

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

ETUDE DES TRANSFORMATIONS

ORDRE-DESORDRE

DANS LES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE ET DE FER

Par

Amiour Leïla

Soutenu le : / /2005

Devant le jury :

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

DEDICACES

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

Aux deux êtres les plus précieux au monde

ma MERE et mon PERE

QUE DIEU LES PROTEGE

A ceux qui m'ont entourée et soutenue

mes SŒURS et mes FRERES

A la mémoire de mon si cher frère FAYCAL

que Dieu l'accueille dans son vaste paradis

A mes belles Sœurs et mes beaux Frères

mes nièces et mes neveux

Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont prodiguée

durant toutes ces années de dur labeur

A ma GRAND MERE, mes TANTES et mes ONCLES

A mes chères cousines et cousins

Ainsi qu'à toute la famille : AMIOUR et KISMOUNE

A toutes mes amies : A. Nerdjes, A. Karima, A Amel, H. Houda, Dj. Houda

M. Chahrazed, B. Nadjat, T. Amel, Kh. Lamia qui sont si chers a mon cœur

Et à tout ceux qui ont collaboré de près ou de loin au bon déroulement de ce modeste travail corroboré par ce mémoire

Et que Je dédie à tous ceux que j'aime

A moi-même

Leila

REMERCIEMENTS

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du "Laboratoire de Transformations de Phases" de : "L'université Mentouri-Constantine" sous la direction de Monsieur : BOUCHEAR MERZOUG, Maître de Conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine que je tiens à remercier pour avoir accepté de m'encadrer et m'avoir fait découvrir le monde de la recherche scientifique concernant surtout le phénomène de "Transformations ordre-désordre", aussi pour son bon-sens, sa gentillesse, son ouverture d'esprit, ainsi pour ses conseils judicieux et ses discussions scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à Monsieur le Professeur D. HAMANA, Doyen de la Faculté des Sciences et Directeur du "Laboratoire de Transformation de Phases" pour son chaleureux accueil au sein de son laboratoire, pour toutes les possibilités et aides qu'il m'a accordées durant toute la période de ce travail, et aussi pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury de soutenance.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur S. CHEKROUD, membre de ce Jury qui a bien accepté de juger ce mémoire et m'a aidé par ses remarques avisées.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur A. BOUTEFNOUCHET, Maître de Conférences à Faculté de Médecine de L'université de Annaba et à Monsieur Z. BOUMERZOUG, Maître de Conférences au Département de Métallurgie de l'Université de Biskra qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens bien sûr à remercier Monsieur L. HADIADJ Maître de Conférences au Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine, non seulement pour son aide et pour le temps qu'il a passé sur le

manuscrit de thèse pour les problèmes de langues, mais également pour la bonne humeur qu'il répand naturellement autour de lui et sa gentillesse.

Un merci spécial à Monsieur SAOUCHI Abdelhamid pour sa disponibilité et son aide pour les problèmes informatiques, aucun problème durant ce travail n'aurait pu être résolu sans son aide, ainsi que pour sa gentillesse, sa générosité et ses conseils avisés.

Encore mille remerciements pour les nouveaux docteurs :

A. Azizi, pour sa patience, ses efforts et son aide dans toutes mes démarches expérimentales.

A. Hayoune, pour toutes les discussions et idées que nous avons partagées sur le sujet.

M. Boufenghour, pour sa gentillesse, son soutien, son aide moral et ses conseils que j'ai bénéficiés de son expérience.

J'exprime ma sympathie à L'ensemble des membres du laboratoire spécialement : Lamia, Radia, Leila, Nawel, Aicha, Hanen et Lamine ainsi qu'à tous les chercheurs se trouvant au sein du bâtiment de recherche "Physique des Matériaux" pour les relations amicales que nous avons eues durant ces deux années de thèse et qui ont constitués un facteur de motivation très important pour la bonne marche de ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier M^{elle} N. HADEF pour sa générosité et ses documents précieux qui m'ont vraiment aidé pour réaliser ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....01

Chapitre : 1

Introduction sur la transformation ordre-désordre

1.1-LA CLASSIFICATION THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION DE PHASE.....03

1.2-LES TROIS ETATS DE STRUCTURE DES MATERIAUX

 1.2.1-Introduction.....05

 1.2.2-Les structures désordonnées.....05

 1.2.3-Les structures ordonnées.....05

 1.2.4-Les métaux dans un état d'ordre intermédiaire.....06

1.3-L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE.....07

1.4-L'ORDRE DANS UN ALLIAGE BINAIRE

 1.4.1-Introduction.....08

 1.4.2-Transition ordre-désordre dans un alliage binaire.....09

 1.4.3-Variation du paramètre d'ordre avec la température12

1.5-LES DIVERSES ETAPES DE LA TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE

 1.5.1-Introduction.....13

 1.5.2-Les cinétiques de l'ordre à courte distance.....14

 1.5.3- La germination et la croissance de la phase ordonnée.....15

 1.5.4-L'augmentation du degré d'ordre.....15

 1.5.5-La coalescence des domaines 'antiphases.....16

1.6-VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES AVEC L'ORDRE	
1.6.1-La chaleur spécifique.....	17
1.6.2-Les propriétés magnétiques.....	18

Chapitre : 2

Les structures ordonnées dans le système Cu-Au

2.1-INTRODUCTION.....	20
2.2-LE SYSTEME : Cu-Au	
2.2.1-Caractéristiques générales du cuivre.....	20
2.2.2-Caractéristiques générales de l'or.....	21
2.2.3-Diagramme d'équilibre du système : Cu-Au.....	22
2.3-LES DOMAINES D'ANTIPHASES, LES PAROIS D'ANTIPHASE DANS LE SYSTEME Cu-Au :	
2.3.1- Les domaines et les parois d'antiphases.....	25
2.3.2-L'observation des PAPHs par M.E.T	26
2.4- LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS : Cu-Au	
2.4.1- Introduction.....	29
2.4.2- Les cinétiques de transformation.....	30
2.4.3-Les mécanismes de transformation.....	32
2.5- VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DANS LE SYSTEME Cu-Au	
2.5.1- La résistivité électrique.....	35
2.5.2- Les propriétés mécaniques.....	36

Chapitre : 3

Les structures ordonnées dans le système Fe-Al

3.1-INTRODUCTION.....	38
-----------------------	----

3.2-CARACTERISTIQUES GENERALES DES ELEMENTS PURS	
3.2.1-Caractéristiques générales du Fer.....	38
3.2.2-Caractéristiques générales de l'aluminium.....	40
3.2.3-Caractéristiques générales du Chrome.....	41
3.2.4-Propriétés physiques de Fer, l'aluminium et du Chrome.....	41
3.3- SYSTEME Fe-Al	
3.3.1-Diagramme d'équilibre Fe-Al.....	42
3.3.2-Les superdislocations des domaines et des parois d'antiphase.....	47
3.3.3-Les mécanismes de transformation de phases dans Fe-Al.....	49
3.3.4-Les propriétés physiques des alliages Fe-Al.....	51
3.4- L'INFLUENCE DE L'ADDITION DU CHROME SUR LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS L'ALLIAGE BINAIRE Fe-Al	
3.4.1-L'effet du Cr sur la mise en ordre.....	56
3.4.1-L'effet du Cr sur la mise en ordre.....	56
3.4.2-La ductilité.....	56
3.4.3-La limite élastique.....	57
3.4.4-Le durcissement.....	58
3.4.5-La corrosion.....	58

Chapitre : 4

Alliages étudiés et techniques de caractérisation

4.1-ALLIAGES ETUDIES.....	60
4.2- TRAITEMENTS THERMIQUES APPLIQUES	60
4.2.1- Les alliages à base de fer.....	60
4.2.2- Les alliages Cu-Au.....	60
4.3- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	
4.3.1- La microscopie optique.....	61
4.3.2- L'analyse dilatométrique.....	62
4.3.3- La calorimétrie différentielle (DSC).....	64

4.3.4- La diffraction des RX.....	65
4.3.5- La microdureté.....	66

Chapitre : 5

Résultats expérimentaux et interprétations

5.1- ETUDE METALLOGRAPHIQUE.....	68
5.1.1- Alliage Cu-50% mass. Au.....	68
5.2.1- Les alliages à base de Fer.....	69
5.2- RESULTATS DES ANALYSES CALORIMETRIQUES DIFFERENTIELLES.....	71
5.2.1- Alliages du système Cu-Au.....	71
5.2.2- Alliages à base de Fer.....	79
5.3- RESULTATS DES ANALYSES DILATOMETRIQUES	86
5.3.1- Alliage Cu-50% mass. Au.....	86
5.3.2- Les alliages à base de Fer.....	93
5.4- RESULTATS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X.....	99
5.4.1- Les alliages à base de Fer.....	99
5.4.2- Alliage Cu-50% mass. Au.....	102
5.5- RESULTATS DE LA MICRODURETE.....	102
5.3.1- Alliage Cu-50% mass. Au.....	102
5.3.2- Les alliages à base de Fer.....	103
5.6- SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS.....	105
Conclusion générale.....	107
Index.....	109
Références bibliographiques.....	111

Introduction générale

Introduction générale

Toute substance de composition chimique fixée, peut se présenter sous des formes homogènes dont on peut distinguer les propriétés et que l'on appelle des états : les trois états possibles de la matière sont : le solide, le liquide et le gaz ; ils diffèrent par leur densité, leur capacité calorifique, etc. Les propriétés optiques et mécaniques d'un solide ou liquide sont également très différentes.

De façon général, pour une même substance solide ou liquide, on peut obtenir plusieurs arrangements distincts des atomes, des molécules ou des particules, qui leur sont associés, à qui vont correspondre à des propriétés différentes du matériau solide ou liquide constituant ainsi des phases [1].

L'expérience met donc en évidence des phénomènes de transition de phases ou de changement d'états par des changements atomiques dans un cristal où on passe d'une phase cristalline à une autre.

Les transformations de phases sont des phénomènes physiques connus depuis fort longtemps. On les rencontre dans la nature ou dans l'expérience ; ils sont mis en œuvre également dans de nombreux systèmes, techniques ou procédés industriels : la fusion des matériaux puis leur solidification sont des étapes importantes dans les opérations métallurgiques, etc [1].

On a également mis en évidence des transitions de phases qui se traduisent par l'apparition de propriétés nouvelles de la matière, il faut noter que l'on provoque une transformation de phases en agissant de l'extérieur pour modifier une variable thermodynamique intensive qui caractérise le système ; la température, la pression, le champ magnétique ou électrique, etc [1].

On sait aussi, par expérience qu'une transition de phase commence à se manifester à une échelle microscopique en faisant intervenir le phénomène de nucléation. Si l'on descend à l'échelle atomique ou moléculaire, on fait intervenir les forces répulsives et attractives entre les atomes ou les molécules pour rendre compte des propriétés macroscopiques et la structure microscopique d'un matériau .

Une transformation de phases se produit lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données et au-delà de ces caractéristiques thermodynamiques d'une transition de phase qui permettent de fonder une classification de ces transitions ; on peut a priori classer les transformations de phases en deux grandes catégories :

- les transitions de phases pour les quelles aucune des phases ne se distingue par des propriétés intrinsèquement différentes : elles se caractérisent par un changement d'ordre, de structure ou de symétrie dans le matériau,

-les transitions pour les quelles l'une des phases qui apparaît a une propriété physique nouvelle ; celle-ci peut d'ailleurs être associée à un changement de symétrie ou de structure.

La transition ordre-désordre dans un alliage binaire relève de la première catégorie : les atomes de chaque constituant sont répartis aléatoirement sur les sites cristallins dans la phase désordonnée à haute température, alors qu'ils occupent préférentiellement certains sites dans la phase ordonnée à basse température.

Pour mieux comprendre le phénomène de transition ordre-désordre, des études antérieures [2] ont été menées au Laboratoire de Transformation de Phases concernant les structures ordonnées des solutions solides du système Fe-Al et l'effet du vieillissement sur ce phénomène ainsi que la transformation ordre-désordre que subit un alliage Fe-30% at. Al élaboré par deux méthodes différentes, la fusion conventionnelle et la solidification rapide par la technique dite : "flot planaire" [3].

Le thème de ce mémoire de Magister concerne l'étude des transformations ordre désordre dans les alliages à base de Cuivre et de Fer, afin de déterminer les conditions d'apparition des différentes phases ordonnées et la transition ordre-désordre ainsi que de voir l'effet de l'adition du chrome sur la stabilité de la phase ordonnée B2.

En plus d'une introduction et d'une conclusion, le mémoire comporte cinq chapitres répartis en deux grandes parties. La partie A est constituée de trois chapitres: le premier chapitre est consacré aux considérations théoriques sur le processus de transformations ordre-désordre, le deuxième chapitre décrit ce phénomène dans les alliages Cu-Au et le troisième chapitre concerne l'étude de cette transition dans le système Fe-Al avec l'addition du Cr. La deuxième partie est constituée de deux chapitres: le quatrième chapitre donne une présentation détaillée des alliages étudiés et les techniques expérimentales utilisées, le cinquième est le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation.

Chapitre 1

*Introduction sur la
transformation ordre-désordre*

Chapitre : 1

Introduction sur la transformation ordre-désordre

1.1- LA CLASIFICATION THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION

DE PHASE :

Un système peut subir des transformations qui l'amènent à changer d'état. Il va alors passer d'un état initial vers un état final en passant par des états intermédiaires plus ou moins bien définis. Lors de ce changement des échanges d'énergies auront lieu entre le système et le milieu extérieur.

Une approche microscopique utilisant la chimie du cristal peut donner les bases de la classification des transformations de phases. Si une solution solide subit une transformation de phase à une température critique T_c par l'absorption d'énergie thermique, la phase transformée possède une énergie interne élevée (l'enthalpie), et les liaisons entre les atomes proches voisins sont plus faibles que celles à basses températures. De ceci résulte un changement de la nature des liaisons des premiers et seconds proches voisins. La transformation de phase dans les matériaux peut être classée en trois catégories [4].

❖ Transformation reconstructive :

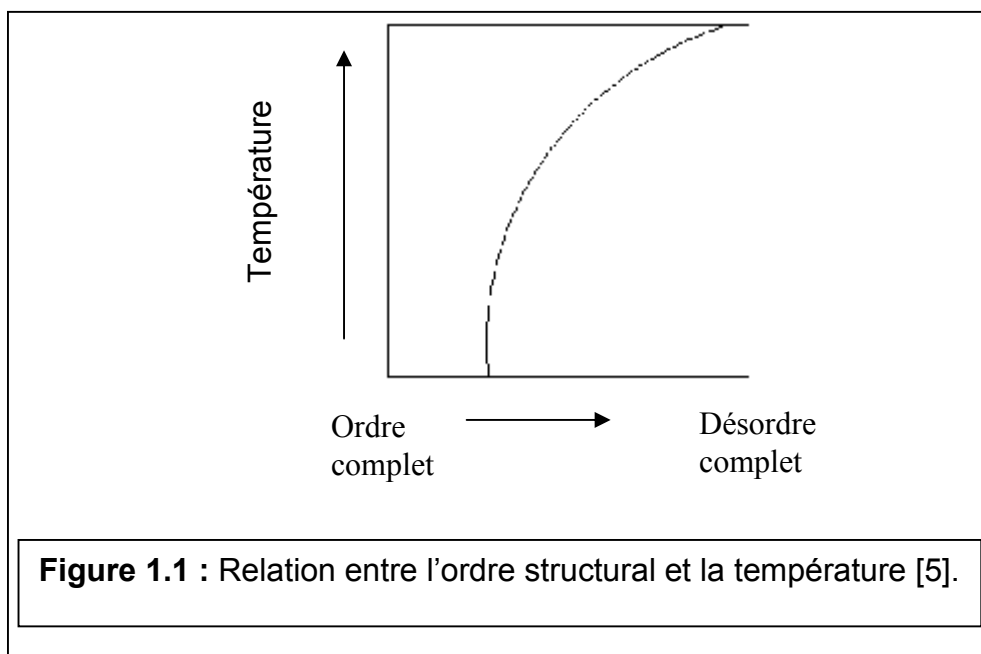
Une transformation reconstructive entraîne la rupture des liaisons atomiques. Le changement de l'arrangement interne d'atomes dans le cristal est extensif, donc il indique un large déplacement atomique avec distorsion. Une telle transformation exige beaucoup d'énergie et elle est très difficile à inverser [5].

❖ Transformation déplaçante (displacive) :

Dans une transformation déplaçante, aucune liaison n'est cassée, il n'existe qu'un petit déplacement d'atomes et une réadaptation des angles de liaison. La structure est laissée intacte. Ce type de transformation se déroule presque instantanément et il est facile à inverser [5].

❖ **Transformation ordre-désordre :**

Le troisième type de transformation polymorphique est celui d'une transition ordre-désordre, on l'observe souvent dans les alliages métalliques. Lorsque la température augmente, l'ordre parfait d'une structure est perturbé et le désordre complet n'est obtenu qu'à une température bien donnée (Fig. 1.1), donc il n'existe pas un point défini de transitions entre l'ordre parfait et le désordre complet.



Dans un ordre parfait, les atomes se trouvent toujours dans des sites bien spécifiques de la structure. Aux hautes températures, près du point de fusion de la substance, les atomes sont dans un état complètement désordonné. Ce principe d'ordre-désordre montre qu'un alliage de composition AB peut exister sous plusieurs états de désordre. Dans un état d'ordre parfait, l'atome A est toujours dans le site structural 1 et l'atome B est toujours dans un état structural 2. Dans le cas du désordre partiel, les distributions ne sont pas complètement aléatoires. Le troisième état est le désordre complet, cela veut dire qu'il existe une probabilité identique de trouver les atomes A et B dans n'importe quel site de la structure [5].

1.2- LES TROIS ETATS DE STRUCTURE DES MATERIAUX :

1.2.1- Introduction :

L'observation des matériaux nous conduit à distinguer trois états fondamentaux de la matière : gazeux, liquide et solide. L'atome est l'élément constitutif de la matière. Etablir un modèle de structure de la matière, c'est décrire l'arrangement des atomes en donnant leurs positions et la répartition des différentes espèces. D'un point de vue structural, on est amené à classer les matériaux en trois catégories correspondantes aux états, désordonnées, ordonnées et intermédiaires [6].

1.2.2- Les structures désordonnées :

On dit qu'une structure est parfaitement désordonnée, si autour d'un atome quelconque du matériau, pris comme origine, la position d'un second atome est Complètement indéterminée. Supposons que les positions des atomes soient connues, en prenant un atome quelconque comme origine, on détermine les distances entre cet atome origine et ses proches voisins ; en prenant comme origine les atomes du matériau les uns après les autres, on s'aperçoit qu'on retrouve à peu près les mêmes distances, ceci est du aux interactions entre atomes qui leur imposent des conditions géométriques et donc des distances entre atomes proches voisins sensiblement identiques, distribuées autour d'une valeur moyenne, caractéristique du matériau.

On dit alors qu'il existe un ordre partiel à courte distance : cet ordre disparaît à grande distance. La diffraction donne accès à ces distances moyennes et au nombre moyen d'atomes situés à une distance donnée d'un atome quelconque pris comme origine.

En résumé, l'ordre à courte distance est caractéristique de l'état désordonné [6].

1.2.3- Les structures ordonnées :

Une structure est ordonnée si autour de chaque atome, les proches voisins sont disposés suivant un arrangement bien défini, et qui se répète rigoureusement dans tout le cristal ; cet ordre à grande distance est caractéristique de l'état ordonné. A une température donnée, chaque atome de l'édifice cristallin vibre autour de sa

position d'équilibre : ces positions restent parfaitement ordonnées même à grande distance.

Les amplitudes des vibrations atomiques augmentent avec la température. Celles-ci deviennent tellement importantes que les forces de liaisons entre atomes brisées ; l'ordre cristallin est alors détruit : c'est la fusion. Pour tout solide, il existe donc une température de fusion. Elle se produit sans retard lorsque la température croît. Par contre la solidification, le phénomène inverse se produit en général avec un certain retard lorsque la température décroît [6].

1.2.4- Les métaux dans un état d'ordre intermédiaire :

Dans la matière condensée désordonnée, il n'y a pas d'ordre à grande distance mais il existe un certain ordre à courte distance entre proches voisins. D'un autre côté, les défauts cristallins introduisent un certain désordre dans un solide cristallisé. Malgré ces écarts, la distinction entre les deux états ordonné et désordonné est nette.

Il existe d'autres matériaux très usuels comme les matières plastiques, les textiles, les caoutchoucs que l'on peut considérer dans un état d'ordre intermédiaire entre l'ordre parfait du cristal et le désordre du liquide. De point de vue structural, on peut les classer en deux catégories :

- ils sont cristallisés (ordonnés) mais les écarts à l'ordre sont très importants et ils concernent un grand nombre d'atomes.
- ils sont non cristallins (désordonnés), mais il existe un ordre à moyenne distance.

L'élément de base est une très grosse molécule (une macromolécule), qui est formée par la répartition en ligne d'un groupe d'atome (le monomère). Cette chaîne polymérique peut compter jusqu'à 10.000 monomères orientés les uns par rapport aux autres quasiment au hasard, et prenons donc un nombre de configuration quasi infinie. Dans ce type de matériaux on distingue deux familles selon que l'ordre ou le désordre domine [6].

1.3- L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION : ORDRE-DESORDRE :

On considère un système caractérisé par son énergie libre G (minimum à l'équilibre), donnée par:

$$G = E - TS$$

E : l'énergie interne qui dépend des liaisons entre atomes

S : l'entropie caractéristique du désordre ; $S = k_B \log W$ où :

où : W est un nombre de configurations (nombre de complexions) du système pour une énergie donnée E et k_B est la constante de Boltzmann.

Aux basses températures, le terme d'entropie est négligeable et le système est influencé par son énergie interne E (négative) qui peut atteindre sa valeur absolue maximale lorsque les liaisons aux énergies élevées sont formées (le système est ordonné).

Aux hautes températures, le système est influencé par le terme TS qui est maximum pour les systèmes désordonnés. Par conséquent, il en résulte que T est le facteur séparant l'ordre et le désordre. Une transformation de phase doit exister à température critique T_c . Dans cette première approximation, on a volontairement négligé l'effet de l'énergie interne du système qui peut fluctuer [7].

Donc thermodynamiquement la stabilité de l'ordre aux basses températures signifie que l'énergie interne dans l'état ordonné est plus faible que celle dans l'état désordonné. Aux hautes températures, la minimisation de l'énergie libre s'accompagne par l'augmentation de l'entropie (S), et donc l'ordre est détruit au-dessus de la température critique T_c .

Des analyses de la stabilité de l'ordre et du désordre en terme de minimum d'énergie libre (plus précisément l'énergie libre de Gibbs) aux conditions isobares ($P = \text{constante}$) permettent de classer les transformations ordre-désordre selon l'ordre de la transition. L'ordre de la transition est défini par la discontinuité des dérivées de l'énergie libre à la température critique [8].

La discontinuité dans les premières dérivées définit la transition du premier ordre, les autres transitions sont classées comme du deuxième ordre.

La transition du premier ordre peut être caractérisée par quelques caractéristiques typiques [8]:

- discontinuité du volume (la densité massique) et de l'entropie (correspond à la chaleur latente),

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \text{ où } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \text{ a une discontinuité}$$

- la coexistence des deux phases qui peuvent être distinguées à T_c ,
- Il y'a des interfaces avec un excès d'énergie libre interfaciale.
- la possibilité d'existence des phases métastables,
- très près de T_c , entre les limites de métastabilité (appelée spinodale), il y'a une barrière thermodynamique pour le changement continu qui donc ne peut pas se produire. Au lieu de cela, une transition hétérogène doit se produire par la croissance de la nouvelle phase à partir de la phase originale avec une interface entre les deux,
- au-dessous de la limite de métastabilité de la phase désordonnée un ordre continu (une mise en ordre spinodale) peut se produire à partir d'un état désordonné.

La transition de second ordre a les caractéristiques suivantes [8]:

- l'entropie et la densité massique sont continues et la capacité thermique à T_c est discontinue,

$$\text{si : } \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha$$

$$\text{où : } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_p}{T} \text{ a une discontinuité}$$

- pas de distinction entre les deux phases à T_c ,
- pas de coexistence, pas d'interfaces,
- le concept de coexistence de la germination et croissance n'est pas appliqué.

1.4- L'ORDRE DANS UN ALLIAGE BINAIRE :

1.4.1- Introduction :

Les solutions solides ordonnées sont obtenues après un refroidissement très lent. En effet, l'alliage qui se présente sous forme d'une solution désordonnée à température élevée est le siège d'une réorganisation dans la distribution atomique, quand la température décroît lentement, le refroidissement très lent permet aux ions

de chaque espèce d'occuper progressivement des positions bien déterminées dans le réseau cristallin. On peut ainsi déterminer dans un alliage binaire deux sous-réseaux α et β dont les sites seront occupés respectivement par les ions A et B. Dans cet état ordonné de l'alliage, toutes les mailles sont identiques. Il y a formation d'une structure. L'ordre sera d'autant plus parfait que la température est plus basse [9].

1.4.2- Transition ordre-désordre dans un alliage binaire :

La transformation progressive d'une solution solide désordonnée en une structure ordonnée par refroidissement lent est un phénomène réversible. Lors du chauffage, l'élévation de la température favorise l'agitation thermique et l'occupation des sites n'est plus régulière. La variation de la température est :

- soit un facteur d'organisation : au cours du refroidissement on obtient une solution ordonnée.
- soit un facteur de désorganisation : au cours du chauffage la répartition atomique devient aléatoire et la solution devient désordonnée.

Soit une mole d'alliage (AB). Considérons le cas général d'une concentration quelconque de B dans A. Dans la mole d'alliage il y a N_A atomes de A et N_B atomes de B. Pour une température donnée, l'état structural est théoriquement le même au chauffage et au refroidissement. La structure est caractérisée par un paramètre d'ordre (ou également un paramètre de désordre) [9].

1.4.2.1- Paramètre d'ordre :

La solution parfaitement ordonnée ne peut exister qu'en dessous d'une certaine température critique, mais la transition ordre-désordre est généralement étalée sur un large domaine de température. Toute température "T" appartenant à ce domaine est caractérisée par un degré ou paramètre d'ordre.

Le paramètre d'ordre doit permettre de caractériser sans ambiguïté l'état structural du mélange au cours de la transformation ou transition ordre-désordre. L'occupation des sites sera déterminée pour chaque température. Considérons un alliage AB au cours d'une transition ordre-désordre. Les températures limites entre l'ordre total et le désordre total sont respectivement T_1 et T_2 . Dans cet intervalle de températures on peut définir une probabilité d'occupation des sites α et β par les atomes A ou B soit :

P_{X}^Y : la probabilité d'occupation d'un site Y par un atome X ; avec X = A ou B, Y = α ou β .

Si on admet qu'il n'y a pas de lacunes dans l'alliage, les sites α et β sont toujours occupés, ce qui nous permet d'écrire :

$$P_A^\alpha + P_B^\alpha = 1 \text{ et } P_A^\beta + P_B^\beta = 1$$

Dans l'ordre total, chaque espace atomique occupe un sous-réseau. Dans le désordre total, l'occupation des sites est aléatoire. Au cours de la transformation, on définit le paramètre d'ordre (ou de désordre) à partir de la probabilité d'occupation par un atome de son site d'origine (c'est-à-dire du site qu'il occupe dans la structure ordonnée). Ainsi si N_A est la fraction atomique de l'espèce A, le paramètre d'ordre sera défini à partir de la probabilité d'occupation d'un site α par un atome A [9].

1.4.2.2- L'ordre à grande et à courte distance :

Comme dans une solution solide à basse température chaque type d'atome se place sur un type de sites du réseau cristallin ; on dit que cette solution solide est ordonnée à grande distance. Cette séparation des atomes en sous-réseaux permet à chacun d'eux d'être entouré préférentiellement d'atomes de l'autre type. Lorsque les alliages ont exactement la composition stoechiométrique et que les atomes d'un même type sont exclusivement sur un même sous-réseau, l'alliage est complètement ordonné à grande distance avec l'augmentation de la température, une partie des atomes change de sites, l'alliage est dit partiellement ordonné à grande distance. Fréquemment, à partir d'une certaine température les concentrations des atomes sur les différents types de sites deviennent identiques, l'alliage est dit désordonné à grande distance.

Le passage de l'état ordonné à grande distance à l'état désordonné peut se faire par une modification brutale de l'état d'occupation des sites du réseau à la température de transition ; dans ce cas, la transformation ordre-désordre est une transformation de phase du deuxième ordre. Il serait aussi possible d'envisager que la probabilité d'occupation des sites évolue de façon continue, la transformation serait alors du premier ordre [10].

1.4.2.2.1- Paramètre d'ordre à grande distance :

L'ordre à grande distance qui peut être défini quantitativement de plusieurs manières, caractérise la façon dont les différents types de sites sont occupés par les différents types d'atomes. Donc toutes les structures ordonnées à grande distance peuvent être décrites à l'aide d'un ensemble de sous-réseaux.

Le modèle le plus utilisé pour traiter l'ordre à grande distance est celui de Bragg-William qui considère un alliage binaire contenant N_A atomes de A, N_B atomes de B et deux sous-réseaux (α) et (β).

Dans l'état parfaitement ordonné à grande distance, n_α les n_α sites α et les n_β sites β sont respectivement occupés par les atomes A et B, alors que dans l'état désordonné la distribution des atomes A et B sur les deux types de sites est aléatoire [10-12].

Par suite du désordre, la probabilité moyenne de rencontrer un atome A sur un site α ne sera plus égale à 1 mais $P_A^\alpha < 1$; la probabilité de trouver en moyenne un atome B sur le site α est évidemment $1 - P_A^\alpha$. Lorsque la structure est complètement désordonnée $P_A^\alpha = \frac{1}{2}$ pour une solution AB mais $P_A^\alpha = \frac{1}{4}$ pour la solution AB_3 . La valeur P_A^α n'est pas une mesure commode du degré d'ordre puisqu'elle n'est pas nulle lorsqu'il y a désordre total; c'est pourquoi Bragg-Williams ont défini un paramètre d'ordre à grande distance :

$$\delta = (P_A^\alpha - N_A)/(1 - N_A)$$

où N_A est la fraction atomique A en solution pour un alliage à l'état ordonné, c'est à dire tous les atomes A occupent les n_α site α , $P_A^\alpha = 1$ et $\delta = 1$. A l'état totalement désordonné la probabilité de trouver un atome A sur un site α est égale à la fraction atomique d'où $\delta = 0$ [13].

1.4.2.2.2.- Paramètre d'ordre à courte distance :

Un état ordonné peut être caractérisé en considérant la proportion d'atomes distincts qui entourent un atome donné. Dans ce cas, l'ordre est défini par rapport aux atomes et non plus par rapport aux sous-réseaux comme dans le cas de l'ordre à grande distance. L'ordre ainsi défini est un ordre local ou ordre à courte distance. Ce concept s'applique aussi bien à une structure ordonnée à grande distance qu'à une

structure désordonnée à grande distance [5]. Cela signifie qu'un atome A cherche à s'entourer préférentiellement d'atome B [10].

Pour caractériser l'ordre à courte distance, il faut compter la proportion de paires AB par rapport au nombre de celles-ci à l'état totalement désordonné. Si chaque atome a ζ premiers voisins dans un réseau contenant N atome, il y a donc $Q = \frac{N}{2} \zeta$ paires de premiers voisins.

-La fraction de paires AB est donnée par : $q = Q_{AB}/Q$

-le degré d'ordre est caractérisé par le paramètre d'ordre à courte distance :

$$\sigma = (q - q_{\text{dés}}) / (q_{\text{ord}} - q_{\text{dés}})$$

q_{ord} et $q_{\text{dés}}$ étant les valeurs de q respectivement pour un alliage parfaitement ordonné et un alliage totalement désordonné [13].

1.4.3- Variation du paramètre d'ordre avec la température :

Comme à basse température, la solution solide est ordonné ; le nombre de paires A-B est plus grand que celui des paires A-A et B-B. La solution a alors une énergie plus faible. Pour interchanger une paire d'atomes situés initialement sur des sites ordonnés et les mettre sur des sites désordonnés, il est nécessaire d'augmenter l'énergie d'une quantité (ν). Ceci est possible grâce à l'agitation thermique qui est capable de fournir cette énergie. A une température donnée l'équilibre est atteint [11]. Le rapport du nombre d'atomes sur des sites incorrects sur le nombre d'atomes situés dans les sites ordonnés devient proportionnel à $\exp(-\frac{\nu}{KT})$, où : K est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

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

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

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

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

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

La courbe donnant la variation du paramètre d'ordre à grande distance δ en fonction de la température (Fig. 1.2) montre que δ diminue progressivement jusqu'à la température critique T_c où il chute brusquement jusqu'à zéro.

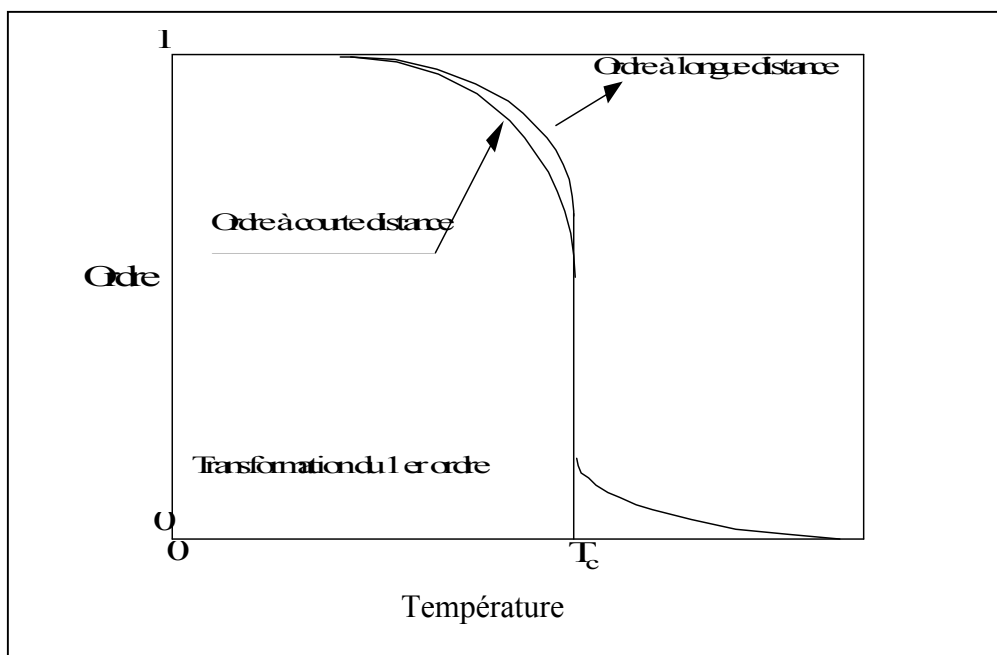


Figure 1.2 : Ordre à courte et à grande distance pour un alliage AB_3 avec une transformation du premier ordre [14].

La variation du paramètre d'ordre à courte distance (σ) avec la température est donnée aussi dans la figure précédente. On remarque que σ diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur T_c où il chute brusquement jusqu'à une faible valeur dite résiduelle qui diminue ultérieurement avec l'augmentation de la température [11-13].

1.5- LES DIVERSES ETAPES DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE :

1.5.1- Introduction :

La phase ordonnée contient un grand nombre de différentes liaisons atomiques (le nombre de paire A-B est supérieure à celui de A-A et B-B) qui réduisent l'énergie

de liaison. A base température, la phase ordonnée est stabilisée lorsque son énergie est plus faible que celle de la phase désordonnée, et les paramètres d'ordre à grande et à courte distance tendent vers l'unité.

Chaque diminution du degré d'ordre augmente l'énergie de liaison et augmente en même temps l'entropie qui a une contribution négative à l'énergie libre. La contribution de l'entropie à l'énergie libre ($-TS$) devient plus appréciable à haute température. Donc le degré d'ordre diminue avec l'augmentation de la température. A température critique T_c , l'ordre à grande distance est complètement détruit et $S = 0$, le paramètre d'ordre à grande distance change généralement d'une façon discontinue à T_c mais la ségrégation locale des atomes continue à exister lorsque la température augmente.

Les alliages subissant les transformations ordre-désordre présentent généralement un ordre à courte distance vers T_c . Quand de tels alliages sont trempés à une température au-dessous de T_c , la structure désordonnée avec un ordre à courte distance est conservée. L'augmentation du temps de maintien à cette température conduit à la germination de la phase ordonnée sous forme de domaines ordonnés qui croissent et tendent à se coalescer formant de grandes domaines ordonnés. En concurrence à ces processus, le degré d'ordre s'approche de l'unité et de cette manière la réaction de mise en ordre peut se résumer dans les 4 étapes suivantes [15]:

- 1-la formation de l'ordre à courte distance au-dessus de T_c ,
- 2-la germination et la croissance de la phase ordonnée au-dessous de T_c ,
- 3-l'augmentation du degré d'ordre à grande distance de la phase ordonnée,
- 4-la coalescence des domaines d'antiphases DAPhs.

1.5.2- Les cinétiques de l'ordre à courte distance :

Les alliages subissant la transformation ordre-désordre présentent un ordre à courte distance à une température au-dessus de T_c . Le degré d'ordre à courte distance augmente avec l'élévation du nombre de paires A-B.

