

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

*Influence réciproque des deux solutions solides
Ag-8% mass. Cu et Cu- 7 % mass. Ag sur leur
propre dilatation thermique*

Par

BISKRI ZINE ELABIDINE

Soutenu le : / / 2009

Devant le jury :

Président : M. BOUCHEAR

Prof. Université Mentouri-Constantine

Rapporteur : D. HAMANA

Prof. Université Mentouri-Constantine

Examineurs : M.H. KHIREDDINE

M. C. Université Mentouri-Constantine

N. BOUKHEIT

M. C. Université Mentouri-Constantine

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 entouré et soutenu

mes SŒURS et mon FRERE

mes beaux Frères

mes nièces et mes neveux

*Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont prodigués
durant toutes ces années de dur labeur*

Ainsi qu'aux deux familles : BISKRI et BOUKHOUJET

Et à tous ceux que j'aime

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé au laboratoire de Transformations de Phases de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

Je voudrais remercier particulièrement messieurs :

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

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

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

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au laboratoire de Transformations de phases notamment :

L. BOUMAZA, L. AMIOUR, L. CHETIBI, A. AZIZI, A. HAYOUNE, A. SAWCHI et L. NOUICER.

Sommaire

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : Précipitation discontinue

I-1- Introduction	3
I-2- Généralités sur le phénomène de précipitation.....	3
I-3- Caractéristiques de base de la précipitation discontinue.....	5
I-4- Condition d'apparition de la précipitation discontinue.....	7
I-5- Différents types de réactions discontinues.....	8
I-6- Les différents types de précipitation discontinue.....	9
I-7- Aspect thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue.....	11
I-8- Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages.....	15

CHAPITRE II : Précipitation dans les alliages des systèmes Ag-Cu et Cu-Ag

II-1- Introduction sur l'argent et le cuivre.....	16
II-2- Généralités sur l'argent et ses alliages.....	18
II-3- Généralités sur le cuivre et ses alliages.....	22

CHAPITRE III : Germination et Croissance

III-1-Germination.....	26
III-2- Croissance.....	32

CHAPITRE IV : Matériaux et méthodes expérimentales

IV-1- Alliages étudiés et méthodes expérimentales utilisées.....	37
IV-2- Méthodes expérimentales utilisées.....	38

CHAPITRE V : Résultats expérimentaux et interprétations

V-1- Cas de l'alliage Ag-8% mass. Cu	46
V-1-1- Etude dilatométrique.....	46
V-1-2- Etude par analyse calorimétrique différentielle.....	54
V-1-3- Etude par diffraction des rayons X.....	59
V-1-4- Etude métallographique.....	64
V-1-5- Mesure de la microdureté.....	76
V-2- Cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag.....	77
V-2-1- Etude dilatométrique.....	77
V-2-2- Etude par analyse calorimétrique différentielle.....	80
V-2-3- Etude par diffraction des rayons X.....	82
V-2-4- Etude métallographique.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	94
REFERENCES.....	96

Chapitre I

Précipitation discontinue

I-1- Introduction :

La théorie des transformations de phase dans les alliages a été étudiée à partir des années 1928-1930 ; parmi ces transformations, la réaction de précipitation discontinue a été découverte la première fois par Agrew *et al* [2,3] en 1930 dans les alliages Ag –Cu. Depuis cette année, la compréhension de cette réaction a énormément évolué. Cependant, beaucoup de questions très importantes concernant la précipitation restent encore ambiguës. Par exemple, il est encore impossible de prédire dans quels systèmes binaires la précipitation discontinue peut avoir lieu, ni quel est le mécanisme de germination et de croissance le plus probable pour chaque système d'alliage. En plus, jusqu'à maintenant, le critère selon lequel cette réaction à l'état solide se produit dans un alliage et pas dans un autre est toujours difficile à établir.

Généralement, les travaux menés sur le phénomène de précipitation discontinue se sont intéressés aux points suivants :

- Initiation de cette réaction discontinue,
- croissance des précipités cellulaires,
- coalescence des précipités cellulaires,
- dissolution des précipités discontinus.

I-2- Généralités sur le phénomène de la précipitation

Les phénomènes de précipitation revêtent dans les solutions solides métalliques une importance pratique considérable, car ils modifient profondément les propriétés parfois dans un sens favorable. Les processus de précipitation à partir d'une solution solide sursaturée qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales : la précipitation hétérogène et la précipitation homogène.

La précipitation homogène (continue)(Fig. 1) résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés ; une

des caractéristiques de la transformation continue est la variation continue du paramètre de réseau de la phase mère durant le vieillissement [4]. La précipitation continue est caractérisée par une croissance relativement lente des cristaux β individuels ; les cristaux de la matrice conservent leur structure, mais leur concentration change continuellement.

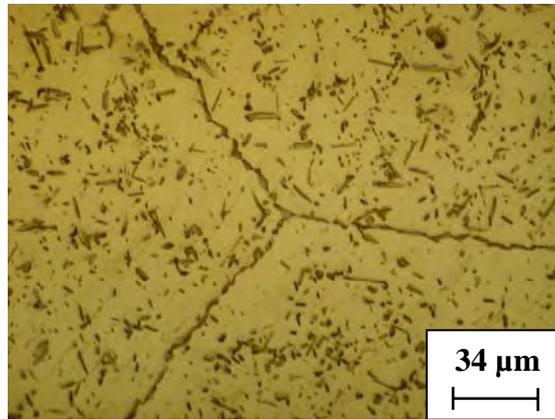


Fig. 1: Précipitation continue dans l'alliage Al-12% mass. Mg [5].

Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites (fig. 2); parfois, on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est en fait qu'un cas particulier [6]. En général, le phénomène de précipitation consiste donc en la décomposition d'une solution solide sursaturée (phase homogène possédant au moins deux constituants) en un mélange de deux phases de composition différente [7], dont l'une a une structure proche de la phase initiale (la matrice, ou phase mère) et l'autre est généralement dispersée à l'intérieur de la matrice et appelée précipité. Elle est caractérisée par une germination et une croissance.

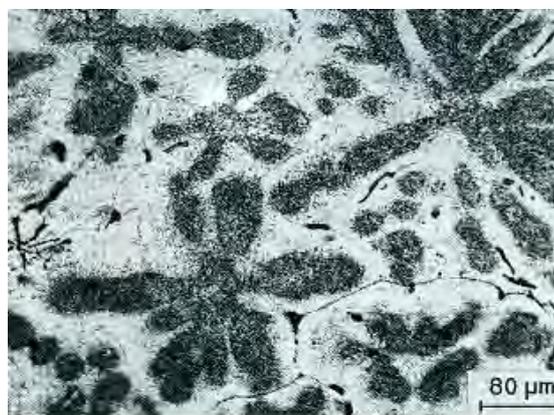


Fig. 2 : Précipitation hétérogène dans l'alliage Al-8% mass. Mg [8].

I-3- Caractéristiques de base de la précipitation discontinue

I-3-1- Introduction

Du point de vue scientifique et commercial, la réaction de précipitation discontinue (PD) a été considérée de grand intérêt pendant longtemps ; cet intérêt est non seulement dans le mécanisme de réaction lui-même, mais aussi dans les changements énormes des propriétés qu'il cause. La précipitation discontinue n'est pas un phénomène rare; il se produit dans beaucoup d'alliages commerciaux binaires et ternaires, à base de Ag, Al, Co, Cu, Fe, Ni et Pb. La réaction de PD dégrade généralement les convenances mécaniques, chimiques et physiques désirées des alliages. Ainsi, beaucoup de recherches sur ce phénomène ont été faites depuis longtemps et en conséquence, beaucoup de théories ont été développées pour expliquer le déclenchement et la croissance de la précipitation discontinue. La précipitation discontinue a été observée pour la première fois dans le système Ag-Cu [2] et on lui a donné le nom de « précipitation biphasée » à cause d'un dédoublement des anneaux de diffraction ; ce dédoublement est dû à deux valeurs distinctes du paramètre cristallin, l'une caractérisant la matrice non transformée (avec la concentration initiale de la solution solide sursaturée), l'autre, la matrice appauvrie (correspondant à l'équilibre thermodynamique).

I-3-2- Définition de la précipitation discontinue

D'une manière générale, on peut définir une précipitation discontinue comme étant une transformation pendant laquelle certaines régions de la phase mère auront subi une transformation complète, alors que d'autres régions restent inchangées ; l'évolution de cette transformation s'effectue juste à l'interface séparant les régions transformées des régions intactes. Eu fait, ce type de précipitation est beaucoup plus compliqué, vu la particularité de la décomposition de la phase mère sursaturée qui se fait par la germination simultanée de deux phases cristallographiquement différentes, et la croissance de deux cristaux de composition différente, séparés de la phase mère par un interface incohérent commun ; les produits ainsi formés se mettent dans un arrangement de lamelles alternées constituant des cellules.

La précipitation discontinue est la croissance d'un produit biphasé derrière un joint de grain mobile, la réaction étant $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ (Fig. 3). L'adjectif " discontinue " se rapporte à un changement brusque de la composition des matrices ($\alpha : \alpha'$) et pas à la morphologie du précipité.

La réaction commence par la nucléation de β au joint de grains. Quand il se déplace, le joint de grains rassemble le soluté dissous de la matrice sursaturée α , et la phase précipitée β est alors fournie avec le soluté dissous par la diffusion le long de joint de grains, qui est beaucoup plus rapide que la diffusion dans la matrice. Le résultat est que les précipités de β peuvent se développer en restant attaché au joint de grains mobile. Alternativement, ceci a souvent comme conséquence une microstructure lamellaire derrière le joint de grains, comme indiqué sur la figure 3. Cette dernière montre schématiquement, par l'intermédiaire du contour de la couleur de la matrice épuisée α' , dans la zone de précipitation, le changement de l'orientation cristallographique du grain 2 de celui du grain 1. C'est une caractéristique essentielle de la précipitation discontinue [9].

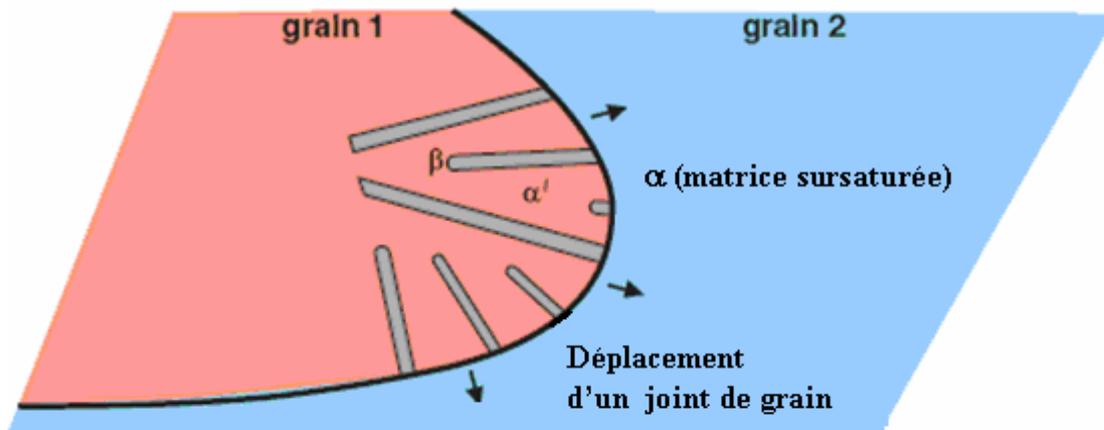


Fig. 3 : Schéma de la précipitation discontinue $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$.

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

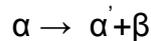
- **premièrement** : un traitement d'homogénéisation pour éliminer toute ségrégation dans l'alliage et arriver à un système monophasé homogène ; la température d'homogénéisation est choisie au-dessus de celle de la limite de solubilité dans le domaine monophasé,
- **deuxièmement** : une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors équilibre dite solution solide sursaturée, puisqu'elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre à cette température, en plus d'une autre sursaturation en lacunes,

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

I-4- Condition d'apparition de la précipitation discontinue

Le phénomène de précipitation discontinue a énormément évolué grâce au grand intérêt qu'elle présente du point de vue scientifique et industriel, non seulement vis-à-vis du mécanisme de la réaction proprement dite, mais aussi des modifications des propriétés du métal qu'elle présente.

La précipitation discontinue correspond à une réaction à l'état solide :



C'est une décomposition de la phase mère α sursaturée en deux phases filles α' (phase appauvrie en élément d'alliage) et β (phase ou composé intermétallique riche en élément d'alliage). α et α' représentent la même phase, mais avec des compositions différentes.

Les deux phases croissent simultanément par mouvement d'un front de réaction qui limite la phase mère α et le produit de précipitation $\alpha' + \beta$.

Comme la transformation progresse par avancé du front, le processus est appelé précipitation discontinue. Les deux phases α' et β croissent sous forme de lamelles alternées. Le premier germe de la phase β se forme à un joint de grains, puis grâce à des germinations répétées, un paquet de lamelles peut croître, en formant un faciès de cellules en colonie, ce qui conduit à l'appellation fréquente de précipitation cellulaire.

En effet, le joint de grain se déplace en restant confondu avec le front de réaction, de sorte que la diffusion intergranulaire peut alimenter le front en éléments d'alliage et permettre aussi une nouvelle étape de germination et de croissance sur les flancs de la colonie, et ainsi de suite...

Les conditions pour lesquelles le phénomène de précipitation discontinue peut exister sont très difficiles à prédire, car beaucoup de questions restent toujours ambiguës, malgré l'effort fourni par les différents auteurs relatif à cette question.

Il est impossible de prédire dans quel type de système binaire la précipitation discontinue peut avoir lieu [10], mais beaucoup de questions restent posées concernant la force motrice réelle de la réaction proprement dite, le mécanisme de germination et de croissance le plus approprié pour chaque type d'alliages, le critère selon lequel cette réaction à l'état solide se produit, à cause du fait que cette réaction peut être favorisée par facteurs.

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

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

$$\frac{\delta \gamma}{\delta C_B} > \frac{2 \times \gamma}{(C_1 - C_2)r}$$

où

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

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

x : le déplacement du joint de grain.

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

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

I-5- Différents types de réactions discontinues

Une classification suivant le nombre de phases mis en jeu et les éventuelles relations cristallographiques de ces dernières a été faite pour ce type de précipitation. Ces réactions sont classées d'après Thompson [19] en trois types:

Type 1	$\alpha' \longrightarrow \alpha + \beta$	Cette réaction peut être décrite essentiellement comme une précipitation au joint de grain avec une migration concurrente du joint.
Type 2	$\alpha' + \gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$	Où γ est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière.
Type 3	$\alpha'' + \gamma \longrightarrow \alpha + \delta$	Où γ est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable [20].

I-6- Les différents types de précipitation discontinue

I-6-1- Précipitation interfaciale

Le produit de la précipitation présente une structure cellulaire contenant des lamelles alternées derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grains incohérent (Fig. 4). Pour un revenu isotherme, la distance interlamellaire reste approximativement constante, mais dans leurs travaux Gust et al [21] ont montré que dans certaines zones, la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution gaussienne. Dans ce type de réaction, le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grains de forte désorientation.

I-6-2- Précipitation sur les dislocations

Les dislocations sont introduites dans l'alliage lorsque celui-ci est trempé et soumis, avant le revenu, à un traitement mécanique. La présence de dislocations dans les réseaux favorise la précipitation ainsi que le processus de germination et de croissance du précipité.

Les dislocations introduites au cours d'un laminage contrôlé peuvent conduire à une précipitation abondante et très fine, favorable à l'amélioration de la résistance mécanique [22]. La figure 5 représente schématiquement la réaction se produisant sur des dislocations.

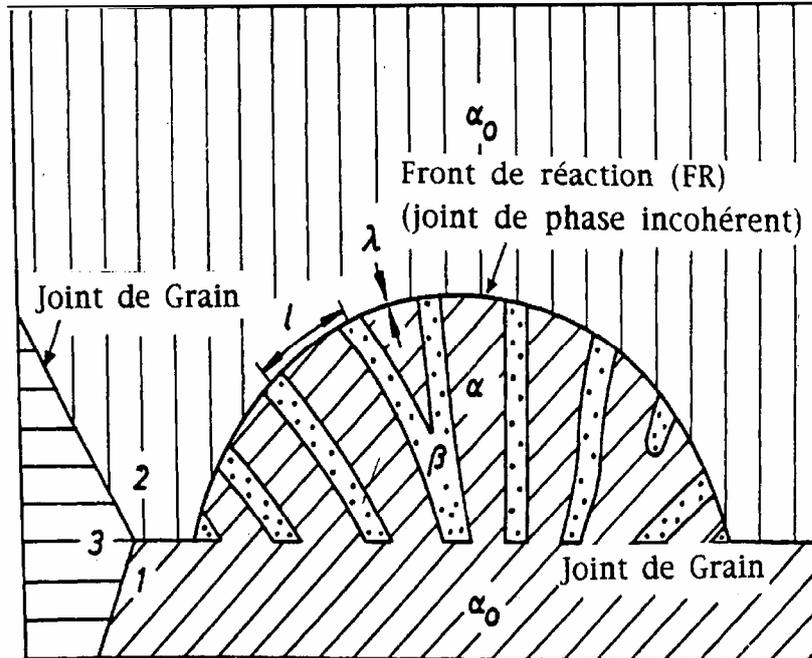


Fig. 4 : Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale [22].

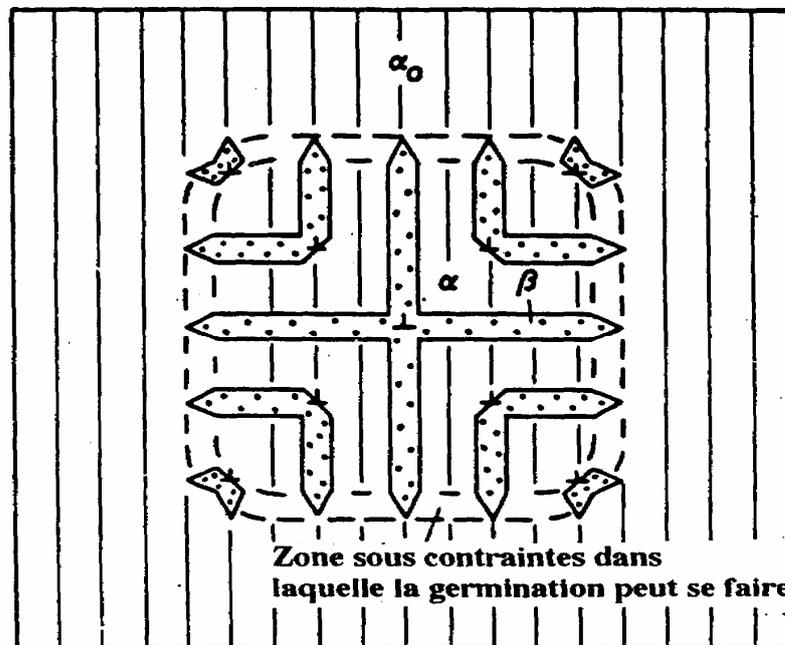


Fig. 5 : Représentation schématique d'une réaction se produisant sur des dislocations [22].

I-6-3- Précipitation aux joints d'interphases

Il s'agit d'un mécanisme de précipitation qui se produit à partir des joints d'interphases. Les joints d'interphases représentent des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température [22]. La précipitation discontinue aux joints d'interphases est semblable à celle se produisant aux joints de grains.

Dans les alliages à base de cuivre seuls deux travaux ont été consacrés à l'étude de la précipitation discontinue à partir des joints d'interphases. Manna et al. [23] ont étudié pour la première fois, la possibilité de provoquer une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases, comparable à celle se produisant aux joints de grains.

Hamana et Boumerzoug [24] dans leur étude sur l'alliage Cu+15 % mass. In, ont montré qu'on peut obtenir la phase eutectoïde après fusion, si le traitement d'homogénéisation est insuffisant ; un recuit ultérieur à 400 °C peut conduire à une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases eutectoïde / matrice, comparable à celle observée aux joints de grains .

I-7- Aspect thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue

I-7-1 - La force motrice de la précipitation discontinue

Le stimulant thermodynamique de la précipitation discontinue à partir des solutions solides sursaturées hors d'équilibre, est la diminution de l'énergie libre de Gibbs du système.

La force motrice de la réaction peut être représentée par l'expression suivante :

$$P = P_c - P_i - P_b$$

où

P_c : force motrice d'origine chimique,

P_i : force motrice due à l'énergie dépensée pour la formation de l'interface cellule/matrice,

P_b : force motrice due à l'énergie dépensée sur la flexion du joint de grains.

Cependant, Williams et Butler [20] ont proposé deux facteurs de forces motrices pour la réaction de précipitation discontinue : la germination (l'initiation) et la croissance.

La force motrice d'initiation peut être représentée par l'expression suivante :

$$\Delta G_I = \Delta G_{\text{ppt}}^n + \Delta G_{\text{GB}} + \Delta G_{\text{def}}^m + \Delta G_{\varepsilon}$$

où

ΔG_{ppt}^n : la force avec laquelle les précipités provoquent la migration du joint de grain,

ΔG_{GB} : représente la barrière d'énergie pour que les précipités croissent,

ΔG_{def}^m : due à une déformation antérieure,

ΔG_{E} : la force qui permet la déflexion du joint de grains et est due à la relaxation des contraintes.

La force motrice de croissance peut être représentée par :

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_c + \Delta G_\gamma + \Delta G_{\text{def}}^m + \Delta G_E$$

où

ΔG_c : la force motrice fondamentale traduisant le changement de composition à travers le front de réaction et qui représente la différence d'énergie libre chimique,

ΔG_γ : le terme d'énergie de surface,

ΔG_{def}^m : représente la prédéformation,

ΔG_E : l'énergie de déformation locale due à la différence des dimensions atomiques entre soluté et solvant.

I-7-2 - Calcul de la variation de l'énergie libre de Gibbs

La force motrice de la réaction de précipitation discontinue résulte du changement net de l'énergie libre de Gibbs qui consiste en deux contributions [25] : la partie chimique ($\Delta G_c < 0$) et la contribution interfaciale ($\Delta G_\sigma > 0$), c'est à dire :

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\sigma = (\Delta G_c^e \cdot p) + \Delta G_\sigma$$

ΔG_c^e : est le changement de l'énergie libre de Gibbs, si l'équilibre est atteint à la fin de la réaction.

Le facteur p est donné par Cahn [14] sous la forme suivante :

$$p = 1 - U^2 = 1 - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2$$

où

x_0 : la concentration initiale de la solution solide sursaturée α_0 ,

x_1 : la concentration de la lamelle α formée,

x_e : la concentration d'équilibre de la lamelle α .

L'expression de ΔG_c^e peut être la dérivée de l'énergie libre molaire de Gibbs de la solution solide binaire (A-B) :

$$G = x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + x_A \overline{\Delta G_A} + x_B \overline{\Delta G_B}$$

avec G_A° et G_B° les énergies libres de Gibbs des composants purs A et B respectivement, $\overline{\Delta G_A}$ et $\overline{\Delta G_B}$ les énergies libres partielles du mélange, x_A et x_B sont les fractions molaires dans le système A-B, et puisque les énergies libres partielles sont liées aux activités thermodynamiques par l'expression :

$$\overline{\Delta G_A} = R T \ln a_A$$

et

$$\overline{\Delta G_B} = R T \ln a_B$$

avec a_A et a_B les activités thermodynamiques des composants dans la solution solide, alors l'équation précédente devient :

$$G = x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

Avec l'application de cette dernière équation [26] aux deux états, l'état original (solution solide homogène α_0) et l'état final (lamelle α appauvrie + précipité β) (la quantité de chacune des deux phases étant calculée par la règle du bras de levier), on obtient :

$$\Delta G_c^e = - RT \left(x_B^0 \ln \frac{a_B^0}{a_B^e} + x_A^0 \ln \frac{a_A^0}{a_A^e} \right)$$

où

x_A^0 et x_B^0 : les fractions molaires des composants dans la solution solide sursaturée (α_0)

a_A^0 (a_B^0) et a_A^e (a_B^e) : les activités dans la phase α_0 et la phase d'équilibre α respectivement.

Les activités de la phase β n'apparaissent pas dans cette équation, car à l'équilibre les activités de la phase β sont égales à celles de la phase α . D'après les lois de Raoult et Henry l'équation précédente sera :

$$\Delta G_c^e = - RT \left(x_B^0 \ln \frac{x_B^0}{x_B^e} + x_A^0 \ln \frac{x_A^0}{x_A^e} \right)$$

avec x_A^o et x_B^o les fractions molaires des composants A et B respectivement dans la phase X à l'équilibre. D'autre part, x_B^o et x_A^o peuvent s'écrire pour un alliage A - B de composition x_0 en B de cette manière :

$$x_B^o = x_0 \text{ et } x_A^o = 1 - x_0$$

Ce qui donne :

$$\Delta G_c^e = -RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right]$$

et par la suite ;

$$\Delta G_c = \Delta G_c^e \cdot p = -RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right] \times \left[1 - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right]$$

Cependant, dans une publication très récente, Bögel et Gust [27] ont pu réduire l'expression de ΔG_c^e après l'utilisation de l'approximation suivante :

$$x_B^e \ll 1 \text{ et } x_B^e \sim x_B^o$$

ce qui donne à la fin :

$$\Delta G_c^e = -RT \cdot \frac{(x_B^o - x_B^e)^2}{2x_B^o}$$

La contribution interfaciale est exprimée par la formule suivante :

$$\Delta G_\sigma = \text{Aire} \cdot \sigma$$

où σ est l'énergie libre par unité d'aire de l'interface $\alpha\beta$.

Une considération géométrique simple donne l'aire totale de l'interface $\alpha\beta$:

$$2 \frac{a}{\lambda} a^2 = \frac{2 \cdot a^3}{\lambda} = \frac{2V_m}{\lambda}$$

Si on considère une mole d'alliage (V_m : volume molaire), la contribution interfaciale molaire est :

$$\Delta G_\sigma = \frac{2\sigma V_m}{\lambda}$$

Enfin, la variation totale de l'énergie libre de Gibbs devient :

$$\Delta G = -RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x_e} \right] \left[1 - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] + \frac{2\sigma V_m}{\lambda}$$

I-8- Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages

Généralement, la précipitation discontinue a des effets sur les différentes propriétés des alliages. Il est important de comprendre tous les mécanismes régissant cette réaction pour être en mesure de la contrôler et même éventuellement de l'éliminer.

I-8-1- Effet sur les propriétés mécaniques

Le durcissement d'un alliage dépend essentiellement de la dimension et de la répartition des précipités. Ainsi, la cohérence entre la phase mère et les précipités est responsable du durcissement d'un nombre important d'alliages [28]. Plusieurs alliages ont fait l'objet d'étude dont les résultats ont montré que la précipitation discontinue a des effets néfastes sur les propriétés mécaniques.

I-8-2- Effet sur les propriétés physiques

Des études ont été réalisées sur des alliages tels que Al-Ag et ont montré que l'apparition de la précipitation discontinue est accompagnée par une diminution de la supraconductivité de ces alliages. La précipitation discontinue augmente les régions à énergie de surface positive qui empêche la formation de fines zones supraconductrices et normales qui sont caractéristiques d'une structure très désirée par la supraconductivité [29].

I-8-3- Effet sur les propriétés chimiques

La bonne résistance à la corrosion que possèdent les super-alliages diminue au moment de la formation des précipités lamellaires tel que Cr₂₃ C₆. Cette diminution est caractérisée par une attaque intergranulaire qui peut conduire à une rupture brusque du matériau [30]. Le même phénomène sous forme de corrosion sous tension est observé dans l'alliage Ti-8Mo-8V-3Al dont est responsable la formation de la particule α au niveau du joint de grains.

Chapitre II

Précipitation dans les alliages des systèmes Ag-Cu et Cu-Ag

II-1- Introduction sur l'argent et le cuivre

II-1-1- L'argent

L'argent est un métal précieux dont le nom désigne aussi les billets et pièces de monnaie. C'est un métal relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier. Son principal défaut provient de son oxydation spontanée à l'air libre et surtout de sa sulfuration, qui forme une couche sombre à la surface du métal.

II-1-1- a- Caractéristiques générales de l'argent

Les propriétés générales de l'argent :

^{47}Ag		Propriétés Electroniques	Propriétés physiques
<i>Argent</i>		Conductivité thermique [$\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$] 429	Dureté
Masse [uma]	107,8682	Coefficient de dilatation [10^6k^{-1}] 14.2	Brinell [MNm^{-1}] 2450 Vickers [MNm^{-1}] 216
C.A.S.	7440-57-5	Affinité électrique [kJ/mol^{-1}] 222.8	Cristallisation
Etat	solide	Résistivité électrique [$\mu \Omega \text{cm}$] 2.2	
Classe	métallique	Réflexivité [%] 95	Groupe Fm-3m Structure CCP Cellule
Groupe	11	Thermodynamique	(a, b, c) [pm] (407.82, 407.82, 407.82)
Période	5	Θ fusion [k] 1234.93	(α, β, γ) [°] (90, 90, 90)
Couleur	Blanc argenté métallique	Θ vaporisation [k] 2435	
Densité de masse [kg m^{-3}]	10490	ΔH fusion [kJ/mol] 11.3	
		ΔH vaporisation [kJ/mol] 250.58	
		ΔH atomisation [kJ/mol] 368	

II-1-1- b- Usages actuels

On peut distinguer quatre domaines principaux d'utilisation de l'argent.

