## REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES



Département des Sciences de la Matière

#### **MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

**EN : PHYSIQUE** 

**Option : physique des matériaux métalliques** 

et semi-conducteurs

Par:

**Mme GUERZA Fairouze** 

Sujet :

## CONTRIBUTION A L'ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE Cu-Ni-Si

#### Soutenue publiquement le : 27/10/2011, devant le jury:

Mr. Aissa BELGACEM-BOUZID	A Professeur	U. Batna	Président
Mr. Djamel BRADAI	Professeur	USTHB	Rapporteur
Mr. El-Djemai BELBACHA	Professeur	U. Batna	Examinateur
Mr. Yacine DJABALLAH	Maitre de Conférences	U. Batna	Examinateur
Mr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	U. Biskra	Examinateur

#### **DEDICACES**

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

A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et mon éternelle respect et reconnaissance.

A mon mari Amir qui a eu confiance en moi et qui ma toujours encouragé.

A mes chères filles Bouthaina, Amina, Takoua, et à mon fils Oussama.

A mes très chères frères et sœurs, Mébarek, Saliha, Aicha, Salima, Amor, Youcef, Hiba, ma cousine Hayat, ma tente Mahbouba, et à tous mes oncles.

A mes beau- frères Abdelmadjid et Abdeslam ainsi qu'à mes nièces et mes neveux.

A ma belle mère et mes beau- frères et belles sœurs, Djamel, Nouredine, Malika, Nora, Samira, Rahima, Samia. Elkhamsa et Souhila.

Je dédie aussi ce travail à tous mes amis.

Enfin, à tous ceux que je n'ai pas cités et qui me sont tous aussi chers.

#### **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Djamel BRADAI, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe « Microstructure, Texture, Transformations de Phases », de m'avoir proposé ce sujet et pour m'avoir encadrée durant ces deux années. Je souhaite lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir tellement apporté scientifiquement et humainement.

C'est un honneur pour moi que Monsieur Aissa BELGACEM-BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, a accepté de présider mon jury et de juger mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes profonds respects et considérations.

Je remercie vivement Monsieur El-Djemaï BELBACHA, Professeur à l'Université de Batna, d'avoir contribué à ma formation et d'avoir répondu positivement à la demande de juger ce travail.

*Je remercie également Monsieur Zakaria BOUMERZOUG, Professeur à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail.* 

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Yacine DJABALLAH, Maître de Conférences à l'Université de Batna, Je tiens à le remercier, tout particulièrement, pour son aide précieuse, malgré son emploi du temps très chargé, et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

*Je tiens à remercier les responsables de la société « Le Cuivre Industriel » France, pour avoir accepté de nous fournir très gracieusement l'alliage de base de l'étude (Cuprosil).* 

*Je tiens à remercier le Docteur Baya ALILI, qui a été comme une sœur pour moi et de m'avoir aidée dans ce mémoire. Ses conseils m'ont été de tout temps fort précieux.* 

Je tiens à remercier Monsieur Saïd HADJI, Directeur de la Division de la Technologie du Combustible, au Centre de Recherche Nucléaire à Draria, Alger, Monsieur Fateh MERNACHE, Chef de Département de Métallurgie CRND et Monsieur Farid BEN AOUICHA, de m'avoir accueilli au sein de leur Laboratoire et qui m'ont formé dans les techniques utilisées dans le cadre de ce travail et qui m'ont fait partager leurs connaissances pour effectuer nos Analyses ATD, préparation Métallographique, Microscopie Optique.

Je remercie également Monsieur le Professeur Saad LAMOURI, Chef du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'EMP, Alger, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire dans le cadre d'effectué l'Analyse Enthalpique différentielle (DSC) et pour tout le temps qu'il nous a consacré.

Je remercie Mme Yasmine BELAROUSSI du CDTA, pour la caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

J'exprime ma profonde reconnaissance à Melle Hiba AZZEDDINE, pour son aide et son soutien et à Mme Djazia ELFIAD et Monsieur Fayçal HADJ-LARBI, pour leurs conseils qui m'ont été du plus grand bénéfique et pour toute la documentation qu'ils m'ont fourni.

Je tiens à remercier Monsieur Omar ADJAOUD, de l'Université de Potsdam (Allemagne), pour la qualité colossale d'articles précieux qui ont largement contribué au contenu de ce mémoire.

*Je remercie aussi Monsieur Abdelmadjid LAHCEN, de l'Université de Bejaia, pour les expériences de diffraction des rayons X.* 

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Laboratoire LPM, en particulier aux membres de l'équipe « Transformations de Phases, Microstructure et Texture»: Lyacine, Brahim, Kamel, Fadhila, Nouredine, Kheiredine, Fadi, Leila, Abdelghani, Samia et Khadija.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ahmed BOUKHMIS et à monsieur Abdelhafid KELLOU, pour toute leur sympathie et leurs encouragements. Je remercie très fort mes chères amies Sameh, Salima et Fatiha.

## **SOMMAIRE**

#### INTRODUCTION GENERALE.....1

## PARTIE A

## GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS, LEURS ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

### CHAPITRE I

LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS CONTINUE ET DISCONTINUE	
I.1NOTIONS DE SOLUTION SOLIDE ET DE TRANSFORMATION DE PHASES	5
I.1.1 Solution solide	5
I.1.2 Limite de solubilité	5
I.1.3 Types de solution solide	6
I.1.3.a Solution solide de substitution	7
I.1.3.b Solution solide d'insertion	7
I.1.3.c Solution solide ordonnée / désordonnée	8
I.1.4 Phase et transformation de phases	9
I.1.4.a La phase	9
I.1.4.b Transformation de phases	.10
I.1.4.c Types de transformation de phases à l'état solide	10
I.1.5 Grain et Joint de grains	12
I.1.6 Phénomènes de diffusion	.15
I.2 PHENOMENE DE PRECIPITATION	16
I.2.1 Mise en évidence du phénomène de précipitation	.17
I.2.2 Morphologie de la précipitation	.19
I.2.3 Séquences de la précipitation	.19
I.2.4 Aspects cristallographiques des précipites	.20
I.2.5 Types de précipitation	21
I.2.5. a La précipitation continue	21
I.2.5. b La précipitation discontinue	22
I.2.6 Types de précipitation discontinue	23
I.2.7 Mécanismes de germination et de croissance de la précipitation discontinue	25

I.2.7. a	La germination	.25
I.2.7.b	Mécanisme de croissance	.27
I.3 Effets de la p	récipitation discontinue sur les propriétés des alliages	.28

## CHAPITRE II

### THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES DE PRECIPITATION

II.1 Thermodynamique de la germination	30
II.2 Phénomène de croissance	.31
II.3 Grandeurs thermodynamiques principales associées lors des transformations de phase	.32
II.3.1 Conditions d'équilibre thermodynamique	.32
II.3.2 Grandeurs thermodynamiques mesurables : (Détermination expérimentale	
des grandeurs fondamentales)	.32
II.4 Grandeurs cinétiques et thermodynamiques calculables	33
II.4.1 Grandeurs cinétiques calculables	.33
a. Cinétique chimique de la transformation de phase	.34
b. Méthode de KISSINGER	.36
c. Méthode de Friedman	.37
d. Méthodes intégrales	.38
e. Méthode D'Ozawa, Flynn et Wall	39
f. Méthode Boland et al. Ou Kissinger modifiée	.40
g. La méthode de Freeman-carroll	40
h. La méthode de Crane-Ellerstein	41
II.4.2 Grandeurs thermodynamiques calculables	.41

## CHAPITRE III

## MODELISATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES A LA PRECIPITATION

III.1 Quelques notions de base	43
III.1.1 Variables thermodynamiques	43
III.1.2 Les diagrammes de phases	43
III.1.3 Fonctions potentielles thermodynamiques	44
III.1.4 L'entropie	45
III.1.5 L'enthalpie	46
III.2 Grandeurs intégrales et grandeurs partielles	46

## **CHAPITRE IV**

## CAS DU SYSTEME Cu-Ni-Si

IV.1 Propriétés physiques du cuivre	66
IV.2 Le système Cu-Ni	66
IV.3 Le système Cu- Si	67
IV.4 Le système Ni- Si	68

IV.4 Le système Cu-Ni- Si
---------------------------

## PARTIE B

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

B.1 Présentation des échantillons	73
B.2 Traitements thermomécaniques	74
B.2.1 Mise en solution solide	75
B.2.2 Traitement de déformation plastique par laminage	75
B.2.3 Traitement de recristallisation	76
B.2.4 Traitement de revenu	76
B.2.5 préparation des échantillons	77
B.2.5.a Polissage mécanique	77
B.2.5.b Attaque chimique	77
B.3 Caractérisation des échantillons	78
B.3.1 Analyse physico-chimique EDAX	78
B.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	78
B.3.3 Analyse par microscope optique (MO)	79
B.3.4 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	79
B.4 Etude thermodynamique de la précipitation	80
B.4.1 Analyse thermique différentielle (ATD)	80
B.4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	82

### PARTIE C

### **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

C.1 Caractérisation des échantillons	85
C.1.1 Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons	85
C.1.2 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie	86
C.1.3 Détermination du paramètre de maille	88
C.1.4 Caractérisation métallographique de l'alliage	90
C.1.5 Caractérisation des échantillons par microscope électronique à balayage	92
C.2 Etude thermodynamique de la précipitation	93
C.2.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)	93
C.2.2 Analyse Calorimétrie Différentielle (DSC)	96

C.3 Détermination de l'énergie d'activation dans la précipitation de la solution solide surs	aturée
Cu-2.65Ni-0.6Si	99
C.4 Calcul thermodynamique de l'énergie motrice (Driving Force) de la précipitation de	
solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si	101
Conclusion générale	106
Références bibliographiques	108
Annexes	114

#### **INTRODUCTION GENERALE**

Les alliages à base de Cuivre possèdent une bonne conductivité électrique et conductibilité thermique, une haute résistance à la corrosion ainsi qu'une grande aptitude à l'usinage [1-3]. Par conséquent, ils sont les matériaux potentiels qui répondent aux exigences de la quasi-totalité du secteur industriel : électrique (le câblage de distribution de l'énergie ; en aéronautique, dans les satellites et dans la fabrication du matériel électrique) électronique (les composants électroniques, les connecteurs) et thermique (les chaudières murales, radiateurs de véhicules, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques et nucléaires). Les propriétés de ces alliages dépendent de leurs états microstructuraux, ces états résultent de l'historique des traitements thermiques et mécaniques qui ont été appliqués pour leur obtention.

Puisque la conductivité électrique du cuivre pur est réduite quand il y a présence des solutés en solution solide, la réaction de précipitation est considérée comme mécanisme important de durcissement structural de ces alliages. Cette réaction fournit non seulement la haute résistance mécanique mais reconstitue également la conductivité électrique de l'alliage par l'épuisement de la matrice des solutés. La réaction de précipitation est une réaction thermoactivée qui génère une microstructure évolutive qui influe sur les propriétés métallophysiques du matériau. Il y a deux types de précipitation ; continue et discontinue. La précipitation continue est massive et homogène, et améliore sensiblement les propriétés (dureté, résistance mécanique) du matériau, alors que la précipitation discontinue est hétérogène, détériore les propriétés mécaniques et réduit la tenue à la corrosion.

Les alliages les plus utilisés pour les applications industrielles étaient basés sur le système Cu-Be [4]. Cependant, il y a des difficultés dans leurs traitements et leurs applications dues à la toxicité élevée du béryllium et ses composés. Par conséquent, des tentatives ont été toujours faites pour développer d'autres alliages ayant les propriétés mécaniques et physiques semblables à cet alliage. Parmi plusieurs alliages à base de cuivre récemment étudiés, les alliages de Cu-Ni-Si ont créé l'intérêt considérable dû à leur haute résistance et à leur conductivité électrique élevée. Certaines de ces alliages ont été considérées comme produit de substitution potentiel pour les alliages de Cu-Be. Le durcissement de ces alliages est dû à la présence des précipités finement distribuées dans la matrice. Plusieurs investigations ont mené à l'identification de ces précipités correspondant ou phases intermétalliques  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si ;  $\gamma$  -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> [5-6] ou  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si [7].

1

Durant les dernières décennies il y est eu beaucoup de travaux sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Cu-Ni-Si traités selon différents processus. Au contraire, très peu d'études ont été consacrées aux aspects cinétiques et thermodynamique de la réaction de précipitation. Il y a longtemps que Kim et al [8] ont présenté quelques résultats d'analyse thermique (ATD) sur un alliage similaire. Aucune autre recherche récente n'a été faite pour la détermination des paramètres cinétique et thermodynamique associés à la précipitation.

Dans notre contribution nous présentons les résultats d'une étude thermochimique (ATD) et (DSC) de la réaction de précipitation dans l'alliage Cu-2.65 Ni-0.6 Si (% en poids). Dans le but de corréler l'évolution structurale de l'alliage aux différentes étapes des thermogrammes d'ATD et de DSC, nous avons tenté de réaliser une caractérisation métallographique (Microscopie optique) et microscopie électronique à balayage. A partir des différents thermogrammes établis de l'ATD, nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation en utilisant la méthode de Kissinger. Nous avons calculé la force motrice de la précipitation en utilisant les fonctions optimisées des enthalpies libres de Gibbs des phases (la matrice) Cu-Ni-Si et (le précipité d'équilibre)  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, Ces énergies ont été estimées en utilisant le modèle de la solution régulière de Hildebrand (pour l'énergie molaire de Gibbs de la matrice) et le modèle des Sous Réseau (pour le précipité) [9].

Ce mémoire regroupe en plus d'une introduction générale et d'une conclusion, trois parties :

La première partie comprend quatre chapitres dont :

Le premier chapitre présente des généralités sur les solutions solides, les transformations de phases et phénomènes de précipitation continue et discontinue.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la thermodynamique des phénomènes de précipitation, la germination et la croissance.

L'objectif du troisième chapitre est la présentation de la modélisation des grandeurs thermodynamiques associées à la précipitation.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation du cas du système Cu-Ni-Si.

Dans la deuxième partie nous présentons toutes les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Pour la préparation (métallographique) et l'analyse quantitative EDAX, Diffraction des Rayons X, Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage de nos échantillons après traitements, l'Analyse Thermique Différentielle et l'Analyse Enthalpique Différentielle.

Enfin dans la troisième partie, nous rassemblons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

2

## PARTIE A

# GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS, LEURS ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

## **CHAPITRE I**

# LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS CONTINUE ET DISCONTINUE

#### I.1 Notions de solution solide et de transformation de phases

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

#### I.1.1 Solution solide

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

Au-delà de C<sub>B</sub>, A et B peuvent encore former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle de A pur dite *intermédiaire*. On observe aussi des solutions de A et B dont l'existence n'est possible que sur un domaine de concentration limité (quelques % ou moins) ou très limité : on dit alors que A et B forment un *composé intermédiaire*, caractérisé généralement par une « formule moléculaire »  $A_x B_y$  [10].

#### I.1.2 Limite de solubilité

Tous les métaux et composés présentent une certaine solubilité à l'état solide. Mais jusqu'à quel point ? Peu de métaux sont miscibles en toute proportion. Afin de déterminer la solubilité d'un composant métallique dans un autre, Hume-Rothery a précisé les facteurs favorables à cette solubilité par des règles semi-empiriques dites *règles de Hume-Rothery*. Chaque facteur apparaît comme une condition nécessaire mais non suffisante [11].

**Règle des 15%** : si les rayons atomiques des éléments A et de *B* diffèrent de plus de 15 %, la solubilité mutuelle de *B* dans *A* est limitée. Lorsqu'ils diffèrent de moin de15%, d'autres facteurs peuvent limiter la miscibilité des deux éléments. Ainsi le nickel et le cobalt sont miscibles en toutes proportions dans le fer  $\gamma$ , leurs diamètres atomiques sont très voisins. Mais le soufre, qui a le même rayon atomique que le fer, n'est pas miscible en toutes proportions dans ce dernier.

**Règle de polarisation** : plus les éléments *A* et *B* ont des électronégativités différentes, ils auront une forte tendance à former des phases intermédiaires stables, ce qui réduit leur solubilité réciproque. Par exemple l'argent et l'aluminium ont des rayons atomiques voisins mais forment trois phases intermédiaires.

**Règle de valence :** ce facteur est très favorable à l'insertion des atomes étrangers. En effet, plus la valence de *B* est plus forte que celle de *A* plus est facile de dissoudre *B* dans *A*. C'est pourquoi, dans les alliages binaires, celui qui a une forte valence est toujours plus soluble dans celui qui a une faible valence.

**Règle de la concentration électronique** : La solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés ou solutions intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique, c'est-à-dire du nombre d'électrons de valence par atome.

Dans les alliages à base des métaux nobles, les solutions solides primaires sont limitées à des concentrations électroniques inferieurs à 1.42 électron/atome. Les phases  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ apparaissent au voisinage des concentrations électroniques 3/2,21/13 et 7/4, c'est-à-dire autour des compositions CuZn, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>et CuZn<sub>3</sub>, pour les laitons, Cu<sub>5</sub>Sn, Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub> et Cu<sub>3</sub>Sn pour les bronzes, etc.... C'est pourquoi, ces phases sont parfois appelées phases électroniques. Les phases hexagonales ( $\xi$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ) couvrent le domaine de concentration électronique allant de 1.32 à 2.0, avec une zone interdite de 1.89 à 1.93 électron /atome.

Bien que cette notion de concentration électronique ait connu de grand succès, elle ne peut guère être étendue à d'autres métaux, la notion de nombre d'électron de valence par atome n'étant pas claire [12].

#### **I.1.3** Types de solutions solides

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

#### I.1.3.a Solution solide de substitution

La plupart des solutions solides sont de type substitutionnel dans lequel les atomes B occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base A. Ce type de solution solide se rencontre surtout quand les rayons atomiques de A et de B sont proches. En pratique, le facteur de dimension est donné par [13] :

$$"f = \left(\frac{d_{solvant} - d_{solut\ell}}{d_{solvant}}\right) \times 100 \le 15\%"$$
 (I.1)

Il y a alors solubilité mutuelle complète. La structure cristalline de la matrice est conservée, mais pas son volume atomique il en découle une variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'atomes de soluté B (*loi de Végard*).

$$\frac{a-a_0}{a_0} = x_B \frac{r_{B-r_A}}{r_A}$$
(I.2)

Où *a* est le paramètre de maille de la solution solide « AB »,  $a_0$  est le paramètre de maille du cristal « A » pur,  $x_B$  est la concentration atomique en soluté,  $r_A$  est le rayon atomique du solvant et  $r_B$  est le rayon atomique du soluté [14].

Le système CuNi en est un exemple (CFC) ; c'est une phase désordonnée dans laquelle les atomes A et B sont distribués au hasard sur les sites cristallins de leur structure commune.



Figure I.1: Solution solide de substitution

Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

#### I.1.3.b Solution solide d'insertion

Dans ce type de solution solide les atomes insérés doivent évidemment être très petits. Cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments H, B, C, N et O. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice *A*. Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition. Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente de forte énergie entre les orbitales de valence d d'un métal de transition et les orbitales s et p des atomes légers précités. Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué. De manière générale, les impuretés d'insertion ont de très fortes influences sur les propriétés physiques des métaux, en particulier sur les propriétés de déformation plastique, de conductivité électrique et de supraconductivité, ainsi que de diffusion atomique [11].



Figure I.2: Formation d'une solution solide d'insertion.

Il est en principe facile de reconnaitre si une solution est d'insertion ou de substitution en comparant la densité expérimentale à la densité théorique. Cette dernière est calculée à partir des dimensions de la maille et n'a pas la même valeur, pour une composition donnée, suivant le type de solution [10].

Ces deux classes jouent un grand rôle dans le calcul de l'entropie de mélange.

#### I.1.3.c Solution solide ordonnée / désordonnée

La répartition des atomes du soluté « B » parmi les atomes du solvant « A » dans les solutions solides est normalement aléatoire de telle manière qu'il est impossible de prédire quels atomes vont occuper quels sites. Mais si les atomes A préfèrent avoir des atomes A pour voisins et si les atomes B préfèrent de même être entourés d'atomes B, dans ce cas, on a un rassemblement ou cluster (Figure I.3.d), la solution solide peut démixer, elle forme une solution solide *désordonnée* (Figure I.3.a, c), quand, au contraire, les atomes A préfèrent être au voisinage d'atomes B, la solution solide est dite *ordonnée* (Figure I.3.b).



Figure I.3: Structure des solutions solides :

- a) Substitutionnelle désordonnée,
- b) Ordonnée,
- c) Interstitielle désordonnée et
- d) Amas ou cluster [15].

#### I.1.4 Phase et transformation de phases

#### I.1.4.a Phase

#### Définition de Gibbs :

Dans son traité : « Equilibrium of Heterogeneous Substances » (1875-1878),Gibbs définit en 10 lignes un concept très important auquel il attribue le nom de Phase. Voici, littéralement traduite, la définition originale de Gibbs :

"Considérons différents corps homogènes qui peuvent être formés d'un nombre quelconque de substances composantes, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera uniquement à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération, ni de leur quantité, ni de leur forme. Nous appellerons de tels corps, qui se distinguent par leur composition et leur état, les différentes **phases** de la matière considérée, regardant tous les corps qui ne différent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres, les surfaces de séparation étant planes, dans un équilibre qui ne dépend pas de résistances passives aux échanges, seront appelées **coexistantes** [16].