Dans un alliage AB, les deux atomes A et B changent leurs positions par la diffusion. Si les nouvelles positions mènent à une augmentation des liaisons A-B, l'énergie libre du système est normalement réduite et les atomes tendent à passer un temps assez long dans ces nouvelles positions. Par conséquent, le degré

d'ordre à courte distance augmente. Dans ce mécanisme le taux d'augmentation du nombre de liaisons A-B doit être proportionnel à $\exp(-Q^*/RT)$ et $(q_e - q)$ où Q^* est l'enthalpie d'activation de la diffusion, et q_e est le nombre des liaisons A-B à l'équilibre [15].

$$\text{d'où } \frac{dq}{dt} = k_1 \exp(-Q^*/RT)(q_e - q)$$

$$\text{et } \frac{d\sigma}{dt} = k_2(\sigma_e - \sigma)$$

avec k_1 et k_2 sont des constantes et σ_e représente le degré d'ordre à courte distance de l'équilibre.

1.5.3- La germination et la croissance de la phase ordonnée :

Un alliage désordonné trempé à une température au-dessous de T_c est dans un état où l'ordre est généralement à courte distance. ce qui implique que la mise en ordre peut s'étendre jusqu'à quelques proches voisins. Par conséquent, comme il est

illustré dans la figure 1.3, une structure avec un ordre à courte distance peut être envisagée comme une structure ordonnée avec des petits domaines ordonnés [15]. De tels domaines ordonnés de taille supercritique jouent le rôle des germes de la phase ordonnée. Ainsi, la transformation peut être considérée comme débutant par un nombre constant N_0 de domaines ordonnés puis la croissance de ces domaines ordonnés dans toutes les directions.

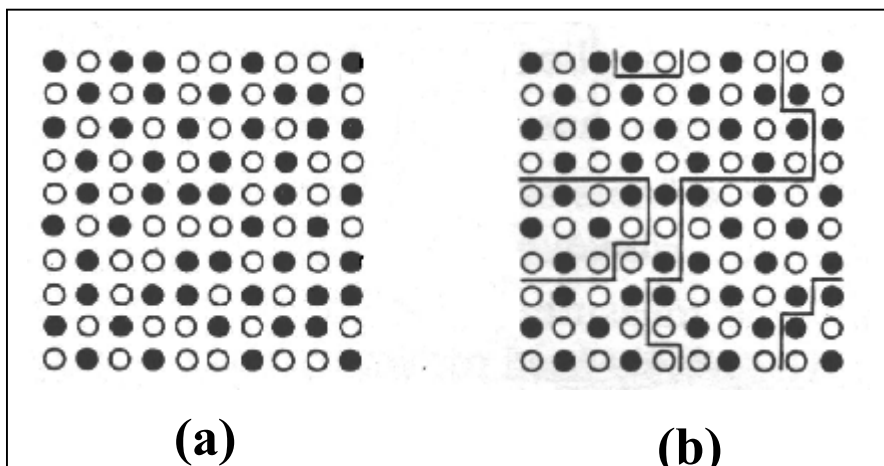


Figure 1.3: (a) Solution Solide A-50at% B avec ordre à courte distance, (b) Régions d'ordre parfait tracé dans la solution montrée dans (a) [16].

1.5.4- L'augmentation du degré d'ordre :

Le degré d'ordre à grande distance dans les domaines ordonnés qui germent et croissent est généralement inférieur de 1. Donc le degré d'ordre dans ces domaines continue à augmenter avec le temps même durant leur croissance. Le mécanisme de mise en ordre nécessite un transfert diffusionnel des atomes des mauvaises positions aux bonnes positions (Fig. 1.4). La mise en ordre est donc une réaction homogène [12].

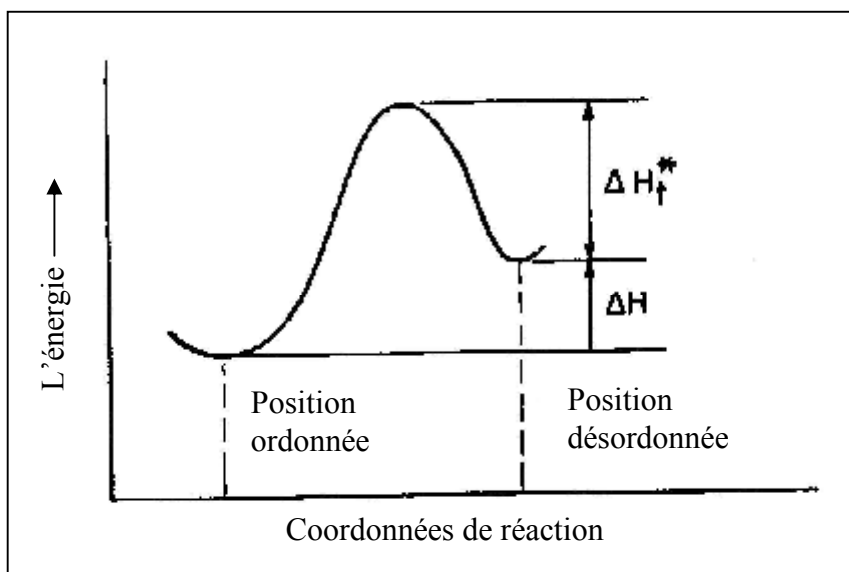


Figure 1.4 : Energie d'activation des réactions ordonnées et désordonnées [15].

1.5.5- La coalescence des domaines d'antiphases :

Les domaines d'antiphases croissent dans un matériau désordonné. Ce processus se termine quand le paramètre d'ordre atteint la valeur une où on obtient un matériau complètement formé par des domaines ordonnés. Le processus suivant est la coalescence de ces domaines ordonnés. Le premier processus est similaire à la recristallisation primaire, c'est à dire l'absorption d'une microstructure déformée par un cristal libre de contrainte. Le deuxième processus est similaire à la recristallisation secondaire, dans le sens que des domaines individuels croissent aux dépend des domaines voisins de telle manière que la surface totale des PAPHs se trouve réduite [17].

1.6- VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES AVEC L'ORDRE :

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

1.6.1- La chaleur spécifique :

Sachant que l'énergie est nécessaire pour que les atomes dans une maille peuvent changer d'une configuration à une autre et que ce changement d'arrangement se fait sur un intervalle de température. La transformation ordre-désordre a un effet notable sur la chaleur spécifique et sur la courbe de la chaleur spécifique en fonction de la température (Fig. 1.5). Le passage d'un état parfaitement ordonné à un état partiellement ordonné caractérisé par un paramètre d'ordre à grande distance « δ » dans une solution solide exige de fournir au système une enthalpie $\Delta H_d = H - H_0$

où H : l'enthalpie de l'état partiellement ordonné

H_0 : l'enthalpie de l'état parfaitement ordonné

Pour désordonner cette solution solide avec l'augmentation de la température, il faut lui fournir l'enthalpie supplémentaire ΔH_d , donc la chaleur spécifique supplémentaire née lors du passage ordre-désordre est $\delta C_p = d(\Delta H_d)/dT$

δC_p est maximal à la température critique T_c et nulle juste au-dessus. La variation expérimentale de δC_p est assez différente de ces prévisions théoriques [17, 18]. Elle montre que δC_p ne s'annule pas complètement à la température critique et il existe une chaleur spécifique qui subsiste au-dessus de T_c : ceci est dû à l'existence de l'ordre à courte distance au-dessus de T_c dont la disparition exige de l'énergie [13, 17].

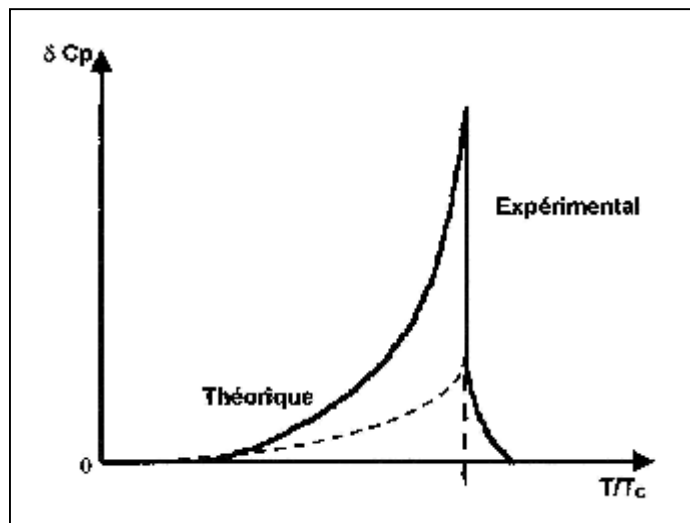


Figure 1.5 : Exès de chaleur spécifique dû à la transformation ordre-désordre [13].

1.6.2 - Les propriétés magnétiques :

Une étude pour les alliages de Heusler, du type $\text{Cu}_2\text{-Mn Al}$ (type $\text{Fe}_3 \text{ Al}$) montre que ces alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné [13]. Frackowiak et al. [19] ont étudié les propriétés magnétiques des alliages à base de Fer ordonnés et désordonnés ayant des concentrations $x= 19.8, 20.7, 24.3, 25.2, 27.3$ et 29.8 at % Al. les variations du champ hyperfin en fonction de la concentration en Al et du plus proche voisin en Al situés dans les deux premières sphères de coordination sont schématisées sur la figure.1.6 (a et b). Une dépendance linéaire du champ hyperfin avec la concentration est reportée pour les alliages désordonnés alors qu'elle n'est pas linéaire pour ceux ordonnés. La figure .1.6 (b) schématise la variation du champ avec le nombre d'atomes de Al, et montre qu'elle est linéaire dans les deux types d'alliages.

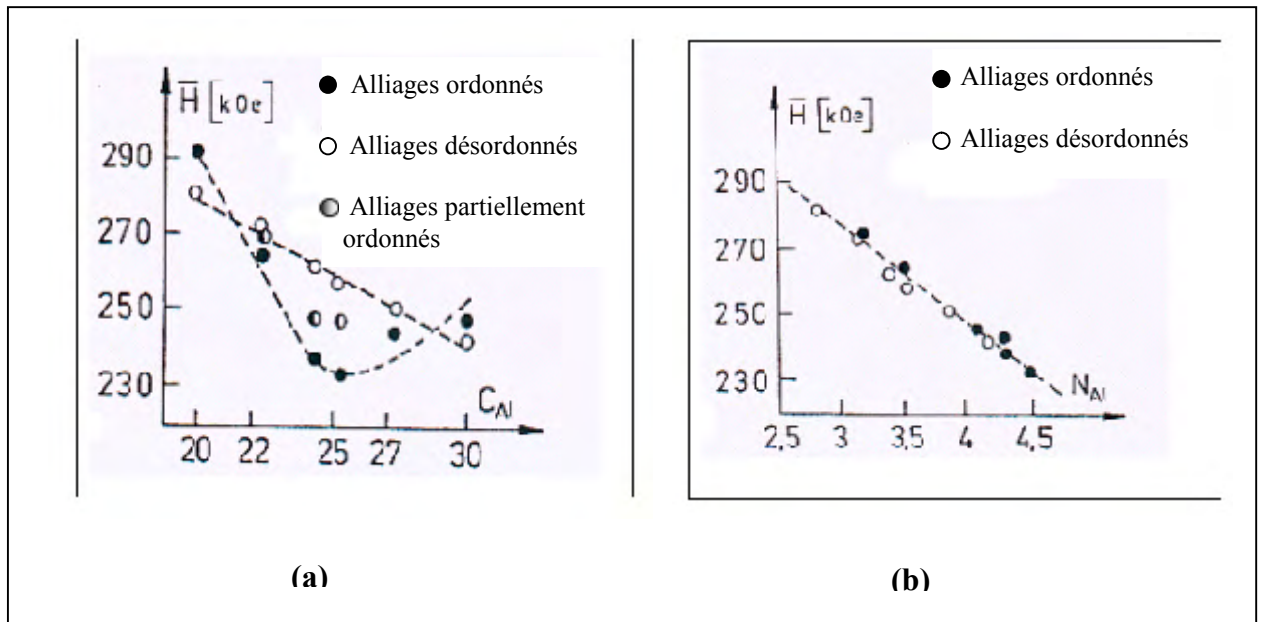


Figure 1.6 : Evolution du champ hyperfin moyen dans les alliages ordonnés et les désordonnés : (a) en fonction de la concentration C_{Al} et (b) en fonction d'atomes Al dans les deux premières sphères de coordination [19].

Chapitre 2

*La transformation ordre-désordre
dans le système Cu-Au*

Chapitre : 2

La transformation ordre-désordre dans le système Cu-Au

2.1- INTRODUCTION :

Le cuivre pur ou sous forme d'alliage fut le premier métal utilisé par l'homme. Grâce à une gamme de propriétés intéressantes, il demeure indispensable dans de nombreux domaines d'applications. L'excellente conductibilité électrique du cuivre constitue sa qualité principale ; ainsi, on utilise près de la moitié de la production mondiale de cuivre dans des applications pour lesquelles cette caractéristique prime (conducteurs, transformateurs, moteurs, générateurs, électronique, etc.). Sa conductibilité thermique est également excellente. Le cuivre est très ductile et facile à mettre en forme par déformation plastique. Sa résistance à la corrosion est excellente dans bon nombre de milieu ; cette propriété permet de nombreuses applications, que ce soit avec le cuivre pur ou avec ses alliages (tuyaux à eau, plomberie, pompes et vannes, etc.) [20].

Une autre raison pour laquelle on fabrique des alliages avec le cuivre est la nécessité d'améliorer la dureté, ce qui est le cas pour les alliages Cu-Au où les deux métaux cristallisent dans le système cubique à faces centrées (CFC) ; avec $r(\text{Cu}) = 1,28 \text{ \AA}$ et $r(\text{Au}) = 1,44 \text{ \AA}$, on constate que le cuivre et l'or forment une solution solide en toute proportion. L'or est allié au Cu en joaillerie pour le rendre plus dur et usinable en différentes formes. Exemple : (Au, Cu) à 18 carats = Au_3Cu . Donc le cuivre améliore la dureté et ses principales applications sont : la monnaie (90 % Au), la bijouterie (75,84 ou 92 Au) et la protection des dents [20,21].

2.2- LE SYSTEME Cu-Au :

2.2.1- Caractéristiques générales du cuivre : « Cu »

Le cuivre est un élément chimique du 1^{er} groupe de la classification de Mendéléev, son numéro atomique est $Z = 29$, sa masse atomique est $A = 63,54$, de

rayon atomique $R=1,28 \text{ \AA}$. Le cuivre est un métal rouge à cassure rose. La température de sa fusion est de $1083 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il a un réseau cristallin cubique à faces centrées à équidistance : $a=3,6074 \text{ \AA}$ (Fig. 2.1). La densité du cuivre est de : $8,94 \text{ g/cm}^3$. Le cuivre possède les plus grandes conductibilités thermique et électrique : la résistance électrique du cuivre est de $0,01780 \text{ hm.mm}^2/\text{m}$. Les différentes nuances du métal en fonction de sa pureté sont : MOO (99,99 % Cu) ; MO (99,95 % Cu) ; M1 (99,9 % Cu) ; M2 (99,7% Cu) ; M3 (99,5 % Cu) et M4 (99,0% Cu) [22].

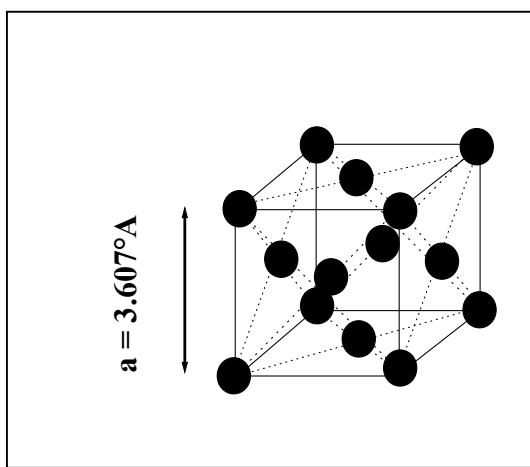


Figure 2.1 :
Représentation schématique de la maille élémentaire de cuivre.

2.2.2- Caractéristiques générales de l'or : « Au »

L'or est un élément métallique de symbole Au et de numéro atomique : $Z=79$, de masse atomique $A= 196,967$, de rayon atomique $R= 1,44 \text{ \AA}$. La température de sa fusion est de $1063 \text{ }^\circ\text{C}$, il a un réseau cristallin cubique à faces centrées à équidistance : $a= 4,07 \text{ \AA}$ (Fig. 2.2), sa densité est : $19,3 \text{ g/cm}^3$.

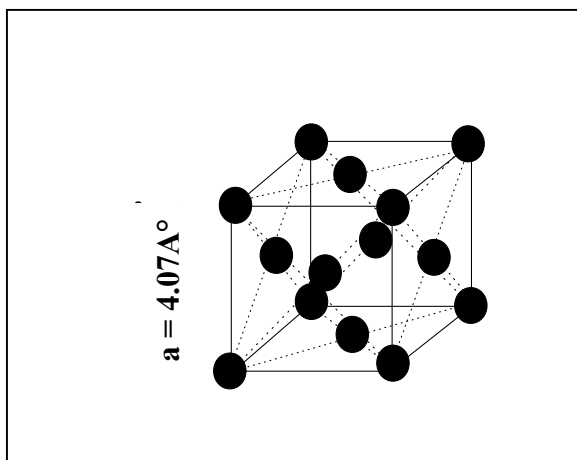


Figure 2.2 :
Représentation schématique de la maille élémentaire de l'or.

2.2.3- Diagramme d'équilibre du système : Cu-Au

Parmi les nombreuses surstructures, il existe un groupe special qui peut être classé comme des surstructures périodiques ou des structures d'antiphase. Le système Cu-Au représente un exemple classique de cette catégorie de structures. Le cuivre et l'or forment des séries continues de solutions solides aux hautes températures, mais différentes surstructures existent aux basses températures pour des compositions : Cu_3Au , CuAu et CuAu_3 . La version la plus courante du diagramme de phase est montrée dans la figure 2.3 [23].

2.2.3.1- Structures des phases :

➤ **La phase ordonnée Cu_3Au** : elle est basée sur la structure cubique à faces centrées de type A_1 . Au-dessus de 390 °C, il y' aura une ségrégation d'atomes et la symétrie de la maille ne sera plus CFC, mais cubique simple (Fig 2.4). Les atomes d'or se trouvent aux sommets du cube et ceux de Cu aux centres des faces, ce qui correspond juste à la composition stœchiométrique Cu_3Au (L12). Chaque atome de Au est entouré de 12 Cu premiers voisins, mais chaque Cu a pour premiers voisins 8 Cu et 4 Au [13, 23].

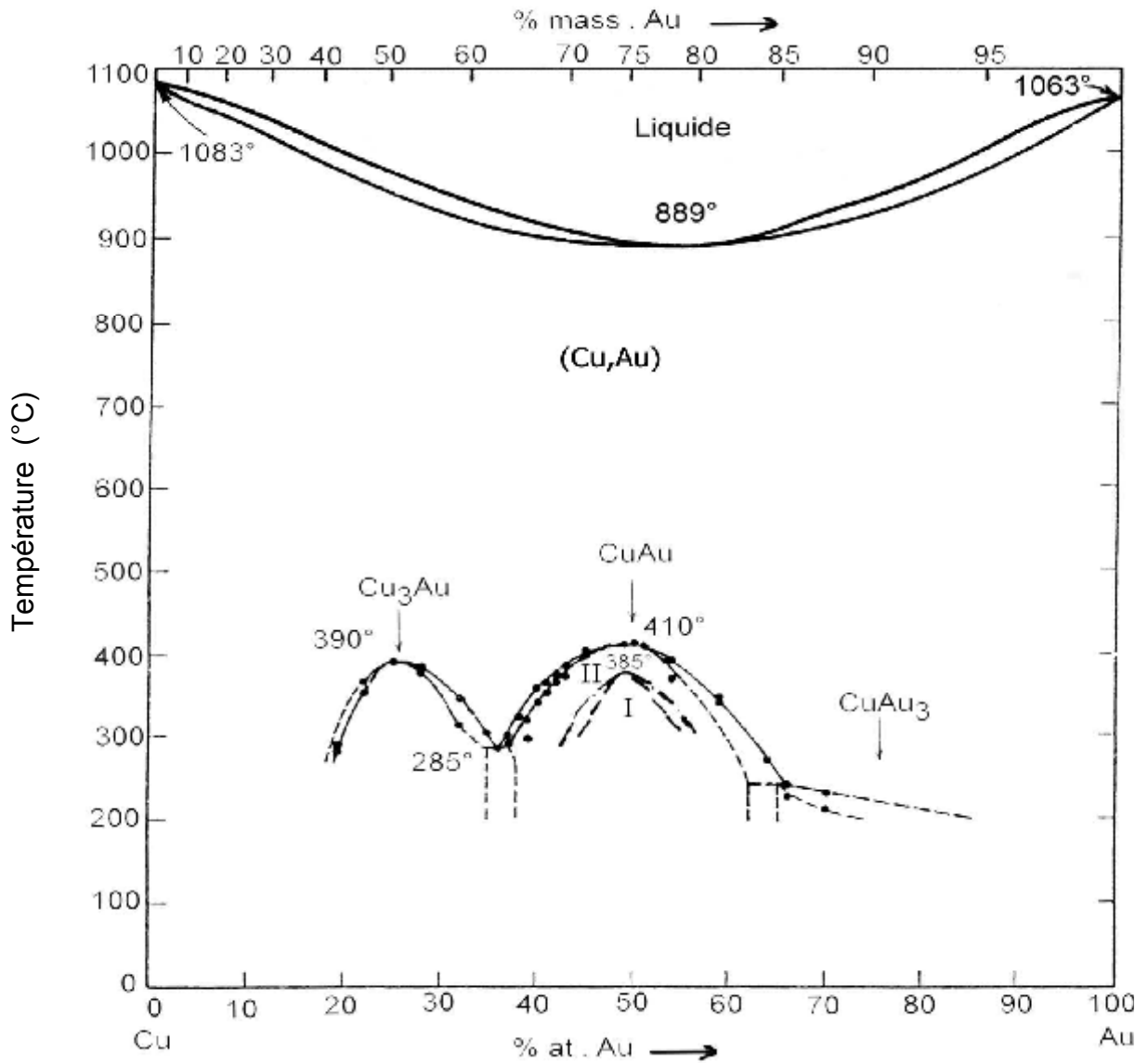


Figure 2.3 : Diagramme d'équilibre du système Cu-Au [23]

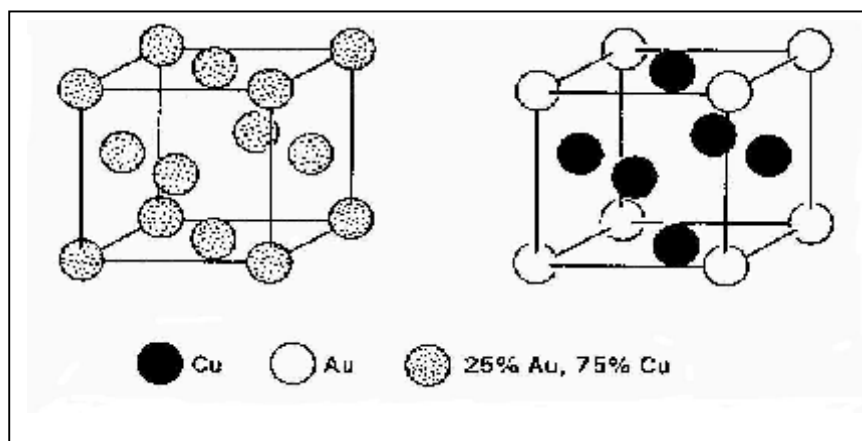


Figure 2.4 : Structures ordonnée et désordonnée de Cu_3Au [23]

➤ **La phase ordonnée CuAu** : sa structure est montrée dans la figure 2.5, elle est aussi basée sur le réseau cubique à faces centrées de type A_1 :

◆ entre 380 °C et 410 °C, une structure AuCu II se produit, elle est caractérisée par une supermaille tétragonale formée d'une colonne de 10 mailles ordonnées avec une paroi d'antiphase toutes les 5 mailles (Fig. 2.5). Cette supermaille est obtenue en partant d'une surstructure parfaite, et en faisant un glissement $\frac{1}{2}[101]$ toutes les 5 mailles ce qui crée la paroi d'antiphase. On peut dire qu'il y a des défauts d'empilement régulièrement répartis tous les 5b dans la surstructure CuAu I, ces défauts d'empilement sont caractérisés par le vecteur $\frac{1}{2}[101]$ ou $\frac{1}{2}[a+c]$ [13].

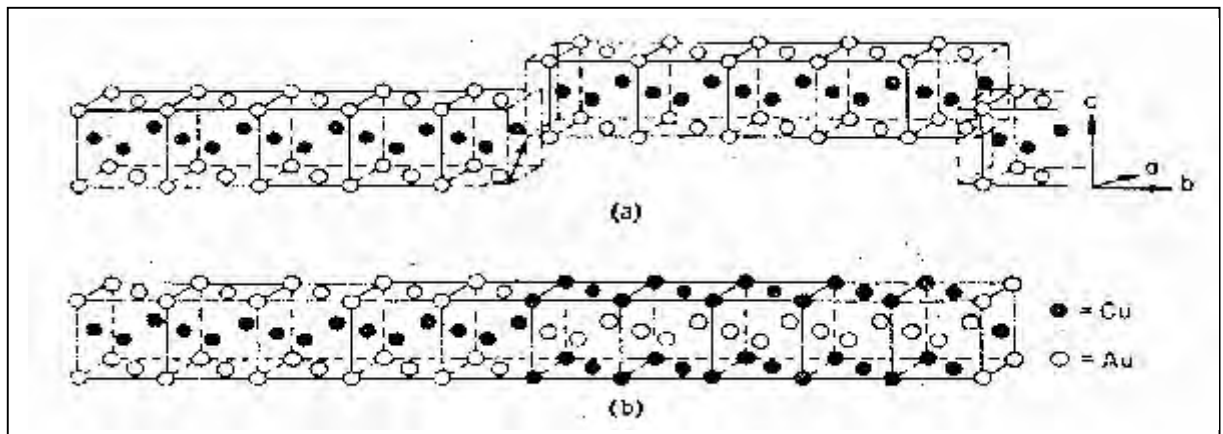


Figure 2.5 : Introduction des défauts périodiques dans la structure CuAu I (a) pour la Construction de la maille tétragonale de CuAu II (b) [13].

◆ Au-dessous de 380 °C, une structure ordonnée CuAu I (L10) se produit et elle consiste en une alternance de plans (001) d'atomes d'or et de plans (001) d'atomes de cuivre. Le cube perd ainsi certains de ses éléments de symétrie, en particulier il y a disparition des axes ternaires. La structure ordonnée devient donc tétragonale avec le rapport axial : $\frac{c}{a} \approx 0,93$. Chaque atome a quatre voisins de même espèce, huit premiers voisins de l'autre espèce (Fig. 2.6) [13].

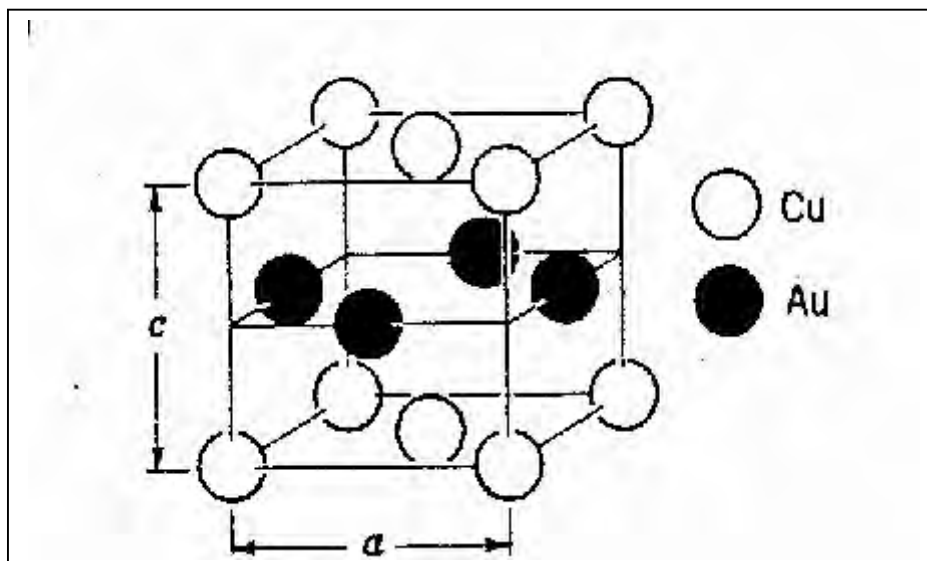


Figure 2.6 : la surstructure tétragonale : CuAu I [13]

➤ **La phase ordonnée CuAu₃** : au-dessous de $T_c = 199\text{ °C}$, la structure est cubique à faces centrées.

2.3- LES DOMAINES D'ANTIPHASES, LES PAROIS D'ANTIPHASES DANS LE SYSTEME Cu-Au :

2.3.1- Les domaines et les parois d'antiphases :

Une paroi d'antiphase se produit par un vecteur d'antiphase (**u**) qui provoque un déplacement d'une espèce atomique d'un réseau à un autre, ce déplacement se manifeste par « un saut de phase » qui peut se présenter au paroi quand les domaines ordonnés croissent ensemble (les parois d'antiphases sont thermiquement générées). Le déplacement peut être aussi produit mécaniquement par des vecteurs de burgers des dislocations qui sont plus petits que le vecteur de translation du sous réseau. Chaque paroi d'antiphase se termine à chaque dislocation et elle est complètement décrite par (**u**) et par un vecteur (**n**) normal à la paroi [17].

La figure 2.7 montre un sous réseau de la structure L12 (Cu₃Au) avec trois vecteurs associés : $u_1 = \frac{a}{2} [110]$, $\frac{a}{2} [101]$, $\frac{a}{2} [011]$. Pour : $n = [001]$, le premier type de parois d'antiphases est produit par u_1 , les deux autres vecteurs (u_2 , u_3) sont pour le deuxième type ; ce sont donc les quatre différents domaines ordonnés possibles

qui représentent le nombre le moins nécessaire pour maintenir une structure métastable des parois d'antiphases d'après « Soap Lather ». Contrairement à B2 (CuZn) qui a uniquement deux domaines d'antiphases possibles et un seul vecteur u_1 [17].

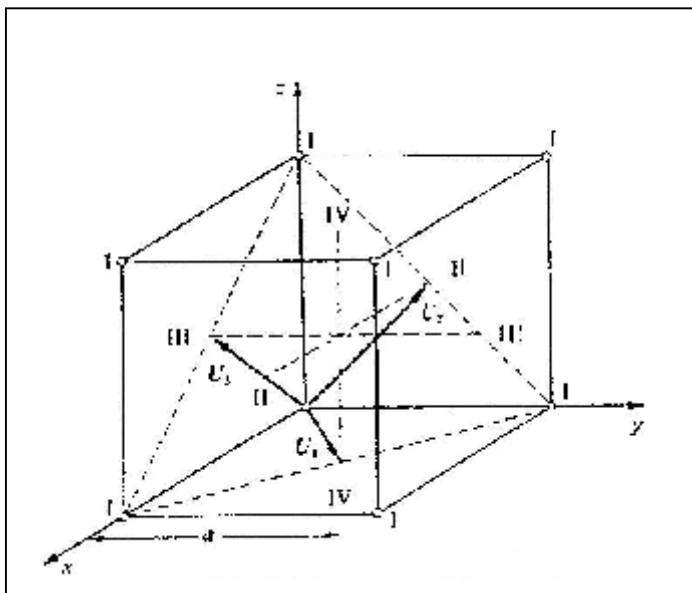


Figure 2.7 : Les trois vecteurs u_i qui génèrent les PAPHs de la structure Cu₃Au [17].

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

2.3.2- L'observation des PAPHs par la microscopie électronique à transmission (M.E.T):

La première observation des PAPHs dans la surstructure Cu-Au I a été faite sur des films très fins évaporés en utilisant la microscopie électronique à transmission [23].

Une structure ordonnée est connue comme une supermaille périodique, et la stabilité de cette dernière ne peut pas être expliquée uniquement en terme d'augmentation du nombre de liaisons AB ; puisque le nombre de liaisons est le même entre Cu et Au dans la supermaille périodique CuAu II et la structure CuAu I (L10), mais la stabilité est attribuée à la diminution de l'énergie électronique de la phase due à la présence de la périodicité des PAPHs. Ces dernières peuvent être identifiées par microscopie électronique au cours de la transformation de la structure désordonnée CFC à la structure tétragonale ordonnée CuAu I, la surstructure apparaît dans la direction [001] suivant l'axe C.

Et les résultats donnent deux types des domaines d'antiphases, le premier est complètement entouré par l'autre type comme il est montré dans la figure suivante [15,23].



Figure 2.8 : La micrographie électronique des PAPh dans la structure CuAu I [23].

Comme des lames minces ont été légèrement inclinées suivant [001] parallèles au faisceau d'électrons, les PAPh apparaissent comme des paires de ligne ; quelques unes de ces dernières se terminent en rencontrant des dislocations, comme il est indiquée schématiquement dans la figure 2.9

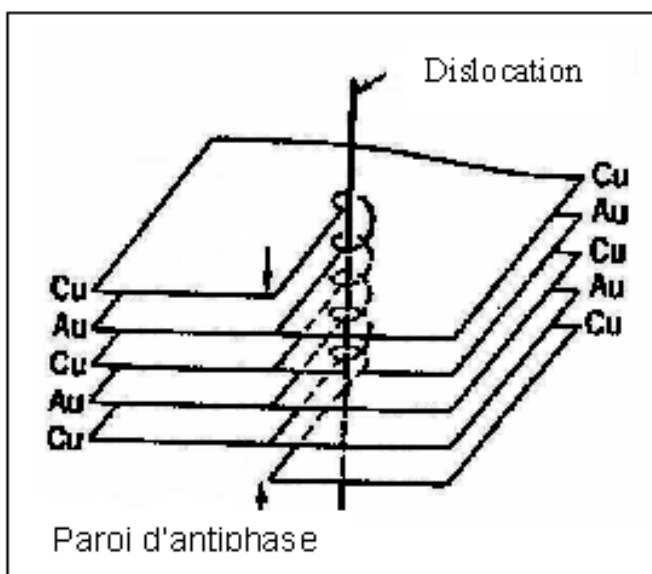


Figure 2.9 : Mécanisme d'une dislocation introduit une paroi d'antiphase dans la structure CuAu I [24].

Pour les deux surstructures CuAu I et Cu₃Au I, il existe une tendance remarquable des PAPHs à se mettre sur les plans du cube du réseau désordonné [23].

La figure suivante montre des domaines d'antiphases dans des films fins d'après [24]; l'axe C est perpendiculaire aux lames et les deux autres axes a et b sont perpendiculaires l'un à l'autre dans différents domaines. A l'intérieur de chaque domaine, régulièrement des lignes droites ont été observées (qui ont des images des parois d'antiphases périodiques). Des études sur les lames minces révèlent d'autres images cristallographiques comme l'existence des macles dans CuAu I et CuAu II [23].



Figure 2.10 : La micrographie électronique d'un domaine d'antiphase monodimensionnel dans CuAu I [23].

La figure 2.11 montre la structure des domaines d'antiphases dans Cu₃Au partiellement ordonnée après un recuit de 75 h à 380 °C et la taille des domaines est presque de 750 Å. L'orientation du cube confirme une forte anisotropie de l'énergie des PAPHs (E_{PAPH}).

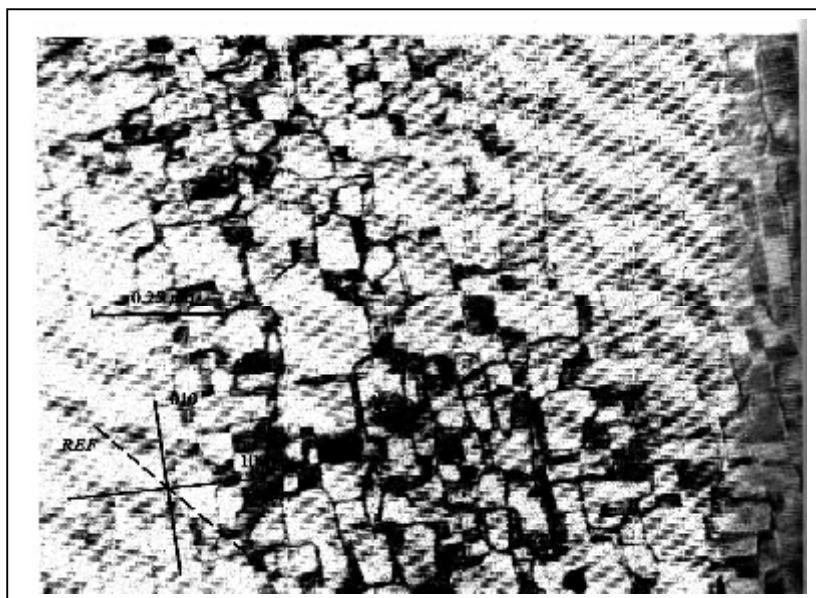


Figure 2.11 : La microstructure d'une paroi d'antiphase en ordre partiel Cu_3Au [17].

