



N° d'ordre :...../2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

HENNI FERDOUSSE

THEME

**Etude in situ par diffraction des rayons X synchrotron de la
cinétique de la précipitation dans l'alliage hyper déformé
Cu-Ni-Si**

Soutenue le : ...6./...6../2016

Devant le jury composé de :

F. SEHNOUNE	MCA Univ. de M'sila	Président
H. AZZEDDINE	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
F.Z. MEZAH	MCB Univ. de M'sila	Examineur
M. HERAIZ	MCA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.

*Je remercie mon encadreur **Dr .Azzeddine Hiba**, Maitre de conférence à l'université de M'sila pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement .*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Dr. Sehnoune Foudil** Maître de conférences à l'université de M'sila pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury .*

*Ma gratitude va à Melle **Dr .Mezahi fatima zohra** Maitre de conférence à l'université de M'sila , pour l'honneur qu'elle me fait de bien vouloir participer à ce jury de soutenance.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **Dr. Heraize Maned** Maître de conférences à l'université de M'sila qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
 CHAPITRE I : Généralités sur les phénomènes de précipitation	
Partie A : Notions de solution solide	
I.A.1 Solution solide.....	4
I.A.2 Limite de solubilité	4
I.A.3 Types de solutions solides.....	5
I.A.3a Solution solide de substitution.....	5
I.A.3b Solution solide d'insertion	6
I.A.4 Grains et joints de grains.....	7
Partie B : Transformation de phases et phénomène de précipitation	
I.B.1 Phase et transformation de phases.....	9
I.B.1a Phase.....	9
I.B.1b Transformation de phases.....	9
I.B.1c Types de transformation de phases à l'état solide	9
I.B.2 Phénomènes de précipitations continue et discontinue	12
I.B.2a Réaction de précipitation	12
I.B.2b Types de précipitation	14
I.B.2b.1 Précipitation continue.....	14
I.B.2b.2 Précipitation discontinue	15
I.B.2 Cinétique de précipitation	15
I.B.2d Analyse quantitative (multiphasés)	16
Partie C : Déformation plastique des matériaux cristallins	
I.C.1 Mécanismes de déformation.....	18
I.C.1a Déformation plastique par glissement	18
I.C.1b Déformation plastique par maclage.....	19
I.C.2 Technique de déformation plastique	20
I.C.2a Déformation conventionnelle	20
I.C.2a.1 Laminage	20
I.C.2.a.2 Emboutissage.....	21
I.C.2b Déformation plastique sévère.....	21

II.C.2b.1 Extrusion coudee à aires égales	21
II.C.2b.2 Laminage accumulé	23
II.C.2b.3 Torsion sous pression intense	23
I.C.3 Influence de la déformation plastique sur les solutions solides	25
Partie D : Cas du système Cu-Ni-Si	
I.D.1 Propriétés physiques du cuivre	26
I.D.2 Système Cu-Ni	26
I.D.3 Système Cu-Ni-Si	27
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	
II.A Présentation de l'alliage étudié	31
II.B Traitements thermomécaniques	31
II.C Traitement de revenu	32
II.D Détermination de la cinétique de la précipitation	32
II.D.1 Diffraction des rayons X.....	33
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III.A Caractérisation de l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) par diffraction des rayons X.....	36
III.B Caractérisation de la précipitation dans l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.)	36
III.C Cinétique de la précipitation dans l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	38
III.C.1 Détermination de la cinétique du précipité Ni ₂ Si par la méthode de comparaison direct.....	41
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	45

Introduction générale

Les alliages à base de Cuivre allié aux Nickel et Silicium (Cu-Ni-Si) sont largement utilisés dans les industries électroniques et électriques grâce à leur bonne résistance mécanique et leur haute conductivité électrique.

L'application d'une déformation plastique intense à des alliages métalliques introduit une grande densité de défauts (lacunes, dislocations,...) au sein de leur microstructure, poussant le système loin de son équilibre thermodynamique. Ceci peut affecter la stabilité des microstructures et influencer les mécanismes de transformations de phases.

Par ailleurs, la séquence et la cinétique de la précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si a toujours posé des problèmes en raison de leur très fine dispersion et leur structure de taille nano. Il existe des rapports controversés dans la littérature concernant la structure de précipités dans le système Cu-Ni-Si.

D'après le diagramme d'équilibre du système Cu-Ni-Si, la phase précipitée est Ni_2Si mais Certains auteurs ont montré que le précipité est Ni_5Si_2 , alors que d'autre disent que c'est la phase Ni_3Si .

Au cours des dernières décennies, des efforts considérables ont été consacré pour une meilleure compréhension de la nature et les caractéristiques des précipités dans le système Cu-Ni-Si. Par exemple : la structure cristalline, la morphologie, la taille, la séquence de précipitation, les relations d'orientation et la stabilité thermique des phases précipitées. Mais, très peu d'études ont été consacrées à la détermination de la cinétique macroscopique de la précipitation dans cet alliage.

La diffraction des rayons X obtenue par rayonnement synchrotron est aujourd'hui l'une des techniques les plus puissantes et les plus répandues en sciences des matériaux pour étudier et caractériser la structure cristallographique des matériaux, ainsi que la texture et la microstructure. Elle est aussi utilisée pour étudier les semi-conducteurs, les alliages métalliques, les minéraux, les substances pharmaceutiques, les polymères.

L'objet assigné à ce travail concerne donc la détermination de la séquence et la cinétique de précipitation dans l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) hyper déformé puis vieilli *in situ* à 450 °C jusqu'à 18 h.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le **chapitre I** comprend 4 parties :

Partie A : Dans cette partie nous donnerons quelques notions et généralités sur les solutions solides, joints de grains.

Partie B : Nous présentons dans cette partie quelques considérations théoriques sur les transformations de phases et phénomènes de précipitations continue et discontinue.

Partie C : Nous présentons dans cette partie un aperçu sur les différents procédés de déformations plastique conventionnelles et sèvres.

Partie D : Nous présentons dans cette partie les diagrammes d'équilibres des systèmes binaire Cu-Ni et ternaire Cu-Ni-Si et le phénomène de précipitation dans l'alliage Cu-Ni-Si.

Dans le **chapitre II**, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la détermination de la cinétique de la précipitation dans notre alliage.

En fin, dans le **chapitre III**, nous présentons les différents résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS

Partie A : Notions de solution solide

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs **métaux**. Les métaux sont des matériaux constitués à l'échelle atomique d'éléments métalliques. Ils présentent relativement peu d'intérêt lorsqu'ils sont utilisés à l'état pur. La plupart de ces matériaux sont donc renforcés par des éléments d'addition ou éléments d'alliage, le plus souvent métalliques, on parle alors d'alliages métalliques et parfois non métalliques (cas du carbone dans le fer pour donner l'acier et les fontes). Généralement, ces alliages sont des solutions solides.

I.A.1 Solution solide

La structure cristalline du métal de base **A** ne soit modifiée, bien que la composition globale soit différente de celle de départ. Dans ce cas l'élément **A** appelé le solvant et **B** le soluté. Dans certains cas, l'addition d'atomes **B** au métal **A** est possible sans limitation (miscibilité complète), la solution solide est dite illimitée. Alors que dans la plupart des cas, il existe une concentration limite c_B au-delà de laquelle la structure cristalline de **A** est modifiée (miscibilité partielle), la solution solide est dite limitée. Dans l'intervalle de concentration allant de **A** pur à l'alliage **AB** de concentration c_B , il existe une solution solide dite terminale, car elle apparaît aux extrémités du diagramme d'équilibre. Exemple laiton α .

Au-delà de c_B , **A** et **B** peuvent encore former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle de **A** pur dite *intermédiaire*. On observe aussi des solutions de **A** et **B** dont l'existence n'est possible que sur un domaine de concentration limité (quelques % ou moins) ou très limité : on dit alors que **A** et **B** forment un *composé intermédiaire*, caractérisé généralement par une « formule moléculaire » A_xB_y .

I.A.2 Limite de solubilité

Tous les métaux et composés présentent une certaine solubilité à l'état solide. Mais jusqu'à quel point ? Peu de métaux sont miscibles en toute proportion. Afin de déterminer la solubilité d'un composant métallique dans un autre, Hume-Rothery a précisé les facteurs favorables à cette solubilité par des règles semi-empiriques dites *règles de Hume-Rothery*. Chaque facteur apparaît comme une condition nécessaire mais non suffisante :

- ❖ **Règle des 15 %** : si les rayons atomiques des éléments **A** et de **B** diffèrent de plus de 15 %, la solubilité mutuelle de **B** dans **A** est limitée. Lorsqu'ils diffèrent de moins de 15%,

d'autres facteurs peuvent limiter la miscibilité des deux éléments. Ainsi le Nickel et le Cobalt sont miscibles en toutes proportions dans le fer γ , leurs diamètres atomiques sont très voisins. Mais le Soufre, qui a le même rayon atomique que le Fer, n'est pas miscible en toutes proportions dans ce dernier.

- ❖ **Règle de polarisation** : plus les éléments **A** et **B** ont des électronégativités différentes, ils auront une forte tendance à former des phases intermédiaires stables, ce qui réduit leur solubilité réciproque. Par exemple l'Argent et l'Aluminium ont des rayons atomiques voisins mais forment trois phases intermédiaires
- ❖ **Règle de valence** : ce facteur est très favorable à l'insertion des atomes étrangers. En effet, plus la valence de **B** est plus forte que celle de **A** plus est facile de dissoudre **B** dans **A**. C'est pourquoi, dans les alliages binaires, celui qui a une forte valence est toujours plus soluble dans celui qui a une faible valence.
- ❖ **Règle de la concentration électronique** : La solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés ou solutions intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique, c'est-à-dire du nombre d'électrons de valence par atome.

Dans les alliages à base des métaux nobles, les solutions solides primaires sont limitées à des concentrations électroniques inférieures à 1.42 électron/atome. Les phases β , γ , ε apparaissent au voisinage des concentrations électroniques $3/2, 21/13$ et $7/4$, c'est-à-dire autour des compositions CuZn, Cu_5Zn_8 et CuZn_3 , pour les laitons, Cu_5Sn , $\text{Cu}_{31}\text{Zn}_8$ et Cu_3Sn pour les bronzes, etc.... C'est pourquoi, ces phases sont parfois appelées phases électroniques. Les phases hexagonales couvrent le domaine de concentration électronique allant de 1.32 à 2.0, avec une zone interdite de 1.89 à 1.93 électron /atome.

Bien que cette notion de concentration électronique ait connu de grand succès, elle ne peut guère être étendue à d'autres métaux, la notion de nombre d'électron de valence par atome n'étant pas claire

I.A.3 Types de solutions solides

On distingue dans les matériaux cristallins, selon la configuration des atomes de soluté parmi les atomes du solvant, deux grandes classes de solutions solides :

I.A.3a Solution solide de substitution

La plupart des solutions solides sont de type « *substitutionnel* » dans lequel les atomes **B** sont dissous dans la matrice initiale **A** (figure I.1). Ce type de solution solide se rencontre

surtout quand les rayons atomiques de **A** et de **B** sont proches. La structure cristalline n'est pas modifiée, mais en général le paramètre de maille de la matrice **A** varie avec la concentration d'atomes de **B**.

Les atomes en substitution génèrent un champ de déformation dans leur voisinage. Ce champ est d'autant plus fort que la différence de taille, entre les atomes du réseau et les atomes de substitution, est grande.

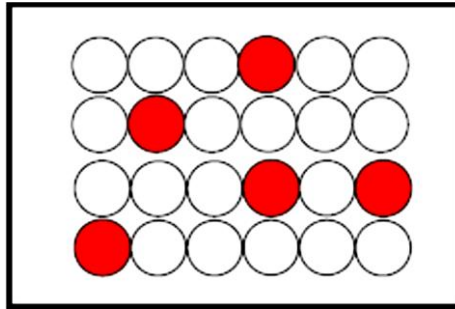


Figure I.1 : Solution solide de substitution

I.A.3b Solution solide d'insertion

Dans ce type de solution solide (figure I.2), les atomes du soluté **B** viennent s'insérer dans les sites interstitiels existant entre les atomes du solvant **A**. Les atomes insérés doivent, évidemment, être très petits, cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments : H, B, C, N et O.

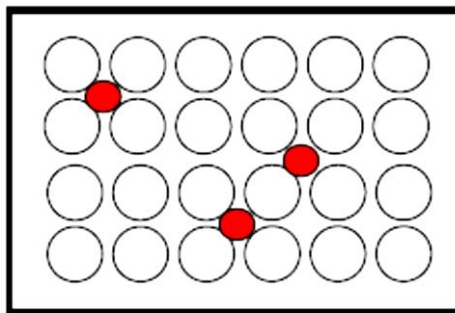


Figure I.2 : Solution solide d'insertion.

Les solutions solides sont, normalement, aléatoires de telle manière qu'il est impossible de prédire quels atomes vont occuper quels sites. Mais si les atomes **A** préfèrent avoir des atomes **A** pour voisins et si les atomes **B** préfèrent de même être entourés d'atomes **B**, dans ce cas, on a un rassemblement ou cluster (figure I.3c), la solution solide peut démixer,

elle forme une solution solide *désordonnée* (figure I.3a), quand, au contraire, les atomes **A** préfèrent être au voisinage d'atomes **B**, la solution solide est dite *ordonnée* (figure I.3b).