Le plus important est le secteur industriel. En raison de son excellente conductivité électrique, l'argent est utilisé dans de nombreuses applications électriques (en particulier pour fabriquer des conducteurs, des interrupteurs, des contacts) et électroniques (pâtes et encres conductrices). Il est également présent dans des formules de brasure et de soudure employées dans les industries automobiles, aéronautiques et de réfrigération. Il entre dans la composition de piles et est utilisé pour la fabrication de miroirs, en tant que catalyseur dans de nombreux procédés chimiques et comme bactéricide ou algicide. Les chimistes utilisent le nitrate d'argent AgNO_3 afin d'identifier dans une solution les ions chlorure, bromure et iodure.

Le deuxième domaine est la bijouterie et l'argenterie. L'argent est utilisé pour fabriquer des bijoux (pendentifs, bracelets, colliers,...) car il possède une propriété (la malléabilité) qui lui permet de concevoir ces œuvres.

Le troisième domaine est la photographie. Des cristaux d'halogénures d'argent sensibles à la lumière sont l'élément essentiel des films et papiers photographiques. Ce secteur est en décroissance constante depuis plusieurs années en raison du développement de la photographie numérique. Le marché de la radiographie est devenu plus important que le marché de la consommation de masse.

L'argent est également utilisé en confiserie principalement en Extrême- Orient. Enfin, le dernier secteur consommateur est celui des pièces et médailles.

II-1-2- Le cuivre

Le cuivre a joué un rôle des plus importants dans le développement des civilisations. Étymologiquement ce métal tire son nom de l'île de Chypre. Les romains le nommaient « aes cyprium », ce qui peut être traduit par « bronze de Chypre ».

C'est un métal rouge plus ou moins foncé, d'un bel aspect, d'où ses applications artistiques; c'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité et ses remarquables propriétés anti-corrosion lui confèrent des débouchés très importantes dans l'industrie et le bâtiment.

II-1-2- a- Caractéristiques générales du cuivre

Les propriétés générales du cuivre :

^{29}Cu		Propriétés Electroniques	Propriétés physiques	
<i>cuivre</i>		Conductivité thermique [Wm ⁻¹ k ⁻¹] 400	Dureté	
Masse [uma]	63.546	Coefficient de dilatation [10 ⁶ k ⁻¹] 16.4	Brinell [MNm ⁻¹]	874
C.A.S.	7440-50-8	Affinité électrique [kJ/mol ⁻¹] 118.4	Vickers [MNm ⁻¹]	216
Etat	solide	Résistivité électrique [μ Ω cm] 1.7	Cristallisation	
Classe	métallique	Réflexivité [%] 90	Groupe	Fm-3m
Groupe	11	Thermodynamique	Structure	CCP
Période	4	Θ fusion [k] 1357.6	Cellule	(a, b, c) [pm]
Couleur	métallique	Θ vaporisation [k] 2840	(361.49, 361.49, 361.49)	
Densité de masse [kg m ⁻³]	8920	ΔH fusion [kJ/mol] 13.1	(α, β, γ)[°] (90, 90, 90)	
		ΔH vaporisation [kJ/mol] 300		
		ΔH atomisation [kJ/mol] 338		

II-1-2- b- Usages actuels

De nos jours, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation. Sa grande aptitude à la constitution d'alliages dont les laitons et les bronzes, est la plus répandue, Ses domaines d'application couvrent l'éventail complet de l'activité économique, depuis les pièces et matériels les plus traditionnels jusqu'aux systèmes de haute technologie les plus évolués.

On trouve souvent du cuivre dans les chaudières, les tuyaux et les soupapes et les lignes électriques. Le cuivre présente de nombreux inconvénients : nécessité de recuits répétés et moulage médiocre; il n'est guère employé seul que dans les applications nécessitant sa bonne conductibilité électrique (99,9% au moins).

II-2- Généralités sur l'argent et ses alliages

L'argent, un métal blanc brillant et malléable, se caractérise par une conductibilité thermique et une conductivité électrique plus élevées que celles de tous les autres métaux. Dans la nature, on trouve de l'argent natif, ou contenu dans des minerais tels que l'argentite (Ag₂S), la cérargyrite (AgCl), la proustite (Ag₃AsS₃) et la pyrargyrite (Ag₃SbS₃).

On utilise l'argent dans les alliages de brasage et de soudure, dans les dispositifs et applications électriques et électroniques, telles que les accumulateurs et l'électroplastie, et

dans la fabrication de fongicides, de pellicules photographiques, d'argenterie et de bijouterie. Il est utilisé très largement dans l'industrie de la photographie.

II-2-1- les alliages d'argent

Bien que ni l'argent, ni ses principaux alliages n'offrent une forte résistance mécanique ou une grande dureté, l'argent a beaucoup d'autres propriétés intéressantes et quelques avantages uniques. Il a le plus haut pouvoir réfléchissant et se travaille facilement à froid ou à chaud par tous les procédés courants pour obtenir une grande variété d'objets.

Les principales propriétés demandées aux alliages d'argent pour l'orfèvrerie ou la bijouterie sont :

- avoir une couleur la plus proche de celle de l'argent pur, ainsi que des propriétés mécaniques suffisantes, tout en étant malléables,
- pouvoir être coulés facilement en fonte à cire perdue ou par tous autres modes,
- et avoir une bonne résistance à la corrosion.

Ces propriétés sont bien remplies par les alliages d'argent de base Ag-Cu dont nous disposons sur le marché.

Sur la base de l'argent-cuivre, l'addition d'un troisième élément peut améliorer certaines applications. Toutefois, il se limite par leur miscibilité les uns aux autres et rend l'alliage fragile sous certaines conditions. L'addition d'aluminium, de zinc, de cadmium, de nickel ou de Manganèse dans une proportion de 10 à 20 % améliore sensiblement certaines applications, mais le traitement des déchets et leur réemploi génèrent des problèmes métallurgiques. Ces alliages sont souvent utilisés comme brasures. La couleur est modifiée suivant l'élément et devient plus ou moins pâle ou grise.

Les défauts majeurs que l'on rencontre viennent de la présence d'oxydes de cuivre par alignement ou amas, souvent dus au traitement thermique, recuit au chalumeau ou sans atmosphère réductrice. Les principales recommandations sont les suivantes :

- les alliages argent-cuivre, fondus sous vide et recuits sous atmosphère ammoniacale craquée, sont ceux qui présentent la meilleure malléabilité,
- les recuits doivent être faits après 60 à 75 % de réduction d'épaisseur,
- la présence de Cd et de Zn réduit l'oxydation générée par le recuit au chalumeau. Mais ce n'est pas la présence de l'un ou de l'autre, mais plutôt l'absence d'oxyde qui rend le métal malléable.

II-2- 2- cas des alliages du système Ag-Cu

II-2-2- 1- Description du diagramme de phases

La connaissance des diagrammes est un outil de base pour le métallurgiste. Les diagrammes de phase renseignent sur :

- les types de transformations qui doivent se produire pendant la solidification et le refroidissement du solide (ou inversement au chauffage),
- les températures de début et de fin de transformation,
- la nature des phases en présence,
- la composition de ces phases à l'équilibre,
- la proportion des phases présentes à une température donnée (règle des segments inverses appliquée aux concentrations exprimées en % massique).

Les diagrammes binaires ne peuvent comporter que des domaines étendus (surface) à une ou deux phases. La coexistence de trois phases n'est possible que lors d'une réaction de type eutectique, péritectique, eutectoïde ou péritectoïde [31].

La figure 6 représente le diagramme d'équilibre du système Ag-Cu, qui montre un type classique d'eutectique du diagramme de phase. Il montre une solubilité complète dans la phase liquide et limitée dans deux solutions solides avec un maximum de solubilité à 14,1 at.% pour la phase riche en argent et à 4,9 at.% pour la phase riche en cuivre. Le système Ag-Cu est caractérisé par une énergie d'interaction positive, indiquant la formation de structures biphasées: une phase riche en Ag et l'autre riche en Cu [32,33] comme l'indique son simple diagramme de phase [34]. Les éléments constitutifs l'Ag et le Cu ont la même structure cristalline CFC [35], les mêmes valeurs de valence (= 1;2) [35], la même valeur d'électronégativité d'après Pauling (= 1,9) [36], mais leurs volumes molaires sont différents.

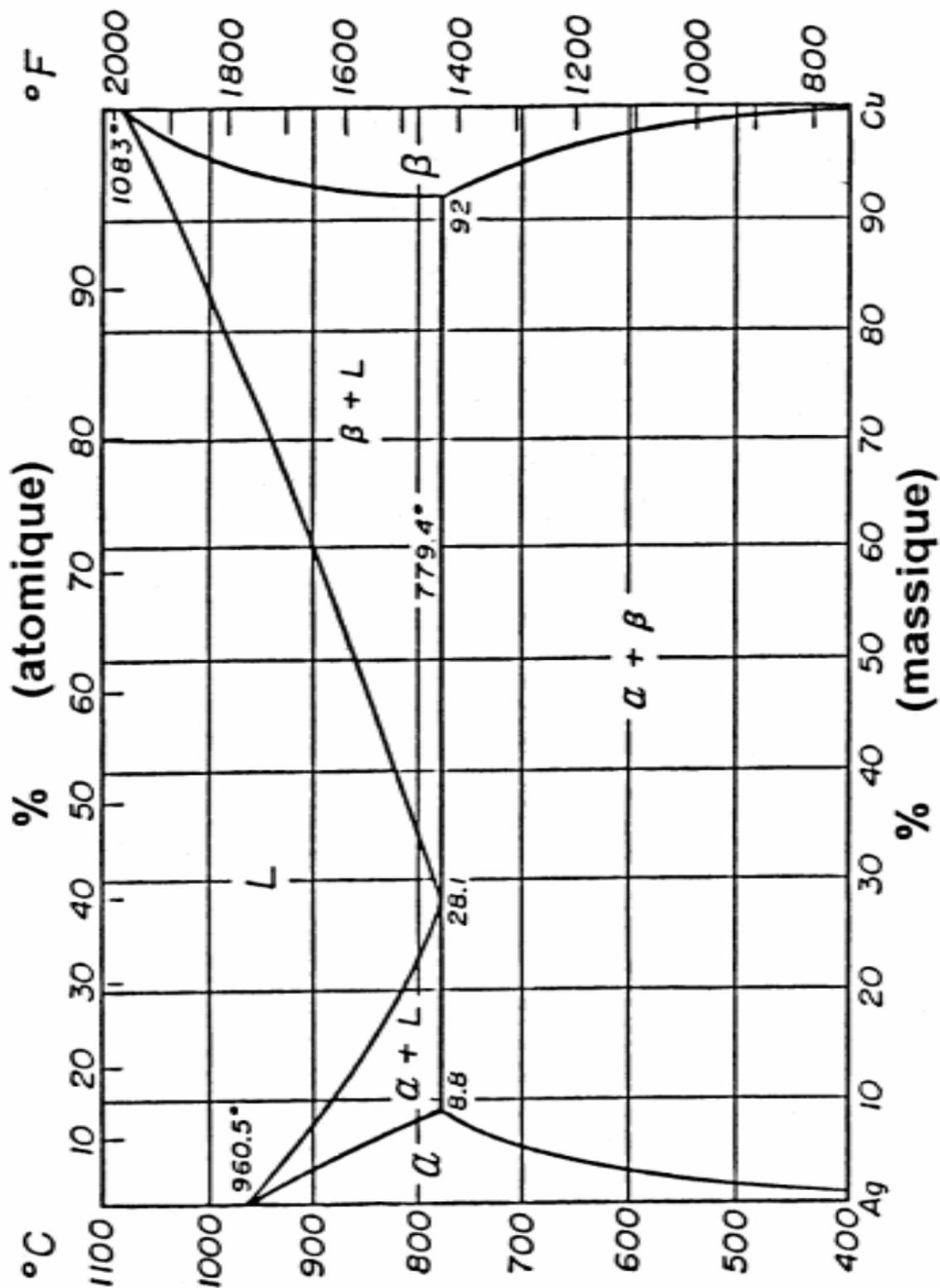


Fig. 6. Diagramme d'équilibre du système Ag-Cu [34].

II-2-2-2- Travaux réalisés sur le système Ag-Cu

Les travaux réalisés sur le système Ag-Cu sont surtout consacrés aux phénomènes de précipitation discontinue.

Historiquement, le système Ag-Cu était le premier dans lequel on a observé, pour la première fois, la précipitation discontinue. Agreew et al. [2], qui l'ont découverte, lui ont donné l'appellation « précipitation biphasée », à cause de l'apparition d'un deuxième système d'anneaux de diffraction sur les radiogrammes. Les particularités de la précipitation dans les alliages de ce système ont été étudiées par plusieurs chercheurs [37-38]. Ils ont montré que la transformation se produit toujours par formation de phases stables, excepté le cas d'une trempe très rapide qui provoque l'apparition d'une phase métastable au premier stade de la précipitation.

Hamana [39] a étudié l'influence de la déformation plastique sur le vieillissement ultérieur des alliages Ag-8 % mass. Cu. Des échantillons trempés sont déformés par compression de 10, 30 et 50 %. Ensuite ils sont recuits à $T = 250$ °C. Plusieurs chercheurs [40,15] ont montré expérimentalement que la déformation plastique favorise la précipitation homogène (continue) et cette dernière freine alors considérablement la croissance des cellules. Les résultats obtenus par étude de l'influence de la déformation plastique juste après trempe sur la cinétique de précipitation ultérieure de l'alliage Ag-8 % mass. Cu, ont montré qu'un faible taux de déformation ($\epsilon = 10$ %) ralentit un peu la cinétique de déformation de la phase sursaturée [39]. Hamana et Boumaza [1] ont étudié le mécanisme de la précipitation dans l'alliage Ag - 8% mass. Cu et ont montré un nouveau processus de développement de cette dernière.

II-3- Généralités sur le cuivre et ses alliages

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. L'éventualité du cuivre natif est cependant assez faible. D'un point de vue économique, en 2004, la production mondiale de cuivre était de 16,015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37,3 %), les États-Unis (8 %), le Pérou (7,1 %) et l'Indonésie (5,7 %). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 tonnes/an.

La production mondiale de cuivre secondaire à partir du recyclage s'est élevée à 2 Mt en 2005, soit 13 % de la production totale de ce métal [41].

II-3- 1- Les alliages de cuivre

Les alliages cuivreux regroupés sous cette désignation contiennent des éléments d'addition en faible quantité, c'est-à-dire aux environs de 2% maximum. Ces éléments d'addition permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques du cuivre pur, sans pour autant altérer trop fortement ses propriétés fondamentales de conductibilité électrique et thermique, et de résistance à la corrosion.

Ainsi, l'addition d'un faible pourcentage d'argent améliore la tenue à chaud du cuivre pur. Le cuivre à l'argent trouve ainsi des applications pour des pièces qui doivent être utilisées dans des atmosphères à température élevée (moteurs électriques, contacteurs par exemple).

L'aptitude à l'usinage, comparable à celle du laiton de décolletage, caractérise en premier lieu le cuivre au tellure. Cet alliage est utilisé pour la fabrication par usinage ou découpage rapide et précis de pièces qui nécessitent une bonne conductibilité électrique et thermique.

Une faible addition de chrome dans le cuivre est pratiquée lorsqu'une conductibilité électrique ou thermique élevée doit être associée à une résistance aux déformations, en particulier à chaud : électrodes de soudure par résistance, éléments de frein, panneaux de lingotières pour la coulée continue de l'acier.

Le cuivre au béryllium est l'alliage le plus performant, et peut atteindre des caractéristiques mécaniques analogues à celles de certains aciers, sur lesquels il présente en outre de nombreux avantages : limite d'élasticité élevée, meilleure résistance à la corrosion, excellente aptitude au moulage... Les applications de cet alliage remarquable sont très nombreuses : contacts, ressorts, pièces complexes, diaphragmes... [42].

Il existe de nombreux autres alliages cuivreux dans cette catégorie des cuivres faiblement alliés : cuivre à l'étain, cuivre au zirconium, cuivre au fer, cuivre au soufre, cuivre au plomb, cuivre au cadmium, cuivre au manganèse, etc...

II-3-2 - Cas des alliages du système Cu-Ag

II-3-2-1- Domaine d'application

Les alliages du système Cu-Ag sont utilisés dans les tubes magnétiques qui sont caractérisés par une haute résistance mécanique, une conductivité électrique élevée et une ductilité suffisante [43].

II-3-2-2- Travaux réalisés sur le système Cu-Ag

Les travaux réalisés sur le système Cu-Ag sont surtout consacrés aux phénomènes de précipitation discontinue.

Wirth et Gleiter [44], dans leurs travaux sur l'alliage Cu-5 % mass. Ag, ont observé que la précipitation discontinue ne se produit que sur les joints statiques. Ceci peut être compris si on suppose que les joints de grains statiques ne deviennent des fronts de réaction discontinue que s'ils subissent une transition structurale :

Structure du joint de grains → front de réaction, qui est une structure à grande mobilité.

Gust *et al.* [45] ont étudié, au cours de la précipitation discontinue dans un bicristal de Cu-3.8 % at. Ag, la diffusion le long d'un joint de grain quelconque en cours de migration. Ils ont effectué des mesures dans un large intervalle de températures et ont trouvé que la vitesse du front de réaction varie entre $1,8 \cdot 10^{-10}$ et $2,7 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Choutri [46] a montré que dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag deux cellules voisines peuvent se développer soit dans le même grain (c'est à dire dans la même direction), soit de façon alternée (l'une dans la direction du premier grain et l'autre dans celle du grain adjacent).

Boumerzoug [47] a suivi l'évolution microstructurale d'une plage dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag homogénéisé 4 h à 620°C, trempé et vieilli à 300°C ; il a constaté que le développement des cellules de précipités peut se faire selon le mécanisme « S ». Il constate d'autre part, l'apparition d'une nouvelle cellule à partir de la position originale du joint de grains qui était déjà le siège d'une précipitation cellulaire primaire. Enfin, il confirme que la précipitation discontinue peut se produire sur les joints de grains, à l'intérieur et sur les joints de macle.

Liu *et al.* [43] ont étudié l'effet du traitement de vieillissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Cu - Ag. Ils ont constaté que la réaction de précipitation discontinue se produit dans les joints de grains de forte désorientation des dendrites de cuivre; par contre, la réaction continue apparaît sur les bras des dendrites. Pendant le traitement de vieillissement, la réaction de la précipitation discontinue est dominante dans l'alliage Cu-6 % mass. Ag, alors que c'est la réaction continue qui l'est dans l'alliage Cu-24 % mass. Ag. Par contre, dans l'alliage Cu-12% mass. Ag, la précipitation continue dans les dendrites de cuivre coexiste avec la précipitation discontinue.

Dans les alliages à faibles teneurs en argent, la réaction de précipitation durant le

traitement de vieillissement a un avantage: le durcissement est plus significatif.

Ayadi [48] a étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (précipitation discontinue) dans les alliages Cu-7% mass. Ag et a montré qu'il y a déplacement des effets vers les hautes températures et une augmentation de la quantité de phases précipitées.

Les alliages à faible teneur en argent ont surtout été étudiés du point de vue mécanisme de vieillissement et une précipitation discontinue a été mise en évidence. La résistance à la traction diminue alors que les valeurs de la dureté et de la limite élastique passent par des maximum pour des durées de vieillissement différentes.

Plusieurs phénomènes de précipitation ont été observés et étudiés ; la première fois par Fraenkel [49], puis beaucoup d'études ont suivi, par exemple Norbury [50], Ageew et al.[3], Barrett et al [51], Cohen [52], Jones et al. [53], Gayler et Carrington [54], Rose [55], Leo [56], Predel et Ruge [57], Scharfenberger et al. [58], Gust et al. [37] et Pawlowski [59,60]. Toutes ces études concernent des vieillissements à des températures élevées, habituellement au-dessus de 200 °C.

Räty et Miek [61] ont étudié l'alliage Cu-5%mass. Ag vieilli à une température inférieure à 375 °C et ont montré que le mouvement des dislocations commence dès que le processus de précipitation discontinue démarre en produisant une structure en colonnes. Cependant, dans l'intervalle de températures 350-500 °C, la précipitation peut avoir lieu par un processus discontinu associé à la croissance des défauts d'empilement extrinsèques du plan (111) . En augmentant la température ($T > 500^{\circ}\text{C}$), le mode de précipitation change encore, la précipitation discontinue devient prédominante dans le plan (100) et la croissance des défauts d'empilement extrinsèque ne lui est plus associée.

Chapitre III

Germination et Croissance

III-1- Germination

III -1-1- Introduction

La transformation s'amorce en de nombreux points appelés germes. La germination consiste en un déplacement simultané d'un petit nombre d'atomes (ordre de 100 à 1000) qui, grâce à l'agitation thermique, prennent la configuration de la nouvelle phase.

Aucune technique expérimentale n'a permis jusqu'à présent l'observation directe de la formation d'un germe. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des moyens d'études indirects. Le procédé général est d'imaginer un modèle de germe, de calculer la vitesse à laquelle un tel germe se formerait en fonction de la température, composition et autres variables appropriées, puis de tester la validité du modèle par comparaison avec des mesures expérimentales de la vitesse de germination. La vitesse de germination I est définie comme étant le nombre de germes de la phase nouvelle qui se forment par unité de temps et par unité de volume de la phase mère. Une méthode utilisée pour estimer I consiste à compter le nombre de volumes discrets de la phase produite, après leur grossissement jusqu'à une taille suffisante pour permettre leur observation par métallographie optique ou électronique.

Pour la germination des précipités, l'initiation de la réaction de précipitation discontinue dépend de la structure et de la propriété du joint de grain et de son habilité.

Cette initiation de la réaction de précipitation discontinue est encore imparfaitement compris, car le mouvement du joint de grains est en relation étroite avec la naissance des premiers germes de précipités sur le joint même.

III -1-2-Germination des précipites

La décomposition est contrôlée par le gain d'énergie libre du système; en effet, dans un alliage présentant une lacune de miscibilité, la formation de germes de soluté tend à faire décroître cette énergie (contribution chimique : G_{ch}). Le gain d'énergie sera proportionnel au volume du germe; cependant, la création d'une nouvelle interface précipité / matrice fait augmenter l'énergie libre car elle met en jeu une énergie interfaciale (γ) toujours positive; la variation d'énergie de surface (G_s) sera cette fois

proportionnelle à la surface du germe. De plus, la création du germe induira des distorsions élastiques du réseau en raison de la différence de taille existant entre atomes majoritaires. Ce terme d'énergie élastique ($G_{\text{él}}$) tend à diminuer la force motrice de germination.

La variation d'énergie libre associée à la création d'un germe de rayon r est donnée par:

$$\Delta G(r) = (\Delta G_{\text{ch}} + \Delta G_{\text{él}}) \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \gamma$$

Pour croître continûment, il faut que les germes atteignent un rayon critique r_0 à partir duquel une augmentation de la taille du germe correspond à une diminution de l'énergie libre (Fig. 7).

$$r_0 = \frac{2\gamma}{\Delta G_{\text{ch}} + \Delta G_{\text{él}}}$$

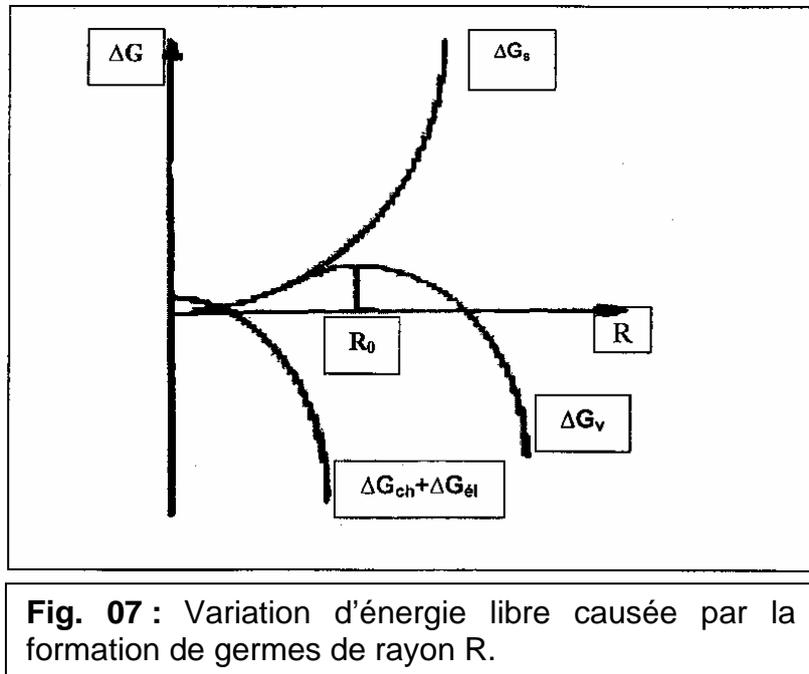
Le terme élastique conditionnera la morphologie des précipités, lorsque cette énergie élastique sera faible (solutés et solvants de même taille), les particules tendant à occuper un grand volume et à minimiser leur surface. Elles approcheront donc d'une forme sphérique: c'est le cas des alliages Cu-Co ou Al-Mg. Lorsque cette énergie sera importante, les particules précipiteront plutôt sous forme de plaquettes: c'est le cas, par exemple, des alliages Al-Cu (rapport de taille atomique ~10%).

III -1-3- Germination homogène et hétérogène

La formation d'une nouvelle phase nécessite une fluctuation des atomes à partir des positions de la phase mère et ces fluctuations coopératives permettent le réarrangement atomique suivant le réseau ; ces régions de très faibles dimensions doivent atteindre une taille critique. Pour qu'il y ait germination homogène, Il faut que ces régions soient structurellement, chimiquement et énergétiquement identiques à n'importe quelle autre région dans la phase mère. La germination apparaît complètement au hasard à travers tout le système.

La situation précédente ne se présente généralement pas dans un solide réel et la germination tend à s'opérer, de préférence et en premier lieu, là où se trouvent des imperfections. On est alors en présence d'un processus de germination hétérogène. Les diverses imperfections qui sont capables de jouer ce rôle d'initiation des transformations sont : les joints et sous-joints de grains, les surfaces de polygonisation, les dislocations, les défauts d'empilement et éventuellement les défauts ponctuels et leurs amas ; la

surface du métal, par le fait qu'elle introduit une discontinuité dans le réseau cristallin, peut constituer elle aussi le point de départ des transformations dans la matrice.



III -1-4- Mécanisme de germination

Il y a transformation discontinue lorsque, pendant la transformation, le grain est divisé en deux régions, l'une transformée ou la réaction est complète, l'autre non transformée avec une solution toujours sursaturée. La réaction progresse par le mouvement de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non transformée. Le joint de départ de cette transformation se situe au niveau des joints de grains. Deux monographies sur les précipitations discontinues ont été publiées par Williams et Butler [20] et par Gust [62] et expliquent bien ces processus.

Dans la littérature, vers les années 1950-1960, la réaction discontinue était appelée réaction cellulaire, réaction au joint de grains, réaction de recristallisation ou encore réaction autocatalytique. Le terme de transformation discontinue semble le plus approprié et bien adapté actuellement. Elle est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grains et de la migration de ce dernier. La phase précipitée forme des lamelles cristallographiquement cohérentes avec la matrice et l'intervalle interlamellaire est lié à la vitesse du déplacement du front réactionnel.

La force motrice réside dans la différence d'enthalpie libre de part et d'autre du front

de transformation [62]; entre le mélange transformé et la phase sursaturée, on observe une variation importante de la concentration du soluté dans le joint, résultant de la diffusion plus facile du soluté dans la zone frontière.

Fournelle [63] donna une interprétation du même type, mais légèrement différente à partir d'un modèle bidimensionnel du front de réaction. Tous ces modèles mettent l'accent sur la facilité de diffusion des atomes de soluté à l'intérieur du front de transformation. Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue (germination), qui ont été proposés par Tu et Turnbull et Fournelle et Clark, sont basés sur les deux modèles suivants :

- le modèle de Tu et Turnbull qui pensent que la formation du précipité induit le mouvement du joint de grains [64,65],
- le modèle de Fournelle et Clark qui prévoient que le mouvement du joint de grains, sous l'influence des forces internes, provoque la précipitation, c'est-à-dire que la précipitation ne se fait que sur le joint de grains en mouvement [66,63].

Cependant, des résultats expérimentaux indiquent que ces deux types de mécanismes peuvent se produire dans un seul alliage à la suite d'une simple variation de la température de vieillissement.

