelle diminution de 388°C à 420 °C, puis une dernière augmentation entre 480 °C et 517 °C.

La diminution de la valeur de la microdureté entre 80 et 180 °C, présente le passage de l'état de trempé à la température de dissolution des zones de Guiner-Preston (G.P.1) et la phase  $\theta''$  (G.P.2) formées au cours et/ou après la trempe. Par la suite on remarque une élévation dans la valeur de la micro dureté à 302 °C, lors de la formation de la phase  $\theta'$ . A 388 °C la microdureté diminue à cause de la dissolution de la phase  $\theta'$  et/ou sa transformation en phase  $\theta$ . A 420 °C c'est la formation de la phase d'équilibre dont la dureté est minimale (phase totalement incohérente). A la fin on constate que la dureté augmente à 480 et 517 °C suite à une remise en solution des précipités.



*Fig. 42. Evolution de la microdureté de l'alliage Al-5 % mass. Cu en fonction de la température de formation des phases.*

**Etude microscopique :**

Afin d'essayer de confirmer l'origine et la nature des anomalies observées sur les courbes DSC lors du chauffage continu avec une vitesse de 4 °C/min, nous avons fait subir ce même traitement thermique (même vitesse de chauffage continue 4 °C/min) à un échantillon homogénéisé 3 h à 540 °C et trempé, en le retirant rapidement du four et le trempant à l'eau (pour figer la structure), dès qu'il atteint les températures correspondant aux pics des anomalies, c'est à dire 180 °C, 302 °C, 388 °C, 420 °C, 480 °C, 517 °C (Fig. 43).

Sur la figure 43a représentant la micrographie obtenue après un chauffage continue de 25 à 180 °C, on n'observe ni les particules de la phase  $\theta'$ , ni ceux de la phase  $\theta$  ; cela laisse penser que le pic correspondant à cette température est du à la précipitation de la phase cohérente  $\theta''$  qui est invisible au microscope optique.

Sur la figure 43b qui présente la micrographie de l'échantillon chauffé de 25 à 302 °C, on remarque la présence de particules de la phase  $\theta'$  qui ne sont pas bien développées, ce qui permet d'affirmer que le pic correspondant à cette température est du à la précipitation de la phase  $\theta'$ .

La figure 43c qui présente la micrographie obtenue après un chauffage continue de 25 à 388 °C, révèle une structure bien développée de la phase  $\theta'$  avec la présence des petites particules globulaires de la phase  $\theta$ , ce qui nous laisse déduire que cette température est le début de la formation de la phase  $\theta$ .

La figure 43d présente la micrographie obtenue après un chauffage continue de 25 à 420 °C, permet d'observer des petits précipités de forme sphérique ou allongés répartis aléatoirement dans les grains et même sur les joints, nous remarquons que les particules précipitées à 388 °C, sont identiques à celles de la phase d'équilibre  $\theta$ ; elles sont fines et denses à 388 °C, grosses et dispersées à 420 °C.

La figure 43e obtenue après un chauffage continue de 25 à 480 °C, est similaire à celle de la figure 43a et présente le retour vers l'état de trempé (homogénéisé).

La figure 43f, obtenue après un chauffage continue de 25 à 517 °C, présente une structure différente de celle observée à 480 °C.

Un vieillissement de grande durée (202 jours) à 150 °C (Fig. 44) permet de distinguer des petits précipités répartie aléatoirement dans les grains et même sur les joints.

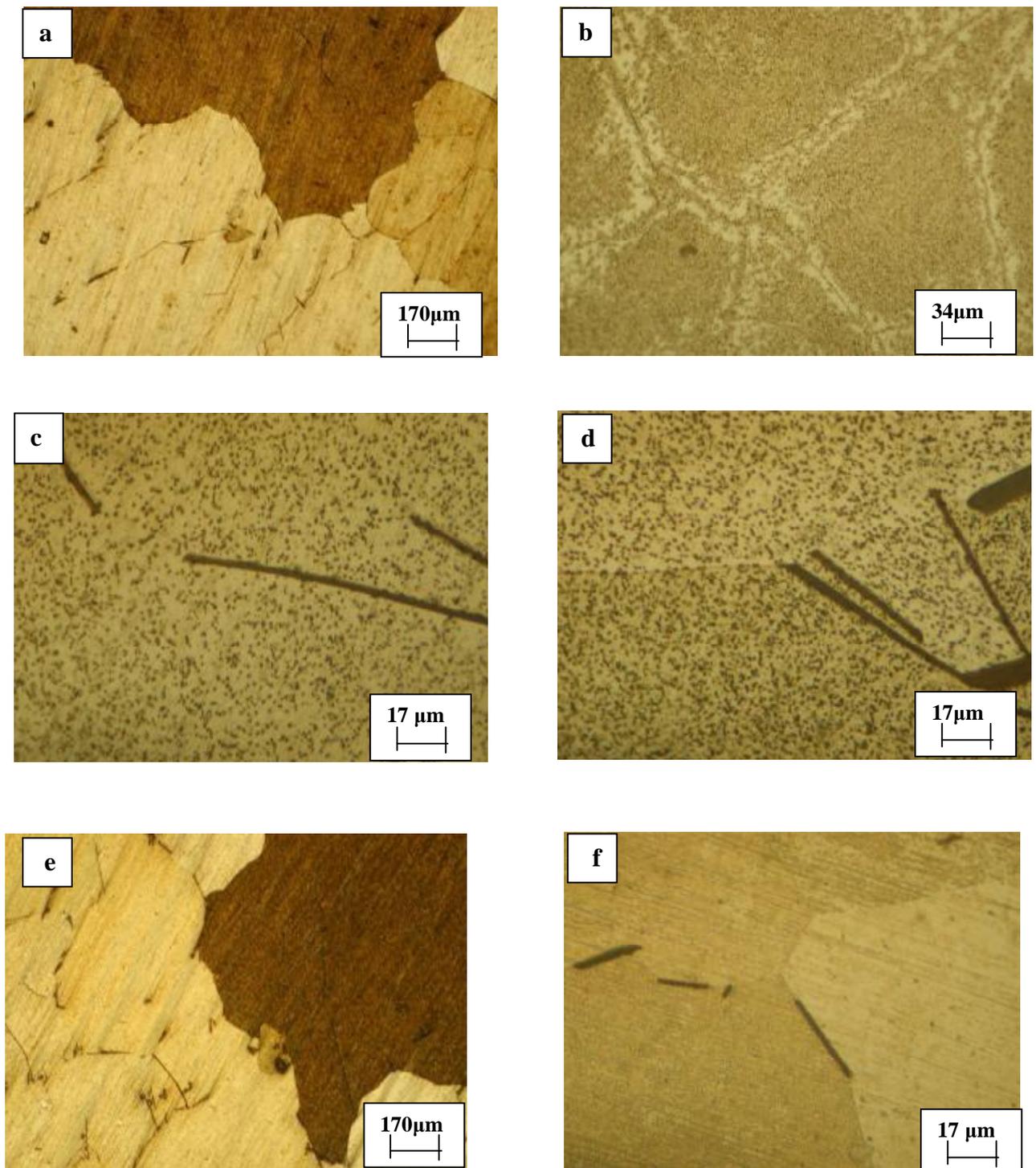


Fig. 43. Microstructure de l'alliage Al- 5 % mass. Cu, homogénéisé 2 h à 540 °C, trempé à l'eau et chauffé jusqu'à 180 °C (a), 320 °C (b), 388 °C (c), 420 °C (d), 480 °C (e) et 517 °C (f).

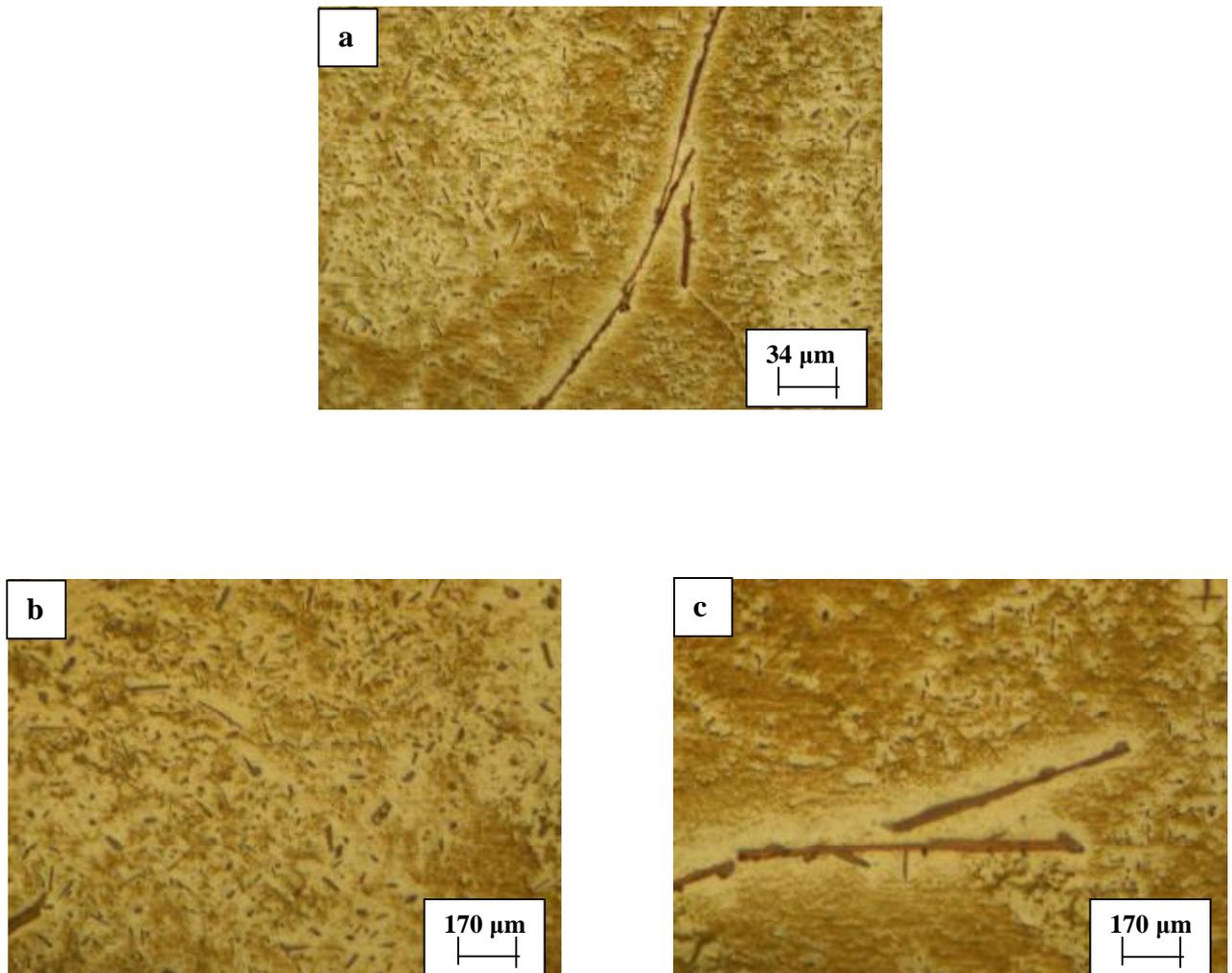


Fig. 44. Microstructure de l'alliage Al- 5%mass. Cu, homogénéisé 2 h à 540 °C, trempé à l'eau et vieilli 202 jours à 150 °C, ayant subi deux essais dilatométriques consécutives.

### **V. 7. Cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu**

#### **Etude par DSC:**

##### **Cas de l'échantillon trempé:**

La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 650 °C avec une vitesse de 5 °C/min pour l'échantillon, Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 770 °C et trempé présente trois pics (Fig. 45a):

- un premier pic exothermique dans l'intervalle [160-229 °C] avec un maximum situé vers 196 °C,
- un deuxième pic exothermique plus important que le premier dans l'intervalle [229-426 °C] avec un maximum situé vers 300 °C,
- un pic endothermique dans l'intervalle de température [426-640 °C]

Les deux pics exothermiques précédents ne peuvent correspondre qu'à la formation de deux phases dont  $\beta$ , comme l'ont déjà noté plusieurs auteurs [89]. 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 à un état intermédiaire avant l'apparition de la phase d'équilibre  $\beta$ . La contraction observée ne peut être liée qu'à la dissolution des précipités formés précédemment. Ce résultat inattendu et non mentionné auparavant dans la littérature nécessite une étude plus détaillée.

##### **Cas de l'échantillon vieilli 45 min à 400°C :**

Pour l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 45 min à 400 °C (Fig. 45b), aucune anomalie n'a été observée. Apparemment tous les précipités ont été formés durant le maintien.

#### **Etude par dilatométrie:**

##### **L'échantillon trempé:**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie située entre 241 et 344 °C (Fig. 46a). Cette dernière est composée d'une contraction, avec un minimum situé vers 296 °C, attribué à la précipitation discontinue de la phase  $\beta$ . Apparemment aucun effet n'est observable avant cette anomalie.

##### **L'échantillon vieilli 45 min à 400°C :**

La courbe de dilatation de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 45 min à 400 °C (Fig. 46b), ne présente aucune anomalie.