On peut encore définir la phase comme suit :

Une phase est une partie chimiquement et physiquement homogène d'un système séparée des autres parties par une interface. Un liquide homogène constitue une phase, un solide peut être constitué d'une seule ou plusieurs phases [17].

#### I.1.4.b Transformation de phases

Une transformation de phase est un changement des propriétés du système, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, champ magnétique ...) ou par l'application d'une contrainte.

Cette transformation a lieu lorsque ces paramètres atteignent une valeur seuil. La présence ou non de la transformation de phases est réglée par la thermodynamique et le << comment >> de cette transformation est largement imposée par la cinétique.

La transformation de phases est une réaction qui s'accompagne de modification dans la nature et le nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels. Conformément au second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phases puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état donné à un autre, par réarrangement des atomes le constituant. L'état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale [18].

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

#### I.1.4.c Types de transformation de phases à l'état solide

Les transformations de phases à l'état solide peuvent se ranger de plusieurs manières suivant que le critère choisi est le type de déplacement des atomes « par diffusion ou par glissement », ou le nombre d'atomes déplacés « homogène »ou « hétérogène », ou encore le nombre de phase mis en jeu [12].

D'après Christian [19] on distingue deux types de transformations de phases :

#### Transformations homogènes:

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

### **Gransformations hétérogènes:**

Ces transformations se produisent par des processus discontinus et localisés tel qu'à chaque instant de la transformation, un nombre limité d'atomes seulement passe de

l'arrangement de départ à l'arrangement produit. Dans ce genre de transformations, on distingue :

#### a. Les transformations à croissance athermique (sans diffusion) :

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

#### b. Les transformations à croissance thermo activée :

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

Les transformations avec diffusion à courte distance comme les transformations allotropiques des métaux purs, transformations polymorphiques des alliages, transformation ordre-désordre dans certain cas et la recristallisation.

Les transformations avec diffusion à longue distance. Elles sont gouvernées soit par la diffusion en volume (précipitation continue), soit par la diffusion des atomes au niveau des interfaces en migration (précipitation discontinue).

Avec flux de chaleur : c'est le cas de la solidification et de la fusion.



Tableau I.1 : Types de transformation de phases d'après [12].

#### I.1.5 Grains et joints de grains

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

selon les traitements reçus. Leur taille peut avoir une grande influence sur les propriétés du matériau.

Les surfaces d'accolement des grains adjacents sont les joints de grains ce sont des imperfections bidimensionnelles, ils assurent la cohésion entre des cristaux d'orientation différente. Dans les joints les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des cristaux adjacents, sans que les liaisons atomiques soient rompues. Si un monocristal est isotrope, un polycristal est généralement anisotrope ; les grains ont une orientation cristallographique aléatoire et les propriétés mesurées sur un très grand nombre de grains représentent une moyenne de l'ensemble. Pour le cuivre, le module de Young est 110 GPa, alors que, mesuré sur un monocristal il varie de 67 GPa selon la direction <100>, à 192 GPa selon les directions <111> [20]. L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau.

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

Lorsque la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres, la proportion des joints de grains devient importante. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques de ces matériaux sont alors essentiellement gouvernées par ces derniers. Les joints de grains sont ainsi un facteur important pour expliquer les différences entre les propriétés physiques des matériaux à nanostructures et celles des matériaux à grosseur de grains classique [21,22].



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

On peut observer les joints de grains au microscope optique, ou à l'œil nu s'ils sont suffisamment grands, grâce à une attaque chimique appropriée. En effet, l'attaque chimique étant d'autant plus efficace que les forces sollicitant les atomes sont plus faibles, le métal se dissout plus aisément aux joints de grains révélant ainsi ses limites malgré le développement actuel des méthodes de caractérisation à l'échelle microscopique. L'observation de la microstructure au moyen du microscope optique constitue toujours une des méthodes de choix pour le métallurgiste lui permettant de se faire une première idée sur la structure et propriétés des métaux et de leurs alliages [23].

La description cristallographique des joints de grains et leurs propriétés dépendent de l'orientation mutuelle des cristaux contigus. Nous introduisons, à ce propos, les deux notions suivantes :

#### I.1.5.a Joint de faible désorientation (ou angularité)

Il existe deux types de joints simples : les joints de flexion qui contiennent l'axe de rotation des grains (Figure I.5.a) et les joints de torsion qui sont perpendiculaires à cet axe (Figure I.5.b) la différentiation entre sous joins et joints se fait en général sur la base de la valeur de l'angle de rotation  $\theta$ . Si  $\theta$  est inférieur à 10°, on considère qu'il s'agit de sous joints. Les sous-joints peuvent être décrits en termes de réseaux de dislocations. On distingue entre sous-joints de flexion, dont la structure peut être considérée comme un ensemble de dislocations-coins parallèles, et sous joints de torsion, caractérisés par un réseau de dislocations vis. Nous nous limiterons au cas des joints de flexion.



Figure I.5: Types de joints de grains : (a) joint de flexion ;(b) joint de torsion [24].

On parle alors de « paroi de dislocations » ou encore de «joint de faible désorientation» (Figure I.6.a).



Figure I.6.a: Joints de faible désorientation.

#### I.1.5.b Joint de grande désorientation

Si la désorientation est importante, alors seuls restent à l'interface les atomes dont la position est commune aux réseaux des deux cristaux. La figure I.6.b représente des joints de grains séparant deux réseaux adjacents.



Figure I.6.b: Joint de grande désorientation - atomes communs aux deux réseaux.

#### I.1.6 Phénomènes de diffusion

Ce sont des phénomènes de migration des atomes ou des molécules dans les matériaux solides ou liquides, qui déterminent la cinétique d'un grand nombre de transformations de phases. La diffusion est un phénomène de transfert atomique ou moléculaire activé thermiquement. Les phénomènes de diffusion s'observent pratiquement dans tous les solides, aussi bien dans le cas des cristaux purs (autodiffusion) que dans celui des solutions. Ces processus sont beaucoup moins rapides dans le cas de solutions de substitution car ce mécanisme de diffusion met en jeu les lacunes présentes dans le réseau cristallin.

Pour qu'un atome, ou un segment de molécule, situé au voisinage d'une lacune puisse se déplacer, il faut qu'il y ait l'énergie suffisante pour écarter légèrement les atomes ou les segments de molécules adjacents de leur position d'équilibre. Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle. C'est un processus qui est favorisé (ou activé) par une élévation de température et par une faible énergie de liaison. Dans le cas d'une diffusion interstitielle, les sites de diffusion sont déjà formés par les interstices entre atomes sphériques, et il ne faut considérer que le passage de la barrière de potentiel [25].

#### Mécanismes élémentaires de diffusion

Dans les solides cristallins, les atomes occupent des positions bien définies d'équilibre (indépendamment des vibrations thermiques); ils se déplacent en sautant successivement d'un emplacement d'équilibre à l'autre. Les différents mécanismes possibles pour les structures denses sont schématisés dans la figure I.7 suivante :



- 1) L'échange direct,
- 2) L'échange cyclique,
- 3) Le mécanisme lacunaire,
- 4) Le mécanisme interstitiel direct,
- 5) Le mécanisme interstitiel indirect,
- 6) Le mécanisme dit de « Crowdion ».

Figure I.7: Schéma des principaux mécanismes de la diffusion atomique [15].

#### I.2 Phénomène de précipitation

Les phénomènes de précipitation prennent une place considérable dans les solutions métalliques, car elles modifient profondément les propriétés des alliages, parfois dans un sens favorable. Ces modifications consistent le plus souvent à des élévations de la contrainte de la rupture et de la dureté. Cependant même les propriétés magnétiques et électriques sont aussi influencées [26].

#### I.2.1 Mise en évidence du phénomène de précipitation

Dans la plupart des solutions solides métalliques, la solubilité limite d'un élément B dans la solution solide AB diminue avec la température. Il en résulte qu'un alliage, dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses [27].

Ce processus correspond à une transformation dans l'état solide avec augmentation du nombre de phases qui est habituellement désigné par le terme de précipitation [10] et peut être caractérisé par la réaction suivante :

#### $\alpha_{o} \rightarrow \alpha + \beta$

La précipitation consiste en général en une décomposition d'une solution solide sursaturée  $\alpha_0$  (phase homogène possédant au moins deux constituants) [28] en une nouvelle phase appelée précipité  $\beta$  riche en soluté et qu'est généralement dispersée à l'intérieur de la matrice et une solution solide appauvrie en élément de soluté  $\alpha$  (c'est la matrice appauvrie).

La réaction de précipitation est une réaction thermoactive qui se fait par la diffusion à longue distance des atomes dans des sites bien précis. C'est un processus qui se déclenche dans une solution solide sursaturée pour minimiser son énergie. Cette transformation s'effectue par l'apparition de réarrangements atomiques ou des fluctuations thermiques qui produisent les germes de la nouvelle phase. La précipitation peut se produire à la température ambiante (vieillissement naturel) ou à haute température (vieillissement artificiel). Ce processus de précipitation donne des états avec différentes propriétés physiques et présente aussi un grand intérêt pour le durcissement.

Et pour mettre à profit du point de vue métallurgique ce phénomène, on essaie de le contrôler pour obtenir les résultats que l'on souhaite, ceci nous amène à devoir passer par les trois étapes suivantes :

 $\vee$  1<sup>ère</sup> étape : le traitement d'homogénéisation lors duquel l'alliage est chauffé et maintenu à une température au-dessus de celle de la limite de solubilité, jusqu'à ce qu'une solution solide homogène soit obtenue dans le domaine monophasé. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents et élimine toute ségrégation dans l'alliage d'origine. La température d'homogénéisation doit être de préférence située entre celle de la limite de solubilité et celle du palier eutectique. Ainsi si on se trouvait en présence d'un eutectique hors d'équilibre, dont le solidus rentre dans le domaine monophasé, on éviterait de provoquer un début de fusion locale, en allant au delà de la température du palier. Cela provoquerait la « brûlure » de l'échantillon et sa détérioration définitive.

17

 $\vee$  2<sup>ème</sup> étape : suite à l'homogénéisation, l'alliage qui contient une seule phase est trempé rapidement. La grande vitesse de refroidissement ne laisse pas assez de temps pour le développement d'une transformation qui donnerait les phases d'équilibre ; ainsi, après trempe on se trouve toujours en présence d'une seule phase qui est maintenant hors d'équilibre. Elle est dite solution solide sursaturée, puisqu'elle contient plus de soluté que n'en compte la solution solide d'équilibre à cette température. dans le cas du durcissement structural, la trempe ne durcit pas l'alliage par conséquent, les propriétés mécaniques à l'état brut de trempe sont toujours médiocres.

 $\vee$  3<sup>ème</sup> étape : finalement, la solution solide sursaturée est vieillie à une température choisie dans le domaine biphasé. Plus cette température sera élevée, plus vite se fera la diffusion des atomes, ce qui provoquera l'apparition d'une où de plusieurs phases par divers processus : germination, croissance. En vue de favoriser un retour partiel vers les conditions d'équilibre et d'obtenir ainsi les propriétés mécaniques visées.

Les trois étapes sont illustrées sur la figure I.8.a



Figure I.8.a: Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

 $\alpha$ : Solution solide de concentration C % de B dans A.

β: Phase précipitée

- T<sub>1</sub>: Température d'homogénéisation (mise en solution)
- T<sub>2</sub>: Température de revenu (vieillissement).



Figure I.8.b: Représentation de la précipitation dans une solution solide.

#### I.2.2 Morphologie de la précipitation

Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités sont grossiers et très espacés. Dans le cas d'un refroidissement rapide, ils sont fins et très rapprochés [29].

Quand on refroidit lentement, l'enthalpie libre de précipitation est faible et le taux de germination est faible aussi et pour assurer la proportion des précipités d'équilibre, les rares germes doivent croître en de gros précipités très distants les uns des autres.

Les dislocations n'ont pas de difficultés à contourner les précipités et l'alliage ainsi obtenu a de faibles caractéristiques mécaniques. Si au contraire, on refroidit l'alliage rapidement, la structure obtenue est beaucoup plus fine. Comme l'énergie motrice est élevée, le nombre de germes l'est aussi. Les précipités, quoique petits, sont très rapprochés. Les dislocations mobiles ont du mal à les franchir et l'alliage est ainsi plus dur.

Si on refroidit trop rapidement, la précipitation peut être totalement évitée. Cependant, il est possible d'augmenter considérablement la dureté de l'alliage en lui faisant subir un vieillissement.

#### I.2.3 Séquences de la précipitation

Le phénomène de précipitation peut s'effectuer de différentes façons, par l'intermédiaire d'états transitoires plus ou moins nombreux. Les très nombreuses investigations relatives aux différents processus de précipitation sont bien résumés dans la thèse de Bouirden [30] de laquelle nous tirons les principaux processus de précipitation, au nombre de quatre :

- **§** la formation initiale d'amas ou zones de Guinier -Preston,
- **§** La précipitation de phases cohérentes, transitoires et métastables,
- **§** la précipitation discontinue,
- **§** la précipitation continue ou généralisée.

Guinier et Preston en 1938 [31] ont expliqué la formation d'amas d'atomes de soluté au sein de la solution solide. Ces amas sont appelés : zones de Guinier et Preston (G.P.) ce sont de petits domaines cohérents avec la matrice dont la concentration bien définie en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin.et qui provoquent un changement appréciable de la dureté de certains alliages.

#### I.2.4 Aspects cristallographiques des précipités

La notion de cohérence entre la matrice et les précipités est importante, car elle permet de décrire les caractéristiques et certaines propriétés des précipités présents dans la matrice. Selon la disposition du précipité au sein de la matrice. On peut trouver trois types de produits suivant la classification de Hornbogen [32].

#### 1. Précipités cohérents

Le précipité et la matrice ont la même structure cristalline (Figure I.9.a et c) ou des structures cristallines différentes obtenues par un cisaillement à partir de la phase mère (Figure I.9.b) et l'interface reste toujours cohérente. La déformation élastique des deux réseaux donne un terme d'énergie important.

#### 2. Précipités semi cohérents

Le précipité et la matrice forment une interface contenant un certain nombre de défauts linéaires (Figure I.9.d).

#### 3. Précipités incohérents

Le précipité et la matrice ont des structures différentes pour lesquelles il n'existe aucune interface cohérente (Figure I.9.e).

	. 1	•	•	•	•	۱.	-	++			L	• 1 • .	1 • 1	•1•	1.		$\mathbf{A}$	~ ^	~	~ /		$\overline{\nabla}$		$\overline{\nabla}$	$\bigtriangledown$
4	1	•	•		٠	•	b	++	1-1-1	•	с Г,	·	ĿI	• •	•	d	5X	X	XX	X	e	Э	$\Leftrightarrow$	æ	$ \longleftrightarrow $
		•.	1	1			$\mapsto$	+++	-14-		•1	15	0	1	<b>T</b> .	- V	$\times\!\!\!\times$	$\times$	XX	Х	$\leftrightarrow$	Å	1-2	×	$ \land $
-		4			À			$\downarrow$	∖ ¥I i		. 10	1.	0	0	τ.	$\!$	$\sim$	X	X	X	A	X	££	$\mathcal{B}_{k}$	X
		1.			1			K	V4	-	• 1	1.	6	0/1		$\!$	XX	$\sim$	×X	х	$\times$	$\mathbb{D}$	44	BX	$\bowtie$
-		7			1.			$\Delta V$	111	-		10	1	77	Ţ.	$\times$	X.	X	ХX	X	$\times$	$\bowtie$	48	5 <u>×</u>	$\bowtie$
-								21	$\downarrow$	•	•	1.			•	$\times$	$\sim$	X	$\times \times$	Х	$\times$	$\mathbb{N}$	$\sim$	XX	$\mathbb{N}$
-						t,	$\square$			•		• * •		· ' ·	Γ.	$\times$	$\times$	$\propto$	$\times\!$	X	$\ge$	$\bowtie$	$\times \times$	XX	$\mathbb{X}$

Figure I.9: Divers types de précipitation dans les solides :

- a) Cohérence parfaite sans distorsion.
- b) Cohérence avec distorsion due à un cisaillement.
- c) Cohérence avec distorsion due à une variation de volume.
- d) Précipité semi-cohérent.
- e) Précipité incohérent.

#### I.2.5 Types de précipitation

Les processus de précipitation à partir de solutions solides sursaturées ; qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales, la précipitation continue (homogène) et la précipitation discontinue (hétérogène).

#### I.2.5.a Précipitation continue

La précipitation continue dite aussi générale ou homogène résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés ; les caractéristiques de cette transformation sont :

Ø la variation continue du paramètre de réseau de la phase mère durant le vieillissement [33].

 $\emptyset$  Une croissance relativement lente des cristaux  $\beta$  individuels au sein de la matrice  $\alpha$ , les cristaux de la matrice conservent leur structure, mais leur concentration change continuellement. La précipitation est continue lorsque la saturation des cristaux mixtes métastables est faible [26].

Ø Les précipités peuvent se présenter en différentes formes comme les aiguilles, bâtonnets, sphéroïdes, ellipsoïdes, cuboïdes et structure de Widmanstäten.

Ø Elle est conditionnée par la diffusion des atomes de solutés dans la matrice et par les relations cristallographiques entre précipités et matrice.

En général, la précipitation continue se produit aux hautes températures sauf pour certains cas comme les alliages à base de plomb destinés à la production des grilles de batteries de démarrage automobile [34].

#### I.2.5.b Précipitation discontinue

La précipitation est dite discontinue lorsqu'au cours de la transformation il y a coexistence de deux régions, l'une où la transformation est complète et l'autre où la solution solide est encore sursaturée. La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules qui contiennent des précipités sous forme de lamelles de précipités  $\beta$  dotés d'un espacement régulier  $\lambda$  et séparées par des lamelles de la phase mère appauvrie en atomes de soluté  $\alpha$  (d'où l'autre appellation précipitation cellulaire). Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes, l'une correspondant à la solution solide encore sursaturée et l'autre à la solution solide d'équilibre.



**Figure I.10:** Micrographie MET montrant une région de précipitation continue (en haut) et précipitation discontinue (en bas) d'un échantillon de l'alliage AZ91 vieilli à 200°C pendant 4h [35].

La limite de la cellule constitue le front de réaction qui présente une limite incohérente pour laquelle la distance inter lamellaire prend des valeurs de 0.5 nm et dans des cas particuliers 1.0 nm, les changements de structures et de composition se produisent seulement dans les régions adjacentes à l'interface mobile.



Figure I.11: Représentation schématique de la réaction de précipitation discontinue [36].

La précipitation discontinue s'opère à basse température à mesure que la température s'élève, la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continu augmente. Un tel changement de mécanisme a été remarqué dans les alliages Cu-In [37].La précipitation discontinue dépend particulièrement du degré de sursaturation de la solution solide .notant que la précipitation discontinue se produit lorsque la sursaturation est importante et que sa cinétique est d'autant plus rapide que cette sursaturation est forte. Les lieux préférentiels d'apparition du précipité sont les imperfections tels que : joints de grains, dislocations, plans de glissement etc...

#### I.2.6 Types de précipitation discontinue

Les propriétés physiques et particulièrement les propriétés mécaniques des alliages dépendent de la nature et de la forme des précipités et aussi de leur états de dispersion c'est à dire du type de la précipitation discontinue qu'on présente ci-dessous :

#### 1- 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, elles sont introduites au cours d'un laminage contrôlé alors elles peuvent conduire à une précipitation abondante et très fine, favorable à l'amélioration de la résistance mécanique [38].



Figure I.12: Représentation schématique de la réaction de précipitation se produisant sur les dislocation.

#### 2- Précipitation sur les joints intra-cristallins

Les joints de grains présentent généralement des endroits privilégiés pour la formation des précipités. Le précipité apparait fréquemment en premier lieu le long des joints de grainset en suite il apparait à l'intérieur des cristaux de la matrice c'est pour ça que généralement le précipité sur le joint intra-cristallins est plus volumineux à un instant donné du traitement de revenu que le précipité à l'intérieur des cristaux.

#### **3-** Précipitation aux joints d'interphases

Les joints d'interphases constituent des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température. La réaction de précipitation discontinue aux joints d'interphases ressemble à celle se produisant aux joints de grains [38].

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 [39] 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 [40] 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.