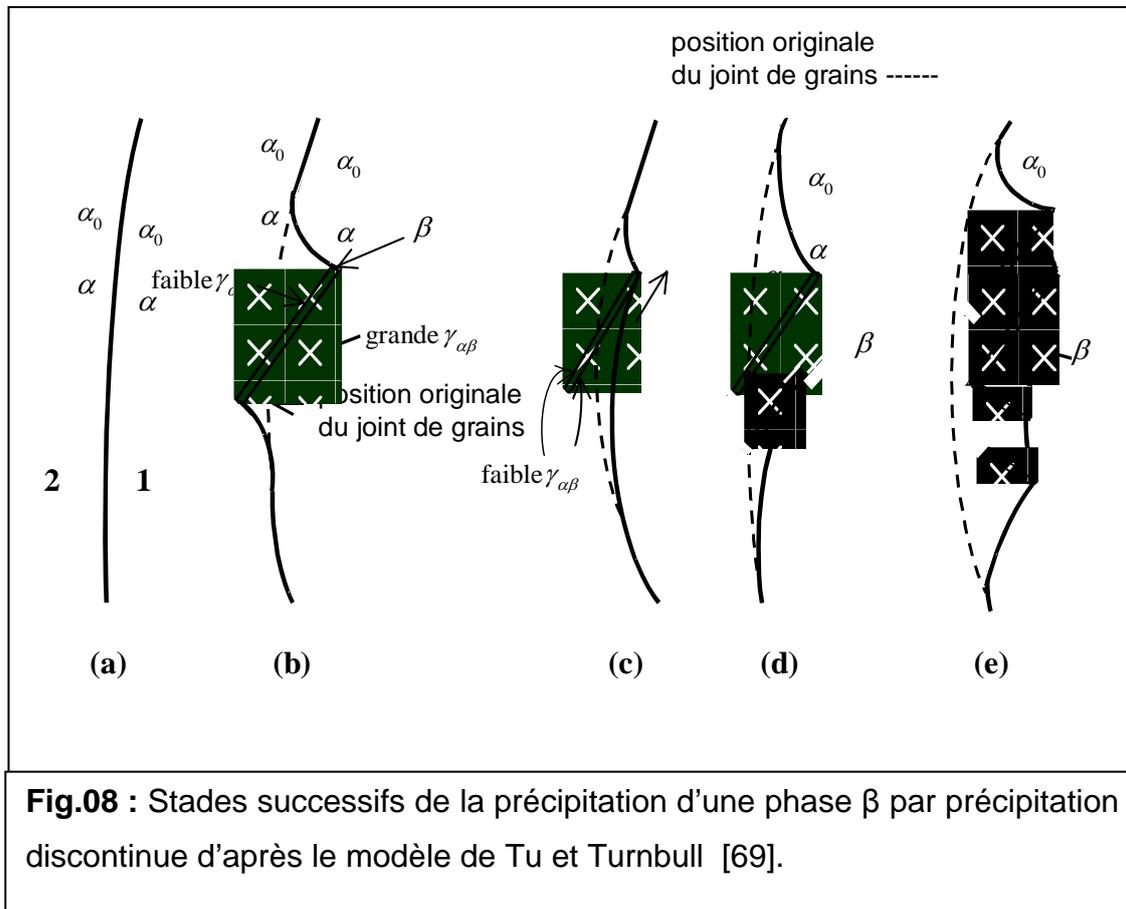
Un troisième mécanisme proposé par Purdy et Lange [67], et qui est très proche de celui de Fournelle et Clark, suppose que les forces qui provoquent le déplacement initial du joint de grains sont des forces chimiques, contrairement aux forces capillaires indiquées par Fournelle et Clark [63]. D'après Duly et Brechet [68], l'observation directe de l'initiation de la précipitation discontinue est d'une grande difficulté.

III -1-5- Modèles de germination

III -1-5-a- Modèle de Tu et Turnbull ou «Poker Mechanism»

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Tunbull [69,70] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase β après une croissance considérable (Fig. 8); son orientation peut être déterminée par le plan de contact du grain 2. Ils supposent que l'orientation choisit l'énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase β sont différentes dans les deux grains ($\sigma_2 < \sigma_1$), ce qui donne une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque β ; pour réduire l'énergie d'interface, la plaque β se retrouve alors dans le grain 2. Une seconde plaque β se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite jusqu'à la constitution d'une précipitation cellulaire. Tu et Turnbull [69]

proposèrent que le mouvement initial nécessaire du joint de grains est induit par la précipitation même de la particule β .

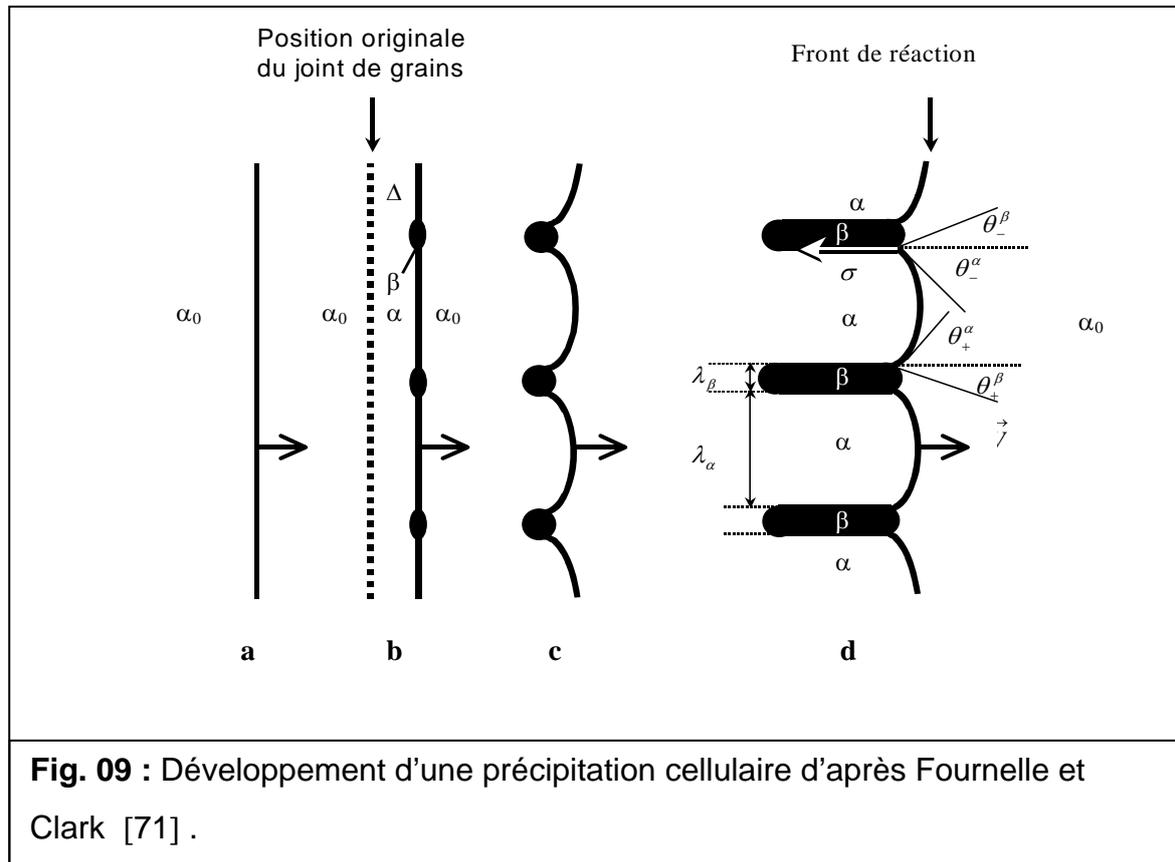


III -1-5-b- Modèle de Fournelle et Clark

Fournelle et Clark [71] ont considéré que la migration du joint de grains, due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont la première étape du développement de la précipitation cellulaire.

Dans son mouvement le joint de grains appauvrit la surface derrière lui, en absorbant les atomes de soluté qui arrivent à former un germe de la phase d'équilibre sur le joint même. Ces germes appelés «alotriomorphes», agissent comme centres de fixation forçant ainsi le joint de grains à s'introduire entre eux. Les atomes de soluté diffusent le long de ce joint pour arriver aux germes. Ces derniers croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint, derrière lequel une structure lamellaire prend forme. La figure 9 montre l'allongement des allotriomorphes suivant la courbure du front de réaction.

Les tensions de surfaces à la jonction α , β et α_0 sont supposées être en équilibre et les angles de contact θ^{α}_+ et θ^{α}_- entre l'interface α/α_0 et l'interface α/β sont égaux des deux côtés de la lamelle α (la même chose pour les autres angles de contact θ^{β}_+ et θ^{β}_-). (Fig. 9)



III -1-6- Facteurs influençant la germination

De façon générale, la germination d'un précipité dépend de plusieurs facteurs :

- 1- l'énergie interfaciale qui est fonction de la similitude plus ou moins marquée des systèmes cristallographiques de la matrice et du précipité, ou de leurs différences,
- 2- si le précipité a une structure cristalline différente de la matrice, il peut y avoir des différences de volume, de forme, etc., d'où les tensions à la fois dans la matrice et le précipité. Il faut alors tenir compte de l'énergie associée à ces tensions pour écrire l'équation d'équilibre qui donne la dimension critique des particules précipitées,

3- les zones de défauts de la matrice peuvent constituer des emplacements privilégiés pour la formation de germes car elles nécessitent, pour les précipités, un degré de sursaturation moindre qu'une zone parfaite,

4- les joints de grains constituent des zones privilégiées de précipitation [72].

III-2- Croissance

III -2-1- Introduction

La vitesse de croissance pour les deux cellules primaires et secondaires est déterminée en fonction de trois paramètres : D_B le coefficient de diffusion des atomes dans la paroi de la cellule, l l'espacement des lamelles de précipités dans la cellule et N le nombre de cellules apparaissant par unité de volume [73].

Parfois, la vitesse de croissance est définie par la distance moyenne de croissance qui a été mesurée comme la distance perpendiculaire de la position originale du joint de grains au bord principal de la cellule. On prend en moyenne toutes les orientations des cellules qui ont comme origine des joints de grains de désorientation différente. La vitesse de croissance des cellules est élevée pour l'alliage à haute teneur de soluté. C'est aussi valable pour les deux cellules primaires et secondaires [74].

III -2-2- Croissance des précipités

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement ; cette dernière phase a une composition différente de celle de la phase mère.

Au début du phénomène, la quantité d'atomes qui traversent l'interface par unité de temps est faible, car l'aire de l'interface est limitée et la distance sur laquelle la diffusion doit se produire est voisine de zéro. C'est donc la traversée de l'interface qui est la plus lente. Mais lorsque les cristaux sont plus gros, c'est l'inverse qui est vrai : le flux de diffusion diminue progressivement parce que la disparition continue du soluté de la solution solide réduit le gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion tandis que le flux total à travers l'interface augmente avec l'aire de ce dernier.

La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers (ou éloignés) de l'interface par diffusion (croissance commandée par la diffusion dans la phase mère), et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance commandée par la traversée de l'interface).

III -2-3- Mécanismes et modèles de croissance

III -2-3- a- Mécanismes de croissance

Généralement la migration des joints de grains fait entraîner les atomes du réseau, d'où possibilité d'y diffuser; ils seront ensuite déposés derrière, dans la cellule qui croît suite à la migration du joint de grains [75,76]. Le transport d'atomes est plus rapide dans un joint migrant que dans un joint stationnaire. La croissance de chaque cellule se fait à la fois le long des joints de grains et radicalement, en pénétrant dans les grains de la phase mère qui l'entourent.

Les calculs théoriques du processus de croissance, ainsi que la morphologie des phases obtenues, sont généralement idéalisés, en supposant un front de réaction plan et un espace interlamellaire constant.

L'expérience montre que le mécanisme de croissance est plus complexe : on peut observer plusieurs directions de croissance; des croissances en forme « S » de part et d'autre d'un même joint [71,77], un changement d'orientation de croissance avec la température, etc.

Dans certains systèmes d'alliages, les précipités, résultant de la transformation discontinue, peuvent se ramifier, suite à des germinations secondaires qui se développent soit sur le précipité, soit sur le joint de transformation.

Le modèle idéal de la croissance des précipités (Fig.10a) est celui du déplacement des lamelles de précipités parallèles et alternées et de la matrice appauvrie contenue dans la cellule, mais en réalité cette morphologie n'existe pas. Mais, comme il a été déjà mentionné plus haut, la croissance des lamelles se fait dans les deux directions à partir d'un seul joint de grains, d'où la proposition de plusieurs mécanismes relatifs à la croissance dans différents systèmes d'alliages.

Fournelle [71] proposa l'emploi du terme « S mécanisme » pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (Fig.10b). Frebel et Schenk [78] ont proposé l'utilisation du terme « Double seam » ou « double couture » pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions, dans les alliages Au-Fe (Fig.10c).

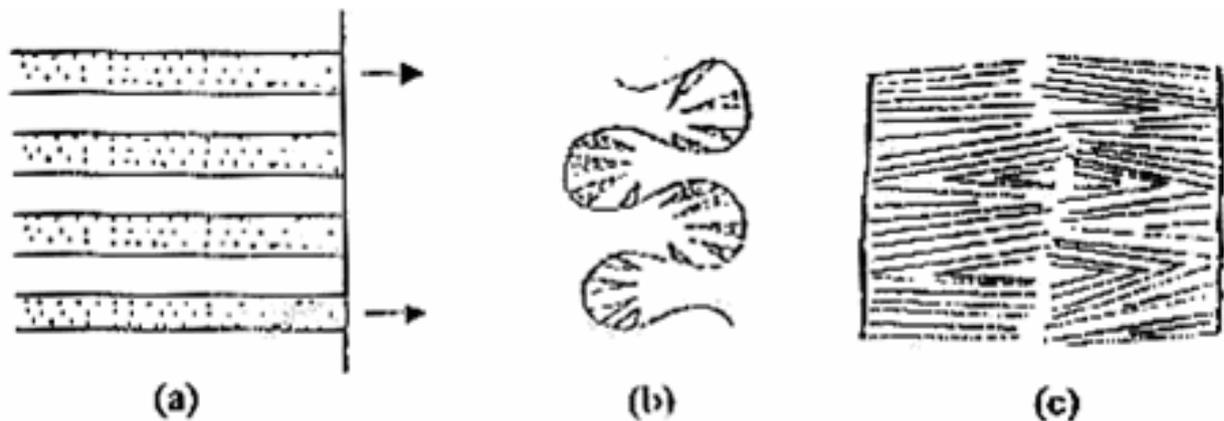


Fig. 10 : Schémas de la morphologie de croissance de la précipitation discontinue : Modèle idéal (a), mécanisme S (b) et double « couture » « seam » (c).

III -2-3- b - Modèles de croissance

Il y a deux groupes de modèle qui peuvent être différenciés selon l'analyse de traitement de la diffusion dans le front de réaction. Un groupe de modèles basés sur celle de Zener [11] utilisant une estimation simple du flux de diffusion, basée sur la profondeur moyenne de pénétration (Zener [11], Turnbull [69], Aaronson et Liu [79], Paterman et Harnbogen [80]), et un autre basé sur celle de Cahn [14], se distinguant par un traitement détaillé des problèmes de diffusion dans le front de réaction (Cahn [14], Shapiro et Kirkaldy [28]) [81].

➤ Modèle de Zener

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

$$V = (x_0 - x_c) / x_0 \cdot (2D_V / l)$$

où

x_0 : la concentration initiale de la matrice sursaturée,

x_c : la concentration d'équilibre de la matrice appauvrie,

D_V : le coefficient de diffusion en volume,

l : la distance interlamellaire.

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

➤ **Modèle de Turnbull**

A partir du modèle de Zener [11] relatif à la formation de la perlite dans les alliages Fe-C et du modèle développé par Fisher [82], Turnbull [69] supposa que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfacial D_I , le long du front de réaction, qui s'exprime par la relation suivante :

$$V = (x_0 - x_m) / x_0 \cdot (\lambda \cdot D_I / l^2)$$

où

λ : l'épaisseur du front de réaction,

x_m : la concentration moyenne des lamelles appauvries α .

➤ **Modèle d'Aaronson et Liu**

De même, le modèle d'Aaronson et Liu [79] est basé sur la théorie développée par Zener [11], seulement, la relation entre les grandeurs V , l et D_I est dérivée d'une autre façon que celle obtenue dans le cas du modèle de Turnbull [69] et l'expression s'écrit sous la forme suivante :

$$V \cong 4 \cdot \lambda \cdot (D_I / l^2)$$

➤ **Modèle de Cahn**

En plus du facteur de diffusion, Cahn [14] suppose que le front de réaction se déplace avec une vitesse proportionnelle à la variation de l'énergie libre de Gibbs, et l'équation de diffusion s'écrit :

$$\lambda \cdot D_I = \frac{\partial X_1^2}{\partial Z^2} + V(X_0 - X_\alpha) = 0$$

➤ **Modèle de Schapiro et Kirkôldy**

Schapiro et Kirkôldy [28] supposent que la réaction de précipitation discontinue est

similaire à la transformation eutectoïde du point de vue morphologique et cinétique. Ils proposèrent un modèle dans lequel la réaction du type interfacial est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale :

$$V = \{48 \cdot V_m \cdot (K - 1)\} / \{q(0,5 - p)^2\} \cdot \lambda D_I / l^3$$

où

V_m : le volume molaire de la structure lamellaire précipitée,

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

K : une constante donnée par l'équation suivante :

$$K = [-l \Delta G_c^i] / [2 \sigma V_m]$$

où

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

ΔG_c^i : la variation de l'énergie libre de Gibbs.

➤ **Modèle de Peterman et Hornbogen**

Peterman et Hornbogen [80] se basèrent dans le développement de leur modèle sur la théorie de la recristallisation présentée par Lücke [83]. Ils trouvèrent que l'équation donnant la vitesse de migration du front de réaction, contient explicitement ΔG (la force motrice de la réaction).

$$V = - 8 (\Delta G / RT) \cdot (\lambda D_I / l^2)$$

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\sigma + \Delta G_\varepsilon$$

Où

ΔG_c : le terme chimique de la force motrice,

ΔG_σ : le terme chimique interfacial,

ΔG_ε : le terme de tension.

Chapitre V

Résultats expérimentaux et interprétations

V-1- Cas de l'alliage Ag-8% mass. Cu

V-1-1- Etude dilatométrique :

Le phénomène de précipitation dans l'alliage Ag-8% mass. Cu a été suivi par dilatométrie au cours d'un cycle thermique durant lequel l'échantillon subit un chauffage avec une vitesse de 5 °C/min jusqu'à 760 °C où il est maintenu pendant une minute et un refroidissement avec la même vitesse jusqu'à la température ambiante.

a- Cas de l'échantillon trempé

La courbe de dilatation obtenue durant le cycle complet (Fig. 16a) et la dérivée du segment de chauffage (Fig. 16b) d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé et trempé présente une importante anomalie. La courbe dérivée du segment de chauffage indique une importante contraction dans l'intervalle de température [300- 450 °C] avec un minimum situé vers 362 °C (Fig. 16b). Comme il a été déjà montré dans un précédent travail [1], cette anomalie dilatométrique est identique à celle observée lors des transformations allotropiques ; c'est à dire qu'on est presque dans le cas de formation d'une nouvelle structure à partir d'une même phase (exemple du fer ou de l'acier). Au cours du refroidissement, la courbe dérivée montre une dilatation remarquable dans l'intervalle de température [615- 435°C] avec un maximum situé vers 570 °C (Fig. 17 a), un peu différente de celle observée au cours du chauffage.

La contraction observée au cours du chauffage ne peut être due qu'à un début de décomposition de la solution solide sursaturée, c'est-à-dire une précipitation. Par ailleurs, l'expansion observée sur la courbe dérivée au cours du refroidissement est sans aucun doute due aussi à la formation de la phase β riche en cuivre, toujours par un appauvrissement de la solution solide sursaturée.

En conclusion, nous pouvons affirmer, qu'au cours du chauffage, une première décomposition de la solution solide sursaturée doit mener à l'appauvrissement de la solution solide sursaturée en vue d'un retour vers l'état d'équilibre prévu par le diagramme des phases. Si l'on compare les rayons atomiques du cuivre (1,28 Å) et celui de l'argent (1,44 Å), on doit s'attendre à une expansion, ce qui n'est pas le cas. En effet, quand il

rentre en solution solide, le cuivre réduit le paramètre du réseau et quand il en ressort, il l'augmente. Par contre, lors du refroidissement, la formation de la seconde phase donne une expansion. Cela veut tout simplement dire que l'effet de cette décomposition au chauffage et au refroidissement n'est pas le même sur le comportement dilatométrique de l'alliage (Fig. 17b).

Une étude complémentaire par microscopie optique et par diffraction des rayons X présentée un peu plus loin pourra mieux nous éclairer.

b- Cas de l'échantillon vieilli à 400 °C

Après homogénéisation à 760°C et trempe, l'échantillon est maintenu à 400 °C pendant 0,5 h et 20 h, et ensuite passé au dilatomètre (Fig. 18a et b) en appliquant le même cycle que celui de l'état de trempe. Les deux courbes obtenues ont pratiquement la même allure qui diffère beaucoup de celle de l'état de trempe.

Pour la dérivée des segments de chauffage aucune anomalie notable n'a été observée (Figs.19a et 19b), c'est-à-dire aucune transformation ne se produit ; on peut donc penser que sans la sursaturation de la solution solide et la présence des lacunes hors équilibre (piégée au cours de la trempe), la réaction de précipitation discontinue ne peut pas démarrer facilement.

Par contre, on constate toujours la présence d'une expansion montrée par la courbe dérivée au cours du refroidissement, mais cette fois-ci elle est précédée par une contraction :

* Pour l'échantillon vieilli 0,5h à 400 °C (Fig. 20a)

- la contraction est située dans l'intervalle de température [660- 580 °C] avec un minimum de la courbe dérivée vers 617 °C,

- l'expansion est dans l'intervalle de température [580- 433 °C] avec un maximum de la courbe dérivée vers 545 °C .

* Pour l'échantillon vieilli 20 h à 400 °C (Fig. 20b):

- la contraction est dans l'intervalle de température [680 - 590 °C] avec un minimum de la courbe dérivée vers 620 °C.

- l'expansion est dans l'intervalle de température [590- 433 °C] avec un maximum de la courbe dérivée vers 570 °C.

Il est difficile d'expliquer pour l'instant tous ces effets avant de présenter les autres résultats expérimentaux.

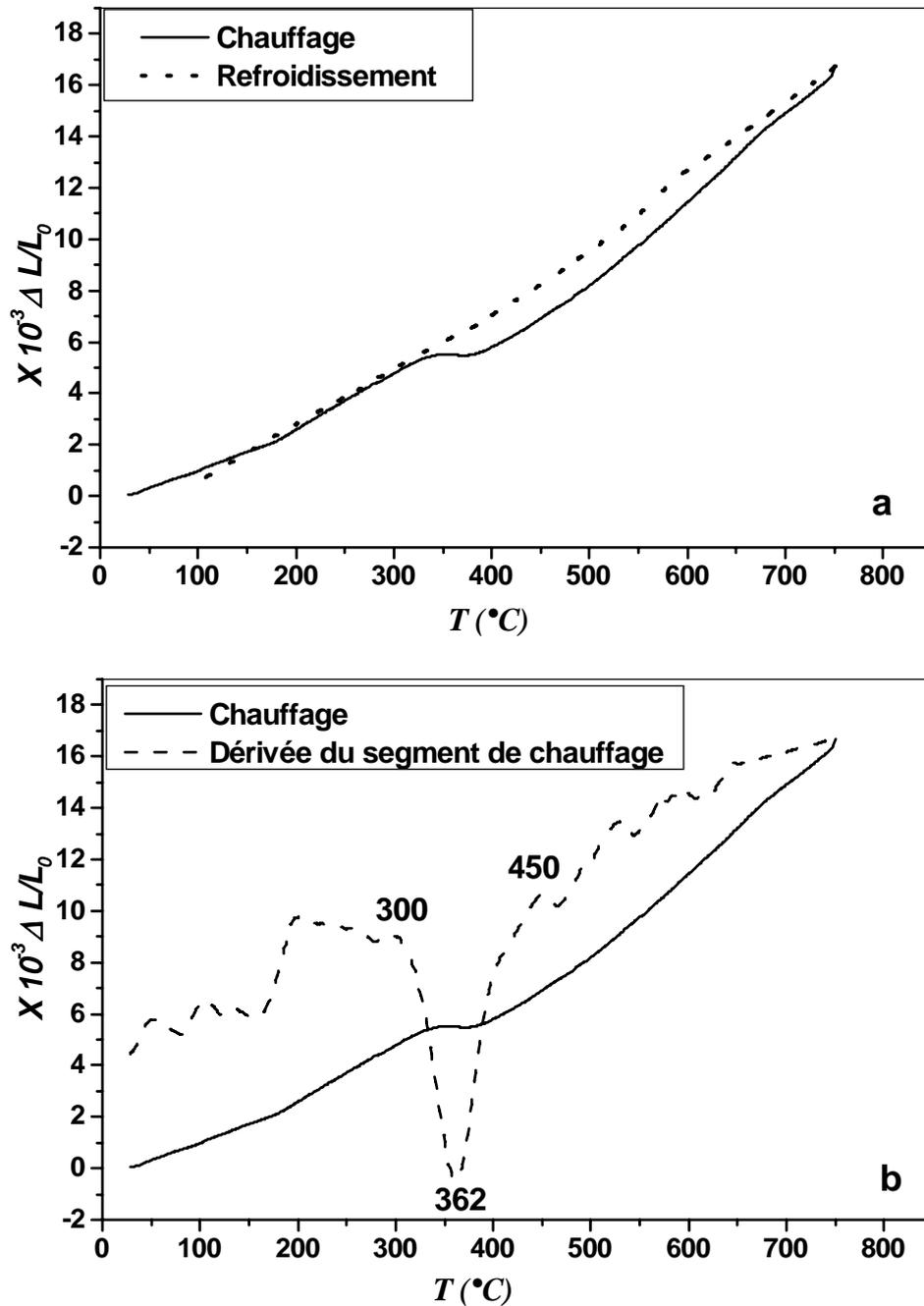


Fig. 16 : Courbes de dilatation du cycle complet (a) et la dérivée du segment de chauffage (b) ($V=5$ °C/min) de l'alliage Ag - 8% mass. Cu homogénéisé 2h à 760 °C et trempé.

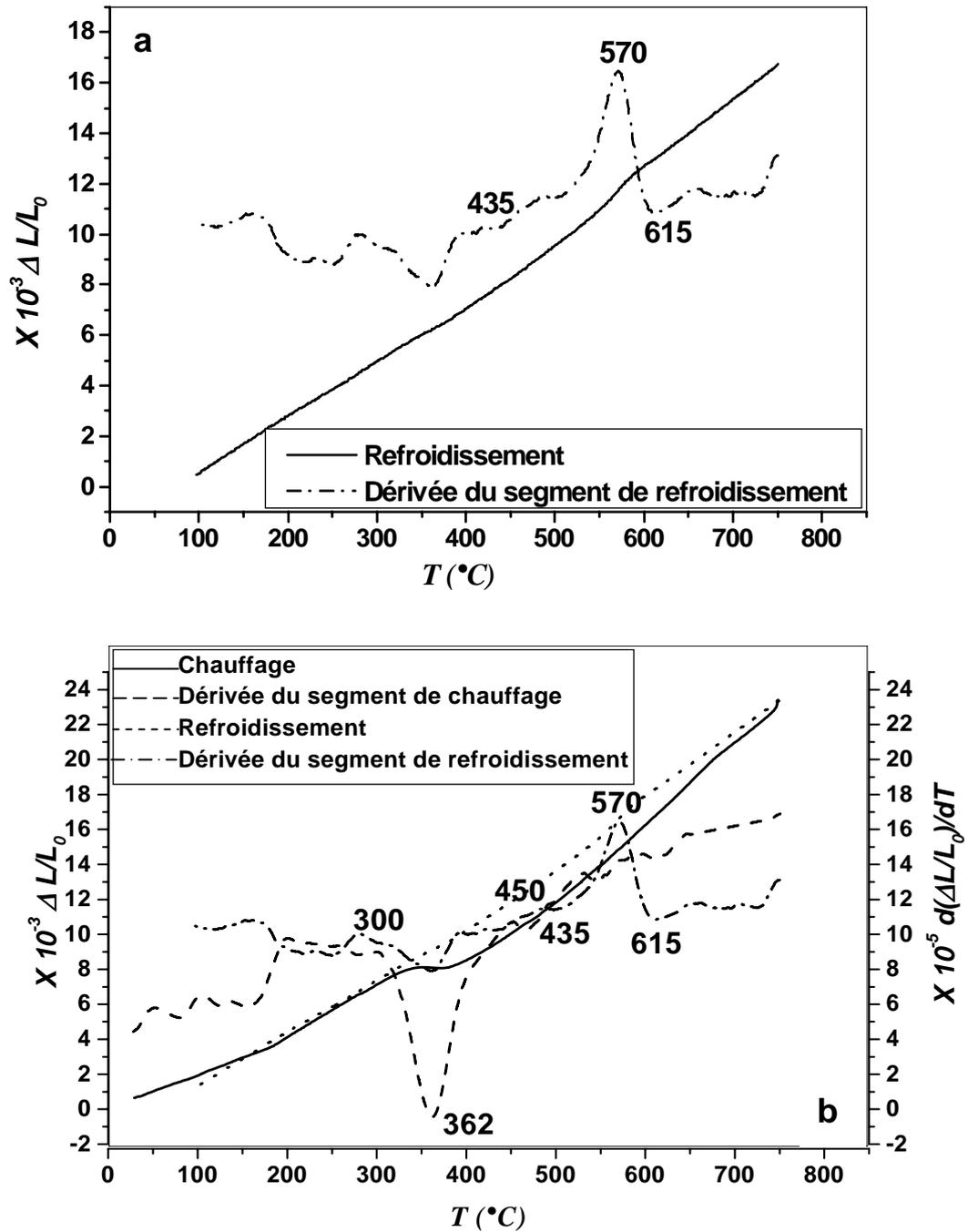


Fig. 17 : Courbes dérivées du segment de refroidissement (a) et cycle complet avec ses dérivées (b) ($V=5 \text{ }^{\circ}C/min$) de l'alliage Ag - 8% mass. Cu homogénéisé 2h à $760 \text{ }^{\circ}C$ et trempé.

