

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediene

Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : **PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Mr MEHDI Brahim

Sujet:

**CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION DE LA
PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES
Cu-Ni-Si et Cu-Ni-Si-Cr**

Soutenu publiquement le **28/06/2010 à 10h**, devant le Jury composé de :

Mr. KECHOUANE Mohamed Professeur à USTHB Président

Melle ALILI Baya Maitre de Conférence A à USTHB Directeur de thèse

Mme AMROUN-SAIDI Nadia Professeur à USTHB Examinatrice

Mr. SAIDI Djaffar Directeur de Recherche au CRND Examineur

Mr. TIGRINE Rachid Professeur à UMMTO Examineur

DEDICACES

Je dédie ce travail à la mémoire de mon frère Samir.

Je dédie ce travail à 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 ma Femme avec laquelle je partage tout.

A mes frères et sœurs, ma grand-mère, mes tantes et oncles, mes cousins et cousines.

Je dédie aussi ce travail à tous mes amis.

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

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Djamel BRADAI pour m'avoir accueilli dans son équipe et de me faire connaître le monde de la métallurgie physique.

Mes remerciements vont également à Melle Baya ALILI pour m'avoir dirigé dans ce travail. Ses conseils m'ont été de tout temps fort précieux. Je suis très reconnaissant pour tout ce qu'elle a fait pour ma formation.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Mr Le Professeur Mohamed KECHOUANE, Directeur du Laboratoire Physique des Matériaux, en acceptant de présider le jury de ce mémoire, je le remercie sincèrement de m'avoir consacré de son temps.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à Mr Rachid TIGRINE, Professeur à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO), ainsi que Mr Djaafar SAIDI, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Draria et Mme. Nadia. SAIDI AMROUN, Professeur à l'USTHB, qui ont pris de leur temps pour juger ce travail.

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

L'inestimable aide (traitements thermiques pour l'analyse ex situ en DRX) du Pr. Zakaria BOUMERZOUG de l'université de Biskra, qui est à remercier de façon particulière.

Je tiens à remercier Kamel ABADLI de l'école Nationale polytechnique et Said HADJI et Fateh MERNACHE du CRND pour leur assistance précieuse.

Je remercie aussi l'équipe du Laboratoire de Recherche en Chimie Appliquée de l'UMMTO pour leurs aides à la réalisation des traitements thermiques ainsi que Ahmed HAKEM de l'UMMTO. Je n'oublierai pas de remercier Saifi AMIROUCHE et le Pr Abdelaziz. KADRI.

Je tiens à remercier Dr. Ewald BISCHOFF, Udo WELZEL et Gerd MAIER (Max-Planck Institut, Stuttgart, Allemagne) pour m'avoir permis de réaliser les expériences de diffraction in situ ainsi que Mr. Madjid LAHCEN de l'université de Bejaia pour les expériences de diffraction ex situ.

Je remercie Pr. Safia ALLAG et ses étudiants de l'Université d'Annaba pour la formation et les résultats de calcul sur le code MAUD.

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

Je tiens à remercier Nourdine ZIBOUCHE, de la Jacobs University, Bremen, Allemagne de m'avoir aidé dans le calcul ab initio.

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

Un grand Merci à l'adresse de tous les membres du laboratoire LPM, en particulier aux membres de l'équipe « Transformations de phases, Microstructure et Texture » qui sont Hiba AZZEDINE, Lyacine REBAHI, Fadi ABOUHILOU, Kamel TIRSATINE, Ahmed BOUKHMIS, Fayçal HADJ LARBI et Yazid KHEREDDINE, Fadila HADDAD et Sihem AMAR-MOUHOUB pour leurs aides et encouragements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS.	
A: GENERALITES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES	
I -A -1: Notion de solution solide.....	5
I -A -2: Types de solutions solides.....	5
I-A-2a: Solutions solides de substitution.....	5
I-A-2b: Solutions solides d'insertion.....	6
I-A -3: Solutions solides sursaturées.....	6
I-A-4: Microstructure de l'état métallique.....	7
I-A-4-1: Objectifs de l'étude de la microstructure.....	7
I-A-4-2: Paramètres microstructuraux.....	7
I-A-4-2-a: Grains.....	7
I-A-4-2-b: Phases métalliques	8
I-A-5: Joints de grains.....	9
I-A -6: Les phénomènes de diffusion dans les solides.....	10
I-A-6-1: Définition.....	10
I-A-6-2: Mécanismes élémentaires de la diffusion.....	11
I-A-6-3: Le coefficient de diffusion.....	12
B: LES PHENOMENES DE PRECIPITATION	
I-B-1: Les transformations de phases.....	14
I-B-1-1: Transformation homogènes.....	14
I-B-1-2: Transformation hétérogènes.....	14
I-B-3: Phénomènes de précipitation.....	16
I-B-3-1: Définition.....	16
I-B-3-2: Classification des réactions de précipitation.....	16
I-B-3-3: Cinétique de la réaction de précipitation.....	17
I-B-3-4: Précipitation continue.....	19
I-B-3-5 Précipitation discontinue.....	20