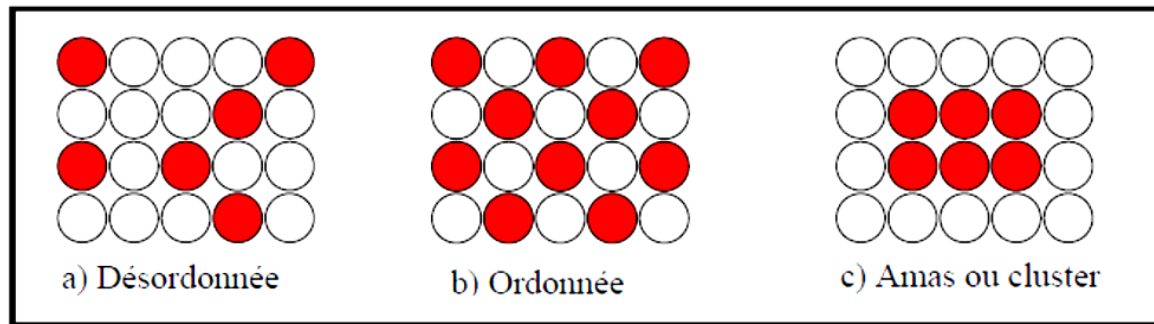


Figure I.3 : Structure des solutions solides.

I.A.4 Grains et joints de grains

Les matériaux cristallins utilisés couramment sont rarement constitués d'un seul cristal (un exemple d'exception : les semi conducteurs, diodes ou transistors) ils sont généralement formés d'un ensemble de petits cristaux, des grains. Un métal est formé d'un très grand nombre de petits cristaux juxtaposés, le tout formant un milieu continu, la taille de ces grains peut varier de moins de 1 μ m à plusieurs centimètres, selon le mode de fabrication du métal et selon les traitements reçus. Leur taille peut avoir une grande influence sur les propriétés du matériau.

Les surfaces d'accolement des grains adjacents sont les joints de grains ce sont des imperfections bidimensionnelles, ils assurent la cohésion entre des cristaux d'orientation différente. Dans les joints les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des cristaux adjacents, sans que les liaisons atomiques soient rompues. Si un monocristal est isotrope, un polycristal est généralement anisotrope; les grains ont une orientation cristallographique aléatoire et les propriétés mesurées sur un très grand nombre de grains représentent une moyenne de l'ensemble.

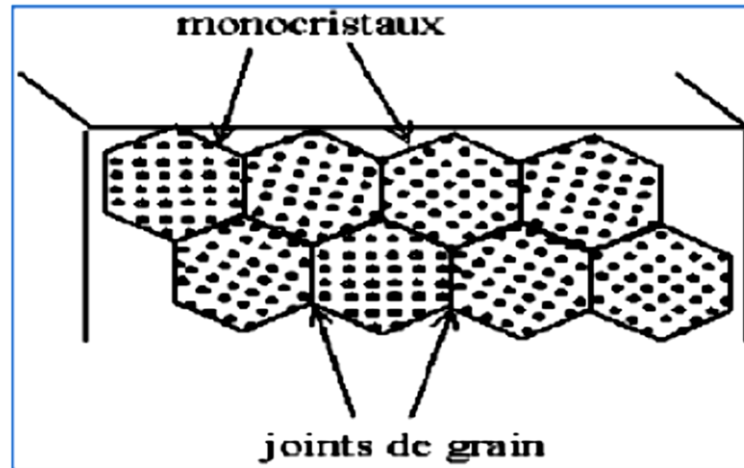


Figure I.4: Schéma d'un polycristal et des joints de grains.

De manière générale, les joints de grains sont à la fois des sources et des pièges pour les défauts ponctuels et les dislocations. Au cours d'une trempe, les lacunes excédentaires s'éliminent plus rapidement aux joints de grains. Ils jouent également un rôle important dans la déformation plastique puisqu'ils peuvent induire des dislocations sous l'effet d'une contrainte et constituer des obstacles au mouvement des dislocations.

Lorsque la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres, la proportion des joints de grains devient importante. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques de ces matériaux sont alors essentiellement gouvernées par ces derniers. Les joints de grains sont ainsi un facteur important pour expliquer les différences entre les propriétés physiques des matériaux à nanostructures et celles des matériaux à grosseur de grains classique [1, 2].

La description cristallographique des joints de grains et leurs propriétés dépendent de l'orientation mutuelle des cristaux contigus.

Partie B : Transformation de phases et phénomène de précipitation

I.B.1 Phase et transformation de phases

I.B.1a Phase

Une phase est une partie chimiquement et physiquement homogène d'un système séparée des autres parties par une interface. Un liquide homogène constitue une phase, un solide peut être constitué d'une seule ou plusieurs phases [3].

I.B.1b Transformation de phases

Une transformation de phase est un changement des propriétés du système, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, champ magnétique ...) ou par l'application d'une contrainte. Cette transformation a lieu lorsque ces paramètres atteignent une valeur seuil. La présence ou non de la transformation de phases est réglée par la thermodynamique et le < comment > de cette transformation est largement imposée par la cinétique.

La transformation de phases est une réaction qui s'accompagne de modification dans la nature et le nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels. Conformément au second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phases puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état donné à un autre, par réarrangement des atomes le constituant. L'état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale [4].

On note que l'étude des transformations de phases est basée sur la connaissance des diagrammes d'équilibres, des diagrammes TTT (Température-Temps-Transformation) et autres diagrammes TRC (Transformation en Refroidissement Continu).

I.B.1c Types de transformation de phases à l'état solide

Les transformations de phases à l'état solide peuvent se ranger de plusieurs manières suivant que le critère choisi est le type de déplacement des atomes « par diffusion ou par glissement », ou le nombre d'atomes déplacés « homogène » ou « hétérogène », ou encore le nombre de phase mis en jeu [5].

D'après Christian [6] on distingue deux types de transformations de phases :

❖ **Transformations homogènes**

Ces transformations se produisent par des processus continus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés par exemple : la transformation ordre-désordre.

❖ **Transformations hétérogènes**

Ces transformations se produisent par des processus discontinus et localisés tel qu'à chaque instant de la transformation, un nombre limité d'atomes seulement passe de l'arrangement de départ à l'arrangement produit. Dans ce genre de transformations, on distingue :

a. Les transformations à croissance athermique (sans diffusion)

Au cours d'une transformation sans diffusion, les atomes de la phase existante vont occuper les positions d'une nouvelle structure plus stable, le mouvement des atomes est coopératif, chaque atome se déplace vers sa nouvelle position grâce aux tensions produites par le mouvement identique des atomes voisins, ce phénomène ne nécessite pas d'activation thermique (transformations martensitique dans les aciers).

b. Les transformations à croissance thermo activée

Elles sont gouvernées par la diffusion des espèces chimiques sous l'effet de l'agitation thermique, elles comprennent :

- Les transformations avec diffusion à courte distance comme les transformations allotropiques des métaux purs, transformations polymorphiques des alliages, transformation ordre-désordre dans certain cas et la recristallisation.
- Les transformations avec diffusion à longue distance. Elles sont gouvernées soit par la diffusion en volume (précipitation continue), soit par la diffusion des atomes au niveau des interfaces en migration (précipitation discontinue).
- Avec flux de chaleur : c'est le cas de la solidification et de la fusion

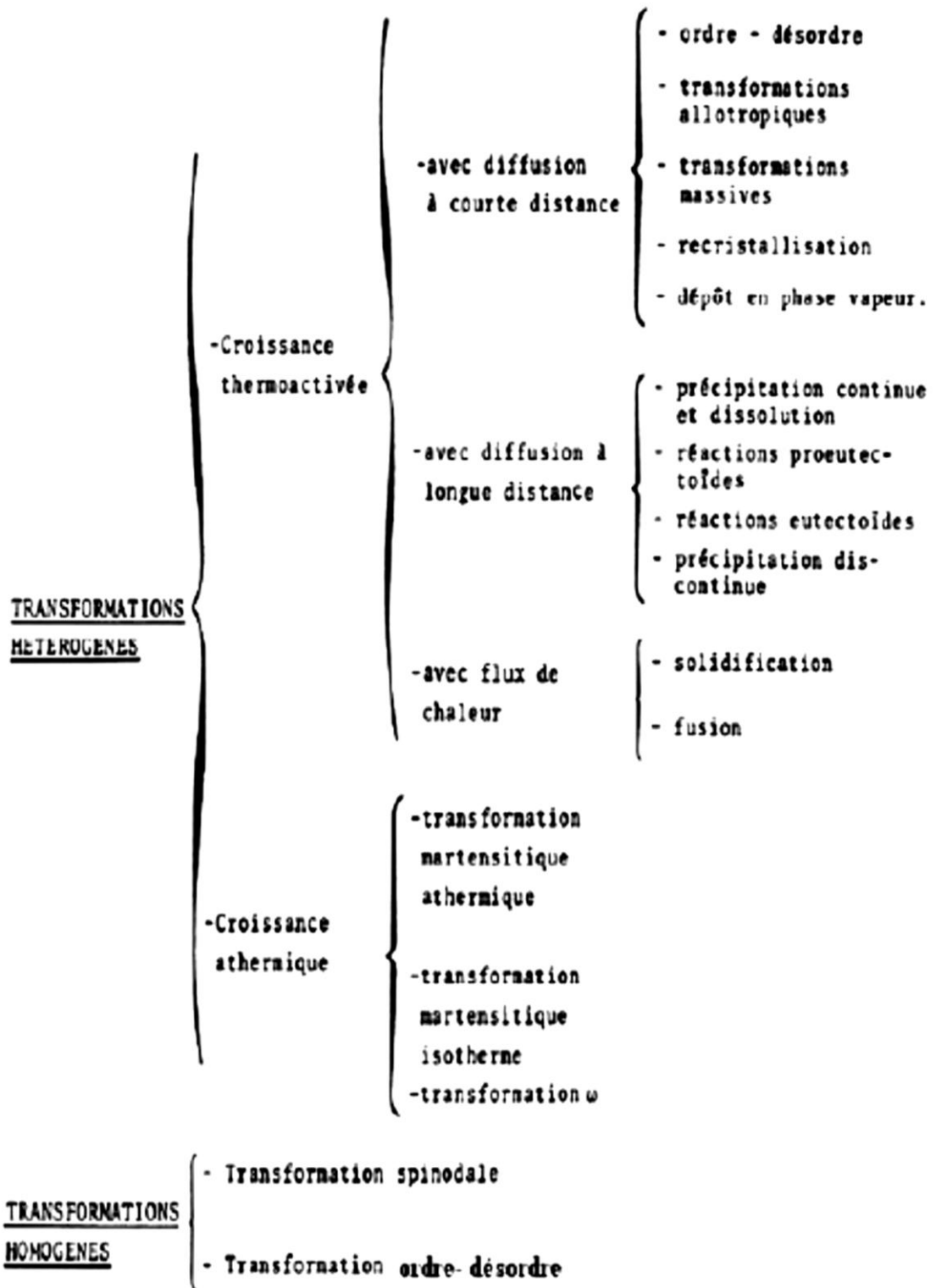


Tableau I.5 : Types de transformation de phases d'après [6].

I.B.2 Phénomènes de précipitations continue et discontinue

I.B.2a Réaction de précipitation

La réaction de précipitation appartient au groupe des transformations de phases à l'état solide qui sont contrôlées par un processus de diffusion.

Dans la plupart des diagrammes d'équilibre, la solubilité limitée d'un élément dissous diminue avec la température. Il en découle qu'un alliage, est monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses. Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases est habituellement désigné par le terme de *précipitation*. Il en résulte une solution solide appauvrie en élément de soluté et un composant appelé *précipité*. La précipitation peut se produire à la température ambiante (vieillessement naturel pour certains alliages à bas point de fusion) ou à haute température (vieillessement artificiel pour la plupart des alliages).

La réaction de précipitation se produit en deux étapes :

- la première étape, appelée *germination*, correspond à la formation de petits domaines de quelques atomes capables de constituer des germes,
- la seconde étape, appelée *croissance*, correspond au développement de ces domaines jusqu'à l'épuisement des atomes de soluté dans la phase mère.

Les phénomènes de précipitations occupent une place très importante dans les matériaux métalliques car ils modifient profondément les propriétés de ces derniers, parfois de manière favorable. Ces modifications consistent le plus souvent en des élévations de la charge de la rupture et de la dureté. Plus le précipité est finement réparti plus la résistance est plus élevée. Les propriétés magnétique et électrique sont également influencées.

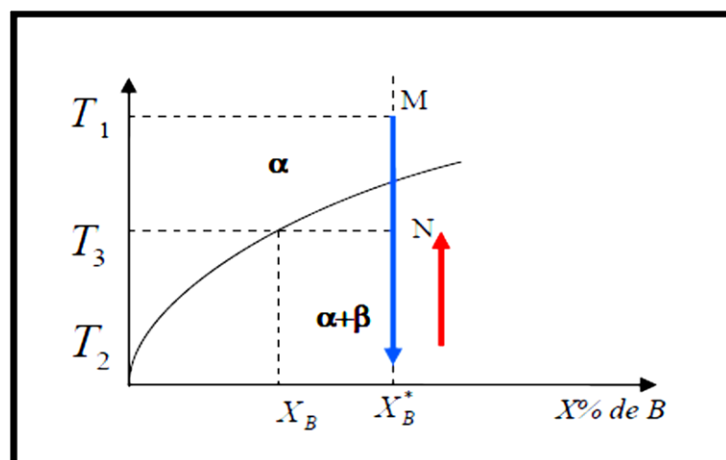
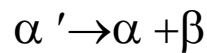


Figure I.6: Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

Comme illustré sur la figure I.14, si un alliage de composition X^*_B est tenu assez longtemps à la température T_1 , les atomes de B seront distribués d'une manière homogène dans la phase α . Ce traitement est appelé *traitement d'homogénéisation*. Si maintenant, on baisse rapidement la température, à T_2 (par trempe), la solution solide devient sursaturée en élément de soluté, puisqu'elle contient plus d'atomes de soluté que n'en compte la solution solide d'équilibre à cette température. Thermodynamiquement, il est plus favorable de diminuer la teneur en B dans la phase α , afin de former une fraction volumique de la phase β . C'est pour cela qu'un traitement de revenu à T_3 est réalisé pour ramener la solution solide sursaturée dans un domaine biphasé $\alpha + \beta$. La précipitation peut se schématiser par la réaction suivante :



Où α' est la solution solide sursaturée en élément de soluté (la phase mère), α est la solution solide appauvrie en élément de soluté ayant la même structure que la phase mère et β est le précipité riche en élément de soluté.