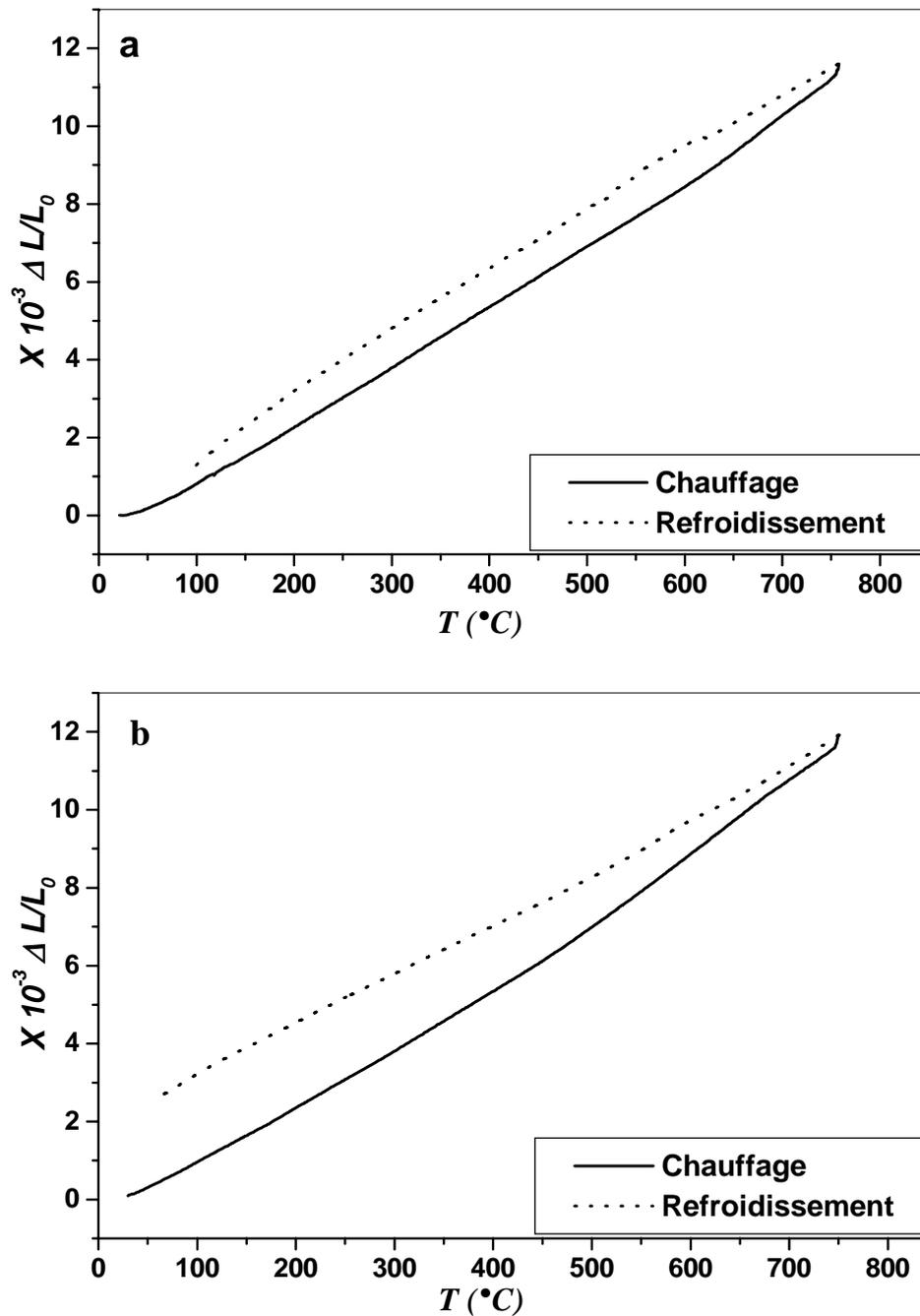


Fig. 18 : Courbes de dilatation du cycle complet ($V=5^{\circ}C/min$) de l'alliage Ag - 8% mass. Cu homogénéisé 2h à $760^{\circ}C$ trempé, ensuite vieilli à $400^{\circ}C$ pendant 0,5 h (a) et 20 h (b).

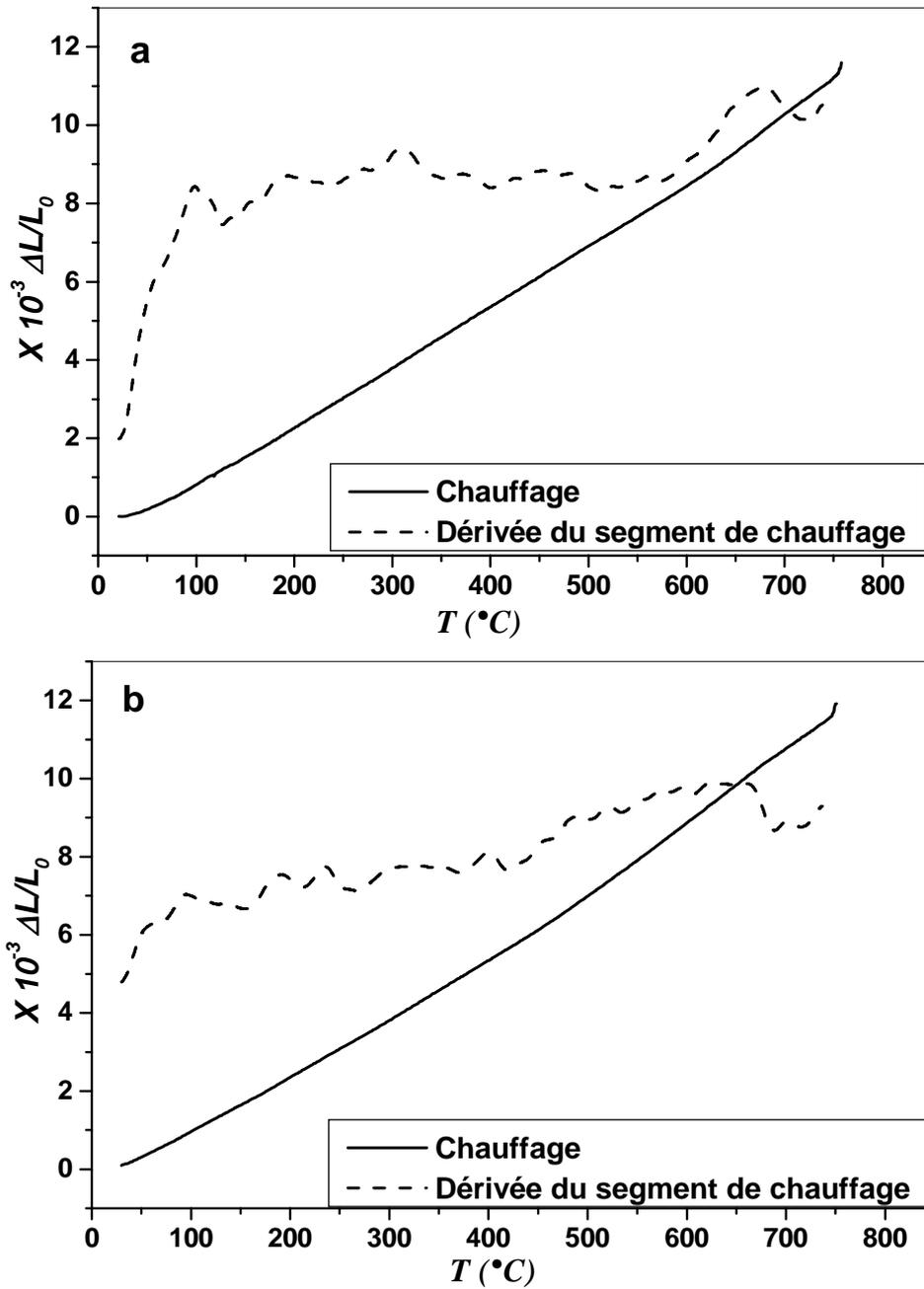


Fig. 19 : Segments de chauffage et leurs dérivées ($V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Ag - 8% mass. Cu homogénéisé 2h à 760°C trempé, ensuite vieilli à 400°C pendant 0,5 h (a) et 20 h (b).

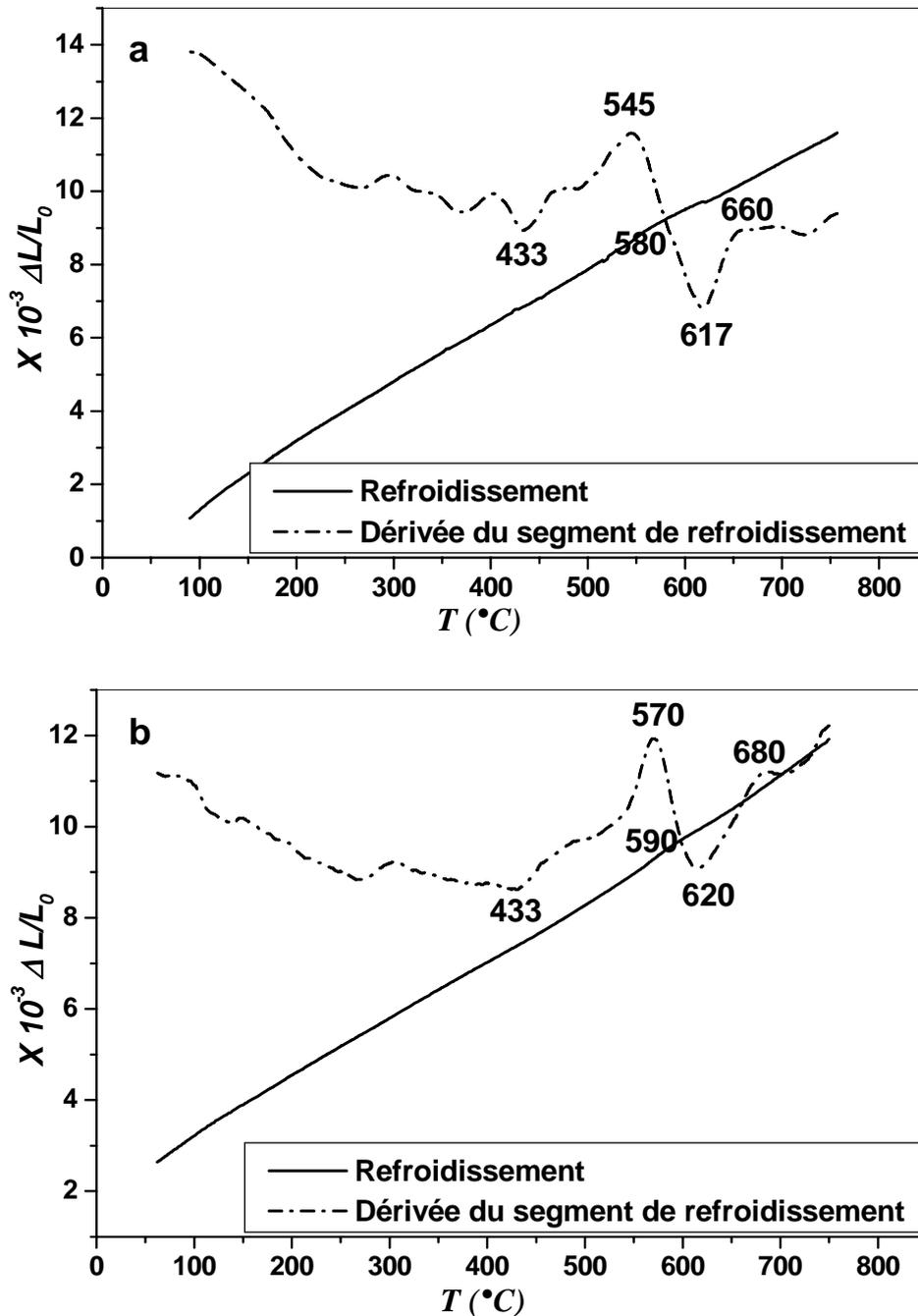


Fig. 20 : Courbes dérivées des segments de refroidissement ($V=5^{\circ}C/min$) de l'alliage Ag - 8% mass. Cu homogénéisé 2h à 760 $^{\circ}C$, trempé, ensuite vieilli à 400 $^{\circ}C$ pendant 0,5 h (a) et 20 h (b).

Pour mieux comparer tous ces résultats, nous avons regroupé l'ensemble des courbes dilatométriques enregistrées dans une même figure 21; on voit bien que l'état de trempe diffère beaucoup des états vieillis. On remarque aussi la disparition de la première anomalie qu'on a comparée à une transformation allotropique.

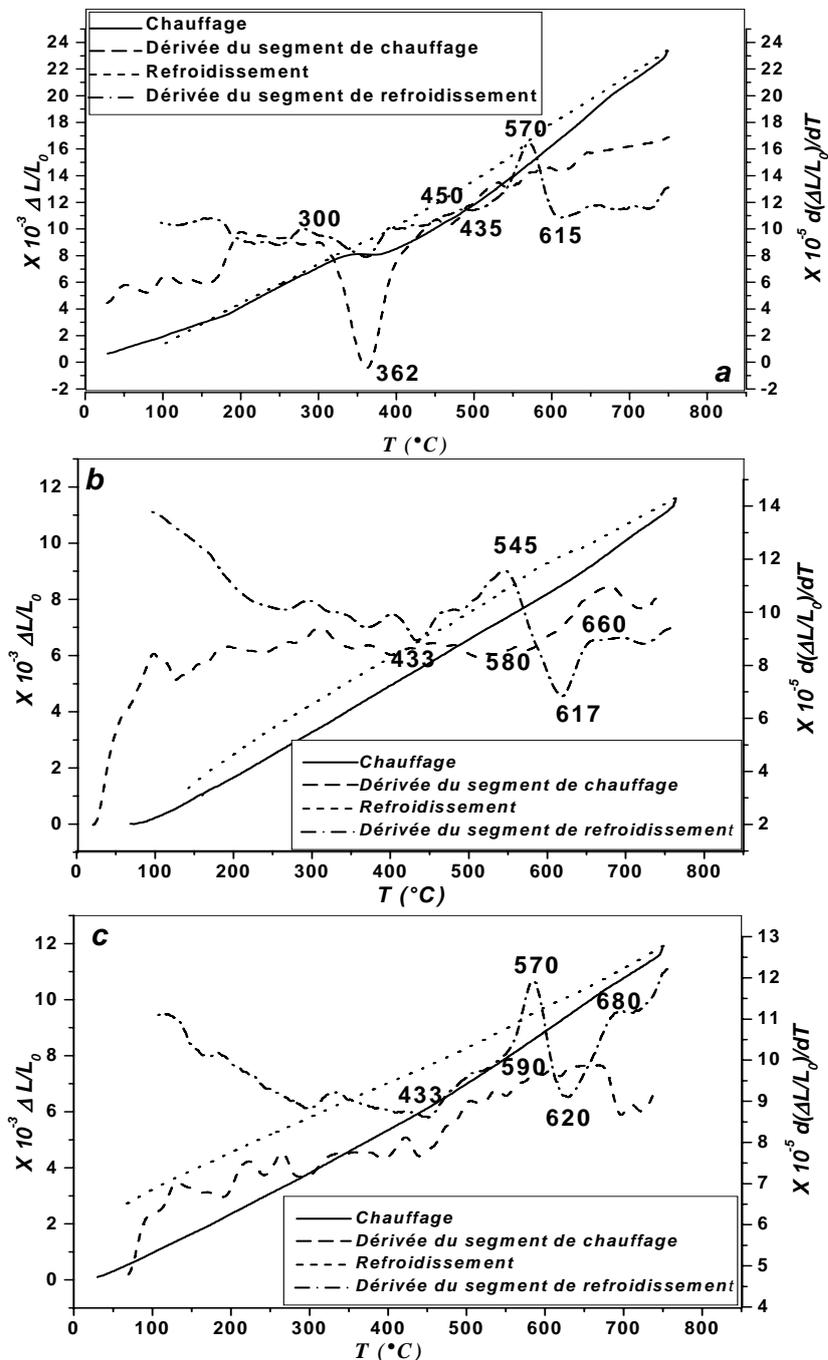


Fig. 21 : Courbes de dilatation du cycle complet et les dérivées des segments de chauffage et de refroidissement ($V=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2h à $760\text{ }^{\circ}\text{C}$, trempé (a) ensuite vieilli à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 0.5 h (b) et 20 h (c).

V-1-2- Etude par analyse calorimétrique différentielle

Les transformations de phases d'un matériau solide, étudié par analyse calorimétrique différentielle, montrent que la réaction de formation ou de dissolution des phases précipitées se manifeste par l'apparition de pics exothermiques et endothermiques respectivement.

Nous allons utiliser cette technique pour confirmer les résultats obtenus et avoir peut être plus d'informations pour mieux les expliquer. Pour cela, on doit conserver les mêmes traitements et les mêmes cycles thermiques, bien qu'on ne puisse pas dépasser 650 °C (température maximale atteinte par la DSC).

a- Cas de l'échantillon trempé

La courbe DSC du cycle complet d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C et trempé est présentée sur la figure 22a.

Au cours du chauffage de 25 °C à 650 °C avec une vitesse de 5 °C/min, la courbe 22b présente une anomalie dans l'intervalle de température [300°C – 420 °C] avec un maximum situé vers 370 °C. Cette anomalie est un effet exothermique qui correspond certainement à la formation de la phase β riche en cuivre.

Au cours du refroidissement avec la même vitesse (5 °C/min) de 650 °C jusqu'à l'ambiante, la courbe 22c présente la même allure que celle de chauffage mais avec un décalage vers les basses températures : un pic exothermique dans l'intervalle [380 °C - 255 °C] avec un maximum situé vers 300 °C, qui ce témoigne de la formation de la phase β .

En conclusion, l'analyse calorimétrique différentielle confirme les résultats obtenus précédemment au cours du chauffage (pratiquement même température des effets observés) ; au cours du refroidissement, la température du phénomène observé est beaucoup plus basse.

b- Cas de l'échantillon vieilli

Un échantillon homogénéisé 2h à 760 °C et trempé est soumis à un traitement thermique isotherme à 400 °C durant 0.5h et 20 h, avant de subir l'essai DSC. La courbe obtenue avec la même vitesse que celle de l'état de trempe (5 °C/min) est illustrée dans les figures 23 et 24 respectivement. Ces dernières ne présentent aucune anomalie, ni au cours de chauffage (Fig. 23b et 24b), ni au cours de refroidissement (Fig. 23c et 24c)

comme dans le cas des essais dilatométriques, c'est-à-dire aucune transformation ne se produit dans l'échantillon. Apparemment les précipités ont été formés durant le maintien seulement.

Les figures (25 et 26) présentent simultanément les courbes DSC obtenues au cours du chauffage et du refroidissement des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 400°C ; on y voit bien que les effets n'apparaissent qu'à l'état de trempe.

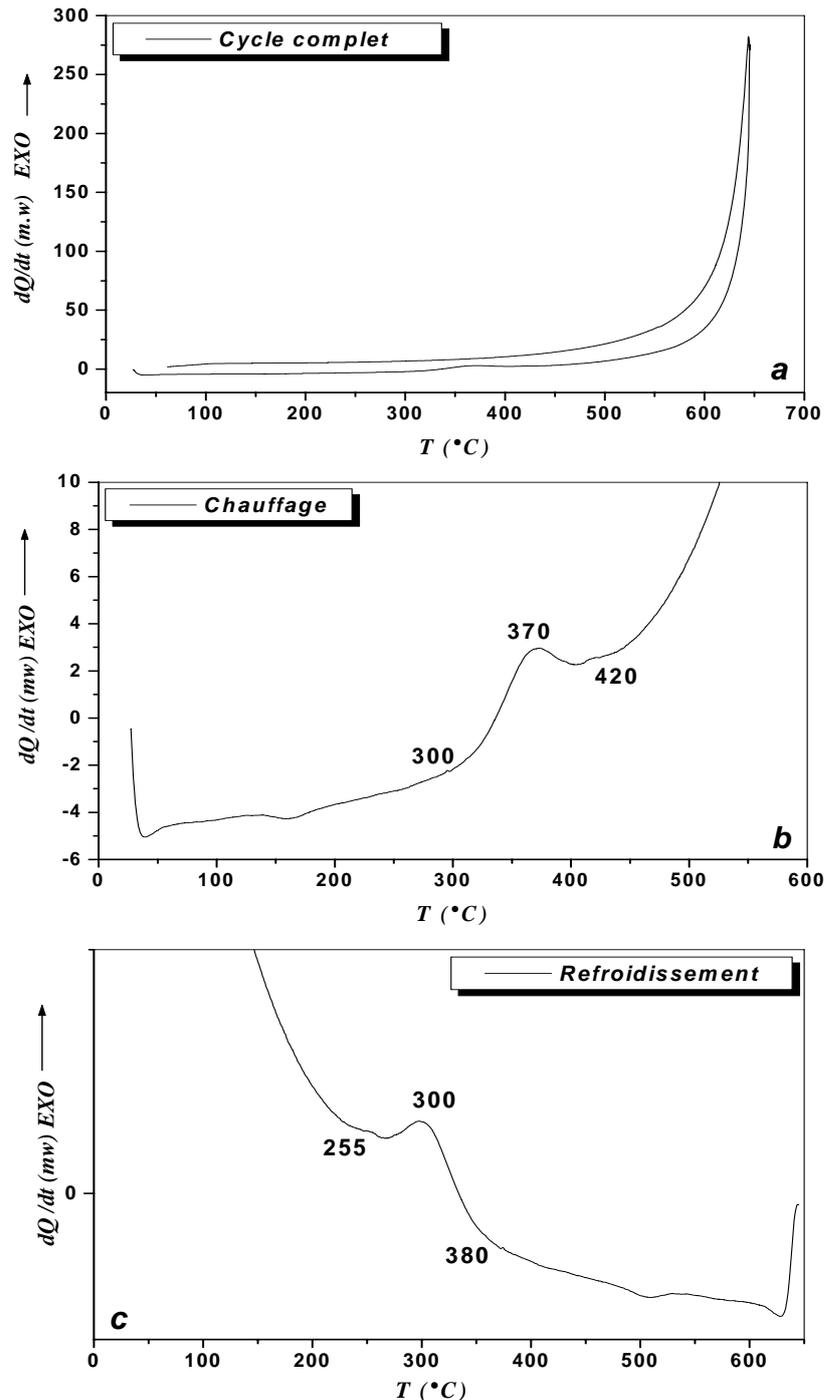


Fig. 22 : Courbes DSC du cycle complet (a), du chauffage (b) et du refroidissement (c) d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C et trempé.

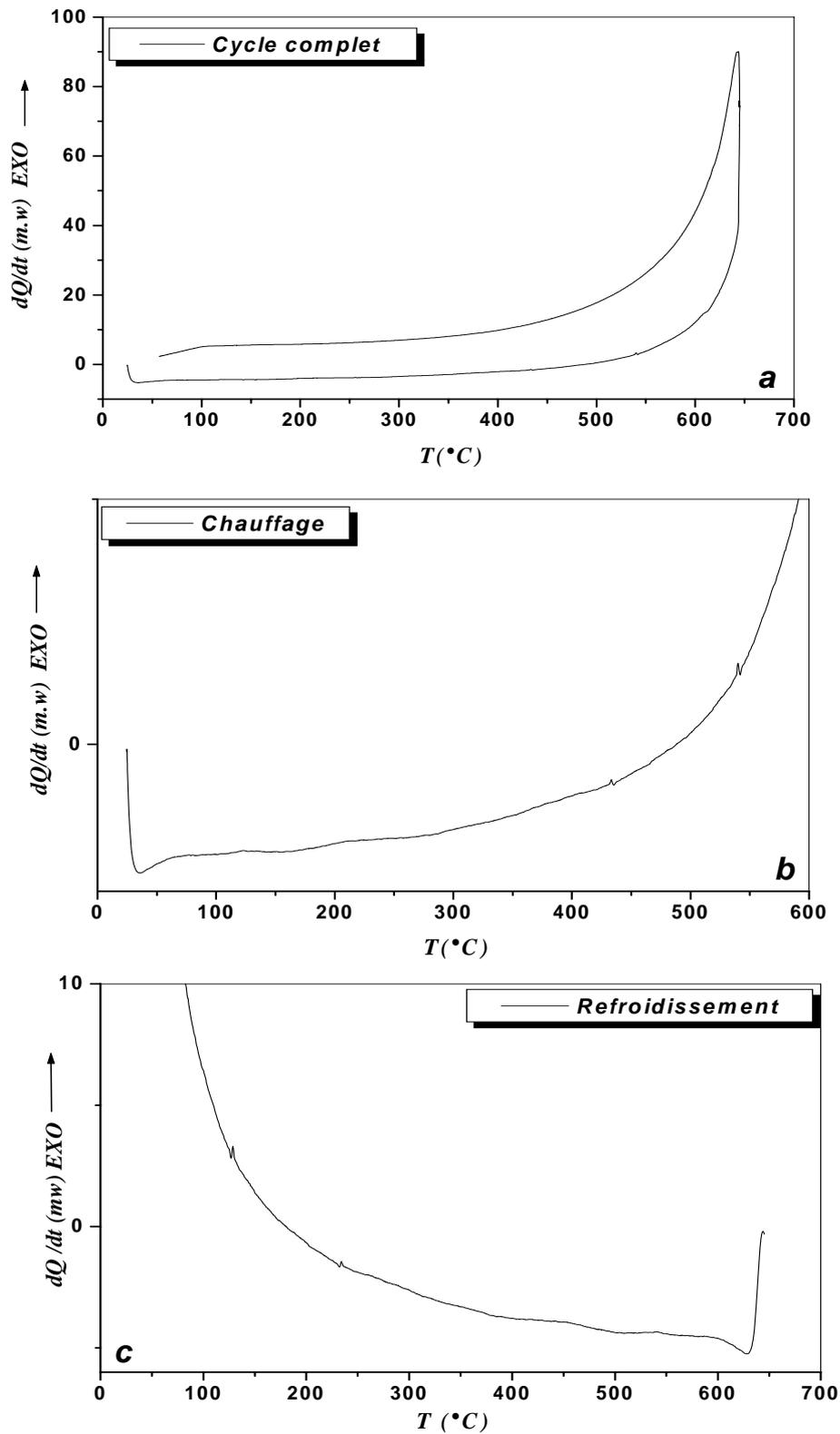


Fig. 23 : Courbes DSC du cycle complet (a), du chauffage (b) et du refroidissement (c) d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 05h à 400 °C.