I-B-3-6: Germination et croissance des précipités discontinus.....	21
C: LE SYSTEME Cu-Ni-Si	
I-C-1 : Diagramme des phases.....	25
I-C-2 : Phases intermétalliques précipitées dans le système Cu-Ni-Si.....	25
D: CALCUL <i>Ab initio</i> DES PHASES QUI PRECIPITENT DANS LE SYSTEME Cu-Ni-Si	
I-D-1: Méthodes <i>ab initio</i>	29
I-D-1-1: Equation de Schrödinger	29
I-D-2-2: Méthodes utilisées.....	30
Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II-1: Matériaux étudiés	33
II-2: Déformation plastique à froid par laminage	34
II-3: Traitements thermiques	35
II-3-1: Traitement de mise en solution solide.....	35
II-3-2: Traitement de recristallisation.....	35
II-3-3: Traitement de revenu.....	36
II-4: Caractérisation des échantillons	36
II-4-1: Préparation métallographique des échantillons	36
II-4-1a: Polissage mécanique.....	36
II-4-1b: Attaque chimique.....	37
II-4-2: Analyse physico-chimique EDS	37
II-4-3: Analyse par diffraction des rayons X <i>ex situ</i> (DRX)	37
II-4-4: Analyse par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	38
II-4-5: Mesure de résistivité	39
II-4-5-1: Méthode de mesure.....	39
II-4-5-2: Dispositif expérimental.....	40
II-4-6: Analyse par microscope optique (MO)	40

II-4-7: Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	41
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III-1: Caractérisation des échantillons.....	43
III-1-1: Caractérisation des échantillons par analyse semi-quantitative EDS.....	44
III-1-2: Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X.....	45
III-1-2-1: Caractérisation de la précipitation dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) par diffraction des Rayons X <i>ex situ</i>	46
III-1-2-2: Détermination des paramètres de maille.....	47
III-1-3: Caractérisation métallographique.....	53
III-1-4: Caractérisation des solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr par mesure de résistivité électrique.....	56
III-1-5: Cinétique de précipitation des solutions solides Cu-2.65Ni-.6Si et Cu- 2.35Ni-0.6Si-0.6Cr par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	57
III-2: Calcul ab initio des propriétés structurales des phases Intermétalliques	
N ₃ Si, Cu ₂ NiSi et Ni ₂ Si qui précipitent dans le système Cu-Ni-Si.....	64
III-2-1: Détails de calcul.....	64
III-2-2: Eude de la stabilité énergétique des éléments pur.....	66
III-2-3: Représentation des structures étudiées.....	68
III-2-4: Energie de formation.....	70
III-2-5: Propriétés structurales.....	70
CONCLUSION GENERALE.....	74
PERSPECTIVES	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	76
ANNEXE.....	79

Introduction générale

Le cuivre a de nombreuses propriétés remarquables, la grande majorité des applications de ce matériau se base à l'une de ces propriétés dominantes : d'une part, sa conductivité électrique et sa conductibilité thermique [1], et d'autre part, sa résistance à la corrosion [2]. Mais à ces propriétés de base, il faut souvent ajouter des propriétés de résistance mécanique, d'aptitude à la mise en forme. Le cuivre est capable de s'allier à bon nombre d'éléments donnant ainsi naissance à beaucoup d'alliages différents ayant un faisceau de propriétés très large, permettant de satisfaire un grand nombre d'applications. On fait alors appel aux alliages de cuivre [3].