Lorsque la matrice α et le précipité β ont des structures cristallographiques voisines, l'épitaxie est possible, d'où des interfaces cohérentes et une germination homogène. Les précipités sont distribués dans le volume transformé de manière homogène. Au contraire, dans le cas où leurs structures sont différentes, et donc les interfaces incohérentes, la précipitation s'effectue par germination hétérogène [7].

La notion de cohérence entre la matrice et les précipités est importante, car elle permet de décrire les caractéristiques et certaines propriétés des précipités présents dans la matrice. Selon la disposition du précipité au sein de la matrice, on distingue des :

- ❖ précipités **cohérents** : si au-delà des relations d'orientation cristallographique, il y a continuité géométrique des réseaux cristallographiques de la matrice et des précipités dans toutes les directions cristallographiques (figure I.7a).
- ❖ précipités **semi-cohérents** : si les réseaux de la matrice et des précipités ne sont cohérents que le long de quelques systèmes de plans ou de directions cristallographiques (figure I.7b).
- ❖ précipités **incohérents** : s'il n'existe aucune relation d'orientation cristallographique particulière entre le réseau de la matrice et celui du précipité (figure I.7c).

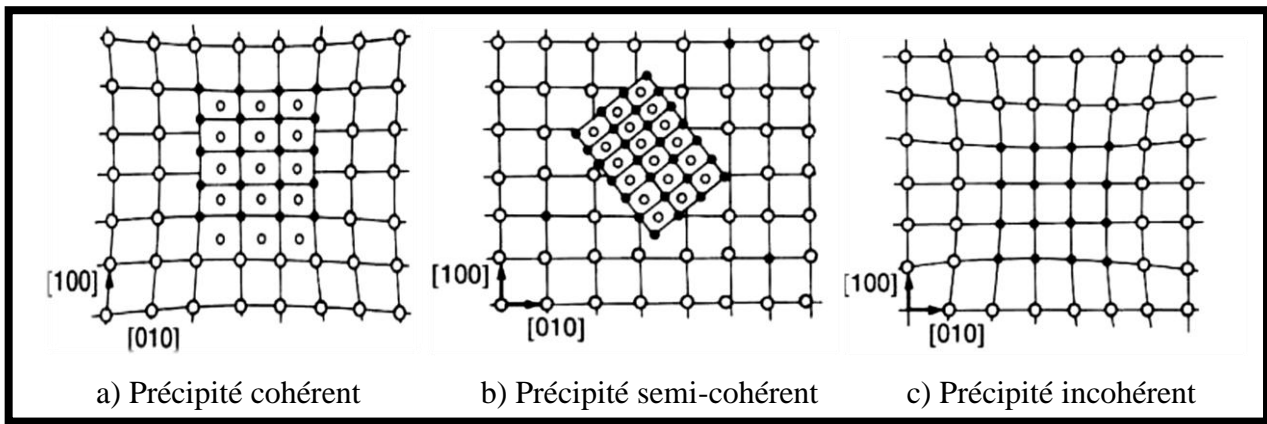


Figure I.7 : Schémas de cohérence entre précipités et matrice.

I.B.2b Types de précipitation

On identifie deux types de précipitation : la première est dite *continue* et la seconde est appelée *discontinue*.

I.B.2b.1 Précipitation continue

La précipitation continue est une réaction « *généralisée* » qui se caractérise par une distribution uniforme du précipité dans tout le volume de la matrice. Les précipités apparaissent sous forme d'aiguilles, de bâtonnets ou de sphères de petites dimensions (de quelques microns à quelques millimètres). Dans ce type de précipitation, les atomes se transportent vers les germes en développement par diffusion sur de grandes distances atomiques de la phase mère. Cette dernière conserve sa structure, mais sa concentration en soluté change continuellement jusqu'à sa valeur d'équilibre. La précipitation continue est caractérisée par une croissance relativement lente des précipités.

I.B.2b.2 Précipitation discontinue

La précipitation discontinue est contrôlée par une diffusion dans des régions particulières telles que les joints de grains ou les lignes de dislocations, c'est pour cela que la précipitation discontinue est appelée aussi « *réaction localisée* ». Lors de cette transformation, on obtient un mélange d'une solution solide réorientée ou non par rapport à la phase mère et une nouvelle phase constituée par des lamelles de précipités β (figure I.8). La réaction progresse par l'avancée de la frontière qui sépare la partie transformée du non transformé : front de réaction. La phase mère reste inchangée jusqu'à ce qu'elle soit balayée par l'interface et la transformation est complète dans les régions sur lesquelles l'interface est passée.

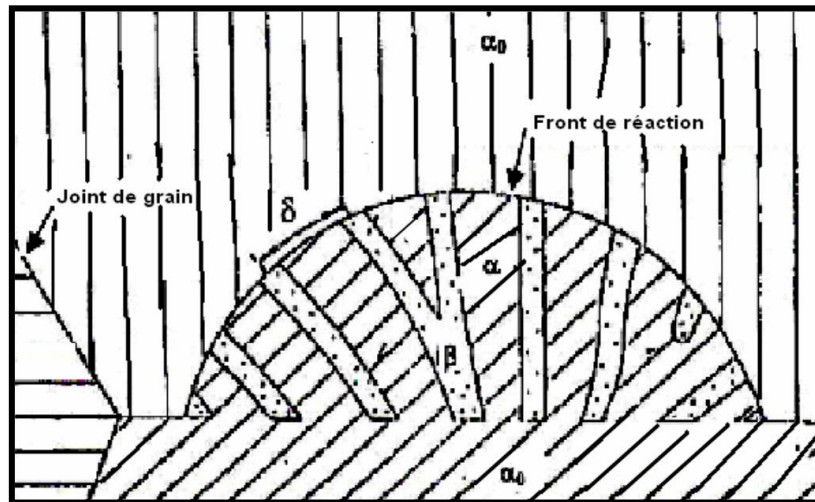


Figure I.8: Représentation d'une précipitation discontinue [8].

I.B.2c Cinétique de précipitation

La cinétique isotherme des transformations de phases à l'état solide qui procèdent par les mécanismes de germination et croissance obéit généralement à une loi empirique de transformation proposée par Johnson-Mehl-Avrami.

C'est une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases (la fraction volumique transformée X en fonction du temps t [9] :

$$X = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (I.1)$$

Où n est une grandeur sans dimension, appelé *exposant d'Avrami*, dépend du processus de germination et de croissance et k est un paramètre qui varie avec la température.

Ces deux paramètres sont en général empiriques qui donnent une description précise de la cinétique isotherme des transformations. Christian [6] a regroupé les valeurs de l'exposant n en fonction des différents types de transformations de phases.

La linéarisation de l'équation (C.1), nous permet, facilement, de déduire les coefficients n et k .

$$\ln(\ln(1/1-X)) = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (I.2)$$

La valeur de n est calculée à partir de la pente et celle de k à l'aide du point de rencontre avec l'axe de $\ln(t)$.

La détermination de la cinétique de la précipitation se fait généralement soit directement : par un examen microscopique, ce qui permet de mettre en évidence les surfaces

occupées par la précipitation et d'en déterminer sa proportion, ou bien indirectement : suivre la variation d'une propriété physique comme la dureté, puisqu'un changement de phase s'accompagne toujours par des variations dans les propriétés physiques.

I.B.2d Analyse quantitative (multiphases)

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour l'analyse quantitative du diagramme de diffraction en utilisant les intensités intégrées des pics diffractés des phases existant dans un échantillon donné. Parmi c'est méthode on cite la méthode de comparaison directe.

Cette méthode ne nécessite pas un échantillon standard comme les autres méthodes parce que la ligne de référence nécessaire provient de la nouvelle phase dans le mélange.

La méthode de comparaison directe est facile parce qu'elle peut être appliquée directement aux agrégats de polycristallin. Depuis sa mise au point par averbach et cohen [10], elle est souvent utilisée pour mesurer la quantité d'austénite résiduelle dans les aciers biphasés.

Pour un échantillon ne contenant que deux phases, les équations qui permettent de déterminer leurs concentrations est la suivante :

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{R_{\alpha}}{R_{\beta}} \frac{C_{\alpha}}{C_{\beta}} \quad (I.3)$$

$$C_{\alpha} + C_{\beta} = 1 \quad (I.4)$$

I_{α} et I_{β} sont respectivement les intensités diffractés mesurées à partir des phases α et β .

On peut prendre soit les intensités de tous les pics diffractés ou seulement le pic le plus intense de chaque phase.

C_{α} et C_{β} sont respectivement les concentrations de chaque phase.

Les valeurs des paramètres R_{α} et R_{β} sont connus comme des intensités diffractées théoriques. Il se compose de tous les facteurs qui peuvent affecter les intensités diffractées :

$$R_i = \left(\frac{1}{v_i^2}\right) [F_i^2 P_i (1 + \cos^2 2\theta_i) / (\sin^2 \theta_i \cos \theta_i)] e^{-2M} \quad (I.5)$$

v_i : le volume de la maille élémentaire de la phase i

F_i : le facteur de structure

P_i : le facteur de multiplicité

$(1 + \cos^2 2\theta_i) / (\sin^2 \theta_i \cos \theta_i)$: le facteur de LORENTZ-polarisation

e^{-2M} : le facteur de température et le paramètre M est donné par :

$$M = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (I.6)$$

h est la constante de PLANCK, K la constante de BOLTZMANN, T la température absolue et Θ_D la température de DEBYE.

Partie C : Déformation plastique des matériaux cristallins

La déformation plastique des matériaux mène à l'accumulation des défauts (linéaires, surfaciques et volumiques), qui vont conduire à l'écroutissage du matériau, donc à son durcissement suite au stockage de l'énergie (environ 10% de la force appliquée) [11], sous forme de dislocations, car les autres inhomogénéités telles que les lacunes et les interstices ne contribuent pas de manière significative dans l'énergie suscitée [12]. La microstructure des grains (morphologie et texture) est ainsi modifiée, cette modification est fonction de plusieurs facteurs internes (structure et composition chimique des matériaux), et externes liées généralement aux conditions de la déformation (mode, température, vitesse et taux de déformation).

I.C.1 Mécanismes de déformation

Les modifications microstructurales apportées aux matériaux suite à leur déformation plastique, apparaissent après le déclenchement de divers phénomènes, générées principalement par deux mécanismes : le maclage mécanique et le glissement des dislocations sur des plans cristallins.

I.C.1a Déformation plastique par glissement

L'application d'une déformation plastique, met en marche le glissement des plans cristallins suivant une direction bien précise, ce qui définit les systèmes de glissement, composés de directions et de plans cristallins généralement les plus denses pour lesquels il y a le moindre frottement. Les matériaux comportant un grand nombre de systèmes ont une bonne aptitude à la déformation et incitent ce mécanisme dès leur sollicitation. Les matériaux à structure CFC développent habituellement le système $\{111\} \langle 110 \rangle$ (**Figure I.9**)

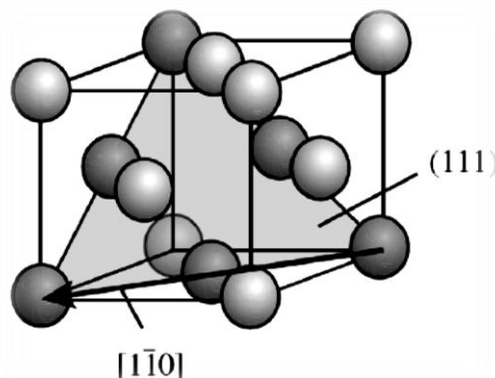


Figure I.9 : Le système de glissement particulier $(111)[110]$ dans le réseau *c.f.c.* [13].

Le nombre de systèmes de glissement activés par la déformation dépend de la direction de la contrainte appliquée. A titre d'exemple, une traction appliquée le long de l'axe [001] ne fait activer que huit (8) systèmes de glissement, car les directions de glissement pour lesquelles les composantes de la force appliquée sont nulles ne participent pas au glissement.

I.C.1b Déformation plastique par maclage

Le maclage est la fragmentation d'un édifice cristallin en deux (ou plusieurs) cristaux de même espèce, orientés les uns par rapport aux autres suivant des lois de symétrie qui dépendent de la structure des matériaux et la symétrie de déformation. Ce mécanisme se manifeste lorsque le nombre de systèmes de glissement est réduit (comme est le cas pour les matériaux à structures hexagonales compactes), ou dans certaines conditions de déformation (à basses températures ou des taux très élevés). Le maclage est généralement complémentaire au glissement. Nous présentons dans la figure I.10 la trace de la macle et la position des atomes quand on projette la position des atomes sur le plan [110] du réseau *c.f.c.* On constate bien que la partie du cristal située d'un côté de la macle est l'image de l'autre partie par rapport au miroir constitué par le plan de maclage.