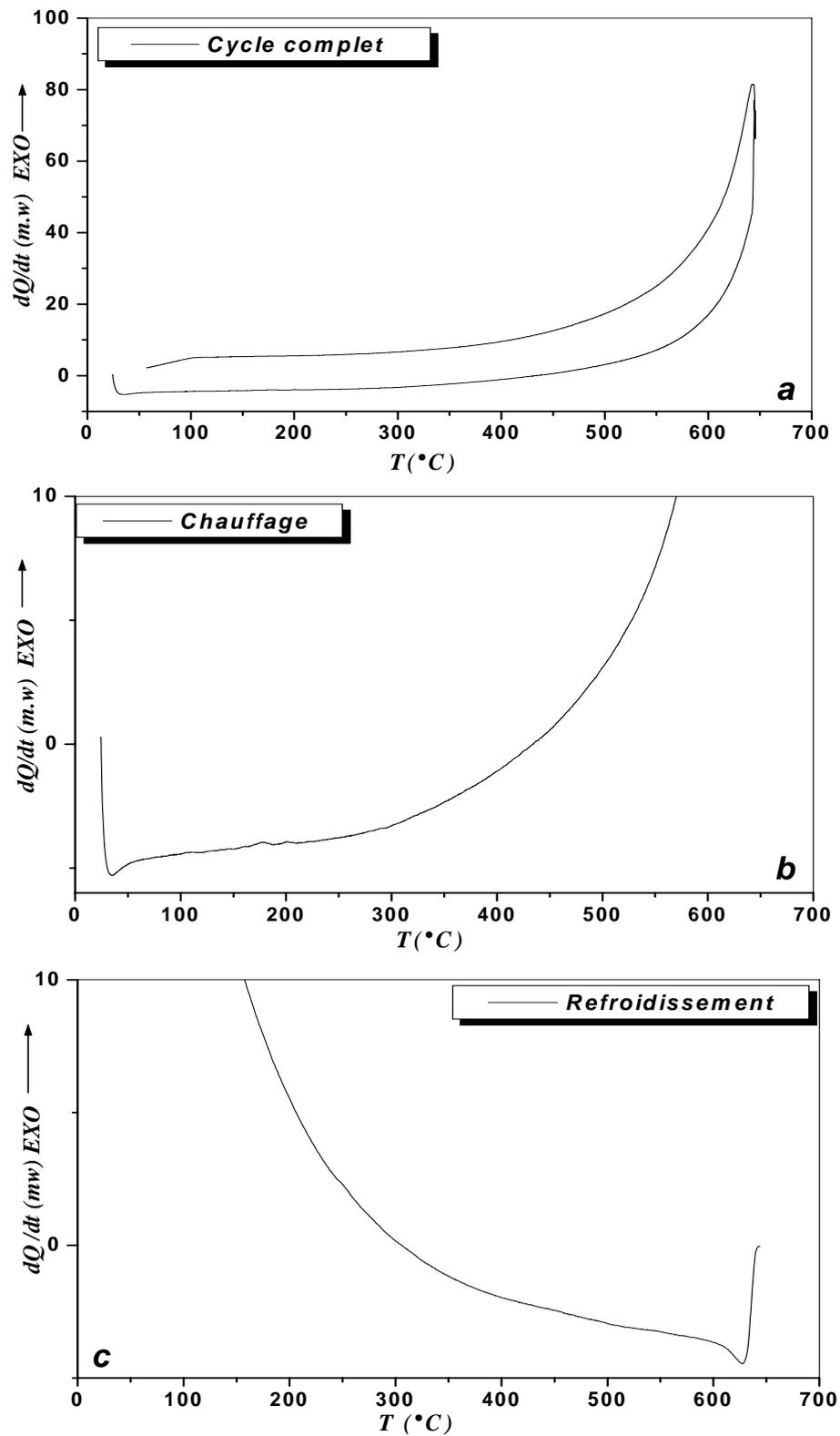


Fig. 24 : Courbes DSC du cycle complet (a), du chauffage (b) et du refroidissement (c) d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 20 h à 400 °C.

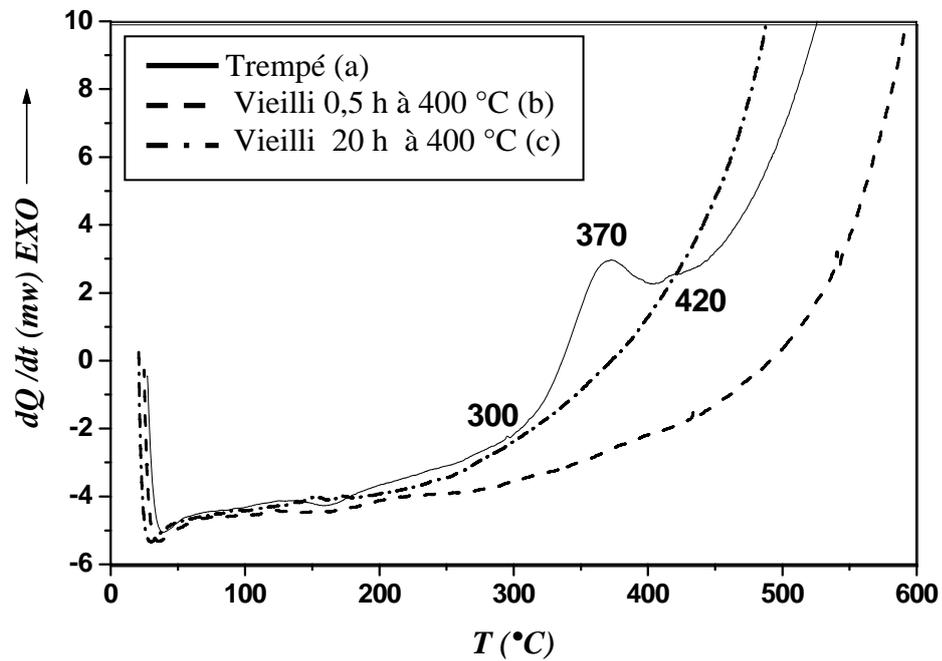


Fig. 25 : Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé (a), vieilli à 400 °C pendant 0.5h (b) et 20 h (c).

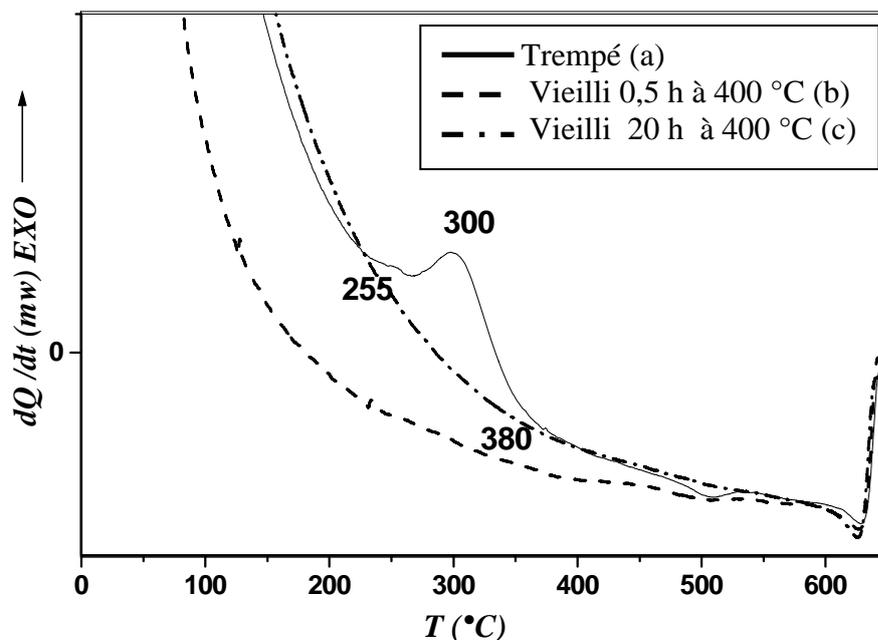


Fig. 26 : Courbes DSC obtenues au cours du refroidissement d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé (a), vieilli à 400 °C pendant 0.5h (b) et 20 h (c).

V-1- 3 - Etude par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est l'une des meilleures méthodes expérimentales qui peut nous renseigner sur le type de précipitation (continue ou discontinue) des solutions solides sursaturées, ainsi que sur les phases et les paramètres cristallins des matrices au cours du vieillissement.

Pour bien mettre en évidence la précipitation discontinue par diffraction des rayons X, on a enregistré les spectres de diffraction de l'état initial (trempe), un état intermédiaire (environ 50% de précipitation) et l'état final (d'équilibre).

a- Cas de l'échantillon trempé

Le spectre de diffraction des rayons X de l'argent pur (Fig. 27a) permet de confirmer la précision des mesures par la disposition angulaire exacte des pics de diffraction. La valeur expérimentale du paramètre cristallin ($a = 4.084 \text{ \AA}$) est très proche de la valeur théorique ($a = 4,085 \text{ \AA}$) [87].

Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé et trempé est présenté sur la figure 27b. Le spectre est pratiquement identique à celui de l'argent pur du point de vue nombre et position des pics de diffraction; mais on constate que les pics de la solution solide sursaturée $\alpha_0(\text{Ag})$ sont en décalage vers les grands angles par rapport à celui de l'argent pur (Fig. 27a). Ces pics nous ont permis de calculer le paramètre du réseau en utilisant la relation de Bragg qui donne :

$$a = 4,061 \text{ \AA}.$$

Le paramètre du réseau cristallin à l'état de trempe est donc inférieur à celui de l'argent pur ($a = 4,084 \text{ \AA}$); à l'état de trempe, l'échantillon est en état de contraction, à cause de la mise en solution des 8% mass. Cu dans la solution solide $\alpha(\text{Ag})$ à la température d'homogénéisation; l'entrée de tous les atomes du cuivre dans les réseaux cristallins de l'argent mène à cette contraction (le rayon atomique du cuivre ($1,28 \text{ \AA}$) étant inférieur à celui de l'argent ($1,44 \text{ \AA}$)).

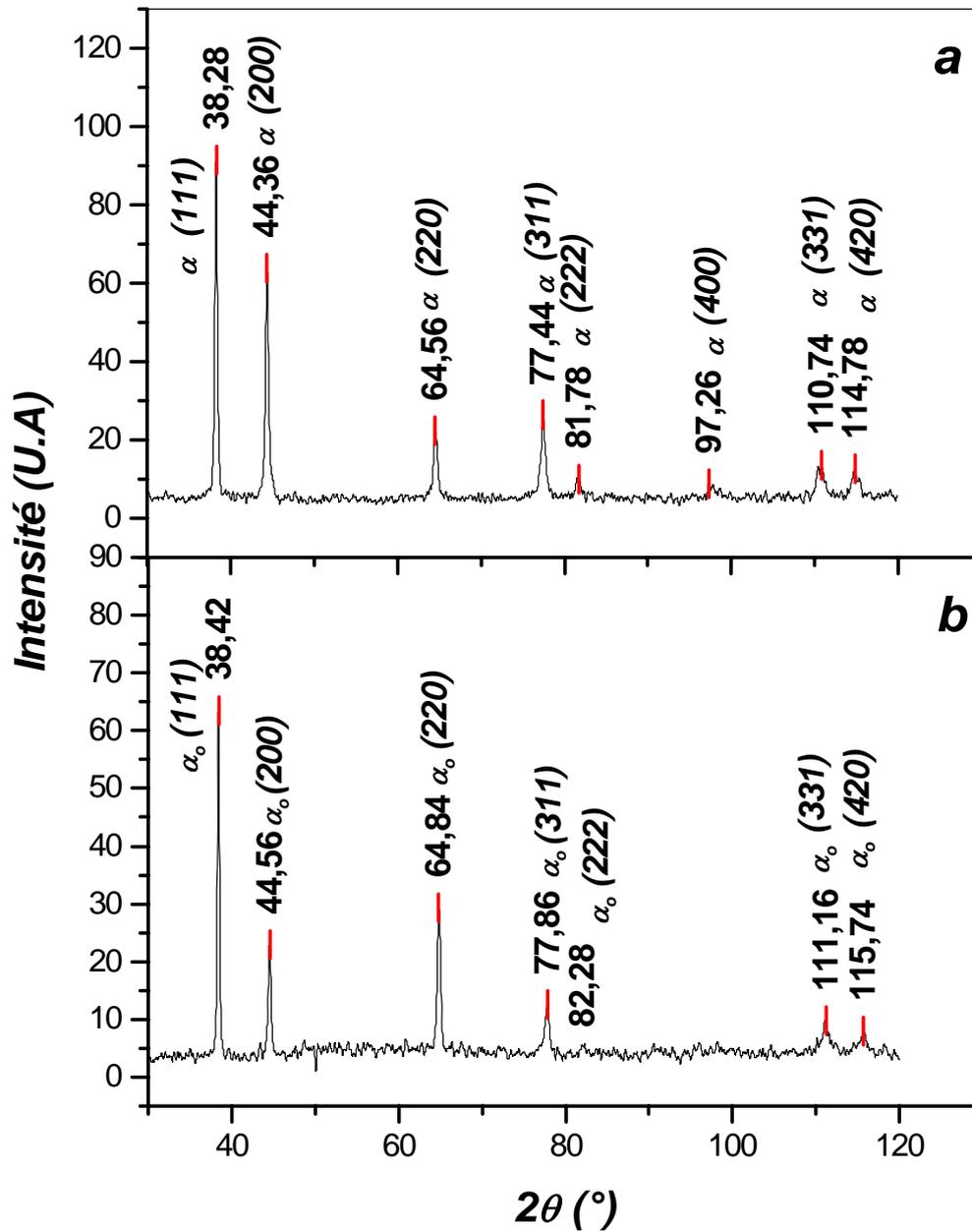


Fig. 27 : Spectre de diffraction des rayons X de l'argent pur (a), et d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2h à 760 $^{\circ}$ C et trempé (b).

b- Cas de l'échantillon vieilli à 400 °C

Les spectres de diffraction des échantillons Ag-8% mass. Cu homogénéisés, trempés et vieillis à 400 °C pendant 5 et 124 heures ne présentent que les pics de la solution solide α (Ag) avec un décalage vers les petits angles par rapport à l'état de trempe (Fig. 28). On remarque une augmentation dans le paramètre cristallin pour les états vieillis (4,089 Å et 4,082 Å) respectivement. Cette augmentation est certainement due à l'appauvrissement de la solution solide sursaturée (retour vers l'état d'équilibre par précipitation de la nouvelle phase).

On note l'absence des pics de diffraction correspondant à la phase précipitée β (riche en Cu), à cause de leur faible concentration à l'équilibre. Par contre, l'absence de dédoublement des raies peut être due à la température de vieillissement élevée (400 °C) où la réaction de précipitation est très rapide, ce qui mène directement à l'équilibre sans passer par les états intermédiaires. Hamana [39] a confirmé la présence simultanée des deux solutions solides pendant le vieillissement à 250°C d'un alliage Ag-8% mass. Cu.

c- Vérification des anomalies dilatométriques par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons homogénéisés, trempés et chauffés jusqu'aux températures correspondant aux anomalies dilatométriques à 362°C (pic de contraction observé au chauffage) et à 570 °C (pic de dilatation observé après chauffage jusqu'à 760 °C avec maintien d'une heure et refroidissement jusqu'à cette température) (Fig. 29a et b) avant d'être trempés, ne présentent pas de changements notables puisque peu de précipités ont été formés, et la concentration de phase β est inférieure à la limite discernable par diffraction des rayons X.

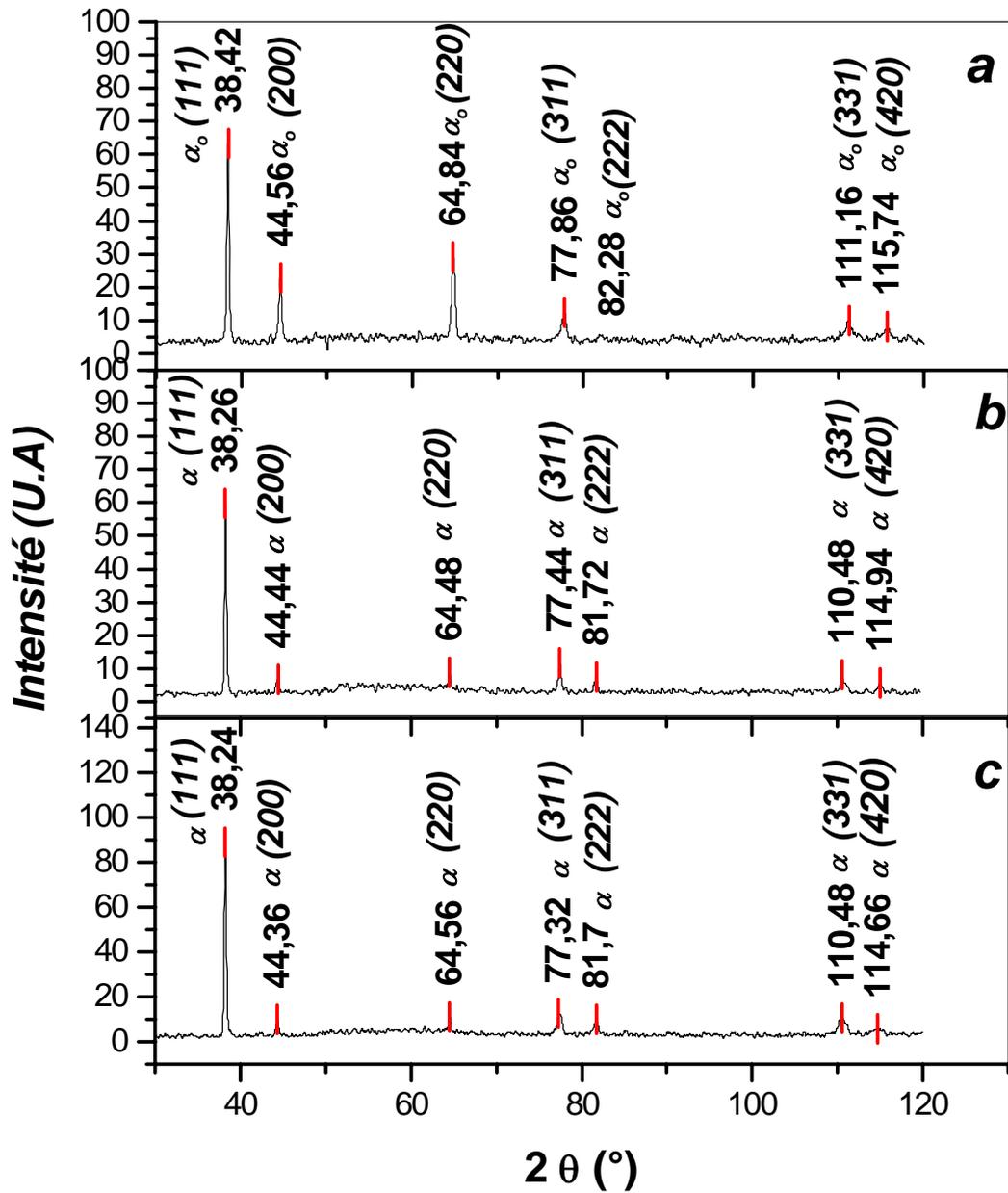


Fig.28 : Spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé trempé (a), vieilli à 400 °C pendant 5 h (b) et 124 h (c).

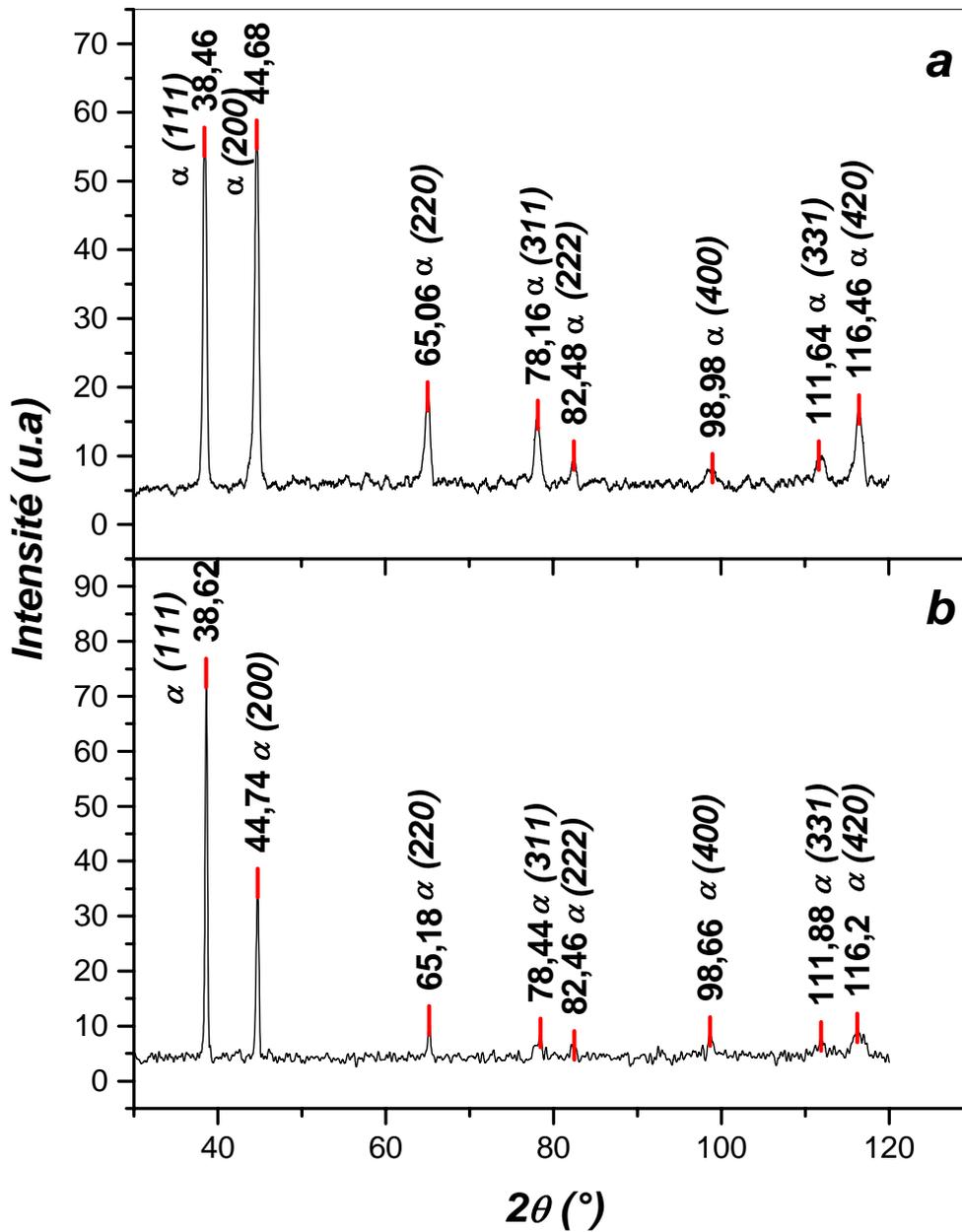


Fig. 29 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé trempé, chauffé jusqu'à 362 °C et trempé (a) et refroidi jusqu'à 570 °C et trempé (b).

V-1- 4- Etude métallographique

Cette partie du travail consiste à suivre l'évolution microstructurale et la décomposition de la solution solide sursaturé α_0 de l'alliage Ag-8%mass. Cu homogénéisé et trempé lors du vieillissement à 400 °C.

Après homogénéisation à 760 °C pendant 2 h et trempe à l'eau, l'échantillon a subi des traitements thermiques isothermes pour différents temps de maintien à 400 °C, température à laquelle seule la précipitation discontinue se produit, afin de déterminer l'évolution de son état structural.

a - Cas de l'échantillon trempé

L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique de l'alliage Ag-8%mass. Cu homogénéisé à 760 °C et trempé à l'eau, montre une microstructure homogène caractéristique d'un système monophasé, formée de grains de tailles différentes ainsi que de macles ; son état de sursaturation est confirmé par diffraction X (Fig. 28a) et son homogénéité par microscopie optique (Fig. 30).

b - Cas de l'échantillon vieilli

La réaction de la précipitation discontinue est bien présente dans ce type d'alliage. Aux premiers temps de vieillissement suivant la trempe (15 min à 400 °C), plusieurs cellules sont déjà formées et développées sur l'ensemble des joints de grains de la matrice α_0 (Fig.31). On constate aussi que les joints de forte désorientation sont les lieux préférés de germination et de croissance des cellules (flèche 1). Ces cellules contiennent apparemment des lamelles très fines de la phase précipitée β noyée dans la matrice d'équilibre α , avec une distance interlamellaire très faible: c'est la première réaction discontinue (P.R.D). L'inégalité remarquée dans la répartition de la précipitation cellulaire pourrait être attribuée à la différence dans la mobilité des joints de grains.

Nous pouvons conclure que la précipitation dans cet alliage est très rapide, car après seulement 30 min de vieillissement (Fig. 32), on observe une croissance importante des cellules. La figure 32 indique le développement des cellules dans une seule direction à partir d'un seul joint de grains (flèche 1), et dans les deux directions à partir du même joint de grains (flèche 2). Les figures 33a et 33b, qui présentent la même plage que celle de la figure 32, montrent l'apparition des deux types de précipités inter et intra granulaire :

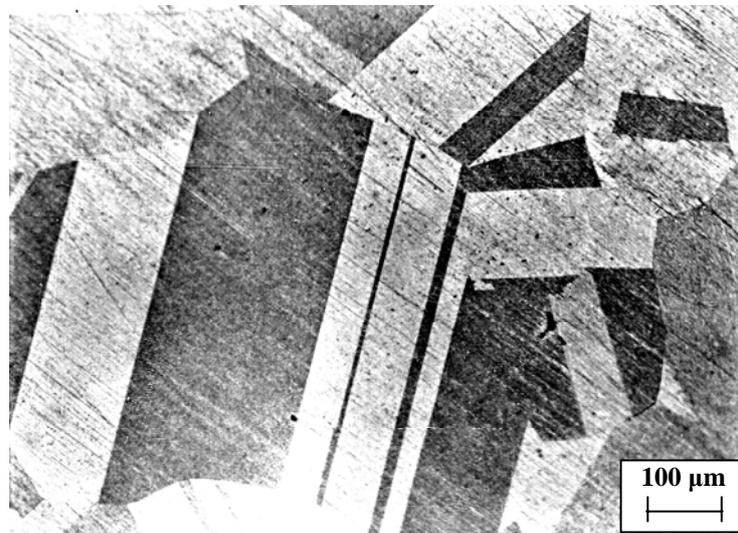


Fig. 30 : Microstructure d'un échantillon de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé pendant 2 h à 760 °C, ensuite trempé à l'eau.



Fig. 31 : Microstructure de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 15 min à 400 °C.

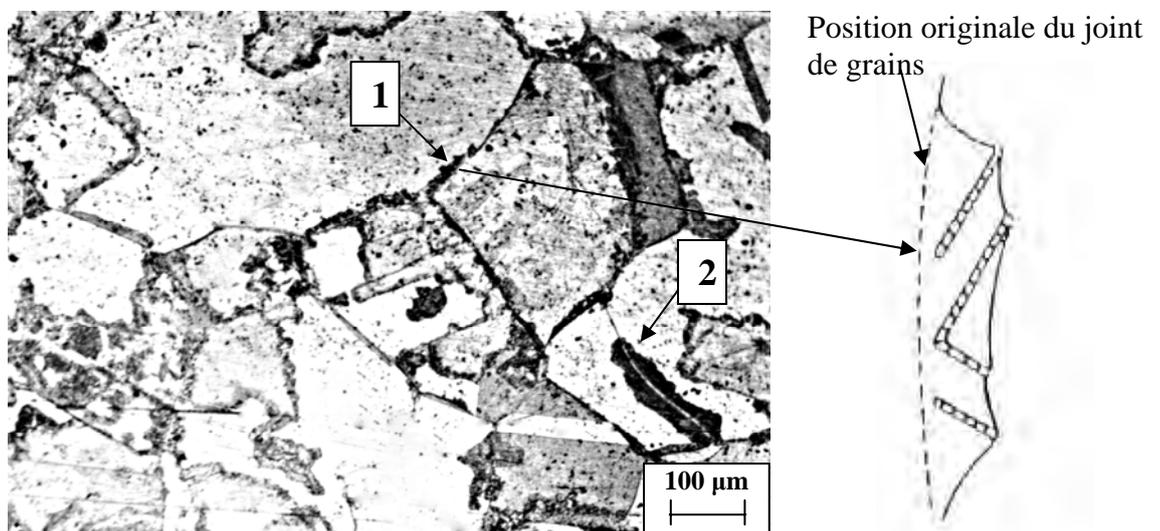


Fig. 32 : Mouvement du joint de grains lors de la précipitation discontinue d'après le modèle de Tu et Turnbull, dans l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 30 min à 400 °C.

- La figure 33a présente des précipités intergranulaires (précipitation au joint de grains) avec développement des cellules dans les deux directions. Comme la plupart des études sur la croissance des cellules lamellaires trouvent que le mécanisme de croissance individuelle des cellules est directement lié au mécanisme de germination des précipités, la présence de ce mode de croissance peut être l'extension du mécanisme de germination dit « Pucker Mechanism » proposé par Tu et Turnbull [69].

- La figure 33b montre la présence d'un précipité cellulaire à l'intérieur du grain caractéristique d'une précipitation intragranulaire, rarement observable et qui ne peut se produire que sur les dislocations.

Le prolongement du temps de vieillissement à 3h et 5h (Fig. 34) mène à un développement considérable des cellules composées des deux phases d'équilibre α et β , sous forme d'agrégats à structure lamellaire alternée, disposées irrégulièrement avec une distance interlamellaire plus remarquable que celle observée précédemment.