2.4- LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS LE SYSTEME : Cu-Au

2.4.1- Introduction :

Dans le diagramme d'équilibre du système CuAu, les diverses transformations ordre-désordre ont été observées au-dessous de 500 °C dont lesquelles une structure ordonnée peut être obtenue à partir d'une structure désordonnée en ordonnant les atomes dans le même réseau.

Considérons la phase Cu_3Au , la transition à 390 °C est considérée comme une transformation ordre-désordre ; pendant le refroidissement de cet alliage (Cu_3Au), les atomes d'or se disposent aux sommets du cube et les atomes de cuivre au centre des faces (Fig. 2.12).

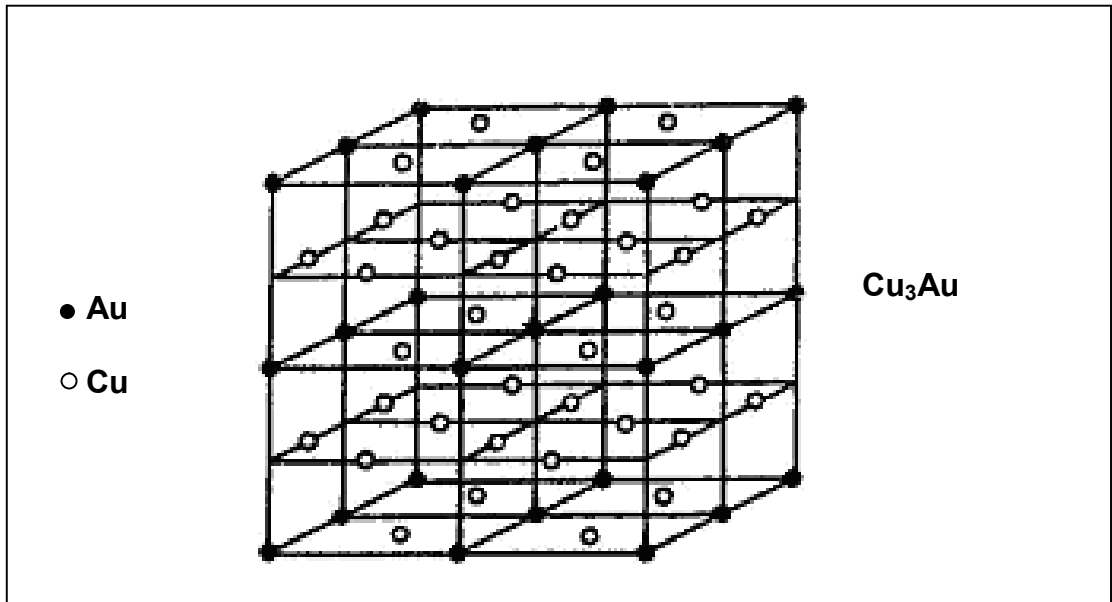


Figure 2.12 : Solution solide de Cu_3Au [25]

Il a été trouvé [26] aussi que seulement un désordre partiel apparaît au-dessous de $390\text{ }^\circ\text{C}$, et une partie considérable se produit à $390\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2.13). Cette discontinuité dans l'ordre à grande distance à T_c indique que la transformation est du 1^{er} ordre.

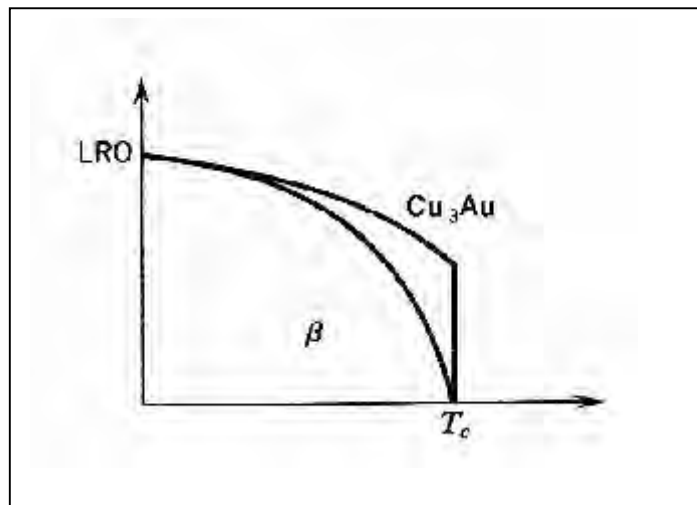


Figure 2.13 : Courbe du degré d'ordre à grande distance en fonction de $\frac{T}{T_c}$ pour Cu_3Au et laiton β [26]

Dans le cas de l'alliage de composition stœchiométrique CuAu, les deux types d'atomes s'arrangent en couches parallèles à une face du cube (Fig.2.14). Toutes les mailles sont identiques et contiennent le même nombre d'atomes d'or et de cuivre.

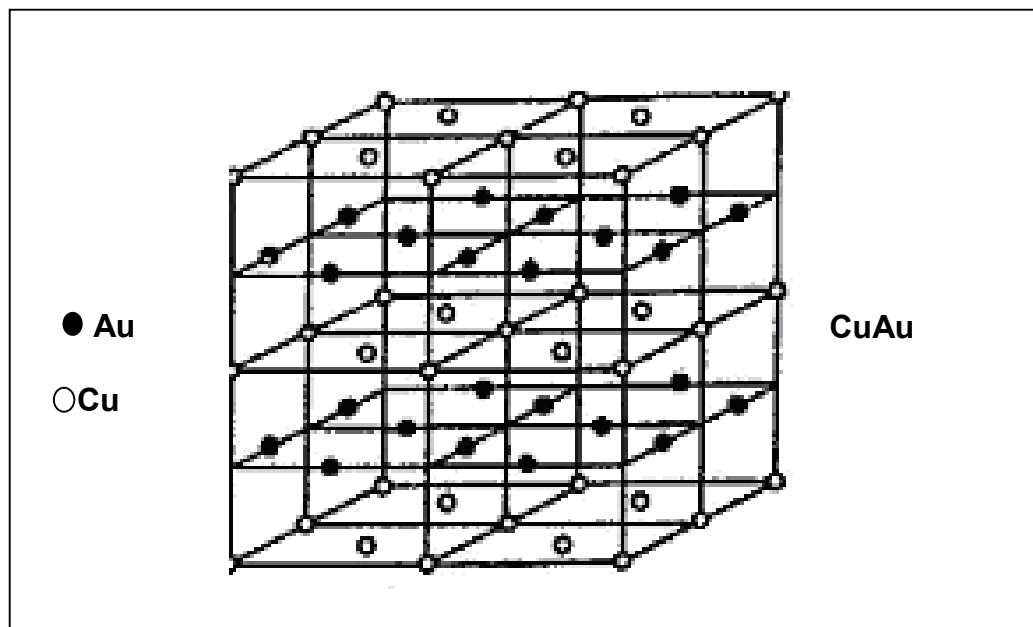


Figure 2.14 : Solution solide de Cu Au [25]

On dit donc qu'il se forme une surstructure résultante d'une migration d'atomes à l'intérieur du réseau [26]. Le diagramme d'équilibre du système CuAu a montré que la surstructure CuAu II peut être formé soit à partir de la forme désordonnée à haute température ($T > 410\text{ °C}$), soit à partir de la forme ordonnée CuAu I (voir le diagramme d'équilibre).

Les propriétés physiques, les cinétiques de la formation et l'existence de la chaleur latente aux températures de transition montrent que la surstructure périodique CuAu II est en état d'équilibre ; contrairement aux transformations ordre-désordre habituelles, la région ordonnée est une fonction de la combinaison : température-temps et les domaines dans la structure périodique CuAu II restent avec la même taille [23].

Pour les alliages CuAu₃ Batterman a montré qu'un ordre à grande distance existe au-dessous de la température critique $T_c = 199$ °C mais pas pour des compositions supérieures à celle de CuAu₃ [23].

2.4.2- Les cinétiques de transformation :

La transition Ordre-désordre dans Cu₃Au est faible, cette dernière est due au faible coefficient de diffusion mais beaucoup plus à l'existence de quatre types des domaines d'antiphases DAPhs dans ce réseau. Il y a quatre atomes par unité de volume dans le réseau CFC et le réseau peut être pris comme une interpénétration de quatre sous-réseaux CS (Fig. 2.4) [23]. Chaque région peut s'ordonner par la disposition des atomes Au sur un de ces quatre sous-réseaux et les atomes de Cu sur les trois autres.

La réaction de mise en ordre dans l'alliage CuAu est très rapide d'après Van Tendeloo et *al.* Cook (référence 11 citée par [27]) a prédit théoriquement le diagramme de phase du système CuAu et il a divisé la transformation du 1^{er} ordre, ordre-désordre en quatre régions caractérisées par trois températures (T_c , T_c' et T_s) telles que :

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

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

T_s : est la température où le joint de phase est instable et cohérent au-dessous de laquelle un ordre continu ou un ordre spinodal se produit. Ce qui a été confirmé par De Fontain (référence 14 citée par Yasuhiro Tanaka [27]) qui a démontré l'existence d'une ligne d'ordre dans le diagramme de phase du système CuAu par la méthode de variation de « cluster».

Y. Tanaka et *al.* (référence 16 citée par Vasuhiro Tanaka [27]) ont montrés que par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique au cours de la mise en ordre de l'échantillon Cu-Au trempé à partir d'un tel traitement thermique, la phase ordonnée germe dans la matrice désordonnée au-dessus de 357 °C cependant au-dessous de cette température un ordre homogène se produit et il est dû à l'ordre spinodale.

La phase ordonnée cohérente apparaît au joint de grain au-dessus de 380 °C et elle se forme à l'intérieur du grain au-dessous de 370 °C. La température du joint de grain a été estimée à 375 °C et une structure de type martensitique a été identifiée par certains chercheurs [2, 4] correspondant à l'observation de la phase ordonnée incohérente, car l'ordre au-dessus de T_c apparaît incohérent et il est possible de créer des dislocations interfaciales entre les deux phases : ordonnée et désordonnée comme il a été observé par : Van Tendeloo et *al.* (référence 11 citée par [27]).

2.4.3- Les mécanismes de transformation :

Dans le système CuAu, la mise en ordre de la structure ordonnée CuAu II à partir de la phase désordonnée a été observée par : la diffraction des rayons X (DRX), les mesures de la résistivité électrique, la microscopie électronique à transmission MET et la microscopie électronique à haute résolution MERH sous forme de plaquettes de martensite parallèles aux plans {110} de la matrice désordonnée après une période d'incubation caractérisée par le mécanisme de germination et croissance, tandis que le mécanisme de la croissance n'a pas été défini s'il est martensitique ou massive comme il a été montrés par certains chercheurs (références 1-11 citées par Yasuhiro Tanaka [27]).

Pour l'alliage CuAu I Hirabayashi et Wursmann (référence 8 citée par [27]) ont rapportés qu'il y a formation des plaquettes fines des domaines ordonnés parallèles aux plans {101} de la matrice et des macles dues aux contraintes d'accommodations. Les premiers stades de mise en ordre de la phase ordonnée CuAu I de la composition stoechiométrique CuAu ont été examinés par DRX, MET et MEHR pour des échantillons subissant des vieillissements entre 380 °C et 350 °C suivis par trempe, ces examens montrent :

- ❖ au-dessus de $T_s = 357$ °C, le processus de mise en ordre se produit par germination et croissance, donc la coexistence des deux phases : ordonnée et désordonnée forment une structure de macle,
- ❖ au-dessous de $T_s = 357$ °C, le processus devient un ordre homogène dû à l'apparition de l'ordre spinodale [27].

Le MET a montré un contraste de macles aux premiers stades de l'ordre spinodale dû à un arrangement des domaines fins parallèles aux directions $\langle 101 \rangle$ [27].

Le MEHR révèle une interface entre la phase ordonnée et la phase désordonnée, cette dernière devient diffuse à la température près de T_c , bien que l'ordre se produise par germination et croissance. En outre, il était difficile d'observer le plan cristallographique spécifique aux premiers stades du processus de l'ordre spinodale.

Il a été montré aussi que le degré d'ordre varie d'une façon discontinue dans le mécanisme de germination et croissance et d'une façon continue dans l'ordre spinodale [27].

Une autre étude a été faite concernant toujours la transition ordre-désordre dans l'alliage Cu-75 % mass. Au [28] et a montré que :

- la température d'équilibre de la transition CuAu I \longrightarrow CuAu II est de 385 °C et cette transition suit un mécanisme de germination et croissance.
- la phase Cu-Au II se transforme en une solution désordonnée CFC à 420 °C par la transition du premier ordre (référence 1 citée par [28]).
- la transition inverse de la transformation de la phase désordonnée CFC (A_1) à CuAu I (L10) est rapide aux températures en dessous de 350 °C (références 4 et 6 citées par [28]). Et la transformation de A_1 à CuAu II à 390 °C a besoin d'un temps d'incubation plus longs (référence 4 citée par [28]).

2.5- VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DANS LE SYSTEME : Cu-Au

2.5.1- La résistivité électrique :

La résistivité électrique est plus élevée dans une structure désordonnée que celle dans une structure ordonnée (Fig. 2.15), car elle a pour origine la diffusion des ondes électriques par les défauts du réseau y compris les vibrations thermiques (les impuretés, les dislocations et les défauts ponctuels) [13].

Donc il est évident qu'une chute de la résistivité électrique apparaît avec l'augmentation de l'ordre, c'est bien ce qui est observé expérimentalement.

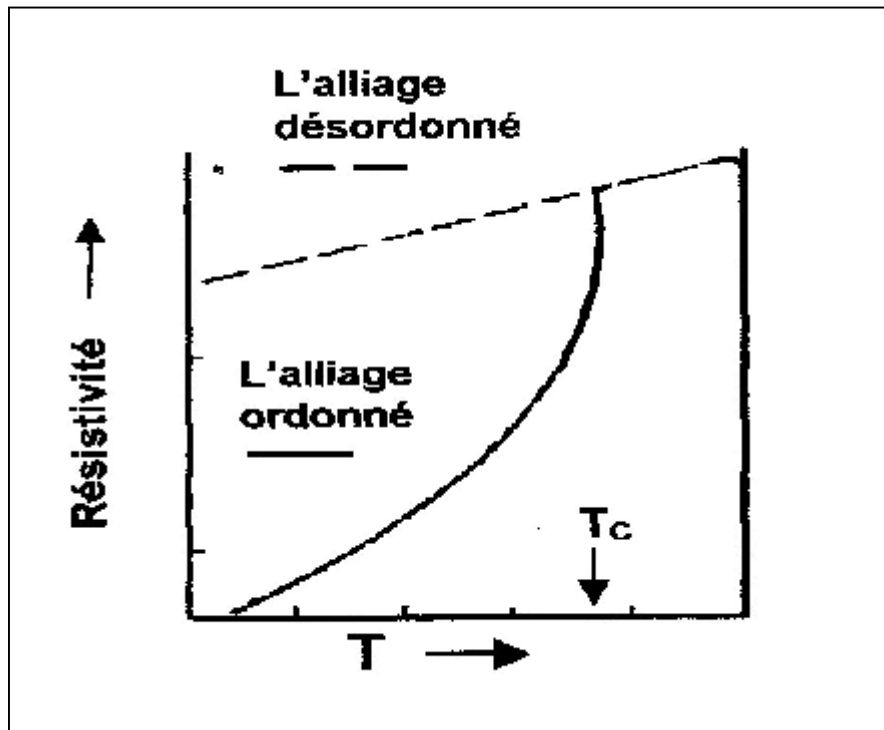


Figure 2.15 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température au cours d'une transformation ordre-désordre [13].

On peut déterminer aussi l'influence de l'ordre sur la résistivité électrique à partir de la composition (Fig.2.16), par exemple dans le système Au-Cu pour les compositions stœchiométriques où l'ordre est presque parfait, la résistance est expérimentalement faible, alors que pour les compositions loin de ces compositions stœchiométriques, la résistance augmente [13].

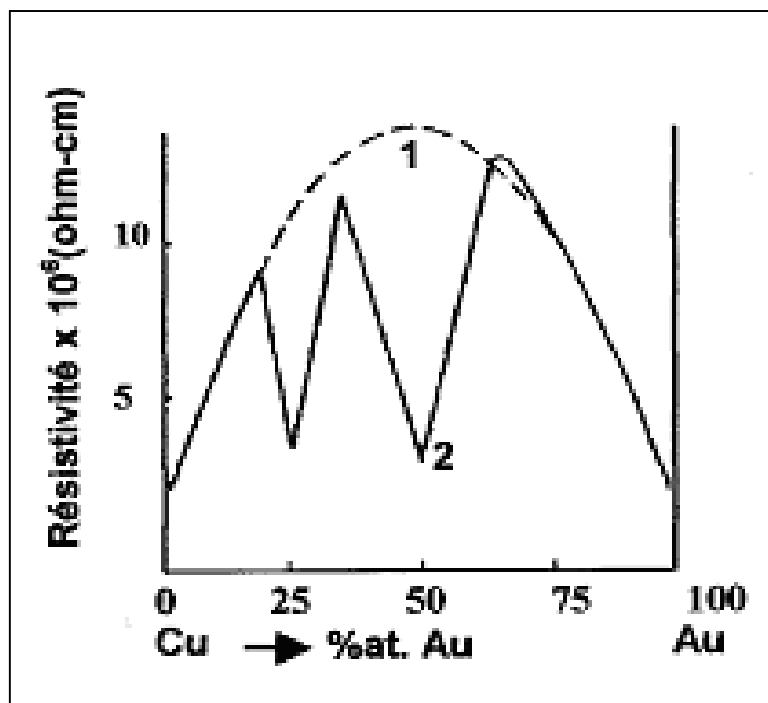


Figure 2.16 : Résistivité électrique des alliages Cu-Au ; 1-désordre après trempe à partir de 650°C, 2-ordre après recuit à 200 °C [13].

3.5.2- Les propriétés mécaniques :

La résistance à la déformation plastique est plus grande dans la structure ordonnée que celle dans la structure désordonnée : le passage d'une dislocation détruit l'ordre (Figure 2.17), pour cela les dislocations doivent se déplacer par paires de façon à ce que la seconde rétablisse l'ordre détruit par la première et entre les deux dislocations s'étend une paroi d'antiphase.

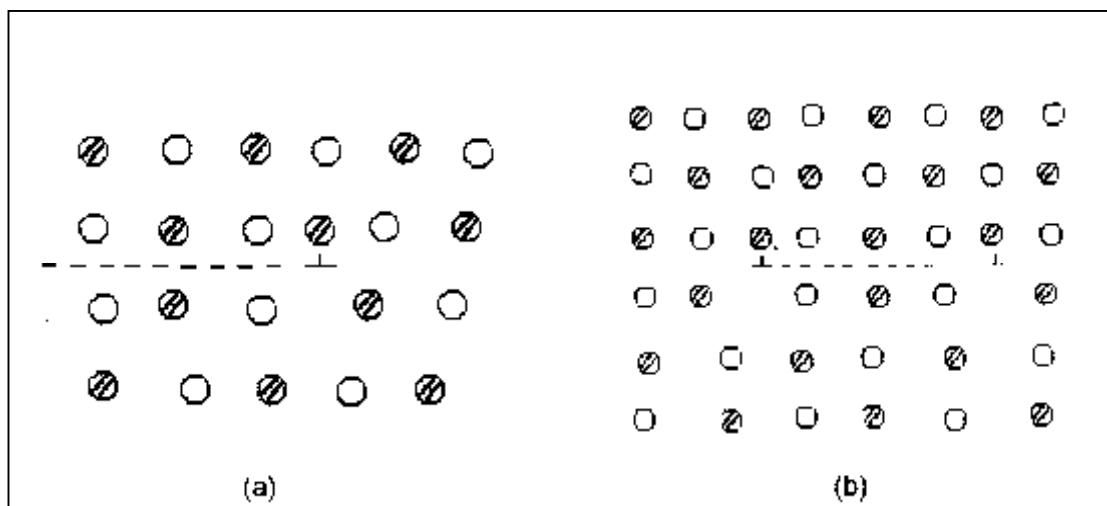


Figure 2.17 : Solution ordonnée [13].

Des expériences sur les échantillons Cu_3Au ont montré que la limite élastique est plus faible à l'état parfaitement ordonné qu'à l'état partiellement ordonné et elle est maximum pour une taille critique des domaines ordonnés, donc le changement de la limite élastique n'est pas directement lié au degré d'ordre [18].

Dans certains alliages tels que: CuAu et CuPt l'ordre produit un changement de la structure cristalline et les contraintes résultant au sein du réseau peuvent conduire aussi à un durcissement du matériau [18].

Chapitre 3

*Les structures ordonnées dans
le système Fe-Al*

Chapitre : 3

Les structures ordonnées dans le système Fe-Al

3.1-INTRODUCTION :

Sur le plan technologique, les alliages à base de fer sont toujours d'une importance capitale puisqu'on les retrouve, sous une forme ou sur une autre, dans tous les domaines. Les aciers et les fontes constituent (en masse) environ 90 % de la production mondiale des matériaux métalliques.

L'importance technologique de ces alliages repose sur plusieurs facteurs. Ils sont bon marché et peuvent acquérir des propriétés très variées notamment en recourant aux traitements thermiques et à l'addition d'éléments d'alliages. Ce qui permet de les adapter aux exigences de fabrication et de les utiliser dans divers domaines [29].

Les composés intermétalliques des aluminures de fer et des alliages ordonnés /désordonnés Fe-Al sont des matériaux très intéressants pour des applications à haute température à cause de leurs propriétés favorables ; poids spécifique faible, solidité élevée, bonne résistance à la corrosion aux températures élevées et une ductilité limitée à température ambiante. En plus, un très faible coût (économique) permet de reconsidérer ces alliages pour de nouvelles applications à cause de leurs phases ordonnées B2 et DO₃ [30]. Mais ces alliages ont une ductilité limitée à la température ambiante et une résistance mécanique qui décroît rapidement au-dessus de 600 °C [31, 32]. Ces problèmes ont été résolus par plusieurs méthodes de préparation telle que l'addition du chrome qui a un effet bénéfique sur la résistance au clivage et fait diminuer l'énergie des parois d'antiphase ce qui facilite le glissement des dislocations et peut avoir un effet sur la composition et/ou les propriétés des films d'oxyde protecteurs, de tous ces effets résultent une diminution de la fragilisation due à l'environnement et une augmentation de la ductilité [33].

3.2- CARACTERISTIQUES GENERALES DES ELEMENTS PURS :

3.2.1- Caractéristiques générales du fer :

Élément métallique blanc argenté, de symbole Fe, magnétique et malléable. Le fer est l'élément de transition de numéro atomique $Z = 26$ et de masse atomique $A = 55,847$ et de rayon atomique $R = 1,27 \text{ \AA}$. Le fer le plus pur qui peut s'obtenir actuellement contient 99,999% Fe [34, 35].

Le fer peut exister sous deux formes cristallines : α et γ

- **Fer α**

Le Fer α correspond à la forme stable dans les conditions ordinaires de températures et de pression. En effet, il existe aux températures inférieures à $910 \text{ }^\circ\text{C}$ et supérieures à $1392 \text{ }^\circ\text{C}$. Le fer α a un réseau cubique centré (CC) de distance réticulaire $2,8606 \text{ \AA}$ (Fig. 3.1) Jusqu'à $768 \text{ }^\circ\text{C}$ le fer α est magnétique. Le point critique qui correspond à la transformation magnétique ($768 \text{ }^\circ\text{C}$), c'est à dire à la perte des propriétés magnétiques, s'appelle le point de Curie.

Dans l'intervalle de températures comprises entre $1392 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1539 \text{ }^\circ\text{C}$, le fer α est désigné souvent par la lettre δ .

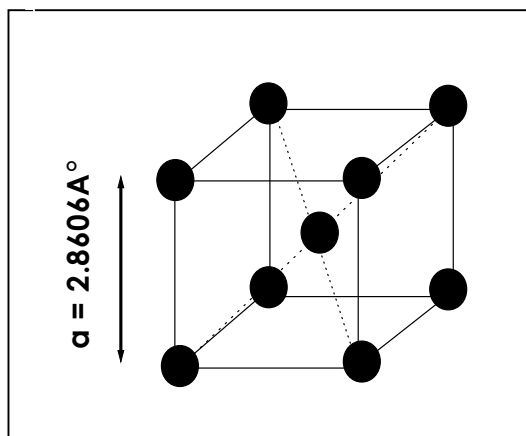


Figure 3.1 : Représentation schématique de la maille élémentaire du fer α

- **Fer γ**

Il existe entre $910 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1392 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est paramagnétique. Le fer γ a un réseau cristallin cubique à faces centrées (CFC) dont l'équidistance vaut $2,645 \text{ \AA}$ (Fig. 3.2) [34, 35].

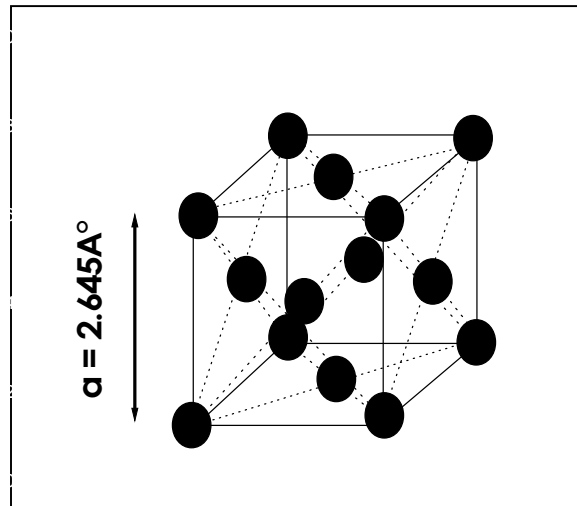


Figure 3.2 : Représentation schématique de la maille élémentaire du fer γ

3.2.2- Caractéristiques générales de l'aluminium :

Élément métallique de symbole Al et de numéro atomique $Z = 13$, de masse atomique $A = 26,98$, de rayon atomique $R = 1,42 \text{ \AA}$, l'aluminium possède un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre $a = 4,052 \text{ \AA}$ (Fig. 3.3) [34-36].

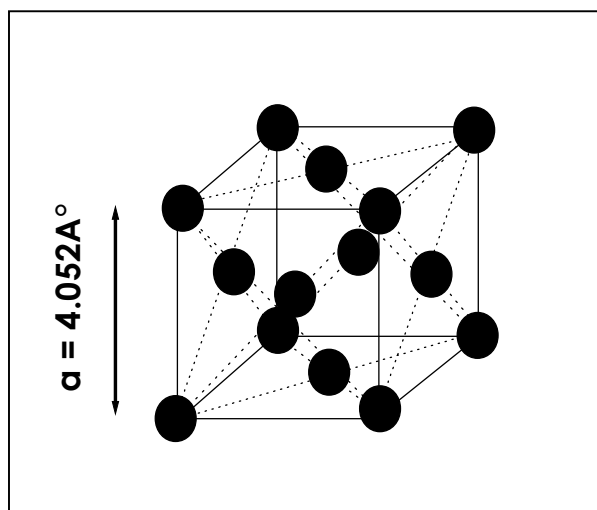


Figure 3.3 : Représentation schématique de la maille élémentaire de l'aluminium

3.2.3- Caractéristiques générales du chrome :

Elément métallique de symbole Cr et de numéro atomique : $Z=24$, de masse atomique : $A= 51,996$, de rayon atomique $R=1,85 \text{ \AA}$, le chrome possède un réseau cubique centré avec un paramètre $a=2,884 \text{ \AA}$ (Fig. 3.4). Il est un élément Antimagnétique.

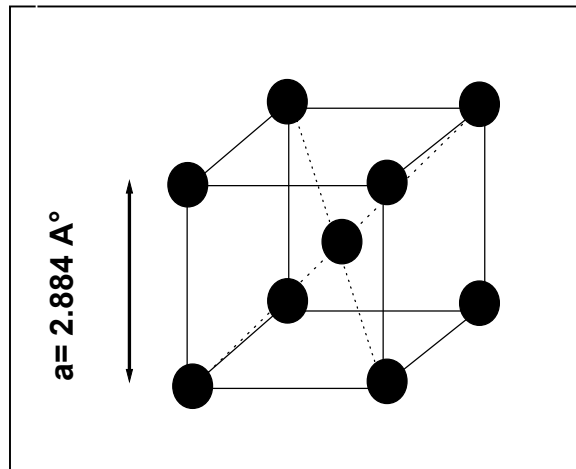


Figure 3.4 : Représentation schématique de la maille élémentaire du chrome

3.2.4- Propriétés physiques du fer, de l'aluminium et du chrome :

Nous résumons les différentes propriétés physiques d'éléments purs de l'aluminium, du fer et du Chrome dans le tableau 3.1 [29,34-36]:

Propriétés physiques	Fer	Aluminium	Chrome
Température de fusion (°C)	1540	660	1875
Masse volumique (kg/m ³)	8000 à 8100	2700	1850
Conductibilité électrique (X 10 ⁶ .Ω.cm ⁻¹)	0.0993	0.377	0.0774
Conductibilité thermique (w.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	0.802	2.37	0.937
Densité (g.cm ⁻³)	7.87	2.7	7.19
Électronégativité	1.8	1.90	1.66

Tableau 3.1 : Propriétés physiques du fer, d'aluminium et du chrome

3.3- SYSTEME Fe-Al :

3.3.1- Diagramme d'équilibre Fe-Al :

Les relations entre phases dans le système Fe-Al sont montrées dans la figure 3.5. Plusieurs diagrammes de phase ont été proposés, et ce n'est qu'à partir des années soixante-dix qu'un accord qualitatif concernant leur forme a été réalisé. Dans ce diagramme d'équilibre, le liquidus a été tracé en utilisant les températures les plus élevées parmi toutes celles proposées par les différents expérimentateurs [37]. La solubilité du fer dans l'aluminium dans les conditions d'équilibre est trop faible, environ 0,003 at. % Fe à 500 °C selon *Edgar* [38]. Cette valeur peut être dépassée en élaborant les alliages par des processus hors d'équilibre, comme la solidification rapide et la mécanosynthèse [39].

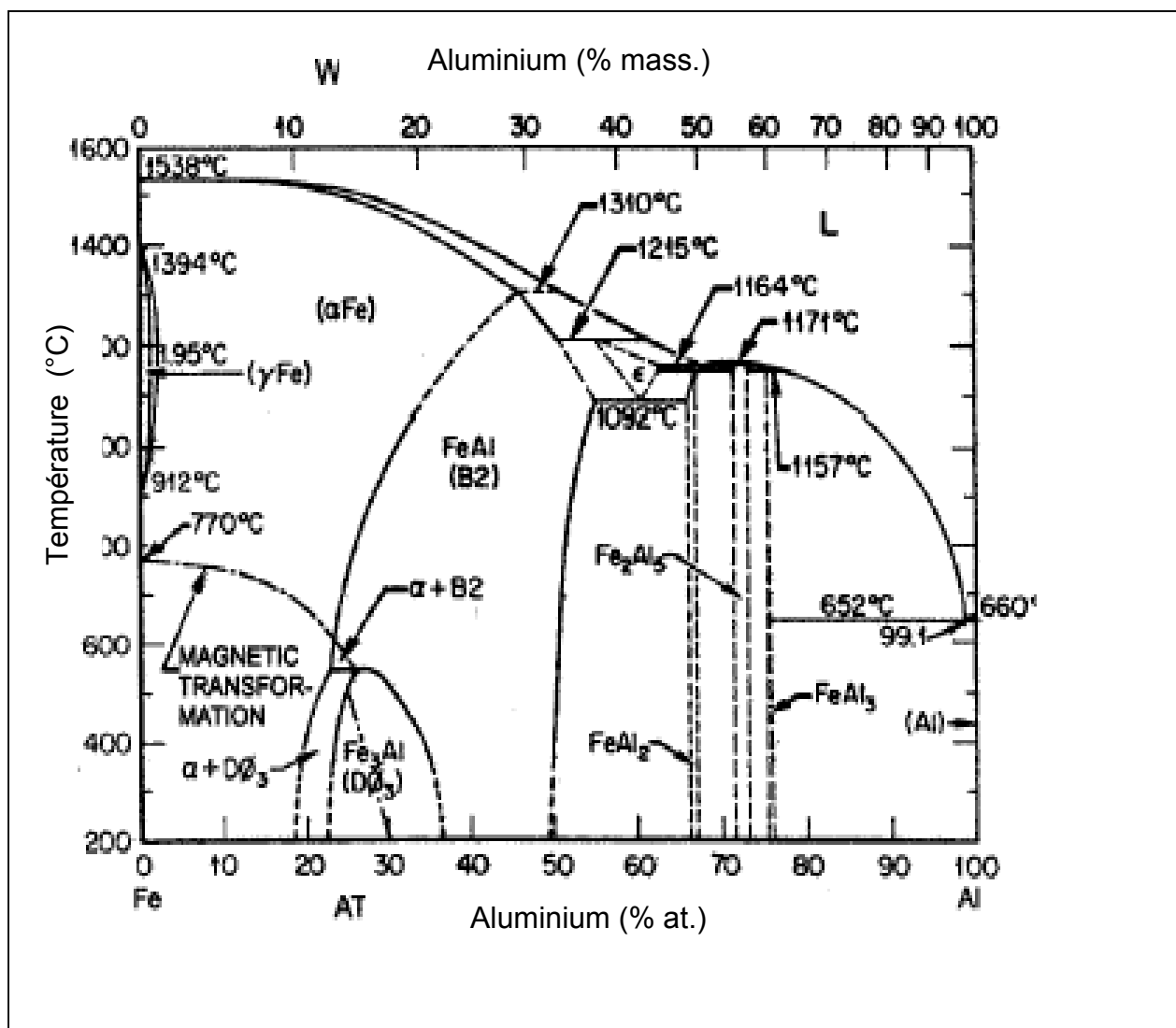


Figure 3.5 : Diagramme d'équilibre du système Fe-Al [40].

• Structures des phases :

α : cubique centré.

B2 (FeAl) : cubique ordonnée (type CsCl).

DO₃ (Fe₃Al) : cubique ordonnée (type BiF₃).

γ : cubique à faces centrées.

ε : cubique centré complexe.

FeAl₃ : monoclinique.

(Al) : cubique à faces centrées.

FeAl₂ : rhomboédrique.

Fe₂Al₅ : monoclinique.

Le système Fe-Al possède un large domaine d'existence de la solution solide (CC.) jusqu'à 51 at. % Al. Dans ce domaine, on rencontre trois types de réseaux cubiques centrés. Les figures (3.6-3.9) schématisent les principales structures [40].

- La solution Fe Al à moins de 20 % at. Al, a une structure non ordonnée de type A2, pour la température ambiante et les températures moyennes. Les atomes de Fe et Al se répartissent de façon aléatoire sur les sites du réseau.

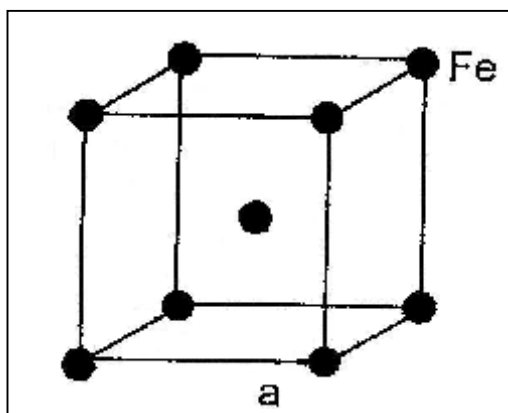


Figure 3.6 : La structure désordonnée (α).

- Pour des teneurs en aluminium de 23 à 36 at. % Al, on observe une structure ordonnée de type DO₃, qui possède 16 atomes dont 12 fer et 4 aluminium par maille de paramètre 2a car elle est composée de 8 petites mailles CC. Ces atomes occupent les positions de deux sous réseaux α et β .

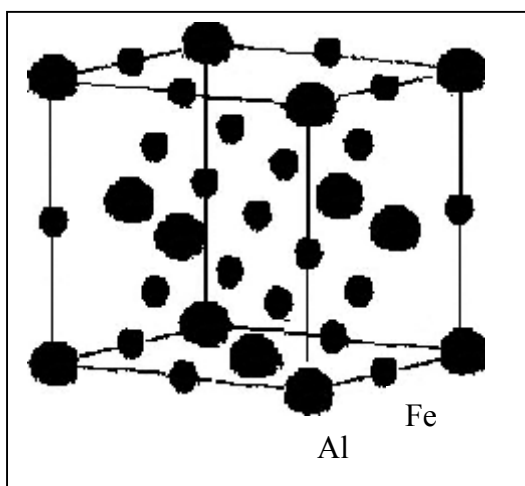


Figure 3.7 : La structure ordonnée DO₃

- Pour $T = (555 \pm 3) ^\circ\text{C}$, la phase DO₃ subit une transformation du premier ordre pour devenir du type B2 (CsCl). Dans cette structure les atomes Fe occupent les sommets d'une maille unité CC de constante a, alors que les atomes Al occupent les centres. Pour les hautes températures, la structure B2 subit une transformation de phase pour devenir de type A2.