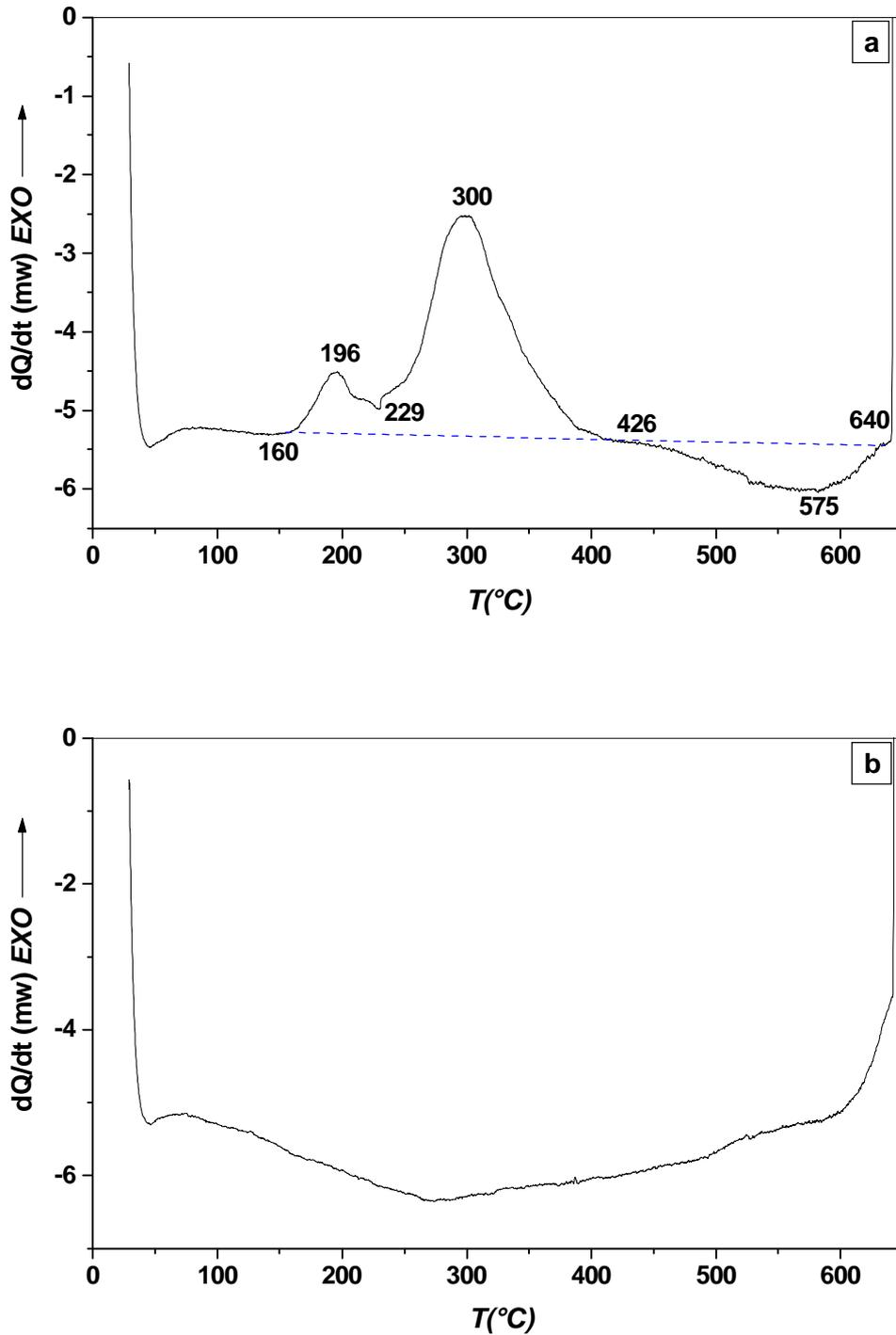


Fig. 45. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 770 °C et trempé (a) ; trempé et vieilli 45 min à 400 °C (b) ( $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

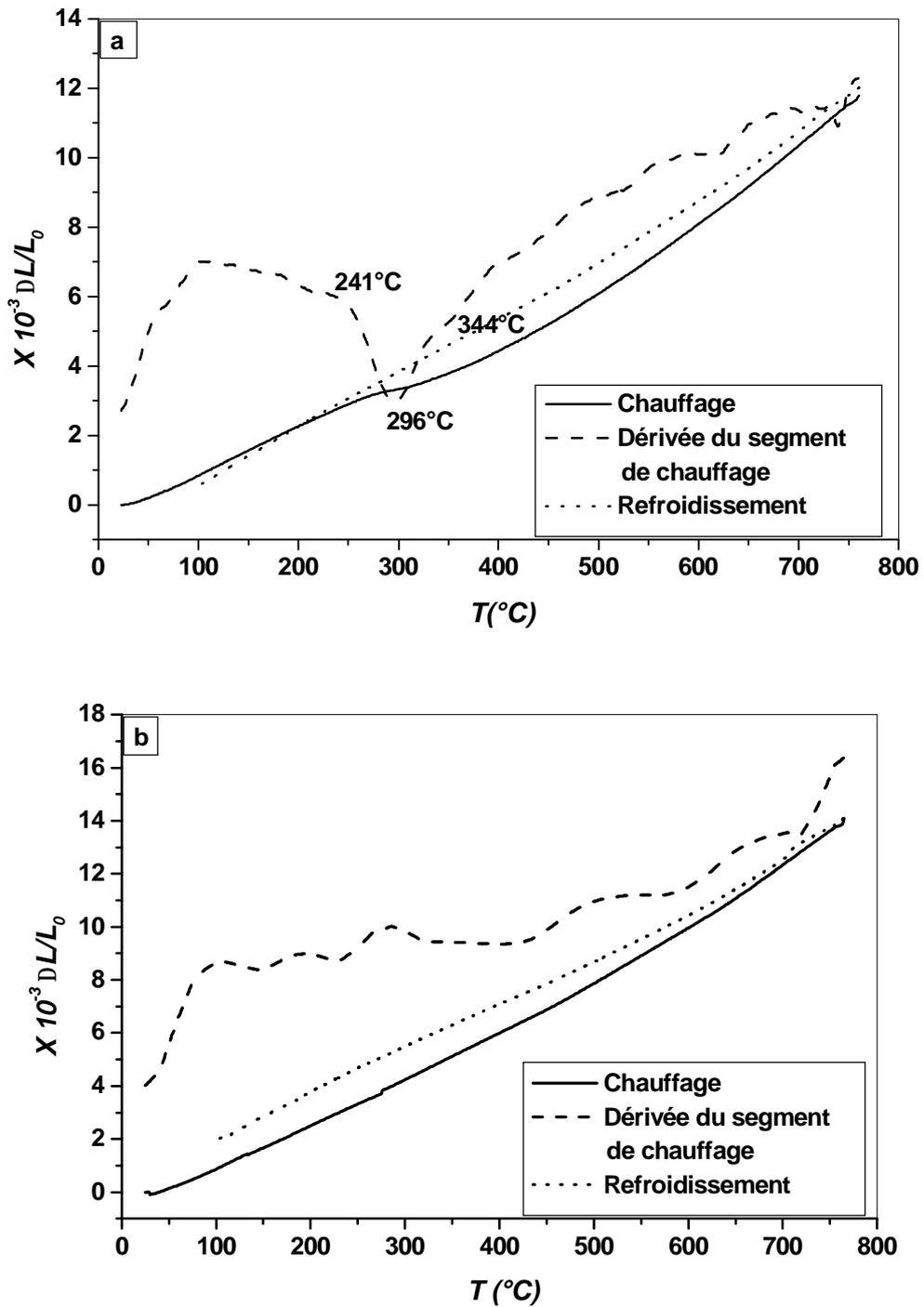


Fig. 46. Courbe dilatométriques du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=5$  °C/min) de l'alliage Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 770 °C trempé (a), trempé et vieilli 45 min à 400 °C (b).

**Etudes par diffraction des rayons X:****a- Cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, trempé:**

L'examen du spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ag- 8% mass. Cu, homogénéisé à 770 °C et trempé est illustré sur la figure 47a.

D'une part, les raies qui apparaissent sur le spectre sont liées à la solution solide sursaturée  $\alpha$  riche en atomes de soluté: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420). D'autre part, on note l'élargissement des pics pour l'état de trempé. En calculant le paramètre de réseau dans ce cas ( $a = 4,067 \text{ \AA}$  pour l'argent pur,  $a = 4,046 \text{ \AA}$  pour la solution solide à l'état de trempé), on constate une diminution qui donne une certaine contraction à l'échantillon. En comparant ensuite le volume spécifique dans le cas de l'argent pur avec celui de l'alliage Ag-8 % mass. Cu à l'état de trempé, on trouve que :

$$V_{\text{Ag}} = 16,82 \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{m}} = 16,56 \text{ \AA}^3$$

On peut expliquer cette variation par le rayon atomique; en effet, le rayon atomique du soluté ( $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$ ), étant inférieur à celui du solvant ( $r_{\text{Ag}} = 1,44 \text{ \AA}$ ), on arrive à une contraction de la maille de la solution solide, c'est-à-dire à une diminution du paramètre de la maille.

**b- Cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, trempé, chauffé jusqu'à 290°C**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ag-8 % mass. Cu, homogénéisé à 770 °C, trempé et chauffé jusqu'à 290 °C, est représenté sur la figure 47b, où on constate un décalage des pics vers les petits angles par rapport à celui de l'état de trempé. Le calcul des paramètres de réseau à partir de ces spectres a permis de trouver,  $a = 4,046 \text{ \AA}$  à l'état de trempé et  $a = 4,078 \text{ \AA}$  à l'état trempé et chauffé jusqu'à 290°C. La comparaison de ces valeurs montre une augmentation du paramètre de réseau après chauffage. Le calcul du volume spécifique dans ce cas et sa comparaison avec celui de l'état de trempé, nous informe sur une dilatation à l'échantillon:

$$V_{\text{m}} = 16,56 \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{chauffé à } 290^\circ\text{C}} = 16,96 \text{ \AA}^3$$

Par contre un essai dilatométrique d'un échantillon de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, à l'état de trempé, présente une contraction, avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 290 °C; dans ce cas on arrive à une contradiction. Pour mieux comprendre ce qui se passe à cette température, une étude microstructurale nous montre le début de la précipitation discontinue à 300 °C (Fig. 51). Dans ce cas on suppose que :

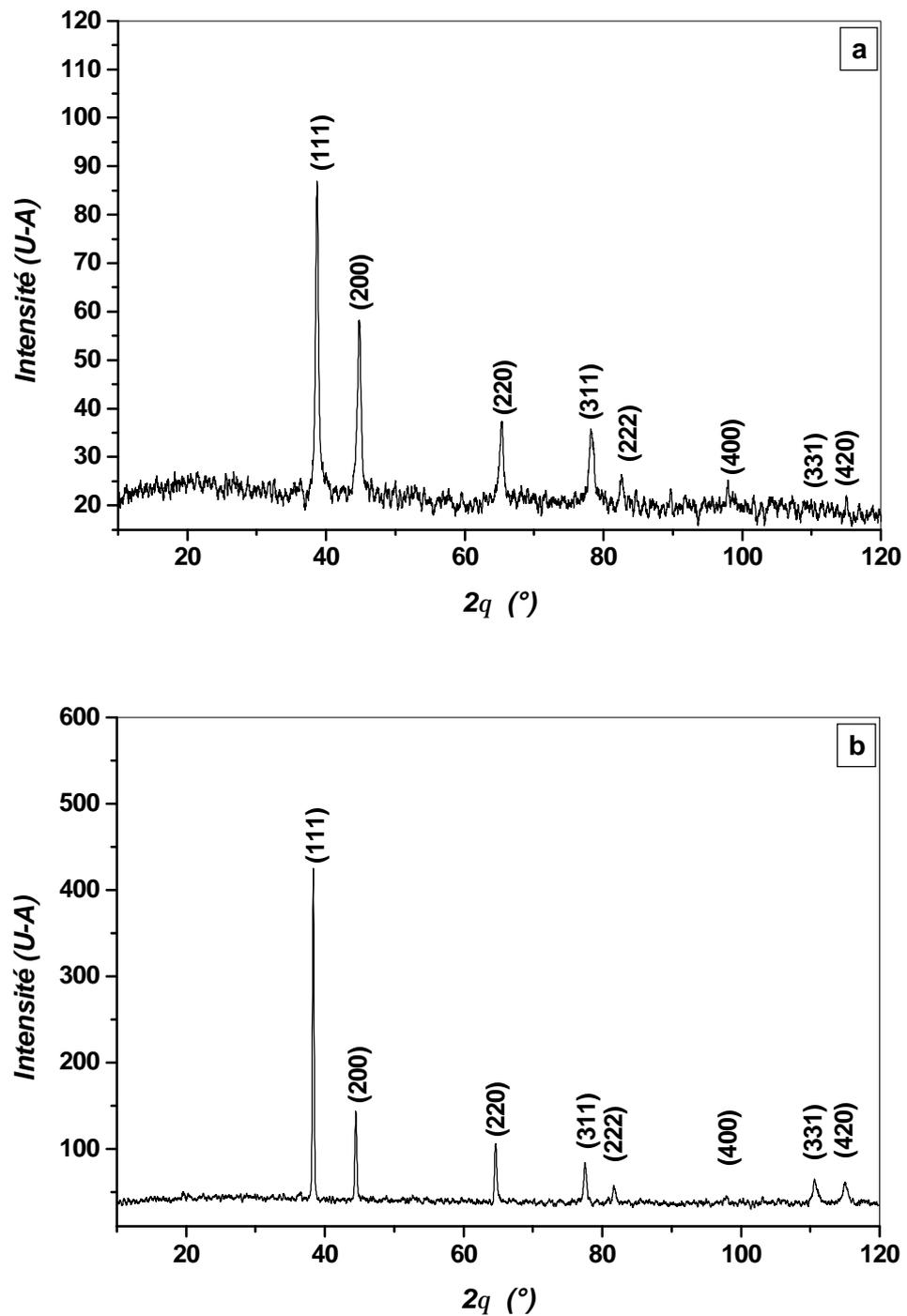


Fig. 47. Spectres de diffractions des rayons X des échantillons de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisés, trempé (a), trempé et chauffé jusqu'à 296 °C (b).

-soit le traitement thermique effectué pour expliquer cette contraction n'est pas convenable, car quelques minutes à 290°C ne sont pas suffisants pour arriver à la phase d'équilibre et former une quantité importante de la phase  $\beta$ . C'est pour cela que les pics obtenus au cours du chauffage continu jusqu'à 290 °C, ne sont que les pics de la solution solide et le décalage n'est qu'un résultat de son changement de concentration.

### **Mesure de la microdureté:**

Les valeurs de la microdureté des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 196 et à 300 °C sont présentées sur la figure 48. On constate que les valeurs de la microdureté augmentent régulièrement de 5 min à 1 heure de vieillissement à 300 °C, augmentent après 2 h jusqu'à des valeurs maximales, et diminuent une autre fois après 4 heures. On remarque aussi une évolution progressive des valeurs de la microdureté pour un vieillissement à 196 °C entre 5 min et 2 heures de maintien, suivie d'une augmentation considérable jusqu'à  $H_v = 91 \text{ N/mm}^2$  après 4 heures.

Au début de vieillissement à 300 °C, de 5 min à 60 min on constate l'augmentation des valeurs de la microdureté, avec une distribution des précipités sur les joints de grains. Les mêmes observations sont faites pour 196 °C.

La précipitation discontinue dans les alliages Ag-8 % mass. Cu, se déclenche à 300 °C et à 196°C, mais à cette dernière température elle est un peu plus lente.

Après une heure de vieillissement à 300°C, on remarque une chute dans les valeurs de la microdureté, ce qui indique le début de la coalescence des précipités, contrairement à 196°C où les précipités croissent selon le modèle de Fournelle et Clark [26].