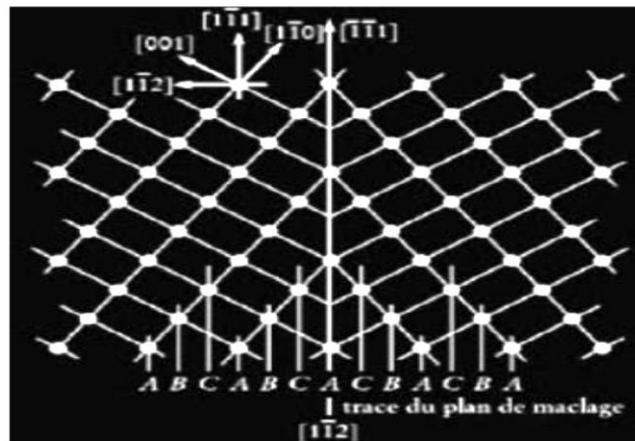


Figure I.10 : Macle dans un matériau de symétrie *c.f.c.* [14].

Dans les matériaux polycristallins *c.f.c.*, la déformation par maclage est contrôlée par les conditions de déformation, comme le type de la déformation, la vitesse et la température de déformation ainsi que la nature du matériau, incluant la taille de ses grains et son énergie des défauts d'empilement [15].

I.C.2 Technique de déformation plastique

La déformation plastique s'effectue par différents procédés permettant chacun d'obtenir des formes géométriques contrôlées et reproductibles, ainsi que l'établissement des microstructures assurant des propriétés spécifiques, répondant ainsi aux exigences académiques et industriels.

I.C.2a Déformation conventionnelle

I.C.2a.1 Laminage

Un procédé de base en métallurgie est l'opération de mise en forme dite « laminage ». C'est une déformation plastique qui consiste à réduire l'épaisseur d'un matériau métallique, par compression continue, en le faisant passer plusieurs fois, dans un laminoir constitué de deux ou plusieurs paires de rouleaux métalliques tournant dans des sens opposés, lui conférant ainsi la forme et la taille voulues [16].

Le taux de laminage est un coefficient caractéristique de la variation relative de section d'un produit au cours d'un laminage. Il est défini par l'expression suivante [16] :

$$\tau = \frac{e_f - e_0}{e_0} \quad (7)$$

où e_0 et e_f sont les épaisseurs initiale et finale du produit. La figure I.11 montre cette opération de laminage.

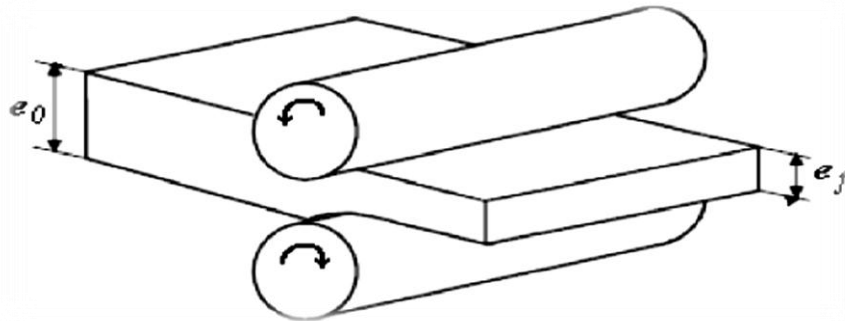


Figure I.11 : Schéma de l'opération de laminage.

Le laminage peut être effectué selon deux modes:

- **A chaud** : lorsque la température $T > 0.6T_{\text{fusion}}$, a pour rôle d'améliorer les propriétés mécaniques, est essentiellement utilisé pour les lingots à grandes épaisseurs initiales pour faciliter leur usinage [17].
- **A froid**, il s'effectue à $T < 0.3T_{\text{fusion}}$, qui durcit le matériau, augmente sa limite élastique et sa résistance à la rupture et assure un bon état de surface [17].

I.C.2a.2 Emboutissage

L'emboutissage des tôles est une opération qui permet d'obtenir des pièces de formes complexes non développables et sans recourir à la fusion. L'opération peut se faire à froid ou à chaud, manuellement ou par l'intermédiaire de machines. La pièce est formée à l'aide d'estampes (poinçon et matrices) adéquates, où un effort est appliqué par celle-ci sur la tôle maintenue dans une serre flan.

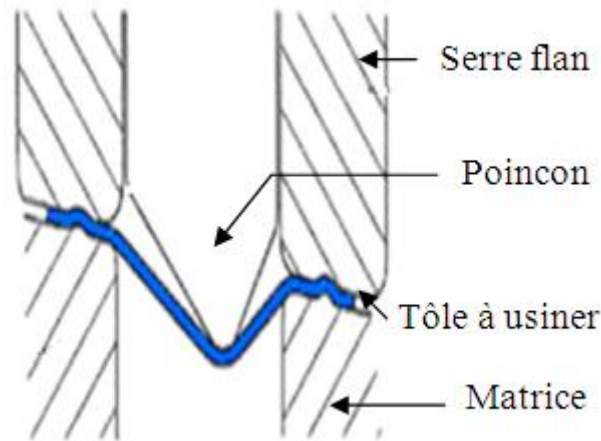


Figure I.12 : Schéma du procédé de mise en forme par Emboutissage.

I.C.2b Déformation plastique sévère

Les processus de déformation plastique sévères (SPD) ont acquis une grande importance cette dernière décade non seulement pour leur grand potentiel à infliger des déformations significatives aux alliages et matériaux métalliques, mais aussi pour leur potentiel dans la production de microstructures à grains ultrafins (submicroniques à nanométriques) et à dureté élevée [18].

La faible taille de grains ainsi que la grande quantité de défauts présents dans ces matériaux leur confèrent une grande résistance mécanique. L'intérêt que pouvait présenter ces matériaux pour des applications à hautes résistances mécaniques a fait qu'ils ont été particulièrement étudiés ces vingt dernières années.

Plusieurs nouveaux procédés d'hyper-déformations ont été proposés:

1. Extrusion coudée à aires égales (Equal Channel Angular Extrusion (ECAE [19])),
2. Torsion sous pression intense (High Pressure Torsion (HPT [20])),
3. Soudage par co-laminage (Accumulated Roll Bonding (ARB [21]))

Techniques SPD

II.C.2b.1 Extrusion coudée à aires égales

Le procédé de déformation plastique sévère le plus connu est l'extrusion coudée à aires égales (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing). Le principe de l'ECAP repose sur une déformation confinée par cisaillement. Comme on peut voir sur la figure I.13, les canaux d'entrée et de sortie de la matrice ont la même section transversale. Le matériau obtenu, sous forme parallélépipédique ou cylindrique, est cisailé pendant son passage au-dessus d'une zone de cisaillement autour du plan de l'intersection des deux canaux de la matrice.

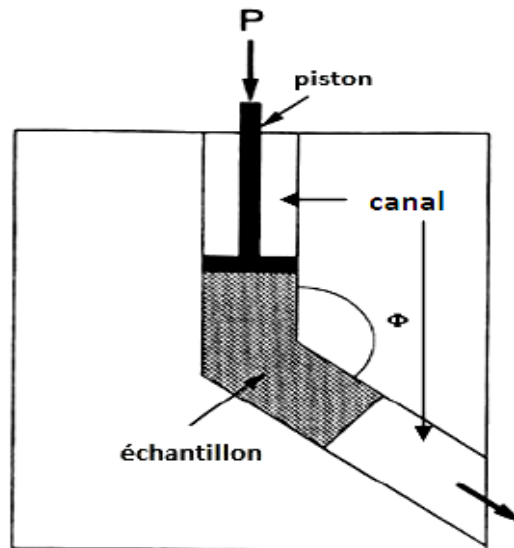


Figure I.13 : Schéma du moule ECAP.

Le matériau est ensuite extrait du moule et tourné d'un certain angle par rapport à son axe longitudinal. L'opération est répétée autant de cycles qu'il en faut pour atteindre une large déformation et un affinement microstructural.

Plus le nombre de passes est élevé et plus le taux de déformation est important. La déformation ε_N en ECAP peut être estimée à partir de l'équation :

$$\varepsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (8)$$

L'angle Φ étant celui formé par l'intersection des deux canaux du moule (voir figure 1) et N est le nombre de passes.

Pour un angle Φ égal à 90° (angle le plus souvent utilisé), ε_N vaut 1.15 pour chaque passe effectuée.

II.C.2b.2 Laminage accumulé

Un autre procédé important de SPD est le laminage accumulé (ou ARB : Accumulative Roll Bonding). La figure I.14 illustre le principe de ce processus. Dans ARB, le matériau est découpé en deux morceaux de lames, placés l'un sur l'autre puis laminés à 50% de réduction pour être égal à l'épaisseur initiale. Par conséquent, la déformation réalisée est illimitée dans ce procédé parce qu'on peut répéter ce processus théoriquement sans fin.

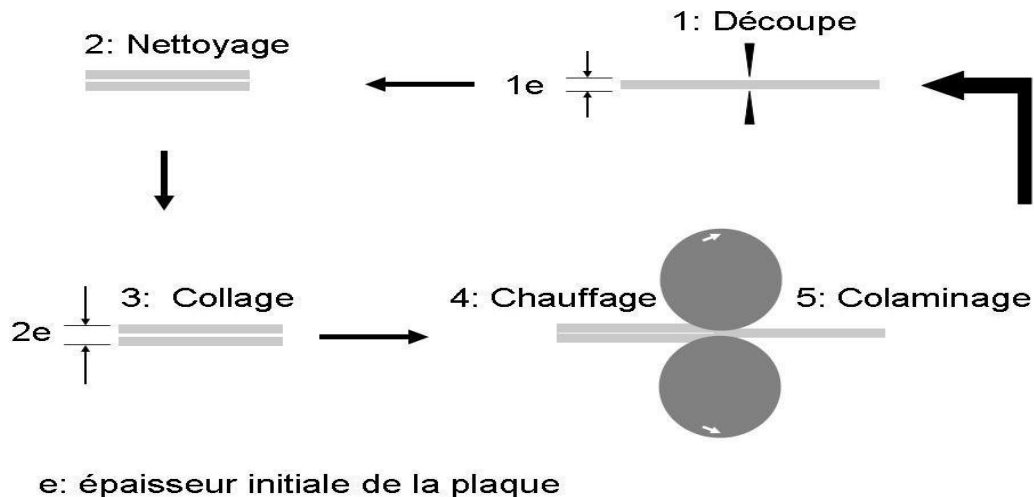


Figure I.14 : Schéma du principe de l'ARB.

Pour réaliser la bonne liaison, la surface des feuilles contiguës est traitée par des processus comme dégraisser et wire-brushing. Les feuilles sont alors empilées ensemble. Le roulement à la température élevée est avantageux pour joindre les feuilles, cependant de trop hautes températures induiraient des processus de restauration et réduiraient la force matérielle. Par conséquent, il est crucial d'optimiser les paramètres du procédé.

La déformation équivalente est exprimée en fonction du nombre de cycle de laminage N . Pour une réduction d'épaisseur des feuilles de 50 % lors du laminage, le taux de déformation vaut $\varepsilon_N = 0.8N$.

II.C.2b.3 Torsion sous pression intense

L'ECAP et l'ARB sont des processus qui requièrent plusieurs passages dans le dispositif afin d'obtenir de grandes déformations. La torsion sous pression intense (ou HPT : High Pressure Torsion) se distingue des autres procédés car ses déformations sont pratiquement illimitées suite une seule passe.

La figure I.15 montre une représentation schématique du procédé HPT. Cette technique consiste à placer un échantillon en forme de disque entre deux enclumes. L'une de ces deux enclumes est fixe pendant que l'autre tourne sur elle-même. L'échantillon est maintenu entre les deux enclumes par une forte pression de quelques GPa (entre 1 et 10 GPa), ce qui permet d'appliquer une déformation en torsion à l'échantillon grâce aux forces de friction entre l'échantillon et les enclumes (figure I.15). La déformation se produisant sous forte pression hydrostatique, l'échantillon se déforme sans formation de fissures.

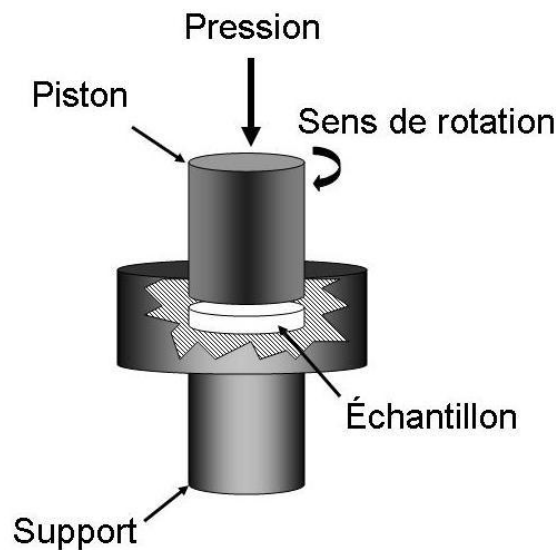


Figure I.15: Schéma de principe du HPT.

Les échantillons ont le plus souvent une épaisseur voisine du millimètre avec des diamètres pouvant aller de 8 à 20 mm. Au-dessus de ces diamètres la pression serait trop importante et difficile à mettre en place. La déformation appliquée à l'échantillon est souvent exprimée en nombre de tours mais il existe une formule permettant de relier ce nombre de tours à un taux de déformation en cisaillement.

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi rN}{e\sqrt{3}} \quad (9)$$

Avec r la position radiale dans l'échantillon, N le nombre de tours de torsion et e l'épaisseur de l'échantillon.