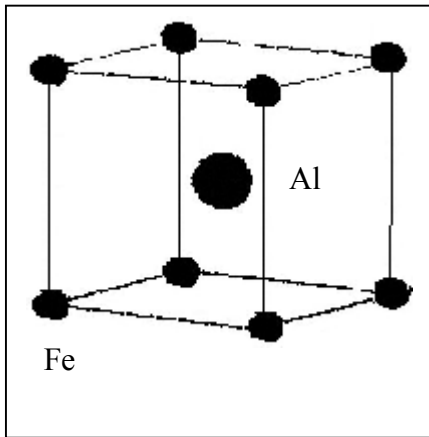


Figure 3.8 : La structure ordonnée B2.

- Aux hautes températures, une phase ϵ apparaît après une réaction péritectique à 1215 °C avec une structure CC complexe.
- Aux environnons de 1153 °C, une phase de Fe_2Al_5 se forme à la suite une réaction péritectique dans une structure rhomboédrique complexe.

La figure ci-dessous schématise une grande maille unité de paramètre $a_0 = 2a_0$ qui peut décrire les trois structures A2, B2 et DO_3 .

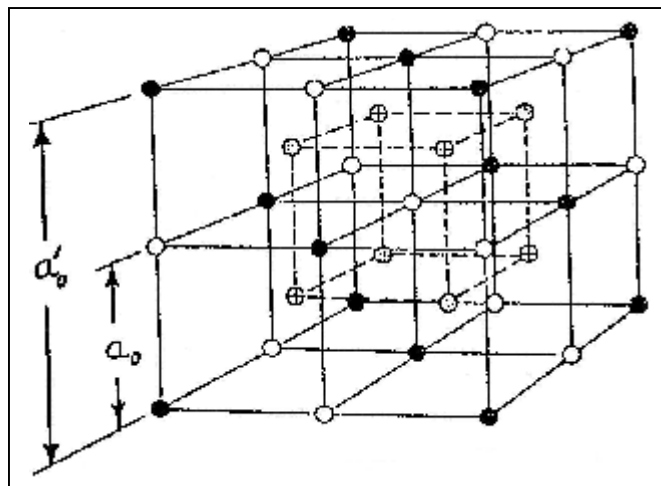


Figure 3.9 : La grande maille unité [33]

Cette maille est constituée de 8 petites mailles CC contenant 16 atomes, dans laquelle 4 types de sites sont distingués et notés : a (●) b (⊕) c (⊙) et d (⊗). La distribution des atomes dans chaque type de structure est bien résumée dans le tableau suivant :


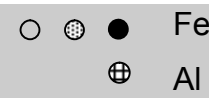
Structure de sous réseaux	
B2	DO ₃
	

Tableau 3.2 : La distribution des atomes dans chaque type de structure.

➤ Pour la structure parfaitement ordonnée DO₃ qui existe seulement pour la composition stœchiométrique Fe₃ Al, les atomes Al occupent un type de sites et les atomes Fe occupent les 3 autres types de sites. Par convention on considère que les atomes Al occupent les sites de type (b) [41].

➤ Dans la structure parfaitement ordonnée B2 obtenue à la composition stœchiométrique Fe Al seulement, les atomes Fe occupent les sites (a) et (c), alors que les atomes Al occupent les sites (b) et (d) [41].

➤ Dans la structure A2 les atomes Fe et Al sont aléatoirement rangés dans les différents sites [42].

- Même avec les techniques les plus modernes, les relations entre phases sont difficiles à déterminer aux basses températures. Les auteurs sont en accord pour les deux transformations : DO₃ → B2 et B2 → A2, mais leurs avis divergent quand à l'estimation des limites de zones [33]. *Allen et Cahn* [42] ont pu confirmer selon des calculs thermodynamiques que les différentes propositions sont correctes. Le diagramme proposé par *Oki et al.* [43] correspond à l'état métastable, alors que celui de *Okamoto et Beck* [44] présente le diagramme à l'état stable (Fig. 3.10).

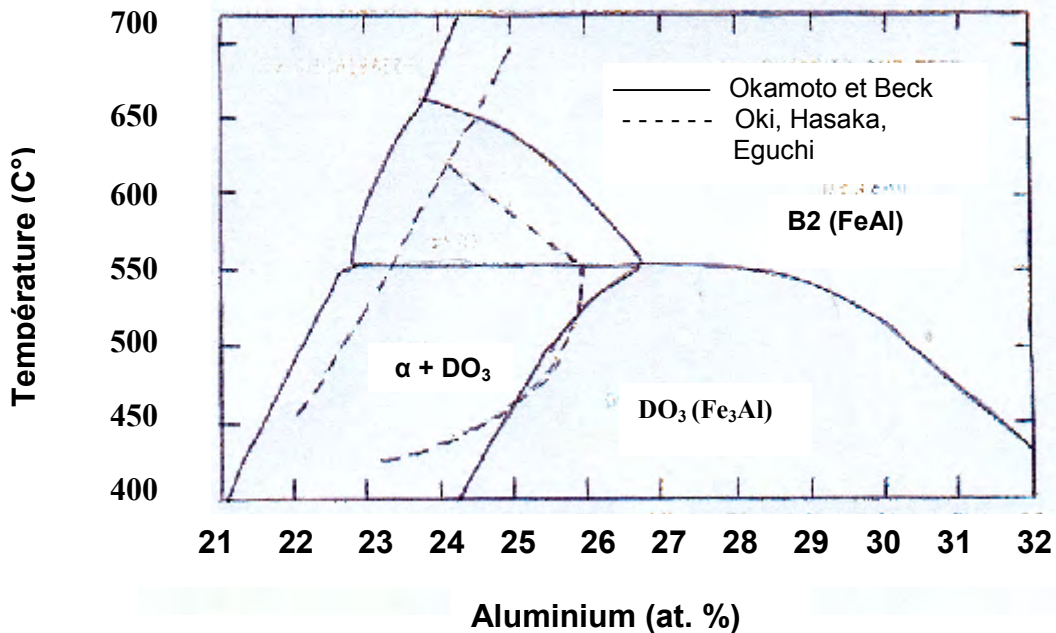


Figure 3.10 : Relation entre phases dans la zone riche en fer [44].

3.3.2- Les superdislocations des domaines et des parois d'antiphase:

- La phase ordonnée B2 (FeAl) :

Il y'a un seul type de PAPHs caractérisé par une translation de vecteur : $P = \frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ ($a = 2a$: a étant le paramètre du réseau de la structure B2), de telle manière que les grains ordonnés soient séparés en des domaines d'antiphase par les PAPHs $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$, ces PAPHs résultent de l'interaction entre les atomes situés sur des sites premiers voisins incorrects [45-48]. Une superdislocation est formée quand deux dislocations ordinaires sont liées par une PAPH [46].

Dans un cristal B2 parfaitement ordonné, les superdislocations sont constituées d'une paire de dislocations chacune de vecteur de Burgers $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ couplées par une PAPH de type $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins sur des sites incorrects [48, 49].

Dans une structure avec un ordre imparfait les superdislocations sont constituées par une seule dislocation de vecteur de Burgers $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ entraînant une paroi d'antiphase caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins (Fig. 3.10) [49-51].

• La phase ordonnée DO_3 :

Dans cette phase, en plus des PAPH: $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$, il y'a aussi des PAPHs caractérisées par une translation de vecteur : $P = \frac{a}{4} \langle 100 \rangle$ résultant de l'interaction entre les atomes en des sites incorrects deuxième proches voisins, de telle manière que chaque grain ordonné DO_3 soit divisé en deux volumes par un type donné de : PAPHs et chacun de ces volumes est subdivisé à son tour en deux sous-volumes par l'autre type de PAPHs en donnant naissance à quatre domaines d'antiphase [36-38].

Dans un cristal DO_3 parfaitement ordonné, les superdislocations sont composées de quatre dislocations, chacune de vecteur de Burgers : $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ avec une PAPH caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins (entre la première et la deuxième dislocation et entre la troisième et la quatrième dislocation) et l'autre type de PAPHs caractérisé par l'interaction entre les atomes deuxième proche voisins (entre la deuxième et la troisième dislocations) (Fig. 3.11) [49-51].

Dans une structure DO_3 avec un ordre imparfait, les superdislocations possèdent seulement deux dislocations chacune de vecteur de Burgers $\frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ liées par une PAPH caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins et entraînant une PAPH caractérisée par l'interaction entre les atomes en deuxième proches voisins, de telles superdislocations sont dites des superdislocations imparfaites [36, 37].

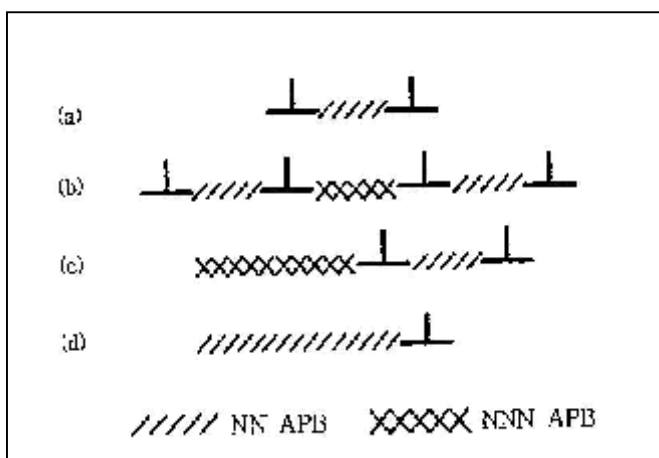


Figure 3.11 : Les superdislocations parfaites de type B2 (a) et DO_3 (b) et les superdislocations imparfaites de type B2 (c) et DO_3 (d) [51].

///// la PAPH caractérisée par l'interaction entre premiers voisins
 xxxxx la PAPH caractérisée par deuxièmes proches voisins

3.3.3- Les mécanismes de transformations de phases dans Fe-Al :

Depuis 1932, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la compréhension des transformations ordre-désordre dans les différents alliages en général et dans le système Fe-Al en particulier dont le diagramme de phase fut construit pour la première fois [52].

La figure ci-dessous montre la partie riche en fer du diagramme de phase avec les extensions des lignes des transformations qui sont faites à partir des règles développées à partir des lois de stabilité des phases [45, 50].

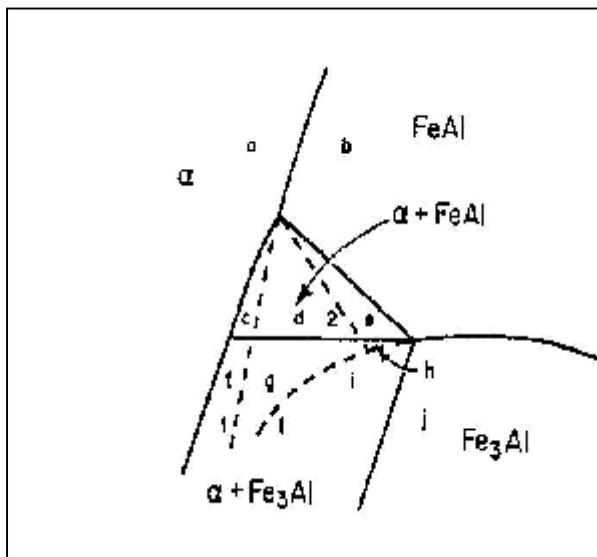


Figure 3.12 : La partie riche en fer du diagramme de phase Fe-Al [45].

- 1 : l'extension métastable de la ligne de transformation $\alpha \rightarrow \text{B2}$ dans la lacune de miscibilité, elle est la limite à la métastabilité de la phase α .
- 1' : l'extension métastable de la ligne de transformation $\text{B2} \rightarrow \text{DO}_3$, elle est aussi la limite à la métastabilité de B2 .
- 2 : la décomposition spinodale de B2 .

La plupart des transformations ordre-désordre sont des transformations du premier ordre, mais il existe aussi d'autres cas de transformations du deuxième ordre dont le changement de l'ordre à grande distance exige les processus d'activation thermique d'où la transition prend peu de temps. En plus des études par les microscopes électroniques, il y'a d'autres méthodes de caractérisation pour le phénomène ordre-désordre comme les mesures de la résistivité ; d'après la théorie de Rossiter qui dit que le changement de la résistivité est lié au changement du paramètre d'ordre à grande distance. Comme il a été cité par A. Rudajevova et *al.*

(référence 12 cité par [53]) ; la variation de la température avec la capacité calorifique C_p , les coefficients thermiques de la dilatation, de la conductivité et de la diffusivité dans les matériaux intermétalliques à base de Fe_3Al (dans l'alliage $Fe_3Al-5\% Cr$) montrent clairement des anomalies représentant une transformation du deuxième ordre de $B2 \longrightarrow DO_3$ à $500\text{ }^\circ C$ [53].

- A partir de la figure 3.11, on peut résumer dans ce tableau les différents mécanismes de transformations de phases dans le système Fe-Al:

TYPE DE TRANSFORMATION	CHEMIN SUIVI	MECANISME DE TRANSITION
$B2 \longrightarrow DO_3$	$b \longrightarrow j$	Transformation du 2ème ordre [49].
$B2 \longrightarrow B2+DO_3$	$b \longrightarrow d$	Décomposition spinodale [45].
	$b \longrightarrow e$	Hors de la spinodale : germination et croissance
$B2 \longrightarrow \alpha + DO_3$	$b \longrightarrow g$	La décomposition spinodale
	$b \longrightarrow h$	Hors de la spinodale : germination et croissance
	$b \longrightarrow i$	D'abord mise en ordre de DO_3 métastable continue, précipitation hétérogène de α sur les PAPHs [45].
$\alpha \longrightarrow B2$	$a \longrightarrow b$	Transformation du 2 ^{ème} ordre avec une mise en ordre métastable continue [49].
$\alpha \longrightarrow \alpha + B2$	$a \longrightarrow c$	Décomposition spinodale de la phase α dans la lacune de miscibilité, hors de la spinodale où la phase α est métastable avec germination et croissance de la phase $B2$

$\alpha \longrightarrow \alpha + B2$	a \longrightarrow e et a \longrightarrow h	-Mise en ordre métastable du domaine B2 - une germination et croissance de la phase α
$\alpha \longrightarrow \alpha + DO_3$	a \longrightarrow f	Germination et croissance
	a \longrightarrow g et a \longrightarrow h	Mise en ordre métastable du domaine B2 puis une germination et croissance De la phase α
	a \longrightarrow i	Une mise en ordre métastable continue du domaine B2, puis précipitation hétérogène de α sur les PAPhs
$\alpha \longrightarrow DO_3$	a \longrightarrow b \longrightarrow j	Transformation du 2 ^{ème} Ordre

Tableau 3.3 : Les mécanismes de transformation dans le système Fe-Al

3.3.4- Les propriétés physiques des alliages : Fe-Al

3.3.4.1- Les propriétés magnétiques :

Les alliages fer-aluminium ont une structure (CC) pour des concentrations en aluminium inférieures à 50% at. Al. Leurs propriétés dépendent fortement du degré d'ordre atomique [54]. Les alliages désordonnés obtenus par trempe rapide ou travail à froid, sont ferromagnétiques au voisinage de la concentration 50 % at. Al. Les alliages ordonnés sont obtenus après recuit contenant plus de 10 at. % Al. Ils sont basés sur la structure ferromagnétique Fe₃Al [55].

La structure Fe₃Al observable au voisinage de 25 at. % Al comporte deux sous réseaux qui ont été étudiés par *Nathans et al.* [56]. Les atomes de fer portent des moments magnétiques qui valent respectivement 1,46 et 2,14 μ_B (μ_B magnéton de Bohr) sur les sites (a) et (d). Le champ au noyau du Fe se trouve égal à 21 Tesla pour le site (a) (4 atomes de Fe et 4 atomes de Al) et à 29,4 Tesla pour le site (d) (8

atomes de Fe). De plus le déplacement isométrique de ce site est supérieur de + 0.1 mm/sec par rapport au site (a) [56,57].

Pour les alliages contenant entre 30 à 50 at. %. Al, à température ambiante, il n'y a pas de moment magnétique associé aux atomes de fer.

Le degré d'ordre dans les intermétalliques Fe-Al a une importante influence sur leurs propriétés magnétiques. La transition ordre-désordre induit un changement significatif sur le magnétisme de ces alliages [58].

Il est bien connu qu'une déformation mécanique provoque un désordre dans tous les alliages ordonnés de Fe-Al, cet effet produit une forte augmentation de la magnétisation de ces alliages et fait aussi introduire une transition ferromagnétique dans les alliages qui sont normalement paramagnétiques [59, 60]. Cependant l'expérience sur des alliages Fe-Al déformés mécaniquement montre une diminution très importante du magnétisme quand ces alliages sont chauffés entre 150 °C et 200 °C où les mesures calorimétriques montrent un large pic exothermique [61] qui a été expliqué par le changement locale des atomes de Fe [60] et par les effets volumiques [62].

Pour étudier ce phénomène, un groupe de chercheurs de l'institut « Laue Langevin » (Grenoble) [58] a utilisé le spectre de diffraction de neutron et celui de Mossbauer et il a trouvé que cette diminution du magnétisme est due à deux facteurs : le premier est la diminution de la quantité de la phase A2 et le second est la diminution du paramètre de réseau de cette phase, ceci peut être attribué à la réduction des défauts comme les lacunes et les interstitiels.

3.3.4.2- La ductilité :

La présence des structures ordonnées DO₃ et B2 dans le système Fe-Al cause en générale une diminution de la ductilité en comparaisant avec la solution solide désordonnée des aluminures de fer (la structure A2) [34, 40].

Liu et *al.* (références 2-4 citées par [63]) ont récemment découvert que la ductilité limitée des aluminures du fer à température ambiante est affectée par des facteurs extrinsèques, essentiellement par l'attaque environnementale, c'est le cas des échantillons testés sous-air, sous vide ou bien sous un mélange de H₂ et Argon où la fragilisation est attribuée à l'atome d'hydrogène généré par la réaction avec la vapeur d'eau.

Donc, l'évitement de l'attaque environnementale peut conduire à l'amélioration de la ductilité autant que l'addition d'un troisième élément tel que le Chrome qui a été additionné principalement pour améliorer la ductilité à température ambiante [63].

3.3.4.3- La limite élastique :

La limite élastique des alliages du système : Fe-Al augmente avec la teneur en Al, car l'aluminium forme une solution solide dure avec le fer [40].

Le phénomène de la mise en ordre a différents effets sur la limite d'élasticité comme il est montré dans la figure suivante :

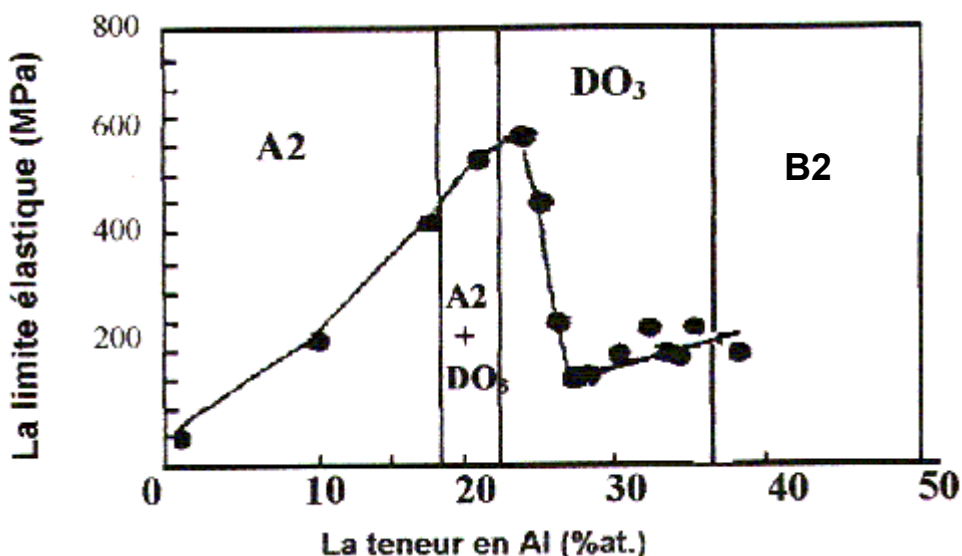


Figure 3.13 : Influence de la teneur en aluminium et de la structure cristallographique sur la limite d'élasticité d'alliages Fe-Al [51].

- **Les alliages de type Fe₃Al :**

Un pic autour de la température de la transformation : B2 → DO₃ [51-64] indique que la limite élastique augmente avec la température dans un domaine de températures intermédiaires. Ce pic a été observé pendant les essais effectués à température ambiante ainsi qu'aux hautes températures d'après la théorie de Stoloff [65] en suggérant qu'une limite élastique maximale doit correspondre à un degré d'ordre intermédiaire à cause de la génération des PAPHs.

- **Les alliages hypo-stoechiométriques :**

Dans ces alliages, on constate la présence des domaines biphasés : $\alpha + DO_3$ et $\alpha + B2$ et une bonne résistance est observée pour les températures intermédiaires liée d'une part au changement du degré d'ordre des phases : DO_3 et $B2$ qui joue un rôle important avant la séparation des phases, et d'autre part à la précipitation de la phase α qui est un processus très lent après la séparation de phases.

L'augmentation de la résistance revient au fait que les particules ordonnées résultant de la précipitation de α fonctionnent comme des barrières aux mouvements des dislocations.

- **Les alliages hyper-stoechiométriques :**

La présence des domaines monophasés $B2$ et DO_3 où le changement du degré d'ordre est le facteur principal dans la dépendance de la limite élastique avec la température. Les deux figures 3.14 et 3.15 montrent deux comportements opposés de la variation de la limite élastique avec la température. Ceci indique qu'en plus du degré d'ordre, l'énergie thermique peut avoir un effet sur la génération des superdislocations.

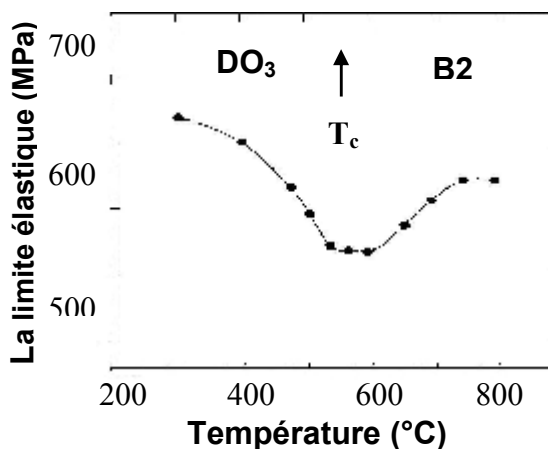


Figure 3.14 : Variation de la limite élastique avec la température de trempe [42].

On constate que l'énergie thermique à température ambiante est insuffisante pour la génération des dislocations imparfaites de type DO_3 (Fig. 3.14.) dans les échantillons où l'ordre DO_3 est presque parfait. L'énergie de ces PAPHs est assez élevée pour que la déformation se produise à de plus fortes contraintes.

Avec l'augmentation de la température de trempe, le degré d'ordre de type DO_3 diminue en réduisant l'énergie des PAPHs et par conséquent, en diminuant la limite élastique. Quand la température de trempe sera autour de la température critique T_c de la transition $DO_3 \rightarrow B2$, la déformation sera plus facile et sera gouvernée par des superdislocations imparfaites de type B2, avec l'élévation de la température de trempe au-dessus de T_c , ces superdislocations se transforment en superdislocations parfaites de type B2 en produisant des PAPHs plus proches et par conséquent, l'augmentation de la limite élastique.

La figure 3.15 montre la variation de la limite élastique en fonction de la température pour des échantillons testés à haute température. On constate que l'énergie thermique est suffisante pour la génération des superdislocations.

Dans les échantillons avec DO_3 parfaitement ordonnés, des superdislocations parfaites de type DO_3 sont générées à de faibles niveaux de contraintes ; ce qui correspond à une faible limite élastique. Avec l'augmentation de la température, les superdislocations parfaites de type DO_3 se transforment successivement en des superdislocations imparfaites de DO_3 quand la température varie dans la région DO_3 et en des superdislocations imparfaites de type B2 quand elle varie dans la région B2 ; ce qui conduit à la génération des 1^{ères} et des 2^{èmes} PAPHs et par conséquent à l'augmentation de la limite élastique.

La diminution ultérieure de la limite élastique est due à la diminution rapide du degré d'ordre et à la grande vitesse de recristallisation aux hautes températures [51].

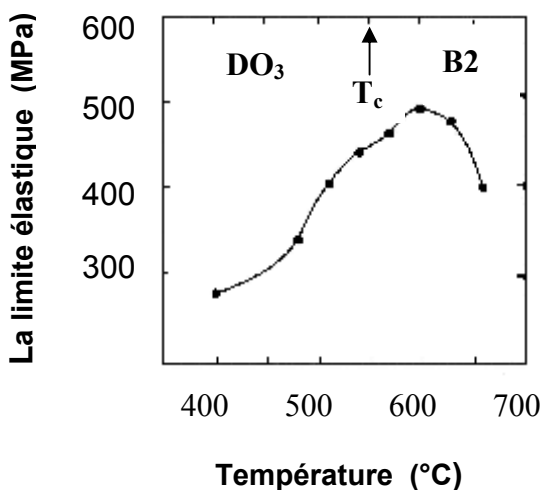


Figure 3.15 : Variation de la limite élastique avec la température d'essai [51].

3.4- L'INFLUENCE DU CHROME SUR LES ALLIAGES BINAIRES : Fe-Al

3.4.1- L'effet du Cr sur la mise en ordre :

Des études récentes par diffraction de RX sur l'effet de l'addition du Cr sur la transition $DO_3 \longrightarrow B2$ montrent que l'addition du Cr tend à stabiliser la structure B2 par n'importe quelle façon à température ambiante [33] ce qui signifie que 28% Al avec 4% Cr existe dans la structure imparfaite de B2 avec peu d'ordre à grande distance. Ceci permet la dissociation des superdislocations et rend le glissement des dislocations beaucoup plus facile.

Dans les alliages contenant du Cr, la structure de la phase primaire B2 peut être facilement obtenue par trempe à partir des températures au-dessus de T_c , en indiquant que la transformation $DO_3 \longrightarrow B2$ est très lente [63] et avec différents médias des fractions volumiques relatives des deux phases ordonnées DO_3 et B2 peuvent être contrôlées, ce n'est plus le cas pour les aluminures de fer binaires dont la transformation $DO_3 \longrightarrow B2$ est très rapide (instantanée) [63]. La fraction ou le taux de chaque type d'ordre peut être décrit par le paramètre d'ordre à grande distance S définie par :

$$\delta = (P_A^\alpha - N_A)/(1 - N_A), \text{ à partir des pics de la diffraction des rayons X.}$$

Des études faites sur les deux alliages contenant la phase Fe_3Al avec : 2% Cr et 5% Cr montrent que les échantillons de 2% Cr ont généralement des paramètres d'ordre plus élevés que ceux ayant 5% Cr. Cette variation d'ordre avec l'addition du Cr indique que la présence du Cr peut empêcher le processus de mise en ordre de DO_3 [56]. Ces résultats confirment donc que la transition $DO_3 \longrightarrow B2$ est très lente.

3.4.2- La ductilité :

A partir d'une considération de toutes les propriétés des alliages binaires avec et sans les précipités $Ti B_2$, l'alliage Fe-28% Al sans $Ti B_2$ a été choisi comme alliage de base. Dans ce sens de faibles taux ont été additionnés pour cet alliage Fe-28% Al (souvent moins de 2%) de : Mo, Mn, Cr, Nb, Ti, Zr, B, Ce, Y, C, V ou Si en mesurant les propriétés de traction à la température ambiante et à 600 °C après une recristallisation à 850 °C pendant 1h suivi par un traitement de mise en ordre de DO_3 à 500 °C durant 3-5 jours. Il a été montré [24] que le Cr augmente la ductilité de Fe_3Al à température ambiante.

PROPRIETES	Fe-28% Al	Fe-28% Al+ Cr		
		2%	4%	6%
<u>A TEMPERATURE AMBIANTE</u>				
- la limite élastique (MPa)	279	247	228	232
- la résistance à la rupture (MPa)	514	638	553	535
- l'élongation (%)	3.7	9.4	8.2	8.4
<u>A 600 °c</u>				
- la limite élastique (MPa)	345	349	347	358
- la résistance à la rupture (MPa)	383	401	409	415
- l'élongation (%)	33	43	32	34

Tableau 3.4 : les propriétés mécaniques des alliages Fe-Al-Cr [33].

Le tableau précédent montre qu'avec des additions de 2% Cr et 6% Cr, les résultats donnent une ductilité double à température ambiante. Une étude est faite pour déterminer le mécanisme par lequel le Cr affecte la ductilité à température ambiante de l'alliage binaire Fe-28% Al avec et sans Cr. Les résultats indiquent qu'avec l'addition du Cr, la rupture (fracture) transgranulaire est souvent accompagnée par quelques ruptures intergranulaires en suggérant que le Cr améliore la résistance au clivage et supprime partiellement la rupture (cassure) de clivage .

Il a été noté aussi que les énergies des PAPHs diminuent et une augmentation de l'espacement entre les quatre dislocations constituant une superdislocation. Ceci suggère qu'une dissociation de la superdislocation et un glissement des dislocations deviennent plus facile, ce qui a été confirmé par la microscopie électronique à transmission (MET) (référence 61 citée par [33]).

3.4.3- La limite élastique :

Des améliorations de la limite élastique, à température ambiante, mesurées par des essais de traction ont été obtenues par des additions de plus de 5% Nb ou Ta à 600 °C. Des augmentations significatives de la limite élastique ont été produites

par l'addition de Si, Ta, Mo, Nb ou Cr. Des alliages contenant du Cr et du Mo donnent des propriétés de traction optimales comme le cas de la limite élastique à 600° C et la ductilité qui sont équivalentes à celles de Fe₃ Al [33].

D'après Knibloe et al [63] ; des alliages basés sur Fe₃ Al avec 2% Cr ont des limites élastiques plus élevées que celles des alliages avec 5% Cr , ces résistances élevées peuvent être reliées aux taux d'ordre car les échantillons de 2% Cr ont généralement des paramètres plus élevés que ceux de 5% Cr

2.4.4- Le durcissement :

Des études concernant les effets de la solidification rapide dans le cas de substitution (Cr, Mo) sur la structure et les propriétés des alliages ordonnés Fe-Al ont été récemment faites à l'université de SHEFFIELD (références 98-100 citées par [33]) en particulier. Ces études se sont concentrées sur le caractère des dislocations, la formation et la stabilisation des domaines d'antiphases DAPh et l'effet des interactions de dislocations des PAPhs sur les propriétés mécaniques.

Le durcissement et la rupture dans les alliages ordonnés avec les éléments d'addition du chrome et du molybdène ont été expliqués en terme d'interactions de dislocations des PAPhs qui sont supposés réduire les concentrations de contraintes sur les joints de grains et d'empêcher de cette façon la rupture intergranulaire [33]. Dans les alliages de Fe-28% Al avec l'addition du Cr, le durcissement à température ambiante se produit par les précipités, tandis qu'aux hautes températures le durcissement est prévu soit par la formation des précipités ou par des additions en solution solides car il a été montré que le Cr et le Mo ont une forte capacité au durcissement en solution solide [33].

3.4.5- La corrosion :

Les alliages binaires Fe-Al ont une résistance à l'oxydation qui peut être égale ou même supérieure des alliages contenant du Cr et Al en combinaison. C'est aussi que les alliages de composition de base de Fe₃ Al sont supposés avoir de très faibles taux d'oxydation sous air ou sous oxygène. Cette supposition a été confirmée par des testes sous air et lors d'expériences thermodynamiques (800-900 °C) (Fig. 3.16) (références 136,137,139 et 140 citées par [33]).

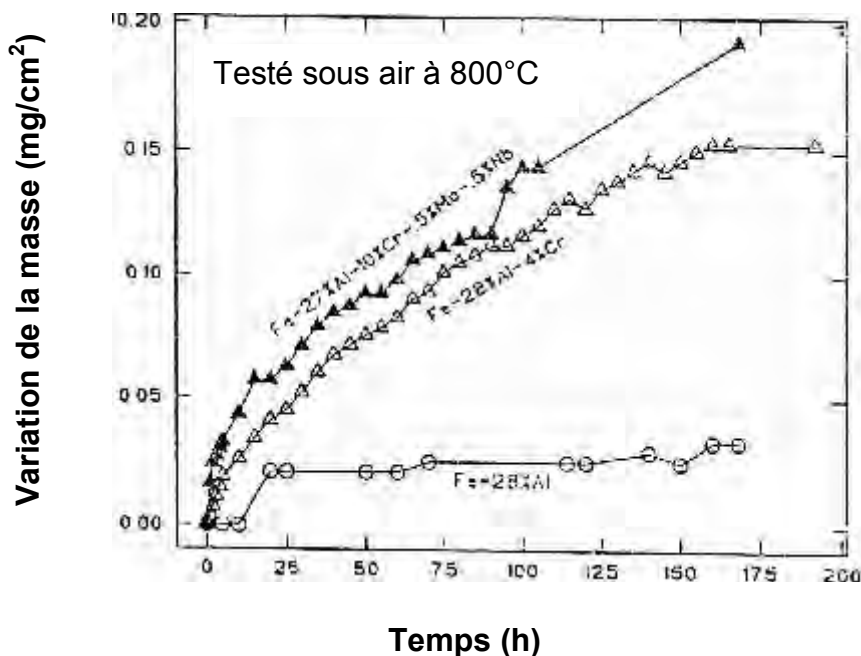


Figure 3.16 : Variation de la masse avec le temps dans l'alliage binaire Fe₃Al et l'alliage avec 4% Cr sous air à 800 °C.

Des constantes du taux parabolique défini comme la pente de la courbe (poids, temps) pour la composition du binaire Fe-28% Al mesurée plus d'une période de 200 h sous air sec à 800 °C et avec un ordre de $10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, elle sont plus faibles que le taux mesuré pour Fe₃ Al avec 4% Cr (références 136,140 citées par [33]).

D'autres résultats pour les alliages Fe-28% Al contenant 0.07 % Zr, 2 % et 5 % Cr pour des temps faibles à 800 °C montrent respectivement un gain en poids légèrement plus faible que les alliages contenant plus de Cr (référence 141 citée par [33]). Les effets des additions apparaissent très faiblement aux températures [800-900 °C], bien que le cas où on a de fortes concentrations en Cr et de faibles concentrations en aluminium soit plus avantageux pour la croissance des couches protectrices Al₂O₃. Cet effet est négligeable aux concentrations plus élevées d'aluminium dans les aluminures de fer (le Cr a un effet nuisible sur l'oxydation/sulfidation) [33].

Chapitre 4

*Alliages étudiés et techniques
de caractérisation*

Chapitre : 4

Alliages étudiés et techniques de caractérisation

4.1- ALLIAGES ETUDIÉS :

Deux types d'alliages ont fait l'objet de notre étude ; le premier à base de fer : Fe-28 % at. Al avec 2, 3, 4 et 5 % at. Cr, les échantillons ont été élaborés au laboratoire de l'institut d'aéronautique de MOSCOU. Le deuxième à base de cuivre : Cu avec 50 et 75% mass. Au. La préparation de ces échantillons a été réalisée par fusion au chalumeau à partir des matériaux très purs 99,999% pour le Cu et l'Au puis découpés sous forme parallélépipédique de 25 x 5 x 5 mm³ ou cylindrique (25 mm de longueur et 5 mm de diamètre) pour les essais dilatométriques et de forme cylindrique (2 mm de hauteur et 5 mm de diamètre) et de masse 150 mg environ pour les essais de DSC

4.2-TRAITEMENTS THERMIQUES APPLIQUES :

4.2.1- Les alliages à base de fer:

Pour étudier les différentes transformations ordre-désordre, qui se produisent au cours du chauffage et du vieillissement de ces alliages aux différentes températures, et l'effet de ces dernières sur le degré d'ordre des phases ordonnées DO₃ et B2 respectivement, on doit passer par les étapes suivantes :

- ❖ d'abord, on fait subir à ces échantillons un traitement d'homogénéisation à une température de 1100 °C (le domaine monophasé α) et un autre à 800 °C (le domaine monophasé B2), suivi immédiatement par une trempe rapide dans l'eau.
- ❖ un vieillissement à 850 °C et d'autre pendant différents temps à 300 °C, pour former la phase ordonnée DO₃.

4.2.2- Les alliages de Cu-Au :

Pour les deux échantillons de ce type d'alliages, les traitements réalisés sont :

- ❖ un traitement d'homogénéisation à 500 °C pour obtenir une solution solide monophasé désordonnée, suivi immédiatement par une trempe rapide dans l'eau..
- ❖ un vieillissement pendant différents temps à 300 °C pour former la phase ordonnée : Cu₃Au correspondant à l'alliages : Cu-50% mass. Au.

Tous les traitements thermiques ont été effectués sous vide primaire pour éviter l'oxydation des échantillons.

4.3- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES :

4.3.1- La microscopie optique :

Elle sert pour l'observation et la détermination de la microstructure.

❖ Description :

Le microscope optique utilisé est un microscope métallurgique à grand champ OLYMPUS de type BX51 (Fig. 4.1). C'est un appareil optique muni de lentilles qui permettent le grossissement de l'image et donc de voir de petits détails, il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage.