Partant de deux propriétés dominantes qui demeurent souvent les préoccupations principales, le prescripteur doit chercher ensuite, dans le large éventail des additions possibles celle qui lui permettra, avec des caractéristiques mécaniques renforcées et une bonne aptitude à l'usinage, d'obtenir le meilleur compromis entre toutes les autres exigences.

La résistivité électrique des alliages à base du cuivre augmente par la présence des éléments en soluté dans la solution solide [4]. La réaction de précipitation est un mécanisme important pour diminuer cette grandeur physique qui est importante pour l'amélioration des alliages cuivreux désignés à l'industrie électronique.

Durant les dernières décennies, il y a eu beaucoup de travaux sur la microstructure et les propriétés électriques et mécaniques des alliages industriels Cu-Ni-Si et Cu-Ni-Si-Cr [4] mais très peu sur la séquence et la cinétique de précipitation qui restent ambigus.

Dans cette contribution, nous caractérisons la précipitation dans les deux alliages Cu-2.65Ni-0.6Si (%en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (%en poids) par Diffraction des Rayons X *ex situ* et *in situ*, des mesures de résistivité électrique et caractérisation métallographique par microscopie optique et électronique à balayage. La particularité de notre travail est de déterminer la cinétique de la précipitation en fonction du temps, à la température de la réaction par des mesures à partir de la diffraction des rayons X *in situ*.

Afin de confirmer nos résultats, nous avons déterminé les propriétés structurales et énergétiques des phases intermétalliques N_3Si , Cu_2NiSi et Ni_2Si de structure $L1_2$, DO_{22} et orthorhombique respectivement précipitées dans le système Cu-Ni-Si, par calculs *ab initio* en appliquant la méthode FP-LAPW implémentée sur le code WIEN2k.

Ce manuscrit est articulé autour de trois chapitres :

Le **chapitre I** comprend:

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

B : Nous présentons dans cette partie quelques considérations théoriques sur les phénomènes de transformation de phases et la réaction de précipitation.

C : Nous présentons dans cette partie les diagrammes des phases et les phases intermétalliques précipitées dans les systèmes Cu-Ni-Si.

D : Dans cette partie, nous donnerons le principe de la méthode du calcul *ab initio* que nous avons utilisé dans notre travail.

Dans le **chapitre II**, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation telle que l'analyse EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) et la microscopie optique et électronique à balayage, et pour la détermination de la cinétique de la précipitation dans notre alliage (diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ*, résistivité électrique).

Dans le **chapitre III**, nous présentons les différents résultats expérimentaux et ceux du calcul *ab initio* obtenus avec leurs interprétations.

Enfin, on termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

**GENERALITES ET CONSIDERATIONS
THEORIQUES SUR LES PHENOMENES
DE PRECIPITATION**

A: GENERALITES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES

I -A -1: Notion de solution solide

Des combinaisons chimiques bien définies peuvent se former entre deux métaux ou entre un métal et d'autres éléments métalliques ou par dissolution de ces éléments dans le métal de départ. On appelle la composition obtenue une *solution solide*. Si au cours de cette dissolution le réseau métallique ne change pas on peut dire qu'on a introduit un *soluté* dans un *solvant*.

Lorsque les atomes d'une substance métallique « B » sont répartis parmi les atomes d'une autre substance métallique « A », on dit que l'élément « B » entre en solution dans « A » : ils forment alors la solution solide « AB » qui se définit donc comme une phase cristalline homogène et unique. [5]

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* [6]. Chaque facteur apparaît comme une condition nécessaire mais non suffisante :

- Les réseaux cristallins des composants doivent être de même type (même structure cristalline).

Ce n'est que dans ce cas que la modification de la concentration de la solution solide rend possible le passage continu d'un réseau cristallin à un autre.

- La différence entre les diamètres atomiques des composants doit être négligeable, et ne pas dépasser une valeur définie pour les alliages de fer, cette différence doit être inférieure à 9 % et pour les alliages à base de cuivre, elle atteint 14 à 15 %.

- Les composants doivent appartenir au même groupe de la classification périodique des éléments ou à des groupes apparentés adjacents et par conséquent, avoir une structure similaire de la couche atomique de valence. [7]

I -A -2: Types de solutions solides

Il existe deux types de solutions solides et cela selon l'arrangement des atomes de l'élément de soluté dans le solvant.