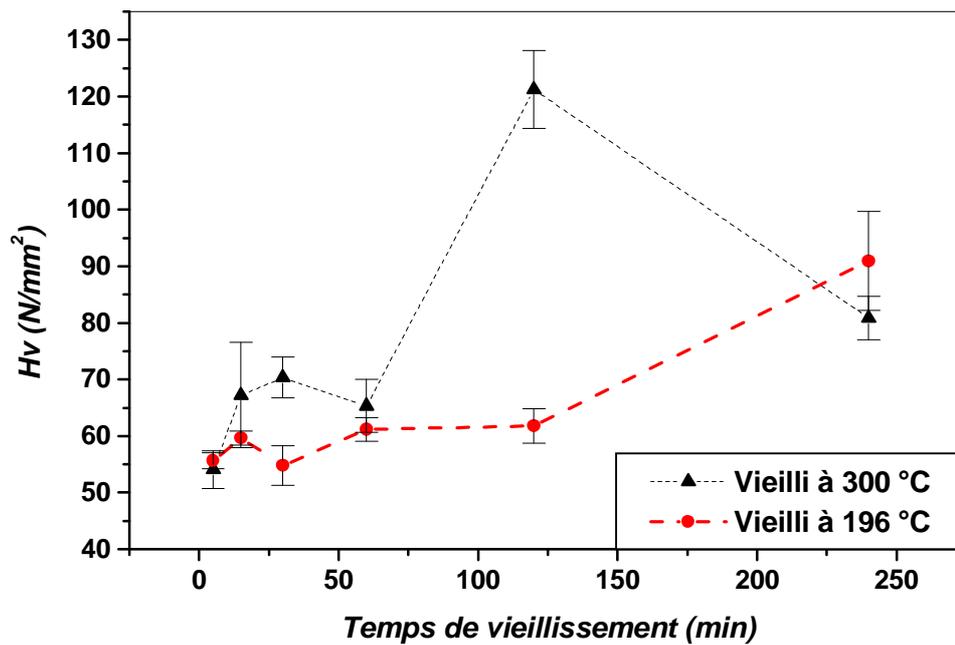


Fig. 48. Evolution de la microdureté de l'alliage Ag-8 % mass. Cu en fonction du temps de maintien à 196 °C et 300 °C.

**Etude microscopique:**

Pour bien comprendre ce qui signifie les deux expansions observées durant un chauffage dans le calorimètre de 25 à 650°C, avec une vitesse de 5 °C/min pour l'échantillon Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 2 h à 770 °C et trempé, nous avons fait subir à l'échantillon un vieillissement aux deux températures 196 °C et 300 °C, à des temps différent.

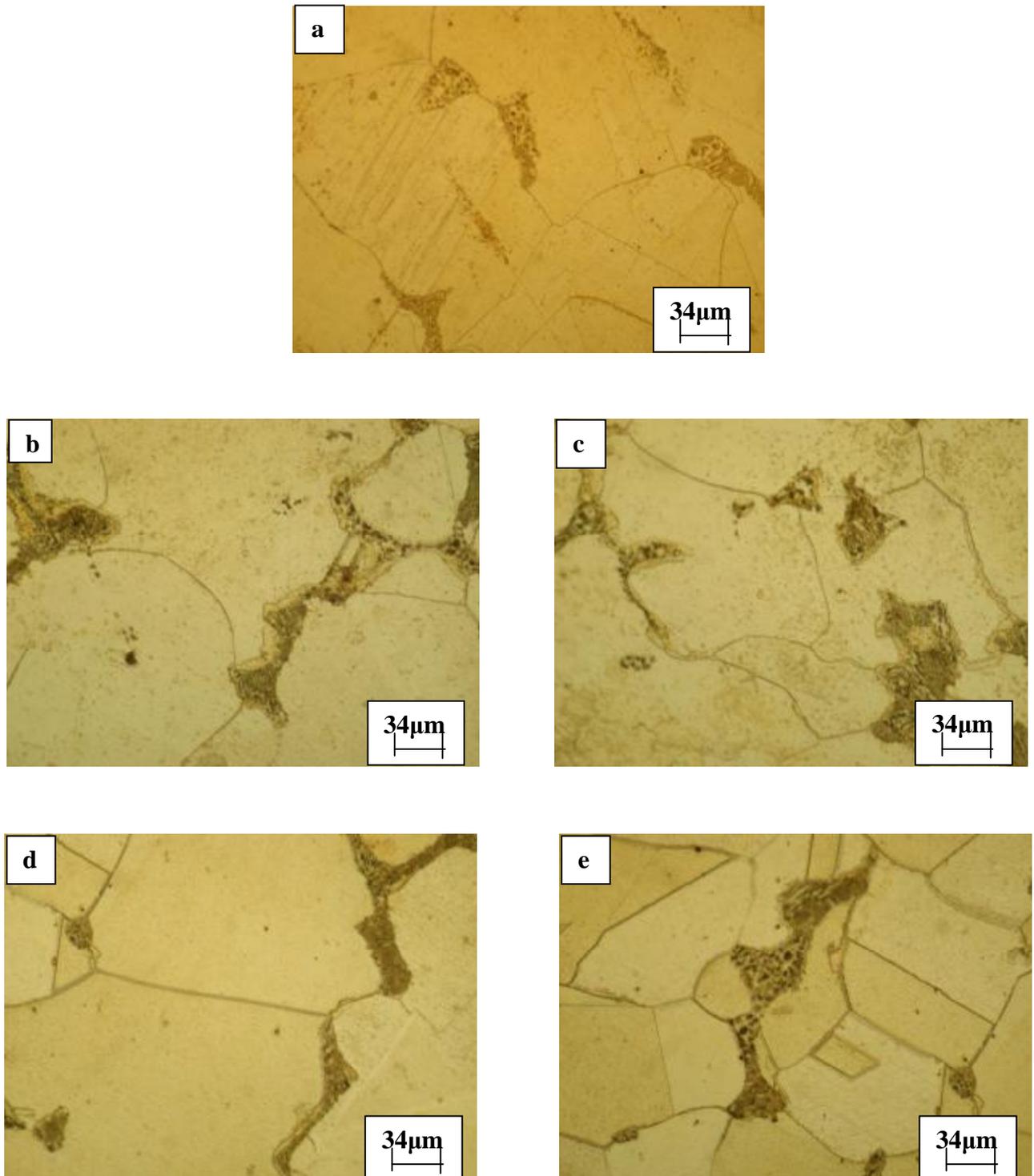
**Pour l'échantillon vieilli à 196°C**

Au cours du vieillissement après trempe de 5 min jusqu'à 30 min à 196 (Fig. 49) nous avons constaté une répartition des précipités sur les joints de grains.

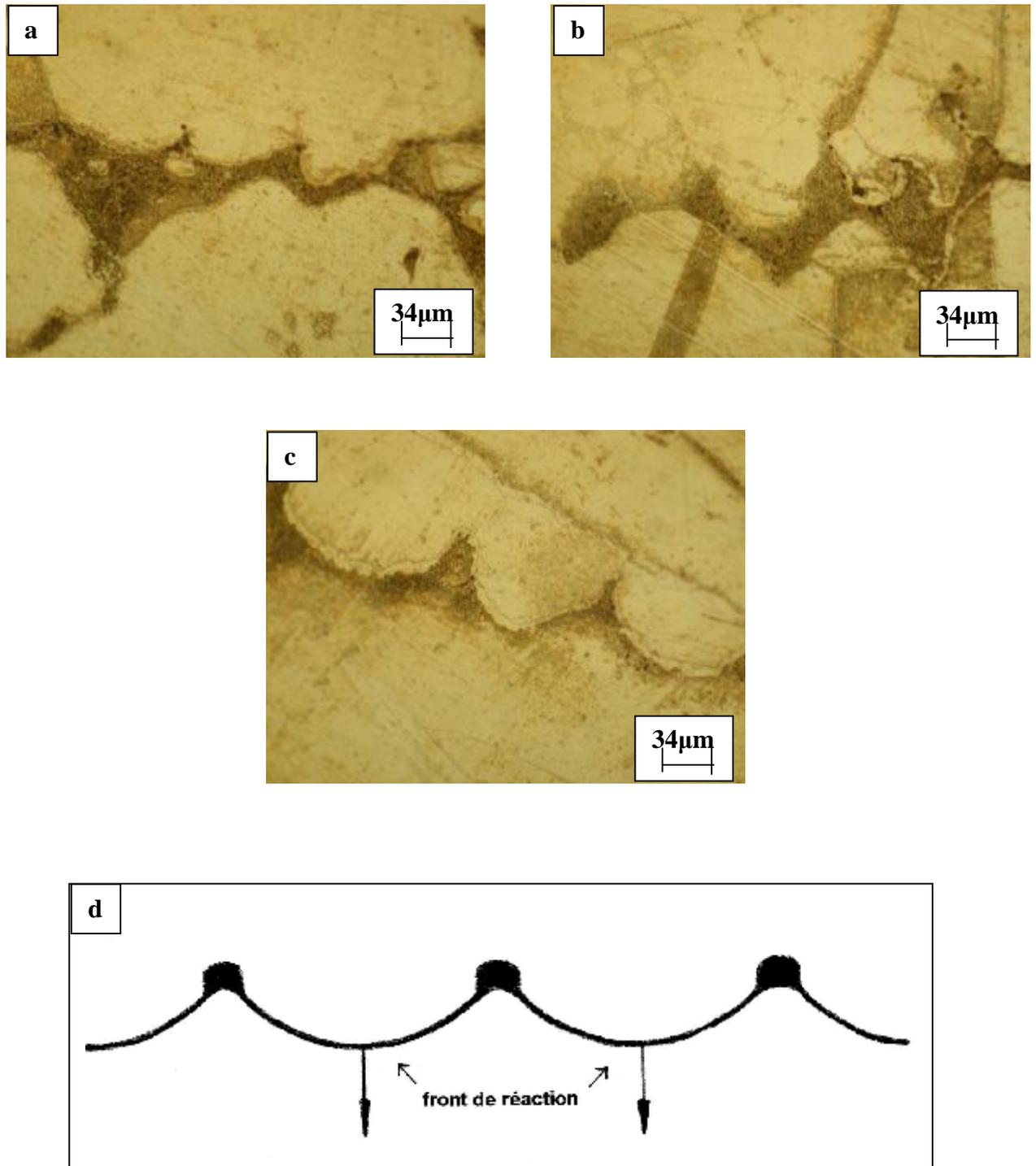
Après vieillissement de l'échantillon d'une heure jusqu'à 2 heures à 196 °C, on observe une modification de la microstructure : une distribution des précipités sur toutes la surface et la solution solide monophasée devient presque invisible, un grossissement important nous confirme que cette précipitation est semblable au modèle de Fournelle et Clark [26], car le joint de grain est épinglé par de petits germes (Fig. 50c), comme on le montre sur le schéma de la figure 50 d (identique à celui du mécanisme de Fournelle et Clark [26]).

**Pour l'échantillon vieilli à 300 °C**

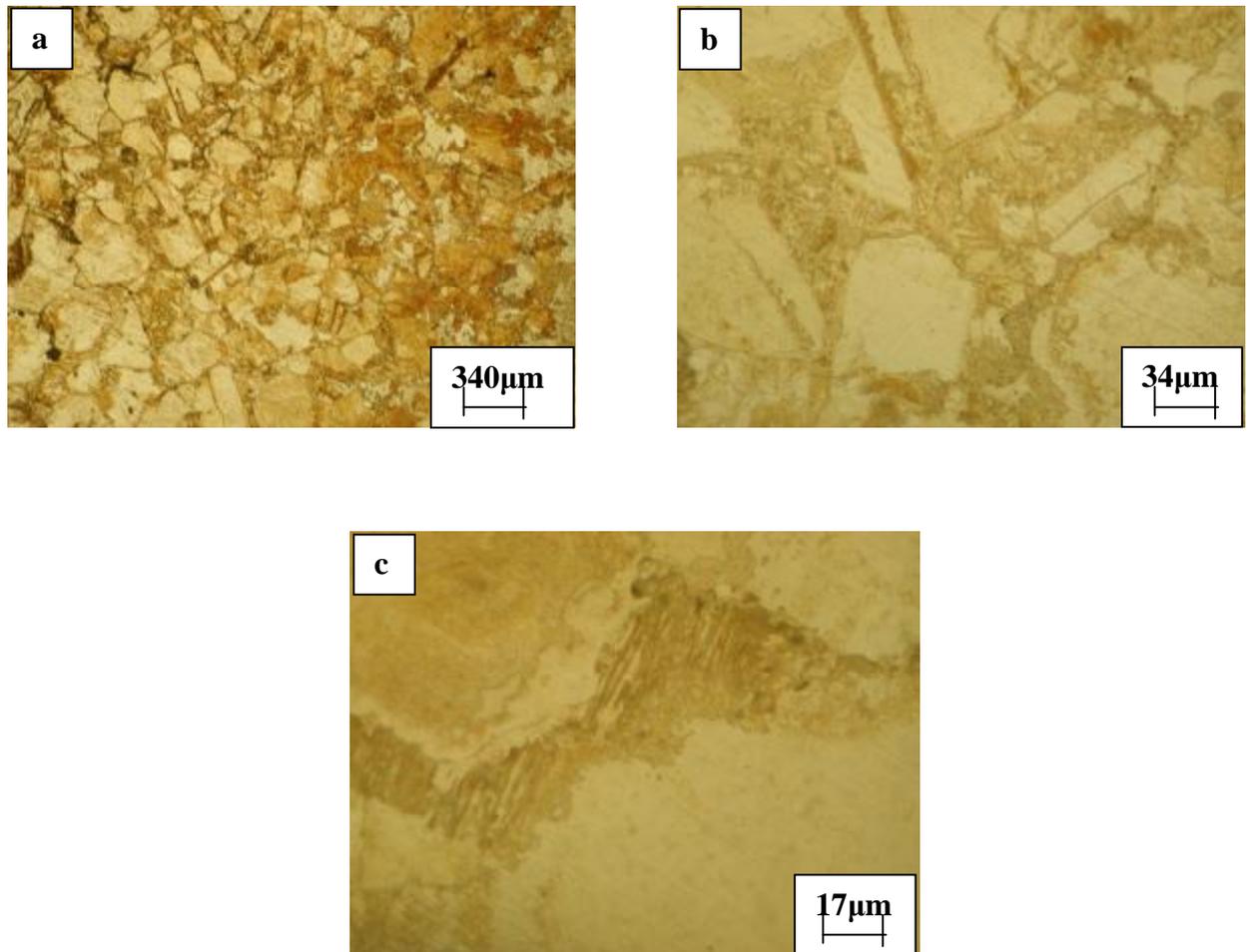
Pour un maintien d'une heure jusqu'à 4 heures à cette température, on observe une précipitation lamellaire aux joints de grains (Fig.51).



**Fig. 49.** Microstructures de l'alliage Ag- 8 % mass. Cu, homogénéisé 2 h à 770 °C, trempé et vieilli à 196 °C pendant 5 min (a), 20 min (b, c) et 30 min (d, e).



*Fig.50. Microstructures de l'alliage Ag- 8 % mass. Cu, homogénéisé 2h à 770 °C, trempé à l'eau et chauffé à 196 °C, pendant 1 h (a, b) et 2 h (c). Le modèle de Fournelle et Clark (d).*



**Fig. 51.** Microstructures de l'alliage Ag-8 % mass Cu homogénéisé 2 h à 770 °C, trempé à l'eau et vieilli 4 h à 300 °C .

**V.7. Cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag :****Etude par DSC :****Cas de l'échantillon trempé:**

La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 650 °C avec une vitesse de 5 °C/min pour l'échantillon, Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2h à 770 °C et trempé présente un seul pic exothermique dans l'intervalle de température [360-532 °C] avec un maximum situé vers 460 °C (Fig. 52a) attribué à la précipitation discontinue de la phase  $\beta$  suivi de l'effet de sa dissolution.