Après un très long temps de vieillissement (124 h) à 400 °C, la figure 35a nous montre des cellules lamellaires plus développées avec une distance interlamellaire variable : dans la zone A, on a une petite distance interlamellaire, c'est la première réaction discontinue (PRD); dans la zone B, ayant grande distance interlamellaire, c'est la seconde réaction discontinue (SRD) (coalescence des lamelles). Ce résultat a été déjà mentionné dans la littérature: Gust et al. [21] ont montré que dans certaines zones, la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution gaussienne. La formation des lamelles coalescées s'effectue principalement entre deux lamelles fines très proches, et commence vraisemblablement lorsque la totalité ou au moins la grande partie de la structure est précipitée. La figure 35b montre toujours les deux réactions discontinues (PRD et SRD) contrôlées par la diffusion des atomes de soluté le long du front de réaction (FR) qui était initialement un joint de grains (JG), car plusieurs études [88, 89] ont montré que les réactions de précipitation primaire et secondaire sont contrôlées par ce mécanisme à travers le joint (front de réaction).

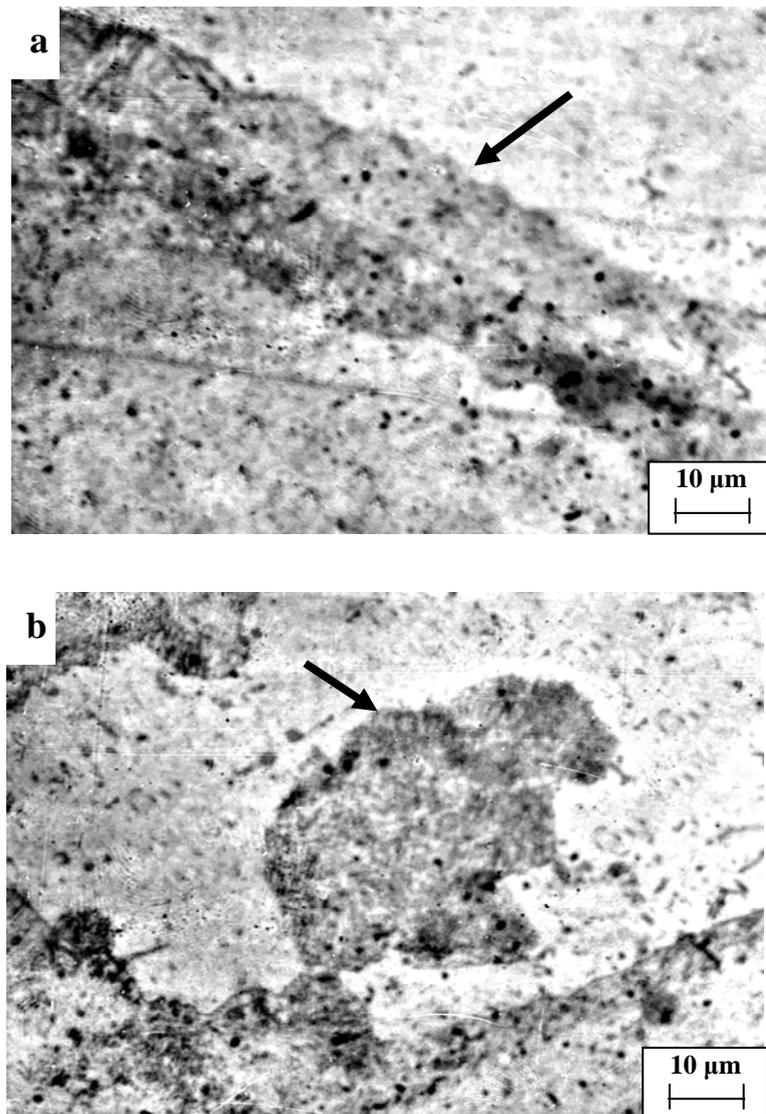


Fig. 33 : Différents types de précipitation discontinue dans l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 30 min à 400 °C, indiqués par des flèches : inter granulaire (a) et intra granulaire (b).

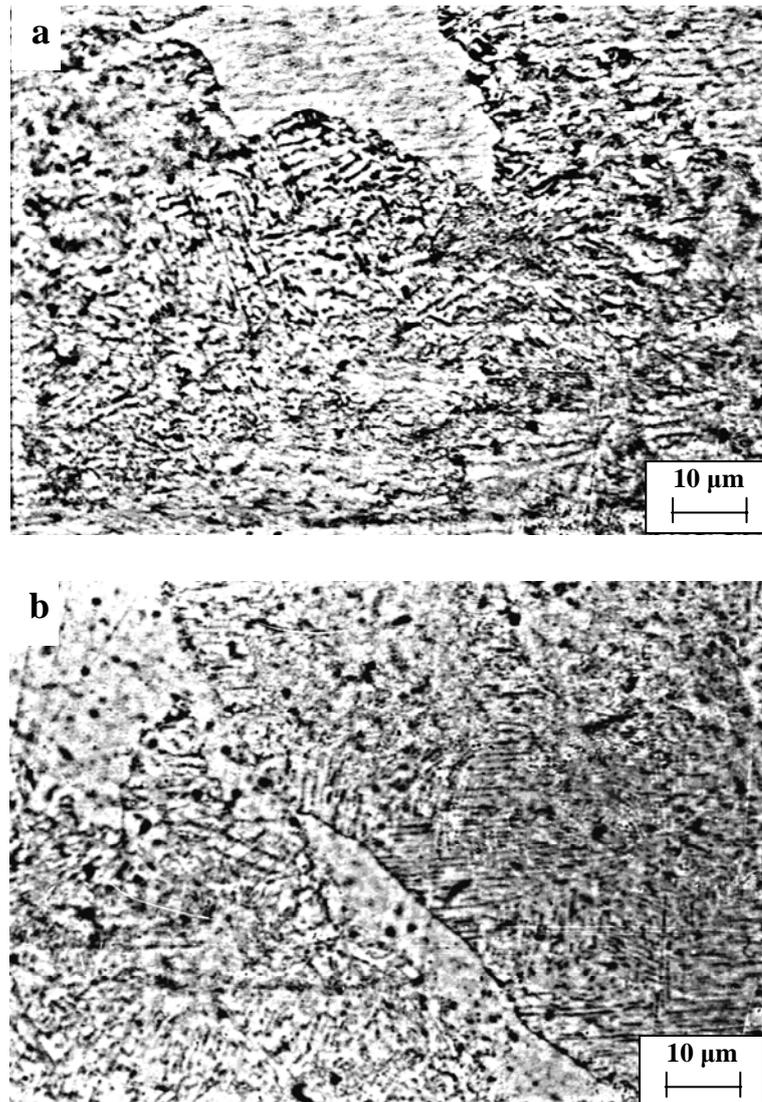


Fig.34 : Microstructure de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 3 h (a) et 5 h (b) à 400 °C.

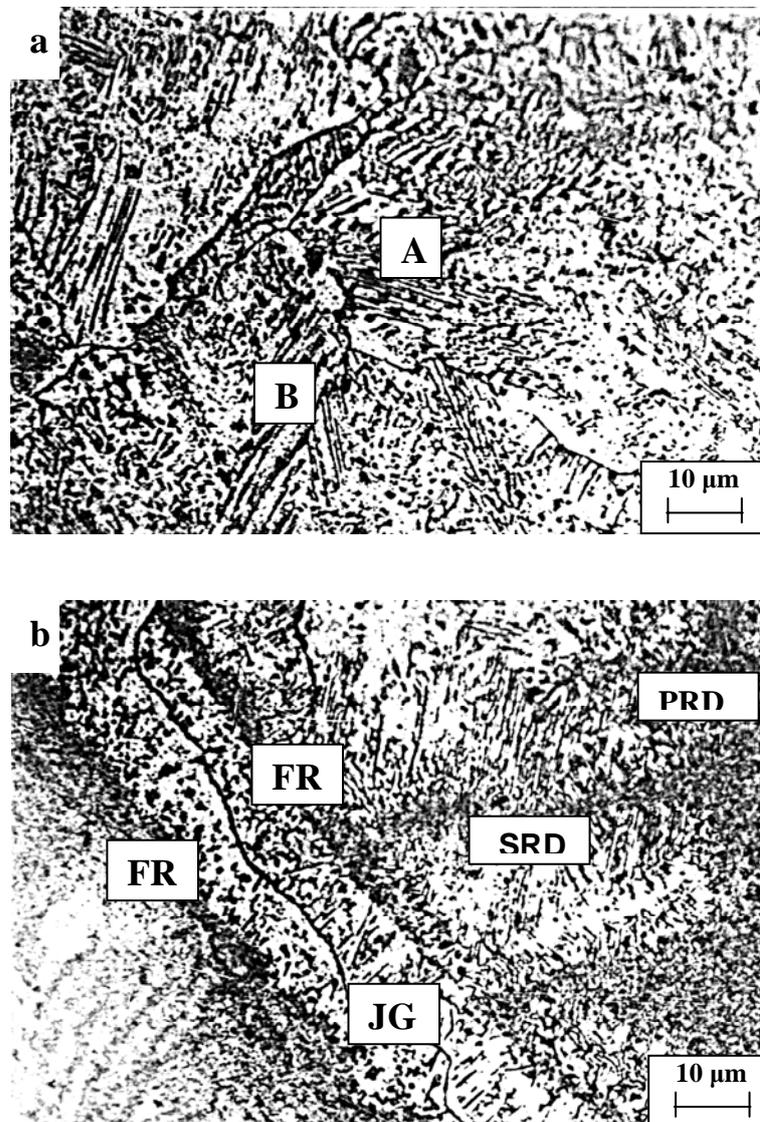


Fig.35 : Microstructure de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 124 h (a, b) à 400 °C.

D'autre part la coalescence des lamelles se déclenche juste au niveau du joint de grains et aussi aux points d'intersection des fronts de réaction d'un échantillon vieilli 152 h à 400 °C (Fig. 36a).

Le prolongement du temps de vieillissement à 170 h confirme le développement de la deuxième réaction discontinue qui occupe de plus en plus la matrice sursaturée (Fig. 36b). Nous avons observé que certaines cellules cessent de croître et leurs lamelles subissent progressivement une fragmentation (indiquée par le chiffre (1)) dans la figure 36b.

D'autre part, certaines cellules sont dans un stade très avancé : les précipités sous forme de bâtonnet prennent une forme sphérique (indiquée par le chiffre (2) dans un vieillissement de 268 h (figure 37).

Pour une meilleure observation qu'en microscopie optique, nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage pour voir de près le phénomène de sphéroïdisation qui est bien clair pour un vieillissement de 272 h à 400 °C (Fig. 38).

On peut donc dire que l'ancienne structure lamellaire n'était pas stable énergétiquement, c'est pourquoi elle se transforme en une autre structure sphérique, plus stable, en réduisant son énergie de surface.

Gust et Fournelle [90] trouvent que la sphéroïdisation n'est qu'une réaction de coalescence continue.

c - Microstructure correspondant aux anomalies dilatométriques

Afin d'essayer de comprendre l'origine et la nature des anomalies observées sur les courbes dilatométriques lors du chauffage continu, un échantillon a été homogénéisé 2h à 760 °C, trempé et a ensuite subi le même traitement thermique que ceux des essais dilatométriques, soit un chauffage jusqu'à $T=362$ °C (avec $v = 5$ °C/min) suivi d'une nouvelle trempe (Fig. 39a), et un chauffage jusqu'à $T= 760$ °C, un maintien d'une heure suivi d'un refroidissement avec la même vitesse jusqu'à $T=570$ °C et d'une trempe (Fig. 39b). Les microstructures obtenues montrent une précipitation cellulaire aux joints de grains, plus développée à 570 °C qu'à 362 °C et l'apparition de cellule apparemment vide, c'est-à-dire sans la présence de précipités, indiquées par la lettre A sur cette dernière figure.

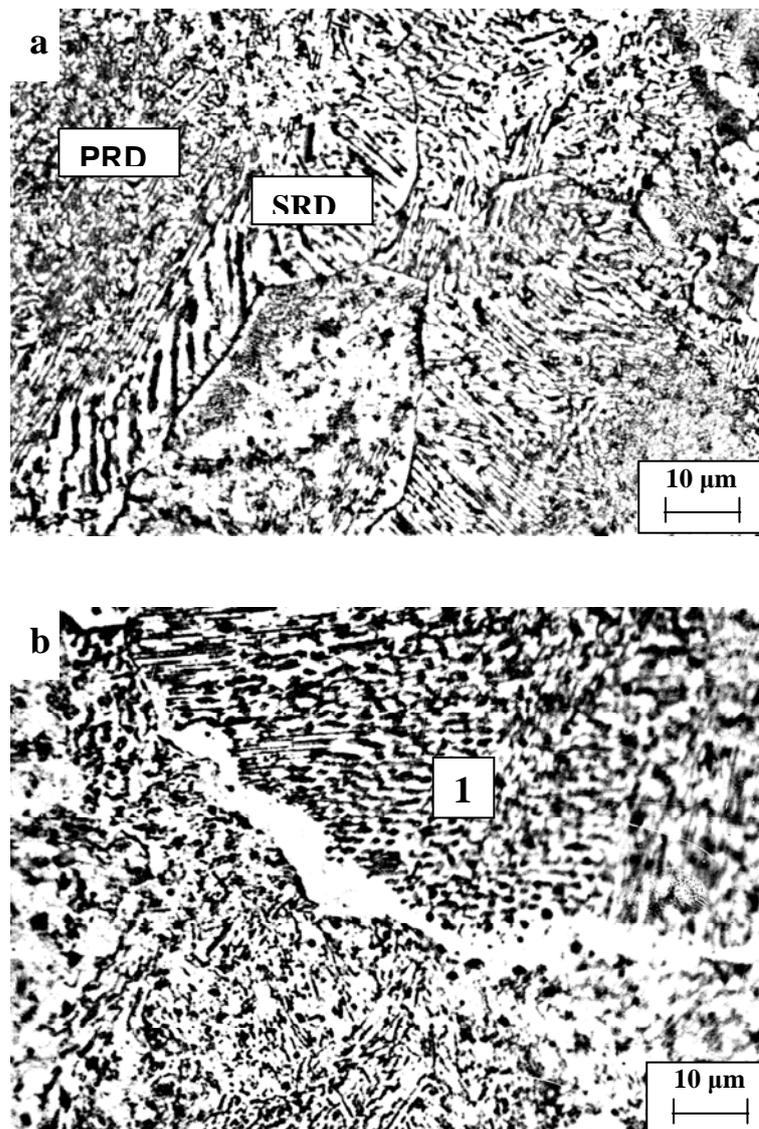


Fig. 36 : Microstructure de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 152 h (a) et 170 h (b) à 400 °C.

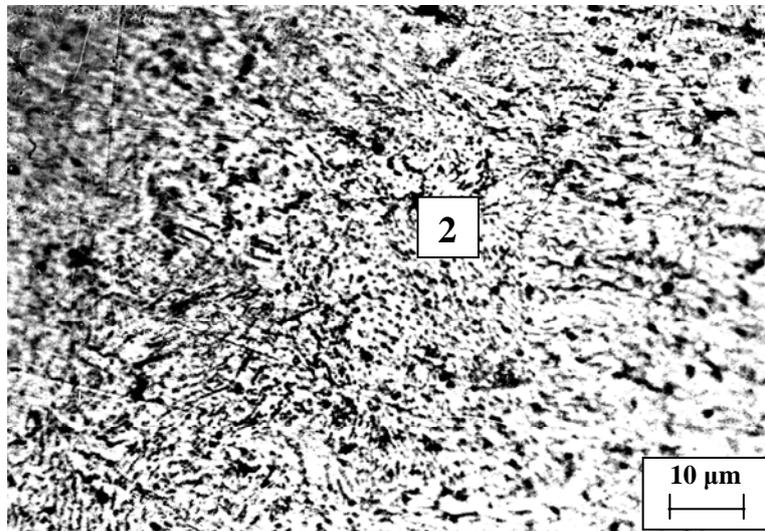


Fig. 37 : Microstructure de l'alliage Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C trempé et vieilli 268 h à 400 °C.

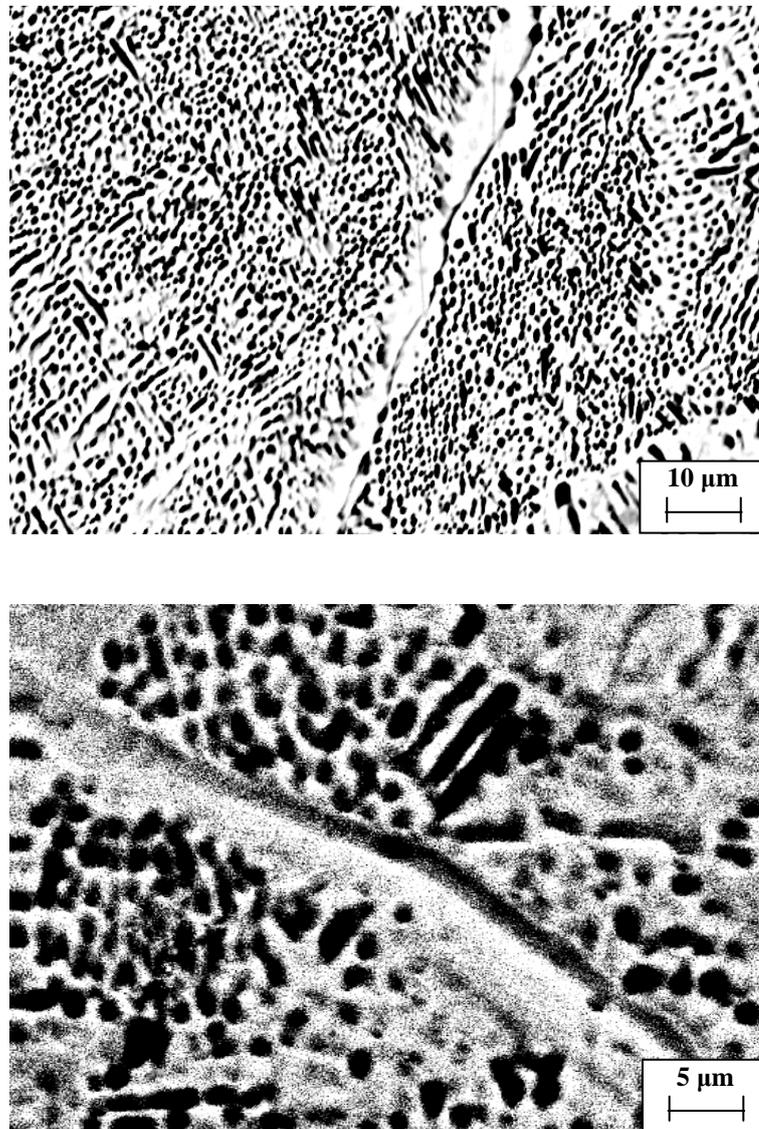


Fig. 38 : Microstructure au MEB d'un échantillon Ag-8% mass. Cu homogénéisé 2 h à 760 °C, trempé et vieilli 272 h à 400 °C.

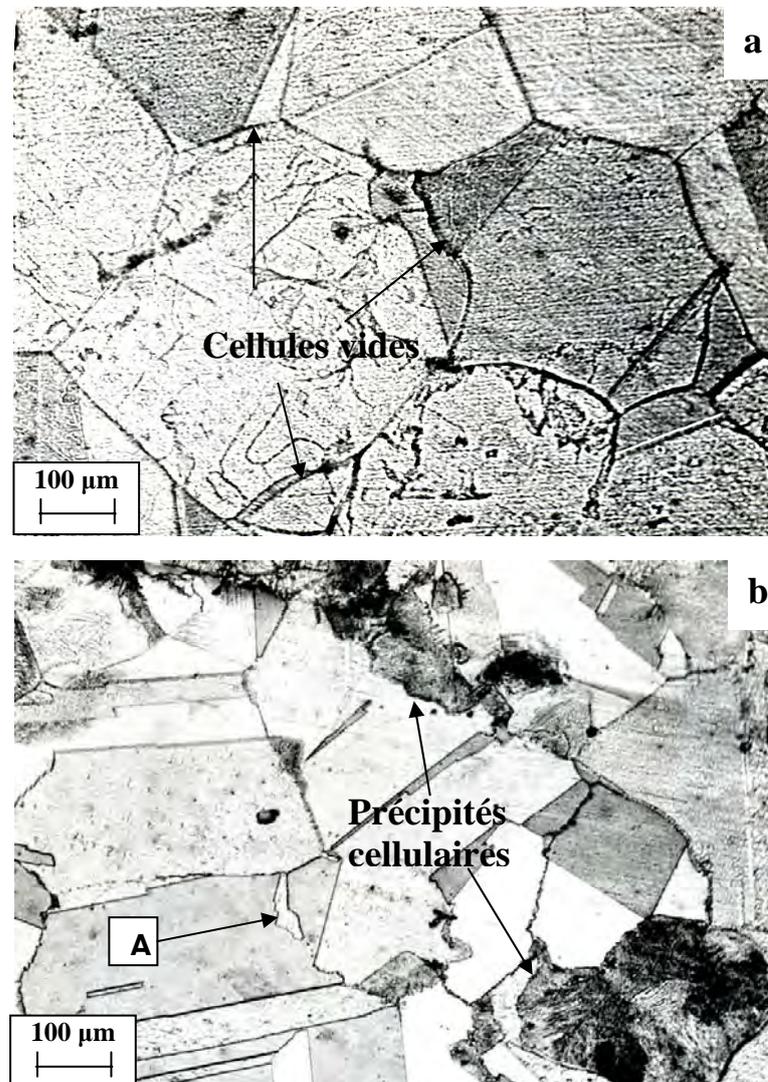


Fig. 39 : Microstructure de l'alliage Ag-8 % mass. Cu homogénéisée 2 h à 760 °C, trempé, ensuite chauffé jusqu'à $T=362$ °C avec $V=5$ °C/min et trempé (a), chauffé jusqu'à $T=760$ °C, maintenu 1 h et refroidi avec la même vitesse ($V=5$ °C/min) jusqu'à $T=570$ °C et trempé (b).

V-1-5- Mesure de la microdureté

Les valeurs de la microdureté de l'alliage homogénéisé trempé et vieilli à 400 °C pour différents temps sont présentées sur la figure 40. La valeur de la microdureté mesurée à l'état de trempe est 54 Hv. Cette valeur mesurée dans la solution solide sursaturée Ag-8% mass. Cu reste pratiquement inchangée en dehors des cellules de précipités durant le vieillissement. Par contre, à l'intérieur des cellules, la microdureté augmente d'abord quand la distance interlamellaire est petite et diminue ensuite quand cette dernière augmente, suite à la réduction des joints d'interface.

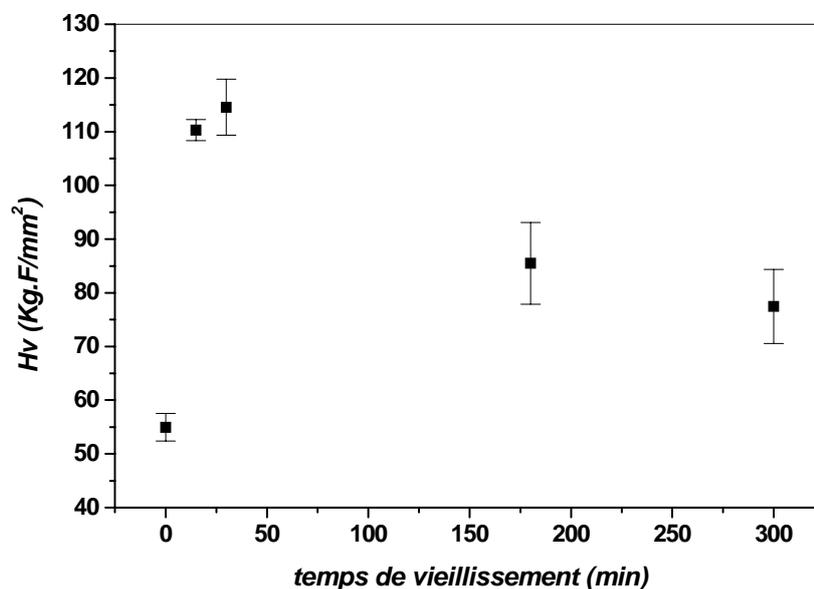


Fig. 40. Evolution de la microdureté de l'alliage Ag-8% mass. Cu en fonction du temps de maintien à 400 °C.

En conclusion, après comparaison de tous les résultats expérimentaux, nous pouvons affirmer que le mécanisme de précipitation discontinue dans l'alliage Ag-8% mass. Cu dépend du type de traitement thermique appliqué ; s'il est isotherme, la décomposition de la solution solide sursaturée se produit par formation de cellules remplies de lamelles alternées des deux phases d'équilibre ; s'il est anisotherme, il y a d'abord formation de cellules vides, c'est-à-dire sans lamelles précipitées. Quant aux anomalies dilatométriques, elles s'expliquent par la différence de paramètres de réseau entre les deux solutions solides à base d'argent et de cuivre, due aux différences de rayons atomiques du cuivre et de l'argent. En effet, à l'état de trempe le paramètre a

diminué dans l'alliage Ag-8% mass. Cu et par conséquent augmente à l'état vieilli ; en plus, l'apparition de la solution solide à base de cuivre dont le paramètre du réseau est inférieur à celui de la solution solide à base d'argent, contribue encore plus à la contraction de la matrice.

V- 2- Cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag

V-2-1- Etude dilatométrique

Cas de l'échantillon trempé

La courbe de dilatation obtenue durant le cycle complet (Fig. 41a) et la dérivée du segment de chauffage (Fig. 41b) d'un échantillon Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé et trempé présente une importante anomalie. La courbe dérivée du segment de chauffage indique une importante contraction dans l'intervalle de température [440- 570 °C] avec un minimum situé vers 525 °C (Fig. 41b).

Au cours du refroidissement, la courbe dérivée montre une dilatation dans l'intervalle de température [704- 545°C] avec un maximum situé vers 650 °C (Fig. 42a).

La contraction observée au cours du chauffage est sans aucun doute due à la précipitation de la phase α riche en argent. Nous pouvons affirmer qu'au cours du chauffage, la décomposition de la solution solide sursaturée doit mener à l'appauvrissement de la solution solide sursaturée à cause de la sortie des atomes d'argent ; en effet, quand il en ressort, il réduit le paramètre du réseau (le rayon atomique de l'argent (1,44 Å) étant supérieur à celui du cuivre (1,28 Å)). Par ailleurs, l'expansion observée sur la courbe dérivée au cours du refroidissement est due à la précipitation de la seconde phase (à base d'argent) dont le paramètre du réseau est supérieur à celui de la solution solide à base de cuivre.

Sur la figure 42, on présente à titre comparatif, les courbes de dilatation avec leurs dérivées au chauffage et au refroidissement.

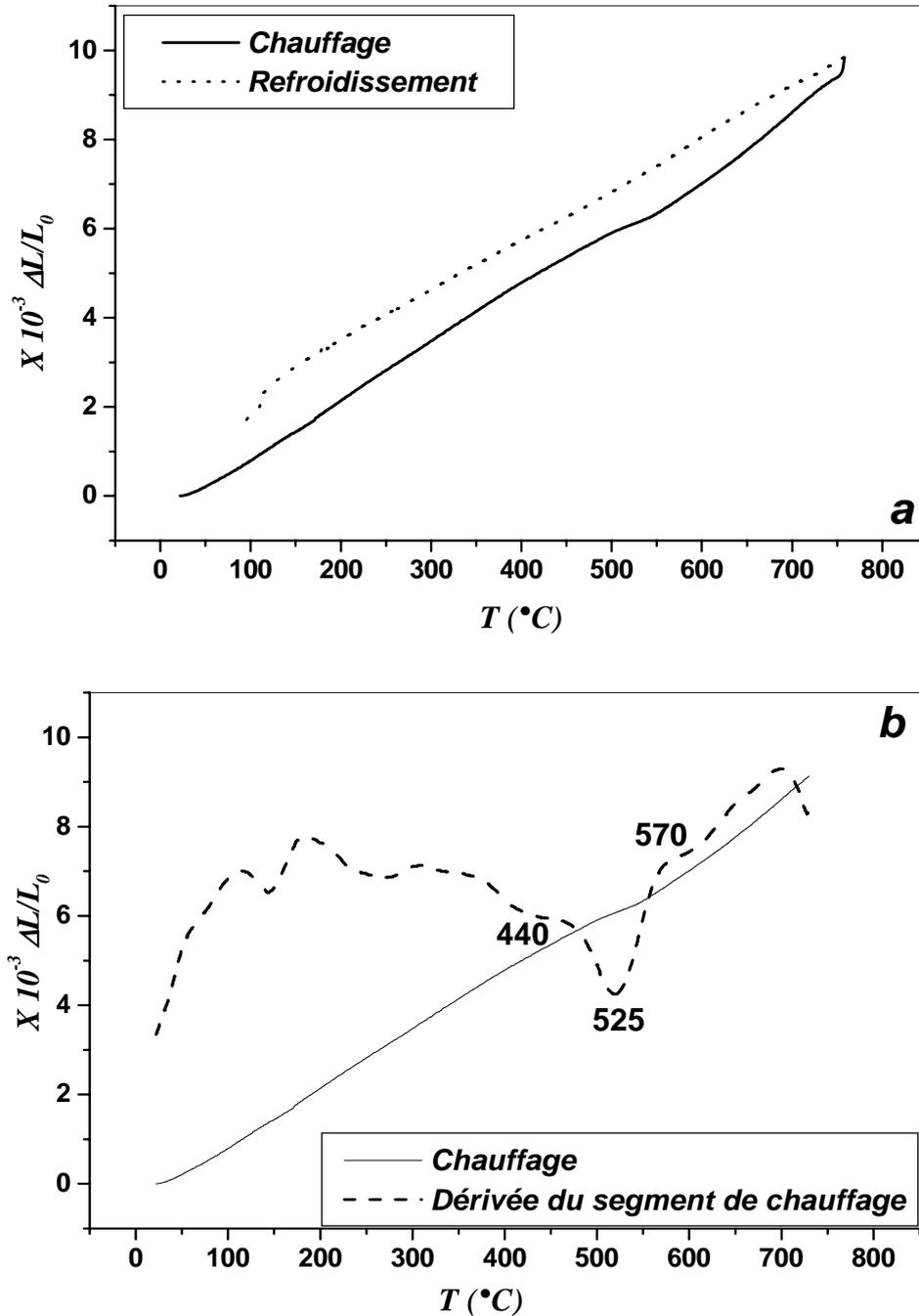


Fig. 41 : Courbes de dilatation du cycle complet (a) et la dérivée du segment de chauffage (b) ($V=5^{\circ}C/min$) de l'alliage Cu - 7% mass. Ag homogénéisé 2h à 760 °C et trempé.