Figure 4.1 : Le microscope optique de type OLYMPUSBX51M

❖ **Principe de la méthode :**

Le microscope optique est basé sur l'augmentation du pouvoir séparateur de l'œil. On démontre en optique que le pouvoir séparateur d'un microscope est la distance minimum de deux points qui peuvent être vus séparément. Ce pouvoir séparateur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde vraie $\frac{\lambda}{n}$ [66].

Les microscopes optiques métallographiques permettent l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique et ayant subi des traitements thermiques voulus. On colore différemment les phases composant des alliages étudiés par un réactif dont la composition est la suivante pour les alliages à base de fer :

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| - 80% eau distillée | -6% acide nitrique |
| -12% acide chlorhydrique | -2% acide fluorhydrique |

Concernant l'alliage Cu-50 % mass. Au le réactif d'attaque utilisé est de la composition suivante :

- 67% acide nitrique HNO₃ + 33% eau distillée

4.3.2- L'analyse dilatométrique :

Elle sert pour la détermination des points de transformations et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau lors des analyses.

❖ **Description :**

Le dilatomètre utilisé est : ADMEL LHOMERGY du type DI24 (Fig. 4.2) qui sert à suivre les transformations de phases par mesure des variations volumiques qui sont donc des variations dimensionnelles relatives $\frac{\Delta L}{L_0}$ en fonction de la température.

Les analyses peuvent être faites soit sous vide ou sous atmosphère contrôlée avec des températures allant de 25 à T_{max de DI24} = 1600 °C.

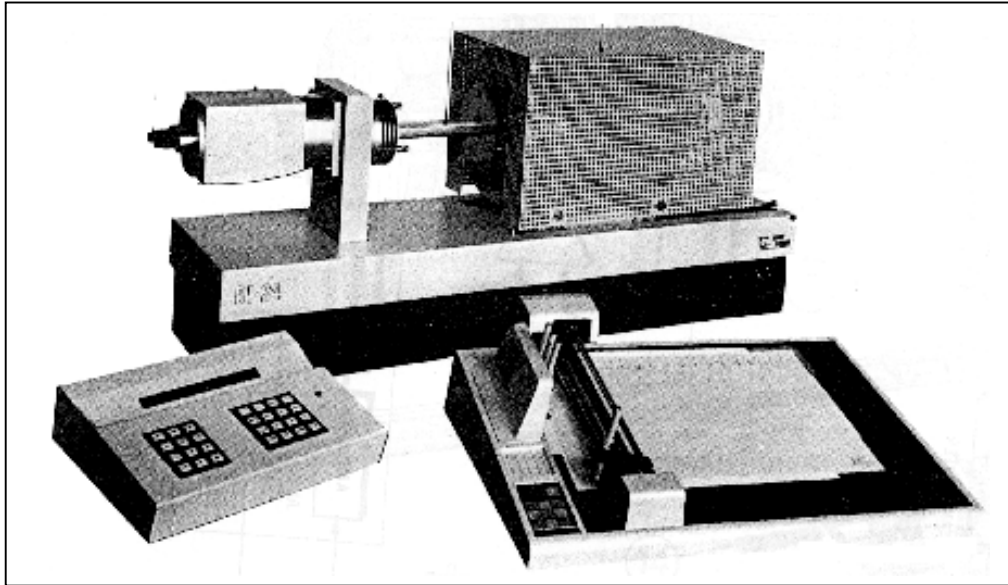


Figure 4.2 : Le dilatomètre utilisé du type DI24.

❖ **Principe de la méthode :**

Le dilatomètre nous donne les caractéristiques des changements de phase qui surviennent au cours d'un cycle thermique des alliages à base de fer comprenant un chauffage de la température ambiante à 1125 °C, un maintien de 60 min à cette dernière température suivi par un refroidissement jusqu'à la température ambiante en utilisant une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min ; les essais dilatométriques ont été réalisés sous Argon.

Pour les alliages à base de cuivre le chauffage se fait de la température ambiante jusqu'à la température 500 °C avec un maintien de 60 min à cette dernière suivie par un refroidissement avec une même vitesse 5 °C/min jusqu'à l'ambiante et ces essais ont été réalisés sous vide.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique.

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

4.3.3- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Elle sert pour la mise en évidence des transformations de phases. Ce qui constitue un outil indispensable pour la réalisation des diagrammes de phases : alliages métallique et inclusions.

❖ Description :

L'analyseur de l'appareil est du type SETARAM DSC 131 équipé d'un processeur (Fig. 4.3), d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet :

- la détermination des températures de transformation de phases, de la température ambiante à 700 °C.
- la détermination du caractère exothermique ou endothermique de ces transformations, au cours du chauffage comme au refroidissement.

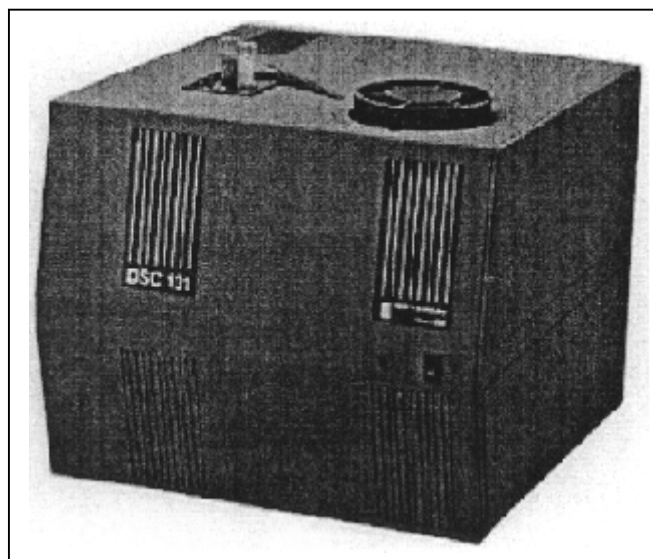


Figure 4.3 : L'analyse calorimétrique différentielle utilisée (DSC) 131

❖ Principe de la méthode :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre les évolutions des matériaux dans le temps dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Le cycle thermique appliqué pour les alliages à base de fer consiste en un chauffage de 20 à 700 °C avec une vitesse de 10 °C/min suivi d'un maintien de 5 min et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse et celui des alliages à base de cuivre consiste en : un chauffage de 20 °C à 500 °C avec une vitesse 5 °C/min et un maintien de 60 min et un refroidissement avec la même vitesse.

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre 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.

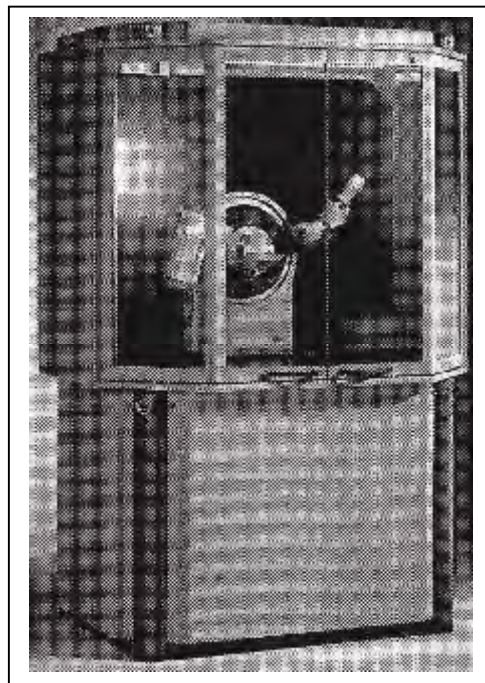
4.3.5- La diffraction des RX :

Elle permet d'avoir des informations relatives aux propriétés physico-chimiques d'une substance cristalline et étudier les solutions solides ordonnées grâce à l'apparition des lignes de surstructure.

❖ Description :

Il s'agit d'un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Avance (Fig. 4.4). Ce diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffractions enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 20 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 120° .

Figure 4.4 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Avance



❖ **Principe de la méthode :**

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl), ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 d \sin (\theta) = n\lambda$$

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase. C'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

4.3.6- La microdureté :

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

❖ **Description :**

C'est un microduromètre semi-automatique du type ZWICK à pénétration Vickers (Fig. 4.5) ; avec une charge de mesure de 0,3 Kg lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de microdureté grâce à un logiciel approprié.

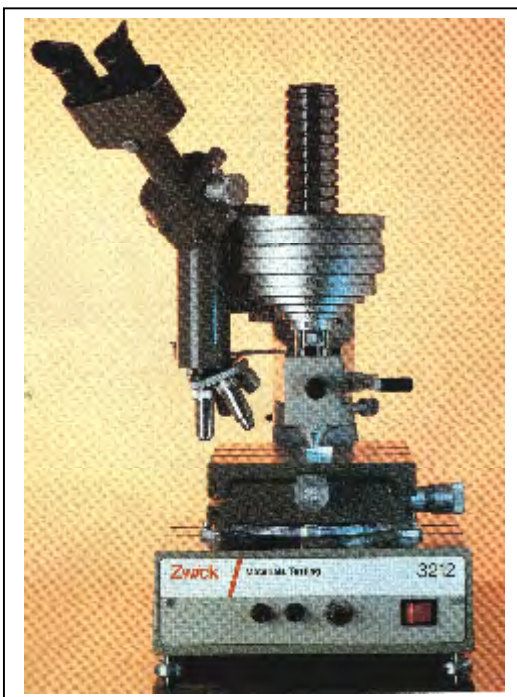


Figure 4.5 : Le microduromètre utilisé de Type ZWICK

❖ **Principe de la méthode :**

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

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

S : la surface latérale (en mm²) de l'empreinte pyramidale. Et elle est définie par

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136^\circ}{2}} \text{ et donc; } H_v = 1.8544 \cdot \frac{m}{d^2}$$

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

Les essais que nous avons réalisés avec une charge très faible ($m=0,3\text{Kg}$) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres obtenue est mesurée à l'aide d'un microscope dont est équipé le microduromètre, cet appareil permet éventuellement une étude très localisée de la surface [67].

Chapitre 5

*Résultats expérimentaux et
interprétations*

Chapitre : 5

Résultats expérimentaux et interprétations

5.1- RESULTATS METALLOGRAPHIQUES :

5.1.1- Alliage Cu-50 % mass. Au :

Les résultats de l'étude microstructurale des échantillons de l'alliage Cu-50 % mass. Au après élaborations sont identiques à ceux obtenus après homogénéisation (pendant 3 h à 500 °C), trempe et vieillissement à 300 °C (pendant 3 h et 10 h) (Fig. 5.1).

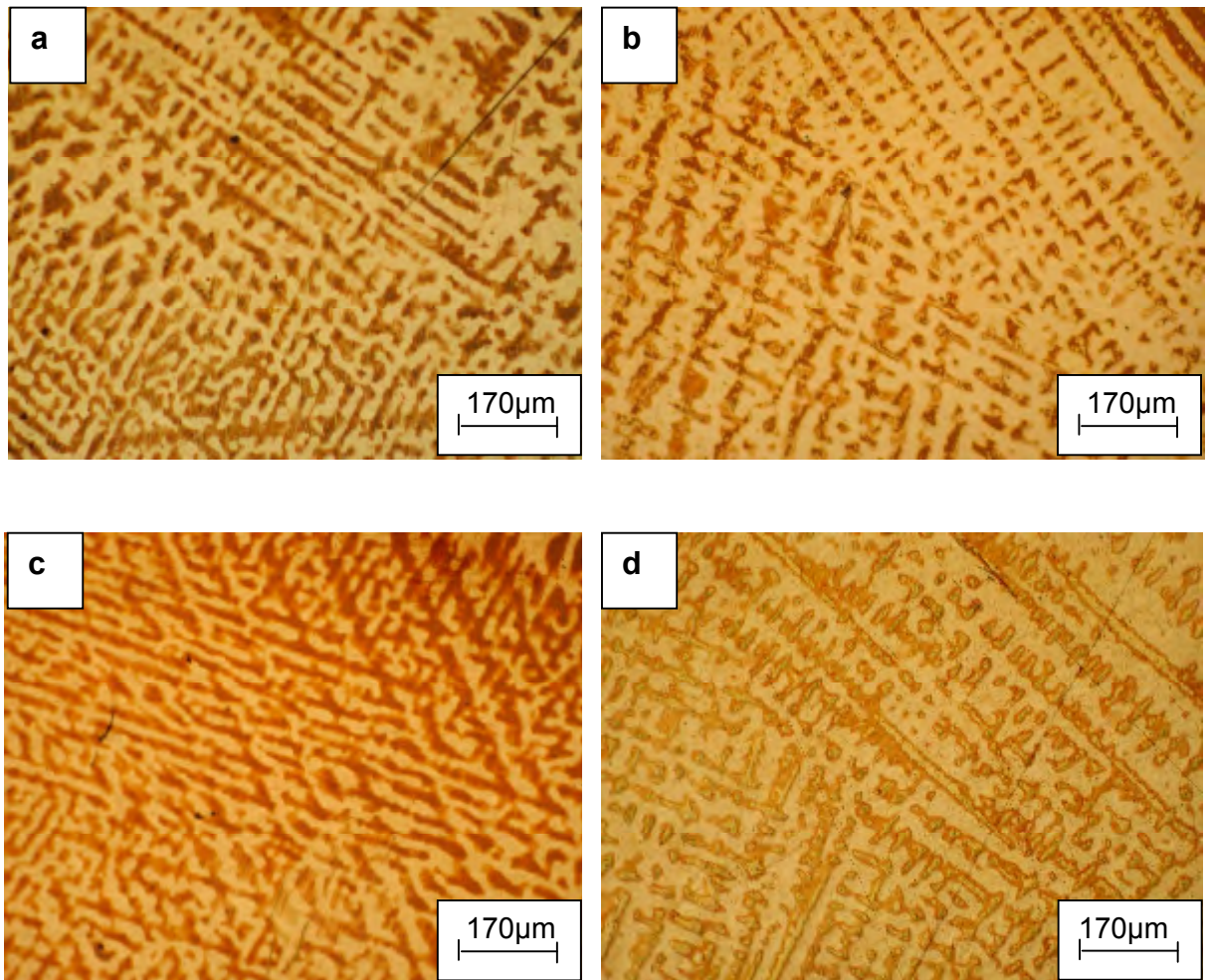


Figure 5.1 : Microstructure de l'échantillon Cu-50 % mass. Au à l'état brut (a), homogénéisé 3h à 500 °C et trempé (b), vieilli à 300 °C pendant 3 h (c) et 10 h (d).

Ce qui indique que le microscope optique n'a pas révélé de différences dans l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement.

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

5.1.2- Les alliages à base de Fer :

Les résultats métallographiques des alliages : Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (Fig. 5.2) Fe-28 % at. Al-3 % at. Cr (Fig. 5.3), Fe- 28 % at. Al-4 % at. Cr (Fig. 5.4) et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (Fig. 5.5) montrent que:

- la taille des grains diminue avec l'augmentation de l'addition du Cr de 2 à 5%.
- les microstructures de ces échantillons homogénéisés 2 h à 1100 °C, trempés et vieillis 10 h à 300 °C sont identiques.

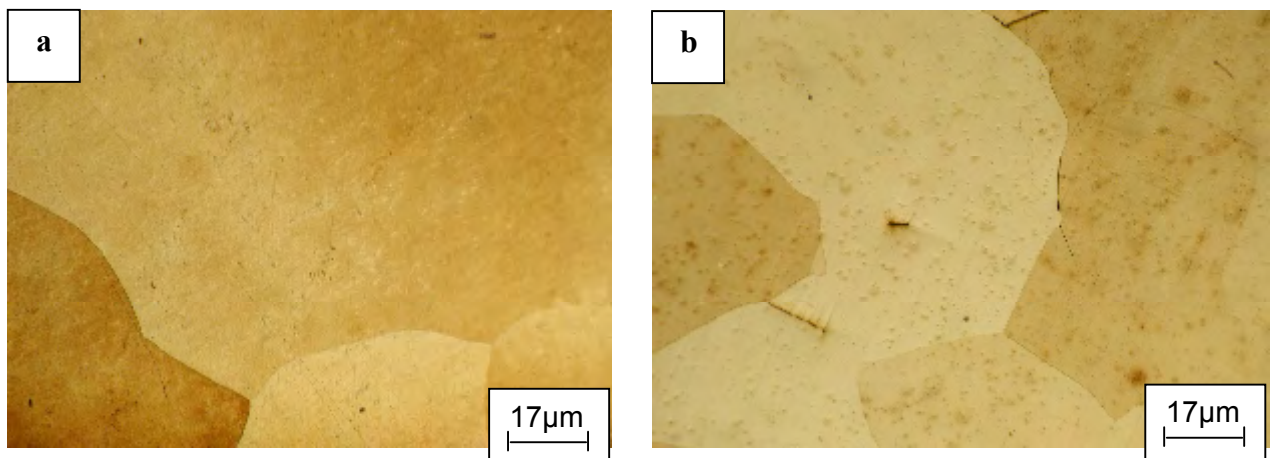


Figure 5.2 : Microstructure de l'échantillon Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr homogénéisé 2 h à 1100 °C, trempé (a) et vieilli 10 h à 300 °C (b).

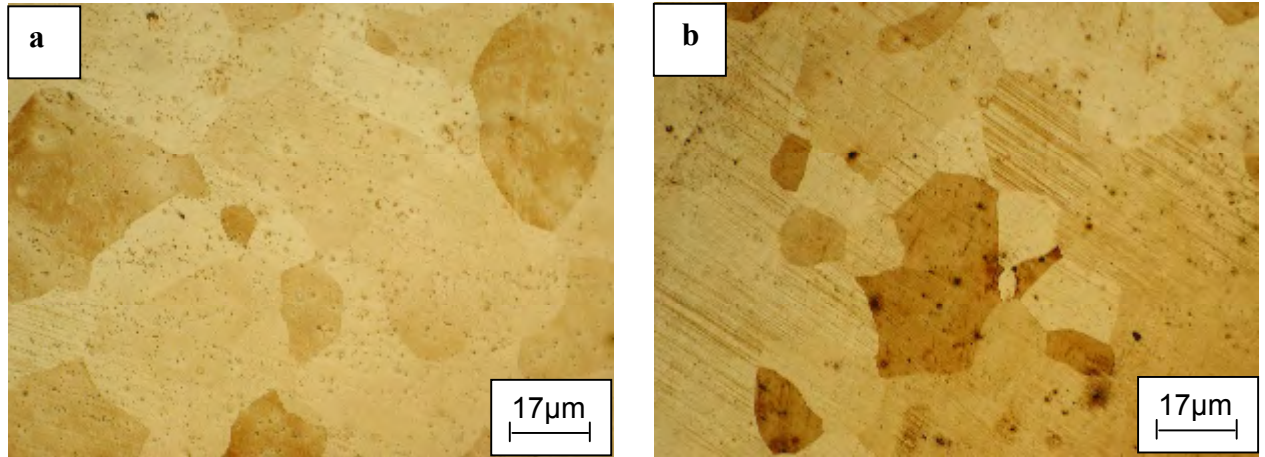


Figure 5.3 : Microstructure de l'échantillon Fe-28 % at. Al-3 % at. Cr homogénéisé 2 h à 1100 °C, trempé (a) et vieilli 10 h à 300 °C (b).

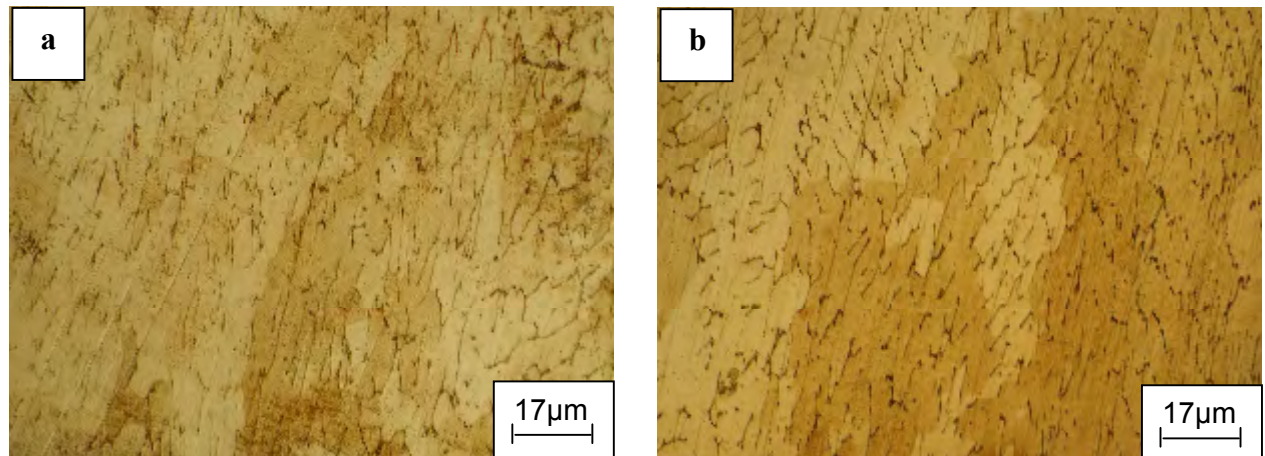


Figure 5.4 : Microstructure de l'échantillon Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr homogénéisé 2 h à 1100 °C, trempé (a) et vieilli 10 h à 300 °C (b).

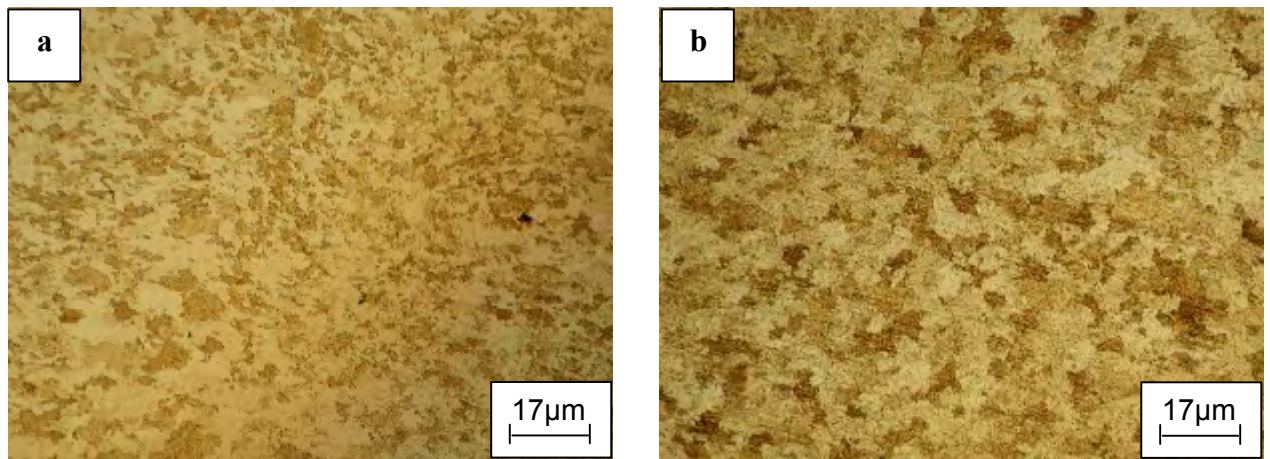


Figure 5.5 : Microstructure de l'échantillon Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr homogénéisé 2 h à 1100 °C , trempé (a) et vieilli 10 h à 300 °C (b).

5.2- Résultats des analyses calorimétriques différentielles (DSC) :

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

5.2.1- Alliages du système Cu-Au :

5.2.1.1- L'alliage Cu-50 % mass. Au :

➤ Etat brut :

Le segment de chauffage DSC enregistré pour un échantillon de l'alliage Cu-50% mass. Au après son élaboration (Fig. 5.6) présente deux pics exothermiques dans les intervalles de température [120-217 °C] et [300-363 °C] respectivement et un troisième pic endothermique dans l'intervalle [363-425 °C].

- le deuxième pic exothermique est lié certainement à la formation des particules de phase ordonnée Cu_3Au puis à l'augmentation de leur degré d'ordre.
- le pic endothermique est du sûrement à la diminution du degré d'ordre de la phase Cu_3Au jusqu'à sa dissolution.

Le segment de refroidissement de la courbe DSC enregistrée présente un pic exothermique dans l'intervalle de température [310-390 °C] liée à la transition désordre-ordre et donc à la formation des particules de la phase ordonnée Cu_3Au .

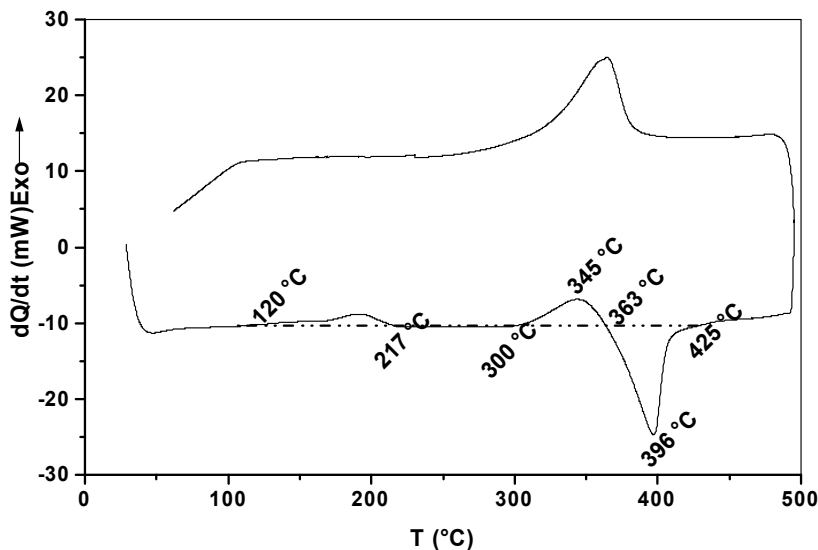


Figure 5.6 : Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu – 50 % mass. Au à l'état brut.

➤ **Etat de trempe :**

Le segment de chauffage de la courbe DSC enregistrée pour un échantillon préalablement homogénéisé 3 h à 500 °C sous vide primaire et trempé (Fig. 5.7 (a)) présente les mêmes anomalies déjà observées à l'état brut. Un deuxième essai effectué juste après le premier (Fig. 5.7 (b)) montre une transformation du deuxième pic exothermique en pic endothermique, résultant en un pic endothermique dédoublé presque dans le mêmes intervalle de températures de l'état précédent lié à l'augmentation du degré d'ordre de la phase ordonnée qui s'est formée au cours de refroidissement du premier cycle et à la transition ordre-désordre.

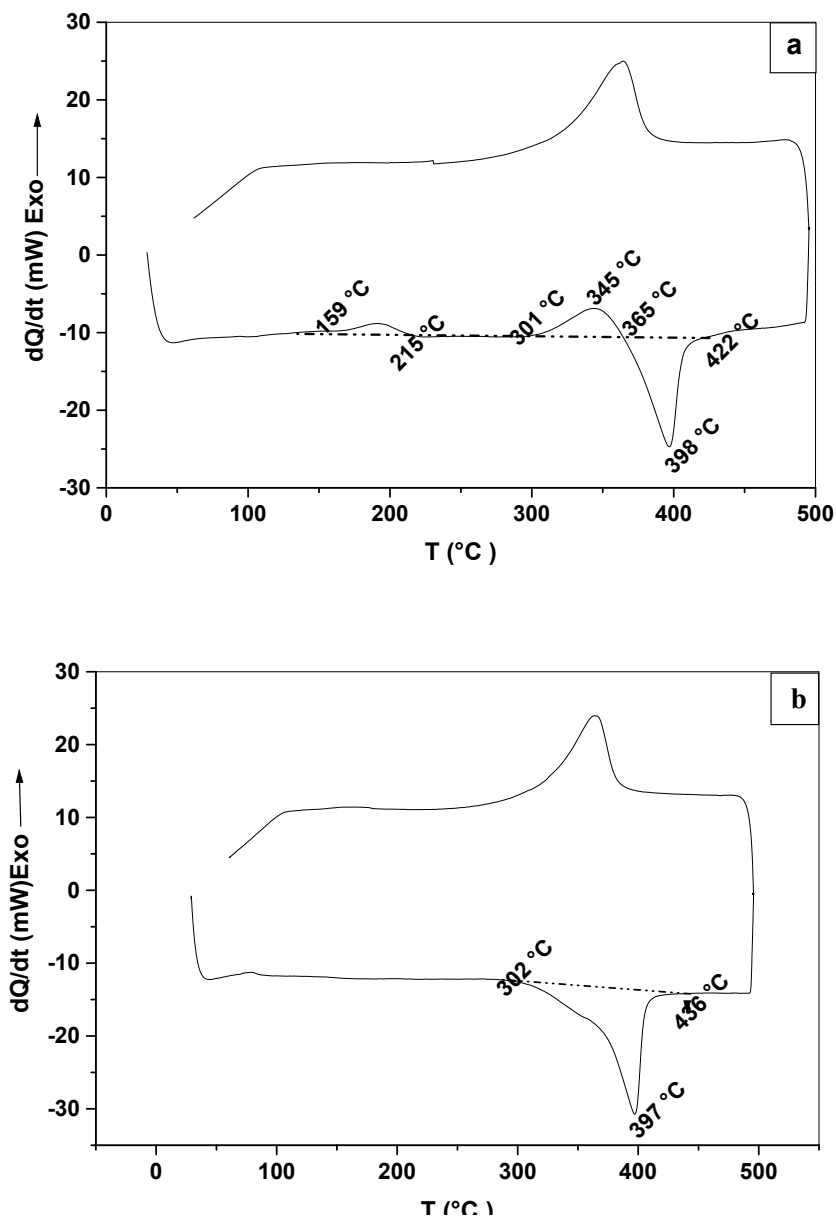


Figure 5.7 : Courbes de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé (a) et son deuxième essai (b).

➤ **Etat de vieillissement à 300 °C :**

Après le vieillissement de 10 min à 300 °C, le segment de chauffage de la courbe de DSC (Fig. 5.8) garde la même allure sauf qu'on note l'absence du premier pic exothermique et l'anomalie est présentée dans l'intervalle [296-428 °C] et elle est constituée respectivement de :

- un pic exothermique dans l'intervalle de température [296-363 °C] avec un maximum situé vers 341°C, lié à la formation des particules de la phase ordonnée Cu_3Au ,

- un pic endothermique important dans l'intervalle de température [363-428 °C] avec un pic situé vers 395 °C, lié à la diminution du paramètre d'ordre des particules de la phase ordonnée Cu_3Au puis au passage de l'ordre au désordre de cette phase et donc la formation de la phase désordonnée.

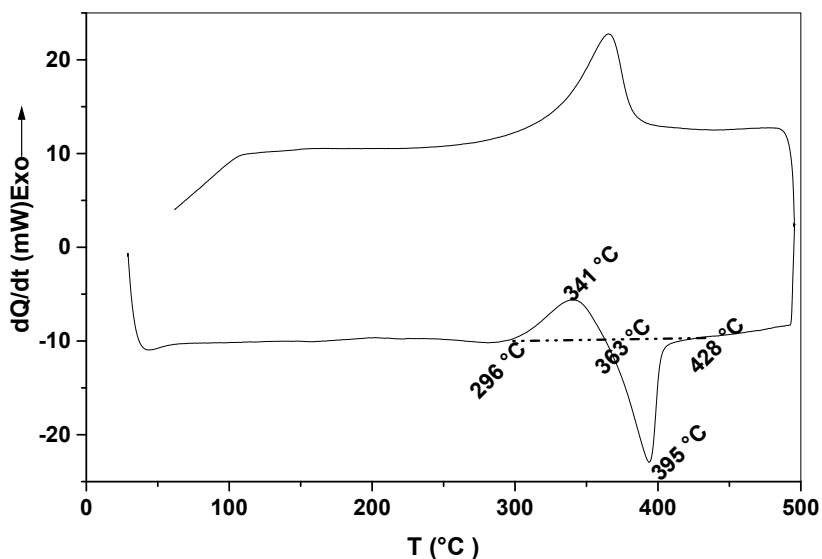


Figure 5.8 : Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 10 min à 300 °C.

Les mêmes observations ont été faites après le vieillissement de 30 min (Fig. 5.9) avec une diminution dans l'amplitude du pic exothermique liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase Cu_3Au .

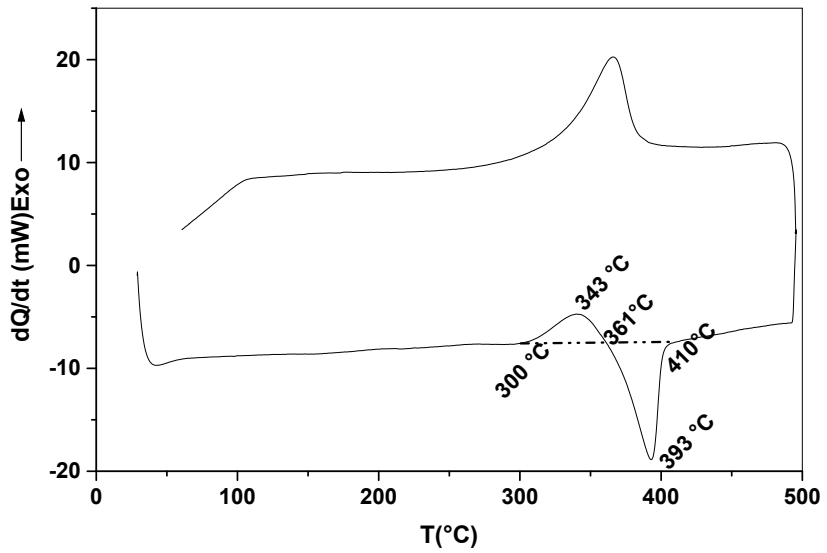


Figure 5.9 : Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 30 min à 300 °C.

Après le vieillissement de 45 min à 300 °C (Fig. 5.10), la diminution de l'amplitude continue et elle devient remarquable, ce qui est liée sûrement à l'amélioration du paramètre d'ordre de Cu_3Au mais avec un ordre imparfait de manière à ce que le chauffage en DSC mène seulement à l'augmentation du degré d'ordre de ces

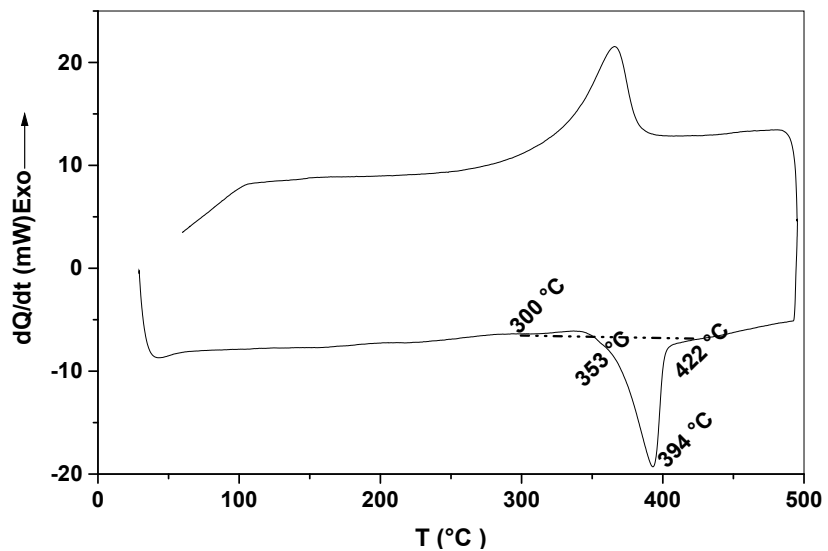


Figure 5.10 : Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 45 min à 300 °C.

A partir de vieillissement pendant 1h (Fig. 5.11), on note sur le segment de chauffage de la courbe de DSC, l'absence du pic exothermique et l'apparition d'un pic endothermique dédoublé étalé sur l'intervalle de température [298-430 °C], la disparition du pic exothermique est probablement due au degré d'ordre presque parfait de la phase Cu_3Au atteint après ce vieillissement.

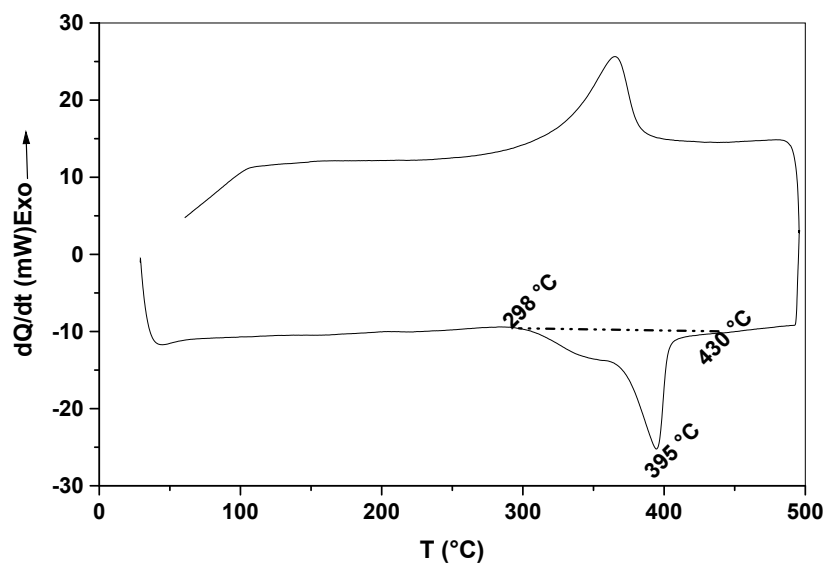


Figure 5.11: Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300 °C.