#### 4- 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. Pour un revenu isotherme, la distance interlamellaire reste approximativement constante, mais dans leurs travaux Gust et al [41] 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.2.7 Mécanismes de germination et de croissance de la précipitation discontinue

#### I.2.7.a La germination

Plusieurs modèles de germination ont été proposés par différents chercheurs et reposent essentiellement sur les deux premiers et importants modèles suivants :

#### 1. Modèle de Tu et Turnbull ou « Puckermechanism »

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Turnbull [42] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase  $\beta$  sur un joint de grains statique (Figure. I.13.a). La figure I.13.b montre une particule  $\beta$  après une croissance considérable ; son orientation pouvant être déterminée par le plan de contact du grain 2, ils supposèrent que l'orientation choisit l'énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase  $\beta$  sont différentes dans les deux grains ( $\sigma_2 < \sigma_1$ ), ce qui donne une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque  $\beta$  pour réduire l'énergie d'interface et la plaque  $\beta$  se retrouve dans le grain 2 (Figure I.13.c et I.13.d). Une seconde plaque  $\beta$  se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite, vont apparaître successivement plusieurs plaques ou lamelles (Figure I.13.e) constituant une précipitation cellulaire. Tu et Turnbull [42] proposèrent que le mouvement initial nécessaire du joint de grains est induit par la précipitation de la particule *b*. Des études expérimentales [43,44] et théoriques [45,46] ont montré que l'énergie libre de Gibbs d'activation du processus de germination *DG*<sup>\*</sup> décroît considérablement si les facettes de germes sont formées aux joint de grains. La position des précipités par apport au joint de grains au cours des premiers stades de la précipitation discontinue, est très sensible au schéma de ce modèle qui est basé particulièrement sur la réduction de l'énergie d'interphase  $\alpha/\beta$ .



**Figure I.13:** Développement d'une précipitation discontinue d'après le modèle de Tu et Turnbull [42].

#### 2. Modèle de Fournelle et Clark

Fournelle et Clarck [47] ont considéré que la migration du joint de grains due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont les premiers étapes 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 (Figure I.14. a et I.14.b). Ces germes, appelés allotriomorphes, agissent comme des centres de fixation forçant ainsi le joint de grains migrant à s'introduire entre eux (Figure I.14.c). Les atomes 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 I.14.d montre l'allongement des allotriomorphes, suivant la courbure du front de réaction.

La distance interlamellaire reste pratiquement constante lors de la croissance des cellules et requiert la diffusion de l'atome soluté à travers la phase sursaturée vers les grains de la phase précipitée qui en est riche. Quand la distance interlamellaire est fixée, les conditions de cette diffusion ne changent plus, car la distance que les atomes de soluté ont franchi et les compositions de phase restent les mêmes.



**Figure I.14:** Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [47].

#### I.2.7. b Mécanisme de croissance

En réalité, un front de réaction de précipitation n'est jamais parfaitement plan, ni de forme d'un hémisphère. Trois types de morphologies peuvent être rencontrés :

- La morphologie à simple couture « Single Seam » est la plus idéale et dans laquelle le domaine de précipitation se développe uniquement d'un côté du joint de grains.

- La morphologie dite en S [48] le long du joint de grains, des domaines de précipitation se développent alternativement de part et d'autre du joint (Figure I.15). Fournelle proposa l'emploi du terme « S mécanisme » pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti [47].

- La morphologie à double couture « double Seam » [49], où la précipitation discontinue semble se développer simultanément des deux côtés du joint (Figure I.16).

Les deux mécanismes "simple-couture" et "double-couture" ont pu être mis en évidence dans l'alliage Mg-Al par [50].



Figure I.15: Schémas du mécanisme « S » de la précipitation discontinue d'après [47].


Figure I.16 : Développement « Double Couture » par le mécanisme en « S » d'après [49].

#### I.3 Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages

La réaction de précipitation discontinue a des effets indésirables sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages, il est important de comprendre tous les mécanismes régissant cette réaction pour en être en mesure de la contrôler et même éventuellement de l'éliminer. C'est dans cette voie que plusieurs chercheurs [51] ont essayé de contrôler cette réaction en additionnant, par exemple, un troisième élément pour les alliages binaires.

L'étude de la précipitation et des phénomènes de germination et de croissance d'un point de vue thermodynamique est d'une grande utilité pour les métallurgistes. C'est ce qu'on va présenter dans le chapitre suivant.

### **CHAPITRE II**

### THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES DE PRECIPITATION

#### **II.1** Thermodynamique de la germination

La théorie classique de la germination repose sur l'évaluation de la stabilité et des possibilités de croissance d'un germe de la nouvelle phase en fonction de la dimension de ce germe.

Lorsqu'une phase  $\alpha$ , supposée initialement homogène, est portée à une température ou elle devient instable et tend à donner naissance à une nouvelle phase  $\beta$ , cette dernière ne devient effectivement stable que lorsqu'elle a atteint un certain volume critique que l'on peut évaluer de la façon suivant. L'enthalpie libre de formation du germe initial doit être négative pour que ce germe soit stable. Or, celle-ci comporte deux composantes, l'une effectivement négative représentant la variation d'enthalpie libre volumique  $\Delta G_V$ , associée à la formation de la nouvelle phase  $\beta$  à partir de  $\alpha$ , l'autre positive représentant la variation d'enthalpie libre superficielle  $\Delta G_S$ , associée à la création de l'interface entre les deux phases. Supposant le germe sphérique et de rayon r, on a :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \tag{II.1}$$

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\beta - G_\alpha) \tag{II.2}$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2.\,\sigma\tag{II.3}$$

En appelant  $G_{\beta}$  et  $G_{\alpha}$  les enthalpies libres spécifiques volumiques du précipité  $\beta$  et de la solution sursaturée  $\alpha$ . Et  $\sigma$  l'enthalpie libre superficielle spécifique de l'interface  $\alpha/\beta$ . La variation globale de l'enthalpie libre liée à la formation du germe s'écrit donc :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(G_\beta - G_\alpha\right) + 4\pi r^2 \cdot \sigma \tag{II.4}$$

La courbe de la variation de  $\Delta G$  en fonction de r est présenté sur la figure (II.1). Elle présente un maximum pour une valeur de  $r_0$  de r donnée par la relation :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 (G_\beta - G_\alpha) + 8\pi r.\sigma = 0$$
(II.5)

Ce qui conduit à :

$$r_0 = \frac{-2\sigma}{G_\beta - G_\alpha} = \frac{-2\sigma}{\Delta G(\alpha \to \beta)}$$
(II.6)

La valeur particulière  $r_0$  dépend de la température par le terme  $\Delta G(\alpha \rightarrow \beta)$ . Elle représente le rayon critique.



Figure II.1: Variation de l'énergie libre en fonction du rayon de germe.

En effet, si  $r < r_0$  on a  $\frac{d\Delta G}{dr} > 0$ , ce qui signifie que pour tout germe dont le rayon est inférieur au rayon critique une augmentation du rayon doit entraîner un accroissement de l'enthalpie libre du système, ce qui est un évènement hautement improbable. Alors ces germes tendront à disparaître.

Au contraire, pour  $r > r_0$  on a  $\frac{d\Delta G}{dr} < 0$ , ce qui signifie que tout accroissement de volume du germe de rayon supérieur à  $r_0$  entraine une diminution de l'enthalpie libre du système. C'est à dire un accroissement de la stabilité alors ces germes tendront à se développer [10].

#### II.2 Phénomène de croissance

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction des atomes ou 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. Dans la croissance par diffusion d'une phase dans un système binaire, il faut considérer non seulement le transfert des atomes à travers l'interface, mais aussi la redistribution des deux espèces d'atomes, puisque la phase en développement à une composition différente de celle de la phase mère. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers l'interface par diffusion ou éloignés de cette dernière (croissance contrôlée par la diffusion dans la phase mère), et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance contrôlée par la traversée de l'interface).

# II.3 Grandeurs thermodynamiques principales associées lors des transformations de phases

#### II.3.1 Conditions d'équilibre thermodynamique

Au cours d'une transformation de phase, la variation d'enthalpie libre doit diminuer (G étant une fonction d'état) et qui s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{II.7}$$

#### Avec

 $\Delta H$ : est la variation de l'enthalpie de réaction,

T : est la température thermodynamique,

 $\Delta S$ : est la variation de l'entropie.

Plus de détails seront présentés dans le prochain chapitre.

## II.3.2 Grandeurs thermodynamiques mesurables :(Détermination expérimentale des grandeurs fondamentales)

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante Enthalpique et sont donc les informations les plus pertinentes :

- les potentiels chimiques sont obtenus principalement par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (mesure de pression de vapeur, cellule d'effusion de Knudsen...) ou bien par des techniques potentiométriques (mesures f.é.m de cellules électrolytiques à électrolytes liquides ou solides).

- la calorimétrie permet d'obtenir les chaleurs spécifiques, les enthalpies de réaction et de formation.

#### La variation de l'enthalpie et la capacité thermique

La capacité thermique massique à pression constante  $C_p$ , est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpies en fonction de la température pour une phase donnée. Elle s'exprime en joule par Kelvin et par kilogramme ou éventuellement en J.K<sup>-1</sup>. Mol<sup>-1</sup>(capacité thermique molaire) en peut obtenir l'enthalpie en appliquant la relation fondamentale [52]:

$$H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^T C_P \, dT \tag{II.8}$$

La détermination expérimentale de l'enthalpie peut être obtenue directement par des mesures calorimétriques.

L'entropie peut être obtenue à partir de la capacité en appliquant la relation suivante :

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT$$
 (II.9)

Dans laquelle S(T) représente l'entropie à la température T.

#### L'enthalpie libre

Il s'agit d'évaluer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  qui accompagne la formation d'une mole d'un alliage (*AB*) suivant la réaction :

 $N_A$  moles de métal A +  $N_B$  moles de métal B  $\longrightarrow$  1 mole de solution (AB)

Où N<sub>A</sub> et N<sub>B</sub> sont les fractions molaires du métal A et du métal B dans l'alliage.

#### II.4 Grandeurs cinétiques et thermodynamiques calculables

#### **II.4.1 Grandeurs cinétiques calculables**

Dans les solides cristallins, les atomes occupent des positions bien définies d'équilibre (indépendamment des vibrations thermiques); ils se déplacent en sautant successivement d'un emplacement d'équilibre à l'autre. Pour qu'un atome puisse diffuser (passé d'un site à un autre). Il lui faut une énergie suffisante et une position libre.

Le coefficient de diffusion D s'écrit :

$$D = D_0 e^{-\binom{E_A}{RT}}$$
(II.10)

 $E_A$ : est *l'énergie apparente d'activation* de la diffusion des espèces chimiques et c'est l'un des facteurs cinétiques essentiels car il caractérise la barrière de potentiel qu'ils doivent franchir. C'est l'énergie minimale qu'un atome doit posséder pour pouvoir changer de position [20].

#### **L'énergie d'activation**

Le profil énergétique d'une réaction (Figure II.2) renseigne sur les transformations d'énergie qui ont lieu pendant son déroulement. La réaction élémentaire dont le profil énergétique est présenté ici est dite exothermique car l'état final (les produits C+D) de la réaction est plus bas que l'état initial (les réactifs A+B) : le système a cédé plus d'énergie qu'il n'en a absorbé. Cette variation globale d'énergie potentielle correspond à la variation d'enthalpie entre les réactifs et les produits, appelée enthalpie de réaction ( $\Delta$ H). Par ailleurs, pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit acquérir un minimum d'énergie (phase d'activation) pour initier la réaction : c'est l'énergie d'activation ( $E_A$ ). Le système passe ainsi par un maximum d'énergie et se trouve dans un état dit état de transition, qui correspond au moment où les réactifs forment un agrégat, appelé complexe activé, au sein duquel les liaisons sont en train de se rompre et de se former. Puis le système évolue vers son état final (phase de désactivation) dont l'énergie potentielle peut être inférieure à celle de départ (réaction exothermique avec dégagement de chaleur) ou supérieure (réaction endothermique avec absorption de chaleur).



Figure II.2: Courbe de l'énergie d'activation.

#### a. Cinétique chimique de la transformation de phase

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est de toute première importance dans toutes les applications de la chimie, la maîtrise de cette *vitesse* est fondamentale pour un bon usage des substances chimiques et éviter des catastrophes : emballement des réactions, explosions.

La réaction chimique prise en considération est la suivante :

$$X \to Y + Z$$

Avec : X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide, Z est un gaz.

Dans ce cas, la réaction est utilement suivie en thermogravimétrie différentielle qui offre l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation. La température est

le facteur ayant la plus grande influence sur la vitesse des réactions chimiques. La dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la température a fait l'objet d'études expérimentales intensives. Plusieurs équations empiriques ont alors été proposées, mais c'est la Loi d'Arrhenius qui s'est imposée. Cette loi a été vérifiée depuis pour un très grand nombre de réactions [53].

La loi d'Arrhenius montre que la valeur de l'énergie d'activation a l'importance prépondérante sur la vitesse des réactions on peut dire que les réactions ayant des énergies d'activation les plus faibles sont les plus rapides et inversement celles qui ont les énergies d'activations les plus élevées sont les plus lentes.

La loi d'Arrhenius peut être inscrite en fraction transformée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} (1-\alpha)^n \tag{II.11}$$

Avec :

 $E_A$ : est l'énergie d'activation,

T: est la température absolue,

 $\alpha$  : le degré de transformation,

t : est le temps,

R : est la constante des gaz,

La constante A : est appelé facteur de fréquence ou facteur de pré exponentiel,

*n* : est l'ordre de la réaction.

Dans cette équation,  $(1 - \alpha)$  représente la fraction non transformée du corps solide X, qui peut être exprimée pondéralement :

$$l - \alpha = m/m_o \tag{II.12}$$

m: la masse de X à l'instant t,

 $m_0$ : masse initiale de X.

L'équation d'Arrhenius correspond à une cinétique homogène et le degré de transformation  $\alpha$  est exprimé en termes de concentration.

En ATD, le régime de chauffe est linéaire ; la vitesse d'échauffement  $\beta = dT/dt$  est constante. L'intégration de l'équation (II.11) et le développement en série (les termes situés au -delà du second étant négligés) donnent :

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{A}{E_A} \frac{RT^2}{\beta} e^{-\frac{E_A}{RT}} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right)$$
(II.13)

Cette intégration soulève quelques difficultés, car il n'y a pas une stricte correspondance entre le temps intervenant dans l'expression de la vitesse de réaction et celui de la vitesse de chauffe.

Les paramètres cinétiques qui figurent dans les relations précédentes : *A*, *E*, *n*, caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la réaction chimique proprement dite. Ils sont de ce fait sous la dépendance des conditions opératoires : géométrie de l'échantillon, vitesse d'échauffement. On devra donc admettre des conditions expérimentales strictement définies (échantillon) et une gamme de vitesses de chauffe suffisamment étroite s'il est question de faire varier ce facteur. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes expérimentales de calcul de ces facteurs cinétiques ; dans notre contribution nous nous intéressons à évaluer l'énergie d'activation associée à la réaction de précipitation par l'une de ces méthodes. Pour cela nous avons choisi la méthode de Kissinger [54]. Nous détaillerons tout d'abord cette méthode puis nous citons encore d'autres méthodes.

#### b. La méthode de KISSINGER

Cette méthode a été développée par Kissinger en 1957 en étudiant la cinétique des réactions du type : solide  $\rightarrow$  solide' + gaz.

Elle repose sur la similitude des courbes d'ATD (Analyse Thermique Différentielle) et TGD (Thermogravimétrie Différentielle) [54].Les idées initiales se trouvent dans les travaux de Murray et White et celui de Swell. Ces auteurs ont admis que le maximum de la vitesse de réaction ( $d\alpha/dt$ ), indiqué sur les courbes de thermogravimétrie différentielle (TGD), correspondait au maximum ( $\Delta$ T) m du pic d'ATD.

Au maximum de la vitesse de réaction on a :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \mathbf{0} \tag{II.14}$$

La différentiation de l'équation (II.11) conduit à :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{d\alpha}{dt} \left[\frac{E_A\beta}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1}e^{-\frac{E_A}{RT}}\right]$$
(II.15)

A la température  $T_m$  qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, le premier terme est nul, ce qui implique:

$$\frac{E_A\beta}{RT^2} = An[1-\alpha]_m^{n-1}e^{-\frac{E_A}{RT_m}}$$
(II.16)

En combinant les équations (II.15) et (II.16), il vient :

$$n[1-a]_m^{n-1} = 1 + (n-1)^{\frac{2RT_m}{E_A}}$$
(II.17)

Dans la mesure où le terme  $\frac{2RT_m}{E_A}$  est petit devant l'unité, l'équation (II.17) peut se réduire à :

$$\mathbf{n}[\mathbf{1}-\alpha]_m^{n-1} \approx \mathbf{1} \tag{II.18}$$

En introduisant (II.18) dans (II.16) on arrive à :

$$\frac{E_A\beta}{RT_m^2} = Ae^{-\frac{E_A}{RT_m}}.$$
(II.19)

Et en différentiant :

$$-\frac{E_A}{R} = \frac{d\left(Ln\frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} \tag{II.20}$$

Kissinger conclut que cette équation est indépendante de l'ordre de la réaction, et que l'énergie d'activation  $E_A$  est obtenue en portant ( $Ln \frac{\beta}{T_m^2}$ ) en fonction de ( $\frac{1}{T_m}$ ).

Ce graphique exprime la manière selon laquelle se déplace la température  $T_m$  du maximum du pic avec la vitesse d'échauffement  $\beta$ . Dans un certain nombre de cas, il conduit approximativement à des droites (Nuthans et Wendlandt). La connaissance d' $E_A$  apporte avec l'équation (II.19) une détermination du facteur de fréquence A [53].

#### c. Méthode de Friedman : (méthode différentielle)

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{\alpha} \mathbf{f}(\alpha) e^{-\frac{E_A}{RT}}$$
(II.21)

En utilisant le logarithme de cette équation (II.21), nous pouvons réécrire :

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = ln[A_{\alpha}\mathbf{f}(\alpha)] - \frac{E_A}{RT}$$
(II.22)

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion  $\alpha$ . Ainsi, pour une série d'expériences anisothermes, la pente de la droite obtenue en traçant le terme de gauche de l'équation (II.22). En fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion. La méthode de Friedman est simple à utiliser et ne fait aucune approximation. Par contre, elle est sensible au bruit de mesure expérimental, si bien que d'autres méthodes ont dû être développées pour y remédier. Ces méthodes sont appelées méthodes intégrales.

#### d. Méthodes intégrales

Ces méthodes utilisent la forme intégrale de l'équation (II.21). Dans le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation, après réarrangement, conduit à :

$$ln\left(t_{\alpha,i}\right) = ln\left[\frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}}\right] + \frac{E_{\alpha}}{RT_{i}}$$
(II.23)

 $t_{\alpha,i}$  est le temps correspondant à la conversion  $\alpha$  pour une réaction isotherme à la température  $T_i$ . A partir de l'équation (II.23),  $E_{\alpha}$ est obtenu directement pour plusieurs expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps en fonction de l'inverse de la température.



Figure II.3: Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.

Dans le cas d'expériences anisothermes, le problème est plus complexe. Aucune intégrale rigoureuse permettant le calcul de E ne peut plus être obtenue. Nous obtenons cependant des expressions moyennant certaines approximations dans le cas des expériences anisothermes. Pour cela, nous considérons une forme modifiée de l'équation (II.21):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \mathbf{f}(\alpha) e^{-\frac{E_A}{RT}} \qquad . \tag{II.24}$$

Où q est la rampe (pente) de température  $\left[q = \frac{dT}{dt}\right]$ . En notant  $\left[u = \frac{E_A}{RT}\right]$ , la forme intégrale s'écrit :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{Rq} P(u)$$
(II.25)

Avec: 
$$P(u) = \frac{e^{-u}}{u} - \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$$
 (II.26)

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

#### e. Méthode D'Ozawa, Flynn et Wall

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

$$Ln P(u) \cong 5,3305 - 1,052u \tag{II.27}$$

Ainsi, l'équation (II.25) devient une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln q \simeq \ln \left(\frac{A_{\alpha}E_{\alpha}}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 + 1,052 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}\right)$$
(II.28)

En traçant le logarithme de (q) en fonction de l'inverse de (T) pour une conversion et en répétant cette opération pour chaque conversion, nous obtenons la dépendance d' $E_{\alpha}$  avec  $\alpha$ .



Figure II.4: Description de l'analyse de la méthode d'Ozawa, Flynn et Wall [55].

#### f. Méthode Boland et al ou Kissinger modifiée

Boland et al [56] ont développé une méthode de calcul de  $E_A$  similaire à celle de Kissinger mais postulant l'ordre 1 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \ e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{II.30}$$

On peut montrer que :

$$\frac{d}{dt}\left(exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)\frac{RT^2}{E_A\lambda}\right) = exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)\left(1 + \frac{2RT}{E_A}\right)$$
(II.31)

Si  $\frac{2RT}{E_A} \ll 1$  l'intégration par partie de l'équation (II.30) en utilisant l'équation (II.31) conduit à :

$$\frac{\alpha}{A} = exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)\frac{RT^2}{E_A\beta}$$
(II.32)

Le rapport  $\frac{\alpha}{A}$  est constant pour la gamme de vitesses de chauffe étudiée et donc l'équation (II.32) se résume à :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = cste - \frac{E_A}{RT} \tag{II.33}$$

Le tracé de  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour différentes valeurs de  $\beta$ , permet de calculer  $E_{A}$ .