**Cas de l'échantillon vieilli 45 min à 400°C :**

La courbe de chauffage par DSC d'un échantillon homogénéisé trempé et vieilli 45 min à 400 °C (Fig.52b), présente un pic exothermique dans l'intervalle [426-560 °C] avec un maximum situé vers 517°C, correspondant à la précipitation discontinue de la même phase suivi d'un autre effet exothermique due à sa dissolution.

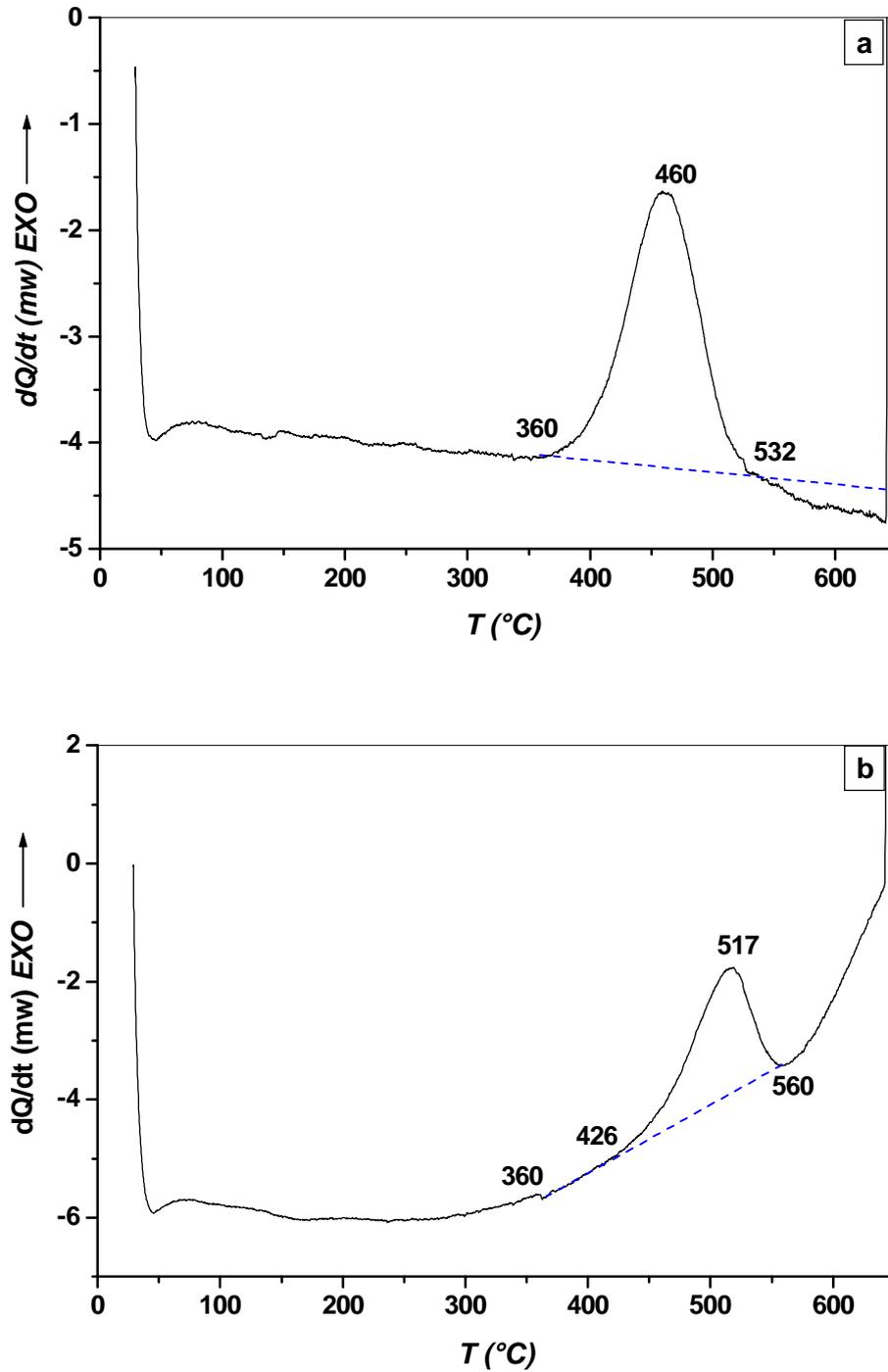
**Etude par dilatométrie****L'échantillon trempé :**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie située entre 335 et 760 °C (Fig.53a). Cette dernière est composée d'une contraction, avec un minimum de la courbe dérivée située vers 445 °C, attribuée à la précipitation discontinue de la phase  $\beta$  et d'une expansion avec un maximum de la courbe dérivée située vers 720 °C due à sa dissolution.

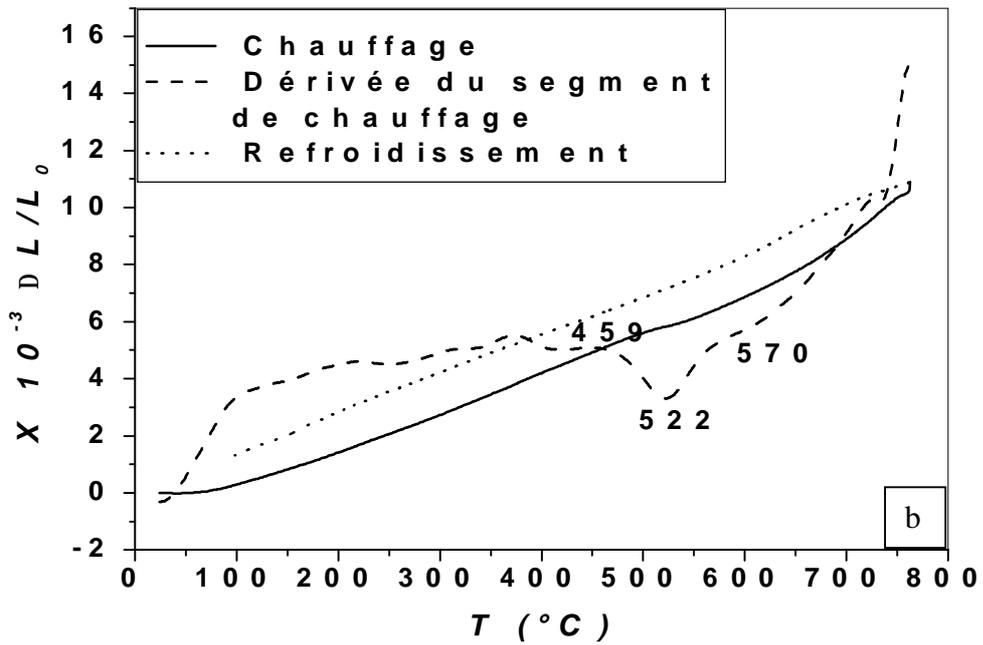
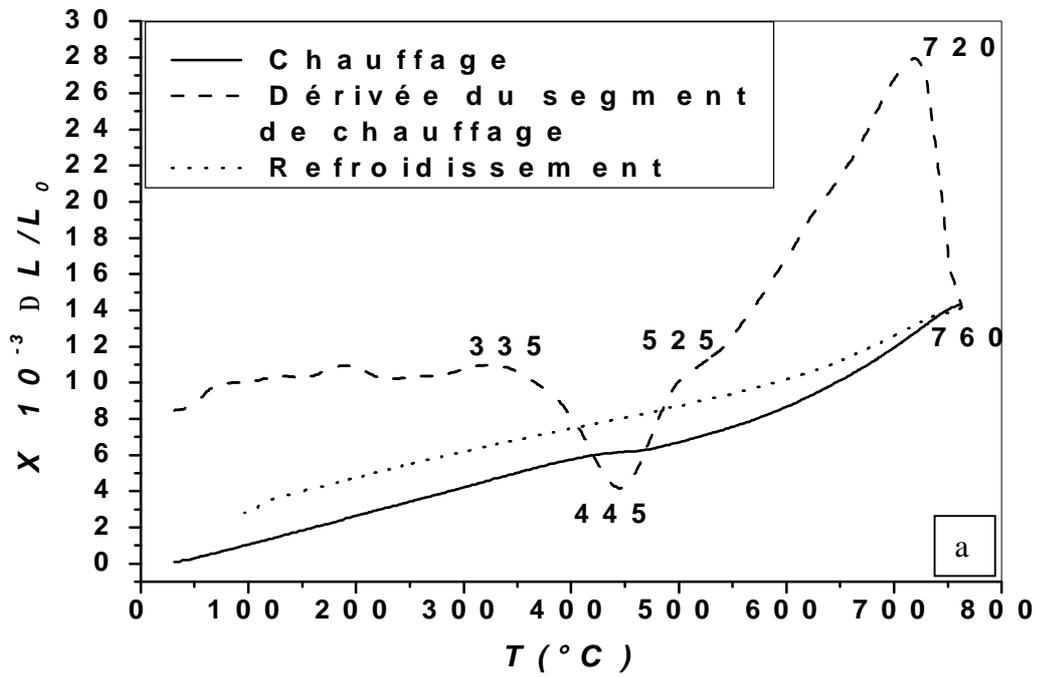
**L'échantillon vieilli 45 min à 400°C :**

La courbe de dilatation de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 45 min à 400°C (Fig.53b), présente dans l'intervalle de température [459-570 °C] une contraction avec un minimum la courbe dérivée situé vers 522 °C. Un vieillissement à 400 °C retarde la formation de la phase  $\beta$  jusqu'à 522 °C. Cette contraction est suivie d'une expansion due à sa dissolution.

En comparant les deux alliages Cu-7% mass. Ag et Ag-8 % mass. Cu, nous pouvons dire que le volume spécifique de la phase  $\beta$  diffère d'un alliage à un autre : il est plus grand pour l'alliage Ag- 8% mass. Cu.



**Fig.52.** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Cu-7 % mass. Ag homogénéisé 2h à 770°C et trempé (a) ; trempé et vieilli 45 min à 400 °C (b) ( $V=5$  °C/min).



**Fig.53** Courbes Dilatométriques du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-7 % mass. Ag homogénéisé 2h à 770°C et trempé (a) ; trempé et vieilli 45 min à 400 °C (b) (V=5 °C/min).

**Etudes par diffraction des rayons X:****a- Cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag trempé :**

L'examen du spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu-7 % mass. Ag homogénéisé à 770 °C et trempé est présenté sur la figure 54a. On observe un décalage des pics vers les petits angles par rapport à celui du cuivre pur. En calculant le paramètre de réseau, on trouve  $a = 3,615 \text{ \AA}$  pour le cuivre pur,  $a = 3,636 \text{ \AA}$  à l'état de trempé, on constate une augmentation qui donne une certaine dilatation à l'échantillon. En comparant ensuite le volume spécifique dans le cas de cuivre pur avec celui de l'alliage Cu-7 % mass. Ag à l'état de trempé, on trouve :

$$V_m = 11,81 \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{trempé}} = 12,02 \text{ \AA}^3$$

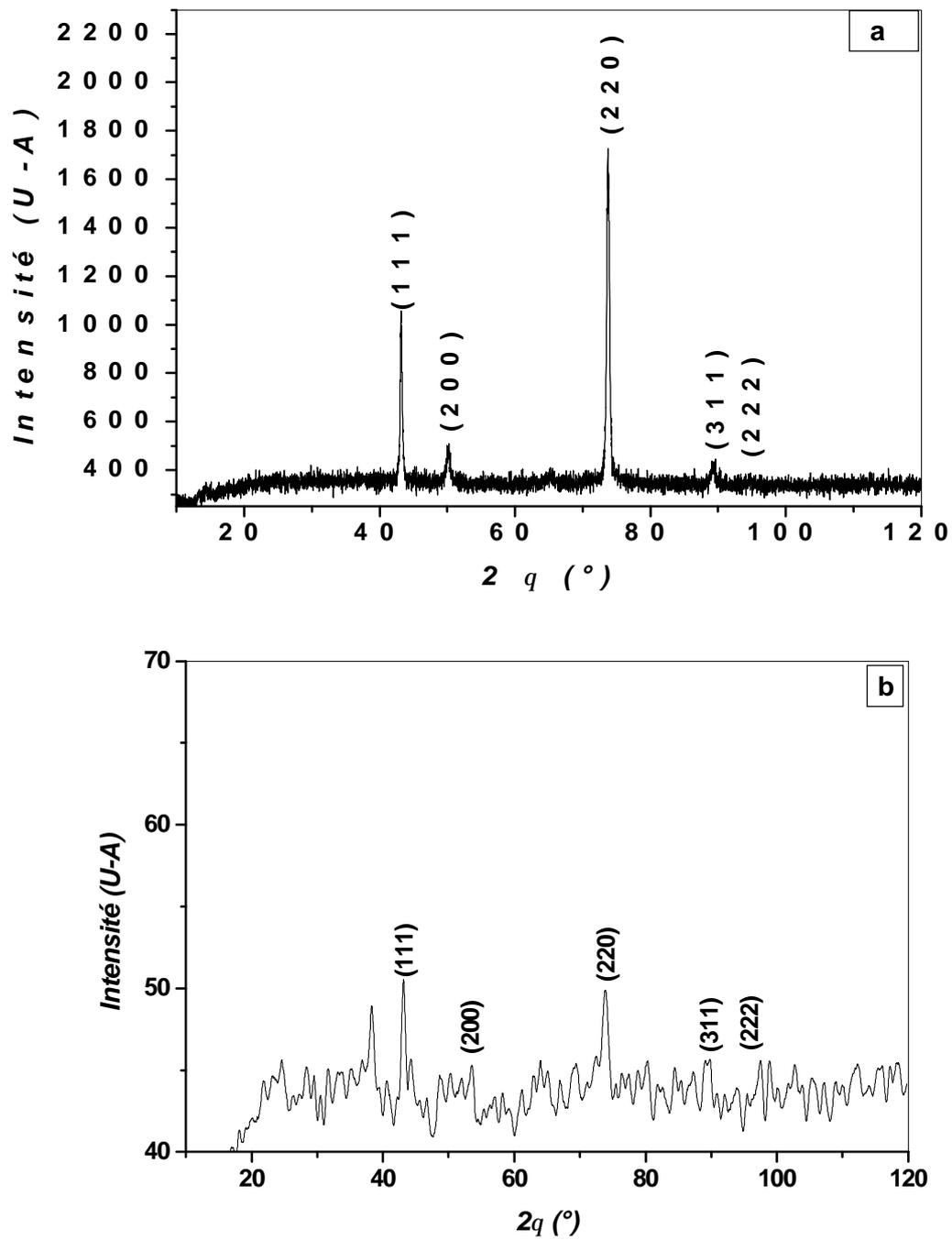
Cependant, le rayon atomique du solvant ( $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$ ), est inférieur à celui du soluté ( $r_{\text{Ag}} = 1,44 \text{ \AA}$ ), ce qui donne une dilatation de la maille de la solution solide, c'est-à-dire une augmentation du paramètre de la maille.