Les mêmes observations ont été notées après 10 h et 50 h de vieillissement (Fig. 5.12) et l'amplitude du pic endothermique dédoublé reste presque la même, ce qui indique que l'ordre parfait est atteint après 1h de vieillissement à 300 °C.

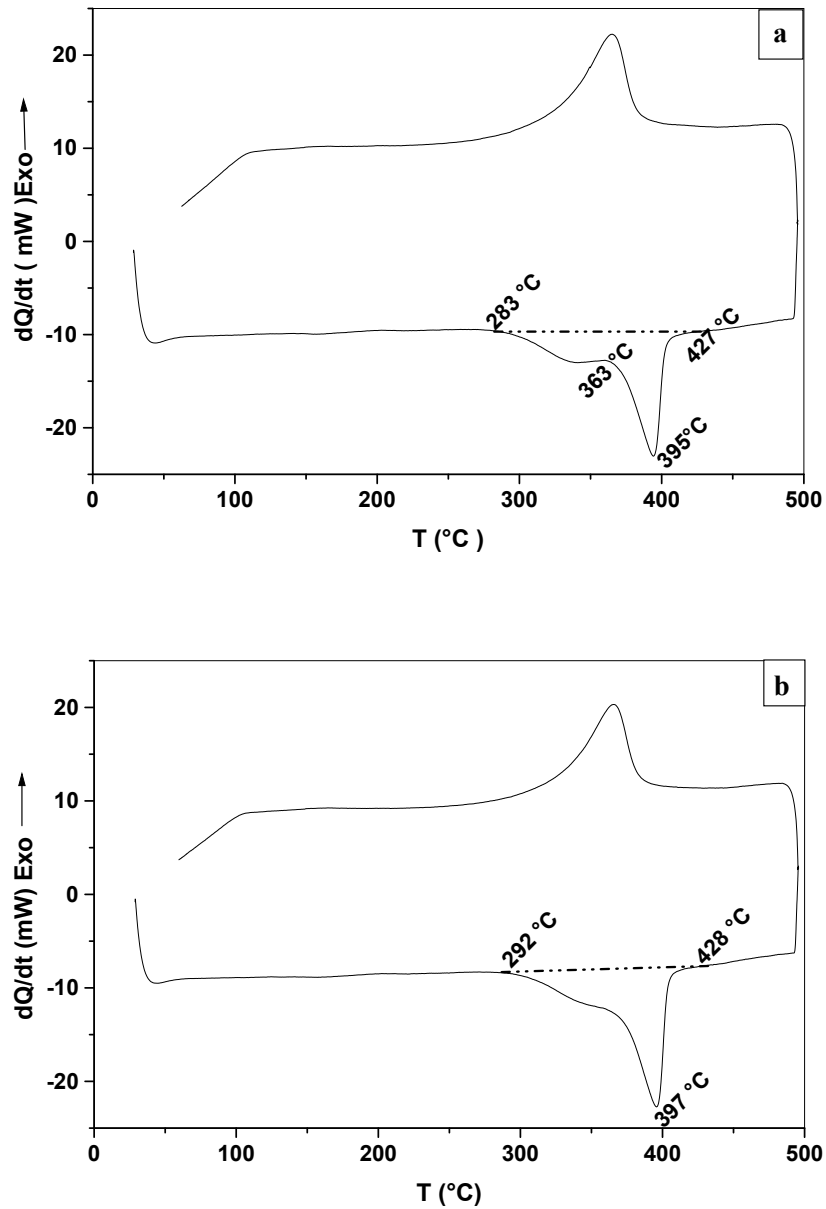


Figure 5.12 : Courbes de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli pendant 10 h à 300 °C (a) et 50 h (b).

5.2.1.2- L'alliage Cu-75 % mass. Au :

➤ Etat de trempe :

Le segment de chauffage de la courbe DSC enregistrée pour un échantillon Cu-75 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé présente une importante anomalie étalée sur l'intervalle de température [244-445 °C] (figure.5.19).

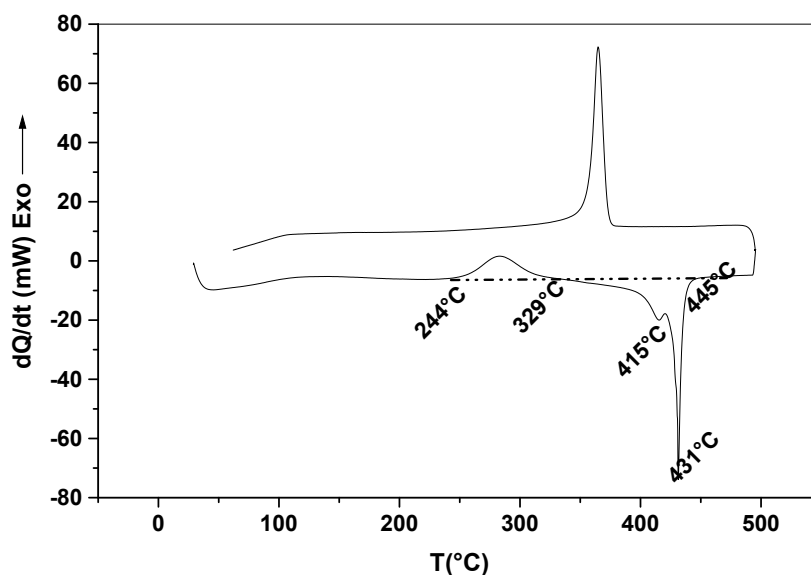


Figure 5.19 : Courbe de DSC du cycle complet de l'alliage Cu-75 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C

Cette courbe est comparable à celle obtenue par L. Battezzati et *al.* [28] et elle est constituée de :

- un important pic exothermique dans l'intervalle de température [244- 329 °C] avec un maximum situé à 284 °C lié à la transition désordre-ordre
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [329- 445 °C] constitué d'un premier minimum à 415°C lié à la transition de Cu-Au I à Cu-Au II en subissant un mécanisme de germination et croissance [28] et un pic plus important qui commence à 420 °C avec un minimum situé vers 431 °C, attribué à la transition de l'ordre au désordre qui est certainement du 1^{er} ordre [28].

La transition inversée de la phase désordonnée (CFC) à la phase ordonnée Cu-Au I s'avère se produire par germination et croissance au cours du refroidissement [28].

5.2.2- Alliages à base de Fer :

➤ Etat de trempe :

Les résultats obtenus pour les deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr homogénéisés 2 h à 800 °C et trempés à l'eau sont présentés sur la figure suivante :

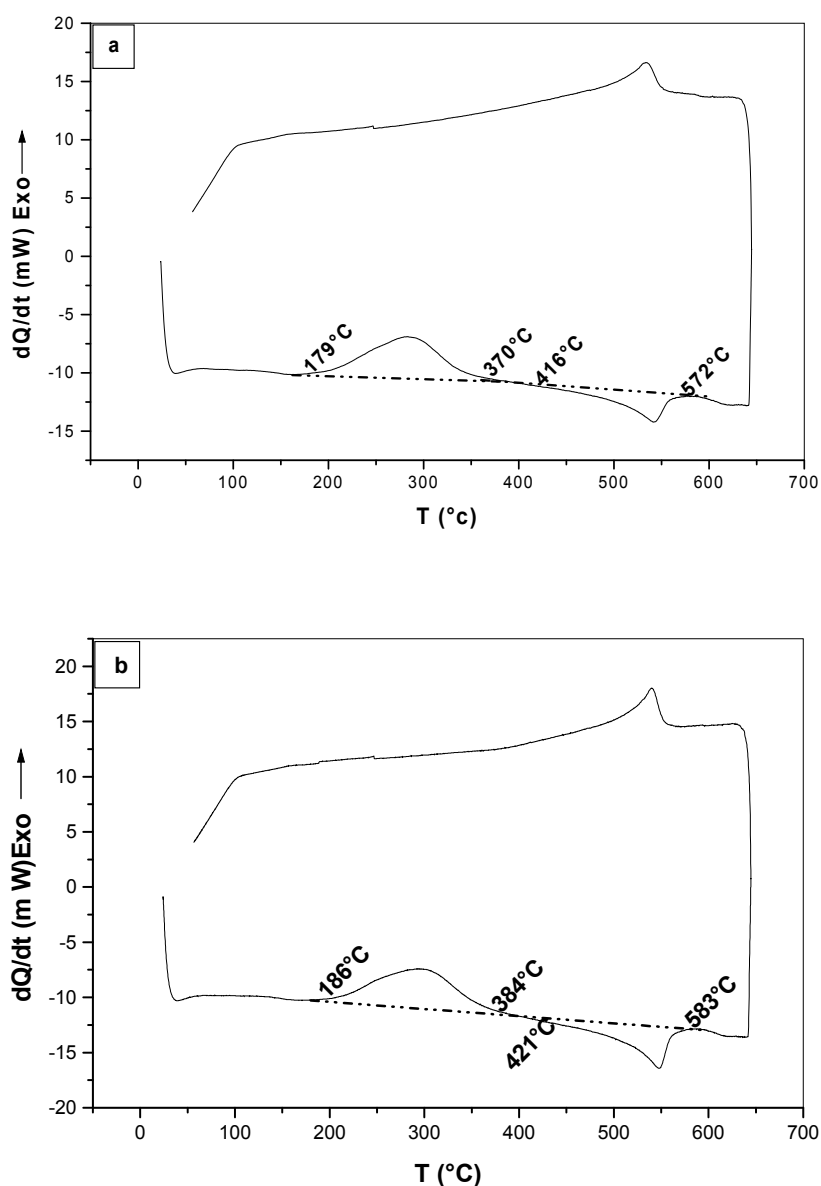


Figure 5.13 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 °C et trempés.

Ces courbes révèlent qu'au cours du chauffage en DSC un pic exothermique dans les intervalles de température [179-370 °C] et [186-384 °C] et un pic endothermique dans les intervalles de température [416-572 °C] et [421-583 °C] respectivement :

- les deux pics exothermiques ont la même allure et sont dus à la transition B2 → DO₃ sauf que l'intervalle de température dans l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr est plus grand que celui de Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, ce qui indique que la transition B2 → DO₃ est devenue plus lente,
- les deux pics endothermiques sont liés à la dissolution de la phase DO₃ et à la formation de la phase B2,

Au cours de refroidissement la transition désordre-ordre se manifeste sur la courbe par un pic exothermique dans les intervalles [475-552 °C] et [451-562 °C] des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr respectivement.

➤ **Etat de vieillissement :**

Le chauffage en DSC des deux échantillons homogénéisés, trempés et vieillis 10 min à 300 °C (figure.5.14) montre que les deux pics exothermiques ont diminués ce qui peut être lié à l'augmentation de l'ordre de la phase DO₃ au cours de ce vieillissement. On constate toujours que l'intervalle de température du pic exothermique de l'échantillon Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr est plus petit que celui de Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr indiquant toujours que la transition B2 → DO₃ est plus lente dans Fe-28% at. Al-5% at. Cr.

La diminution des deux pics exothermiques des deux échantillons continue après 15 min de vieillissement à la même température (Figure.5.15)

Comparant les deux courbes de DSC des deux échantillons Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr, homogénéisés, trempés et vieillis 20 min à 300 °C (Figure.5.16), on remarque que le pic exothermique disparaît dans l'alliage Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr ceci est sûrement lié au degré d'ordre presque parfait des particules DO₃ atteint après ce vieillissement, mais il continue à diminuer dans l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr.

Un vieillissement de 25 min à la même température révèle une même allure que celle de l'état précédent pour l'alliage Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr mais pour l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr, l'amplitude du pic exothermique est moins importante (figure.5.17).

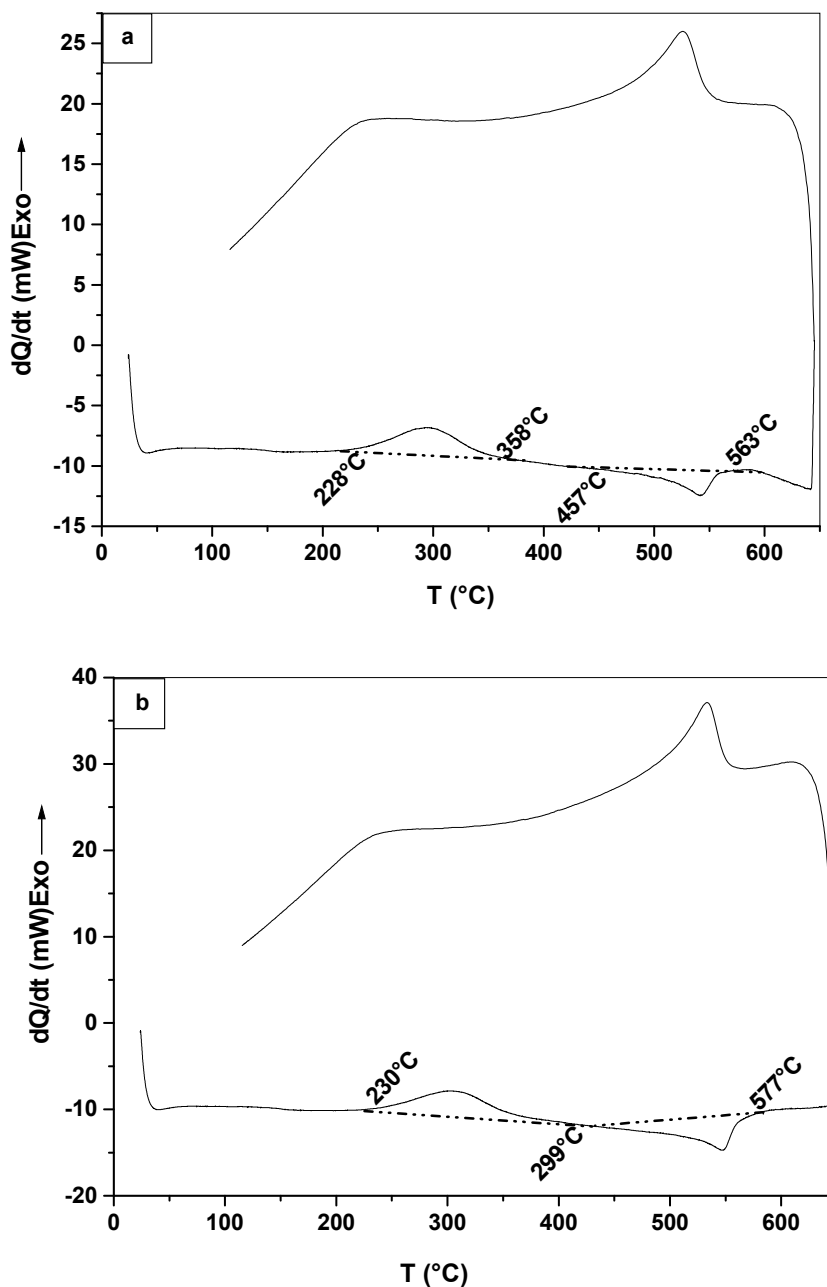


Figure 5.14 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2h à 800 °C , trempés et vieillis 10 min à 300 °C.

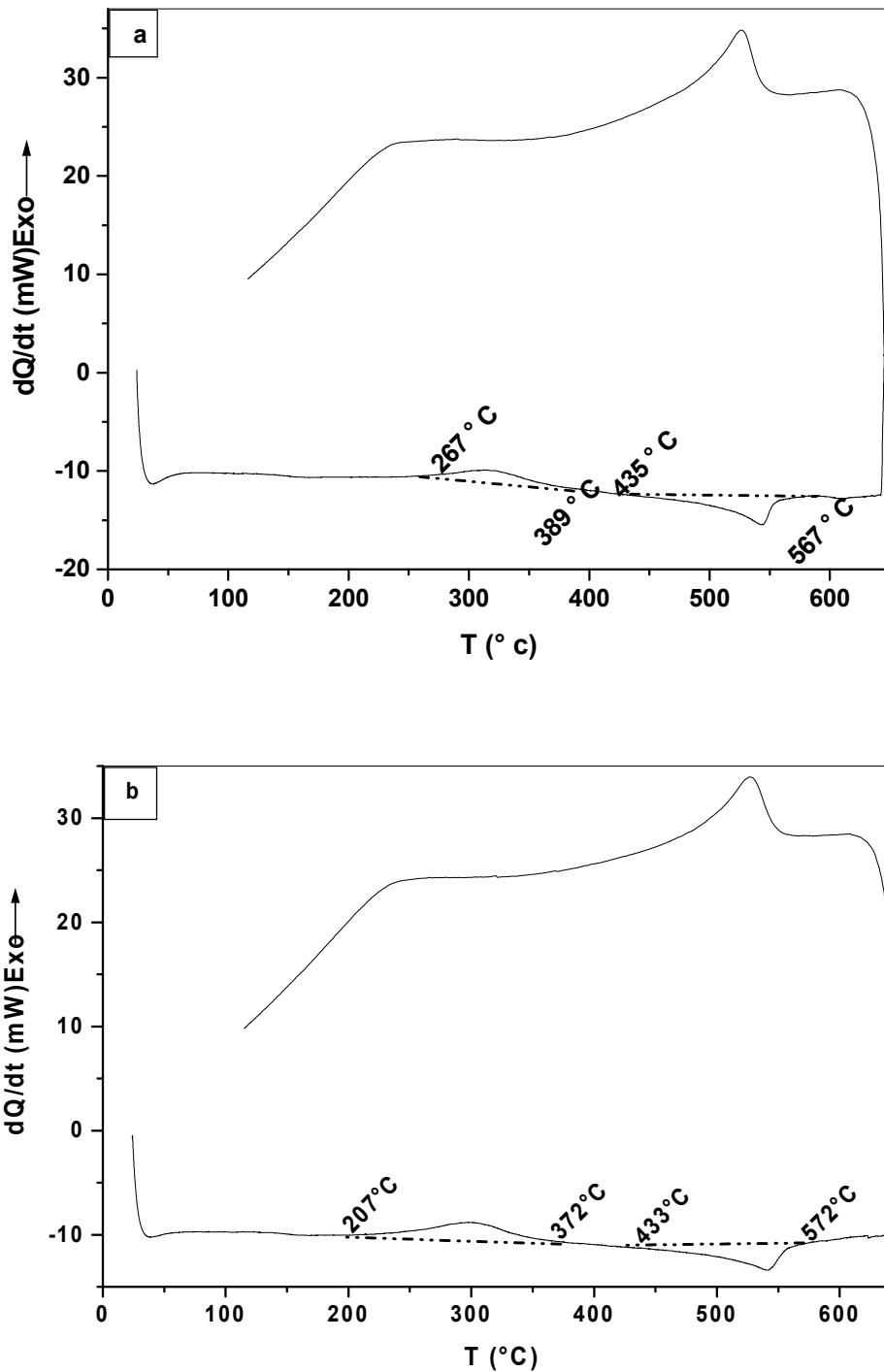


Figure 5.15 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 °C , trempés et vieillis 15 min à 300 °C.

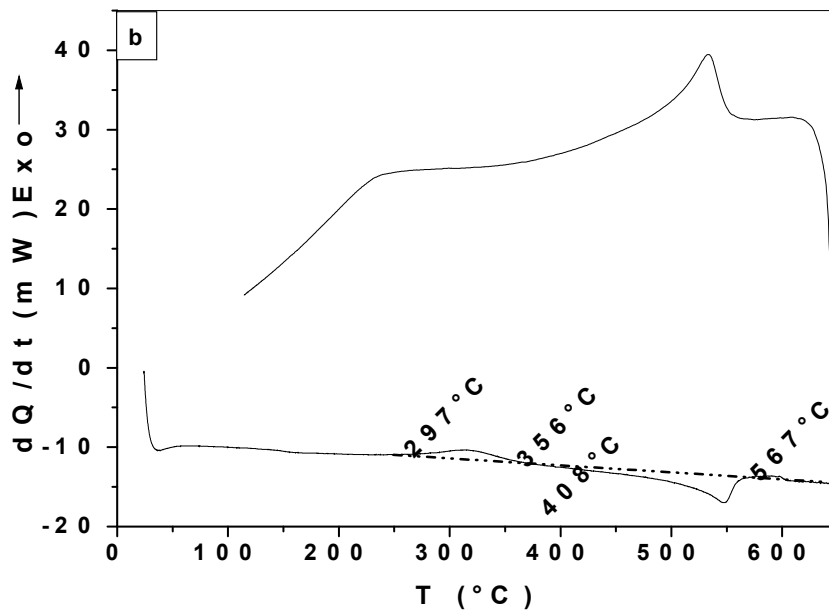
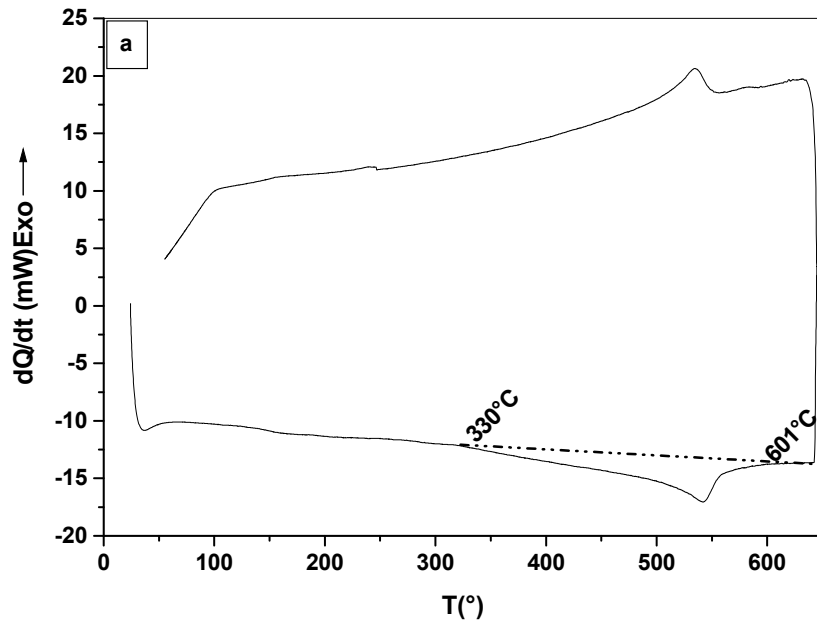


Figure 5.16 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800°C , trempés et vieillis 20 min à 300°C .

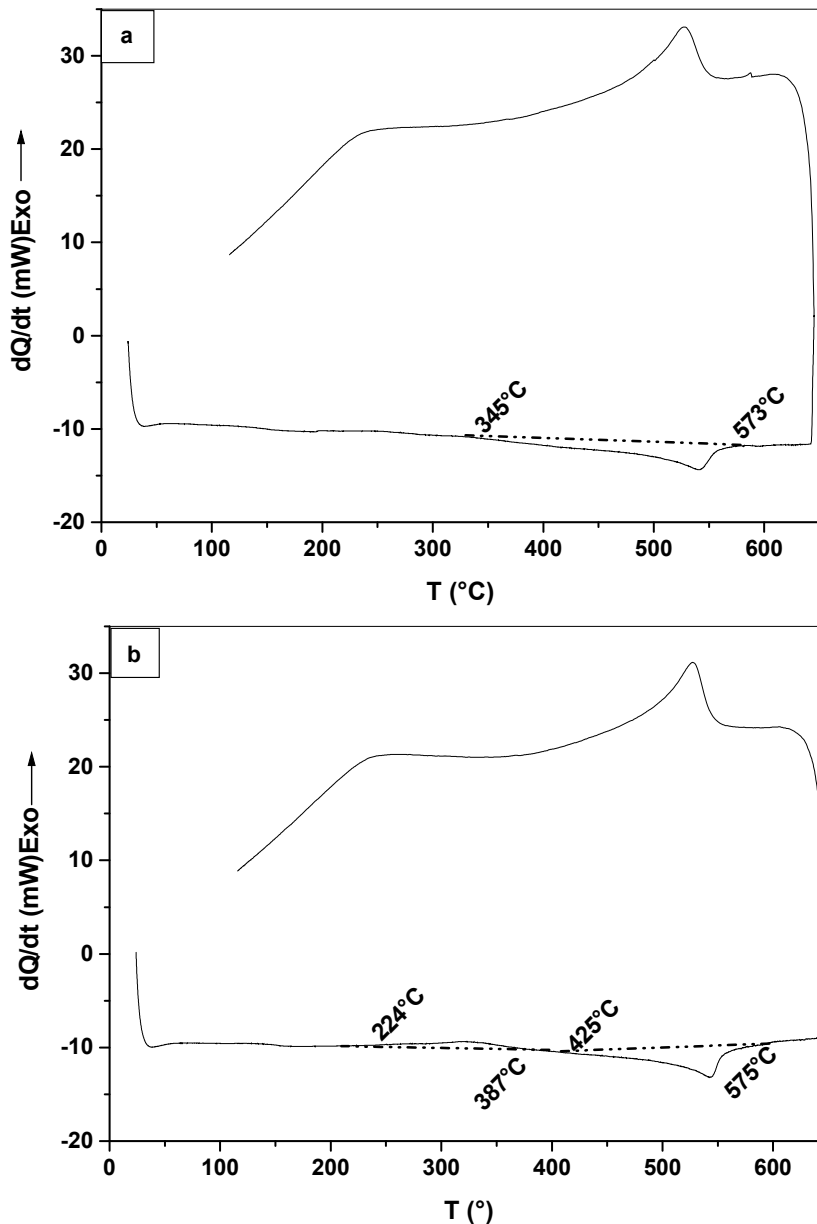


Figure 5.17 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2h à 800 ° C , trempés et vieillis 25 min à 300 ° C.

Après un vieillissement de 30 min à 300 ° C (figure.5.18), le pic exothermique disparaît sur la courbe de DSC de l'alliage Fe-28% at. Al-5% at. Cr indiquant que la phase DO_3 n'atteint son degré d'ordre presque parfait qu'après 30 min de vieillissement, ce qui confirme que la transition $B2 \rightarrow DO_3$ est devenue plus lente dans l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr.

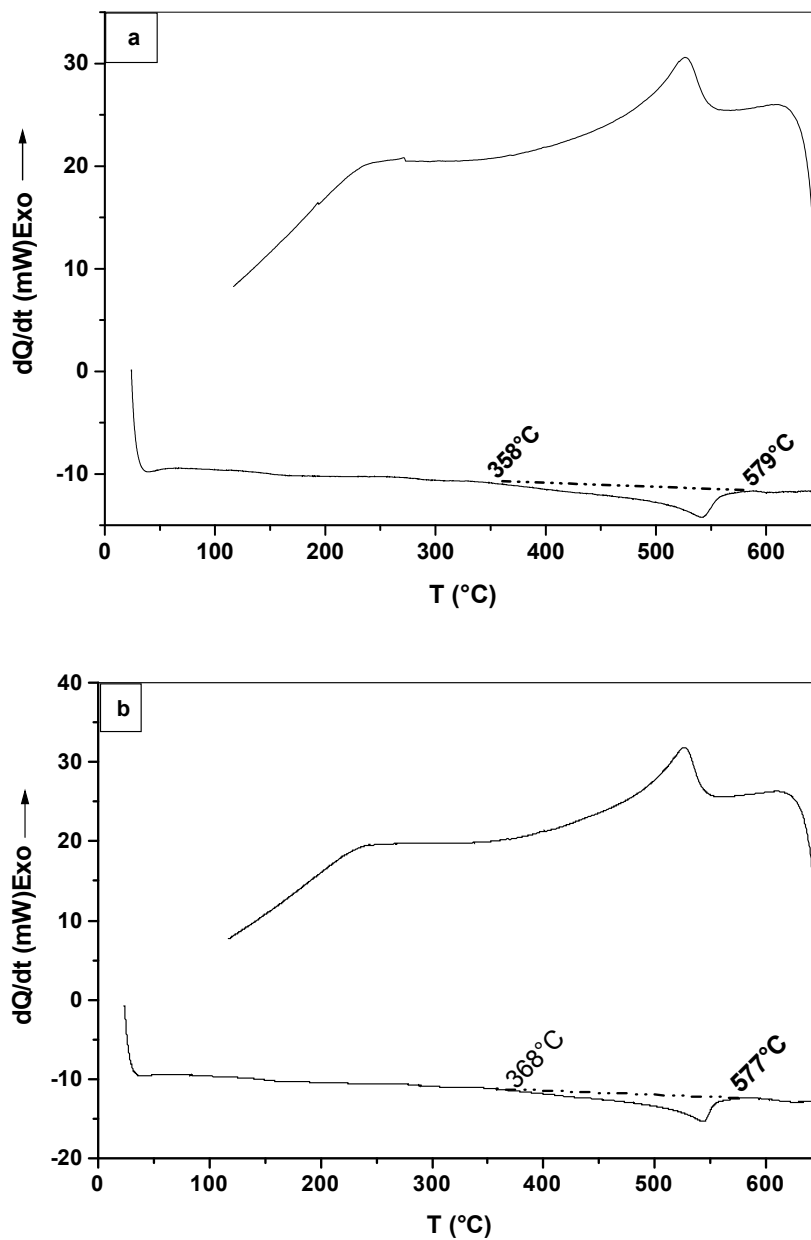


Figure 5.18 : Courbes de DSC du cycle complet des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a), Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 ° C , trempés et vieillis 30 min à 300 ° C.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 3 h et 10 h à 300 ° C montre que l'allure des courbes de DSC des deux échantillons reste la même que celle de l'état précédent, ce qui indique que le degré d'ordre des particules de DO_3 est parfait.

Pour les différents cas de vieillissements précédents, on obtient toujours un pic exothermique sur la courbe de refroidissement lié à la transition de la phase B2 vers la phase DO₃.

5.3- RESULTATS DES ANALYSES DILATOMETRIQUES :

Pour s'assurer des résultats obtenus par DSC, on a procédé à quelques analyses dilatométriques en appliquant le même cycle thermique qui permettent de bien mettre en évidence les diverses anomalies dimensionnelles affectant le matériau considéré dont les réactions de mise en ordre ou désordre se manifestent sur les courbes dilatométriques par l'apparition respectivement d'une contraction ou d'une expansion.

5.3.1-Alliage Cu-50 % mass. Au :

L'étude de l'état; brut (juste après élaboration) et de trempe (après traitement d'homogénéisation) servira de référence à nos études ultérieures. La courbe dilatométrique du cycle thermique complet, permet d'avoir une idée générale sur le comportement du matériau durant ce cycle et la courbe dérivée du segment de chauffage permet de bien mettre en évidence toute anomalie apparaissant lors du chauffage du matériau.

➤ Etat brut :

La courbe dilatométrique de l'échantillon : Cu-50 % mass. Au, obtenue après élaboration présente une anomalie située entre 113 °C et 421°C. Cette dernière est composée de deux contractions successives, la première est peu importante entre 113 °C et 224 °C avec un minimum difficile à discerner, la seconde contraction plus importante dont le pic est situé vers 339 °C et une expansion comprise entre 361°C et 421°C avec un maximum situé vers 391 °C :

- la seconde contraction est certainement due à la formation des particules de la phase ordonnée Cu₃Au puis à l'augmentation de leur degré d'ordre.
- l'expansion ne peut être due qu'à la diminution du paramètre d'ordre des particules de Cu₃Au puis à la formation de la phase désordonnée.

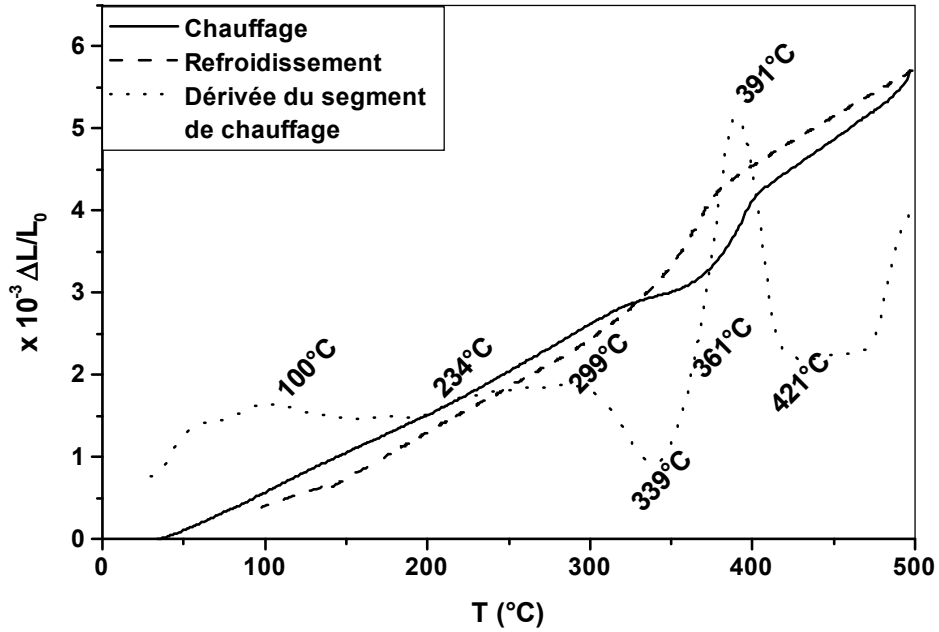


Figure 5.20 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au à l'état brut.

➤ **Etat de trempe :**

La courbe dilatométrique de l'échantillon Cu-50 % mass. Au, homogénéisé pendant 3 h à 500 °C sous vide primaire et trempé (Fig. 5.21(a)) montre la même anomalie avec les mêmes contractions et expansion de l'état brut ; cependant un deuxième essai effectué juste après le premier (Fig. 5.21(b)) permet de constater la disparition de la première et la seconde contraction due au retour de la phase ordonnée à l'état d'équilibre au cours de refroidissement du premier cycle et l'existence, toujours dans les mêmes intervalles de températures, de l'expansion liée à la dissolution de la phase ordonnée Cu_3Au et donc la formation de la phase désordonnée.

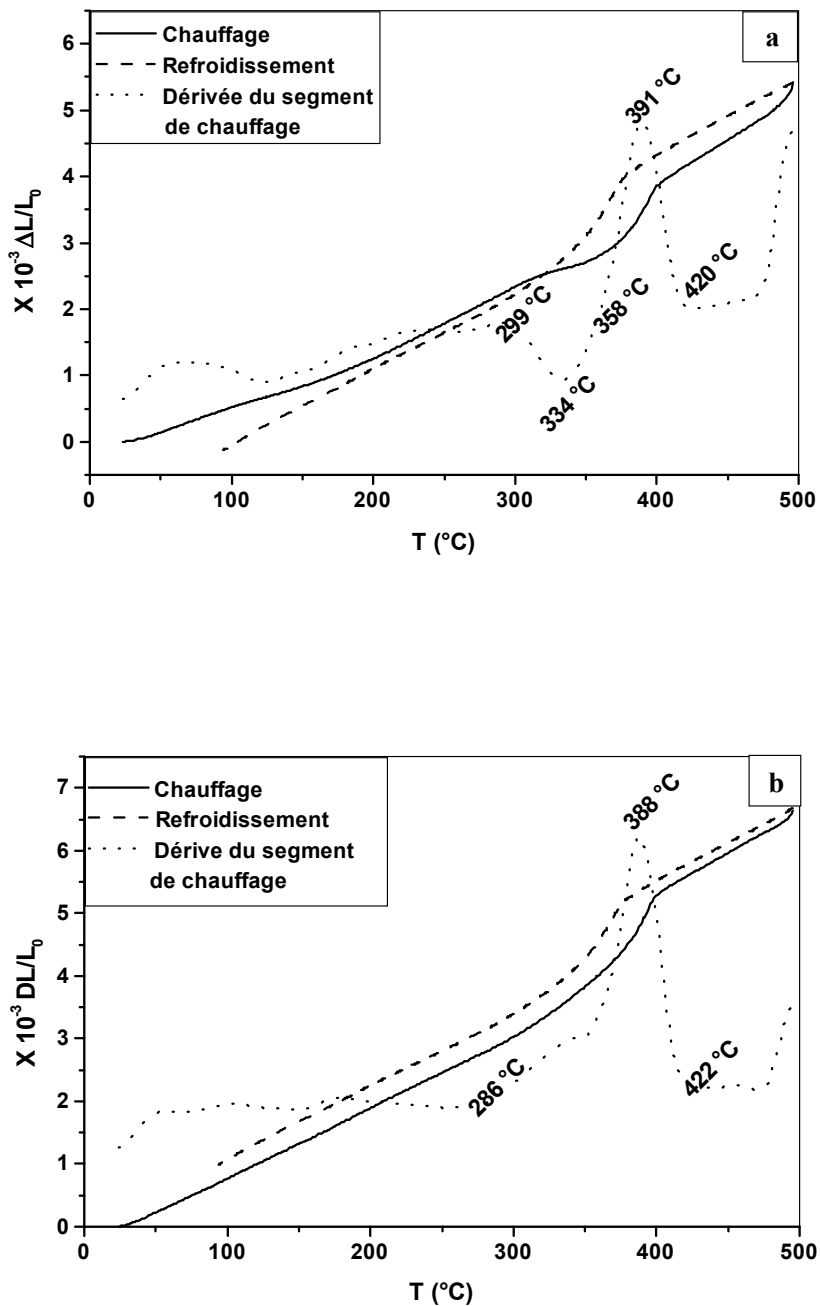


Figure 5.21 : Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au à l'état de trempe (a) et son deuxième essai (b).