#### g. Méthode de Freeman-Carroll

La méthode de Freeman-Carroll pour l'analyse cinétique d'une transformation nonisotherme est fréquemment utilisée entre un grand nombre d'autres méthodes proposées, En général cette méthode postule l'équation cinétique du type :

$$-\frac{dx}{dt} = Kx^n \tag{II.34}$$

$$y = -\frac{E}{R}x * n \tag{II.35}$$

En dérivant, on obtient :

$$Y = \frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \qquad et \quad X = \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\ln(1-\alpha)} \tag{II.36}$$

E et n peuvent être obtenus à partir de la pente de la droite obtenue en traçant [57]:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \qquad \text{en fonction de} \qquad \frac{\left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]}{\Delta \ln(1-\alpha)} \,.$$

#### h. Méthode de Crane-Ellerstein

A partir de la relation d'Arrhenius, la vitesse apparente de la réaction:

$$K = A \ e^{-\frac{E}{RT}} \tag{II.37}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K. (1 - \alpha)^n \tag{II.38}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot K \cdot (1 - \alpha)^n \tag{II.39}$$

Pour une vitesse de balayage  $\beta = \frac{dT}{dt}$  constante de DSC :

$$\frac{dH}{dT} = A\left(\frac{\Delta H}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n$$
(II.40)

La différentielle par rapport à T conduit à :

$$\begin{pmatrix} \frac{d^2 H}{dT^2} \\ \frac{d H}{dT} \end{pmatrix} T^2 = \begin{bmatrix} \frac{E}{R} - \frac{nT^2}{(1-\alpha)\Delta H} \cdot \left(\frac{\Delta H}{dT}\right) \end{bmatrix}$$
(II.41)

Le Gradient  $\frac{dH}{dT}$  pourrait être converti pour la vitesse de balayage constante  $\beta$  à :

$$h = \frac{dH}{dT} = \frac{dH}{\beta.dt} \tag{II.42}$$

r est l'aire du pic de la courbe DSC est fonction de la fraction non transformée [58] :

$$\mathbf{r} = (\Delta H - H) = (1 - \alpha) \cdot \Delta H \tag{II.43}$$

Dans notre contribution nous avons choisi la méthode Kissinger pour sa simplicité et sa fiabilité.

#### **II.4.2** Grandeurs thermodynamiques calculables

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de la modélisation car celle-ci consiste justement à décrire pour toutes ces phases l'enthalpie libre qui contient toute l'information thermodynamique. Dans le chapitre suivant on va présenter quelques modélisations pour le calcul des grandeurs thermodynamiques associées aux solutions solides et aux phénomènes de précipitation dans ces solutions. **Chapitre III** 

### MODELISATIONS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES A LA PRECIPITATION

La modélisation des systèmes ternaires nécessite préalablement celle des binaires. Dans un premier temps, nous exposerons les descriptions dans la littérature des binaires. Avant de présenter les différentes modélisations on doit d'abord donner quelques définitions :

#### **III.1** Quelques notions de bases

#### **III.1.1 Variables thermodynamiques**

Ce sont les quantités observables en thermodynamiques appelés aussi coordonnées thermodynamiques ; Elles sont de deux types :

#### 1. Variables extensives

Pour un système fermé, séparé de l'extérieur par un contour, les grandeurs susceptibles de traverser ce contour sont appelées les grandeurs thermodynamiques extensives, elles dépendent de la quantité de matière, elles sont, de ce fait, additives. Par exemple volume, l'énergie, l'entropie et le nombre de moles.

#### 2. Variables intensives

Elles ne sont pas susceptibles de traverser le contour du système fermé elles sont indépendantes de la quantité de matière et ne sont pas additives. *T*, *P* et  $\mu_i$  sont chacune le quotient des différentielles de deux grandeurs extensives et ainsi elles sont insensibles à la taille globale du système. Elles peuvent être mesurées localement en n'importe quel point du système : sonde de température, sonde de pression, électrode de *PH* ... c'est pourquoi on les appelle des grandeurs intensives [59].

#### **III.1.2** Les diagrammes de phases

Les diagrammes d'équilibre de phases représentent donc, dans des conditions prévisibles par la thermodynamique, les domaines d'existence à l'équilibre des diverses phases qui se forment dans le système en fonction de sa composition chimique et des paramètres externes qui lui sont imposés. Ils permettent une visualisation rapide de l'état du système. Puisque les propriétés des alliages dépendent largement des phases qui le constituent, on comprend l'intérêt d'une telle représentation qui permet de matérialiser les conditions d'obtention des phases souhaitées ou, à l'inverse, d'éviter la formation des phases indésirables. Les diagrammes d'équilibre constituent donc le document de base des métallurgistes, outil indispensable que l'on consulte en priorité [60].Les techniques utilisées pour la détermination des diagrammes d'équilibre sont de plusieurs types : L'analyse

thermique, La mesure de certaines grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie), Les mesures calorimétriques, L'analyse micrographique.

La thermodynamique de l'équilibre ne prend pas en compte la cinétique nécessaire pour atteindre un équilibre, ni les mécanismes d'évolution vers cet équilibre. En pratique, l'état d'équilibre est rarement complètement atteint ; ainsi après la solidification d'un alliage, les phases solides qui le constituent ne présentent pas une composition homogène ; c'est ce que l'on appelle la ségrégation mineure primaire, qui ne peut s'effacer que par un long recuit d'homogénéisation. L'état de non-équilibre est beaucoup plus prononcé encore pour les transformations qui se produisent entre phases solides et qui s'effectuent à plus basse température que la solidification.

#### **III.1.3** Fonctions potentielles thermodynamiques

Soit un système contenant m constituants susceptibles d'évoluer, et dont l'état ne dépend que du volume, de la température et de la pression. L'énergie interne  $U=U(S, V, N_1, N_2,..., N_m)$  est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système. Sa forme différentielle s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_i \neq j} dN_i$$
(III.1)

Où *S*: L'entropie,

V: Le volume,

*N<sub>i</sub>*: Le nombre de moles du constituant *i*. Avec:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} = T \tag{III.2}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i} = -P \tag{III.3}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j\neq i}} = \mu_i \tag{III.4}$$

La relation (III.1) devient :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i$$
(III.5)

Où : T La température thermodynamique du système et le terme TdS représente la chaleur reçue par le système.

*P*: au signe près, c'est la pression interne du système et « -PdV » représente l'énergie mécanique reçue par le système.

 $\mu_i$ : Le potentiel chimique du constituant i, et «  $\mu_i dN_i$  » est l'énergie chimique reçue par le système lors de l'échange du constituant *i* [59].

En plus de l'énergie interne, il existe encore trois fonctions potentielles qui dérivent des transformations de Legendre de l'énergie interne :

$$H=H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_m) = U + PV$$
(III.6)

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m) = U - TS$$
 (III.7)

$$G = G(T, P, N1, N2, \dots, Nm) = H - TS$$
 (III.8)

Leurs formes différentielles sont les suivantes :

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i$$
(III.9)

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i$$
(III.10)

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i \tag{III.11}$$

Avec :

*H*: L'enthalpie,

F: L'énergie libre de Helmholtz,

G: L'enthalpie libre.

D'où les trois définitions du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,P,N_{J\neq i}}$$
(III.12)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_{j \neq i}}$$
(III.13)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_{j \neq i}} \tag{III.14}$$

#### III.1.4 L'entropie

 $S = S(U, V, N_i)$  étant l'entropie du système qui représente la mesure quantitative du désordre global du système qui peut être considéré dans l'hypothèse, comme la somme de plusieurs contributions :

L'entropie d'agitation thermique (distribution des phonons) ;

L'entropie de configuration (distribution des atomes sur les sites) ;

L'entropie électronique (distribution des électrons sur les états quantiques) ;

L'entropie magnétique (distribution des spins demi-impairs).

Chacun de ces termes s'exprime par la formule de Boltzmann :

$$S = k ln(w_{eq}) \tag{III.15}$$

 $w_{eq}$ : le nombre de distributions microscopiques à l'équilibre de la population concernée (phonons, atomes, électrons, spins) qui représentent le même état macroscopique. K: la constante de Boltzmann. Pour un système totalement isolé; Clausius a posé le second principe de la thermodynamique : L'état d'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie du système est maximal [61].

#### **III.1.5** L'enthalpie

L'enthalpie H est une fonction d'état qui décrit des changements d'énergie d'un système à pression constante, elle est reliée avec la liaison entre un atome et ses voisins, et peut être définie comme :

$$H = U + PV \tag{III.16}$$

Le changement de l'enthalpie DH a pression constante est donne par :

$$\Delta H = \Delta Q_p = \Delta U + P \Delta V \tag{III.17}$$

#### **III.2** Grandeurs intégrales et grandeurs partielles

#### III.2.1 Grandeurs intégrales et grandeurs intégrales molaires de chaque phase

Un système physico-chimique est en équilibre thermodynamique contenant c constituants en état d'équilibre. Dans son état actuel, il est formé par  $\varphi$  phases, toutes à la température T et sous la pression P. L'une quelconque de ces phases contient actuellement un certain nombre de moles des divers constituants :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,....,  $n_i$ ,...,  $n_c$ .

Toute grandeur extensive relative à cette phase  $\varphi$  est actuellement parfaitement déterminée, mais varierait si nous modifions *P*, *T* ou les n<sub>i.</sub> on peut donc considérer toute

grandeur extensive de la phase comme une fonction continue des variables actuelles : P, T, $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,..., $n_i$ ,..., $n_c$  [16].

Par exemple: *E*, *F*, *H*, *G*, *S*, *V* sont fonction de (*P*, *T*, *n*<sub>1</sub>, *n*<sub>2</sub>, *n*<sub>3</sub>,...., *n*<sub>i</sub>,....,*n*<sub>c</sub>.).

Ainsi définies les grandeurs *E*, *F*, *H*, *G*, *S* et *V* s'appellent les grandeurs intégrales de la phase  $\varphi$ . On définit également les grandeurs intégrales molaires de cette phase :

$$E_m = \frac{E}{\sum n_c}, F_m = \frac{F}{\sum n_c}, H_m = \frac{H}{\sum n_c}, G_m = \frac{G}{\sum n_c}, S_m = \frac{S}{\sum n_c}, V_m = \frac{V}{\sum n_c}$$
(III.18)

#### **III.2.2 Grandeurs partielles molaires**

Puisque Les fonctions thermodynamiques extensives (volume, entropie, enthalpie, énergie interne et énergie libre) dépendent non linéairement des concentrations des éléments. On peut écrire chaque fonction thermodynamique extensive *Y* comme une somme linéaire des variables (*T*, *P*,  $N_1$ ,  $N_2$ ,....) [61] :

$$Y = Y(P, T, n_1, n_2, n_3, ..., n_i, ..., n_c)$$

Exprimons sa différentielle totale exacte :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i$$
(III.19)

La dérivée partielle  $\overline{Y}_{l} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_{i}}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}$  s'appelle la grandeur partielle molaire isobare et

isotherme du constituant i dans la phase  $\varphi$ , c'est une variable locale (intensive) [16].

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange, elles dépendent de la nature du constituant. Cependant elles présentent également la réponse du milieu à l'addition de ces constituants [62,63].

#### **III.2.3** Condition d'équilibre

Un système est en équilibre lorsque son énergie interne est minimale. Si ce système est à température et pression constante, son état d'équilibre est caractérisé par une enthalpie libre minimale [64].Donc l'état d'équilibre d'un système isobare et isotherme est défini par l'équation:

$$dG_{T,P} = \mathbf{0} \tag{III.20}$$

Soit :

$$\sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i = \mathbf{0} \tag{III.21}$$

Pour un système à deux constituants A-B avec deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  on trouve que:

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$
 et  $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$ 

Donc à l'équilibre les potentiels chimiques de chaque constituant sont égaux dans toutes les phases en présence.

#### **III.2.4** Condition de stabilité

Un équilibre peut être stable ou métastable. Un système est en équilibre stable quand son enthalpie libre a la plus faible valeur possible compatible avec les conditions extérieures imposées. Il est métastable si la configuration des particules qui le constituent correspond à un minimum de l'enthalpie libre au sens mathématique [64].

La condition de stabilité sous sa forme générale s'écrit:

$$d^2G \ge \mathbf{0} \tag{III.22}$$

Alors:

$$dTdS - dPdV + \sum_{i} d\mu_{i} dN_{i} \ge \mathbf{0}$$
(III.23)

Pour un système à température et pression constante cette condition s'écrit:

$$\sum_{i} d\mu_{i} dN_{i} \ge \mathbf{0} \tag{III.24}$$

La condition de stabilité d'une phase  $\phi$  s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial X^2} \ge \mathbf{0} \tag{III.25}$$

La condition limite  $\frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial X^2} = \mathbf{0}$ , s'appelle la condition spinodale. Elle sépare le domaine des concentrations d'une phase stable de celui de la phase instable.

#### III.2.5 L'activité

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui à l'état pur est fonction de la température appelée  $P_i^0$ . Lorsqu'un élément contient un

autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus  $P_i^0$  mais  $P_i$  inférieur à  $P_i^0$ .Dans la plus part des cas on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait, car les pressions mises en jeux sont très faibles. Alors on définit l'activité de l'élément i par la relation suivante [64]:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \tag{III.26}$$

La valeur de l'activité permet d'avoir la tendance d'un élément à s'échapper de la phase qui le contient [65]. Dans ce cas l'enthalpie libre molaire est donnée par :

$$G_i^m = RT lna_i \tag{III.27}$$

Deux phases contenant le même élément sont en équilibre si l'activité de cet élément est la même dans les deux phases.

#### III.2.6 Loi de Raoult

Dans le cas des solutions solides idéales, l'activité est égale à la concentration atomique de l'élément *i*, puisque la tension de vapeur de l'élément *i* varie linéairement en fonction de la concentration *x* de 0 à  $P_i^0$ . L'activité varie alors de 0 à 1.C'est-à-dire :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \tag{III.28}$$

C'est la loi de Raoult.

#### **III.2.7** Loi de Henry

Si la solution n'est pas idéale, elle ne suit pas la loi de Raoult. Pour une solution diluée les changements des propriétés thermodynamique, lors de l'introduction du soluté, sont proportionnels à la concentration atomique. Et l'activité est donnée par l'expression suivante :

$$a_i = \gamma_i x_i$$
 (Loi de Henry) (III.29)

 $\gamma_i$ : Coefficient d'activité du constituant i dans le mélange, qui peut être supérieur ou inférieur à 1. Il exprime les déviations de l'activité d'un constituant par rapport à l'idéalité. Ce coefficient dépend des concentrations des éléments présents dans la solution, Pour de très

faibles valeurs de  $x_i$ ,  $\gamma_i$  est constant, mais lorsque la solution n'est pas très diluée  $\gamma_i$  dépend des concentrations des éléments présents dans la solution (Figure III.1).



Figure III.1: Courbes d'activités de l'élément B : (a) Loi de Henry, (b) Loi de Raoult.

#### **III.2.8 Relation de Gibbs Duhem**

Si la fonction Y représente l'enthalpie libre G, les dérivées partielles  $\overline{g}_i$  sont identiques aux potentiels chimiques  $\mu_i$ , et qui expriment les tendances respectives des constituants à quitter la phase où ils se trouvent.

$$G^{\varphi} = \sum_{i=1}^{m} \mu_i^{\varphi} N_i^{\varphi} \tag{III.30}$$

$$\bar{g}_i^{\varphi} = \mu_i^{\varphi} = \bar{h}_i^{\varphi} - T\bar{S}_i^{\varphi} \tag{III.31}$$

 $\bar{g}_i^{\varphi}$ : L'enthalpie libre molaire partielle du constituant i dans la phase  $\varphi$ ,

 $\bar{h}_i^{\varphi}$ : L'enthalpie molaire partielle du constituant *i* dans la phase  $\varphi$ ,

 $\bar{S}_i^{\varphi}$ : L'entropie molaire partielle du constituant *i* dans la phase  $\varphi$ . La différentielle de *G* s'écrit donc :

$$dG = \sum_{i=1}^{m} N_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dN_i$$
(III.32)

Par comparaison avec la relation (III.11) on trouve que :

$$VdP-SdT = \sum_{i=1}^{m} N_i \, d\mu_i \tag{III.33}$$

C'est l'équation de Gibbs-Duhem. Lorsque le système est à température et pression constante cette équation prend la forme :

$$\sum_{i=1}^{m} N_i d\mu_i = \mathbf{0} \tag{III.34}$$

Cette relation a une grande importance en pratique, en particulier pour les alliages binaires; elle permet de calculer la fonction molaire partielle de l'un des deux éléments si l'on connaît celle de l'autre en fonction de la concentration.

#### **III.2.9** Fonctions de Darken

Darken propose de définir deux nouvelles fonctions  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  Pour décrire le comportement des constituants d'un système binaire *A*-*B* par les relations [16]:

$$\alpha_A = \frac{\log \gamma_A}{x_B^2} \tag{III.35}$$

$$\alpha_B = \frac{\log \gamma_B}{\chi_A^2} \tag{III.36}$$

Ces fonctions servent dans le calcul thermochimiques à déterminer de manière approximative les activités des éléments métalliques dans les alliages à l'état solide (difficilement accessibles) à partir de celles de l'état liquide (déterminées expérimentalement) et ce pour n'importe quelle température et concentration.

#### **III.3** Relation entre les courbes d'enthalpie libre et les diagrammes

La connaissance acquise des courbes d'enthalpie libre des différentes phases susceptibles d'apparaître dans un alliage, nous permet, en principe, de connaître le nombre et la composition des phases qui coexistent dans cet alliage lorsque celui-ci est dans un état d'équilibre à une température donnée. Il suffit de superposer sur un même diagramme les courbes d'enthalpie libre des différentes phases et de tracer les tangentes communes [66-68].

#### III.3.1 Les alliages présentant une miscibilité totale (cas d'un seul fuseau)

Dans ce type de diagramme les alliages sont miscibles en toute proportion (Figure III.2.a). La phase liquide est la plus stable dans le domaine qui se trouve au dessus de point de fusion de constituant le mois fusible et la courbe G du solide serait entièrement au dessus de

celle du liquide, tandis que au-dessous de point de fusion de constituant la plus fusible c'est la phase liquide qu'est la plus stable et la position de courbe de *G* serait l'inverse du premier cas. Entre les deux points de fusion des métaux purs constitutifs on trouve un domaine biphasé en forme d'un fuseau constitué d'une phase solide et une phase liquide. Pour connaître les concentrations remarquant la limite entre le domaine biphasé et la phase liquide d'une part et entre la phase solide et la phase biphasé d'autre par, a une température  $T_I$  il suffit de tracer la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre des deux phases (Figure III.2.f). Aux points de fusion des métaux purs constitutifs on a :



Figure III.2:(a) Diagramme d'équilibre d'un système présentant une miscibilité totale, (b, c, d, e, f) Courbes d'enthalpie libre.

### III.3.2 Diagramme des alliages présentant une miscibilité limitée à état solide et totale à l'état liquide (eutectique ou péritectique)

Trois types de phase peuvent coexister en équilibre dans ces alliages (liquide, solide  $\alpha$ , solide  $\beta$ ),  $\alpha$  et  $\beta$  sont supposés être deux systèmes différents [53] (Figure III.3). Pour établir le diagramme d'équilibre de cet alliage il suffit de superposer sur le même diagramme les

trois courbes d'enthalpie libre des différentes phases ( $\alpha$ ,  $\beta$ , liquide) et de trace les tangentes communes qui déterminent les étendues des domaines monophasé, biphasé et triphasé. A une température  $T_3$  (Figure III.4.c), il existe deux tangentes communes à ces courbes qui déterminent deux domaines biphasés différentes ( $\alpha + L$ ,  $\beta + L$ ). En abaissant encore la température, les pentes des deux tangentes se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à une température  $T_4$  pour laquelle les deux tangentes se confondent (Figure III.4.d). A cette température qui est la température eutectique les trois courbes d'enthalpie libre en la même tangente commune.



Figure III.3: Diagramme de phase d'un système présentant une miscibilité limitée (Eutectique).



Figure III.4 : Variation de l'enthalpie libre des solutions solides A-B, liquides et solides, dans des différentes températures, en fonction de la composition de l'alliages, dans le cas d'un diagramme présentant un eutectique.

Dans le cas des diagrammes péritectique (Figure III.5.a) la position relative des trois courbes d'enthalpie libre sera différente par rapport au cas précédant, la courbe de la phase liquide étant à une extrémité du diagramme. Comme dans le cas d'équilibre eutectique, à la température péritectique les deux tangentes se confondent en une seule.



Figure III.5:(a) Diagramme d'équilibre de phase péritectique, (b, c, d, e, f) Variation de l'enthalpie libre des solutions solide *A-B*, liquides et solides, dans des différentes températures, en fonction de la composition des alliages, dans le cas d'un diagramme présentant un péritectique.

#### III.4 Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès

#### **III.4.1 Grandeurs de mélange**

La grandeur de mélange est définie par rapport à un état de référence.