I.C.3 Influence de la déformation plastique sur les solutions solides

Lorsqu'un matériau a été écroui par une déformation plastique, sa microstructure est perturbée et certaines de ses propriétés physiques et mécaniques sont altérées. Le matériau n'est plus dans son état d'équilibre, la création des dislocations et des défauts ponctuels lors de l'écrouissage consomme de l'énergie qui reste en grande partie emmagasinée dans le métal écroui. Ceci peut affecter la stabilité des microstructures et influencer les mécanismes de transformations de phases.

Lorsqu'on élève progressivement la température de l'échantillon cette énergie devient une force motrice pour la formation de nouveaux grains. Ce phénomène est appelé la recristallisation.

Par ailleurs, la déformation plastique, conduit à une accélération de la cinétique de précipitation, à cause d'une germination hétérogène des précipités sur les lignes de dislocations. Même, la séquence de précipitation peut changer dans les alliages déformés. En effet, les chercheurs ont montré que les phases métastables ne précipitent plus dans les alliages à base d'Aluminium à cause de la rapide précipitation des phases stables [22, 23].

Récemment, il a été montré que les déformations sévères peuvent diminuer la température du développement de la réaction de précipitation. Par exemple, il a été observé que la phase précipitée Cu_3Zr a été observée à 370 °C dans l'alliage Cu-Cr-Zr sévèrement déformé par ECAP au lieu de 520 °C pour le même alliage non déformé [24].

Partie D : Cas du système Cu-Ni-Si

I.D.1 Propriétés physiques du cuivre

Grâce à ses propriétés remarquables, le cuivre (Cu) est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement derrière l'aluminium. C'est un métal rouge plus ou moins foncé, il est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. La conductivité électrique du Cu recuit a été prise comme référence par la Commission Electrotechnique Internationale en 1913; elle est égale, par définition, à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). La résistivité électrique correspondante, à 20 °C, est de $1,7241 \cdot 10^{-8}$ W.m. Par comparaison, la conductivité électrique de l'aluminium pur est de 63 % IACS.

La conductivité thermique du cuivre est aussi la plus importante de tous les métaux utilisés industriellement. Elle est à 20 °C de $389 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, à comparer à celle de l'aluminium qui est égale à $231 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit 59 % de la conductivité thermique du cuivre. Cette propriété est largement mise à profit dans les chauffe-eau, chaudières, radiateurs automobiles, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques thermiques et nucléaires.

Il a aussi une bonne résistance à la corrosion. Cette propriété confère au cuivre et ses alliages de nombreuses applications : tuyaux d'adduction d'eau, récipients et conteneurs, robinetterie; les pompes et canalisations d'eau de mer. Il est extrêmement ductile, il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Il se lamine très facilement en tôle, se martèle en feuilles très minces et s'étire en fils extrêmement fins. Il est aussi un métal esthétique, il est utilisé dans la bijouterie, l'horlogerie etc... [25].

I.D.2 Système Cu-Ni

La résistance mécanique du cuivre pur est relativement faible. Celle-ci peut être considérablement augmentée par l'addition d'autres métaux pour former des alliages. Les différences entre alliages sont dues essentiellement à l'élément d'addition principal mais aussi aux autres éléments d'addition, ajoutés en moindre quantité. Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur plusieurs propriétés de l'alliage : les caractéristiques mécaniques (charge de rupture, limite élastique, allongement à la rupture, dureté), la masse volumique, les conductivités électrique et thermique, l'usinabilité, l'aptitude à la déformation à froid et à chaud.

Le cuivre et le nickel cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (CFC), ils sont miscibles en toutes proportions, comme il est montré dans la figure I.16 qui illustre le

diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Cu-Ni. En revanche, le système ternaire Cu-Ni-Sn n'est plus monophasé à cause de la miscibilité limitée de l'étain dans le cuivre et dans le nickel. Les structures et les quantités des précipités influencent considérablement les propriétés de l'alliage, qui dépendent principalement de la composition et de la température vieillissement de l'alliage. Par conséquent le choix scientifique et raisonnable de la composition de l'alliage devrait être basé sur la connaissance du diagramme de phases [26].

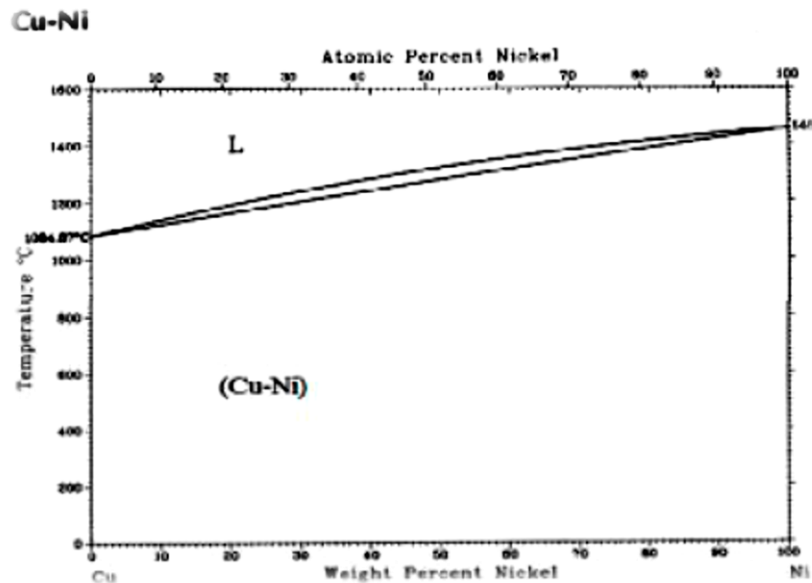


Figure I.16: Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Cu-Ni [27].

I.D.3 Système Cu-Ni-Si

Le système Cu-Ni-Si est relativement complexe, il a été étudié la première fois par Corson [28, 29]. Par ailleurs, la séquence et la cinétique de la précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si a toujours posé des problèmes en raison de leur très fine dispersion et leur structure de taille nano. Selon la section quasi-binaire du diagramme de phase ternaire du système Cu-Ni-Si, la phase précipitée la plus probable Ni_2Si [30]. Certains auteurs ont montré que le précipité est Ni_5Si_2 [31], tandis que d'autre le considère comme étant la phase Ni_3Si [32]. Lu et al. [33] suppose que si l'alliage se trouve dans la partie riche en Cu peut précipiter les 3 phases Ni_2Si , Ni_5Si_2 or Ni_3Si_2 ; la quantité de chaque phase dépendra de la composition de l'alliage et la température de vieillissement.

Les sections isothermes de la partie riche en Cuivre du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni-Si présentés ci-dessous (figures I.17-I.19) ont été calculées en utilisant le

logiciel Thermocalc et plus particulièrement son module PARROT, les calculs sont évalués par Wang et al [34].

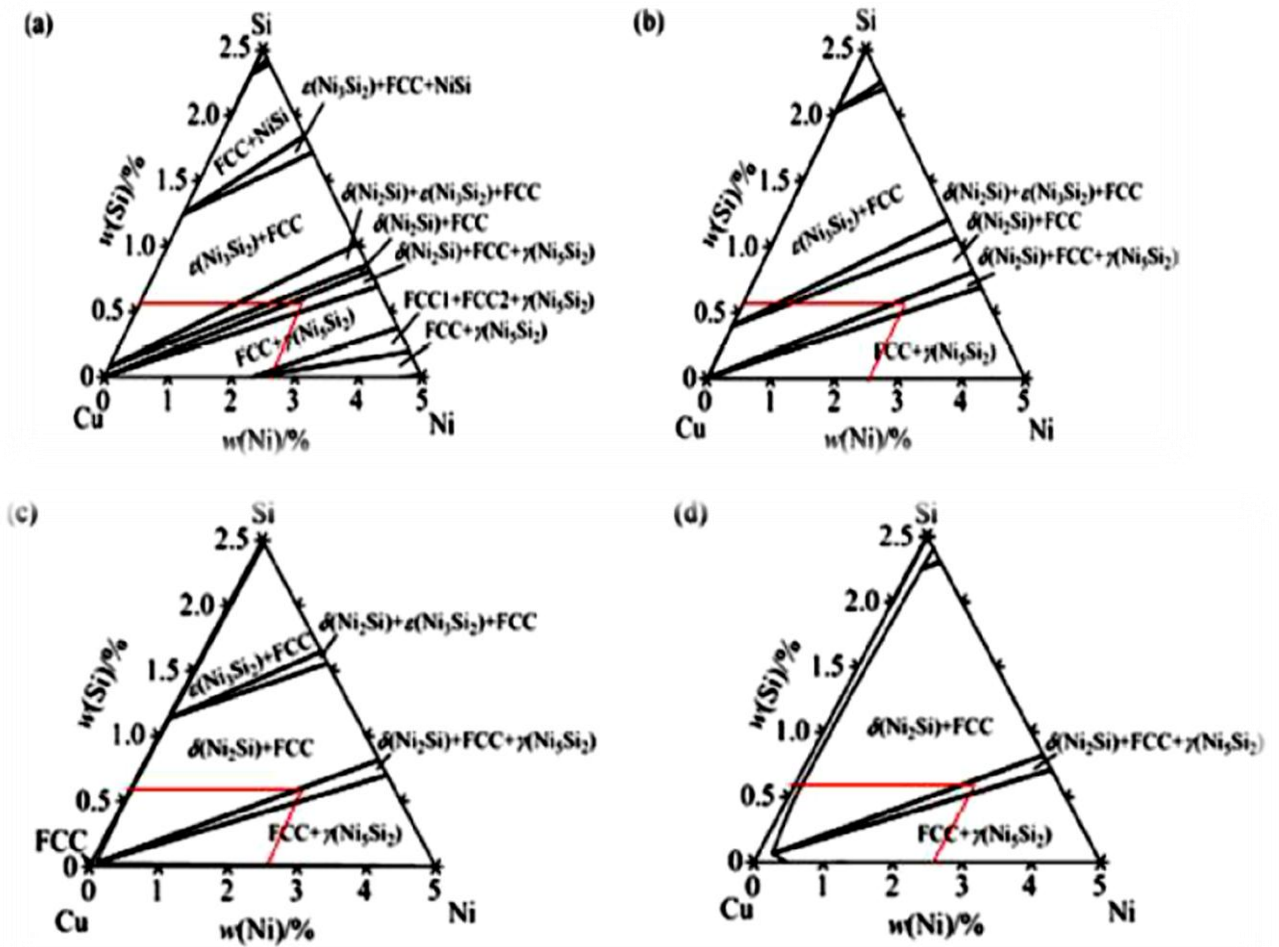


Figure I.17 : Coupes isothermes du diagramme de phase de Cu-Ni-Si de la partie riche en Cu.

Selon ces isothermes notre alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) est situé à la frontière du domaine triphasée $\text{Ni}_2\text{Si}+\text{CFC}+\text{Ni}_5\text{Si}_2$ et du domaine biphasée $\text{Ni}_2\text{Si}+\text{CFC}$. Par conséquent, les phases Ni_2Si et Ni_5Si_2 précipiteront dans cet alliage pendant le vieillissement.

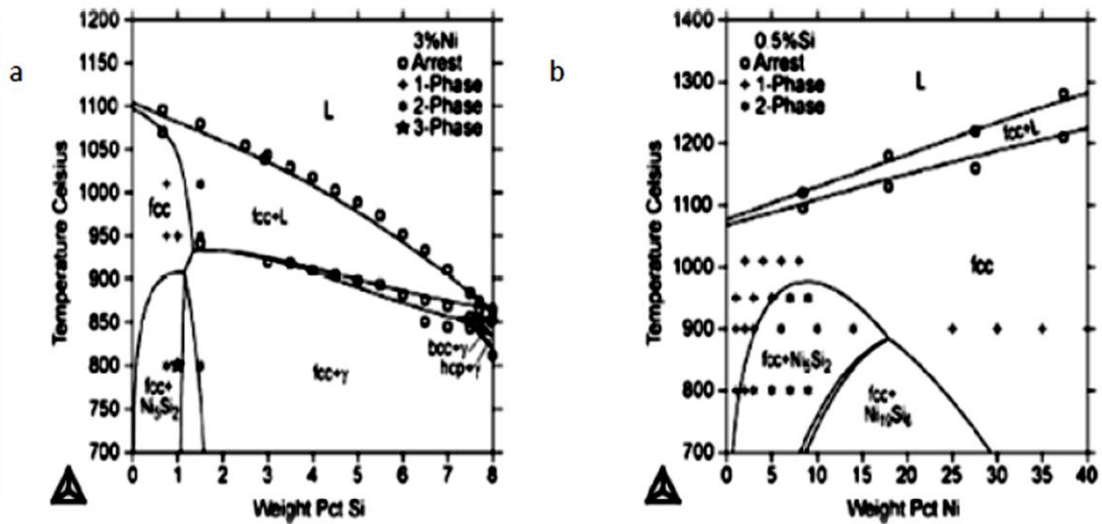


Figure I.18 : a) Coupe isoplèthe calculée à 3% en poids du Ni dans la partie riche en cuivre du système Cu-Ni-Si. b) Coupe isoplèthe à 0.5% en poids du Si dans la partie riche en cuivre du système Cu-Ni-Si [35].