➤ **Etat de vieillissement à 300 °C :**

La dérivée de la courbe dilatométrique de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé et vieilli 10 min à 300 °C (Fig. 5.22) a pratiquement la même allure que celle de l'échantillon trempé, sauf qu'ici, on note la disparition de la première contraction. L'anomalie de cette courbe est étalée sur l'intervalle [291-440 °C] et elle est constituée respectivement de :

- une contraction entre 291 °C et 363 °C avec un pic situé vers 331 °C liée à l'augmentation graduelle de degré d'ordre de la phase ordonnée Cu₃Au .
- suivie d'une expansion dans l'intervalle de température [363-440 °C] avec un maximum situé vers 390 °C attribuée au processus de désordre de la phase Cu₃Au et la formation de la phase désordonnée.

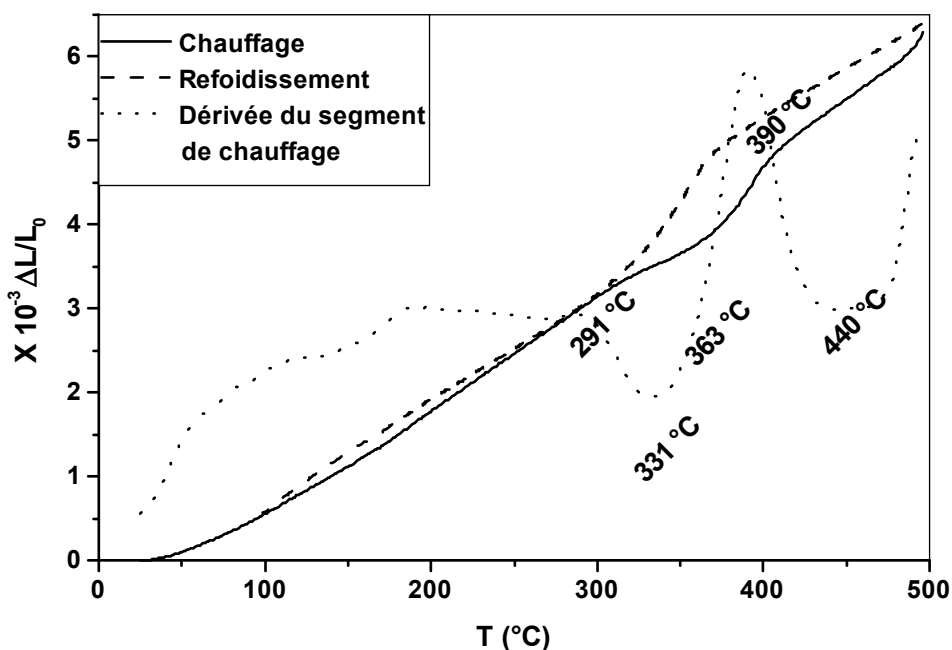


Figure 5.22 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 10 min à 300 °C.

Pour l'échantillon vieilli 30 min à 300 °C (Fig. 5.23), on décèle sur la courbe dilatométrique une diminution remarquable dans l'amplitude de la contraction due sûrement à l'amélioration du paramètre d'ordre de la phase Cu_3Au après ce vieillissement.

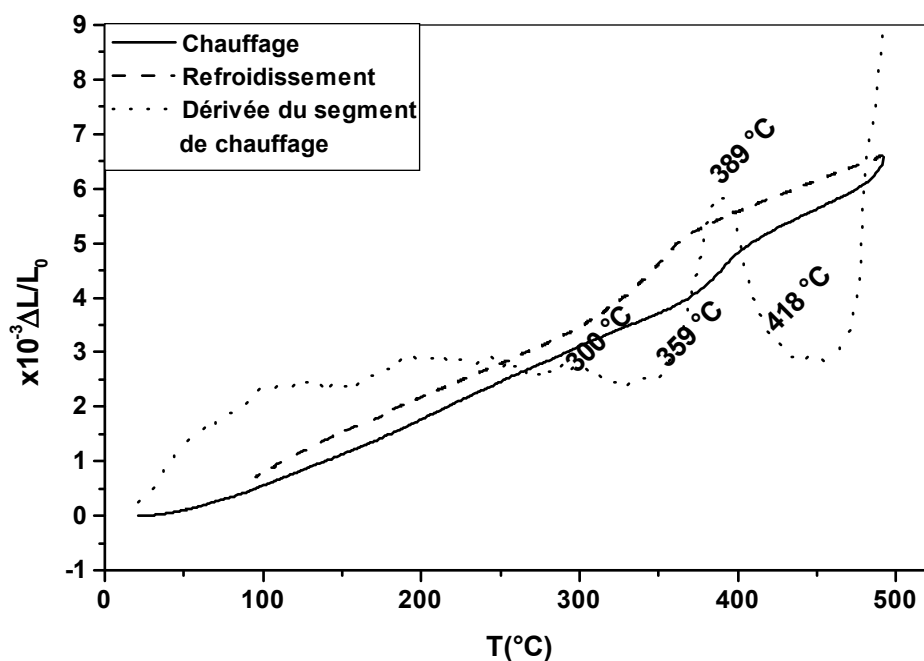


Figure 5.23 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu – 50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 30 min à 300 °C.

Après le vieillissement de 45 min à 300 °C, la courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. 5.24) présente une contraction peu importante que celle de l'état précédent attribuée au degré d'ordre de Cu_3Au plus élevé.

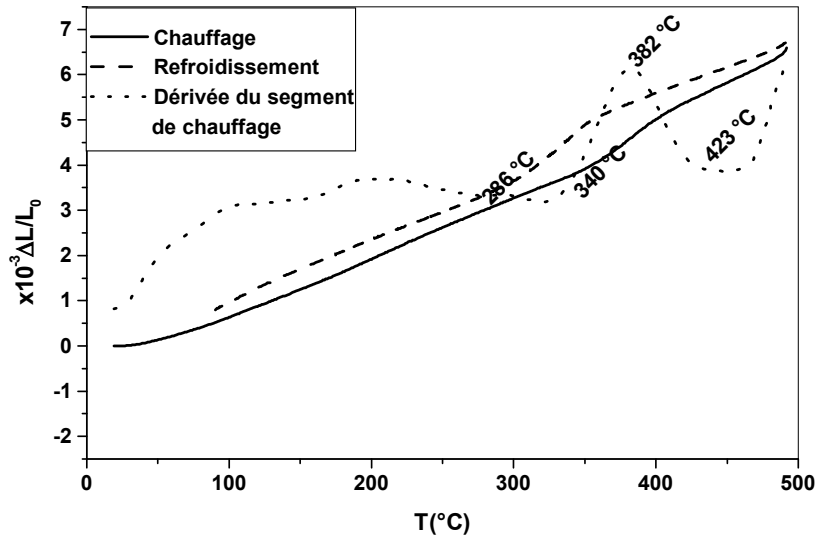


Figure 5.24 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu - 50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 45 min à 300 °C.

Si le vieillissement à 300 °C est prolongé jusqu'à 1h, la dérivée du segment de chauffage (Fig. 5.25) montre la transformation de la contraction à une expansion dédoublée étalée sur l'intervalle [275-430 °C], elle est liée certainement au degré d'ordre presque parfait de la phase Cu_3Au atteint après ce vieillissement.

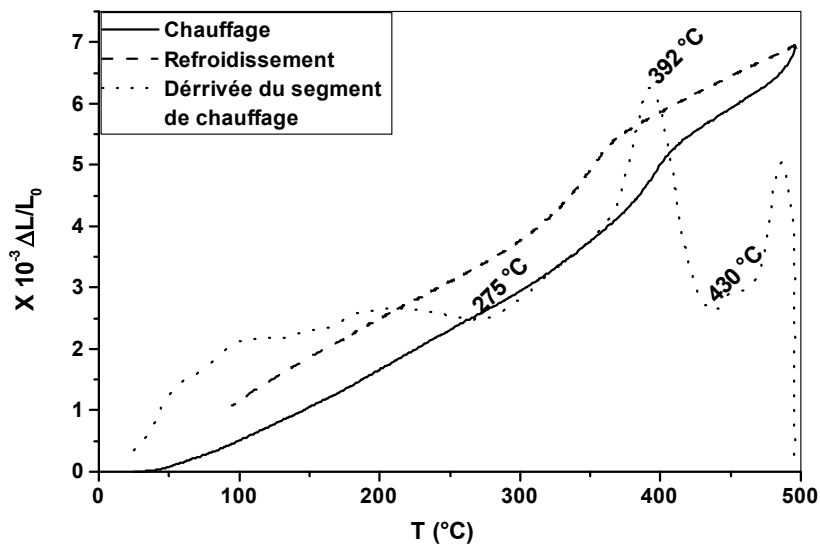


Figure 5.25 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300 °C.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 10 h et 24 h montre la même allure de l'état précédent, ce qui indique que le degré d'ordre des particules Cu_3Au est parfait.

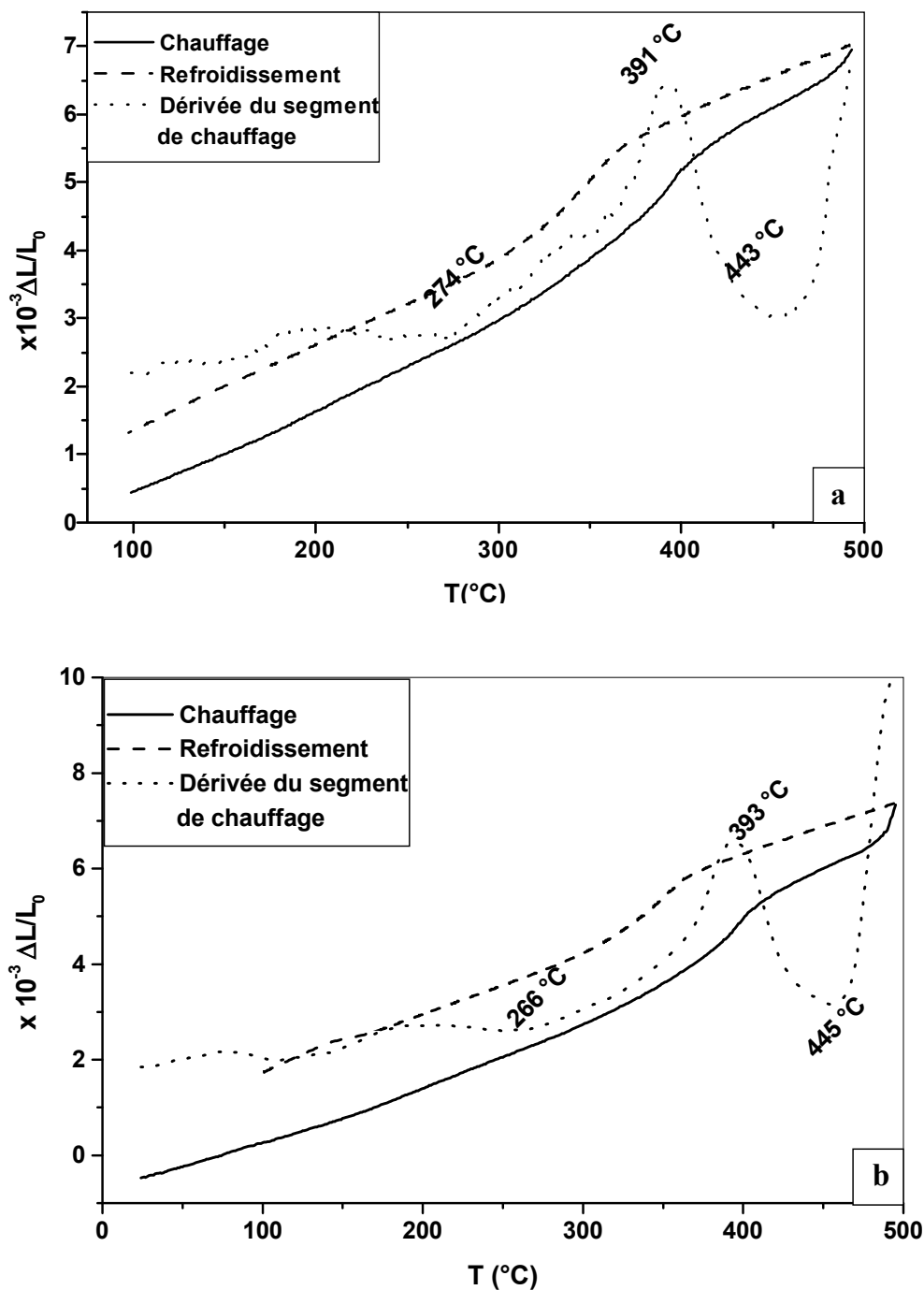


Figure 5.26 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Cu-50 % mass. Au homogénéisé, trempé et vieilli 10 h (a) et 24 h (b) à 300 $^{\circ}\text{C}$.

5.3.2- Les alliages à base de fer :

➤ Etat de trempe :

La courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, homogénéisé 800 °C pendant 2 h et trempé est présentée sur la figure 5.27 (a) et elle montre la présence d'une anomalie dans l'intervalle de température [105 – 947 °C] composée de :

- une contraction dédoublée dans l'intervalle de température [105-403 °C], la première contraction a un pic difficile à discerner liée à la formation de la phase DO₃ et la seconde avec un minimum situé vers 262 °C attribuée à l'augmentation du degré d'ordre des particules DO₃.
- une expansion avec un maximum situé vers 510 °C liée à la diminution du paramètre d'ordre des particules DO₃.
- une seconde contraction entre 538 °C et 641 °C avec un pic situé vers 561°C, liée à l'augmentation du paramètre d'ordre de la phase B2.
- une deuxième expansion dédoublée entre 738 °C et 947 °C, la première expansion attribuée à la diminution du paramètre d'ordre de B2 et la deuxième au passage de l'ordre au désordre, de la phase B2 à la formation de la phase désordonnée α .

On constate les mêmes observations précédentes sur la courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr homogénéisé 2h à 800°C et trempé (Fig. 5.27 (b)), bien que la première contraction soit plus importante et elle est située dans l'intervalle de température [179-393 °C] avec un minimum à 247 °C, à cause de l'addition du Chrome qui ralentit la transition B2 \longrightarrow DO₃ ; Aussi on remarque qu'il n'existe pas un dédoublement, ce qui indique que le degré d'ordre de la phase DO₃ est moins important que celui de l'échantillon Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr.

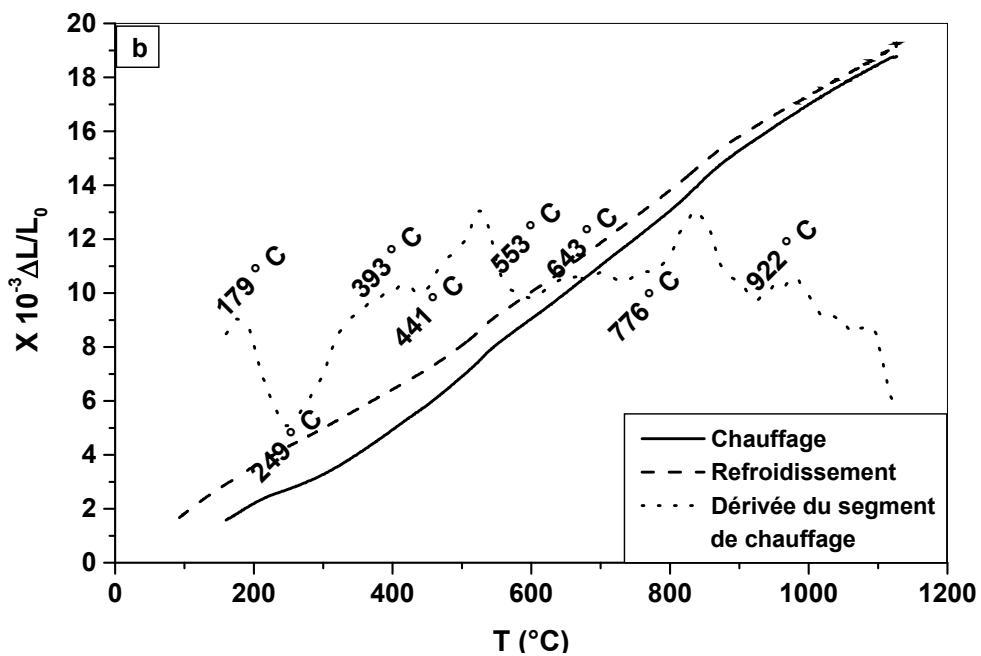
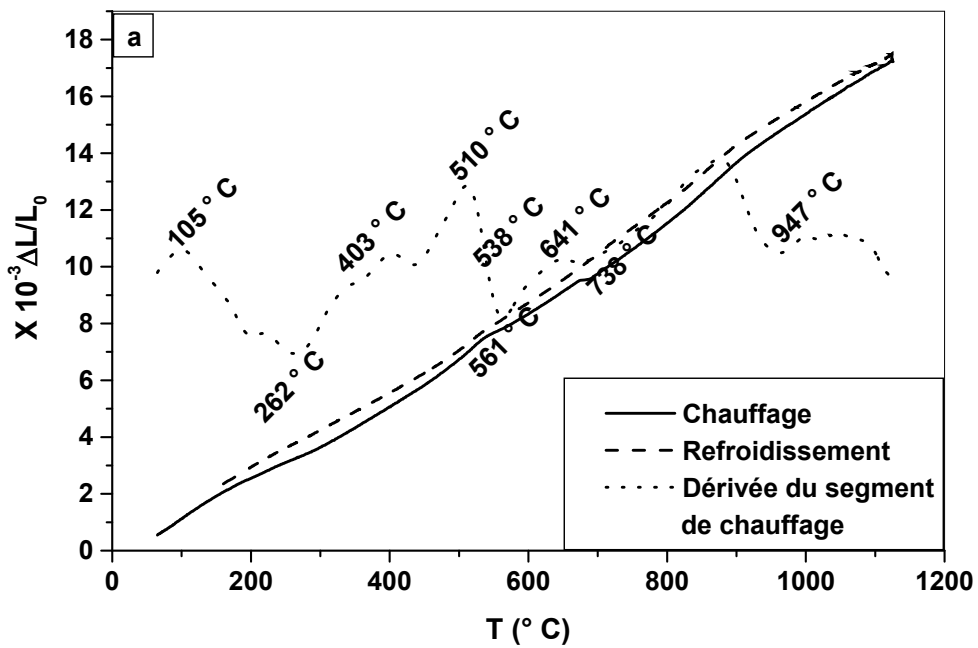


Figure 5.27 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage des alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et à Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 $^{\circ}\text{C}$ et trempés.

➤ **Etat de vieillissement à 300 °C :**

La courbe dérivée correspondant au segment de chauffage et enregistrée pour les deux échantillons Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr homogénéisés 2 h à 800 °C, trempés et vieillis pendant 5 min à 300 °C présente une allure presque similaire à celle des échantillons trempés sauf qu'ici on décèle :

- la première contraction est toujours dédoublée pour l'alliage Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, mais avec des pics bien déterminés, le premier situé vers 200 °C est lié à la formation de la phase DO₃ et le deuxième est situé vers 261 °C et attribué à l'augmentation du degré d'ordre des particules DO₃ (Fig. 5.28).

Pour l'échantillon Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, on note que cette contraction devienne presque négligeable après 20 min de vieillissement à 300 °C attribuée au degré d'ordre presque parfait de la phase DO₃ atteint après ce vieillissement, ce qui n'est pas le cas pour l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr où on observe toujours l'existence de la contraction mais elle est moins importante que l'état précédent (Fig. 5.29).

Le degré d'ordre presque parfait de la phase ordonnée DO₃ pour l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr ne peut pas être obtenu qu'après 30 min de vieillissement à 300 °C, ce qui explique la diminution de cette contraction après ce vieillissement indiquant toujours que la transition B2 → DO₃ est devenue plus lente (Fig. 5.30).

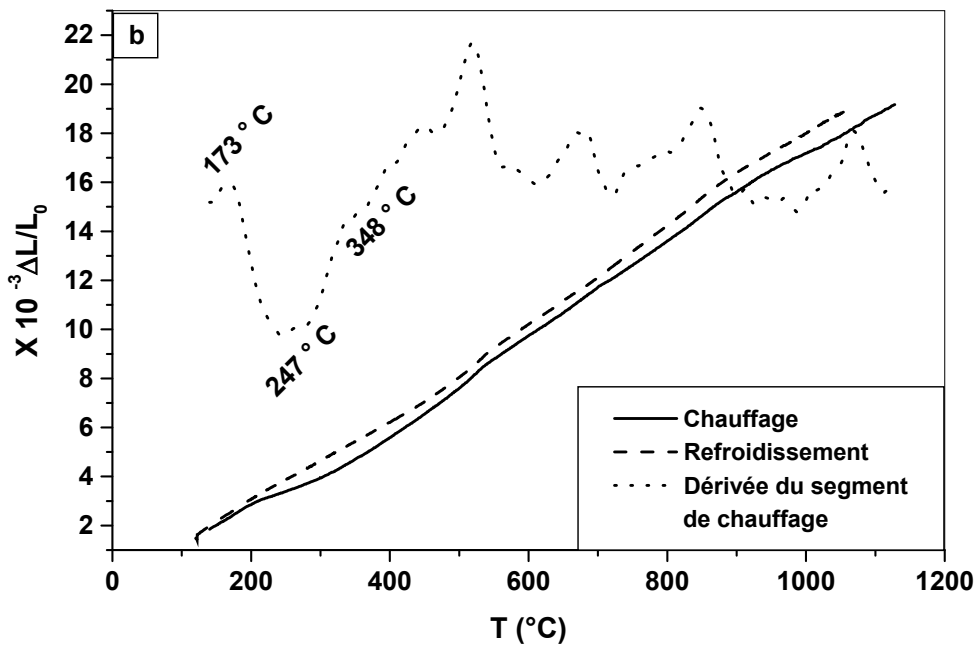
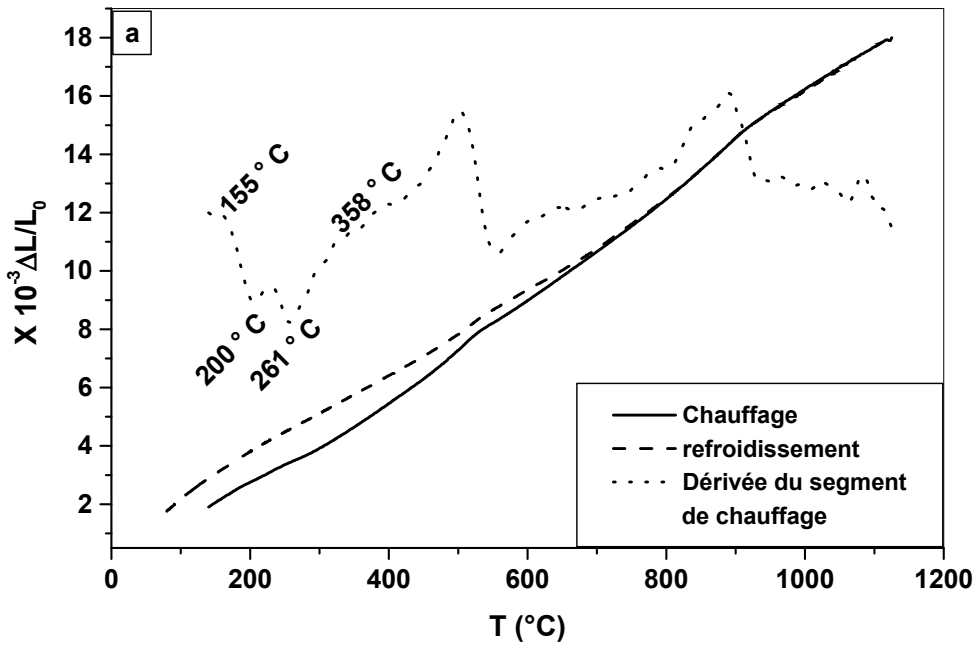


Figure 5.28 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage des alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et à Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 °C, trempés et vieillis 5 min à 300 °C

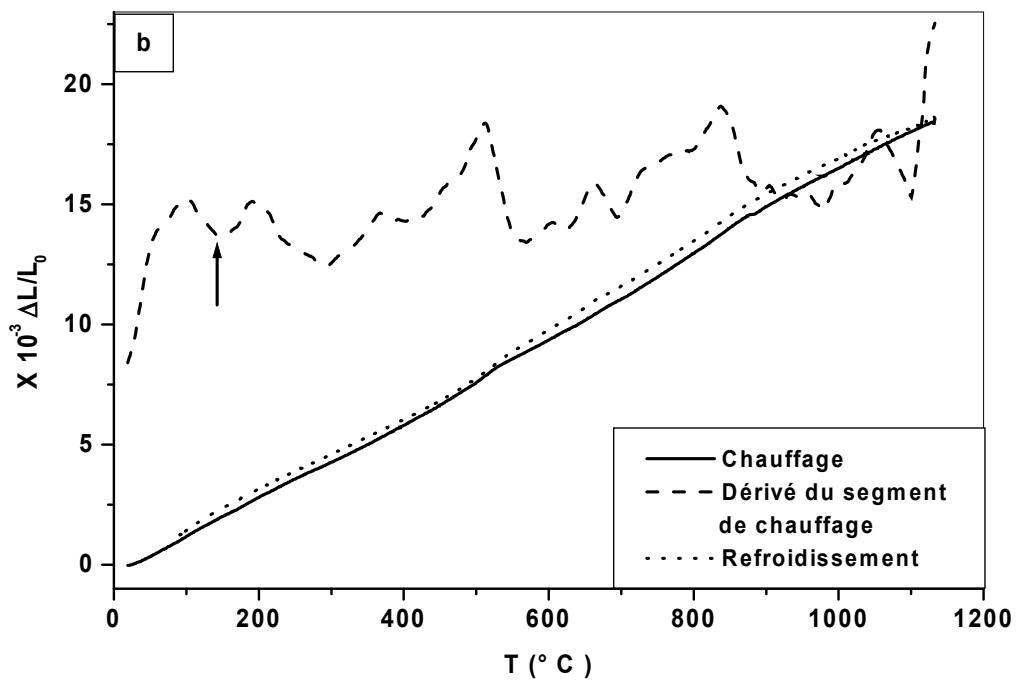
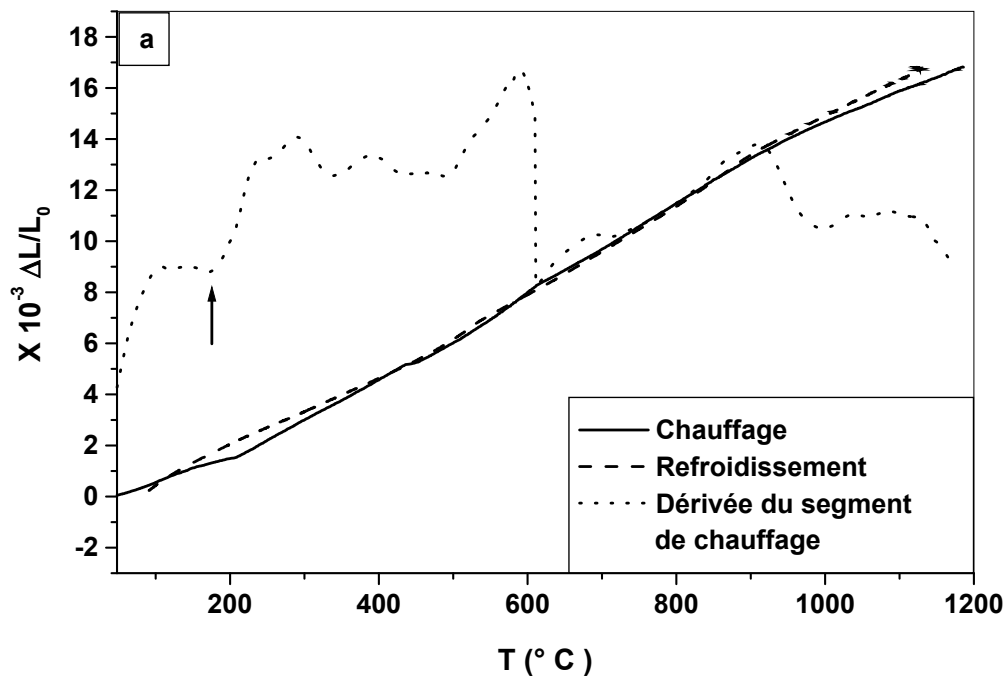


Figure 5.29 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage des alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et à Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 °C, trempés et vieillis 20 min à 300 °C.

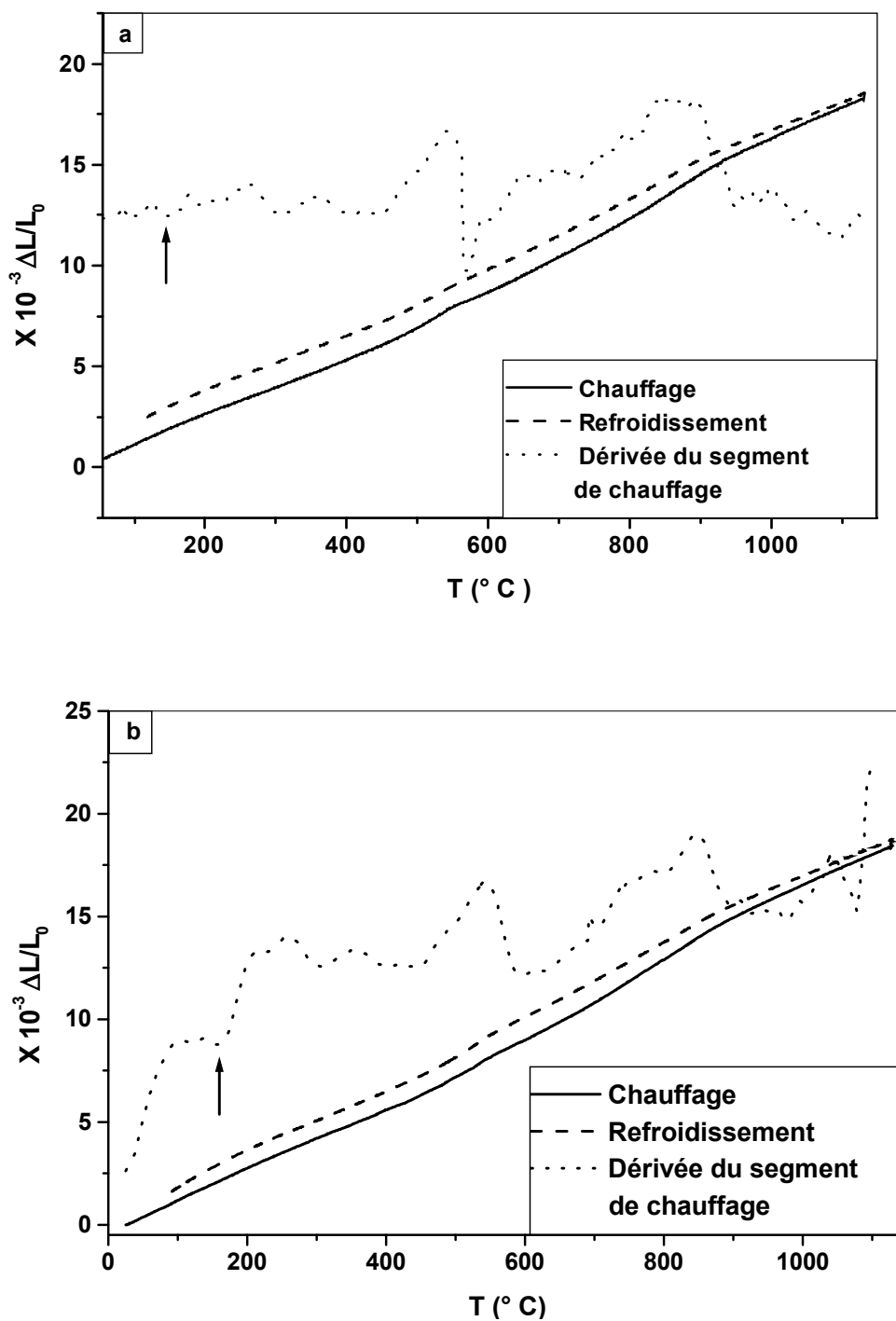


Figure 5.30 : Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage des alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et à Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b) homogénéisés 2 h à 800 °C, trempés et vieillis 30 min à 300 °C.

5.4- RESULTATS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X :

5.4.1- Les alliages à base de Fer :

➤ Etat de trempe :

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe-28 % at. Al 2 % Cr et Fe-28 % at. Al-5 % Cr, homogénéisés 45 min à 1100 °C et trempés sont présentés sur la figure 5.31. Ces spectres montrent que les deux alliages conservent l'état désordonné.

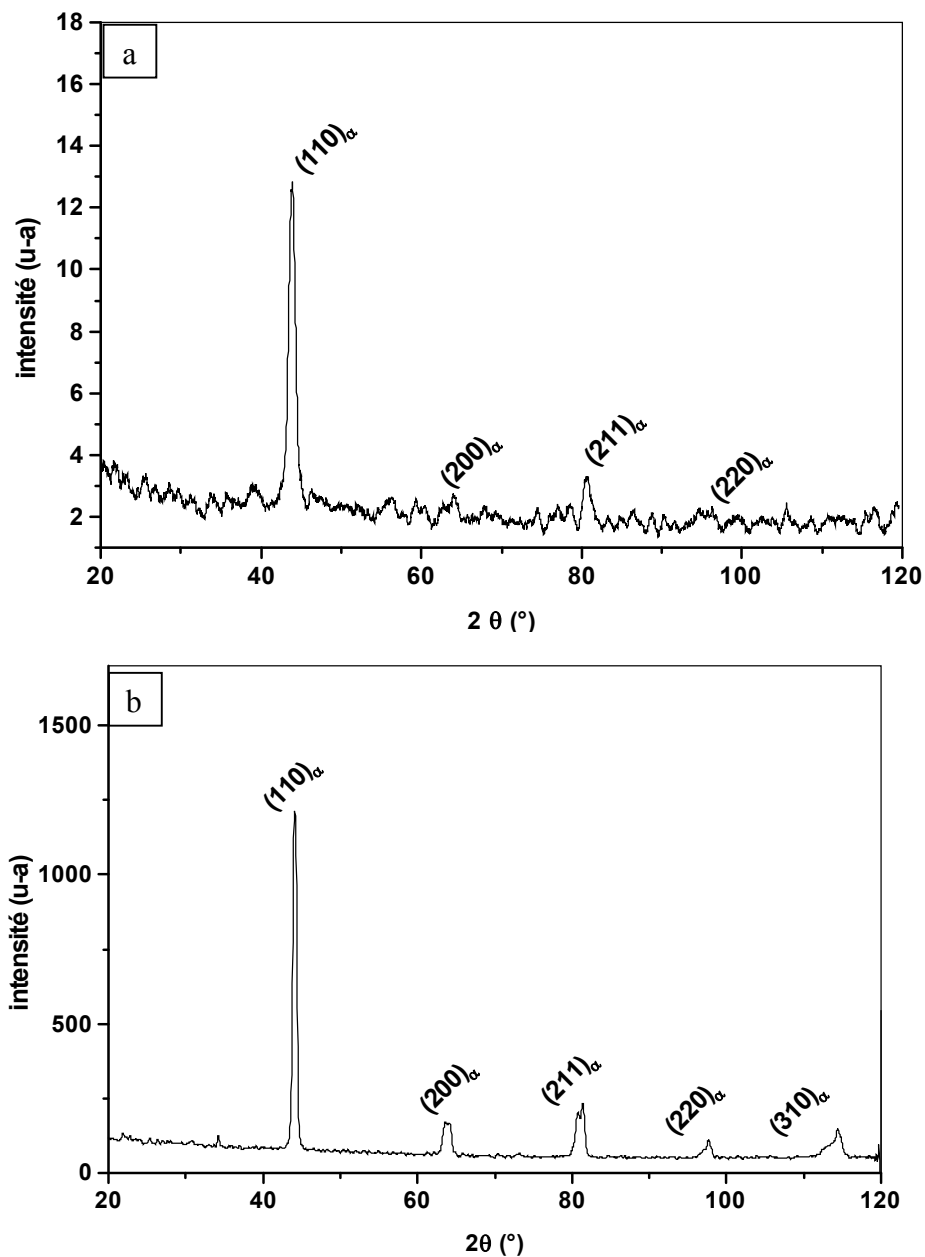


Figure 5.31 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe-28 % at. Al-2 % Cr (a) et Fe-28 % at. Al-5 % Cr (b) homogénéisés 45 min à 1100 °C et trempés.

❖ Etat de vieillissement à 850 °C:

D'après les spectres présentés dans la figure 5.32, on note que le vieillissement des deux échantillons Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr à 850 °C pendant 60 min mène à l'apparition de la phase ordonnée de type B2 caractérisée par les deux raies (111) et (100).