**b- Cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag trempé et chauffé jusqu'à 442 °C :**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu-7 % mass. Ag, homogénéisé à 770°C, trempé et chauffé jusqu'à 442 °C, est présenté sur la figure 54b, où on observe le décalage des pics de diffraction vers les petits angles par rapport à celui de l'état de trempé. Le calcul des paramètres de réseau à partir de ces spectres a permis de trouver,  $a = 3,636 \text{ \AA}$  à l'état de trempé, et  $a = 3,650 \text{ \AA}$  à l'état trempé et chauffé jusqu'à 442 °C. La comparaison de ces valeurs montre une augmentation du paramètre de réseau après chauffage. Le calcul du volume spécifique dans ce cas et sa comparaison avec l'état de trempé, nous informe sur une dilatation à l'échantillon :

$$V_{\text{trempé}} = 12,02 \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{chauffé à 442°C}} = 12,15 \text{ \AA}^3$$

Par contre les courbes dilatométriques présente une contraction, dans ce cas l'explication des résultats obtenues lors d'un chauffage de l'échantillon jusqu'à 442 °C, la température maximale de la contraction observée sur la courbe dérivée au dilatomètre, reste sans réponse convenable. En effet, le spectre de diffraction n'indique pas une structure bien déterminée ; on trouve quelques pics de la solution solide, et le reste se trouvant dans le bruit de fond, cela peut être dû au traitement thermique utilisé et le décalage des pic vers les petits angles n'est qu'un résultat approprié dû au chauffage continue jusqu'à 442 °C.



**Fig. 54.** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons de l'alliage Cu-7 % mass. Ag homogénéisés et trempé (a), trempé et chauffé jusqu'à 442°C.

### Conclusion partielle

La détermination de la structure des phases en question par diffraction des rayons X était très difficile à cause de:

- la richesse des spectres pour une seule phase obtenue dans des conditions de travail différentes, et le choix délicat entre ces différents spectres,
- la contradiction entre la plupart des résultats publiés et les fiches ASTM.

Nous avons donc besoin au début, de répondre à la question suivante: comment faire pour arriver à une fiche ASTM juste?

On a trouvé la réponse à cette question, en utilisant le logiciel **CaRIne** qui nous a permis de calculer les diagrammes de diffraction des rayons X des structures; ce calcul se fait à partir des mailles élémentaires pour une poudre dont les grains, sont orientés aléatoirement. Après avoir résolu ce problème, on a introduit les résultats dans le logiciel **DICVOL04** et déterminé la structure et les paramètres des phases en question. On a fait ensuite sortir par cette méthode les différentes fiches théoriques qu'on a renommées pour les différents éléments et alliages dont nous avons besoin dans notre étude (Tableaux 5 à 12).

Jusque là, il semblait qu'on était dans la bonne voie et l'interprétation des résultats expérimentaux devrait être facile. En comparant les résultats expérimentaux avec les fiches appropriées, diverses possibilités apparaissaient et laissaient le problème toujours posé.

Pour arriver à une réponse satisfaisante, on était obligé de prendre les valeurs exactes des angles  $2\theta$  enregistrés au cours des essais de diffraction, en utilisant quelques logiciels pour les indexer. On a remarqué qu'il y avait toujours différentes erreurs; chaque programme nous donnait des résultats différents mais un peu éloignés des fiches théoriques. A la fin, on a trouvé que le problème se posait au niveau du diffractomètre, dont le goniomètre était décalé avec une erreur de 0,03 à 0,3.

En ce qui concerne les deux phases: la phase  $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) et la phase  $\delta$ - ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ), on est arrivé à de très bon résultats similaires aux fiches théoriques. On est alors arrivé à déterminer le système de la phase  $\delta$ - ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) mais ses paramètres étaient un peu différents par rapport à ceux des fiches théoriques. En ce qui concerne le spectre de diffraction de la phase  $\theta$ - ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) (l'alliage Al-46,52 % mass. Cu), il est totalement différent de celui de la phase.

Il est alors possible, non seulement d'arriver à la connaissance de l'arrangement des atomes, des structures simples, mais aussi d'étudier leurs vibrations. Ces dernières peuvent être visualisées sur les courbes dilatométriques par une contraction ou une expansion dans le cas des alliages Al-5 % mass. Cu, Ag-8 % mass. Cu, et Cu-7 % mass. Ag. Le fait de suivre le même traitement thermique appliqué à un échantillon homogénéisé, trempé et chauffé jusqu'à la température correspondant au maximum de la courbe dérivée d'une contraction ou d'une expansion et de le tremper pour figer la structure obtenue ne permet pas de les détecter par diffraction des rayons X, vu que la quantité de précipitées est assez faible.

Tableau 05:

## Résultat de l'indexation de Cuivre Pur

\*\*\*\*\*

## SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :  
 =====  
 LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =  
 2500.00 A\*\*3

## C U B I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 3.61010 VOLUME= 47.05  
 STANDARD DEVIATIONS : 0.00004

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	2.08423	2.08429	-0.00006	43.380	43.379	0.001
2	0	0	1.80513	1.80505	0.00009	50.520	50.523	-0.003
2	2	0	1.27641	1.27636	0.00005	74.240	74.244	-0.004
3	1	1	1.08851	1.08848	0.00003	90.090	90.093	-0.003
2	2	2	1.04213	1.04214	-0.00002	95.320	95.318	0.002
4	0	0	0.90251	0.90252	-0.00001	117.190	117.188	0.002

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 6

.- LINES INDEXED = 6

.- LINES CALCULATED = 15

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.3371E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.2528E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 6) = 1214.0

2.- F( 6) = 158.2(0.0025, 15)

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.

\* LOUER, D. &amp; LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.



Tableau 07: *Résultat de l'indexation d'Argent Pur*

\*\*\*\*\*

**SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)**

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =

2500.00 A\*\*3

**C U B I C S Y S T E M**

DIRECT PARAMETERS : **A= 4.06713 VOLUME= 67.28**

STANDARD DEVIATIONS : 0.00004

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	2.34817	2.34816	0.00001	38.300	38.300	0.000
2	0	0	2.03347	2.03356	-0.00009	44.520	44.518	0.002
2	2	0	1.43798	1.43795	0.00004	64.780	64.782	-0.002
3	1	1	1.22626	1.22628	-0.00002	77.830	77.829	0.001
2	2	2	1.17413	1.17408	0.00005	82.000	82.004	-0.004
4	0	0	1.01681	1.01678	0.00003	98.500	98.504	-0.004
3	3	1	0.93307	0.93306	0.00000	111.290	111.291	-0.001
4	2	0	0.90941	0.90944	-0.00002	115.780	115.775	0.005

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 8

.- LINES INDEXED = 8

.- LINES CALCULATED = 21

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; = 0.3256E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; = 0.2408E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.5500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 8) = 884.3

2.- F( 8) = 158.2(0.0024, 21)

-----

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.
- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

**Tableau 08: Résultat de l'indexation de la phase Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>**

\*\*\*\*\*

**SEARCH OF TRICLINIC SOLUTION(S)**

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 585.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 587.00 A\*\*3

**T R I C L I N I C S Y S T E M**

REDUCED CELL :

**A= 6.7241 B= 9.1250 C=10.0707 ALP= 73.196 BET= 82.836 GAM= 89.779**  
**VOL= 586.58**

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	9.56336	9.55999	0.00337	9.240	9.243	-0.003
0	1	0	7.64876	7.64917	-0.00041	11.560	11.559	0.001
0	0	1	6.66672	6.66781	-0.00109	13.270	13.268	0.002
1	0	-1	5.83191	5.83378	-0.00187	15.180	15.175	0.005
2	-1	0	5.67583	5.67665	-0.00081	15.600	15.598	0.002
1	-1	-1	5.38767	5.38788	-0.00021	16.440	16.439	0.001
0	1	-1	5.22058	5.22017	0.00041	16.970	16.971	-0.001
1	-1	1		5.21451	0.00607		16.990	-0.020
1	0	1	5.16619	5.16503	0.00116	17.150	17.154	-0.004
0	1	1	4.85193	4.85244	-0.00050	18.270	18.268	0.002
1	1	0	4.82575	4.82548	0.00026	18.370	18.371	-0.001
2	0	0	4.77932	4.77999	-0.00067	18.550	18.547	0.003
2	-1	-1	4.55089	4.54970	0.00118	19.490	19.495	-0.005
1	-2	0	4.49607	4.49554	0.00053	19.730	19.732	-0.002
2	-2	0	4.36471	4.36517	-0.00047	20.330	20.328	0.002
2	0	-1	4.14691	4.14664	0.00027	21.410	21.411	-0.001
0	2	0	3.82434	3.82459	-0.00024	23.240	23.239	0.001
1	-2	1	3.77312	3.77289	0.00024	23.560	23.561	-0.001
3	-1	0	3.75740	3.75748	-0.00008	23.660	23.659	0.001
1	1	1	3.71255	3.71711	-0.00456	23.950	23.920	0.030
2	-2	-1		3.71023	0.00233		23.965	-0.015
1	1	1	3.71714	3.71711	0.00003	23.920	23.920	0.000

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20  
 .- LINES INDEXED = 20  
 .- LINES CALCULATED = 23

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.1320E-04  
 <DELTA(2-THETA)> = 0.2733E-02  
 MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 119.2  
 2.- F( 20) = 318.2(0.0027, 23)

Tableau 09: Résultat de l'indexation de la phase  $Cu_{0,8}Sb_{0,2}$ 

\*\*\*\*\*

## SEARCH OF HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =  
400.00 A\*\*3

## H E X A G O N A L S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 2.75210 C= 4.32001 VOLUME= 28.34  
STANDARD DEVIATIONS : 0.00003 0.00007

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	2.38354	2.38339	0.00015	37.710	37.713	-0.003
0	0	2	2.16027	2.16000	0.00027	41.780	41.785	-0.005
1	0	1	2.08698	2.08685	0.00012	43.320	43.323	-0.003
1	0	2	1.60047	1.60051	-0.00004	57.540	57.538	0.002
1	1	0	1.37610	1.37605	0.00005	68.080	68.083	-0.003
1	0	3	1.23254	1.23251	0.00003	77.360	77.362	-0.002
2	0	0	1.19169	1.19169	0.00000	80.540	80.540	0.000
1	1	2	1.16056	1.16055	0.00001	83.170	83.171	-0.001
2	0	1	1.14875	1.14879	-0.00004	84.220	84.216	0.004
0	0	4	1.07998	1.08000	-0.00002	91.000	90.998	0.002
2	0	2	1.04345	1.04343	0.00003	95.160	95.163	-0.003
1	0	4	0.98373	0.98372	0.00001	103.080	103.081	-0.001
2	0	3	0.91806	0.91808	-0.00002	114.080	114.075	0.005
2	1	0	0.90084	0.90084	0.00000	117.540	117.540	0.000

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 14  
.- LINES INDEXED = 14  
.- LINES CALCULATED = 18

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.2885E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.2292E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 14) = 1186.3

2.- F( 14) = 339.4(0.0023, 18)

-----

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.
- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

-----

Tableau 10: Résultat de l'indexation de la phase  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ 

\*\*\*\*\*

## SEARCH OF TETRAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =  
400.00 A\*\*3

## T E T R A G O N A L S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 3.99038 C= 6.08995 VOLUME= 96.97  
STANDARD DEVIATIONS : 0.00012 0.00025

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	1	6.09131	6.08995	0.00136	14.530	14.533	-0.003
1	0	1	3.33731	3.33769	-0.00038	26.690	26.687	0.003
0	0	2	3.04468	3.04497	-0.00029	29.310	29.307	0.003
1	1	0	2.82124	2.82162	-0.00039	31.690	31.686	0.004
1	1	1	2.56022	2.56018	0.00004	35.020	35.021	-0.001
1	0	2	2.42069	2.42070	-0.00001	37.110	37.110	0.000
1	1	2	2.06971	2.06965	0.00006	43.700	43.701	-0.001
0	0	3	2.03001	2.02998	0.00003	44.600	44.601	-0.001
2	0	0	1.99525	1.99519	0.00006	45.420	45.421	-0.001
2	1	1	1.71259	1.71254	0.00005	53.460	53.462	-0.002

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 10

.- LINES INDEXED = 10

.- LINES CALCULATED = 14

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; = 0.1470E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; = 0.1932E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 10) = 828.4

2.- F( 10) = 369.7(0.0019, 14)

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.

\* LOUER, D. &amp; LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Tableau 11: Résultat de l'indexation de la phase  $Al_2Cu$ 

\*\*\*\*\*

## SEARCH OF TETRAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND =  
400.00 A\*\*3

## T E T R A G O N A L S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 6.07014 C= 4.87009 VOLUME = 179.45  
STANDARD DEVIATIONS : 0.00010 0.00010

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	0	4.29162	4.29224	-0.00062	20.680	20.677	0.003
2	0	0	3.03557	3.03507	0.00050	29.400	29.405	-0.005
0	0	2	2.43526	2.43505	0.00021	36.880	36.883	-0.003
2	1	1	2.37142	2.37116	0.00027	37.910	37.914	-0.004
2	2	0	2.14605	2.14612	-0.00007	42.070	42.069	0.001
1	1	2	2.11820	2.11795	0.00024	42.650	42.655	-0.005
3	1	0	1.91947	1.91955	-0.00008	47.320	47.318	0.002
2	0	2	1.89944	1.89932	0.00012	47.850	47.853	-0.003
2	2	2	1.60995	1.61004	-0.00010	57.170	57.166	0.004
3	2	1	1.59112	1.59116	-0.00004	57.910	57.909	0.001
4	0	0	1.51749	1.51753	-0.00004	61.010	61.008	0.002
3	1	2	1.50745	1.50748	-0.00002	61.460	61.459	0.001
3	3	0	1.43071	1.43075	-0.00003	65.150	65.148	0.002
4	1	1	1.40922	1.40924	-0.00002	66.270	66.269	0.001
2	1	3	1.39324	1.39325	-0.00001	67.130	67.130	0.000
4	2	0	1.35739	1.35732	0.00007	69.150	69.154	-0.004
4	0	2	1.28788	1.28790	-0.00003	73.470	73.468	0.002
3	3	2	1.23361	1.23357	0.00004	77.280	77.283	-0.003
0	0	4	1.21747	1.21752	-0.00005	78.500	78.496	0.004
2	0	4	1.13000	1.12999	0.00001	85.950	85.951	-0.001

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 57

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.2947E-04

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.2651E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 233.1

2.- F( 20) = 132.4(0.0027, 57)

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.