#### Etat de référence des corps purs :

On appelle *états de référence des corps purs* l'état structural déclaré des divers constituants purs du système. Ces états peuvent être les états réels stables des corps purs ou des états conventionnels fictifs même si les structures correspondantes n'existent pas pour ces corps purs [16]. A chaque état de référence d'un corps pur correspondent ses grandeurs thermodynamiques intégrales molaires :

 $E_{i,m}^{*}(T,P), H^{*}i, m(T,P), F_{i,m}^{*}(T,P), \mu_{i,m}^{*}(T,P), S_{i,m}^{*}(T,P), V_{i,m}^{*}(T,P).$ 

Prenant exemple de la capacité thermique molaire des corps purs cristallisés, la détermination des capacités thermiques molaires des corps purs  $C_p$  (T) est primordiale pour établir les enthalpies et les entropies de référence des corps purs. Les relations entre ses fonctions sont données par : les relations (II.8) et (II.9).dans le paragraphe II.3.2.

Comme il n'existe pas d'échelle absolue d'enthalpie, c'est pourquoi les tables SGTE expriment la différence :

$$G_{m}^{*}(T) - H_{mSER}^{*}(T_{0}) = \mu_{m}^{*}(T) - H_{m}^{*}(T_{0})$$
(III.37)

Où  $H^*_{mSER}$  (T<sub>0</sub>) désigne l'enthalpie, à T<sub>0</sub> =298.15 K, de la phase stable à cette température (Standard Element Reference), appelée état de référence standard (SER) car pour un corps pur, l'enthalpie libre molaire s'identifie au potentiel chimique.

On appelle grandeur intégrale de mélange la différence :

$$Y^{M} = Y(P, T, n_{1}, n_{2}, \dots, n_{i}, \dots, n_{c}) - \sum_{i}^{c} n_{i} Y^{*} i, m(P, T)$$
(III.38)

La définition des grandeurs partielles molaires s'applique aussi à  $Y^M$  tel que :

$$\overline{Y_{\iota}^{M}} = \left(\frac{\partial Y^{M}}{\partial n_{i}}\right)_{P,T,n_{j}} = \overline{Y_{\iota}} - Y^{*}i, m$$
(III.39)

#### III.4.2 Grandeurs d'excès

Certaines grandeurs thermodynamiques contiennent un terme qui tend vers l'infini. Pour tenter d'effacer cette branche infinie, on convient de soustraire à ces grandeurs des infiniment grands équivalents. Cette opération permettra dans certains cas de travailler sur des grandeurs qui resteront finies et qui sont appelées grandeurs d'excès [16].

Les grandeurs partielles molaires d'excès sont :

$$\overline{E}_{\iota}^{E} = \overline{E}_{\iota}^{M}, \overline{H}_{\iota}^{E} = \overline{H}_{\iota}^{M}, \overline{V}_{\iota}^{E} = \overline{V}_{\iota}^{M}, \overline{S}_{\iota}^{E} = \overline{S}_{\iota}^{M} + Rln \, x_{\iota}, \overline{F}_{\iota}^{E} = \overline{F}_{\iota}^{M} - RTln \, x_{\iota},$$
$$\overline{\mu}_{\iota}^{E} = \overline{\mu}_{\iota}^{M} - RTln x_{\iota}$$
(III.40)

Les grandeurs intégrales molaires d'excès sont :

$$H^{E} = \sum n_{i} H^{E}_{i} = H^{M}, V^{E} = \sum n_{i} V^{E}_{i} = V^{M}, S^{E} = \sum n_{i} S^{E}_{i} = \sum n_{i} S^{M}_{i} + R \sum n_{i} lnx_{i}$$
(III.41)

$$G^{E} = \sum n_{i} \mu_{i}^{E} = \sum n_{i} \mu_{i}^{M} - RT \sum n_{i} lnx_{i}$$
(III.42)

On définit également les grandeurs molaires intégrales d'excès, par exemple :

$$G_m^E = \sum x_i \mu_i^E = \sum x_i \mu_i^M - RT \sum x_i ln x_i$$
(III.43)

La grandeur  $G_m^E$  est la fonction modélisable utilisée pour calculer les diagrammes de phases, c'est la fonction thermodynamique la plus importante au plan pratique. Pour chaque phase, c'est cette fonction qu'il s'agit de modéliser, pour reconstituer un diagramme d'équilibre entre phases.

#### **III.5** Expression d'enthalpie libre dans les différentes phases

Pour un système multi-composant, il on distingue trois différentes contributions dépendantes de concentrations à l'enthalpie libre de la phase [69] :

$$G^{\alpha} = G^{r\acute{e}f} + G^{id} + G^{ex} \tag{III.44}$$

Le premier terme  $G^{ref}$  correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange mécanique des constituants de la phase. Le deuxième terme  $G^{id}$  correspond à l'enthalpie du mélange pour une solution idéale et le troisième terme  $G^{ex}$  présent l'énergie libre d'excès.

#### **III.5.1** La solution idéale

Au sens physique, l'idéalité représente l'interaction énergétique nulle entre les constituants de la solution et le désordre extrémal entre les espèces permutables [16].

Alors il est normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural [70] soit :

$$\overline{H}_{m}^{id} = \mathbf{0}$$

$$S_{mix}^{id} = -Rlnx_{i}$$
(III.45)

Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant i se comporte comme s'il était à l'état pur. L'enthalpie libre s'écrit alors:

$$G_{mix}^{id} = -TS_{mix}^{id} = RT \sum_{i} x_i \log x_i$$
(III.46)

et 
$$\begin{cases} \mu_a = RT \log (1-x) \\ \mu_b = RT \log x \end{cases}$$
 (III.47)

#### **III.5.2** Solution régulière d'Hildebrand

Les solutions idéales ne permettent pas de prendre en compte des interactions énergétiques, (répulsives ou attractives), entre les constituants. Dans une première approche de la prise en compte d'interactions faibles, on peut considérer qu'elles n'entraîneront pas une organisation très importante de la configuration des constituants dans la solution, si la température élevée est suffisamment élevée pour assurer le désordre idéal. C'est le sens physique qu'il faut attribuer à la solution régulière. On disjoint la fonction enthalpie (énergie d'interaction) de la fonction entropie (ordre de la solution). L'entropie de la solution est donc considérée comme idéale et on ajoute dans la fonction enthalpie intégrale de mélange un terme  $H_m^M$  qui doit s'annuler si la solution est un corps pur. La fonction algébrique la plus simple satisfaisant ces deux conditions est la fonction parabolique symétrique :

$$H_m^M = H^{ex} = A x_A x_B \tag{III.48}$$

Dans la relation (III.48) A désigne une constante indépendante de la température.  $H^{ex}$  est l'enthalpie d'excès. En effet, dans l'expression de l'enthalpie libre de mélange :

$$G_m^M = A x_A x_B - T S_m^{id} \tag{III.49}$$

L'entropie de mélange est égale à l'entropie intégrale de mélange d'une solution idéale on trouve ainsi :

**ü** pour une solution de substitution:

$$S_m^M = S^{id} = -R(x_A lnx + x_B lnx_B)$$
(III.50)

Alors pour la phase régulière telle que la solution désordonnée, et le liquide la formule de l'enthalpie libre prend la forme :

$$G^{\alpha} = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + x_a G_a^0 + x_b G_b^0 + G^{ex}$$
(III.51)

**ü** pour une solution d'insertion:

$$S_m^M = S^{id} = -R\left(x_A \ln\left(\frac{x}{1-2x_A}\right) - x_B \ln\left(\frac{x_B}{1-2x_A}\right)\right)$$
 (III.52)

Et une enthalpie intégrale de mélange ou d'excès parabolique :

$$G_m^E = H_m^M = \alpha RT x_A x_B \tag{III.53}$$

Avec  $\alpha$  est la fonction de Darken.

Son enthalpie libre intégrale de mélange vaut donc :

$$G_m^M = RT[\alpha x_A x_B + (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$$
(III.54)

Ce modèle extrêmement simple a été proposé initialement en 1929 par Hildebrand on lui donne aujourd'hui le nom de solution strictement régulière.

2

On établira aisément les grandeurs partielles de mélange et d'excès de cette solution :

$$\mu_{A} = RT (\propto x_{B}^{2} + \ln x_{A}) \mu_{B} = RT (\propto x_{A}^{2} + \ln x_{B})$$

$$\mu_{A}^{exc} = \propto RT x_{B}^{2} \mu_{B}^{exc} = \alpha RT x_{A}^{2}$$

$$\gamma_{A} = exp(\propto x_{B}^{2}) \gamma_{B} = exp(\alpha x_{A}^{2}) \qquad (\text{III.55})$$

2

#### **III.5.3** Solution non régulière

L'enthalpie libre dans ce cas s'écrit :

$$G = f(x)A(x,T) - TS^{id}$$
(III.56)

Le terme f(x)A(x,T) représente l'enthalpie libre d'excès. f(x) est une fonction de la fraction atomique du second constituant.

Elle s'écrit sous la forme [71]:

$$f(x) = x(1-x)$$
 (III.57)

#### III.6 Aspect thermodynamique de la réaction de précipitation

#### **III.6.1** La force motrice de la précipitation

La stimulante thermodynamique de la précipitation à partir des solutions solides sursaturées hors 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 :

$$P = P_c - P_i - P_b \tag{III.58}$$

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 [72] 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 :

$$\Delta G_I = \Delta G_{ppt}^n + \Delta G_{GB} + \Delta G_{def}^m + \Delta G_{\varepsilon}$$
(III.59)

Où :

- $\Delta G_{ppt}^{n}$ : la force avec laquelle les précipités provoquent la migration du joint de grain,
- $\Delta G_{GB}$  : représente la barrière d'énergie pour que les précipités croissent,
- $\Delta G_{def}^m$ : due à une déformation antérieure,
- $\Delta G_{\varepsilon}$ : 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 :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_c + \Delta G_{\gamma} + \Delta G_{def}^m + \Delta G_{\varepsilon}$$
(III.60)

Où :

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

 $\Delta G\gamma$ : le terme d'énergie de surface,

 $\Delta G_{def}^{m}$ : représente la prédéformation,

 $\Delta G_{\varepsilon}$ : l'énergie de déformation locale due à la différence des dimensions atomiques entre soluté et solvant.

# **III.6.2** Calcul de la force motrice (la variation de l'énergie libre de Gibbs) associée à la précipitation

Le processus de précipitation consiste en deux stades: la germination et la croissance.

La force motrice de la réaction de précipitation discontinue résulte du changement net de l'énergie libre de Gibbs qui consiste en deux contributions : la partie chimique ( $\Delta G_c < 0$ ) et la contribution interfaciale ( $\Delta G_v > 0$ ) [73].

C'est à dire :

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_v = (\Delta G_c^e. P) + \Delta G_v$$
(III.61)

Avec :

 $\Delta G_c^e$ : est la variation de l'énergie libre de Gibbs à la fin de la réaction si l'équilibre est atteint.

P : est un facteur donné par Cahn [36] sous la forme suivante :

$$P = \mathbf{1} - U^2 = \mathbf{1} - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e}\right)^2$$
(III.62)

Où :

- $x_0$ : la concentration initiale de la solution solide sursaturée  $\propto_0$ ,
- $x_1$ : la concentration de la lamelle  $\alpha$  formée,
- $x_e$ : la concentration d'équilibre de la lamelle  $\alpha$ .
- 0 < P < 1 qui exprime que l'équilibre n'est pas atteint.

$$\Delta G_{v} = \frac{2 * v * V_{m}}{\lambda}$$
(III.63)

Avec  $\upsilon$ : l'énergie libre par unité de surface de l'interface ( $\alpha/\beta$ ),

 $V_m$ : volume molaire et  $\lambda$  l'espacement inter lamellaire.

#### III.6.3 Calcul à partir des activités thermodynamiques des constituants

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

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + x_A \overline{\Delta G_A} + x_B \overline{\Delta G_B}$$
(III.64)

Avec  $G_A^0, G_B^0$ : énergie libre de Gibbs pour les composants purs A, B respectivement et  $\overline{\Delta G_A}, \overline{\Delta G_B}$ : les énergies libres de Gibbs molaire de mélange,

 $x_A$ ,  $x_B$ : sont respectivement les fractions molaires de A, B dans la solution A-B.

Et puisque les énergies libres partielles sont liées aux activités thermodynamiques par les expressions :

$$\overline{\Delta G_A} = RT \ln a_A \quad ; \qquad \overline{\Delta G_B} = RT \ln a_B \tag{III.65}$$

Où :  $a_A, a_B$  sont les activités thermodynamiques des composants A et B dans la solution solide, alors :

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$
(III.66)

Par l'application de cette équation à deux états [74], l'état d'origine (solution solide homogénéisée  $\alpha_0$ ) et final (les lamelles constituées de la solution solide appauvrie  $\alpha$  et du précipité  $\beta$ ) et (la quantité de chacune des deux phases étant calculée par la règle du bras de levier), on obtient :

$$\Delta G_{c}^{e} = -RT \left( x_{B}^{0} \ln \frac{a_{B}^{0}}{a_{B}^{e}} + x_{A}^{0} \ln \frac{a_{A}^{0}}{a_{A}^{e}} \right)$$
(III.67)

Où  $x_A^0, x_B^0$ : sont les fractions molaires des composants A et B respectivement dans la solution solide sursaturé  $\propto_0$ .

 $a_A^0, a_B^0$  et  $a_A^e; a_B^e$ : les activités dans la phase  $\alpha_0$  et la phase d'équilibre  $\beta$  respectivement.

D'après les lois de Raoult et Henry l'activité thermodynamique peut s'écrire en fonction de la concentration molaire telle que:  $a = \gamma x$ ;  $\gamma$  est un coefficient compris entre 0 et 1. Pour une solution idéale ( $\gamma = 1$ ) on retrouve l'équation suivante :

$$\Delta G_c^e = -RT \left( x_B^0 \ln \frac{x_B^0}{x_B^e} + x_A^0 \ln \frac{x_A^0}{x_A^e} \right)$$
(III.68)

 $x_A^0 et x_B^0$  peuvent s'écrire pour un alliage A - B de composition  $x_0$  en B de cette manière :  $x_B^0 = x_0$  et  $x_A^0 = 1 - x_0$  Ce qui donne :

$$\Delta G_c^e = -RT\left(x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e}\right)$$
(III.69)

Et par suite :

$$\Delta G_c = \Delta G_c^e \cdot P = -RT \left( x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right) \times \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right]$$
(III.70)

Cependant, dans une publication très récente, Bögel et Gust [75] ont pu réduire l'expression de  $\Delta G_c^e$ . après l'utilisation de l'approximation suivante:  $x_B^e \ll 1$  et  $x_B^e \sim x_B^0$  ce qui donne à la fin :

$$\Delta G_c^{\,e} = -RT \, \frac{\left(x_B^0 - x_B^e\right)^2}{2x_B^0} \tag{III.71}$$

La contribution interfaciale est exprimée par la formule suivante :

$$\Delta G_{\vartheta} = Aire.\,\sigma \tag{III.72}$$

Où  $\sigma$  est l'énergie libre par unité d'aire de l'interface  $\alpha/\beta$ .

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

$$2\frac{a}{\lambda}a^2 = 2\frac{a^3}{\lambda} = \frac{2V_m}{\lambda}$$
(III.73)

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

$$\Delta G_{\sigma} = \frac{2\sigma V_m}{\lambda} \tag{III.74}$$

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

$$\Delta G = -RT \left( x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right) \times \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] + \frac{2\sigma V_m}{\lambda}$$
(III.75)

#### III.6.4 Calcul à partir des fonctions optimisées Thermocalc

L'énergie libre de Gibbs associée à la précipitation peut être évaluée graphiquement en se basant sur les courbes représentatives de l'énergie libre de chaque phase [76]. Les fonctions optimisées sont stockées dans un module spécial dans le logiciel Thermocalc et on peut les avoir sous forme de tableaux et de courbes.  $\Delta G_c$  est donnée par la différence (M-N) (Figure III.6).



**Figure III.6:** Diagramme des énergies libres des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

#### III.6.5 Modèle des sous-réseaux

Ce modèle est relativement difficile et dépasse le cadre de ce travail. Cependant, nous avons utilisé l'équation correspondante à l'enthalpie libre de la phase précipité qu'est écrite sous ce modèle et qui est donnée par Miettinen [9] c'est pour cela, qu'on va donner une approche non exhaustive de ce modèle dans le paragraphe suivant :
Le formalisme appelé « Compound Energy Formalism » ou à « sous-réseaux » est décrit en détail par Hillert et Staffansson [77] et par Sundman et Agren [78]. Il permet la description des propriétés thermodynamiques de phases présentant un ordre à grande distance plus ou moins important ce qui se traduit par l'utilisation de sous-réseaux. L'enthalpie libre de la phase  $\varphi$  est décrite dans ce formalisme par l'équation (III.44) avec les termes suivants :

$$G^{\varphi,ref} = \sum G^{\varphi} \prod y_i^s \tag{III.76}$$

Avec

$$G^{\varphi} = \Delta G^{\varphi} + \sum_{i} n^{s} G_{i}^{\phi}$$
(III.77)

Où  $y_i^s$  représente la fraction molaire du constituant i sur le sous réseau s et  $n^s$  le nombre de sites du sous-réseau ;  $\Delta G^{\varphi}$  est l'enthalpie libre de formation de chaque composé stœchiométrique possible dépendant des constituants présents sur chaque sous réseau ;  $G_i^{\varphi}$  est l'énergie de Gibbs du constituant i dans son état standard  $\Phi$ .

$$G^{\varphi,id} = RT \sum_{s} n^{s} \sum_{i} y_{i}^{s} \ln y_{i}^{s}$$
(III.78)

Le terme d'excès prenant en compte les interactions est décrit par un développement de Redlich-Kister :

$$G^{\varphi,ex} = \sum_{i} \prod y_{i}^{s} \sum_{v} {}^{v} L^{\varphi}_{y_{i}:y_{j}} (y_{i}^{s} - y_{j}^{s})^{v}$$
(III.79)

Le symbole « ex » représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous-réseau s et  ${}^{v}L_{y_i;y_i}^{\varphi}$  : leurs paramètres d'interactions [79].

Dans notre étude, ce modèle est employé principalement pour décrire le composé non stœchiométrique. L'énergie de Gibbs molaires du composé intermédiaire (Ni<sub>2</sub>Si) sous la forme  $A_pB_q$  est exprimée :

$$G_m^{SER} = mG_A^{SER} + nG_B^{SER} + a + bT + cT \ln T$$
(III.80)

 $O\hat{u} : m + n = 1$ 

a, b et c sont des paramètres thermodynamiques à optimiser [80].

# **CHAPITRE IV**

# CAS DU SYSTEME Cu-Ni-Si

### IV.1 Propriétés physiques du cuivre

Le cuivre est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables. C'est un métal rouge plus ou moins foncé, d'un bel aspect, il est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. C'est sa caractéristique essentielle. La conductivité électrique du cuivre Cu recuit a été prise comme référence par la Commission Electrotechnique Internationale en 1913 ; elle est égale, par définition, à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). La résistivité électrique correspondante, à 20°C, est de 1,7241 10<sup>-8</sup> W.m. Par comparaison, la conductivité électrique de l'aluminium pur est de 63 % IACS. Sa densité est 8,92 kg/dm<sup>3</sup>, Température de fusion : 1084°C, Coefficient de dilatation : 1,7 mm/m pour 100 degrés. La solidité d'un fil de cuivre, la fiabilité des contacts électriques qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie électrique et électronique. A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre.

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

Il a aussi une bonne résistance à la corrosion. Cette propriété confère au cuivre et ses alliages de nombreuses applications : tuyaux d'adduction d'eau, récipients et conteneurs, robinetterie ; les pompes et canalisations d'eau de mer. Il est extrêmement ductile, il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Il se lamine très facilement en tôle, se martèle en feuilles très minces et s'étire en fils extrêmement fins. Il est aussi un métal esthétique, il est utilisé dans la bijouterie, l'horlogerie etc... [81].

## IV.2 Système Cu-Ni

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

conductivités électrique et thermique, l'usinabilité, l'aptitude à la déformation à froid et à chaud.

Le cuivre et le nickel cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (CFC), ils sont miscibles en toutes proportions. Le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Cu-Ni est représenté sur la figure IV.1.



Figure IV.1: Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Cu-Ni [82].

### IV.3 Système Cu-Si

Les deux éléments constituant ce système ont des structures cristallines différentes, le cuivre cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) et le silicium cristallise en structure diamant; conformément aux règles de Hume-Rothery.ils ne peuvent pas être miscibles en toutes proportions, ils forment plusieurs phases intermédiaires comme il est montré dans la section du diagramme représentée sur la figure IV.2.



Figure IV.2: Section du diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Cu-Si [9].

#### IV.4 Système Ni-Si

Le Nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) différente de celle du silicium alors ils ne sont pas miscibles en toutes proportions, ils forment aussi plusieurs phases intermédiaires montrées dans le diagramme de phases présenté sur la figure IV.3.



Figure IV.3: Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage binaire Ni-Si [9].