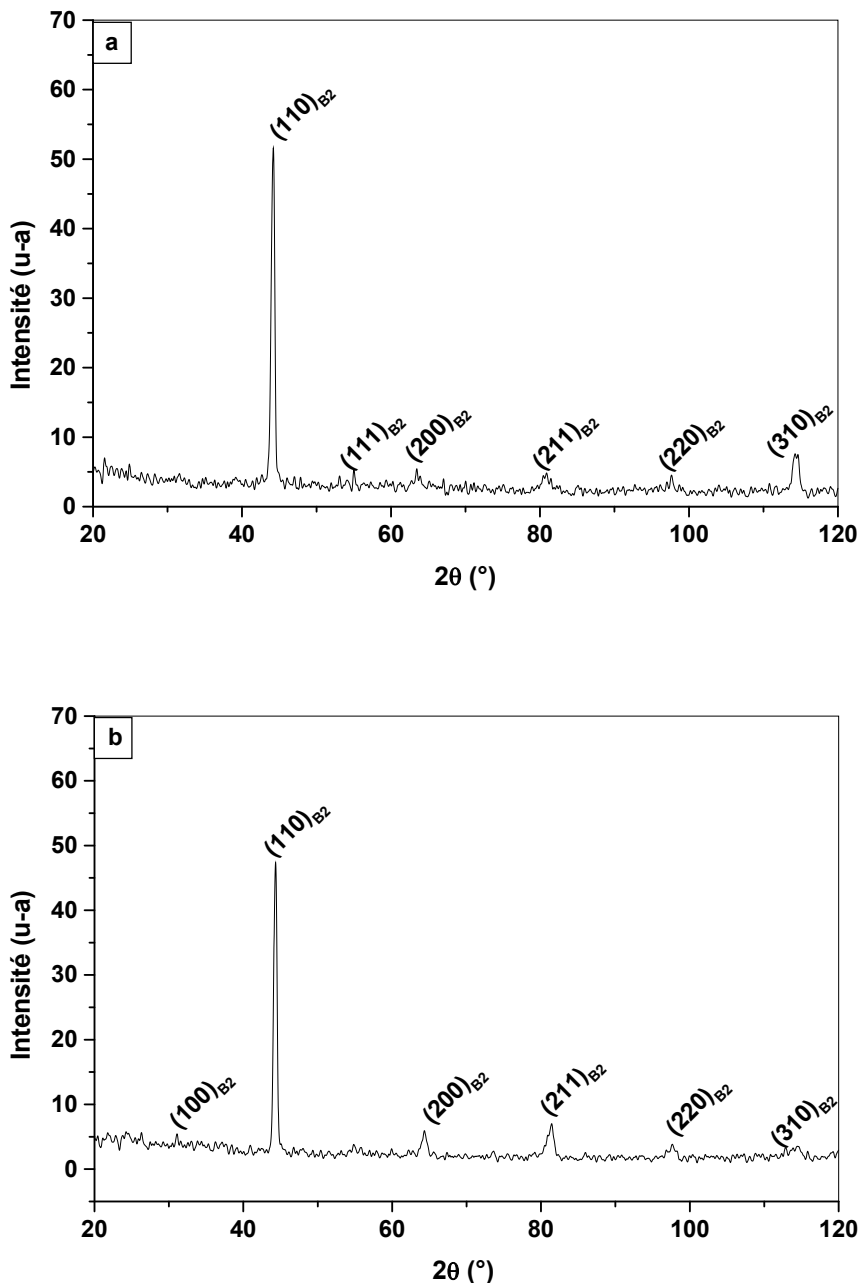


Figure 5.32 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe-28% at. Al-2 % at. Cr (a) et Fe-28% at. Al-5% at. Cr (b) homogénéisés, trempés et vieillis 60 min à 850 °C.

❖ Etat de vieillissement à 300 °C:

L'existence de la raie (111) située vers $2\theta = 27$ dans les spectres de diffraction des rayons X après un vieillissement de 3 h à 300 °C des deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (Fig. 5.33) montre que les deux échantillons étudiés sont dans un état monophasé de structure ordonnée de type DO_3 .

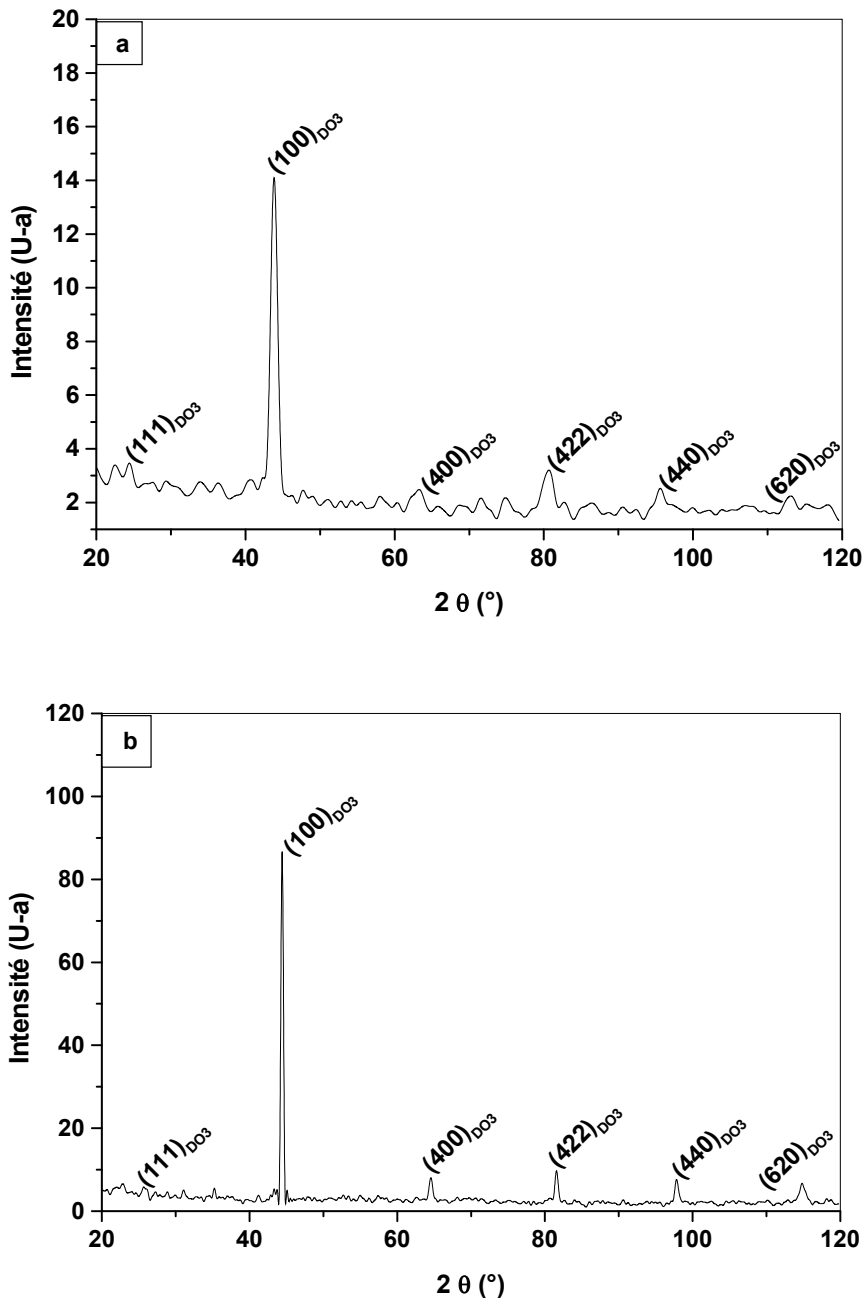


Figure 5.33 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et Fe-28 % at. Al- 5 % at. Cr (b) homogénéisés, trempés et vieillis 3 h à 300 °C

5.4.2- Alliage Cu-50 % mass. Au :

➤ **Etat de trempe :**

Le spectre de diffraction des rayons X enregistré de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé (Fig. 5.34) montre l'existence de la phase désordonnée de structure CFC.

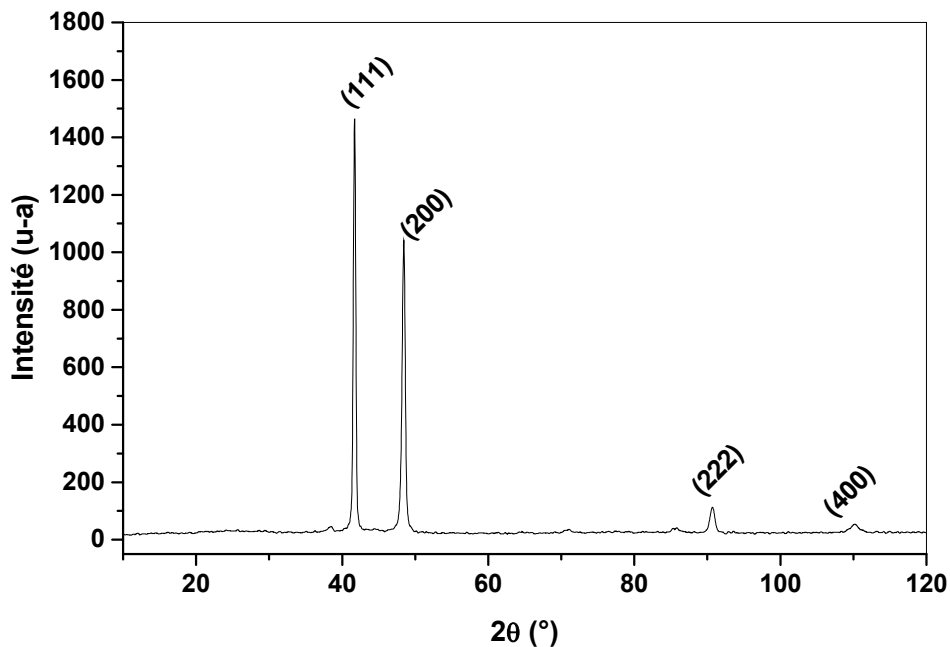


Figure 5.34 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu-50 % mass. Au homogénéisé 3 h à 500 °C et trempé.

5.5- RÉSULTATS DE LA MICRODURETÉ :

5.5.1- Alliage Cu-50 % mass. Au :

L'apparition des structures ordonnées dans le matériau s'accompagne par une augmentation remarquable des valeurs de la microdureté.

Les valeurs de la microdureté à l'état brut et à l'état de trempe sont similaires ($\cong 106$ Hv). Après 45 min de vieillissement à 300 °C, c'est à dire après la formation des particules de la phase ordonnée Cu_3Au , on note que la microdureté augmente ($\cong 142$ Hv). Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 1 h mène à une autre augmentation de la microdureté ($\cong 166$ Hv) liée à l'ordre presque parfait de la phase ordonnée. Après des vieillissements de 3 h à 50 h la valeur de la microdureté diminue et reste presque constante ($\cong 120$ Hv) ; cette diminution de la microdureté est justifiée par la coalescence des domaines ordonnés, donc à un nombre réduit des parois d'antiphases (PAPHs) facilitant ainsi le mouvement des dislocations (Fig. 5.35).

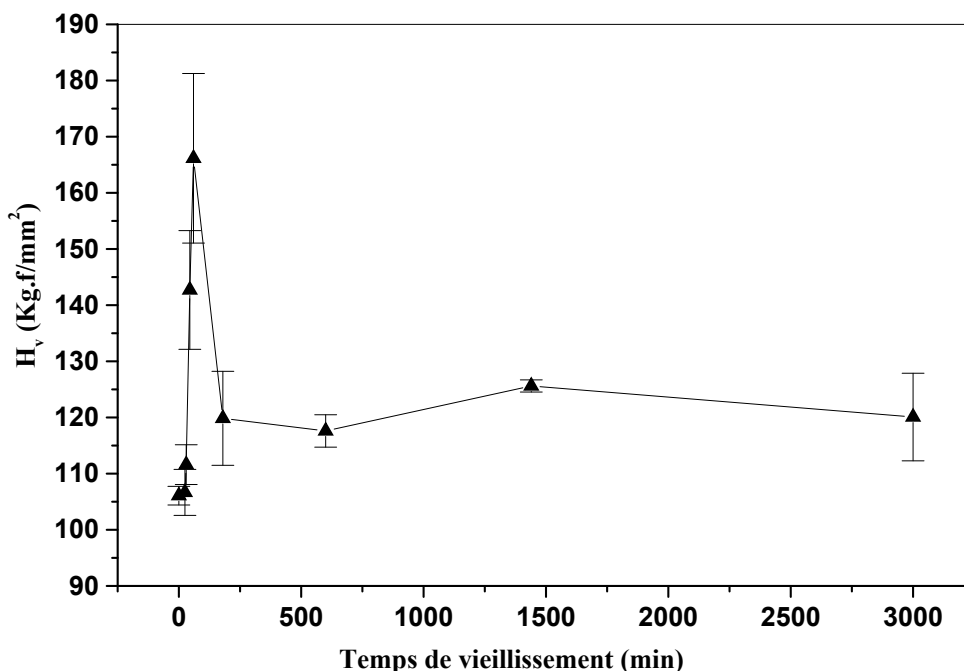


Figure 5.35 : Variation de la microdureté de l'alliage Cu-50 % Mass. Au avec le temps de vieillissement

5.5.2- Les alliages à base de Fer :

La variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 300 °C des deux échantillons Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr est présentée sur la figure suivante.

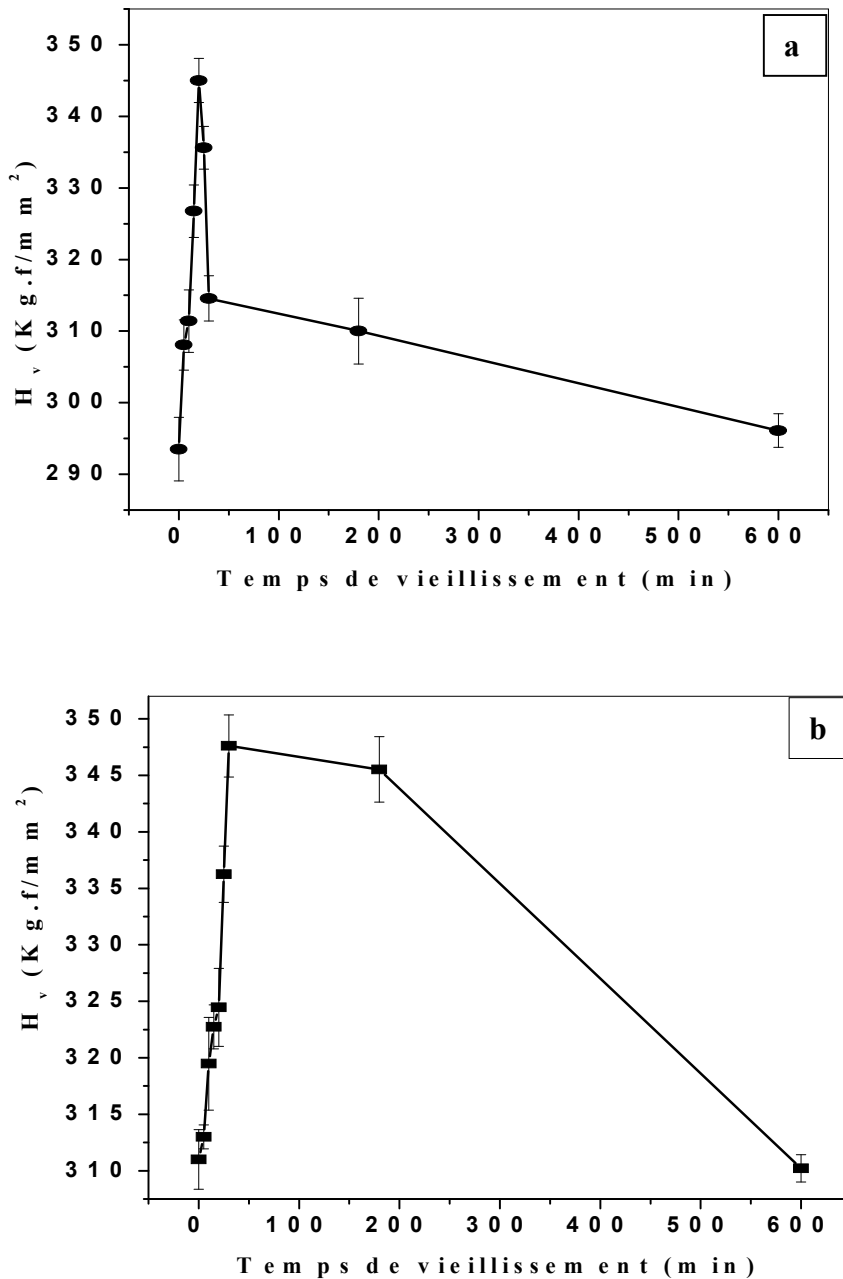


Figure 5.36 : Variation de la microdureté avec le temps de vieillissement à 300 °C pour les alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr (a) et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (b).

Pour l'alliage Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, on constate sur la figure 5.36 (a) que la microdureté augmente avec le temps de vieillissement et elle atteint sa valeur maximale après 20 min de vieillissement à 300 °C, elle est due au degré d'ordre presque parfait, cette valeur reste presque constante après 25 min de vieillissement. Les valeurs de la microdureté commencent à diminuer encore une fois à partir de 30 min de vieillissement, ceci est lié à la coalescence des PAPhs et la microdureté garde cette même valeur après 3 h de vieillissement à la même température.

Sur la courbe de la microdureté de l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr (Fig. 5.36 (b)), on note aussi la même variation de la microdureté sauf qu'ici sa valeur maximale est atteinte après 30 min à 300 °C et elle garde cette même valeur après 3 h de vieillissement à la même température. Ce qui indique que la transition ordre-désordre dans cet alliage prend plus de temps et la coalescence des PAPhs se fait aux temps plus élevés.

5.6- SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS :

Une synthèse des résultats obtenus par les différentes méthodes nous permet de souligner que :

1) au cours du chauffage anisotherme, l'apparition de l'ordre influe sur le comportement calorimétrique et dilatométrique à cause des réarrangements atomiques dans les structures ordonnées,

2) la formation de l'ordre des phases ordonnées soit : DO₃ et B2 pour les alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr ou Cu₃Au pour l'alliage Cu-50 % mass. Au mène à une anomalie sur la courbe dilatométrique caractérisée par une contraction. Avec le prolongement du temps de vieillissement à 300 °C, le degré d'ordre augmente et il est caractérisé par une diminution graduelle de la contraction :

- à partir d'une heure de vieillissement à 300 °C, cette contraction devient presque négligeable dans l'alliage Cu-50 % mass. Au, ce qui indique que le degré d'ordre des particules de la phase ordonnée Cu₃Au est presque parfait et donc d'affirmer que la transition ordre-désordre dans cet alliage est faible,

- pour les deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr, la contraction ne devient négligeable qu' à partir de 20 min de vieillissement pour le premier alliage et 30 min de vieillissement à la même température pour le second alliage,

3) sur la courbe de DSC, la formation des phases ordonnées des deux types d'alliages est caractérisée par un pic exothermique. L'augmentation du degré d'ordre est caractérisée par la diminution de l'amplitude du pic exothermique jusqu'à sa disparition :

- pour l'échantillon Cu-50 % mass. Au, la disparition du pic exothermique se fait après une heure de vieillissement à 300 °C indique que la transition à la phase désordonnée a besoin de temps plus longs,
- d'après la courbe de DSC de l'alliage Cu-75 % mass. Au à l'état de trempe et en comparant avec les résultats obtenus par L. Battezzati et *al.* [28], on peut conclure que : la transformation de Cu-Au I \longrightarrow Cu-Au II change du mécanisme au-dessus de 385 °C où l'existence d'une barrière de germination et croissance ce qui explique le changement de la forme de la courbe de DSC, la transition de Cu-Au I à la phase désordonnée CFC est certainement du 1^{er} ordre, La transition inverse de la phase désordonnée CFC à Cu- 75 % mass. Au s'avère se produire par germination et croissance au cours d'un refroidissement continu,
- à partir de 20 min à la même température, on constate la disparition du pic exothermique seulement dans l'alliage Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr, ce qui indique que le degré d'ordre de la phase ordonnée dans l'alliage Fe-28% at. Al-2 % at. Cr atteint son maximum après 20 min à 300 °C.
- la disparition du pic exothermique de l'alliage Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr ne s'effectue qu'après 30 min de vieillissement à la même température, ce qui confirme que la transition B2 \longrightarrow DO₃ devient plus lente,


4) les résultats de la microdureté des deux types d'alliages sont en bon accord avec ceux obtenus par dilatométrie et DSC montrant que la valeur maximale de microdureté de l'alliage Cu-50 % mass. Au est obtenue après une heure de vieillissement à 300 °C et après 20 min et 30 min pour les deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr respectivement quand le degré d'ordre est presque parfait ce qui confirme que le chrome rend la transition ordre-désordre plus lente et donc stabilise la phase ordonnée B2.

Conclusion générale


Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier la transformation ordre-désordre dans les alliages à base de cuivre : Cu-50 % mass. Au, Cu-75 % mass. Au et dans les alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr en montrant l'effet de l'addition du Chrome « Cr » sur ce type de transition.

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé différentes techniques ; l'analyse dilatométrique, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique et les mesures de microdureté. Nous résumons ci-après l'essentiel de nos résultats :

 En premier lieu, la caractérisation des domaines ordonnés et désordonnés par la microscopie optique et la diffraction des rayons X nous a permis de conclure que :

- ◆ L'étude métallographique ne révèle aucun changement entre l'état de trempe et l'état de vieillissement à 300 °C pour les différents temps,
- ◆ Les phases ordonnées ou désordonnées peuvent être déterminées par comparaison des spectres obtenus de la diffraction des rayons X avec les fiches ASTM,

 En ce qui concerne l'étude de la mise en ordre par l'analyse dilatométrique et la l'analyse calorimétrique différentielle DSC, elle nous indique que :


- ◆ Le degré d'ordre des phases ordonnées des deux types d'alliages augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement à 300 °C,
- ◆ L'étude de la mise en ordre dans les deux alliages Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr montre que la transition ordre-désordre devient plus lente avec l'addition du Chrome,
- ◆ Dans l'alliage Cu-50 % mass. Au, l'étude du phénomène de transition ordre-désordre révèle la présence d'un effet important (un pic exothermique sur la courbe de DSC et une contraction sur la courbe dilatométrique dans les mêmes intervalles de température) difficile à expliquer car d'un coté le diagramme d'équilibre ne présente aucune transformation dans cet intervalle [100-200 °C] et d'un autre côté


les articles qui traitent de ce système ne donnent aucune information concernant cette anomalie,


◆ Les résultats obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) de l'alliage Cu-75 % mass. Au sont en bon accord avec des résultats récents cités dans la littérature ce qui nous permet de conclure que ; la transition Cu-Au I \longrightarrow Cu-Au II s'effectue par germination et croissance au-dessus de 385 °C, la transition de Cu-Au II à la phase désordonnée est du premier ordre et la transition inverse de la phase désordonnée à Cu-Au I se produit aussi par germination et croissance.


■ Nous constatons que les résultats obtenus par les deux techniques expérimentales; la dilatométrie et l'analyse calorimétrique différentielle sont similaires et en bon accord avec ceux de la microdureté, cela nous a permis de confirmer que ces deux techniques permettent de donner des interprétations logiques et rigoureuses quand à ce type de transition. Néanmoins d'autres études seraient nécessaires (éventuellement par d'autre techniques : MEHR) pour améliorer notre compréhension de ces phénomènes et surtout pour tenter d'expliquer le pic exothermique apparaissant sur les courbes de DSC et la contraction sur les courbes dilatométriques entre : 100 °C et 200 °C.

Index

 *Les fiches ASTM de la phase ordonnée Cu₃Au :*

 *Les fiches ASTM de la phase désordonnée Fe(α) :*

 *Les fiches ASTM de la phase ordonnée Fe₃Al (DO₃) :*

 *Les fiches ASTM de la phase ordonnée FeAl (B2) :*

Références bibliographiques

- [01] **Pierre Papon, Jaques Leblond, Paul H. E. Meijer**, Physique des Transition de phases, Dunod, Paris, 1 (1999).
- [02] **Hayoune Abdelali**, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université Mentouri de Constantine (2002).
- [03] **Azizi Assia**, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université Mentouri de Constantine (2003).
- [04] **Rao, C N. R. and Rao, K. J.**, Phase Transitions in Solid: an approach to the study of the chemistry and physics of solid, Mc Graw-Hill, New York (1978).
- [05] http://homepages.ulb.ac.be/~jscoates/teach/GEOL19/geol019_chap4.html
- [06] <http://perso.wanadoo.fr/Jean-pierre.lauriat/cristallog01/chap01.pdf>
- [07] **Cyril Cayron**, Thèse de doctorat, TEM Study of interfacial reactions and precipitation mechanisms in Al₂O₃ short fibers or sic particles reinforced Al-4Cu-1Mg-0.5Ag squeeze-cast composites, chap 5, 88 (2000).
- [08] **Vladimir Sima**, Journal of Alloys and compounds, 378, 44 (2004).
- [09] **N. Rouag**, Cours d'enseignement de l'Université de Mentouri, (2002).
- [10] **Y. Add, J. N. Dupany, J. Philibert et V. Quere**, Elements de métallurgie physique, tome 3 «alliages et défauts», INSTNCEN, 626 (1977).
- [11] **W. H. Rothery, R. E. Smallmon, C. W. Haworth**, The structure of metals and alloys, 5th edition, 181 (1969).
- [12] **A. K. Jean et M. C. Cherturvidi**, Phase Transformation in Materials, Prenticehall, Englewood, 07632 (1991).
- [13] **G. Benard, A. Mechel, J. Talbop**, Métallurgie générale, Masson, 50 (1969).
- [14] **Kittel, B. A., PH. D**, Physique de l'état solide 5^{eme} édition, Dunod Université, 551 (1983).
- [15] **A. K. Jeam, M. C. Chatnrvedi**, Phase Transformation IN Materials : diffusional transfrmation in solids : Short-Range Diffusion, Chap 7, 266 (1992).
- [16] **After H. Lipson**, « Progress in Metal Physics», 2, 1 (1950).
- [17] **P. Haasen**, Physical Metallurgy, Combridge University Press, 154 (1978).
- [18] **R. E. Smallman**, Modern Physical Metallurgy, 3rd edition, 165 (1970).
- [19] **J. E. Franckowiak**, Hyperfine Interaction 54, 793 (1990).

- [20] **Cours d'enseignement à l'école de Montreal al**, Métaux et Alliages non ferreux, chap 11, 333 (1998).
- [21] www.m3pec.u-bordeaux1.fr/matat/ensei_fichiers/intro.htm.
- [22] **I. LAKHTINE**, Métallographie et traitements thermiques des métaux, chap xx, Traduction français édition Mir, 395 (1978).
- [23] **Charles S. Barrett, M. A. Ph. D, T. B. Massalski, Ph. D., D. Sc.** Mc Graw-Hill Book company, Structure of Metals, 300 (1966).
- [24] **After A. B. Glossop and D. P. W. Pashley, Proc. Roy. Soc.(London)**, A 250, 132 (1959).
- [25] **Léon Guillet**, Précis de Métallographie, 49 (1958).
- [26] **Paul G. Shewmon**, Mc Graw series in materials science and engineering. Transformations in metals, 261(1969).
- [27] **Yasuhiro Tanaka, Koh-ichi Udoh, Kunichiro Hisatsune and Katsuhiko Yasuda**, Early Stage of ordering in Stoichiometric AuCu Alloys, Materials Transitions JIM, 39, 1, 87. 87 (1998).
- [28] **L. Battezzati, M. Belotti, V. Brunella**, Scripta mater. 44. 2759 (2001).
- [29] **Cours d'enseignement à l'école de Montreal al**, les alliages à base de fer, Chap10. 291,(1998).
- [30] **I. S. GOLOVIN, H. NEUHAUSER, A. RIVIERE, A. STRAHL**, intermétalliques 12,125 (2004)
- [31] **J. A. Jimenez, G. Frommeyer**, Mat. Scie. Eng A220 (1996).
- [32] **P. J. Mazasz, C. G. Mc Kamey et. C. R. Hubbard**, Mat. Res. Soc Symp proc 186 (1991).
- [33] **C. G. Mc Kamey, J. H. Devan, P. F. Tortorelli and V. K. Sikka**, A review of recent developments in Fe₃-Al based alloys, Metals and ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 37831 (1991)
- [34] www.encycarta.msn.com **Encyclopedie Encarta (2002)**.
- [35] **Valentin POLONSKI** dans Métallographie et traitements thermiques des métaux, édition Mir, 137 (1987).
- [36] **Cours d'enseignement à l'école de Montreal al**, métaux et alliage non ferreux, chap 11. 325 (1998).
- [37] **Techniques de l'ingénieur**, alliages binaires, M 70 (1999).
- [38] **J. K. Edgar**, Transactions of AIME 180, 225 (1949).
- [39] **D. K. Mukhopadhyay**, TMS Outstanding Student Paper Contest Winner

- Graduate Division (1994).
- [40] **G. Frommeyer et E. J. Drewes**, la revue de métallurgie –CIT, 1245 (2000).
- [41] **A. Kornera, Mater. Re. Soc. Symp. Proc**, 364, 219 (1995).
- [42] **S. M.Allen and J. W. Chan**, Acta Metall, 23, 1017 (1975).
- [43] **K. Oki, M. Hasaka, and T. Eguchi**, Jpn. J. Appl.Phys., 12, 1522 (1973)
- [44] **H. Okamoto and P. A. Beck**, Metall. Trans., 2, 269 (1971).
- [45] **S. M.allen and J. W. Chan**, Acta Metall. , 24, 425 (1976).
- [46] **A. Buist, F. D. Tichelaar et F. W. Scherpink**, Taglor & Francis ldt, 861 (1989).
- [47] **D. G. Morris et M. Leboeuf**, Phil. Mag. ,70 (1), 29 (1994).
- [48] **P. R. Munro, I. Baker**, Journal of Materials Science, 28, 2299 (1993).
- [49] **D. G. Morris, M. M. dadras et M. A. Morris**, Acta Mettall. Mater. ,41 (1), 97 (1993).
- [50] **S. M. Allen**, Phil. Mag., 36, 181 (1977).
- [51] **Jong-Woo Darc**, Scripta Mater, 41, **7**, 685 (1999).
- [52] **M. Eggersmann and H. Mehrer**, Phil. Mag. A, 80, 5, 1219 (2000).
- [53] **Vladimir Sima**, Journal of alloys and compounds, 378, 44 (2004).
- [54] **C. E. Johnson, M. S. Ri out and T. E. Cransharo**. Proc.Phys.SOC, 81, 1079. (1963).
- [55] **H. Sato, A. Arrott**, Phys.Rev., 114, 1427 (1959).
- [56] **R. Nathans, M. T. Piggott and C. G. Shull**, J. Phys. Chem. Solids, 6, 38 (1958).
- [57] **Techniques de l'ingénieur**, Traité Analyse Chimique et Caractérisation, 2, 600 (1998).
- [58] **D. Martin Rodriguez, E. Apinaniz, J. S. Garitaonandia**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,.272 (2004).
- [59] **A. Taylor, R. M. Jones**, J. Phys. Chem. Solids, 6, 16 (1958).
- [60] **G. P. Huffman, R. M. Fisher**, J. Appl. Phys., 38, 735 (1967).
- [61] **E. Apinaniz, J. S. Garitaonandia, F. Plazola, J. J. del Val, J. A. Jimenez, A. R. Pierna, J. Magn. , Magn. Mater.**, 13, 254 (2002).
- [62] **A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Surinach, M. D. Baro, M. R. Ibarra. , Phys. Rev.**, B58, 11864 (1998).
- [63] **J. R. Knibloe, R. N. Wright, C. L Trybus**, Journal of Materials Science, 28, 2040 (1993).
- [64] **J. H. Song, T. K. Ha et Y. W. Cheng**, Scripta Mater, 42271 (2000).

- [65] **N. S. Stolof et R. G. Davies.**, Acta Metall, 24, 473 (1964).
- [66] **Léon Guillet et Philippe Poupeau**, Dunod, Transformation à l'état solide des métaux et alliages métalliques, 1 (1973).
- [67] www.ac-nantes.fr/peda/dix/Scphgl/dohtml/olymp_98/partiel_3htm-7k

Résumé

Depuis que les arrangements atomiques ordonnés ont été expérimentalement identifiés et à cause de leur effet significatif sur les propriétés des alliages, la transition ordre-désordre (TOD) a fait l'objectif d'intenses investigations et a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs.

Dans notre travail, on a procédé à l'étude de la transition de phase ordre-désordre dans les alliages : Cu-50 % mass. Au, Cu-75 % mass. Au, Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr tout en essayant de montrer l'influence de l'addition du Cr sur ce type de transition.

Pour cela, on a utilisé différentes techniques expérimentales essentiellement ; l'analyse calorimétrique différentielle et la dilatométrie aussi que d'autres techniques complémentaires qui sont la diffraction des rayons x, la microscopie optique et les mesures de microdureté.

L'utilisation de toutes ces rigoureuses méthodes nous a permis de suivre la cinétique de la réaction de mise en ordre en fonction du temps de vieillissements à 300 °C et d'affirmer ainsi que le prolongement du temps mène à l'augmentation du degré d'ordre des phases ordonnées.

Aussi, ce travail nous a amené à conclure que l'existence d'une transition dans l'intervalle de température [100-200 °C] dans l'alliage Cu-50 % mass. Au est en désaccord avec le diagramme d'équilibre de Cu-Au. Les résultats concernant l'effet de l'addition du Cr pour les aluminures de fer montrent que le Cr ralentit la transition B2 → DO₃, ce qui est en bon accord avec des résultats cités dans la littérature. De même on a pu conclure que la TOD dans l'alliage Cu-75 % mass. Au suit au mécanisme classique concordant avec de récents travaux sur le même type d'alliage.

Mots clés : Transformation ordre-désordre, Alliages Cu-Au, Fe-Al, les additions du chrome, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse dilatométrique

Study of order-disorder transformations on Cu-Au and Fe-Al alloys

Summary

Since the ordered atomic arrangements in alloys were experimentally identified and because of their significant effect on the properties of alloys, the order-disorder transformation (ODT) has become a fundamental research area that attracted extensive investigations.

In our work, we have proceeded to study the order-disorder phase transition of alloys: Cu-50 % mass. Au, Cu-75 % mass. Au, Fe-28 % at. Al-2 % at. Cr et Fe-28 % at. Al-5 % at. Cr in trying to show the influence of Cr addition on this type of transition.

For this, we have used a different experimental technical essentially: differential scanning calorimetry and dilatometry as well as others complimentary technical which are: the X-rays diffraction, optical microscopy observations and microhardness measurements

The using of all those rigorous methods allowed us to follow the ordering kinetic according to the time aging at 300 °C and also to assert that the long aging leads to rise the order degree of the ordered phases.

Also, this work has lead to conclude that the existence of transition at [100-200 °C] for the Cu-50 % mass. Au alloy is at variance with Cu-Au phase diagram. The results of chromium addition effect on the iron aluminides show that the B2 \longrightarrow DO₃ reaction is quite sluggish in chromium containing which this result is greeted with literature data. It is the same; we have concluded that the ODT on Cu-75 % mass. Au alloy follow the classical mechanism agreement with recent findings for the same alloy type.

Key words: order-disorder transition, copper gold and iron aluminides alloys, chromium additions, analyse differential scanning calorimetric and dilatometry.

دراسة التحولات ترتيب-عشوائية في السبائك : Cu-Au و Fe-Al

الملخص

مند اكتشاف الترتيبات الدرية تجريبيا و بسبب تأثيرها الفعال على خواص السبائك، يعتبر

التحول الطوري ترتيب-عشوائية مجالا للبحث العلمي و الذي اثار اهتمام الكثير من الباحثين.

في إطار هذا البحث قمنا بدراسة التحول ترتيب-عشوائية في سبائك: Cu-75 % mass. Au,

Fe-28 % Al-5 % Cr, Fe-28 % at.Al-2 % Cr, Cu-50 % mass. Au, و حاولنا إبراز

تأثير إضافة الكروم على هذا النوع من التحول.

لهذا الغرض لجانا إلى استعمال عدة طرق تجريبية على الخصوص التحليل الحراري التفاضلي

و التمدد الحراري الطولي بالإضافة إلى هذا استعملنا طرق أخرى مكمله مثل حيود الأشعة السينية

المجهر الضوئي و قياس الصلادة.

استعمال كل هذه الطرق الدقيقة سمحت لنا بإتباع حركية التحول ترتيب-عشوائية بدلالة زمن

المعالجة الحرارية عند 300°م و التأكد من ان الزيادة في هذا الزمن تؤدي إلى ارتفاع درجة ترتيب

الاطوار المرتبة. ضف إلى هذا يمكننا هذا العمل من استنتاج وجود تحول طوري في المجال [200-

100°م] Cu-50 % mass. Au على خلاف ما هو موجود في بيان الاتزان Cu-Au. بينت

النتائج الخاصة بتأثير إضافة الكروم Cr لسبائك الحديدية ان هذا الأخير يبطئ حركية التحول

B2 → DO₃ و هذه النتائج موافقة للنتائج المذكورة في المراجع. وكذلك تمكنا من إثبات ان التحول

ترتيب-عشوائية يتبع الآلية الكلاسيكية في سبائك Cu- 75 % mass. Au و هذا يوافق الاعمال

الجديدة المتحصل عليها بالنسبة لنفس النوع من السبائك.

الكلمات المفتاحية: تحول ترتيب-عشوائية، سبائك Fe-Al و Cu-Au ، شوا ئب الكروم، التحليل

الحراري التفاضلي، التمدد الحراري الطولي.