\* LOUER, D. &amp; LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

\* BOULTIF, A. &amp; LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

## V- 9- Explications des comportements dilatomériques des solutions solides sursaturées

L'effet du processus de précipitation dans les alliages des systèmes Al-Cu, Cu-In et Cu-Sb influe sur leur dilatation thermique au cours du chauffage anisotherme grâce à deux facteurs essentiels :

- 1- le mode de variation du paramètre du réseau de la solution solide : il peut augmenter ou diminuer suite à la précipitation d'une seconde phase,
- 2- la variation du volume spécifique des phases qui apparaissent : il peut être supérieur ou inférieur au volume correspondant de la solution solide.

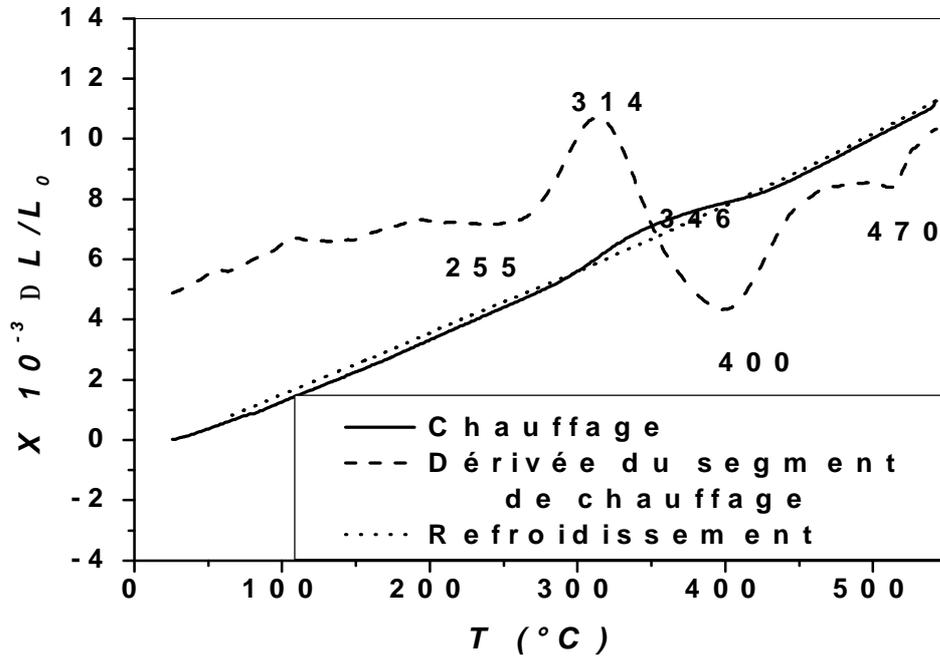
Trois types d'alliages ont été considérés, un alliage d'aluminium (Al-5 % mass. Cu), qui est le siège d'une précipitation continue, les deux autres à base de cuivre (Cu-15 % mass. In et Cu-9%.mass. Sb) qui sont le siège d'une précipitation discontinue.

### a- Cas de l'alliage Al-5 % mass. Cu

#### Résultats des essais dilatomériques

##### Etat de trempe

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie dans l'intervalle de température [225-470 °C] (Fig.55). Cette dernière est composée d'une expansion dont le maximum de la courbe dérivée est situé vers 314 °C et une contraction comprise entre 346 et 470 °C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 400 °C. L'expansion est liée à la précipitation de la phase  $\theta'$  et/ ou  $\theta$  . La contraction ne peut être due qu'à la transformation de la phase  $\theta'$  en phase  $\theta$  et/ou à la dissolution de cette dernière.



**Fig.55** .Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de l'alliage Al-5% mass. Cu homogénéisé 3h à  $540^{\circ}\text{C}$  et trempé à l'eau.

Pour l'alliage Al-5 % mass. Cu, il y a trois types de précipités qui se forment selon la séquence suivante :

Sol. S. S.  $\rightarrow$  Zones GP  $\rightarrow$  Phase  $\theta''$   $\rightarrow$  Phase  $\theta'$   $\rightarrow$  Phase d'équilibre  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )

si on calcule le volume spécifique des différentes phases ( $V_{\theta'}$ ,  $V_{\theta}$ ) et de la matrice ( $V_m$ ) on trouve :

$$V_{\theta'} = 15,77 \cdot 10^{-3} \text{nm}^3, \quad V_{\theta} = 14,90 \cdot 10^{-3} \text{nm}^3, \quad V_m = 16,48 \cdot 10^{-3} \text{nm}^3.$$

On remarque qu'il y a diminution du volume spécifique lors de la précipitation de chacune de ces phases, mais cette diminution n'est pas la même : elle est grande dans le cas de la précipitation de la phase  $\theta$  (de structure tétragonale avec  $a = 0,606 \text{ nm}$  et  $c = 0,487 \text{ nm}$ ) et petite pour la phase  $\theta'$  (de structure tétragonale avec  $a = 0,404 \text{ nm}$  et  $c = 0,580 \text{ nm}$ ). Il en résulte une contraction qui est maximale dans le cas de la précipitation de la phase  $\theta$  et moindre pour les phases  $\theta'$  et  $\theta''$ . En revanche

l'augmentation du paramètre de réseau dans ce cas devrait entraîner une certaine dilatation (expansion) de l'échantillon. Expérimentalement la combinaison de ces deux processus confère à l'échantillon une expansion lors de la précipitation de chacune des phases ; l'expansion est maximale dans le cas de la précipitation de la phase  $\theta'$ , ce qui confirme que l'expansion observée sur la courbe dilatométrique de l'alliage Al-5 % mass Cu trempé est due à l'effet prépondérant d'augmentation du paramètre du réseau lors de la précipitation.

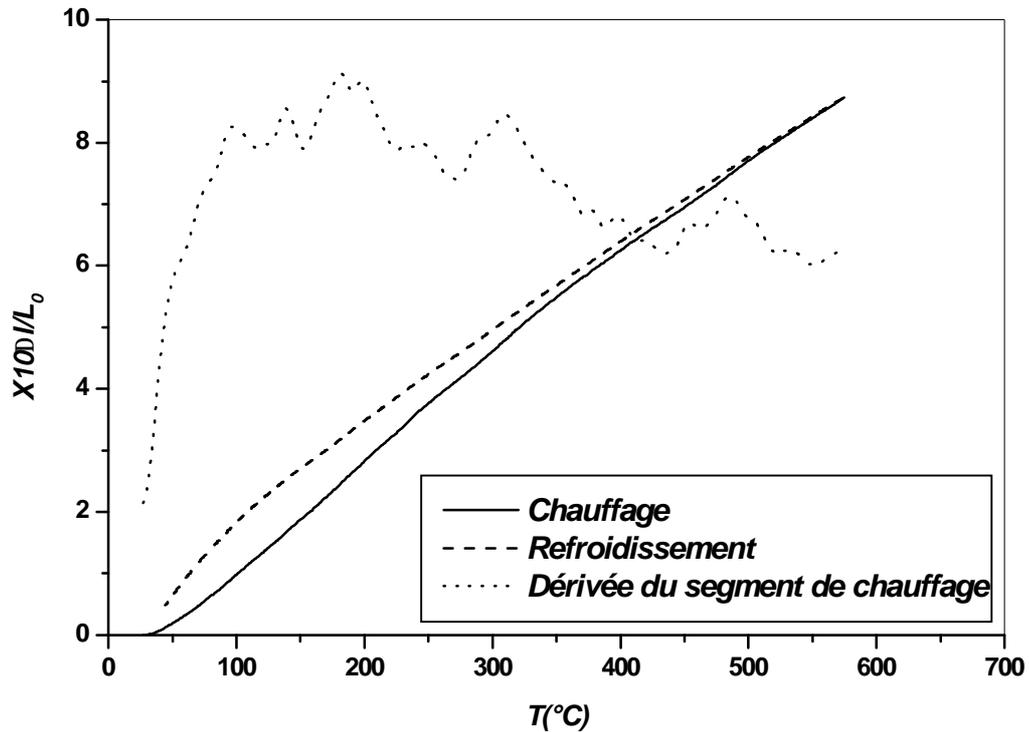
### **b- Cas de l'alliage Cu-15 % mass. In**

#### **Résultats des essais dilatométriques**

##### **Etat de trempe**

La courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé et trempé laisse apparaître deux faibles expansions dans les intervalles [100-250°C] et [400-530°C] respectivement (Fig. 56). Au cours du maintien et du refroidissement aucune anomalie n'a pu être observée. Après vieillissement à 400°C pendant 15 et/ou 71h seule une faible expansion entre 450 et 550°C est observée. L'analyse et la comparaison de tous ces résultats permet d'affirmer que :

- la première expansion observée au chauffage est due à la présence de la phase précipitée au cours de l'essai ou du maintien avant l'essai dilatométrique ; elle pourra être expliquée par l'effet de son volume spécifique supérieur à celui de la matrice.
- la deuxième expansion observée au chauffage peut être liée au phénomène de précipitation continue de la même phase d'équilibre  $\delta$  ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) ou à une seconde réaction discontinue (qui peut résulter des deux types de précipitation intervenant dans le système Cu-In).



**Fig. 56.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $v=2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé et trempé.

-pour l'alliage Cu-15 % mass. In, la précipitation discontinue se fait suivant la réaction suivante :  $\alpha_0 \rightarrow \alpha + \delta$ , où  $\alpha_0$  est la solution solide sursaturée,  $\alpha$  la solution solide appauvrie et  $\delta$  la phase précipitée. Le calcul du volume spécifique de la phase  $\delta$  ainsi que celui de la matrice donne :

$$V_\delta = 14,666 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3, \quad V_m = 12,45 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3.$$

Les expansions observées sur les courbes dilatométriques de l'échantillon Cu-15% mass. In sont dues à la précipitation de la seconde phase d'équilibre  $\delta$  ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ). Cette dernière est de structure triclinique avec les paramètres suivants :  $a = 1,0071 \text{ nm}$ ,  $b = 0,9126$  et  $c = 0,6724 \text{ nm}$  [62]; la solution solide est de structure cubique à faces centrées (CFC) avec  $a = 0,3680 \text{ nm}$  à l'état trempé (sursaturation) et  $a = 0,3610 \text{ nm}$  à l'état vieilli (après équilibre), soit une différence de  $0,007 \text{ nm}$ . Ces données montrent

bien que le volume spécifique de la phase précipitée est supérieur à celui de la matrice. La conséquence immédiate est que la précipitation de  $\delta$  ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) mène à une expansion bien que le rayon atomique de l'indium ( $r_{\text{In}} = 0,157 \text{ nm}$ ) soit supérieur à celui du cuivre ( $r_{\text{Cu}} = 0,128 \text{ nm}$ ), ce qui devrait conduire à une contraction au cours de la précipitation. On se retrouve donc dans le cas de l'effet du volume spécifique prédominant.

### **c- Cas de l'alliage Cu-9 % mass. Sb**

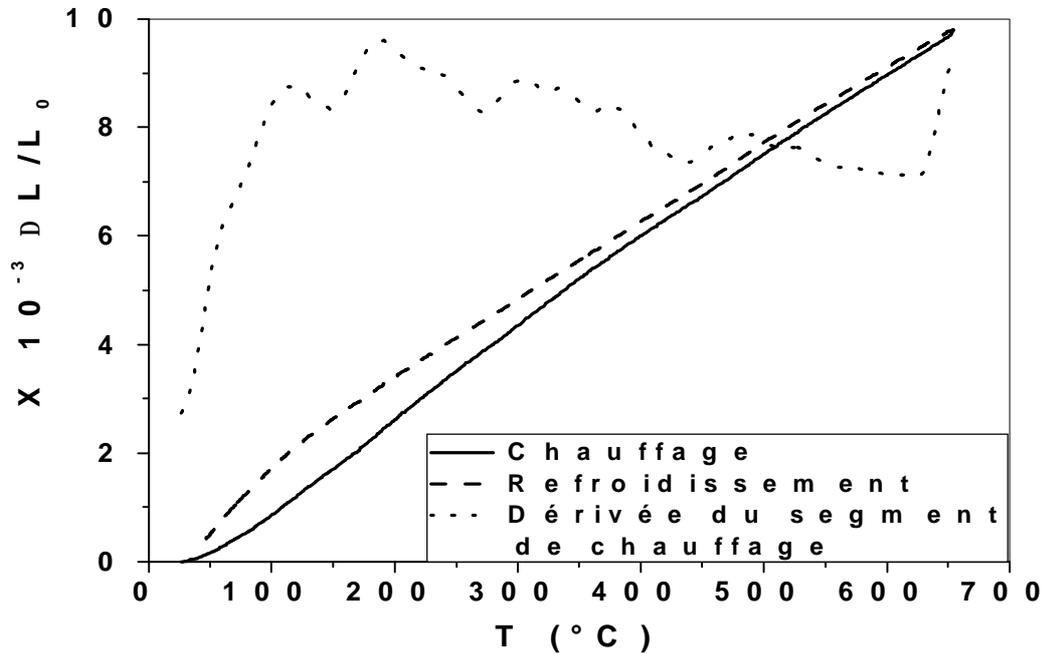
#### **Résultats des essais dilatométriques**

##### **Etat de trempe**

La courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé et trempé présente deux expansions au cours du chauffage, dans les intervalles de température [160-266 °C] et [280-396 °C] (Fig. 57), avec des pics situés successivement vers 186°C et 316°C, caractéristique donc d'une précipitation dans la matrice sursaturée, et une dilatation résiduelle au cours du refroidissement. L'existence de cette dernière montre qu'il reste une certaine quantité de phase précipitée.

La courbe de dilatation est pratiquement identique à celle de l'alliage Cu-15% mass. In ;

pour l'alliage Cu-9% mass. Sb, la réaction de précipitation discontinue est la suivante :  $\alpha_0 \rightarrow \alpha + \delta$ , où  $\alpha_0$  est la solution solide sursaturée,  $\alpha$  la solution solide d'équilibre et  $\delta$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) la phase précipitée de structure hexagonale avec  $a = 0,2752 \text{ nm}$  et  $c = 0,4320 \text{ nm}$  [67], alors que la solution solide est de structure cubique à faces centrées (CFC) avec  $a = 0,3671 \text{ nm}$  à l'état de trempe (sur-saturation) et  $a = 0,3648 \text{ nm}$  à l'état vieilli (après équilibre), soit une différence de  $0,0023 \text{ nm}$ . Au cours de la précipitation, la sortie des atomes de Sb hors de la solution solide mène à une contraction et la formation de la nouvelle phase donne une expansion ; ces deux processus ont donc des effets opposés sur le comportement du matériau.



**Fig. 57.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $v=2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de l'alliage Cu-9 % mass. Sb homogénéisé et trempé.