#### IV.5 Système Cu-Ni-Si

Le système Cu-Ni-Si est relativement complexe, il a été étudié la première fois par Corson [83, 84]. L'alliage étudié est Cu-1Si-3Ni (% en poids), les précipités identifiés responsables du durcissement structural sont :  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si ou Ni<sub>3</sub>Si sur la base d'une section quasibinaire du diagramme ternaire de Cu-Ni-Si. Cette identification a été plus tard contestée ; Okamoto [85] a étudié le système par des mesures thermiques, métallographiques, de rayon X, dilatométriques, et de dureté. Plusieurs sections isothermes et verticales ont été présentées. Il a réclamé que la section quasi-binaire en question était incorrecte et il a identifié la phase précipitée responsable du durcissement comme étant  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> qui est en accord avec Loockyer et Noble [5]; Robertson et al [86] ont constaté que le précipité est  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si.

En outre la structure des précipités des alliages Cu-Ni-Si est encore controversée. Beaucoup de chercheurs ont constaté que la phase précipitée est  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si qui a une structure orthorhombique et qu'un certain rapport d'orientation existe entre les précipités et la matrice [87].

Les structures et les quantités des précipités influencent considérablement les propriétés de l'alliage, qui dépendent principalement de la composition et de la température

vieillissement de l'alliage. Par conséquent le choix scientifique et raisonnable de la composition de l'alliage devrait être basé sur la connaissance du diagramme de phases [80].

Les sections isothermes de la partie riche en Cuivre du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni-Si présentés ci-dessous ont été calculées en utilisant le logiciel Thermocalc et plus particulièrement son module PARROT, les calculs sont évalués par WANG et al [88].



Figure IV.4 : Coupes isothermes du diagramme de phase de Cu-Ni-Si de la partie riche en Cu à : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C et (d) 600°C.



Figure IV.5: Coupes isothermes calculées du système Cu-Ni-Si dans la partie riche en cuivre : a)1010°C, b) 900°C, c) 950°C, d) 800°C [9].

Selon ces isothermes notre alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) est situé à la frontière du domaine triphasée  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si+CFC+ $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> et du domaine biphasée  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si+CFC. Par conséquent, les phases  $\delta$  -Ni<sub>2</sub>Si et  $\gamma$  -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> précipiteront dans cet alliage pendant le vieillissement.



**Figure IV.6**: a) Coupe isoplèthe calculée à 3% en poids du Ni dans la partie riche en cuivre du système Cu-Ni-Si. b) Coupe isoplèthe à 0.5% en poids du Si dans la partie riche en cuivre du système Cu-Ni-Si [9].



Figure IV.7 : Section du diagramme de phases calculée (coupe isoplèthe) à 3% (en poids) du Ni dans le système Cu-Ni-Si [89].

Selon le diagramme d'équilibre, les phases  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>,  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si et  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> peuvent précipitées dans un alliage situé dans la partie riche en cuivre; la structure et la proportion du précipité dépend de la composition de l'alliage et de la température et du temps du vieillissement. C'est la raison pour laquelle il y a un désaccord dans la littérature au sujet de la structure des précipités dans l'alliage Cu-Ni-Si.

# PARTIE B

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

# Introduction

Nous présentons dans cette partie le matériau utilisé ainsi que sa préparation et les différentes techniques de caractérisations effectuées (EDAX, DRX,....). Après les traitements thermomécaniques.

# **B.1 Présentation des échantillons**

Notre travail consiste à l'étude d'un alliage métallique qui nous a été fourni par " la société « Le Cuivre Industriel » France" sous forme cylindrique : L'alliage (Cu-2.65Ni-0.6Si) (% en poids) de diamètre 80 mm et 10 mm de hauteur.



Figure B.1: L'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) sous forme cylindrique.

La préparation des échantillons pour étude par diffraction des rayons X est spécifique à cette caractérisation. Nous avons procédé à la découpe du cylindre à l'aide d'un fil à électroérosion à l'ENEL (*Entreprise Nationale d'Electro-industrie*) de Tizi-Ouzou sous forme de parallélépipèdes à une vitesse de 3mm/min :

La longueur de 80 mm et la largeur de 10 mm et la hauteur de 10 mm .et puis nous sommes passés au découpage des échantillons de 4 mm d'épaisseur.



Figure B.2: Photographie des échantillons découpés par électroérosion.

## **B.2** Traitements thermomécaniques

La composition de l'alliage seule n'est pas suffisante pour conférer au matériau les propriétés mécaniques requises pour les applications industrielles, c'est pourquoi on a recours à des traitements thermomécaniques, qui consistent à associer un traitement thermique à une déformation plastique, simultanément, ces traitements produisent des améliorations de ces propriétés (résistance mécanique exceptionnelle), et qui provoquent les transformations de phases telle la précipitation et puisque cette dernière est une réaction thermoactivée nos échantillons subissent les traitements suivants:

- 1) un traitement thermique dit de mise en solution solide ou d'homogénéisation,
- 2) une déformation plastique par laminage à froid,
- 3) un traitement de recristallisation,
- 4) et enfin un traitement thermique de revenu.

#### **B.2.1** Mise en solution solide

Dans le but d'obtenir des solutions solides sursaturées, il est nécessaire de leurs faire subir un traitement de mise en solution (homogénéisation) ce traitement thermique permet d'assurer une vitesse et un temps de diffusion suffisants aux éléments d'alliages et ainsi d'uniformiser leur répartition. La température de ce traitement est déterminée à partir du diagramme d'équilibre des phases de l'alliage. Dans le cas de l'alliage ternaire Cu-Ni-Si, cette température est d'après Srivastava [91] située juste au dessus de la ligne de *Solvus* à 900 °C pour un temps de maintien de 2 heures.

La mise en solution solide est réalisée dans un four à moufle sous atmosphère contrôlé « sous un flux d'argon » a fin d'évité l'oxydation de nos échantillons. Ce traitement à été fait à la température de 900 °C pendant 2 heures, suivie d'une trempe rapide à l'eau, afin de figer la structure à l'état de solution solide sursaturée. Ce traitement a été réalisé au sein d'un Laboratoire à l'Académie des Sciences de Pologne.

#### **B.2.2 Traitement de déformation plastique par laminage**

On dit qu'un métal est écroui, lorsqu'il a subit une déformation plastique à froid ou à chaud ; sa microstructure a été modifiée, ses propriétés physiques et mécanique ont été altérées, une certaine quantité de l'énergie à été emmagasinée, car la plus grande partie du travail absorbé par la déformation du métal se transforme en chaleur alors la partie restante s'accumule sous forme d'énergie potentielle est conduit à l'augmentation des défauts structuraux.

Nous avons réalisé le traitement de laminage à froid qu'est un procédé de fabrication par déformation plastique. Cette déformation est obtenue par compression continue au passage entre deux cylindres, tournant dans des sens opposés, d'un dispositif appelé *laminoir* (Figure B.3). Le but de cette opération est d'obtenir une réduction d'épaisseur du matériau. Le taux de laminage  $\tau$  est défini par :

$$\tau = \frac{(e_0 - e_f)}{e_0} \times 100$$
 (B.1)

Où  $e_0$  et  $e_f$  sont respectivement les épaisseurs initiale et finale du matériau [10].



Figure B.3: Déformation plastique dans un laminoir.

Les traitements de laminage unidirectionnels à froid ont été réalisés dans le but d'introduire des dislocations dans le matériau ce qui influencera considérablement sur la précipitation. Dans notre cas, nous avons effectué des séquences de laminage sur des échantillons d'épaisseur initiale de 4 mm avec un taux de réduction de l'épaisseur de 40%.

#### **B.2.3** Traitement de recristallisation

La recristallisation est un recuit effectué sur un métal ou alliage ayant subi une déformation plastique (un laminage dans notre cas) et qui aboutit à un réagencement des atomes des grains déformés en un assemblage de grains entièrement nouveaux ayant une certaine taille spécifique; le tout s'accompagne d'une diminution de la densité de dislocations : celles-ci sont absorbées par les joints de grains des nouveaux grains [92].

La température minimale pour déclencher la recristallisation dépend de la durée de chauffage, du degré de déformation préalable et de la grosseur du grain avant la déformation [93]. Nous avons réalisé le traitement de recristallisation sur tous nos échantillons déformés à une température de 820 °C et un temps de maintien de 4 min.

#### **B.2.4** Traitement de revenu

On porte le métal à une température appropriée pendant un temps suffisant pour qu'un état d'équilibre puisse être atteint. Le but est de produire une relaxation des contraintes internes résiduelles dues au choc thermique de la trempe et de permettre la formation de phases durcissantes par précipitation.

Dans notre étude nous avons réalisé deux types de traitements de revenu :

Les premiers traitements sont isothermes à des températures 400°C et 450°C. Et après chaque traitement de revenu, l'échantillon subit une trempe rapide à l'eau pour figer la

structure à la température ambiante. Ces traitements de revenu ont été réalisés aussi dans le même type de four mais cette fois ci, les échantillons ont été sellés sous vide au « Laboratoire de Chimie Appliquée » de l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Les deuxièmes types de traitements sont anisothermes (ou dynamiques) et réalisés dans des fours programmables, ces traitements destinés pour suivre les cycles de l'ATD et de la DSC.

Nous avons réalisé l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) dans un laboratoire de la (Division de la Technologie du Combustible) au Centre de Recherche Nucléaire de Draria « CRND », ALGER.

Et pour l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) nous l'avons effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'École Militaire Polytechnique (EMP) Bordj el Bahri, ALGER.

#### **B.2.5 Préparation des échantillons**

Après les traitements thermiques, les échantillons nécessitent une préparation métallographique en vue de l'analyse microstructurale par microscope optique (MO) et par Microscope électronique à balayage (MEB).

#### **B.2.5.a Polissage mécanique**

Nous avons utilisé les techniques habituelles de préparation métallographique des échantillons. Pour le rendre « miroir », après enrobage dans de la résine chaude ( bakélite), les échantillons subissent un prépolissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (de N° 400, 600, 800,1000), sous un jet d'eau pour éviter le chauffage de l'échantillon, puis un polissage de finition sur papier feutre recouvert d'une suspension d'alumine ( $0.05\mu$ m), le polissage est réalisé sur une polisseuse de type MECAPOL 200 PRESI, ensuite, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air comprimé, puis nettoyés avec de l'acétone afin d'éliminer tout trace de grains des papiers abrasifs ou de trace de main qui ont un effet biologique indésirable sous température élevée.

#### **B.2.5.b** Attaque chimique

Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique par une solution d'attaque, dans notre cas elle est constitué d'après Kim et al [94] de :

77

#### $20 \text{ ml } H_2O_2(30 \%) + 50 \text{ ml } NH_4OH + 25 \text{ ml } H_2O$

Les joints sont généralement attaqués plus vite que les grains et révèlent, sous forme d'un réseau, la structure granulaire. La durée de l'attaque est 30 secondes. Cette préparation a été réalisée au sein du Laboratoire de Métallurgie au « CRND » Alger.

### **B.3** Caractérisation des échantillons

Nous avons procédé à différentes analyses physico-chimiques, DRX et EDAX, pour caractériser notre alliage.

#### **B.3.1** Analyse physico-chimique EDAX

L'analyse EDAX sert à déterminer les éléments d'alliages (éléments d'additions) ainsi que leur concentration. Un périphérique installé dans un microscope électronique à balayage permet d'identifier les éléments et leur concentration par dispersion des énergies des rayons X émis par les atomes des différentes espèces présentes. Nous avons préparé les échantillons massifs de l'alliage (mis en solution solide et trempés) selon une préparation métallographique fine pour lesquels Cette analyse a été réalisée au sein de l'institut Max Planck de Stuttgart (Allemagne).

#### **B.3.2** Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations sur les différentes phases présentes dans l'alliage. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles sont d'autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie  $k_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{\alpha} = 1.540598$ Å).

Les diffractogrammes de nos échantillons sont obtenues par un diffractomètre de type XpertPro Panalytical MPD. Cette analyse a été réalisée au Laboratoire de la Chimie des Procédés à l'Université Abderrahmane Mira de Bédjaia.



Figure B.4: Diffractomètre XPERT PRO PANALYTICAL MPD.

## **B.3.3** Analyse par microscope optique (MO)

L'évolution de la microstructure des échantillons de notre alliage avec les traitements thermiques a été suivie pour les faibles grossissements (jusqu'à 1000µm). Les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique de marque Carl Zeiss, type Axiotech hall 100 équipé d'une caméra permettant la prise des photos et relier à un microordinateur. Nous avons réalisé cette analyse au sein du Laboratoire au CRND. Cette technique nous permet ainsi de déterminer le nombre de phases et de commenter leurs morphologies respectives.

### **B.3.4** Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Dans un Microscope Electronique à Balayage, un faisceau d'électrons, d'un diamètre inférieur à 10 nm, est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Les électrons réémis (rétrodiffusés ou secondaires) sont captés par un détecteur d'électron, et le signal électrique ainsi obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique. A chaque position du faisceau incident sur l'échantillon correspond une position du spot sur l'écran cathodique. On obtient ainsi sur l'écran cathodique une image reconstituée de la surface de l'échantillon à partir des signaux fournis par chaque point de la surface. Ainsi, le MEB permet d'observer la morphologie de la précipitation et la structure de notre alliage [92].

Nous avons effectué cet examen métallographique au Centre du Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger sur un appareil de type « JEOL JSM-636OLV » la tension varie de 0.5 à 30 kV.

## **B.4 Etude thermodynamique de la précipitation**

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) sont les plus largement utilisés de toutes les techniques thermiques d'analyse. Le concept sous-tendant les techniques est assez simple : pour obtenir l'information sur des changements de courant ascendant d'un échantillon en le chauffant ou en le refroidissant à côté d'une référence inerte.

#### **B.4.1** Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Le principe de l'ATD repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et un corps de référence (témoin) placés dans un même four soumis à la même loi d'échauffement, et sous atmosphère contrôlé (dans notre cas sous flux d'argon), l'échantillon et le témoin (inerte pour le cycle thermique envisagé) sont placés chacun dans un creuset en dessous desquels les détecteurs thermiques sont connectés en opposition (Figure B.5). Chaque détecteur est constitué de plusieurs thermocouples montés en série, dont l'avantage est d'augmenter la sensibilité du signal. Les soudures de ces thermocouples sont réunies dans une embase en alumine sur laquelle vient s'ajuster le creuset. La différence de température,  $\Delta$ T, entre l'échantillon et la référence est amplifiée car elle est très faible (quelques centaines de  $\mu$ V) alors que le signal donnant la température de l'échantillon de l'ordre du mV est directement enregistré.



Entre A et B  $\Delta T = T_{\text{éch}} - T_{\text{ref}}$ Entre A et C :  $T_{\text{éch}}$ To symbolise la soudure froide

Figure B.5: Principe du capteur tricouplé.

Au cours d'un cycle thermique, on impose au four de suivre une certaine loi de variation de température (consigne). Si les deux corps ne subissent aucune transformation :  $\Delta T$  est constante (aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes des thermocouples différentiels), il n'y a pas de signal. Si l'échantillon subit une transformation, dégagement ou absorption de chaleur, la température de l'échantillon varie (une force électromotrice peut être mesurée aux bornes des thermocouples). Pour  $\Delta T > 0$ , l'ATD enregistre un pic exothermique et, pour  $\Delta T < 0$ , un pic endothermique [95].

L'appareillage sur lequel on a réalisé nos analyses est un analyseur thermique Setaram TG-DTA 96 version TG-ATD (1770) permettant de réaliser des ATG et des ATD. Les ATG et les ATD sont réalisés à des vitesses de chauffe et de refroidissement variant, en fonction des processus que nous désirons observés.



Figure B.6: Appareil Setaram TG-DTA 96 avec le schéma général de l'appareil ATD-TG.

L'appareillage équipé d'une cellule de mesure et d'une tête contenant une microbalance, d'une interface SETARAM CS 32 et d'un écran pour afficher les thermogrammes.

Les échantillons de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si sont découpés par une scie bijoutière sous forme parallélépipèdes d'une masse d'environ 170 mg puis décapés dans 50 % d'acide nitrique dilué dans 50 % de l'eau distillé.

Nous avons réalisé cette analyse au sein du laboratoire de la (Division de la Technologie du Combustible) CRND - ALGER.

#### **B.4.2** Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

L'Analyse Calorimétrique (Enthalpique) Différentielle (ACD) plus connue sous le nom de DSC (Differential Scanning Calorimetric) permet de mesurer de manière quantitative, le flux de chaleur (différence de puissance électrique) à fournir pour maintenir identiques les températures de l'échantillon et du témoin inerte. Ce flux est proportionnel à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps par l'échantillon soumis à un programme thermique, sous atmosphère contrôlée lors des transformations de phases.

Une courbe DSC représente le flux thermique (en mW/mg ou en mW) en fonction du temps ou de la température.

Lors d'une réaction exothermique (la formation d'une phase), l'appareillage enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), il enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le calcul de l'aire délimité par le pic et la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T)$$
, soit  $\Delta H = \int C_p dT$ 

La transformation de précipitation est caractérisée sur cette courbe par un pic exothermique. L'intégration de ce pic permet d'accéder à la chaleur latente de la transformation de phase [96].

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) permettent de suivre les évolutions des matériaux dans le temps, dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée. Les deux méthodes mesurent ou restituent des grandeurs différentes :

✔ une différence de température (ATD) entre l'échantillon et une substance inerte (référence).

 $\mathbf{V}$  des flux thermiques (DSC).

✓ Dans le premier type d'appareil, on mesure un déséquilibre thermique instantané : différence de température entre les deux échantillons ; alors que dans le deuxième cas, on mesure un déséquilibre « électrique » : différence de puissance électrique fournie pour maintenir la même température entre la référence et l'échantillon.

Les appareils de type DSC permettent la détection de très faibles chaleurs de réaction et présentent aussi une sensibilité plus forte que celle caractérisant les appareils de type ATD, ce qui a motivé notre choix pour la DSC mais malheureusement il n y a pas sur le territoire

82

national une DSC qui va ou delà de 700°C alors que dans notre étude on doit suivre un sicle thermique de l'ambiante jusqu'à 980°C.

L'analyse thermique différentielle (ATD) et la (DSC) présentent certains avantages par rapport à la calorimétrie :

- Ce sont des procédés rapides.
- Une faible masse d'échantillon (quelques milligrammes).
- Il est possible de réaliser des mesures à très basse ou très haute température.

Comme elles présentent des inconvénients :

- La précision est au mieux de 2% pour des appareils modernes d'analyse calorimétrique (DSC) dont la sensibilité est de l'ordre de  $10^{-2}$ mW.

- Il est nécessaire d'étalonner la tête d'analyse thermique sur la totalité de l'intervalle de température.

- Il est difficile de déterminer la surface d'un pic du fait d'une part de l'évolution de la ligne de base pendant la transition d'une part et d'autre part d'un recouvrement des pics voisins [97].



Figure B.7: Appareil DSC 204F1 NETZSCH.

L'équipement de DSC qu'on a utilisé dans nos analyses est de type NETZSCH DSC 204 F1 avec une gamme de température de l'ambiante jusqu'à 600°C. Il fonctionne sous flux thermique. Équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un écran pour afficher les thermogrammes. La masse de nos échantillons ne dépasse pas 12 mg à cause des dimensions des capsules d'aluminium (porte échantillons) de l'appareillage. Et pour éviter l'oxydation, nous essais sont réalisés sous flux d'un gaz inerte (argon).

# PARTIE C

# **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

#### C.1 Caractérisation des échantillons

# C.1.1 Caractérisation des échantillons par analyse semi-quantitative EDAX

La figure C.1 présente les résultats de l'analyse EDAX pour la solution solide sursaturée Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) Après traitement de mise en solution solide effectué à une température de 900 °C pendant 2h, puis trempé à l'eau, suivi d'une opération de polissage mécanique, nous avons procédé à l'analyse chimique des échantillons par spectroscopie des rayons X dispersés en énergie en microscopie électronique à balayage (EDAX).

Le tableau C.1 présente les quantités du Cuivre, Nickel et Silicium présentes dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids). Notons les concentrations déterminées par analyse EDAX s'écartent un peu des valeurs nominales à cause d'une probable fluctuation des concentrations aux points analysés et d'une mauvaise calibration de l'appareil.



Figure C.1: Analyse par EDAX de la solution solide sursaturée Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids).

Elément	% en poids	% en atomique
SiK	01.20	02.66
NiK	04.02	04.27
СиК	94.40	92.62

Tableau C.1: Concentrations de Silicium, Nickel et Cuivre présentes dans l'alliageCu-2.65Ni-0.6Si (% en poids).







a)Micrographie non traitée et non attaquée, distribution des élements b) Cu, c) Ni et d) Si.

La figure C.2 présente les cartographies X de distribution des éléments Cu, Ni et Si dans l'alliage en état de solution solide sursaturée. La figure C.2.a présente la micrographie électronique à balayage de l'échantillon étudié qui n'a subi ni polissage spéculaire ni attaque chimique pour révéler les grains. Nous notons sur les cartographies une distribution sensiblement homogène des éléments.