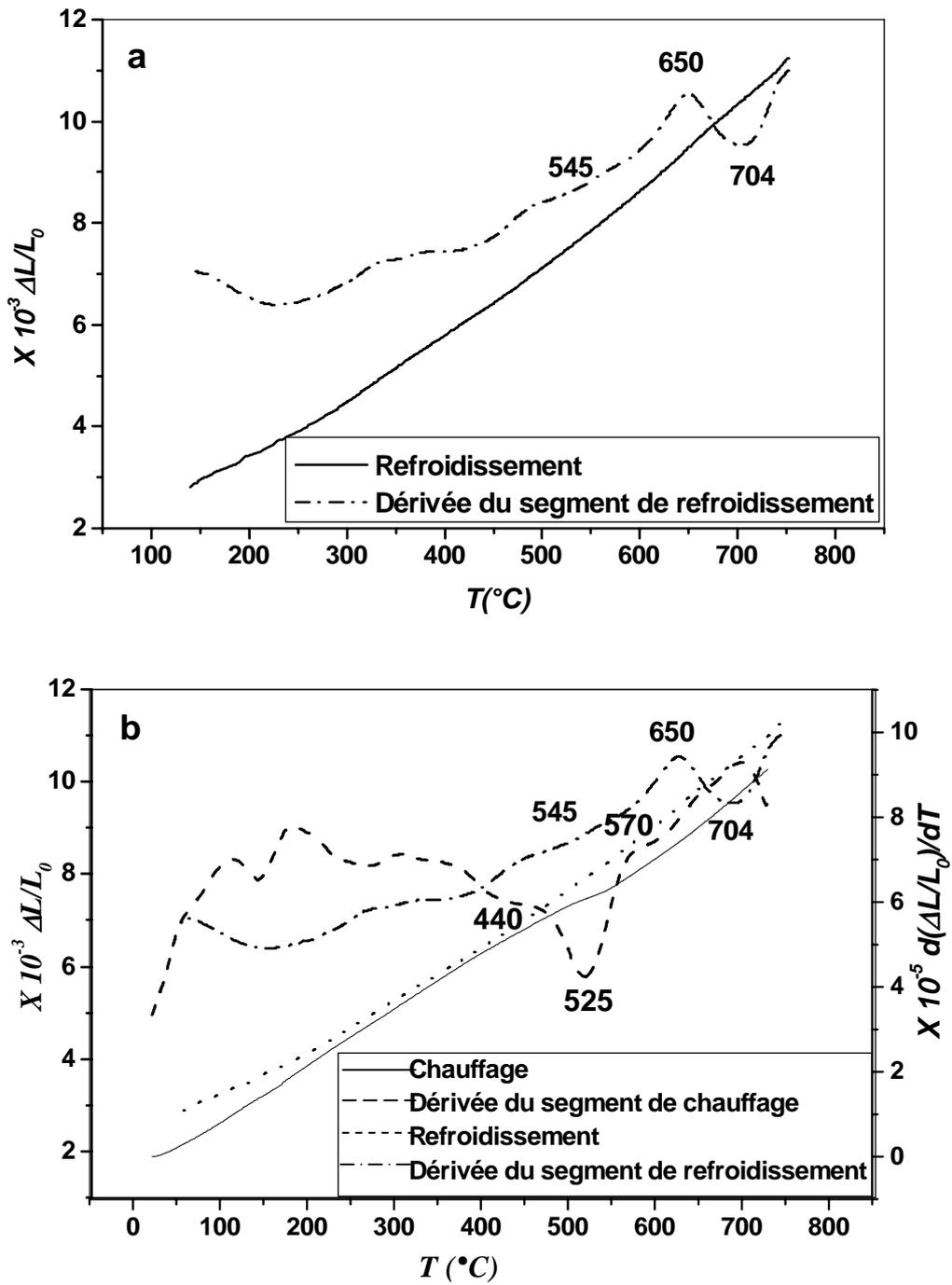


Fig. 42 : Courbes dérivées du segment de refroidissement (a) et cycle complet avec ses dérivées (b) ($v = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2h à 760 °C et trempé.

V-2-2- Etude par analyse calorimétrique différentielle (DSC)**Cas de l'échantillon trempé**

La courbe DSC du cycle complet d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2 h à 760 °C et trempé est présentée sur la figure 43a.

Au cours du chauffage de 25 °C à 650 °C avec une vitesse de 5 °C/min, la courbe 43b présente une anomalie dans l'intervalle de température [498 °C -564 °C] avec un maximum situé vers 530 °C. Cette anomalie est un effet exothermique représentant la formation de la phase α riche en argent.

Au cours du refroidissement avec la même vitesse (5 °C/min) de 650 °C jusqu'à l'ambiante, la courbe 43c présente la même effet que celle de chauffage mais avec un décalage vers les basses températures, dans l'intervalle [166 °C -103°C] avec un maximum situé vers 136 °C, probablement dû à la même transformation.

En comparant les résultats obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle avec les résultats précédents, nous pouvons dire qu'au cours du chauffage, on a le même effet observé qui se déclenche à la même température. Par contre, au cours du refroidissement l'effet apparaissant à basse température est dû à la formation de la nouvelle phase α .

L'analyse calorimétrique ne peut pas détecter l'effet observé au dilatomètre au cours du refroidissement (expansion à 650 °C) parce que la température maximum de la DSC est justement limitée à 650 °C.

Il est donc difficile d'expliquer, pour l'instant, l'effet qui intervient lors du refroidissement dans cet alliage, avant de tenir compte des autres résultats expérimentaux.

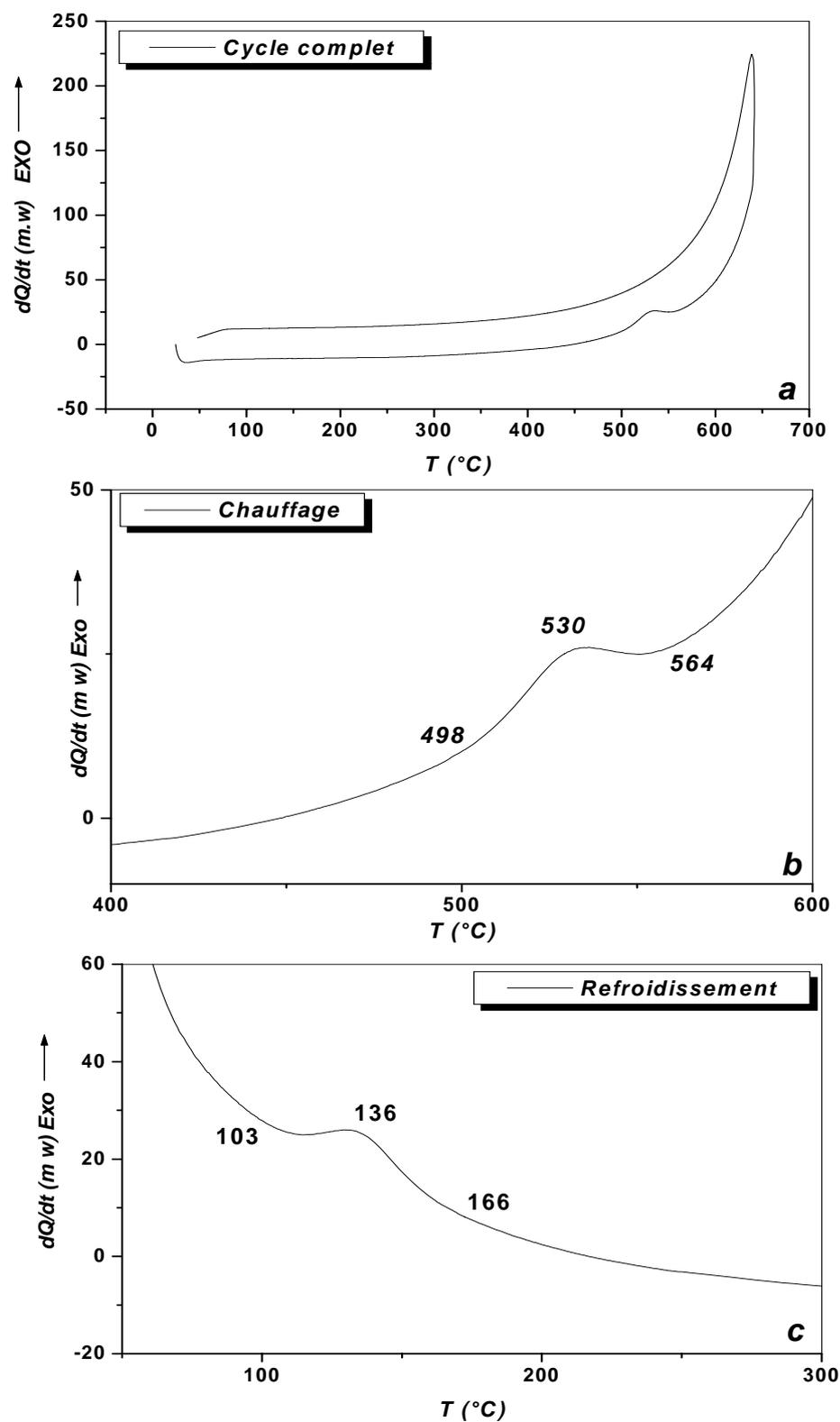


Fig. 43 : Courbes DSC du cycle complet (a), du chauffage (b) et du refroidissement (c) d'un échantillon de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2 h à 760 °C et trempé.

V-2-3- Etude par diffraction des rayons X

a- Cas de l'échantillon trempé

L'examen du spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2h à 760 °C et trempé est présenté sur la figure 44b. Le spectre est pratiquement identique à celui du cuivre pur du point de vue nombre et position des pics de diffraction; mais on constate que les pics de la solution solide sursaturée β_0 (Cu) ont un décalage vers les petits angles par rapport à celui du cuivre pur (Fig. 44a). En calculant le paramètre de réseau, on trouve $a = 3,611 \text{ \AA}$ pour le cuivre pur et $a = 3,633 \text{ \AA}$ à l'état de trempé. On constate donc une augmentation de la maille de la solution solide qui provoque une dilatation à l'échantillon. Cette dilatation provient de l'entrée de tous les atomes de l'argent dans les réseaux cristallins du cuivre lors de l'homogénéisation et de la trempé.

b- Cas de l'échantillon vieilli à 450 et 500 °C

Les spectres de diffraction des échantillons Cu-7% mass. Ag homogénéisés, trempés et vieillis à 450 °C pendant 15 min et 2 h, sont présentés sur la figure 45, où l'on observe le décalage des pics de diffraction vers les grands angles par rapport à celui de l'état de trempé. Le calcul des paramètres de réseau à partir de ces spectres a permis de trouver: $a = 3,616 \text{ \AA}$ pour l'échantillon vieilli 15 min à 450 °C et $a = 3,560 \text{ \AA}$ pour 2 h à la même température. On constate une diminution du paramètre de réseau lors du vieillissement. Cette diminution est certainement due à l'appauvrissement de la solution solide sursaturée β_0 (retour vers l'état d'équilibre par précipitation de la nouvelle phase α).

Pour l'échantillon vieilli à 500 °C pendant 15 min et 2 h, les spectres de diffraction présentés sur la figure 46 montrent aussi une diminution du paramètre de réseau ($a = 3,615 \text{ \AA}$ pour 15 min et $a = 3,613 \text{ \AA}$ pour 2 h de vieillissement).

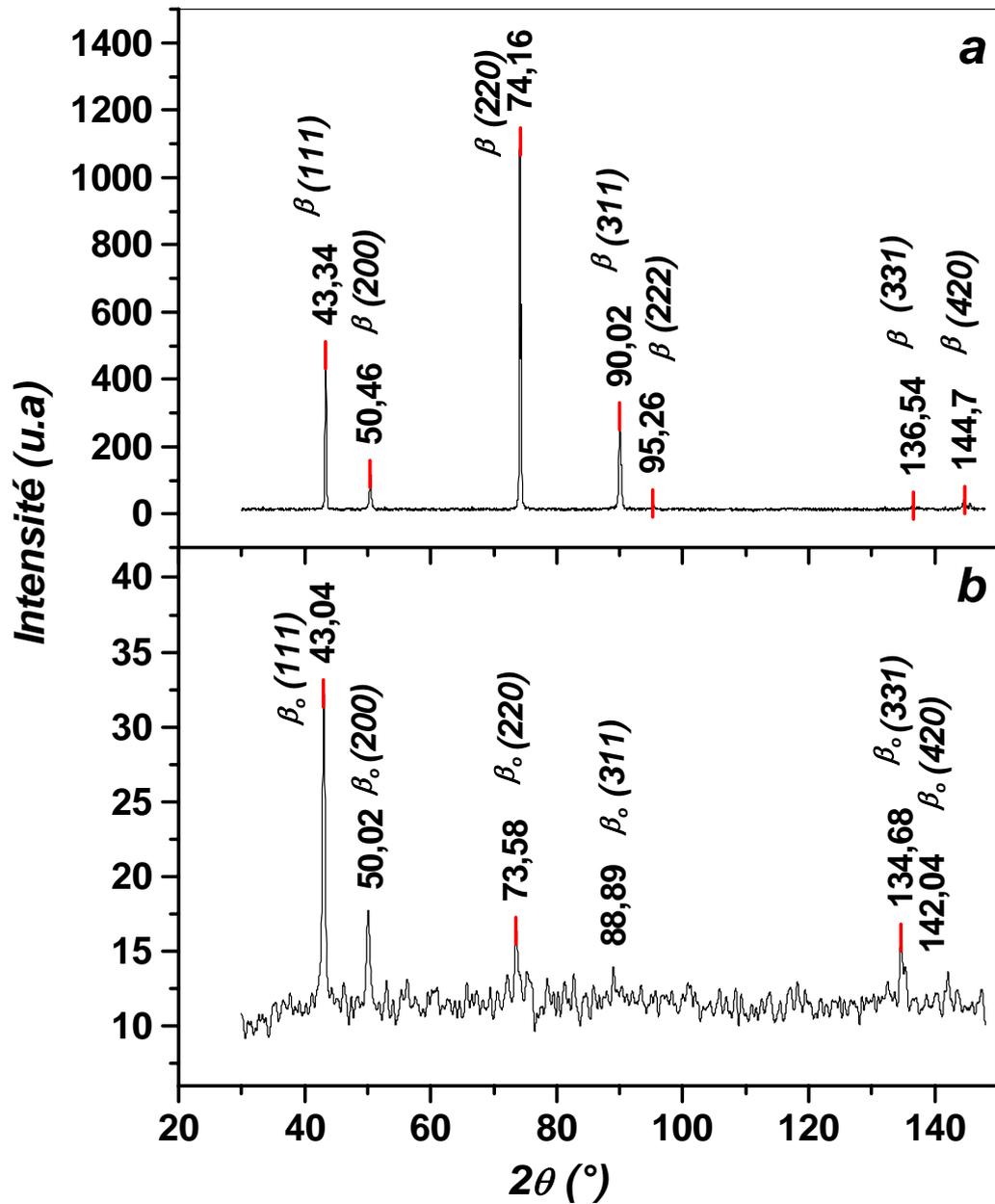


Fig. 44: Spectres de diffraction des rayons X du cuivre pur (a) et d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé 2h à 760 °C et trempé (b).

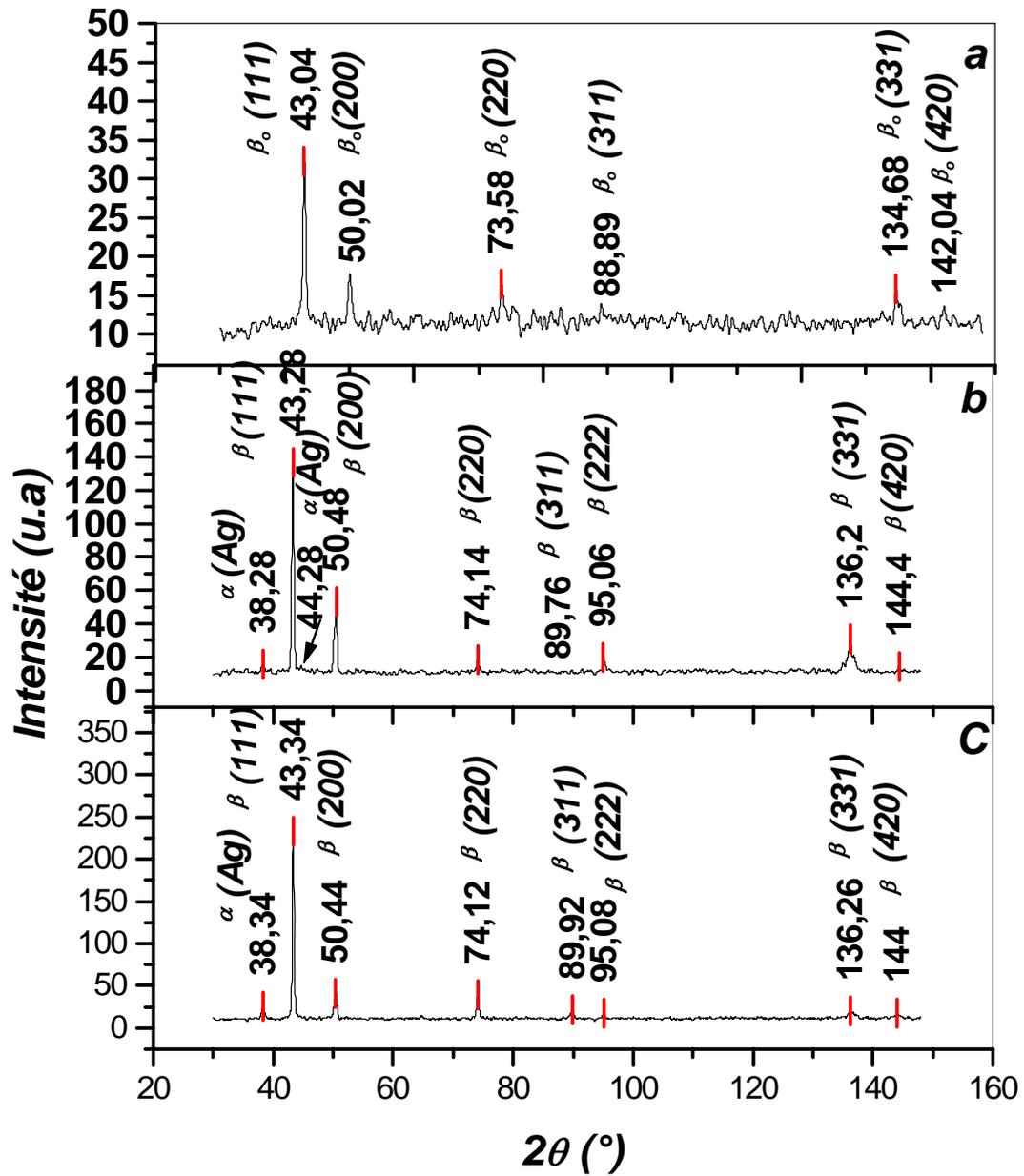


Fig. 45 : Spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé, trempé (a) et vieilli à 450 °C pendant 15 minutes (b) et 2 heures (c).

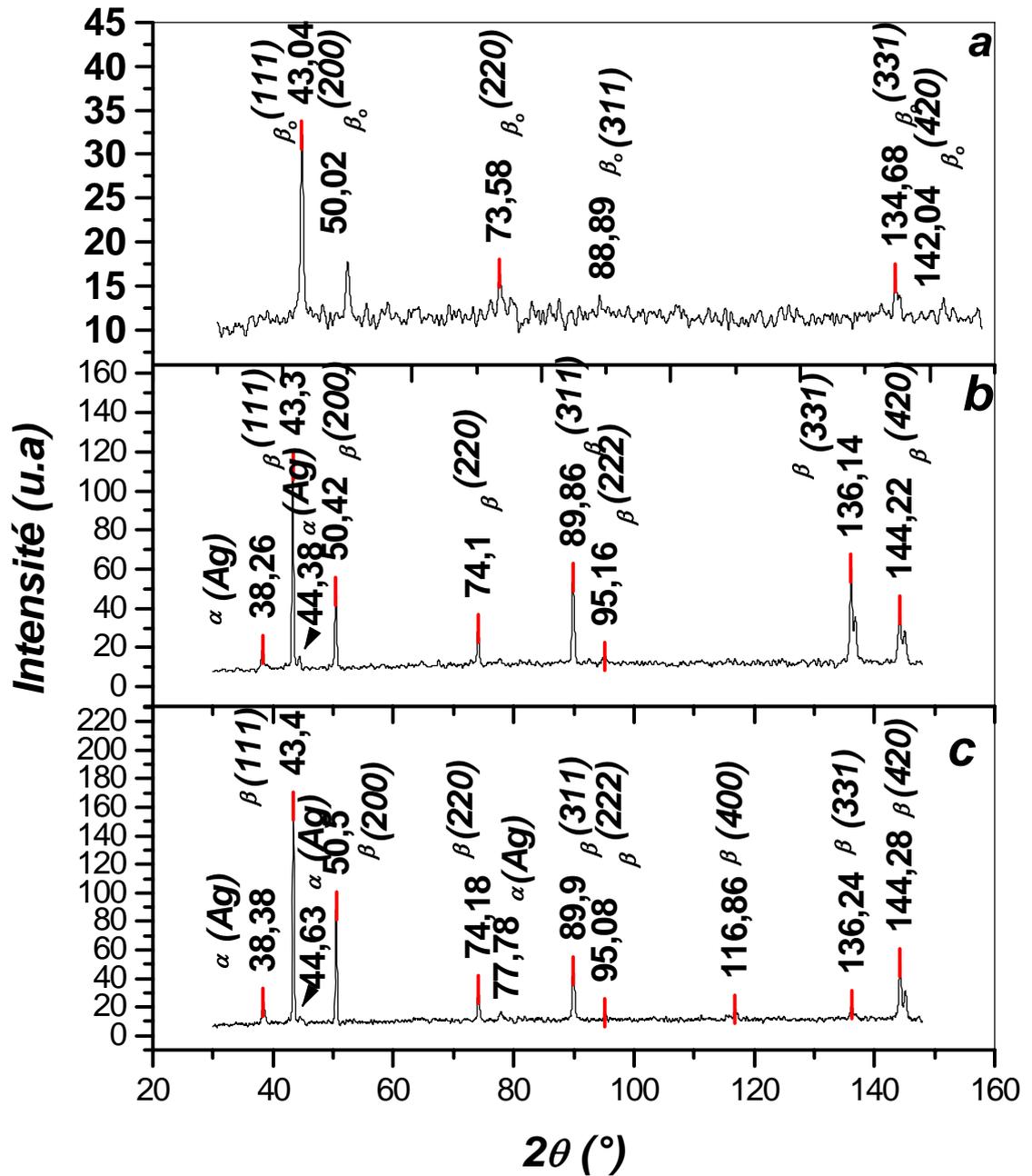


Fig. 46 : Spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé, trempé (a) et vieilli à 500°C pendant 15min (b) et 2 h (c).

c- Vérification des anomalies dilatométriques par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons homogénéisés, trempés et chauffés jusqu'aux températures correspondant aux anomalies dilatométriques à 525°C (pic de contraction observé au chauffage) et à 650 °C (pic de dilatation observé après chauffage jusqu'à 760 °C avec maintien d'une minute et refroidissement jusqu'à cette température) (Fig.47a et b) avant d'être trempés, présentent les pics de la solution solide β (Cu) et l'apparition des premiers pics de la phase α riche en Ag.

On note le décalage des pics de diffraction vers les grands angles par rapport à celui de l'état de trempé et une diminution du paramètre de réseau. Cette diminution est due à l'appauvrissement de la solution solide sursaturée β_0 et la naissance d'une seconde phase.

En conclusion, les résultats obtenus par diffraction des rayons X nous permettent d'interpréter quelques résultats précédents tels que la contraction observée sur le segment de chauffage (à 525 °C) qui est due aussi à la formation d'une nouvelle phase ; en effet, la l'éjection des atomes du soluté Ag hors de la solution solide sursaturée mène à une diminution du paramètre du réseau. Par contre, l'expansion observée au refroidissement est due à la formation de la seconde phase à base d'argent dont le paramètre du réseau est supérieur à celui de la solution solide à base de cuivre.

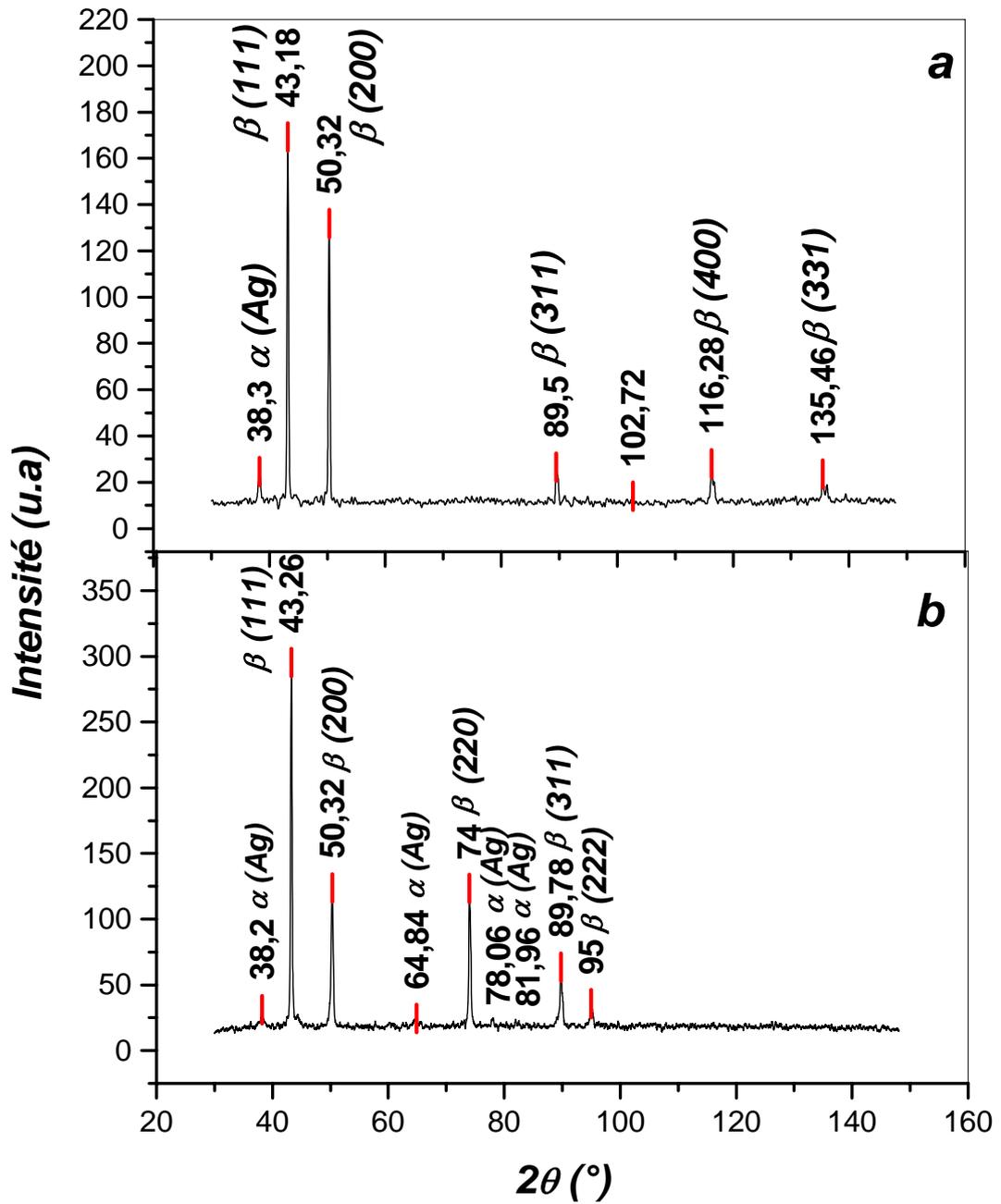


Fig. 47 : Spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé et trempé, ensuite chauffé jusqu'à 525 $^{\circ}$ C et trempé (a) et refroidi jusqu'à 650 $^{\circ}$ C et trempé (b).