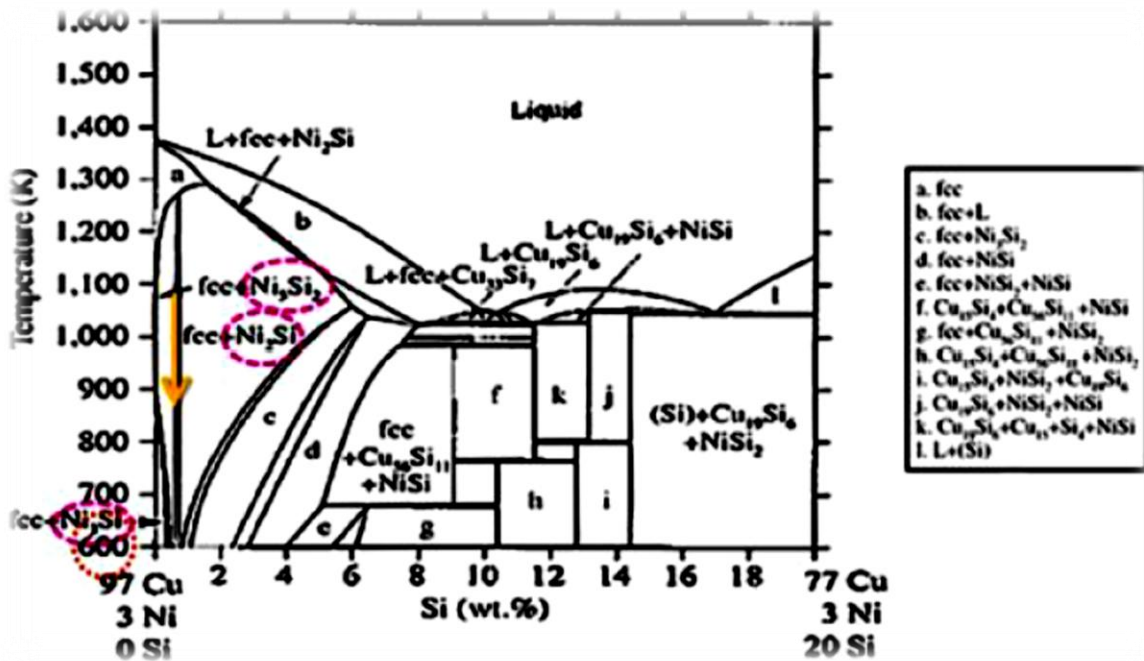


Figure I.19 : Section du diagramme de phases calculée (coupe isoplèthe) à 3% (en poids) du Ni dans le système Cu-Ni-Si [36].

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A Présentation de l'alliage étudié

Nous nous intéressons dans notre étude à l'alliage industriel Cu2.5%Ni0.6%Si (% en pds) de nomenclature industrielle SICLANIC S désigné aussi par l'appellation CW 111C dans la norme Européenne EN 12163, qui nous a été fournis, par la société française CLAL–France

Le SICLANIC S sous la forme de méplat rouge, de dimensions 160 mm x 102 mm x 11 mm, a été élaboré par laminage à chaud à 824°C, après coulée, suivi d'une trempe par pulvérisation d'eau, l'alliage est en état de solution solide et est parfaitement homogène.

II.B Traitements thermomécaniques

Des parallélépipèdes ont été usinés sous forme de cylindres de 9.7 mm de diamètre et de 65 mm en longueur. Par la suite, ils ont été découpés en disques de dimension d'environ 0,9 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre (Figure II.1).

Les disques ont été polis jusqu'à atteindre une épaisseur final de 0.8 mm. C'est dans cet état qu'ils ont été insérés dans une installation HPT.

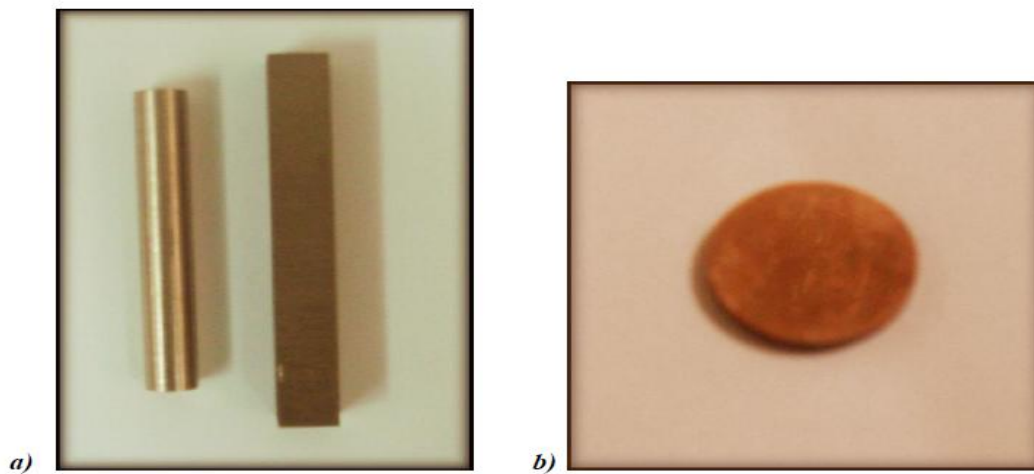


Figure II.1 : a) Photo d'un parallélépipède découpé des méplats et d'un cylindre usiné, b) photo d'un disque découpé à partir du cylindre.

Nos échantillons ont subi une déformation plastique sévère dans l'installation HPT, comme le montre la figure II.2, du Département des Sciences des Matériaux, Génie mécanique et de l'Aérospatiale de l'Université de Californie du Sud, Los Angeles, Etas Unis.



Figure II.2 : Photo d'un dispositif HPT.

Les disques ont été hyper-déformés à température ambiante jusqu'à 10 tours en utilisant une pression imposée de 6 GPa et une vitesse de rotation d'un tour par minute.

II.C Traitement de revenu

Le traitement de revenu ou de vieillissement est l'opération qui consiste à chauffer un alliage, préalablement homogénéisé. Son rôle essentiel est de faire évoluer une structure hors d'équilibre, obtenue par trempe, vers un état proche de l'équilibre.

La réaction de précipitation étant une transformation de phases à l'état solide thermoactivée, les échantillons subissent d'abord un traitement de mise en solution solide (traitement d'homogénéisation) puis sont traités thermiquement de façon adéquate pour provoquer cette réaction.

II.D Détermination de la cinétique de la précipitation

Dans notre étude, l'évolution de la précipitation dans l'alliage Cu-Ni-Si a été suivie *in situ* dans un seul échantillon.

Il existe différents techniques pour suivre l'évolution de la transformation de phase. Dans notre étude nous avons utilisés la technique de la diffraction des rayons X *in situ*.

II.D.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X conventionnelle ne parvient pas à établir définitivement la nature et la séquence de la précipitation dans l'alliage Cu-Ni-Si à cause de la fine structure des précipités. Comme le montre la figure II.3, les pics de diffraction des précipités Ni_2Si ou Ni_5Si_2 de l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si (% pds) vieilli à 450 °C jusqu'à 16 h sont souvent cachés par le fond de bruit (Background) ce qui rend l'identification des phases précipitées un travail très difficile.

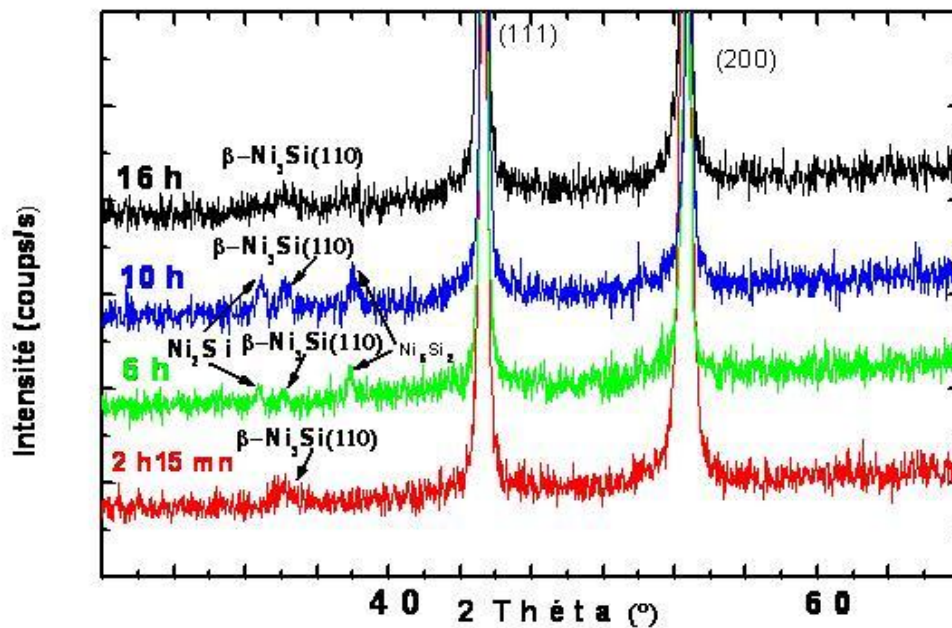


Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si (% pds) vieilli à 450 °C [37].

Par conséquent, les expériences de diffraction à haute énergie devraient résoudre le problème grâce à la puissance de son faisceau. La diffraction des rayons X synchrotron permet d'accéder en une seule analyse à toutes les phases composant du système. Les phases faiblement présentes peuvent être étudiées, ainsi que les précipités nanométriques qui ne sont pas observables en DRX conventionnelle.

Les expériences ont été effectuées dans la ligne de lumière DIFFABS au sein du centre de rayonnement synchrotron français SOLEIL, l'Orme des Mérisiers dans le plateau de Saclay.

Les échantillons ont été illuminés par un faisceau de rayons X monochromatique à une énergie de 8,2 keV ($\lambda = 0.1512$ nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme

$30 < 2\theta < 50^\circ$ avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 2 s par pas donnant une durée de 16 minutes pour un seul balayage.

Pour l'étude à haute température, les échantillons ont été placés sur un creuset en nitrure de bore dans un four commercial (Bulher HDK2400) qui a été mis sous vide jusqu'à 10^{-5} mbar. Les échantillons traités ont été placés dans le four et ceux-ci ont été installés au centre d'un diffractomètre 6-cercle de la ligne de lumière. Le taux de rampe est de $25^\circ\text{C}/\text{min}$. La régulation de température a été contrôlée à l'aide d'un ordinateur et entièrement synchronisé avec le diffractomètre.

La diffraction des rayons X *in situ* permet de suivre de façon continue la variation de l'intensité intégrée $I(t)$ des réflexions causées par le précipité en fonction du temps de revenu. La fraction volumique de la phase précipitée $X(t)$ et l'intensité de la phase précipitée β à l'instant t sont reliées par la relation suivante :

$$X(t) = \frac{I(t)}{I_f} \quad (\text{II.1})$$

Où I_f est l'intensité d'une réflexion donnée de la phase précipitée lorsque tout le matériau est transformé.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.A Caractérisation de l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) par diffraction des rayons X

La figure III.1 montre un diffractogramme des rayons X de l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) après déformation à 25 °C par HPT jusqu'à 10 tours. Il est à noter que tous les diffractogrammes ont été réalisés pour des angles compris entre 30° et 55° en 2θ afin de se limiter aux raies les plus significatives de la phase précipitée.

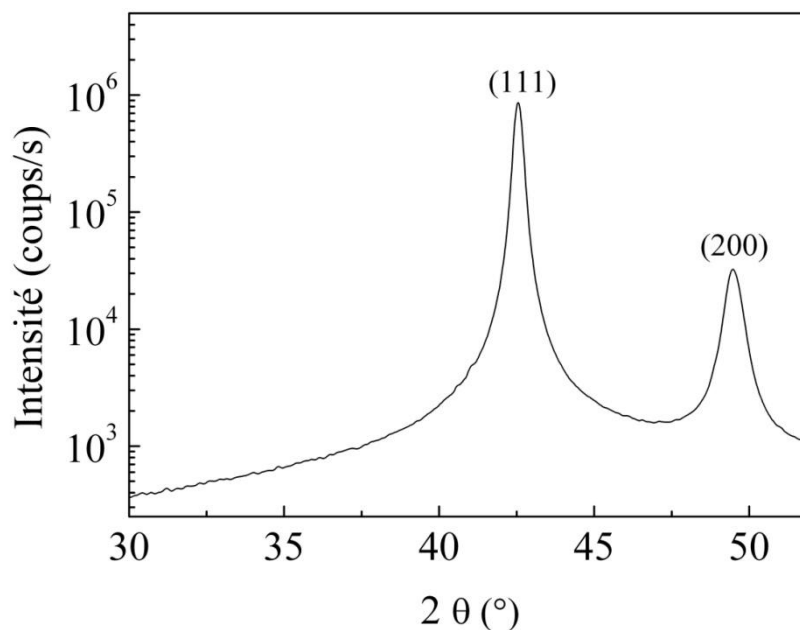


Figure III.1 : Diffractogramme de l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) déformé par HPT à 25 °C jusqu'à 10 tours.

A partir du diffractogramme, on constate la présence de deux raies : (111) et (200) qui sont observées aux positions angulaires analogues à celles de Cu pur (matrice) caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées.

III.B Caractérisation de la précipitation dans l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.)

La figure III.2 montre un diffractogramme des rayons X de l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli à 450 °C *in situ* pendant 18 heures.

En plus des raies caractéristiques de la matrice (Cu), nous avons pu observer l'apparition de nouveaux pics dans le diffractogramme. En effet les 9 raies (figure III.2): (2 1 0), (1 1 1), (2 1 1), (3 1 0), (0 2 1), (2 2 0), (1 2 1), (0 0 2) et (3 1 1) correspondent au précipité d'équilibre Ni₂Si. Nous avons aussi remarqué l'apparition d'un pic en $2\theta = 41.17^\circ$ qui peut être associé à la phase Ni₃₁Si₁₂ (2 1 1). Le tableau III.1 présente le dépouillement des résultats

La détermination des paramètres de maille de la matrice et de la phase précipitée Ni₂Si a été effectuée grâce au logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1.0. Le tableau III.2 montre les résultats.