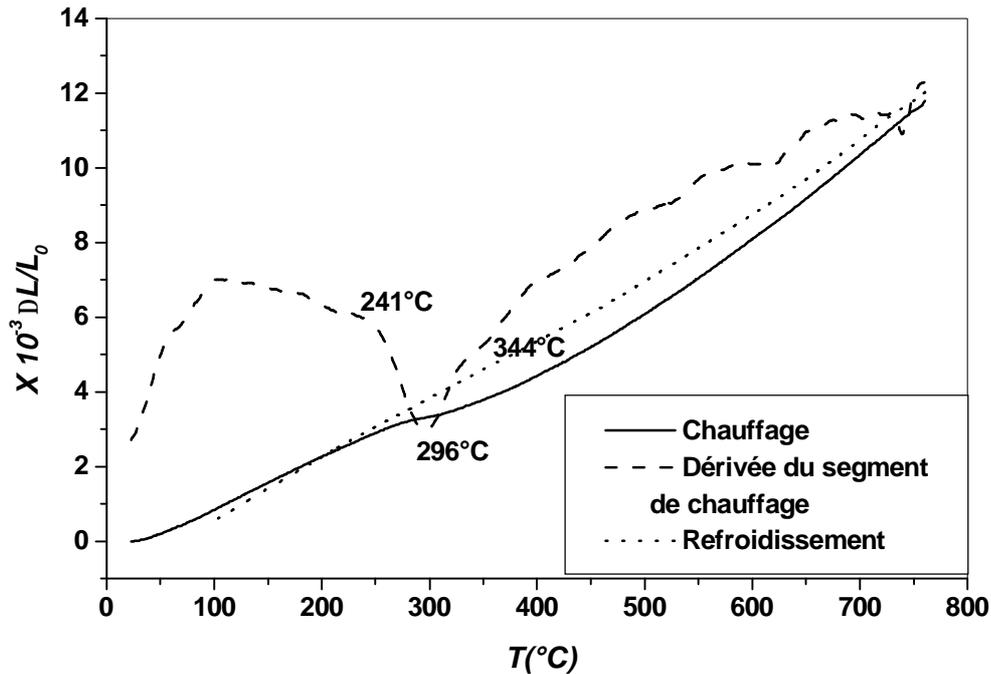
Du moment que les courbes dilatométriques présentent de faibles expansions, cela veut dire que l'effet du précipité  $\delta$  est supérieur à celui de la solution solide. Sachant que la sortie des atomes du soluté Sb hors de la solution solide sursaturée mène à une diminution du paramètre du réseau car le rayon atomique de Sb (0,161 nm) est supérieur à celui de Cu (0,128 nm) et que le calcul du volume spécifique de la phase  $\delta$  ainsi que de celui de la matrice donne :

$$V_{\delta} = 14,165 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3, \quad V_m = 12,36 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$$

on en conclut que pour cet alliage Cu-9% mass. Sb, c'est la variation du volume spécifique associée à la formation de  $\delta$  qui justifie le comportement de l'alliage au chauffage.

**d- Cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu**

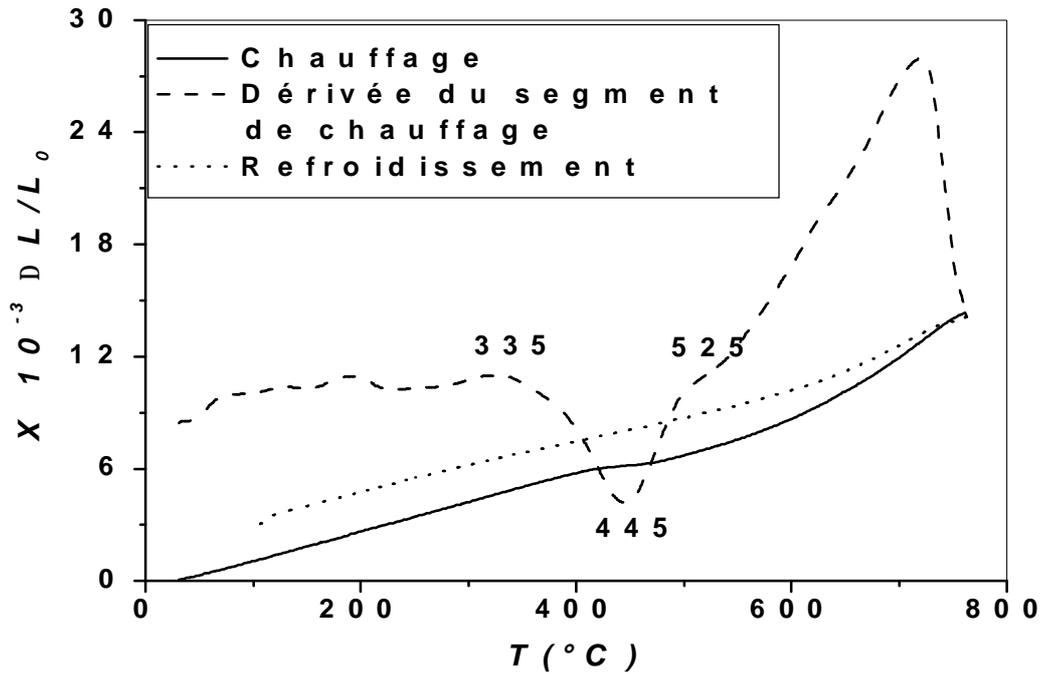
La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie située dans l'intervalle [241-344 °C] (Fig. 58). Cette dernière est composée d'une contraction, avec un minimum situé vers 296 °C, attribuée à la précipitation discontinue de la phase  $\beta$  qui est une solution solide à base d'argent.



**Fig.58.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de l'alliage Ag-8 % mass. Cu homogénéisé 2 h à  $770^{\circ}\text{C}$  et trempé.

**f- Cas de l'alliage Cu-7 % mass. Ag**

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé et trempé présente une anomalie située entre 335 et 525 °C (Fig. 59). Cette dernière est composée d'une contraction, avec un minimum de la courbe dérivée situé vers  $445^{\circ}\text{C}$ , attribuée à la précipitation discontinue de la solution solide à base d'argent.



**Fig. 59.** Courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ( $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de l'alliage Cu-7 % mass. Ag homogénéisé 2h à  $770^{\circ}\text{C}$  et trempé à l'eau.

En comparant les deux types d'alliages à base de cuivre et à base d'argent, on constate une contraction dans les courbes dilatométriques, due à la précipitation de la phase  $\beta$  dans les deux cas. Cette phase se forme à  $442^{\circ}\text{C}$  dans l'alliage Cu-7 % mass. Ag, et à  $290^{\circ}\text{C}$  dans le cas de l'alliage Ag-8 % mass. Cu. C'est une solution solide riche en argent et de structure CFC [89].

En comparant les paramètres du réseau du cuivre ( $a_{\text{Cu}} = 3,61 \text{ \AA}$ ) et de l'argent ( $a_{\text{Ag}} = 4,06 \text{ \AA}$ ), on se rend d'abord compte que la solution solide à base d'argent a un volume spécifique plus grand que celui de la solution solide à base de cuivre. Par ailleurs, lors de la précipitation, le paramètre du réseau de la solution solide à base d'argent augmente et celui de la solution solide à base de cuivre diminue. Par conséquent, lors de la précipitation discontinue, on doit observer une contraction pour l'alliage Ag-8 % mass. Cu. car les deux effets du volume spécifique et du paramètre du réseau varient dans ce sens. Par contre la contraction observée dans l'alliage Cu-7 % mass. Ag est due à l'effet prépondérant du paramètre du réseau.

## *Conclusion générale*

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel la détermination de la structure et du volume spécifique des phases précipitées pour expliquer le comportement dilatométrique des solutions solides sursaturées.

Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherches scientifiques; on citera particulièrement la diffraction des rayons X, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et la dilatométrie. En plus, on a complété nos études par des observations au microscope optique et des mesures de microdureté. Nous avons aussi utilisé plusieurs programmes informatiques pour l'indexation des raies de diffraction parmi les quels on peut citer les meilleurs: le programme **DICVOL04** et le logiciel **CaRIne**.

La synthèse des nombreux résultats obtenus lors de la détermination structurale des quatre phases correspondants aux alliages suivants: Cu-43,52 % mass. In, Cu-31,5 % mass. Sb, Cu-49,3 % mass. Sb, et Al-46,52 % mass. Cu, a permis de tirer les résultats suivants:

- la phase  $-\delta-$  ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) dans l'alliage Cu-43,52 % mass. In a une structure triclinique avec  $a = 6,7053 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,1219 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,7588 \text{ \AA}$ ,
- la phase  $-\delta-$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) dans l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb a une structure hexagonale avec  $a = b = 2,74224 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,32801 \text{ \AA}$ ,
- la phase  $-\eta-$  ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) dans l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb a une structure tétragonale avec  $a = b = 3,99870 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,09283 \text{ \AA}$ ,
- la phase  $-\theta-$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) dans l'alliage Al-46,52% mass. Cu a une structure tétragonale avec  $a = b = 8,36956 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,42143 \text{ \AA}$ .

L'étude par analyses dilatométrique et calorimétrique différentielles de ces quatre phases, nous a permis d'arriver aux résultats suivants:

- aucune transformation n'a été observée dans la phase  $-\theta-$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) (l'alliage Al-46,52 % mass. Cu) et la phase  $-\delta-$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) (l'alliage Cu-31,5 % mass. Sb),

- dans le cas de la phase  $\delta$ - ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) (l'alliage Cu-43,52 % mass. In), la transformation congruente  $\gamma \leftrightarrow \delta$  passe par un maximum situé vers 640°C, et au dessous de cette température aucune transformation n'a été observée,
- dans le cas de la phase  $\eta$ - ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) (l'alliage Cu-49,3 % mass. Sb) il existe une transition de cette phase vers une autre phase qui passe par un maximum situé vers 437°C, qui peut être:  $\eta \longrightarrow \eta + \beta$ , ou bien  $\eta \longrightarrow \eta + \varepsilon$ .

L'étude métallographique des phases ( $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ) et ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ) n'a été possible qu'après un maintien de quelques mois à l'ambiante; par contre les phases ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) et ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) se distinguent bien même sans réactif d'attaque. Les mesures de microdureté de ces phases donnent des valeurs maximales qui rendent leur utilisation très difficile.

La détermination structurale des phases  **$\text{Cu}_7\text{In}_3$** ,  **$\text{Cu}_2\text{Sb}$** ,  **$\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$**  et  **$\text{Al}_2\text{Cu}$**  par diffraction des rayons X, nous a permis de calculer leur volume spécifique pour confirmer l'effet important de la présence des phases sur la dilatation thermique des alliages Cu-15 % mass. In, Cu-9 % mass. Sb, et Al-5 % mass Cu, dont les variations du paramètre du réseau et de la précipitation évoluent différemment. En effet, les expansions observées sont expliquées par la présence de ces phases dont le volume spécifique est supérieur à celui de la matrice, lors de la précipitation des solutions solides sursaturées. Dans le cas des alliages Ag-8 % mass. Cu, et Cu-7 % mass. Ag, la précipitation donne en fait deux solutions solides dont le volume spécifique peut être prépondérant (système Ag-Cu) ou non (système Cu-Ag).

Malheureusement, la diffraction des rayons X n'est pas efficace pour déterminer la structure des phases précipités dans les alliages: Al-5 % mass. Cu, Ag-8 % mass. Cu, et Cu-7 % mass. Ag, car la quantité de ces dernières est assez faible pour être détectée ; la diffraction électronique aurait été plus efficace.

Par ailleurs de nouvelles perspectives de recherche sont ouvertes grâce à certains résultats inattendus et difficile à interpréter comme, par exemple, la transition de la phase  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  à une autre et la structure de la phase correspondant à l'alliage Al-46,52 % mass. Cu.

## *Références*

- [1] D. Hamana, N. Thabet, A. F. Sirenko, *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 2, 97 (1985).
- [2] W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli, *Introduction à la Science des Matériaux*, presses polytechniques et universitaires romandes (1995).
- [3] M. Boufenghour, *Mémoire de Magister*, Université Mentouri - Constantine (2001).
- [4] A. H. Gesler, « Précipitation from Solid Solution of Metals », *Transformation in Solids*, Wiley, 387 (1951).
- [5] A. Guinier, *Nature*, 142, 569 (1938).
- [6] G. D. Preston, *Nature*, 142, 570 (1938).
- [7] W. B. Gropen and G. Sines, *The effect of elastic interaction on the Kinetics of cluster growth*, University of CALIFORNIA, report No 64-10 (1964).
- [8] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson (1991)
- [9] N. Agreew, G. Sachsm, *Z. Phys.*, 66, 293 (1930).
- [10] N. Agreew, M. Hansen, G. Sachs, *Z. Phys.*, 66, 350 (1930).
- [11] C. Zener, *Trans. Aime*, 167, 550 (1946).
- [12] M. Hillert, *Jernkont Ann.*, 141, 757 (1957).
- [13] M. P. Puls, J. S. Kirkaldy, *Met. Trans.*, 3, 2777 (1972).
- [14] J. W. Cahn, *Acta Met.*, 7, 18 (1959).
- [15] H. Bohm, *Z. Metall.*, 52, 564 (1961).
- [16] V. A. Philips, *Trans. Aime*, 230, 967 (1964).
- [17] G. Meyrick, *Scripta Met.*, 10, 646 (1976).
- [18] M. R. Plitcha, H. I. Aronson, J. C. Williams, G. W. Franti, *Scripta Met.*, 13, 407 (1979).
- [19] M. N. Thomson, *PhD Thesis*, University of Cambridge (1971).
- [20] D. B. Williams, E. P. Butlrr, *Int. Met. Rev.*, 26, 153 (1981).
- [21] W. Gust, B. Predel, U. Roll, *Z. Metallkund*, 68, 117 (1977).
- [22] W. Gust, *Phase Transformation*, Series 3, N. 11, 1, 1127, The Institute of Metallurgists(eds), The Chamelon Press (1979).
- [23] E. Hornbogen, *Met. Trans.*, 3, 2717 (1972).

- [24] H. I. Aaronson, M. R. Plichta, G. W. Frauti, K. C. Russel, *Met. Trans.*, A, 9, 363 (1978).
- [25] I. Manna, S. K. Pabi and W. Gust, *Acta Metall. Mater*, 39, 1489 (1991).
- [26] R. A. Fournelle, J. B. Clark, *Met. Trans.*, 3, 2757 (1972).
- [27] D. Hamana, Z. Boumerzoug, *Z. Metallkund*, 85, 476 (1994).
- [28] K. N. Tu, D. Turnbull, *Acta Metall.*, 15, 369 (1967).
- [29] K. N. Tu, D. Turnbull, *Acta Metall.*, 15, 1317 (1967).
- [30] A. Böel and W. Gust, *Z. Metallkund*, 79, 296 (1988).
- [31] D. Turnbull, *Acta. Metall*, 3, 55 (1955).
- [32] D. Turnbull, H. N. Treafis, *Trans. Aime*, 33, 212 (1958).
- [33] H. I. Aaronson, Y. C. Liu, *Scripta Metall*, 2, 1 (1968).
- [34] I. Kavrr, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Ziegler press, Stuttgart (1989).
- [35] J. M. Shapiro, J. S. Kirkaldy, *Acta Metall*, 16, 1239 (1968).
- [36] J. S. Kirkaldy, *Decomposition of Austenite by Diffusional Process*, New York, 39 (1962).
- [37] M. Avrami, *J. Chem. Phys*, 7, 1103 (1939).
- [38] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. Aime*, 135, 416 (1939).
- [39] D. Turnubull, H. N Treafis, *Acta Met.*, 343 (1955).
- [40] J. Nystrom, *Ark. Fys*, 1, 18, 359 (1949).
- [41] F. Theobald, *Cristallographie pour la Chimie et les Matériaux*, Service de Publications **ORSAY PLUS**, Université PARIS-SUD, 8<sup>ème</sup> Edition, 352 (1991-1992).
- [42] J. Protas, *Diffraction des rayonnements « introduction aux concepts et méthodes »*, Dunod, Paris, 182 (1999).
- [43] F. Theobald, *Cours de cristallographie pour la chimie et les matériaux* ; Paris 11<sup>ème</sup> Edition (1991).
- [44] H. Lipson, W. Cochran, *the determination of crystal structures*, Vol III, G. Bell and Sous LTD, London (1908).
- [45] C. Giacovazzo, *Direct methods in Crystallography*, Academic Press, London (1980).
- [46] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol IV, the Kynoch Press, Birmingham, England (1974).