#### C.1.2 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie

La figure C.3 présente un diffractogramme obtenu pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution sursaturée. Notons que tous les spectres présentent des raies globalement aux mêmes positions angulaires. Il n'y a pas apparition de toute autre nouvelle raie pour un autre traitement. Nous avons noté clairement sur le diffractogramme la présence des cinq premières raies caractéristiques {111}, {200}, {220}, {311} et {222} d'une structure CFC qui correspond à la matrice (Cu). Naturellement, toute autre raie de diffraction d'une autre structure est absente, ce qui prouve l'absence de toute forme de

précipitation d'autres phases du système telles que  $Ni_2Si$ ,  $Ni_5Si_2$ ,  $Ni_3Si$ , etc....et que la solution solide est bien homogène.



Figure C.3 : Diffractogramme expérimental de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) à l'état de solution solide sursaturée



Figure C.4 : Diffractogramme des rayons X de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) après un traitement de revenu à 400°C pendant 10 h

La figure C.4 présente un diffractogramme obtenu pour un vieillissement de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) à la température T= 400°C pour un temps de maintien de 10 heures. Le diffractogramme est réalisé pour les angles compris entre 0 et 120° en 2 thêta afin d'observer les raies associées aux phases précipitées qui peuvent être présentes dans notre alliage. Nous avons pu observer de nouveaux pics correspondants aux phases nanoprécipitée Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>2</sub>Si et Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> qui doivent précipiter dans notre alliage selon le diagramme de phase selon Liu et al. [89]. En effet, ces derniers affirment que les phases Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> et Ni<sub>3</sub>Si précipitent dans la matrice CFC de l'alliage Cu-3 Ni-0.7 Si (% en poids), à cause de la faible addition des éléments Ni et Si, dans notre cas le Ni est à 2.65 % en poids, et Si est de 0.6% en poids, par conséquent la fraction volumique des précipités est très faible et cela explique les faibles intensités et surface de leur raies sur le diffractogramme.

#### C.1.3 Détermination du paramètre de maille

Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution du paramètre de maille de la solution solide Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) pour voir s'il y a corrélation entre une possible distorsion ou contraction du réseau de la matrice et le durcissement par effet de solution solide ou de précipitation.

A partir des diffractogrammes des solutions solides homogénéisées nous avons procédé à l'affinement du paramètre de maille. La méthode d'affinement que nous avons utilisé et la méthode d'extrapolation de Nelson-Riley [98] qui a bien été décrite par Allili et al [99] cette méthode est décrite essentiellement comme suit :

A chaque famille de plans (h k l) du réseau (dont le paramètre de maille élémentaire est a) caractérisés par une distance interréticulaire d, correspond une raie du spectre de diffraction positionnée à un angle  $\theta$  suivant la relation de Bragg (C .1) :

$$\lambda = 2d_{hkl}sin\theta_{hkl} \tag{C.1}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

Pour un système à symétrie cubique, la relation entre le paramètre de maille « a » et la distance inter-réticulaire d <sub>hkl</sub> pour une famille de plans d'indices (h k l) est donnée par :

$$a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
(C.2)

En différentiant la relation (C.1) on obtient :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \theta}{tg\theta} \tag{C.3}$$

L'équation (C.3) laisse prédire que l'erreur commise sur « a » diminue lorsque  $\theta$  tend vers les grands angles de diffraction ( $\theta$  tendant vers 90°) [Cette erreur est minimisée par la méthode de Nelson et Riley, où la fonction d'extrapolation F( $\theta$ ) est donnée par l'expression suivante :

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2}{\theta} \right]$$
(C.4)

Les variations des valeurs de « a » sont dues au fait que l'erreur commise sur « a » est une fonction de  $\theta$ ; cette erreur est nulle pour  $\theta = \pi/2$ . ( $\theta$  étant exprimé en radians). Afin de minimiser cette erreur, on représente « a » en fonction de F( $\theta$ ). En extrapolant pour F( $\theta$ ) = 0, on en déduit la valeur affinée de « a ».

Sur le tableau C.2 sont reportés les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) pour la solution solide sursaturé et pour les échantillons vieillis à 400°C pendant 10 heures : ils consistent en les valeurs des indices de Miller (h k l), les positions angulaires 2  $\theta$ , la fonction d'extrapolation F( $\theta$ ), les distances interréticulaires d<sub>hkl</sub> et les paramètres de maille a<sub>hkl</sub>.

(hkl)	2θ (°)	<b>F(θ)</b>	d <sub>hkl</sub> (Å)	a <sub>hkl</sub> (Å)	Δ a (Å)
111	43.32	2.3125	2.3125	3.6133	0.0910
200	50.42	1.8911	1.8078	3.6156	0.0768
220	74.16	1.0196	1.2771	3.6122	0.0478
311	90.00	0.6719	1.0889	3.6116	0.0361
222	95.2	0.5815	1.0427	3.6121	0.0330

**Tableau C.2 :** Dépouillement du diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si en état desolution solide sursaturée

(hkl)	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	a <sub>hkl</sub> (Å)	Δ a (Å)
110	36.219	2.477	3.501	0.0120

Tableau C.3 : Dépouillement du diffractogrammes de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% enpoids), vieilli à 400 °C pendant 10h.

La figure C.5 représente l'évolution linéaire du paramètre de la maille en fonction de  $F(\theta)$  qui permet de déduire, par extrapolation du lissage (donné par le logiciel « Origin 8 »), de trouver la valeur du paramètre « a » affiné.



**Figure C.5:** Evolution du paramètre de maille « a » en fonction de  $F(\theta)$  de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% pds.) en état de solution solide sursaturé.

Pour le paramètre de maille du précipité on ne peut pas suivre son évolution en fonction de  $F(\theta)$ ; on ne peut pas utiliser la méthode d'extrapolation de Nelson - Riley puisque on n'a pas sur le diffractogramme plusieurs pics de la même phase précipité (plusieurs (hkl)).D'après Kittel [100].le paramètre de maille du cuivre pur est de 3.61 Å. La solution solide sursaturée possède un paramètre de maille (qui a été déterminé par la méthode de Nelson-Riley) égal en moyenne 3.6130 Å est proche de la valeur du Cu pur, ce qui prouve l'absence d'un effet notable de distorsion du réseau par effet de solution solide. Pour le paramètre de maille de la phase précipité Ni<sub>3</sub>Si qui a la structure L1<sub>2</sub> (CFC) Ohira et al [101] ont trouvé a = 3.497 Å par conséquent nos résultants sont en bon accord avec ceux de la littérature. Pour les deux autres phases précipité on n'a pas pu indexer les pics c'est pour ça qu'on ne peut calculer leurs paramètres de mailles.

#### C.1.4 Caractérisation métallographique de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids)

Pour observer l'effet du vieillissement anisotherme effectué sur nos échantillons dans l'appareillage de l'ATD, après l'enrobage et le polissage difficile de nos échantillons, nous

#### Partie C

les avons attaqués chimiquement d'une façon adéquate. Puis nous les avons passés au microscope optique. Les micrographies optiques correspondant aux différentes vitesses de chauffage sont présentées sur la figure suivante :



**Figure C.6:** Micrographies optiques des échantillons d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) vieillis en ATD de l'ambiante jusqu'à 980°C avec une vitesse de chauffage de a) 2°C/min ; b) 3.5°C/min ; c) 5°C/min d) 15°C/min et e) 25°C/min.

Toutes ces micrographies présentent la morphologie de la recristallisation de l'alliage, la structure est uniforme en figure C.6. a-b) et non uniforme en figure C.6. c-e) et les grains sont presque équiaxes et on remarque aussi la présence de macles, pour les points abondants dans les grains et les joints de grains malheureusement ne sont pas des précipités mais ce sont des brulures causées par l'attaque chimique. La présence de la microstructure non uniforme est due aux traitements thermo mécaniques de l'alliage lors de l'élaboration et de la mise en forme. En effet, une recristallisation dynamique lors d'une déformation à chaud qui est faite lors de l'élaboration industrielle de ces alliages génère une microstructurale bimodale avec deux distributions des tailles des grains. Les taches noires sont des inclusions, ou des microporosités, Nous avons estimé la taille moyenne des grains en utilisant " le logiciel Image J" et la méthode du comptage par interception de la ligne (RHINES). Cette valeur est de 23  $\mu$ m environ qui est très proche des résultats publiés dans la littérature; puisque on n'a pas pu observer les précipités à cette échelle dû à leurs petite taille (nanoprécipités) 10 à 20 nm Srivastava et al [91] nous avons procédé à une observation plus sophistiquée et plus précise.





**Figure C.7:** Micrographie électronique à balayage de l'échantillon d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) montrant une structure granulaire avec un grossissement de : **a**) x5000, **b**) x9000.

Même à cette échelle on n'a pas pu observer des précipités, pour les taches blanches abondantes présentes dans les micrographies sont des inclusions, on n'a pas pu les éliminer par ultrasons. Alors l'observation des précipités de cette taille nécessite l'utilisation du microscope électronique à transmission (MET) comme la plupart des chercheurs dans la littérature [90] et [91], son utilisation dépasse le cadre de notre étude.

#### C.2 Etude thermodynamique de la précipitation

#### C.2.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

La figure C.8 consigne les résultats de l'analyse Thermique différentielle (ATD) réalisée sur des échantillons d'alliage Cu-2.65Ni -0.6Si en état initial de sursaturation. Les thermogrammes présentés ont été obtenus pour des vitesses de chauffage de 2, 3.5, 5, 15 et 25°C/min. Dans l'intervalle de température entre l'ambiante et 1000°C Nous avons constaté que les effets irréversibles recherchés et associées aux différentes transformations de phases qui nous intéressent (précipitation et dissolution) ne deviennent visibles, bien résolues et exploitables qu'à des faibles vitesses de chauffage. Nous remarquons de très petits pics à cause de la faible taille de précipités (c'est des nanoprécipités) de 60nm à 30 nm [80]. Les figures C.9 a-d présentent les détails des thermogrammes de l'analyse Thermique différentielle (ATD) pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si pour les vitesses de chauffage a) V=2 °C/min, b) V=3.5 °C/min, c) V=5 °C/min ,d) V=15 °C/min, e) V=25°C/min. Globalement sur les thermogrammes apparaissent trois « accidents » thermiques révélés par les pics exothermiques situés aux intervalles de températures suivantes 425-443, 562-592 et 852-918°C. Ces pics nets sont suivis par des pics endothermiques très étendus. Notons que sur le dernier thermogramme le premier pic a disparu et le deuxième a été décalé vers les plus hautes températures (518°C). Nous discuterons l'origine de ces pics dans le paragraphe suivant.



**Figure C.8:** Principaux résultats de l'Analyse Thermique différentielle (ATD) réalisée sur des échantillons d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si en état initial de sursaturation.



**Figure C.9:** Thermogrammes de l'analyse Thermique différentielle (ATD) pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si pour les vitesses de chauffage a) V=2 °C/mn, b) V=3.5 °C/mn, c) V=5 °C/mn, d) V=15 °C/mn, e)V=25°C/mn.

#### C.2.2 Analyse Calorimétrie Différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique qui a prouvé son efficacité dans l'étude des transformations de phases dans les différents systèmes. Notre objectif premier et essentiel était d'utiliser cette technique pour notre étude hélas deux empêchement majeurs ont limité les résultats : la disponibilité des appareils (temps machine) et température maximale atteinte.



Figure C.10: Principaux résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) réalisée sur des échantillons d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de sursaturation.



**Figure C.11:** Thermogrammes de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si pour les vitesses de chauffage a) V=3°C/min, b) V=5°C/min, c) V=7 °C/min, d) V=10 °C/min.

La figure C.10 consigne les principaux résultats de l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) réalisée sur des échantillons d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de sursaturation. Les thermogrammes présentés ont été obtenus pour des vitesses de chauffage de 3, 5,7 et 10 °C par minute, Les figures C.11a-d présentent l'allure des effets thermiques significatifs associées aux réactions de précipitation et dissolution.

Nous discuterons nos résultats en prenant comme exemple la courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 600 °C avec une vitesse de5°C/min, de l'échantillon Cu-2.65%-Ni-0.6Si (% en poids) homogénéisé à 900 °C et trempé, (Figure. C.11.b) : cette courbe présente deux effets thermiques majeurs :

- ✓ Un premier pic exothermique étendu dans l'intervalle [350-450°C] avec un maximum situé vers 424°C,
- ✓ un deuxième pic exothermique plus resserré dans l'intervalle [543-549°C] avec un maximum situé vers 546°C.

Les deux pics exothermiques ne peuvent correspondre qu'à la formation de deux phases différentes. L'existence de ces deux pics signifie qu'il s'agit là de deux types de phases, c'est à dire que les premiers pics correspondront à des états intermédiaires avant l'apparition de la phase d'équilibre.

Lorsque la vitesse de chauffage augmente (5, 7 et 10 °C/min) on remarque toujours l'apparition des deux pics et une augmentation de l'intensité due à l'augmentation des phases formées mais avec un décalage vers les hautes températures. Sauf dans le dernier thermogramme correspondant à la vitesse de 10°C/min on remarque un seul pic c'est le premier qui s'est décalé et semble être très étendu et le deuxième s'est aussi décalé vers les hautes températures qui ne sont pas couvertes par notre appareillage qui ne dépasse pas 600°C/min. Le décalage de ces pics est dû au fait que la précipitation prend place de plus en plus difficilement.

Les premiers pics endothermiques correspondent à l'absorption de chaleur par les échantillons pendant leurs chauffage les pics exothermiques dans les thermogrammes sont associés à la précipitation de la phase Ni<sub>3</sub>Si (selon le diagramme de phases) puis les pics endothermiques associés à la dissolution de cette phase puis la formation d'une autre phase précipitée qui est Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>. Malheureusement l'appareillage de DSC que nous avons utilisé ne dépasse pas 600°C pour pouvoir observer la troisième phase précipitée. Nous avons pu l'observer sur les thermogrammes de l'ATD et qui correspond à la phase Ni<sub>2</sub>Si selon Kim et al [8]. Le pic exothermique correspondant se situe dans l'intervalle 852-918°C. Le tableau C.4 consigne les intervalles des pics et les phases probables associées.

Méthode	1 <sup>er</sup> Pic	2 <sup>eme</sup> Pic	3 <sup>eme</sup> Pic
	(Exo)	(Exo)	(Exo)
ATD			
V=2°C/min	T=426°C	T=562°C	T=863°C
3.5	443	582	912
5	435	591	918
15	abs	583	868
25	abs.	520	852
DSC			
V=3°C/min	404	546	Limitation de
5	424	546	l'appareillage
7	430	542	
10	481	abs	
Phase précipitée probablement associée	Ni <sub>3</sub> Si	Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> Si

Tableau	<b>C.4</b> :	Récapitula	tif des	résultats	des	thermogrammes	ATD	et I	DSC.
---------	--------------	------------	---------	-----------	-----	---------------	-----	------	------

# C.3 Détermination de l'énergie d'activation de la précipitation de la solution solide sursaturée Cu-2.65Ni-0.6Si

Pour déterminer l'énergie d'activation de la précipitation de la solution solide sursaturée Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids), nous avons utilisé la méthode de Kissinger [54], en sélectionnant les résultats affinés à partir des thermogrammes principaux consignés en figure C.9 qui présentent les données les plus exploitables. Nous avons abouti à Cinq courbes (ATD). Elles correspondent aux vitesses de chauffage respectives de 2,3.5, 5,15 et 25 °C/min. Nous avons déterminé la position du maximum par une méthode standard utilisée en Calorimétrie nous avons utilisé que trois points. A ce maximum correspond une température T<sub>m</sub> qui, selon Kissinger [54] correspond au maximum du pic de la transformation de phases. Nous traçons alors l'évolution de  $ln \frac{\beta}{T_m^2}$  (en fonction de (1/T<sub>m</sub>). Le résultat est présenté en figure C.12. La courbe est une droite


**Figure C.12:** Evolution de  $Ln \frac{\beta}{T_m^2}$  en fonction de (1/T<sub>m</sub>), analyse de Kissinger.

Selon Kissinger la pente de cette correspond à  $\frac{E}{R}$ . La valeur de l'énergie d'activation que nous avons trouvée est 110 ±45 (KJ mole<sup>-1</sup>).Sur le tableau suivant on a présenté quelques valeurs de l'énergie d'activation associée à la précipitation dans plusieurs alliages dans le but de comparer notre résultat avec ceux de la littérature:

Système et transformation de phases étudiés	Méthode d'analyse	Energie d'activation E (kJ/moles)	
Cu 1.3Ni-0.3Si (CP)	?	80	[8]
Pb-Ca-Sn (CP, DP)	DSC, Kissinger	43-55	[102]
Pb-Ca (CP, DP)	DSC, Kissinger	11.5-69	[102]
Mg-Al	DSC, Kissinger	75-130	[102]
Mg-10.9at% Al (DP)	Petermann et Hornbogen	109.7	[102]
Cu-2.65Ni-0.6Si (CP)	Notre travail	100 +/- 45	

Tableau C.5 : comparaison du résultat obtenu avec ceux de la littérature

La valeur qu'on a trouvé est en accord qualitatif avec les valeurs trouvées comme celles de Kim et al[8] qui ont trouvé  $E_a = 80$  KJ.mole<sup>-1</sup> pour l'alliage Cu 1.3Ni-0.3Si. Cette dernière est inférieure à la notre, ce qui est un peu anormal vu que l'alliage étudié

présentement a des concentrations en Ni et Si plus grandes, ce qui laisserait attendre à des cinétiques plus élevées et une énergie d'activation plus faible. Mais elle est proche de celle Mg-10.9at% Al (DP), et éloignée de celle Pb-Ca-Sn (CP, DP).

# C.4 Calcul thermodynamique de l'énergie motrice (Driving Force) de la précipitation de solution solide Cu-2.65Ni-0.6Si

La figure C.13 Présente l'évolution de l'enthalpie libre chimique motrice de la précipitation de la solution solide sursaturée Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en fonction de la température. Les valeurs de cette énergie sont calculées selon les équations correspondantes :

Pour le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs de la phase solide Cu-Ni-Si on a utilisé le modèle de la solution régulière de Hildbrand.  $\Delta G_{cc}$  est donnée par l'équation (III.51) dans le paragraphe III.5.2

Pour la phase précipité nous avons utilisé le modèle des Sous Réseau décrit dans le paragraphe III.6.5 puis Nous avons utilisé la méthode analytique décrite dans [50] en prenant les valeurs de  $G_{\alpha}(X_{Cu-Ni-Si})$  et  $G_{\gamma}(X_{Ni2Si})$  pour chaque constituant.

Comme précédemment, les potentiels chimiques, les enthalpies et les entropies de référence des corps purs sont tirés de la banque de données SGTE [103] puis nous avons utilisé le programme MATLAB dans nous calculs. Un programme type de nos calculs est présenté en annexe. Les valeurs de  $\Delta$ Gce (J/mole), Xsi \_eq et G<sub>Ni2Si</sub> en fonction de la température sont tabulées ci après.

Température (°K)	$\Delta G_{ce}$ (J/mole)	X <sub>si-eq</sub>	G <sub>Ni2Si</sub> (J/mole)
673	-15938	0.3211	-55344
698	-15234	0.3172	-55949
723	-14554	0.3133	-56562
748	-14078	0.3107	-57181
773	-13438	0.3068	-57807
798	-12992	0.3042	-58439
823	-12388	0.3003	-59078
848	-11968	0.2977	-59723
873	-11559	0.2951	-60373
898	-11002	0.2912	-61030

**Tableau C.6:** Valeurs de  $\Delta G$  en fonction de la température

Le tableau C.6 indique que l'énergie de formation  $G_{Ni2Si}$  de la phase  $Ni_2Si$  est comprise entre -55,344 et -61,030 (KJ/mole), ces valeurs semblent être proches des valeurs citées dans la littérature : - 42.0 (KJ/mole) elle est de - 44.8 KJ/mole [104] et - 48.9 KJ/mole à 800°C [9, 104, 105]. L'écart nous semble être dû peut être à la composition de l'alliage (le pourcentage).



**Figure C.13 :** Evolution de l'enthalpie libre chimique motrice de la précipitation discontinue de solutions solides sursaturées Cu-2.65 Ni-0.6 Si en fonction de la température de revenu.

Alliage et Auteurs	Valeurs de la force motrice de la précipitation	
Ni-In	Quelques (KJ/mole)	
Mg-8-10A1	$50 \le \Delta G_{cc} \le 350$ (J/mole) à $127 \le T \le 377^{\circ}C$	
Notre travail	$11.002 \le \Delta G_{ce} \le 15.938 \text{ (KJ/mole)}$ à 673 $\le$ T $\le$ 898°C	

Tableau C.7 : Valeurs de la force motrice de la précipitation

D'autre part, il est noté la rareté de ce genre de données dans la littérature. Cependant, les valeurs de l'énergie chimique motrice sont proches de celles tabulées pour le système Ni-In [106] et qui se situent dans la gamme de quelques KJ par mole. Ces valeurs et les nôtres sont supérieures d'un ordre de grandeur par rapport à celles tabulées pour le système Mg8-10A1 [102] et s'expliquent par le fait que dans ce système (Mg-8-10A1) la réaction est massive et nécessite peu d'énergie alors que dans notre système, elle est thermochimiquement plus difficile.