Tableau III.2 : Paramètres de maille déduits par diffraction des rayons X *in situ* de l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli pendant 18 h à 450 °C.

Phase	Nos résultats	Littérature
Cu(Matrice) a = b = c (Å)	3.622	3.625 ^[8, 38]
Ni ₂ Si (Précipitée)		
a (Å)	7.052	7.06 ^[39]
b (Å)	4.992	4.99
c (Å)	3.737	3.72

Comme l'indique le tableau, les paramètres de maille de la matrice (a = b = c = 3.62 Å) et de la phase précipitée (a = 7.052 Å, b = 4.992 Å et c = 3.737 Å) sont en bon accord avec ceux tabulés dans la littérature [8, 38, 39].

III.C Cinétique de la précipitation dans l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) par diffraction des rayons X *in situ*

La figure III.3 présente tous les diffractogrammes *in situ* obtenus entre t = 24 min et t = 18 h pour de l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli à 450 °C. On peut constater que les intensités des pics de la phase précipitée Ni₂Si augmente en fonction du temps de vieillissement ce qui peut traduire l'augmentation de la quantité la phase précipitée dans la microstructure de l'alliage Cu-2.5Ni-0.6Si (% en pds.). Contrairement à l'intensité du pic (211) associé à la phase Ni₃₁Si₁₂ qui semble être stable et ne varie pas en fonction du temps de vieillissement.

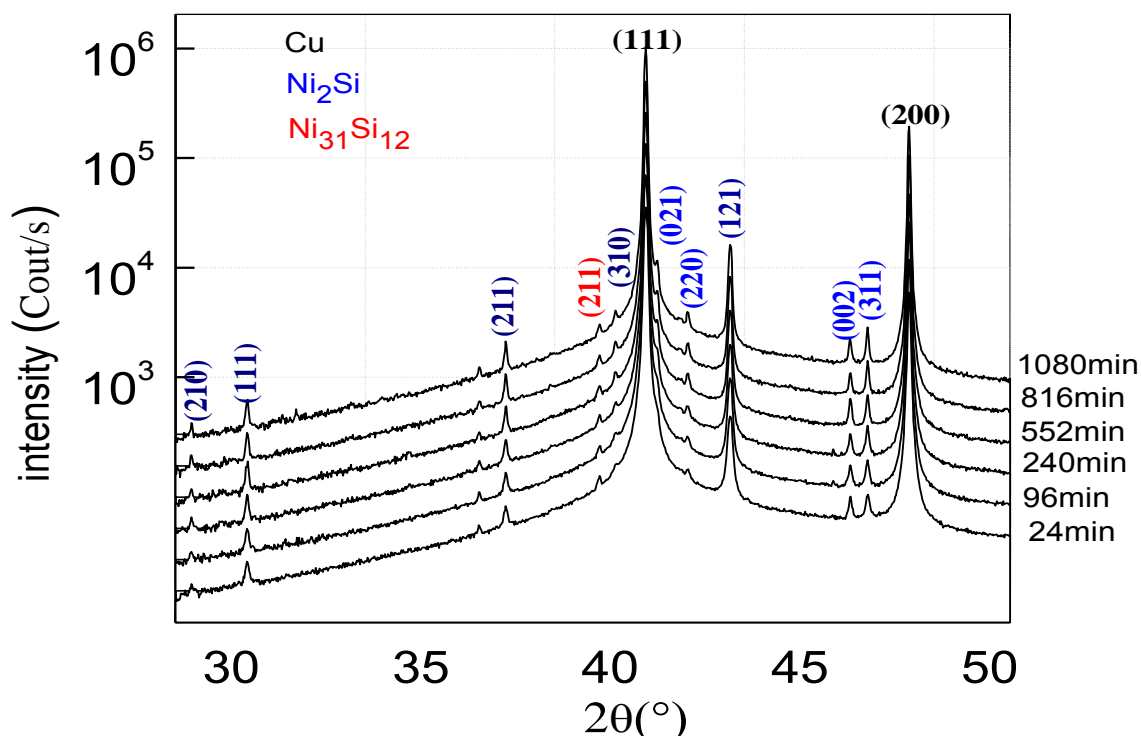


Figure III.3 : Diffractogrammes des rayons X *in situ* associés aux balayages entre $t = 24$ min et $t = 18$ h pour de l’alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli à 450 °C.

Les figures III.4 présente, respectivement, l’évolution de la fraction volumique transformée par la précipitation de la phase Ni₂Si correspondant aux 2 pics (121) et (311) dans l’alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli *in situ* jusqu’à 18 h. On voit clairement que la fraction volumique de la phase Ni₂Si calculée à partir des intensités des deux pics ((121 et (311)) augmente progressivement en fonction du temps de vieillissement.

Afin de déterminer l’évolution de la cinétique de la précipitation selon l’équation de Johnson-Mehl-Avrami (équation I-4), nous avons présenté dans la figure III.5 respectivement l’évolution de la fonction $\ln\ln((1/I-X))$ en fonction de $\ln(t)$ de phase précipitée Ni₂Si mesurées par la diffraction des rayons X pour l’alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli *in situ* à 450 °C. Manifestement, l’allure des courbes pour les 2 pics (121) et (311) sont similaires. La fonction $\ln\ln((1/I-X))$ augmente linéairement en fonction de $\ln(t)$. Les valeurs de l’exposant d’Avrami n et la constant k que nous avons déterminé par un lissage des valeurs expérimentales pour les points de la courbe sont indiquées sur le tableau III.3.

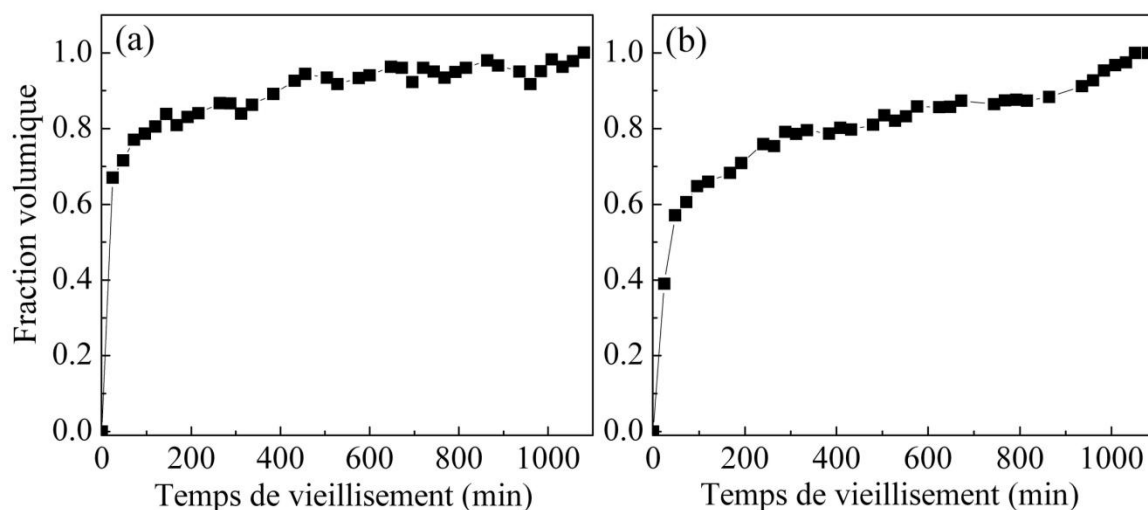


Figure III.4 : Evolution de la fraction volumique de la phase précipitée Ni_2Si en fonction du temps de vieillissement pour de l'alliage $Cu-2.5Ni-0.6Si$ (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli à $450\text{ }^{\circ}C$: a) pic (121) en $2\theta = 44.62^{\circ}$ et b) pic (311) en $2\theta = 48.24^{\circ}$.

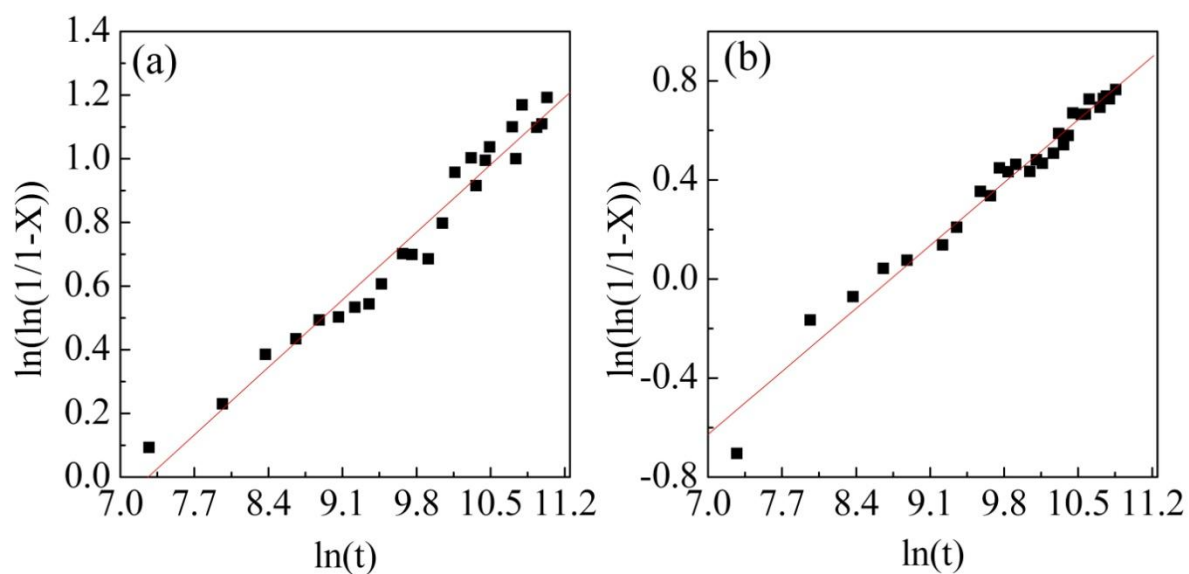


Figure III.5 : Evolution de la fonction $\ln(\ln(1/(1-X)))$ en fonction de $\ln(t)$ pour l'alliage $Cu-2.5Ni-0.6Si$ (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli *in situ* à $450\text{ }^{\circ}C$ au cours de la diffraction des rayons X *in situ* pour : a) le pic 44.62° et b) le pic 48.24° .

Tableau III.3 : Valeur de l'exposant d'avrami n et la constant k .

(hkl)	2θ (°)	n	k
(121)	44.62	0,32	-2.19
(311)	48.24	0.36	-3.11

Les valeurs déterminées de l'exposant d'Avrami n sont proches de 0.35. D'après les valeurs théoriques tabulées par Christian [6], cette valeur semble indiquer que la réaction de la précipitation correspond à un mécanisme général de germination de la phase précipitée sous forme de plaquettes en bord de joints de grains et dans les grains. Pratiquement, il est souvent difficile d'interpréter l'exposant n car différents mécanismes différents peuvent agir simultanément ou successivement lors des transformations de phases.

Néanmoins, la valeur n déterminé dans ce travail est d'environ 3 fois de la valeur de $n = 1,26$ rapporté pour l'alliage Cu-3Ni-0.65Si laminé et vieilli [40] et l'alliage Cu-5.2Ni-1.2Si vieilli à 450 °C [41].

En règle générale, quand le coefficient de temps k diminue, il déplace la courbe de transformation vers la droite ce qui signifie en pratique que les cinétiques de transformation deviennent plus lentes. Il serait très intéressant de faire des mesures de la diffraction des rayons X *in situ* à des températures plus élevées afin d'obtenir une bonne estimation de l'évolution de la constante k .

III.C. 1 Détermination de la cinétique du précipité Ni₂Si par la méthode de comparaison directe

Nous avons déterminé la cinétique de la précipitation de la phase Ni₂Si en utilisant la méthode de comparaison directe afin de vérifier sa fiabilité dans les systèmes ternaires.

La fraction volumique de la phase Ni₂Si a été calculée en choisissant les pics les plus intenses de la phase Ni₂Si: (121) en $2\theta = 44.62^\circ$ et (311) en $2\theta = 48.24^\circ$ et le pic le plus intense pour la matrice Cu est (111) en $2\theta = 42.39^\circ$.

Comme le montre la figure III.6, la fraction volumique de la phase Ni₂Si augmente en fonction de la tempe du vieillissement. Il est a noté que la fraction volumique estimé par la méthode de comparaison directe est très petite comparant à celle trouvée dans la figure III.4.