V-2-4- Etude métallographique

a- Cas de l'échantillon trempé

L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé à 760 °C et trempé à l'eau, montre une microstructure homogène, caractéristique d'un système monophasé, formée de grains de tailles différentes et de macles (Fig. 48).

b- Cas des échantillons trempés et vieillis à 450 et 500 °C

Les microstructures des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 450 et à 500 °C pendant 15 min sont présentées sur les figures 49 et 50 respectivement.

Les microstructures correspondantes présentent au début de la décomposition de la solution solide sursaturée des cellules apparemment vides, c'est-à-dire sans la présence de précipités, indiqués par la lettre A, plus développées à 500 °C qu'à 450 °C. Une microstructure lamellaire est donc absente.

c- Microstructure correspondant aux anomalies dilatométriques

Afin d'essayer de comprendre l'origine et la nature des anomalies observées sur les courbes dilatométriques lors du chauffage continu, un échantillon a été homogénéisé 2h à 760 °C et trempé, et a ensuite subi le même traitement thermique que ceux des essais dilatométriques, soit un chauffage jusqu'à $T=525$ °C avec $v = 5$ °C/min suivi d'une nouvelle trempe (Fig. 51), et un chauffage jusqu'à $T = 760$ °C, un maintien d'une minute et refroidissement avec la même vitesse jusqu'à $T= 650$ °C, suivie d'une trempe (Fig. 52).

La figure 51 présente l'apparition des cellules apparemment vides et la figure 52 présente une microstructure identique à celle observée dans le cas du pic de chauffage mais beaucoup plus développée, c'est-à-dire plusieurs cellules vides formées (indiqués par le même lettre A).

Contrairement à l'alliage Ag-8% mass. Cu, les traitements isothermes et anisothermes mènent aux mêmes microstructures montrant des cellules sans lamelles précipitées. C'est apparemment le premier stade de la décomposition de cette solution solide sursaturée, car dans une précédente étude isotherme d'une solution solide sursaturée Cu - 6,5 % mass. Ag, il a été montré la formation de cellules contenant des lamelles de précipités d'équilibre [47].

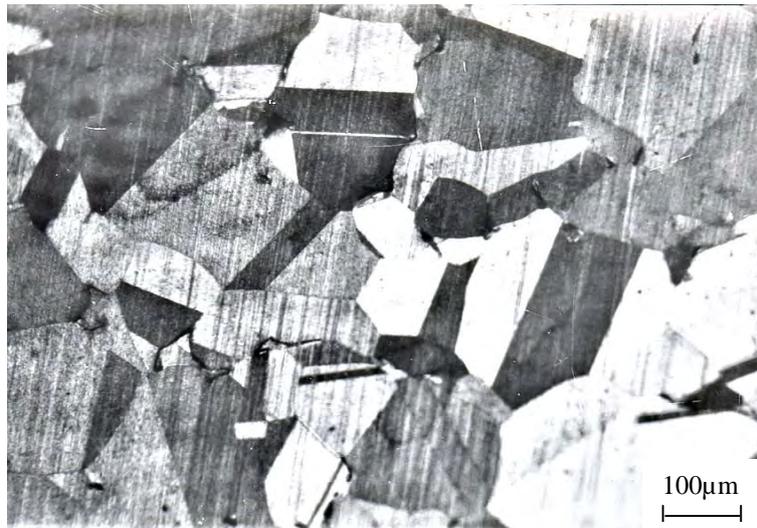


Fig. 48: Microstructure d'un échantillon de l'alliage Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé pendant 2h à 760 °C et trempé à l'eau.

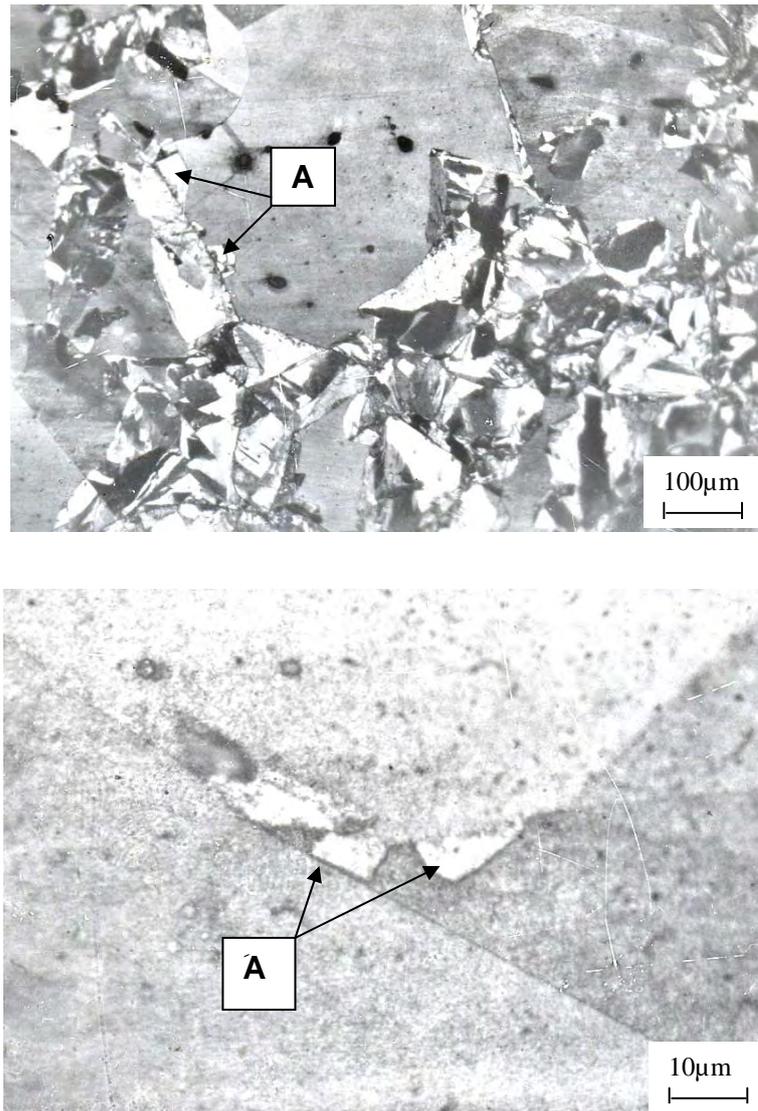


Fig. 49: Microstructure d'un échantillon de l'alliage Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé, trempé et vieilli 15 min à 450 °C.

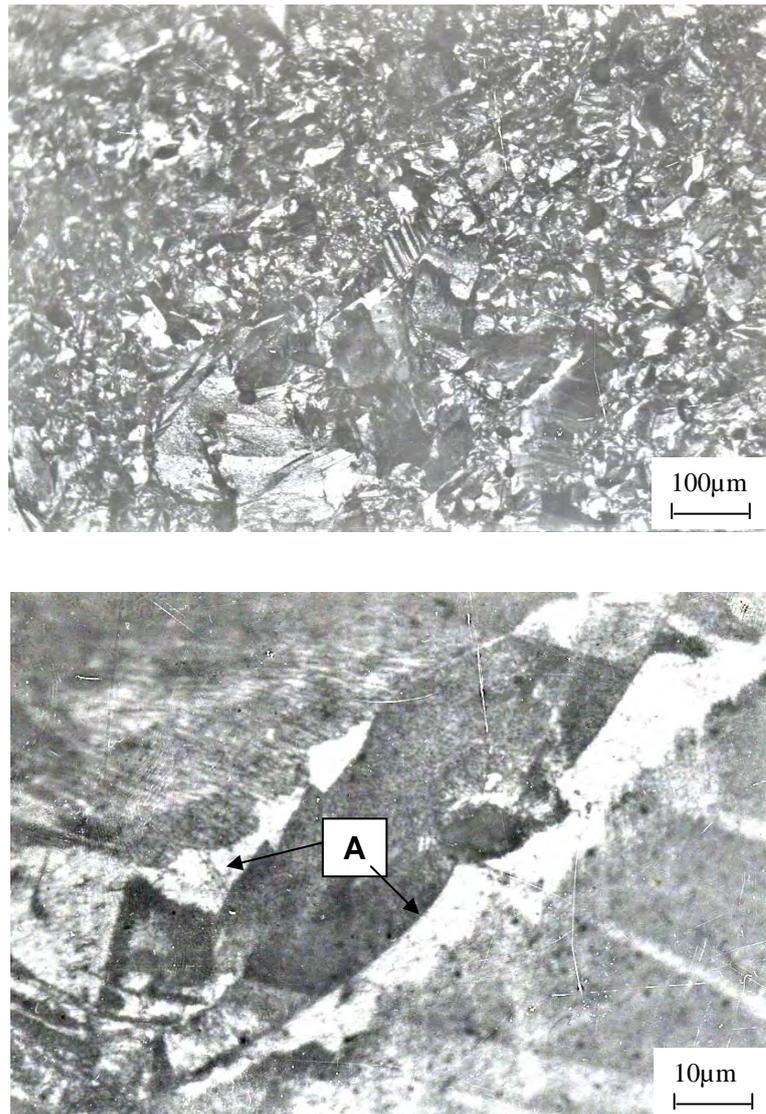


Fig. 50: Microstructure d'un échantillon de l'alliage Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé trempé et vieilli 15 min à 500 °C.

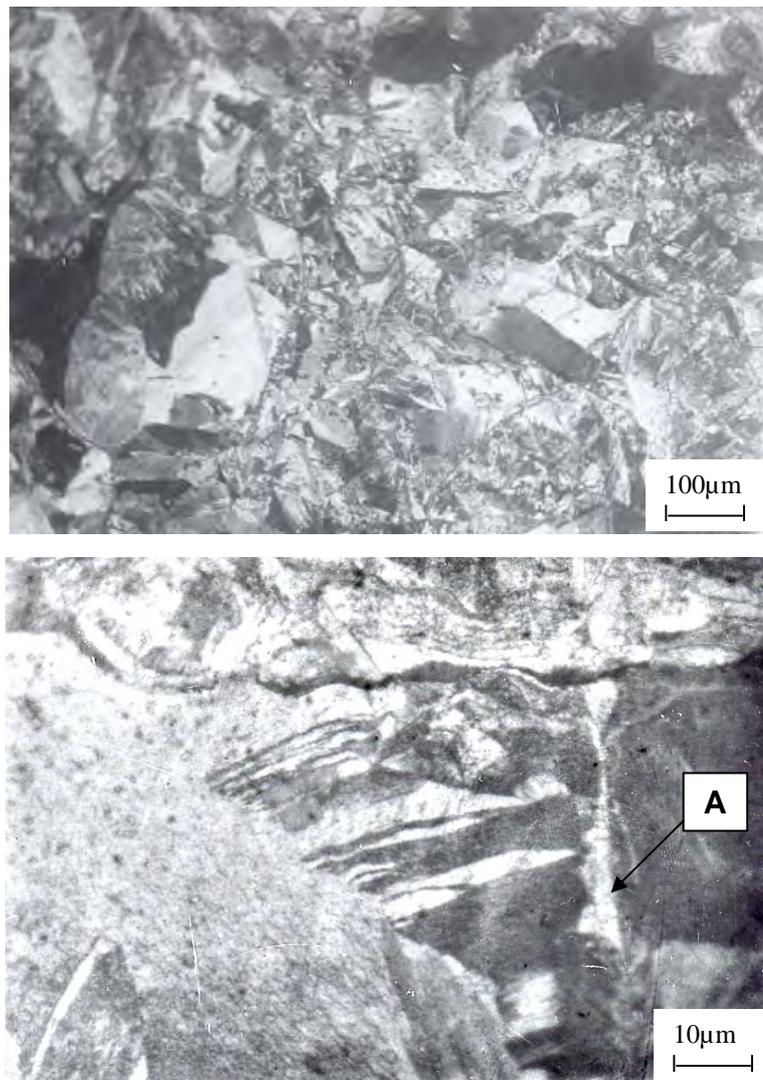


Fig. 51: Microstructure d'un échantillon de l'alliage Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé trempé ensuite chauffé jusqu'à $T= 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $V= 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et trempé.

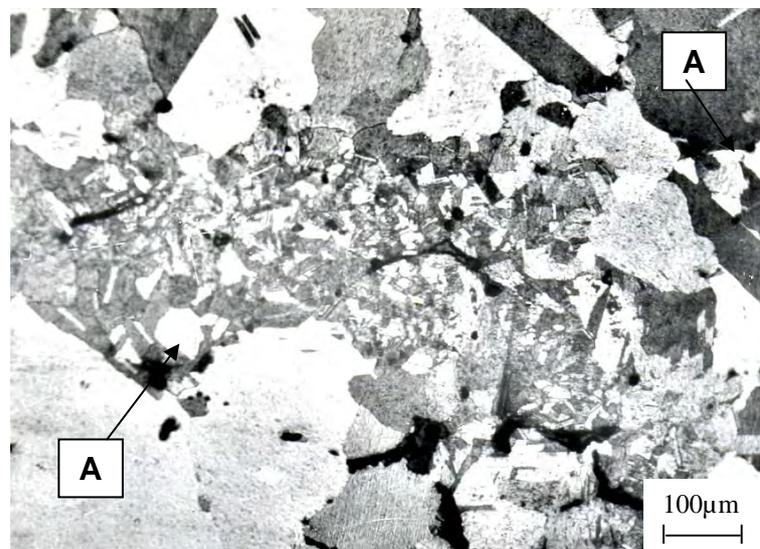


Fig. 52 : Microstructure d'un échantillon de l'alliage Cu- 7 % mass. Ag homogénéisé trempé, chauffé jusqu'à $T= 760\text{ }^{\circ}\text{C}$, maintenu 1min et refroidit avec la même vitesse ($V= 5^{\circ}/\text{min}$) jusqu'à $T= 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ et trempé.

Conclusion générale

Des études préliminaires ont montré que l'analyse dilatométrique d'un matériau qui se base sur la détection de ses variations dimensionnelles, dépendait de la morphologie et du volume spécifique de la phase précipitée lors de la décomposition des solutions solides sursaturées ; cette seconde phase précipitée qui a une structure et une composition bien déterminées, peut être un composé chimique ou intermétallique, mais dans certains systèmes, une solution solide. C'est le cas du système Ag-Cu dont le diagramme d'équilibre ne présente que deux solutions solides à solubilité limitée.

Dans le cadre de ce travail, on a étudié l'effet de deux solutions solides, l'une à base de cuivre et l'autre à base d'argent, sur le comportement dilatométrique de deux alliages d'un même système, c'est-à-dire d'un même diagramme d'équilibre. Par ailleurs on a essayé d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la précipitation discontinue dans ce type d'alliage.

La synthèse des nombreux résultats obtenus lors de cette étude des phénomènes de précipitation discontinue dans les deux alliages Ag-8% mass. Cu et Cu-7% mass. Ag, a permis de tirer les conclusions suivantes :

1- Cas de l'alliage Ag-8% mass. Cu :

- L'étude par analyse dilatométrique a permis d'observer des anomalies identiques à celles d'une transformation allotropique, au chauffage comme au refroidissement, qui correspondent au début de formation de la phase précipitée et de confirmer le résultat original observé par Hamana et Boumaza [1].
- L'étude par analyse calorimétrique différentielle a confirmé ces observations en montrant les effets correspondant à la formation de cette même phase.
- L'étude métallographique de cet alliage vieilli à 400 °C pendant différents temps a montré que :
 - la réaction de précipitation est bien discontinue et cellulaire,
 - le modèle de germination et croissance est proche de celui de Tu et Turnbull [69],

Conclusion

- la réaction de précipitation discontinue peut se produire aussi bien aux joints de grains (précipitation inter granulaire) qu'à l'intérieur des grains (précipitation intra granulaire),
- la première réaction discontinue (PRD) se transforme toujours en seconde réaction discontinue (SRD), suivi du phénomène de sphéroidisation des lamelles.

Cependant le mécanisme de précipitation ne débute pas de la même manière suivant que le traitement soit isotherme ou anisotherme.

2- Cas de l'alliage Cu-7% mass. Ag :

On a observé pratiquement le même comportement dilatométrique et calorimétrique que celui de l'alliage Ag-8% mass. Cu. Par ailleurs l'étude métallographique de l'alliage vieilli à 450 °C et 500 °C a montré la formation de cellules vides de précipités, même au cours du traitement isotherme.

L'ensemble des résultats obtenus confirme la nécessité d'études supplémentaires sur ces types d'alliage pour mieux comprendre les premiers stades des processus de décomposition des solutions solides sursaturées subissant la précipitation discontinue, surtout quand elle débute par la formation de cellules sans lamelles.

Références

- [1]- D. Hamana, L. Boumaza, "Precipitation mechanism in Ag-8 wt. % Cu alloy" (Accepté pour publication dans le Journal of Alloys and Compounds in 2008).
- [2]- N. Agreew, G. Sachs, Z. Phys., 66, p. 293 (1930)
- [3]- N. Agreew, M. Hansen, G. Sachs, Z. Phys., 66, p. 350 (1930)
- [4]- T.H. Chuang, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, (1983).
- [5]- A. Azizi, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2007).
- [6]- L.N.Larikov and O.A.Shmatko, " Cellular Precipitation in Supersaturated Solid Solutions", Nauk. Dumka, Kiev, (1976).
- [7]- M.Hillert, Met. Trans.3, p.2729, (1972).
- [8]- D. Hamana et al, Z. Metallkund, 84, (1993)
- [9]- W. Gust, Phase transformation, Series 3, n°11, Vol 1, p. 1127, The Institute of Metallurgists (eds), the chamelon press, London (1979)
- [10]- E.Hornbogen, Met.Trans., 3, p.2717, (1972).
- [11]- C. Zener, Trans. AIME, 167, p. 550 (1946)
- [12]- M. Hillert, Jernkont. Ann., 141, p. 757 (1957)
- [13]- M.P. Puls, J.S. Kirkaldy, Met. Trans., 3, p. 2777 (1972)
- [14]- J.W. Cahn, Acta. Met., 7, p. 18 (1959)
- [15]- H. Bohm, Z. Metallk., 52, p. 564 (1961)
- [16]- V.A. Philips, Trans. AIME, 230, p. 967 (1964)
- [17]- G. Meyrick, Scripta Met., 10, p. 646 (1976)
- [18]- M.R. Plitcha, H.I. Aronson, J.C. Williams, G.W. Franti, Scripta. Met., 13, p. 407 (1979)
- [19]- M.N. Thomson: PhD thesis, University of Cambridge (1971)
- [20]- D.B. Williams, E.P. Butler, Int. Met. Rev., 26, p. 153 (1981)
- [21]- W. Gust, B. Predel, U. Roll, Z. Metallkd., 68, p. 117 (1977)
- [22]- D.B. Williams and J.W. Edington, Acta. Met., 24, p.323, (1976).
- [23]- I. Mana, S.K. Pabi, W. Gust, Acta Metall. Mater, 39, p. 1489 (1991)
- [24]- D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkund, 85,476 (1994).
- [25]- I. Kavrr, W. Gust, " Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion ", Zieglerpress, Stuttgart (1989)
- [26]- L.S. Darken, R.W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hall, New York, p. 249 (1953).

Références:

- [27]- A. Bogel, W. Gust, Z. Metallkd., 88, p. 1 (1997).
- [28]- J.M. Schapiro and J.S. Kirkaldy, Acta.Met. 16, p.579, (1968).
- [29]- U. Roll, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, (1978).
- [30]- R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and physics ", Chem. Rubber Co, Boca Raton, Florida, (1985).
- [31]- http://www.cnam.fr/cacemi/Demonstration/fichiers_site/diagramme/poly5/m5.pdf
- [32]- C. Wagner, Thermodynamic of Alloys, Addison-Wesley Press Inc., Cambridge, 1952.
- [33]- R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, Selected Values of Thermodynamics
- [34]- T.B. Massalski (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 1, Am. Soc. for Metals, p 19,1986.
- [35]- T. Iida, R.I.L. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [36]- L. Pauling, Nature of the Chemical Bonding, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [37]- W. Gust, B. Predel, K. Diekstall, Zur diskontinuierlichen Ausscheidung in Silber-6,2 At.-%-Kupfer-Dreikristallen, Zeitschrift für Metallkunde, 69, 75-80 (1978).
- [38]- W. Scharfenberger, J. Gartner, H. Borchers, Texturentersuchungen bei Ag-Cu 7,5 – Zs. Metallkunde, 61, 10, S 756 (1970).
- [39]- D. Hamana, Thèse de Doctorat, Université de Kharkov (1983)
- [40]- J. B. Clark, Age hardening in a Mg-9 Wt % Al alloy, Acta Met., 16, 2, 141 (1968).
- [41]- Le Centre d'information du Cuivre, Laitons et Alliages «<http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre> ».
- [42]- New-Metall développement et distribution de produits semi-finis pour l'industrie, www.cuivre.org
- [43]- J.B. Liu a, L. Menga, Y.W. Zeng ,College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University (2006).
- [44]- R. Wirth, H. Gleiter, Acta Metall, 29, 1825 (1981).
- [45]- W. Gust, J. Beuers, J. Steffen, S. Stillz and B. Peredel, Acta Met, 34, 1671 (1986).
- [46]- H. Choutri, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine (1989).
- [47]- Z. Boumerzoug, Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine, (1998).
- [48]- A. Ayadi, Thèse de magistère, Université de Constantine, (2006).
- [49]- W. Fraenkel, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 154, 386-394 (1926).

Références:

- [50]- A.L. Norbury, The effect of quenching and tempering on the mechanical properties of standard silver, *Journal of the Institute of Metals*, 39, 145-172 (1928).
- [51]- C.S. Barrett, H.F. Kaiser, R.F. Mehl, Studies upon the Widmanstätten structure, VII – The copper-silver system, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 117, 39-60 (1935).
- [52]- M. Cohen, Aging phenomena in a silver-rich copper alloy, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 124, 138-157 (1937).
- [53]- F.W. Jones, P. Leech, C. Sykes, Precipitation in single crystals of silver-rich and copper-rich alloys of the silver-copper system, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 181, 154-168 (1942).
- [54]- M.L.V. Gayler, W.E. Carrington, Metallographic study of the precipitation of copper from a silver-rich silver-copper alloy, *Journal of the Institute of Metals*, 73, 625-639 (1947).
- [55]- R.G. Rose, The precipitation of copper from a silver-5.5% copper solid solution at 220 °C, *Acta Metallurgica*, 5, 404-405 (1957).
- [56]- W.Leo, Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ausscheidung in aushärtbaren Silber-Kupfer-Legierungen, *Zeitschrift für Metallkunde*, 58, 456-461 (1967).
- [57]- B. Predel, H. Ruge, Untersuchung der Kinetik der diskontinuierlichen Entmischung übersättigter Silber-Mischkristalle, *Zeitschrift für Metallkunde*, 59, 777-781 (1968).
- [58]- W. Scharfenberger, G. Schmitt, H. Borchers, Über die Kinetik der diskontinuierlichen Ausscheidung der Silberlegierung mit 7,5 Gew.-%Cu, *Zeitschrift für Metallkunde*, 63, 553-560 (1972).
- [59]- A. Pawlowski, Discontinuous precipitation in deformed FCC solid solution, *Scripta Metallurgica*, 13, 785-790 (1979a).
- [60]- A. Pawlowski, Changes of free energy in the process of discontinuous precipitation in deformed FCC solid solution, *Scripta Metallurgica*, 13, 791-794 (1979b).
- [61]- R. Raty Miek, H. M. Oja, "Sources of Physics Teaching Part 1 and 2" September (1968)
- [62]- W.Gust, B.Predel, et V.Roll, *Acta.Met*, 28, p.1395, (1980).
- [63]- R. A .Fournelle, J. B. Clark, *Met. Trans.*, A3, p.1489, (1991).
- [64]- K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, p.369, (1967).
- [65]- K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, p.1317, (1967).
- [66]- R.A.Fournelle, *Acata. Met.*, 27, p.1135, (1979).
- [67]- G.R. Purdy, N. Lange, in *Decomposition of Alloys : the Early Stages* (edited by P. Haasen et al), p. 214, Pergamon Press, Ox-ford (1984)

Références:

- [68]- D. Duly, Y. Brechet, Acta Metall. Mater., Vol. 42, n°9, pp 3035-3043 (1994)
- [69]- D. Turnbull, Acta Metall., 3, p. 55 (1955)
- [70]- D. Turnbull, H.N. Treafis, Trans. AIME, 33, p. 212 (1958)
- [71]- R.A. Fournelle, J.B. Clark, Met. Trans., A3, p. 2757 (1972)
- [72]- A. Roos et B. Milet, Précis de métallurgie appliquée, techniques et documentation Lavoisier, (1982).
- [73]- G. Benard, A. Michel, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson, 258 (1969).
- [74]- V. V. Balasubrahmanyam and S. P. Gupta acta metall. 37, 1, 291(1989).
- [75]- M. Elner And J. Less-Common Met., 48, p.21, (1976).
- [76]- K.J. Best and T. Gödecke, Z. Metallkde., 60, p.659, (1969).
- [77]- A.Bögel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1985).
- [78]- M.Frebel and J.Schenk, Z.Metllkde, 70, p.230, (1979).
- [79]- H. I. Aaronson, Mater. Sci. Forum, 3, p.1, (1985).
- [80]- J. Peterman, E. Hornbogen, Z. Metallkd, 59, p. 814 (1968)
- [81]- A. Böel and W. Gust, Z. Metallkund, 79, 296 (1988).
- [82]- J.C. Fischer, J. Appli. Phys., 22, p.74, (1951).
- [83]- K. Lucke, Z. Metallkd, 52, p. 1 (1961)
- [84]- A. W. Hull, J. Am. Chem. A New Method of Chemical Analysis, Soc. 41, pp 1168-1195, (1919).
- [85]- [http : // www. iucr. Org / iucr- top / publ / 50 years of x ray Diffraction / hull. Pdf.](http://www.iucr.Org/iucr-top/publ/50years/xraydiffraction/hull.Pdf)
- [86]- [http : // www. iucr. Org / iucr-top / publ / 50 years of x ray Diffraction / Scherrer.Pdf.](http://www.iucr.Org/iucr-top/publ/50years/xraydiffraction/Scherrer.Pdf)
- [87]-P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallics Phases, ASM, 1985.
- [88]- C.F. Yang, G. Sarkar, R.A. Fournelle, ibid, 36, p. 1511 (1988)
- [89]- M. Shaarbaf, R. A. Fournelle, Mater. Sci. Eng., 102, p. 271 (1988)
- [90]- W. Gust, R.A. Fournelle, 7° Cbecimat, SC, pp. 273-279, Dezembro (1986)

Reciprocal influence of the two solid solutions Ag-8 wt. % Cu and Cu-7 wt. % Ag on their own thermal dilatation

Abstract

The aim of this work is to study the reciprocal influence of the two solid solutions Ag-8 wt. % Cu and Cu-7 wt. % Ag on their own thermal dilatation, and to bring more information about the discontinuous precipitation reaction as well as the germination and the growth mechanisms.

Many experimental methods have been used: the dilatometry, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM) and microhardness measurements.

We have not observed any difference on the dilatometric behaviour between the two studied alloys. The metallographic study allows us to follow the discontinuous precipitation on the two alloys.

Key words: discontinuous precipitation, precipitated cell, germination and growth, coarsening, spheroidization.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'influence réciproque des deux solutions solides Ag-8% mass.Cu et Cu-7 % mass. Ag sur leur propre dilatation thermique et d'apporter plus d'informations sur la réaction de précipitation discontinue et sur les mécanismes de germination et de croissance contrôlant cette réaction.

Pour cela plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées : la dilatométrie, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la diffraction des rayons X, la microscopie optique , la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures de microdureté.

Nous avons remarqué que le comportement dilatométrique dans les deux alliages étudiés est le même. L'étude métallographique nous a permis de suivre la précipitation discontinue dans ces deux alliages.

Mots clés : Précipitation discontinue, cellule précipitée, germination et croissance, coalescence, sphéroidisation.