On remarque une augmentation de l'enthalpie libre chimique à mesure que baisse la température de revenu. Ceci confirme le caractère thermo activé de la réaction. Comme la précipitation est un phénomène régi par la diffusion d'espèces chimiques à longue distance, les coefficients de diffusivité sont décrits par des fonctions de type Arrhenius. Une énergie d'activation du processus ainsi qu'une force motrice lui sont associés à mesure que la température de revenu augmente, le processus de diffusion automatiquement de la précipitation nécessite moins d'énergie.

CONCLUSION GENERALE

## **CONCLUSION GENERALE**

Les alliages ternaires industriels Cu-2.65 Ni-0.6 Si (% en poids) qui nous ont été fournis ont été homogénéisés à 900°C pendant 2 heures puis trempés à l'eau. Cette homogénéisation a permis de mettre le matériau en état de solution solide sursaturée. Les analyses physico-chimiques par dispersion d'énergie dans un microscope électronique à balayage nous a permis de vérifier l'état d'homogénéité topologique et chimique de l'alliage. La solution solide sursaturée possède un paramètre de maille (qui a été déterminé par la méthode de Nelson-Riley) égal en moyenne 3.6130 Å est proche de la valeur du Cu pur, ce qui prouve l'absence d'un effet notable de distorsion du réseau par effet de solution solide.

L'analyse métallographique de la solution solide a révélé que la microstructure est uniforme formée de grains équiaxes résultants de la recristallisation du matériau. La présence de macles indique un effet de la déformation plastique préalable à la recristallisation. La taille moyenne des grains est de  $23\mu$ m.

Cette solution solide va évoluer au cours de traitements thermiques dynamiques anisothermes et se décomposer pour donner naissance à différents précipités. Ces précipités ont été identifiés par analyse DRX comme étant les phases Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> et Ni<sub>2</sub>Si.

Les résultats d'une étude thermochimique (ATD) et (DSC) de la réaction de précipitation dans l'alliage Cu-2.65 Ni-0.6 Si (% en poids) a montré l'existence de trois évènements thermiques successifs apparaissant dans les intervalles de température centrés sur 420,560 et 910°C. Ces évènements ont été probablement associés à la précipitation des phases respectivement Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> et Ni<sub>2</sub>Si.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation en utilisant la méthode de Kissinger. Sa valeur est  $110 \pm 45$  KJ/mole qui est proche des résultats de la littérature.

Nous avons aussi calculé la force motrice de la précipitation (Driving Force) de la phase  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Sien utilisant les fonctions optimisées des enthalpies libres de Gibbs des phases (la matrice) Cu-Ni-Si et (le précipité d'équilibre)  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, Ces énergies ont été estimées en utilisant le modèle de la solution régulière de Hildebrand (pour l'énergie molaire de Gibbs de

la matrice) et le modèle des Sous Réseau (pour le précipité). On remarque une augmentation de l'enthalpie libre chimique à mesure que baisse la température de revenu ce qui confirme le caractère thermo activé de la réaction.

L'énergie de formation  $G_{Ni2Si}$  de la phase  $Ni_2Si$  déduite des calculs précédents est comprise entre -55,344 et -61,030 (KJ/mole), ces valeurs semblent être proches des valeurs citées dans la littérature.

# Perspectives

Il serait souhaitable de poursuivre et compléter ce travail par :

-Une analyse en microscopie électronique en transmission (TEM) car les précipités nanoscopiques ne sont décelables que grâce à cette technique.

-Une analyse en DRX à haut énergie serait aussi souhaitable.

-Une analyse thermochimique plus précise en utilisant des vitesses de chauffage plus faibles (<2°C/minutes).

-Un calcul thermodynamique en utilisant le logiciel ThermoCalc ou autre afin de délimiter les domaines d'existence des différentes phases.

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Y. Yamamoto, G. Sasaki, K. Yamakawa, M. Ota , Hitachi Cable Rev. 19 (2000) 65-70.
- [2] Z. Rdzawski, J. Stobrawa, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) 142–148.
- [3] G. Ghosh, J. Miyake, M.E. Fine, J. Met. 49 (3) (1997) 56-60.
- [4] T. Usami, T. Hirai, M. Kurihara, Y. Ohyama, T. Eguchi, J. Jpn. Copper Brass Res. Assoc. 40 (2001) 294–300..

[5] S.A. Lockyer, F.W. Noble, J. Mater. Sci. 29 (1994) 218-226.

[6] R. Futatsuka, J. Jpn. Copper Brass Res. Assoc. 36 (1997) 25–32.

[7] M.K. Bhargawa, S. Bhan, Z. Metallkunde 63 (3) (1972) 155–157.

[8] Y. G. Kim, T. Y. Seong, J. H. Han; Journal of Materials Science 21 (1986) 1357-1362

[9] J. Miettinen; Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29 (2005) 212–221.

[10] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot ; Métallurgie Générale, Masson et Cie, Paris,(1969), Pp.32,41,159 ;241,253,283.

[11] C-H De Novion, D. Lesueur, « L'état Métallique Propriétés Atomiques » Techniques de L'ingénieur, M 35, Pp.6, 7.

[12][Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, at Y. Quere, «Elément de Métallurgie Physique », Instn-Cea, Paris, (1977).

[13] Pascal, Tome xx, Pages 1,349, 370, 374 et 375.

[14]M. Dupeux Aide Mémoire Science Iut • 1er Cycle/Licence • 2e Cycle/Master • Ecoles d'ingénieurs Dunod Page 31.

[15]Robert W. Cahn and Peter Haasen Editors Physical Metallurgy volume I pp536,537,140.
[16] J. Hertz, « Thermodynamique de l'équilibre Chimique dans la Matière », 3<sup>eme</sup> Edition Nancy (1995) pp. 73,88, 94.

[17] J. Manec, « Thermodynamique Structural des Alliages ».Presse Universitaire de France (1972).

[18] J. Burke, La Cinétique des Changements de Phase dans les Métaux, Masson Et C<sup>ie</sup> Editeurs (1968).

[19] J.W. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys" Part I, 3ème Edition (2002) Pergamon p 9.

[20] J-Paul Baïlon, J-Marie Dorlot, Des Matériaux ; Troisième Edition, Ecole Polytechnique de Montréal, 2000, pp. 103,199.

[21] C. Janot, B. Ilschner, Traité des Matériaux, Tome 19 : Physique des Matériaux. Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001, p.37-38.

[22]P. Costa ; Techniques d'ingénieur, M4026, P.2.

[23] M. Gerl, J. Paul Issi ; Traités des Matériaux 8 ; Physique des Matériaux;(1997).Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

[24] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli ; Traité des Matériaux, Tome1 : Introduction à La Science des Matériaux, 2ème Edition, p.144.

[25] Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les Solides Chapitre 9 p.185, 186,187, Presses Universitaires France, Paris, (1966).

[26] E. Hornbogen, Met. Trans; 3, p.2717,(1972).

[27] M. Hillert, The Mechanism of Phase Transformations In Crystalline Solids, Monograph and Report Series N°33 Institute of Metals, London ,P.231,(1969).

[28] M. Hillert, Met. Trans.3, P.2729, (1972).

[29] G. Belgoumri, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2007).

- [30] L. Bouirden ; Thèse Doctorat des Sciences Physiques, Université de Nancy I, (1990).
- [31] A. Guinier, Nature, 142 (1938) P569.[2]. G.D. Preston, Proc. R. Soc, A167 (1938) P526.
- [32] E. Hornbogen., "Nucleation, Chap. Vi, P.309", Meaker, Inc. Newyork (1969).
- [33] T-H. Chuang, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, (1983).
- [34] M. Dutta, G. Bruno, L. Edwards & M. E. Fitzpatrick, Acta Mat., 52 (2004), p. 3881.
- [35] S. Celotto, T.J. Bastow, Acta Mater, Vol.49, (2001), P.51.
- [36] J. W. Cahn, Acta Metall, 7, 18, (1959).
- [37] D.J.H.Corderoy and R.W.K.Honeycombe, J.Inst.Met., 64, p. 65, 93, (1963).
- [38] D.B.Williams and J.W.Edington, Acta. Met., 24, p. 323, (1976).
- [39] Mana, S.K. Pabi, W. Gust, Acta Metall. Mater, 39, p. 1489 (1991).

- [40] D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkund, 85,476 (1994).
- [41] W. Gust, B. Predel, U. Roll, Z. Metallkd., 68, p. 117 (1977).
- [42] K. N.Tu, D. Turnbull, Acta Met., 15, p. 369, 1317 (1967).
- [43] K. N. Tu, Met. Trans., 4, 1919 (1972).
- [44]. B. Forest, M. Biscondi, Met. Sci., 12, 202 (1978).
- [45] J. K. Lee, H. I. Aronson, Acta, Met., 23, 799 (1975).

[46] W. C Johnson, C. L. White, P. E. Math, P. K.Ref, S. M. Tuominen, K. C. Russel, H.I. Aarnason, Met. Trans., 6a, 911 (1975).

- [47] R. A. Fournelle, J. B. Clark, Met. Trans., 3, p.2754, 2757, 1135 (1972).
- [[48] R.A. Fournelle Acta Met., 27,(1979) p. 1135.
- [[49] M. Frebel And J. Schenk, Z. Metallkunde, Vol.70 (1979) p.230.
- [50] D.Bradai , Thèse de d'état. USTHB (1999).
- [51] B. Predel, W. Gust, Mater. Scien. Eng, 10 (1972) P211.

[52] B. Legendre, D. Girolamo, P. Le Parlouer et . B.Hay, Revue Française de Métrologie N°5 volume 2006-1.

- [53] A. P. Rollet, R. Bouaziz, "L'analyse Thermique" Tome2, Paris, (1972).pp 453,455.
- [54] H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) P1702.
- [55] F. Dimier. Thèse d'état; l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris ;(2003).

[56]F. Boland, C. Colin, F. Delannay, « Control of Interfacial Reactions During Liquid Phase Processing of aluminium Matrix Composites Reinforced With Inconel 601 Fibres », Met. and Mat. Transactions A, Vol. 29a, pp. 1727-1739, 1998.

[57] A.Jerez. Journal of Thermal Analysis ,Vol,26 (1983) 315-318.

[58] L. Rašković, University of Niš The Scientific Journal Facta Universitatis Series:

Working And Living Environmental Protection Vol. 1, No 5, 2000, Pp. 69 – 79.

[59] AUEF-Lorraine-Programme COMETT-Nancy-13/15 Septembre1993 Prévisions des caractéristiques thermodynamiques des Alliages par le calcul des diagrammes de Phases Nancy (France) 13, 14, 15 Septembre 1993. Tome I.

[60] J. Hertz, Diagrammes d'équilibre Alliages Binaires, Techniques de L'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques M 70.

[61] Y. Djaballah, Thèse d'état, Université de Batna,(2005).

[62] L. Bennour, Thèse Magistère, Université de Batna, (2003).

[63] I. Vidal, Thermodynamique, Application au Génie Chimie et à l'industrie Pétrolière,

Edit. Technip. (1996).

[64] J. Burk. « La Cinétique des Changements De Phases Dans Les Métaux », Masson et Cie, (1968).

[65] J. Manenc. « Thermodynamique Structurale des Alliages ». Presse Universitaire de France. (1972).

[66] A. H. Cottrell. « Theoretical Structural Metallurgy », Edward Arnold (Publishers) Ltd, (1955).

[67] P. Haasen. « Physical Metallurgy », Cambridge University Press, (1978).

[68] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, « Introduction à la science des matériaux », Presses polytechniques Romandes, (1989).

[69] U. R. Kattner, Journal Jom Vol 49 N° 12, pp 4-19, (1997).

[70] J. Hertz. «Application de la Thermodynamique a la détermination des diagrammes de phases », Ecole d'été du C.N.R.S - Aussois (France), (1990).

[71] Y. Djaballah. Thèse de Magistère, Université de Batna (1999).

[72] D.B. Williams, E.P. Butler, Int. Met. Rev, 26, P. 153 (1981).

[73]. Kaur, W. Gust, "Fundamentals of Grain and Interphase boundary diffusion", (1989).

[74]. L.S. Darken, R.W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hall, New York, P. 249 (1953).

[75] A. Bogel, W. Gust, Z. Metallkd., 88, p. 1 (1997).

[76] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere, *« Eléments De Métallurgie Physique »*, Volume 4, (1990) pp 1051-1065.

[77] M. Hillert, L.I. Staffansson, Acta Chemica Scandinavica, 24(10), (1970) 1947-1973.

[78] B. Sundman, J. Ågren, J. of Phys. and Chem. of Sol., 42(4), (1981) 297-301.

[79] I. Diop, Thèse d'état, Université Henri Poincare, Nancy I (2008).

[80] L. De-Ping, W Jun, Z. X-Quan, Lu Lei, S. Bao-De. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17(2007) S12-S15.

[81] www.euralliage.Com/Index.Htm.

[[82] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams Volume 3 P.173.

[83] Corson, M.G., Z. Metallkd., 19, 370-371 (1927).

[84] Corson, M.G, Trans. Amer, Inst. Metals Div., 421-424 (1927).

[85] M Okamoto, Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 2, 211-238 (1938).

[86] W.D. Robertson, E. G. Grenier and V. F. Nole, Trans: Met. Soc. Aime 221 (1961) 503.

[87] S. A. Lockyer, F W.Noble. Mater Sci Technol, (1999), 15(10): 1147–1153.

[88] W C P, Liu X J, Jiang M, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K. Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2005), 66: 256–260.

[89] X.J. Liu, I. Ohnuma, C.P. Wang, M. Jiang, R. Kainuma, K. Ishida, M. Ode, T. Koyama, H. Onodera, and T. Suzuki, Journal of Electronic Materials, Vol. 32, No. 11, (2003).
[90] D Zhao , Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang, Z.H. Jin , Materials Science and Engineering A361 (2003) 93–99.

[91] V.C. Srivastava, A. Schneider, V. Uhlenwinkel, S.N. Ojha, K. Bauckhage Journal of Materials Processing Technology 147 (2004) 174–180.

[92] J.M. Dorlot, J.P.Baîllon, J. Massounave, Des Matériaux, Ed. Ecole Polytechnique de Montréal, Presses Internationales Polytechniques,( 1989), P.71-72.

[93] I. Lakhtine, Métallographie et Traitements Thermiques des Métaux, Vol. 1, Edition Mir, Moscou, (1981).

[94] Y G. Kim, Tae Y. Seong, Jae H. Han, Journal of Materials Science 21 (1986) 1357-1362.

[95] C. Margueritat- Regenet, Thèse d'état, Ecole des Mines de Paris, (2002).

[96] K. Chastaing, Thèse d'état, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (2007).

[97] C. Eyraud, A. Accary, « Technique de L'ingénieur », P.1295. « Analyse Thermique et Calorimétrique Différentielle »(2001).

[98] J.B.Nelson, D.B.Riley ; Proc. Phys. Soc. Lond, 48 (1945)297.

[99] B. Allili, Thèse de Magister, USTHB, p35-38 (1988).

[100] C. Kittel, Physique de l'état Solide, 7emme Edition, Dunod Paris (1998).

[101] K. Ohira Et Al. / Materials Science and Engineering A 399 (2005) 332–343.

[102] D. Elfiad Thèse de Magister, USTHB, (2006).

- [103] A.T. Dinsdale, CALPHAD 15 (1991) 317-425.
- [104] M.Lindholm, B. Sundman, Metall. Mater. Trans. A 27a (1996) 2897–2902.
- [105] T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, M. Hasebe, CALPHAD 27 (2003) 161–168.
- [106] T.H. Chuang, Phd, Université Stuttgart (1983) 35, 135.

## Annexe I

Exemple des courbes originales de analyse calorimétrique différentielle contenants les valeurs de l'enthalpie de formations de la phase  $Ni_5Si_2$ .



Figure 1 : Thermogrammes de l'analyse calorimétrique différentielle avec V=3°C/min et V=5°C/min respectivement.

On a effectué une analyse isothermique à 450°C pendant 7 Heures mais on n'a observé aucune précipitation comme il est illustré sur la figure suivante :



Figure 2 : analyse DSC isothermique à 450°C pendant 7 Heures.

### **ANNEXE II**

Exemple du calcul de la force motrice de la précipitation à T=848°K :

xni=0.028;

xsi=[0:0.0013:1];

xcu=0.973-xsi;

T=848;

R=8.31;

g0cu=5004-(33.15 \* T);

g0ni=4787-(29.79 \* T);

g0si=3217-(18.81 \* T);

L1=(8366+2.802\*T)+(-4360+1.812\*T)\*(xcu-xni);

L2=(-42204+13.891\*T)+(-1102-18.178\*T)\*(xcu-xsi);

L3=(-205000+30\*T)+(-52000+20\*T)\*(xni-xsi);

L4=(-350000+100\*T)\*xcu+(-300000+100\*T)\*xni+(800000+100\*T)\*xsi;

Gm=real(xcu.\*g0cu+xni.\*g0ni+xsi.\*g0si+R.\*T.\*(xcu.\*log(xcu)+xni.\*log(xni)+xsi.\*log(xsi))+xcu.\*xni.\*L1 +xcu.\*xsi.\*L2+xni.\*xsi.\*L3+xcu.\*xni.\*xsi.\*L4); Gni2si=0.6667\*g0ni+0.3333\*g0si+(-48800+62.165\*T-8\*T\*log(T)) resultat=[xsi' Gm']; plot(xsi,Gm) hold on plot(0.6666,Gni2si,'x') save('d:\resultat\_gibbs','resultat','-ASCII') Gm\_min=min(Gm) D=find(Gm==min(Gm)); xsi\_eq=xsi(D) j=find(xsi=0.013); Gm\_0=Gm(j); M=Gm\_0 N=((0.6666-0.013)/(0.6666-xsi\_eq)).\*Gm\_min+((0.013-xsi\_eq)/(0.6666-xsi\_eq)).\*Gni2si >>delta\_Gceq=M-N

Gni2si = -5.9723e+004

Gm\_min = -3.3263e+004

xsi\_eq = 0.2977

M =-2.4811e+004

N = -1.2843e+004

delta\_Gceq =-1.1968e+004



Figure 3: Diagramme des énergies libres des phases: matrice Cu-Ni-Si et le précipité d'équilibre Ni<sub>2</sub>Si.

# <u>Résumé</u>

Le but de ce travail est l'étude thermodynamique de la réaction de précipitation dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids). Pour cela plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées, on citera particulièrement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD), Analyse physico-chimique EDAX, la diffraction des rayons X, la Microscopie Optique, Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation dans notre alliage en utilisant la méthode de Kissinger. Nous avons aussi calculé la force motrice de la précipitation en utilisant les fonctions optimisées des enthalpies libres de Gibbs des phases (la matrice) Cu-Ni-Si et (le précipité d'équilibre)  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature.

**Mots clés :** L'analyse calorimétrique (Enthalpique) différentielle, Analyse Thermique Différentielle, précipitation, méthode de Kissinger, énergie d'activation, force motrice.

#### **Abstract**

The aim of this work is the thermodynamic study of the precipitation reaction in Cu-2.65Ni-0.6Si (wt.%) alloy. For that, several experimental methods have been used such as the Differential Scanning Calorimetry (DSC), Differential Thermal Analysis (DTA), Chemical Analysis EDAX, X-ray Diffraction, Optical Microscopy, and Scanning Electronic Microscopy (SEM).

We have determined the apparent activation energy of the precipitation in our alloy using the Kissinger method. We have also calculated the driving force of the precipitation by using the optimized Gibbs free enthalpies functions of the matrix phase and the  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si equilibrium precipitate. The results are in agreement with the literature.

**Keywords:** Differential Scanning Calorimetry, Differential Thermal Analysis, precipitation, Kissinger method, activation energy, Driving Force.

# ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تيرموديناميكية لظاهرة الترسيب في الخليط Cu-2.65Ni-0.6S i)(النسبة % الكتلية ) لذلك استعملنا عدة طرق تجريبية نذكر على وجه الخصوص الماسح المسعري التفاضليDSC ،التحليل الحراري التفاضلي ATD، التحليل الفيزيوكميائي EDAX،انعراج الأشعة السينية.الفحص بالمجهر الضوئي،الفحص بالمجهر الماسح الإلكتروني MEB .

لقد قمنا بحساب طاقة التنشيط المرافقة للترسيب في الخليط الذي درسناه وذلك باستعمال طريقة كيسينجر ،كما قمنا أيضا بحساب الطاقة المحركة للترسيب باستعمال دوال الطاقات الحرة لجيبس لكل من الأطوار (الطور الأم) و راسب التوازن النتائج التي تحصلنا عليها موافقة لما وجدناه في الدراسات المجرات.

**الكلمات المفتاحية :** الماسح المسعري التفاضلي، ،التحليل الحراري التفاضلي،الترسيب، طريقة كيسينجر ، طاقة الحث، الطاقة المحركة.