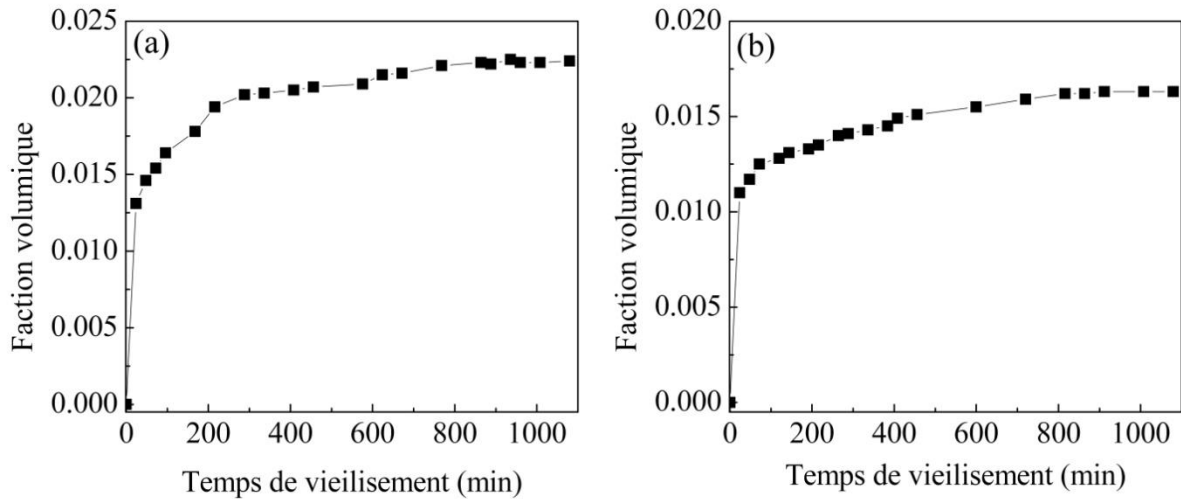


Figure III.6 : Evolution de la fraction volumique de la phase précipitée Ni_2Si , estimée par la méthode de comparaison directe, en fonction du temps de vieillissement pour de l'alliage $Cu-2.5Ni-0.6Si$ (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli à $450^\circ C$: a) pic (121) en $2\theta = 44.62^\circ$ et b) pic (311) en $2\theta = 48.24^\circ$.

La figure III.7 présente l'évolution de la fonction $\ln(\ln(1/(1-X)))$ en fonction de $\ln(t)$, estimée par la méthode de comparaison directe, pour l'alliage $Cu-2.5Ni-0.6Si$ (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli *in situ* à $450^\circ C$ au cours de la diffraction des rayons X *in situ* pour : a) le pic 44.62° et b) le pic 48.24° .

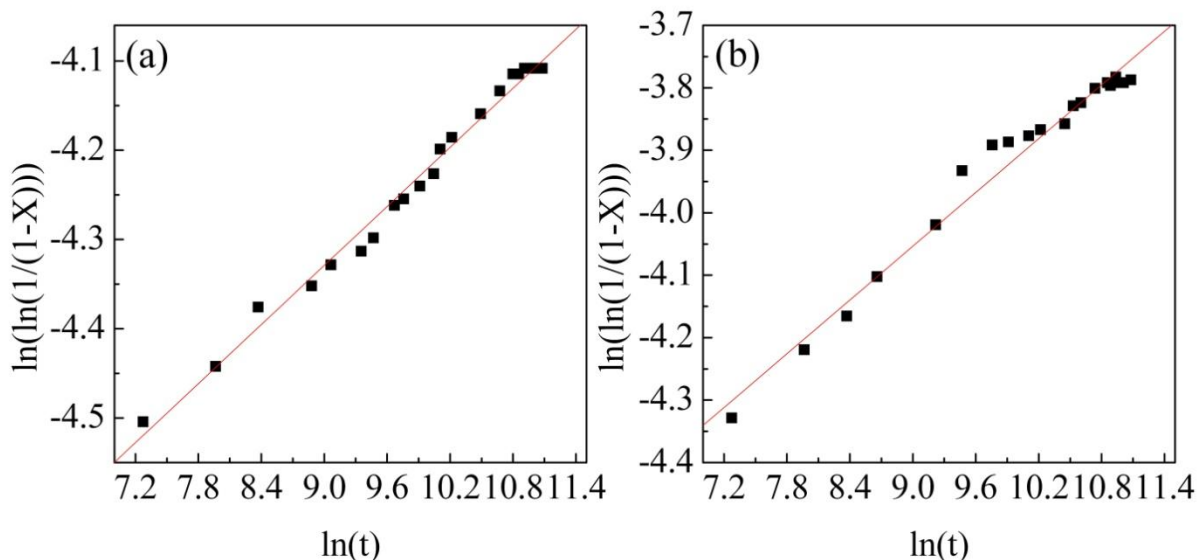


Figure III.7 : Evolution de la fonction $\ln(\ln(1/(1-X)))$ en fonction de $\ln(t)$, estimée par la méthode de comparaison directe, pour l'alliage $Cu-2.5Ni-0.6Si$ (% en pds.) déformé par HPT puis vieilli *in situ* à $450^\circ C$ au cours de la diffraction des rayons X *in situ* pour : a) le pic 44.62° et b) le pic 48.24° .

Les valeurs de l'exposant d'Avrami n et la constant k que nous avons déterminé par un lissage des courbes expérimentales sont indiquées sur le tableau III.4.

Les valeurs de l'exposant d'Avrami n trouvées pour les deux pics sont tres proches ($n = 0.11$). Cette valeur est petit et ne signe rien car elle n'est pas indiqué dans le tableau des valeurs théoriques donné par Christian [6].

Tableau III.4 : Valeur de l'exposant d'avrami n et la constant k .

(hkl)	2θ (°)	n	k
(121)	44.62	0,11	-5.321
(311)	48.24	0.14	-5.344

On peut conclure que la détermination de la quantité de la phase précipitée par la méthode de comparaison directe ne donne pas de résultats satisfaisants pour les alliages ternaires et elle est applicable seulement pour les alliages binaires simples [42].

Conclusion générale

Le but de ce travail est l'étude de la séquence et la cinétique de la précipitation dans l'alliage industriel Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.).

La caractérisation, par diffraction des rayons X *in situ* de l'alliage, nous a permis d'identifier les différentes phases présentes et de calculer les paramètres de maille associés. Ces paramètres de maille sont en bon accord avec ceux de la littérature.

La séquence de la précipitation dans l'alliage Cu–2.5Ni–0.6Si (% en pds.) vieilli à 450°C pendant 18 heures a été déterminée par diffraction des rayons X *in situ*. L'indexation des différentes raies présentes sur les diffractogrammes, a mis en évidence la précipitation seulement de la phase Ni₂Si.

La cinétique de la précipitation de la phase Ni₂Si est bien décrite par la loi de Johnson-Mehl-Avrami avec un exposant proche de 0.35, ce qui signifie que la réaction a lieu par mécanisme général de germination au bord de joints de grains et dans les grains.

La détermination de la quantité de la phase précipitée Ni₂Si par la méthode de comparaison directe n'a pas donné de bons résultats, ce qui signifie que cette méthode n'est pas applicable pour les systèmes ternaires.

Références bibliographiques

- [1] C. Janot, B. I. Lschner, Traité des Matériaux, Tome 19: Physique des Matériaux. Lausanne, Presses Polytechnique et Universitaires Romandes (2001).37.
- [2] P. Costa, Techniques d'ingénieur, M4026.
- [3] J. Manec, Thermodynamique Structural des Alliages. Press Universitaire de France (1972).
- [4] J. Burke, La Cinétique des Changements de phase dans les Métaux, Masson Et C^{ie} Editeurs (1968).
- [5] Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere, Elément de Métallurgie Physique, Instn-Cea, Paris (1977).
- [6] J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I, 3^{ème} Edition, Pergamon (2002).
- [7] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, Métallurgie du minerai au matériau, 2^{ème} édition, Dunod, Paris (2002). p.406.
- [8] F. Hadj-Larbi, mémoire de Magister, USTHB, 2006.
- [9] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Tran Am Inst Min Metall Engrs, Vol.135, (1939), p.416.
- [10] B.D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. 2^{ème} edition, 1956.
- [11] G. Benchabane, Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2009).
- [12] Y. Chastel, Matériaux pour l'ingénieur, p.112.
- [13] V. Novikov, Concise Dictionary of Materials Science, Florida, CRC Press, 2003.
- [14] J.P. Bailon, J.-M. Dorlot, Des matériaux, Montréal, Presses internationales polytechnique, 2002.
- [15] S. Li, I.J. Beyerlein, D.J. Alexander, S.C. Vogel, Acta Mater., 53 (2005) 2111.
- [16] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot ; Métallurgie Générale, Masson et Cie, Paris, (1969), p.158.
- [17] D. Clausthal, C. ESLING. Technique d'ingénieur.
- [18] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 103.
- [19] V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskij, V.I. Kopylov, Metally; 1 (1981) 115.
- [20] A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, Acta Mater. 51 (2003) 753.
- [21] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Saikai, Acta Mater. 47 (1999) 579.
- [22] G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon. (2009) Acta Mater. 57 (2009) 3123.

- [23] Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneka, T.G. Langdon. *Adv. Mater.* 17 (2005) 1599.
- [24] A. Vinogradov, Y. Suzuki, T. Ishida, K. Kitawaga, V. I. Kopylov, *Mater. Trans.* 45 (2004) 2187.
- [25] A. Nishimoto, T. Kamimura, T. Maruyama, K. Nakao, K. Akamatsu, T. Kobayashi, J. *Jpn. Res. Inst. Adv. Copper-Base Mater. Technol.* 45 (2006) 31.
- [26] L. De-Ping, W Jun, Z.X-Quan, Lu Lei, S. Bao-De. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) 12.
- [27] T B Massalski, J. L Murray, L H Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T.B. Massalski, ed. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.
- [28] M.G Corson, *Z. Metalkd.*,19 (1927) 370.
- [29] M.G Corson, *Trans. Amer. Inst. Metals Div.*, (1927) 421.
- [30] M.G. Corson, *Trans. AIME* 8 (1927) 435.
- [31] M. Okamoto, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 3 (1939) 365.
- [32] W.D. Robertson, *Trans. Metall. Soc. AIME* 57 (1961) 521.
- [33] D.P. Lu, J. Wang, A. Atrens, X.Q. Zou, L. Lu, B.D. Sun, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) 12.
- [34] W. C. P. Liu, X. J. Jiang, M. Ohnuma, I. Kainuma, R. Ishida, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2005) 256.
- [35] J. Miettinen, *Computer Coupling of Phase Diagrams and thermochemistry* 29 (2005) 212.
- [36] X. J. Liu, I. Ohnuma, C. P. Wang, M. Jiang , R. Kainuma, K. Ishida, T. Koyama, H. Onodera, T. Suzuki, *Journal of Electronic Materials*,32 (2003) 1265.
- [37] Mehdi Brahim, these de Magister, USTHB 2009.
- [38] P. Sahu, S. K. Pradhan, M. De, *Journal of Alloys and Compounds*, 377 (2004), p.103.
- [39] R. W Wyckoff, *Crystal Structures* 1 (1963) 298.
- [40] N. Shibutani, S. Suzuki, K. Mimura, M. Issiki, Y. Waseda, *Bull. Inst. Adv. Mater. Process, Tohoku Univ.* 60 (2005) 13.
- [41] Q.A. Lei, Z. Li, Z.Y. Pan, M.P. Wang, Z. Xiao, C. Chen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 1006.
- [42] D. Elfiad, Y. I. Bourezg, H. Azzeddine, D. Bradai. Investigation of texture, microstructure, and mechanical properties of a magnesium–lanthanum alloy. *Int. J. Mater. Res.* 107 (2016) 315.

RESUME

L'application d'une déformation plastique sévère (SPD) à des alliages introduit une grande densité de défauts (lacunes, dislocations,...) au sein de leur microstructure. Ceci peut affecter la stabilité des microstructures et influencer les mécanismes de transformations de phases. Par ailleurs, la séquence et la cinétique de la précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si ont toujours posé des problèmes en raison de leur très fine dispersion et leur structure de taille nano. Selon la section quasi-binaire du diagramme de phase ternaire du système Cu-Ni-Si, la phase précipité la plus probable est Ni₂Si. Certains auteurs ont montré que le précipité est Ni₅Si₂, tandis que d'autre le considère comme étant la phase Ni₃Si.

Les techniques de caractérisation conventionnelles telle que la diffraction des rayons X (DRX) conventionnelle ne parvient pas à établir définitivement la nature et la séquence de la précipitation dans ce système. Les pics de diffraction des précipités de taille nano sont souvent cachés par le fond de bruit (Background). Par conséquent, les expériences de diffraction à haute énergie devraient résoudre le problème grâce à la puissance de son faisceau, la diffraction des rayons X synchrotron permet d'accéder en une seule analyse à toutes les phases composant du système.

L'objet assigné à ce travail concerne donc l'étude *in situ* par diffraction des rayons X synchrotron de l'évolution des précipités dans l'alliage Cu-Ni-Si hyper déformé puis vieilli à 450°C jusqu'à 20 h.

Mots clés : Alliage Cu-Ni-Si, SPD, Cinétique, précipitation, Synchrotron.

ملخص

إن تطبيق تشوه بلاستيكي شديد (SPD) على السبيكة يؤدي إلى تشكل كثافة عالية من العيوب على مستوى البنية المهيجية الخاصة بها (فراغات ، انزلاقات) ، وهذا يمكن أن يؤثر على الاستقرار المهيجي لهذه السبائك ويؤثر على آلية التحولات الطورية لها ، وعلاوة على ذلك كان تحديد حركية الرواسب في سبائك Cu-Ni-Si دائما إشكالية نظرا لصغر المتناهي للبنية ،معظم الدراسات اظهرت إن الطور الأكثر احتمالا هو Ni₂Si ودراسات أخرى اعتبرت الطور Ni₅Si₂ هو الأكثر احتمالا.

تقنية التوصيف التقليدية كالأشعة السينية فشلت في تحديد نوع الرواسب لهذه السبائك وذلك لان قمم الحيود الناتجة عن الترسيب تكون متناهية الصغر لذا ينبغي استعمال أشعة ذات طاقة عالية لظهار هذه القمم ، وحيود الأشعة السنكروترون يوفر الوصول إلى تحديد هذه الرواسب .

وبالتالي هدف هذا العمل هو تحديد باستخدام أشعة السنكروترون نوع الرواسب لسبائك Cu-Ni-Si التي عرضت لتشوهات شديدة في درجة حرارة 450° لمدة 20 ساعة