- [47] F. Theobald, *Cristallographie pour la Chimie et les Matériaux*, Service de Publications **ORSAY PLUS**, Université PARIS-SUD, 8<sup>ème</sup> Edition 282 (1991-1992).
- [48] G. Cizeron, *La dilatométrie – Méthodes d’approche du comportement physico-Chimique des Matériaux*, Publication Adamel Lhomargy (1996).
- [49] F. Theobald, *Cours de Cristallographie pour la Chimie et les Matériaux*, Service de Publications **ORSAY PLUS**, Université PARIS-SUD, 12 (1990-1991).
- [50] M. Boucheur, *Thèse de Doctorat d’Etat*, Université Mentouri - Constantine (2000).
- [51] C. E. T. White and H. Okamoto, *Cu-In (Copper-Indium), Phase Diagrams of Indium Alloys and Their Engineering Application*, Copyright by ASM International, First Printing, May (1992).
- [52] F. Weibke and H. Eggers, “The Phase Diagram of the System Copper-Indium”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 220, 273 in German (1934).
- [53] J. W. G. A. Vrolijk and L. R. Wolff, “Crystallography of Aligned Cu-In Eutectoid”, *J. Cryst. Growth*, 48, 85 (1980).
- [54] A. S. Koster, L. R. Wolff, "Structure of Copper-Indium  $Cu_7In_3$ ", *Acta Crystallogr*, section B, 36, 3094-3096 in German (1980).
- [55] E. Hellner and F. Laves, "Crystal Chemistry of In and Ga in Alloys With Some Transition Elements (Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, and Au)", *Z. Naturforsch*, A, 2, 177 in German (1947).
- [56] J. Reynolds, W. A. Wiseman and W. Hume-Rothery, "The Equilibrium Diagram of the System Copper-Indium in the region 25-35 at. % Indium", *J. Inst. Met.*, 80, 637 (1951-1952).
- [57] W. Hume-Rothery, J. O. Betterton and J. Reynolds, "The Factors Affecting the Formation of 21/13 Electron Compounds in Alloys of Copper and Silver", *J. Inst. Met.*, 80, 609 (1951-1952).
- [58] H. S. Kim, "Crystal Structure Studies of Alloys  $InMn_3$ ,  $\gamma$ Cu-In,  $\delta$  Cu-In and  $\gamma_3$  Au-Zn", Ph. D. dissertation, Physics, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (1980).
- [59] F. Weibke, "On the Alloys of Gallium and Indium", *Z. Met-allkd.*, 31, 228 in German (1939).

- [60] E. A. Owen and D. P. Morris, "The Application of X-Ray Methods to the Determination of Phase Boundaries in Metallurgical Equilibrium Diagrams", *J. Inst. Met.*, 76, 145 (1949).
- [61] M. Gauneau and R. Graf, "Structure and Orientation of the Equilibrium Phases Developed During Precipitation of an Alloy of Copper-Indium With 16.8% Indium", *Compt. Rend. B*, 266, 1397 in French (1968).
- [62] Koster, Structure of Copper-Indium  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ , *Acta Crystallographica*, section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 36, 3094 (1980).
- [63] CaRIne, C.Boudias (Univ. Technol. Compiègne) et D. Monceau (ENSC Toulouse).  
E-mails : [cyrille.boudias@wanadoo.fr](mailto:cyrille.boudias@wanadoo.fr) et [DMonceau@ENSCT.fr](mailto:DMonceau@ENSCT.fr)
- [64] H. Okamoto, Cu-Sb (Copper-Antimony), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>ème</sup> Edition, Volume 2, Copyright by ASM International, First Printing, December (1990).
- [65] ASM Handbook Committee, *Metals Handbook*, American Society for Metals, 8<sup>ème</sup> Edition (1973).
- [66] A. T. Paxton "Deformation twinning in the intermetallic compound  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ", *Philosophical Magazine A*, 52, 4, 573 (1985).
- [67] K. Schubert "Einige Strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen II" *Naturwissenschaften*, 44, 299 (1957).
- [68] W. R. Cahen, P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Tome 2, 1806 (1996).
- [69] Fujita et Lu, An Electron microscope study of GP zones and  $\theta'$  phase in Al-1,6 at.% Cu Crystals, *Mater. Trans., JIM* 33, 892 (1992).
- [70] E. Hornbogen, Die Elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidung in Al-Cu-Mischkristallen, Teil II: Die Bildung der Phasen  $\theta''$ ,  $\theta'$  and  $\theta$  in Al-Cu Mischkristallen, *Aluminium*, 43, 2, 115 (1967).
- [71] J. M. Silcock et al, *JIMMA*, 21, 616, cité par Mondolfo (1976).
- [72] E. Matsubara et J. B. Cohen, Local Atomic Arrangements in Solid Solution Al-1,7% at. Cu at 793 K, *Acta Met.*, 31, 2129 (1983).
- [73] T. Sato, T. Murakami, Y. Amemiya, H. Hashizume et T. Takahashi, Determination of Structure and Formation Kinetics of Early Stage GP zones in an Al-1,7 at. % Cu Alloy by Small Angle X-ray Scattering of Synchrotron Radiation, *Acta Met.*, 36, 1335 (1988).
- [74] P. Deschamp, Etude au Microscope Electronique de la pré précipitation dans l'alliage Aluminium Cuivre à 4%, Thèse de Doctorat d'Etat , Université d'Orsay (1962).

## Références

---

---

- [75] B. Dubost et P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, Technique de l'Ingénieur, Traité de métallurgie, Paris, M240-242 (1991).
- [76] V. A. Philips, Lattice Resolution of Strain Fields at Guinier-Preston Zones in Al-3.0% Cu, *Acta Met.*, 21, 219 (1973).
- [77] E. Matsubara et J. B. Cohen, The GP Zones in Al-Cu Alloys-I, *Acta Met.*, 33, 1945 (1985a).
- [78] E. Matsubara et J. B. Cohen, The GP Zones in Al-Cu Alloys-I, *Acta Met.*, 33, 1957 (1985b).
- [79] Y. M. Koo, M. E. Wall, L. E. Tanner et J. B. Cohen, Direct Aging of Al-1,7 at.% Cu between the reported GP zone Solvi, *Scripta Met.*, 31, 2129 (1987).
- [80] S. Belliot, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud U.F.R. Scientifique d'ORSAY (2000).
- [81] J. W. Martin, *Micromechanisms in particule-hardened Alloys*, Cambridge University Press, 8 (1980).
- [82] N. Ageew, M. Hansan, G. Sachs, Entmischung and Eigenschaf tanderungen Ubersattiger Silber – Kupferlegierungen-Zs. Physik, 66, S. 350 (1930).
- [83] W. Gust, B. Predel, K. Diekstall, Zur discontinuierlichen Ausscheidung in Silber-6,2 at % Copper – Dreikristallen- Zs. Metallkunde, 62, 2, S.75 (1978).
- [84] W. Scharfenberger, J. Gartner, H. Borchers, Texturentersuchungen bei Ag-Cu 7,5 – Zs. Metallkunde, 61, 10, S 756 (1970).
- [85] J. B. Clark, Age hardening in a Mg-9 Wt % Al alloy, *Acta Met.*, 16, 2, 141 (1968).
- [86] H. Bohm, Untersuchungen Zur Aushartung bei der diskontinuerlichen Ausscheidung, *Z. Metallkunde*, 52, 8, S. 512 (1961).
- [87] D. Hamana, Thèse de Doctorat, Université de Kharkov (1983).
- [88] R. Raty Miek, H. M. Oja, "Sources of Physics Teaching Part 1 and 2" September (1968)
- [89] R. Wirth, H. Gleiter, *Acta Metall.*, 29, 1825 (1981).
- [90] W. Gust, J. Beuers, J. Steffen, S. Stillz and B. Predel, *Acta Met.*, 34, 1671 (1986).
- [91] H. Choutri, Thèse de Magister à l'Université de Constantine (1989).
- [92] Z. Boumerzoug, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri - Constantine (1998).

## ملخص

الهدف الأساسي من العمل المنجز في إطار هذه المذكرة هو تحديد البنية البلورية و الحجم النوعي للأطوار المترسبة من أجل شرح ظاهرة التمدد الحراري الطولي للمحاليل الصلبة الفوق مشبعة.

من أجل هذا تم استعمال عدة طرق تجريبية بسيطة لكن كافية و دقيقة توافق هذا النوع من الأبحاث العلمية، نذكر منها بصفة خاصة حيود الأشعة السينية، التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الطولي. كما قمنا بإتمام دراستنا بالمشاهدة بواسطة المجهر الضوئي و قياس الصلادة. استعملنا عدة برامج معلوماتية من أجل تأشير خطوط حيود الأشعة السينية نذكر من أحسنها برنامج CaRIne و DICVOL04 .

تمكنا من تحديد البنية البلورية للأطوار  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  و  $\text{Cu}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ ،  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ،  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  بواسطة حيود الأشعة السينية، هذا ما سمح لنا بحساب حجمها النوعي لإثبات تأثير وجود الأطوار على التمدد الحراري الطولي لسبائك  $\text{Al-5 \% mass. Cu}$ ،  $\text{Cu-15 \% mass. In}$ ،  $\text{Cu-9 \% mass. Sb}$  أين تغير ثابت الشبكة و أنواع الترسيب تكون مختلفة

إلا أن حيود الأشعة السينية غير فعالة من أجل تحديد بنية الأطوار المترسبة في سبائك:  $\text{Al-5 \% mass. Cu}$ ،  $\text{Cu-7 \% mass. Ag}$ ،  $\text{Ag-8 \% mass. Cu}$ ، لأن كمية هذه الأخيرة جد صغيرة من أجل الكشف عنها (إظهارها)؛ الانعراج الإلكتروني يكون أكثر فعالية. من جهة أخرى هناك آفاق جديدة للبحث قد فتحت من أجل بعض النتائج المفاجئة و الصعبة التفسير نذكر منها على سبيل المثال التحول الطوري للطور  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  و البنية الموافقة للسبيكة  $\text{Al-46,52 \% mass. Cu}$

**الكلمات المفتاحية:** تحديد البنية البلورية، حيود الأشعة السينية، التمدد الحراري الطولي، الحجم النوعي، الترسيب المستمر و الغير مستمر

*Détermination de la structure et du volume spécifique des phases précipitées pour expliquer le comportement dilatométrique des solutions solides sursaturées.*

## *Résumé*

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel la détermination de la structure et du volume spécifique des phases précipitées pour expliquer le comportement dilatométrique des solutions solides sursaturées.

Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherches scientifiques; on citera particulièrement la diffraction des rayons X, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et la dilatométrie. En plus, on a complété nos études par des observations au microscope optique et des mesures de microdureté. Nous avons aussi utilisé plusieurs programmes informatiques pour l'indexation des raies de diffraction parmi lesquels on peut citer les meilleurs : le programme **DICVOL04** et le logiciel **CaRIne**.

Nous avons procédé à une détermination structurale des phases **Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>**, **Cu<sub>2</sub>Sb**, **Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>** et **Al<sub>2</sub>Cu** par diffraction des rayons X, ce qui nous a permis de calculer leur volume spécifique pour confirmer l'effet important de la présence des phases sur la dilatation thermique des alliages Cu-15 % mass. In, Cu-9 % mass. Sb, et Al-5 % mass. Cu dont la variation du paramètre du réseau et la précipitation évoluent différemment.

Malheureusement, la diffraction des rayons X n'est pas efficace pour déterminer la structure des phases précipitées dans les alliages Al-5 % mass. Cu, Ag-8 % mass. Cu, et Cu-7 % mass. Ag, car la quantité de ces dernières est assez faible pour être détectée ; la diffraction électronique aurait été plus efficace.

Par ailleurs de nouvelles perspectives de recherche sont ouvertes grâce à certains résultats inattendus et difficile à interpréter comme, par exemple, la transition de la phase Cu<sub>2</sub>Sb à une autre, et la structure de la phase correspondant à l'alliage Al-46,52 % mass. Cu.

**Mots clés:** Détermination de la structure, diffraction des rayons X, dilatométrie, volume spécifique, précipitation continue et discontinue.

*The determination of the structure and the specific volume of the phases precipitated to explain the dilatometric behavior of the supersaturated solid solutions.*

## *Abstract*

The work that we carried out within the framework of this memory had as an essential objective the determination of the structure and the specific volume of the phases precipitated to explain the dilatometric behavior of the supersaturated solid solutions.

For that, one used several experimental methods, simple but rigorous and adapted to this kind of scientific research tasks; one will particularly quote the x-rays diffraction, the differential scanning calorimetry (DSC), and dilatometry. Moreover, one supplemented this study by observations under the optical microscope and measurements of microhardness. We also used several data-processing programs for the indexing of the diffraction rays among which one can quote the best: the program **DICVOL04** and the CaRIne **software**

We carried out a structural determination of phases **Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>**, **Cu<sub>2</sub>Sb**, **Cu<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>** and **Al<sub>2</sub>Cu** by x-rays diffraction, which has allowed to calculate their specific volume to confirm the significant effect of the presence of the phases on the thermal dilatation of Cu-15 % mass. In, Cu-9 % mass. Sb and Al-5 % mass Cu alloys, whose the variation of the lattice parameter and precipitation are different.

Unfortunately, x-rays diffraction is not effective to determine the structure of the precipitated phases in Al-5 % mass. Cu, Ag-8 % mass. Cu, and Cu-7 % mass. Ag alloys because the quantity of these last is enough weak to be detected; electronic diffraction would have been more effective.

In addition new prospects for research are open thanks to certain results unexpected and difficult to interpret like, for example, the transition from the phase Cu<sub>2</sub>Sb to another, and the structure of the phase corresponding to alloy Al-46,52 % mass. Cu.

**key Words:** Structure determination, X-rays diffraction, dilatometry, specific volume, continuous and discontinuous precipitation.