I -A -2a: Solutions solides de substitution

Les atomes des constituants peuvent se permuter entre eux sur tous les sites, d'où le nom de substitution, comme le montre la figure I-1

I -A -2b: Solutions solides d'insertion

Dans ce type de solutions solides, des petits atomes viennent s'insérer entre les gros atomes métalliques qui forment l'ossature du réseau. Ils s'insèrent dans des environnements plus au moins gros selon qu'ils sont entourés par quatre atomes (sites tétraédriques) ou six atomes (sites octaédriques), d'où le nom d'insertion. Les atomes insérables ont toujours un petit rayon atomique : H, B, N, C. Dans les alliages multi constitués, les solutions solides peuvent être mixtes, figure I-2 [8].

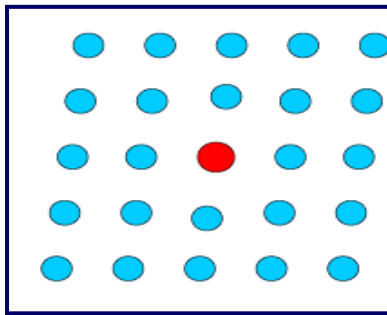


Figure I-1: Solution solide de substitution.

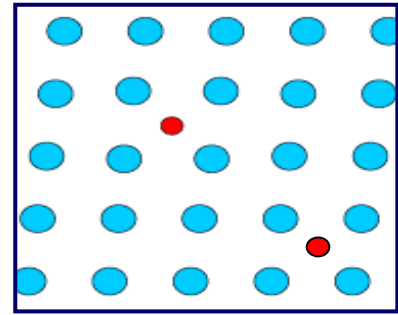


Figure I-2: Solution solide d'insertion.

I-A -3: Solutions solides sursaturées

La trempe rapide d'un corps métallique, porté à une certaine température, se trouvant initialement à l'état de solution solide sursaturée en atomes de soluté aura pour effet, de conserver la composition et la structure de la phase de départ. On dit alors que cette solution solide est « sursaturée » puisqu'elle contient plus de soluté que n'en compte la solution solide d'équilibre à cette température.

La structure de cette solution solide est « métastable », d'un point de vue thermodynamique, cette situation figée est dite « hors d'équilibre ». Cet état est susceptible d'évolution structurale.

Les métallurgistes ont observé que les pièces métalliques trempées sont hautement fragiles et peuvent casser très facilement, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'effectuer un traitement de revenu pour restaurer certaines propriétés mécaniques en vue de renforcer le matériau en insérant davantage l'excédent atomique et en éjectant hors structure le reste [9].

I-A-4: Microstructure de l'état métallique

Les différentes propriétés d'un matériau dépendent dans une large mesure de la constitution du matériau, c'est-à-dire non seulement de sa composition chimique, mais aussi de l'organisation des diverses phases présentes (leur taille et leur forme), donc de sa microstructure. Pour bien comprendre les comportements des matériaux en service et pour pouvoir contrôler leurs propriétés, il est nécessaire de décrire et de quantifier leur microstructure.

La microstructure d'un matériau est donc formée par l'ensemble des grains, des particules ou des défauts observables par microscopie (optique et électronique) [10].

Plusieurs types d'instruments (microscopie optique, microscopie électronique etc...) permettent d'étudier la microstructure des matériaux.

I-A-4-1: Objectifs de l'étude de la microstructure

Il est important de mettre en relation les mécanismes de transformation de phases des matériaux avec les diverses microstructures qui se forment, car ce sont celles-ci qui déterminent dans une large mesure les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux. On rencontre dans les matériaux un grand nombre de microstructures :

- Grains cristallins ou phases comportant souvent des précipités d'une ou plusieurs phases.
- Sphéroïdales
- Structures eutectiques
- Structures lamellaires ou fibreuses [11].

I-A-4-2: Paramètres microstructuraux

I-A-4-2-a: Grains

Un métal est formé d'une multitude de petits volumes polyédriques appelés : grains. Chaque grain est en fait un monocristal, c'est-à-dire un empilement régulier d'ions métalliques dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons [12]. L'orientation du réseau cristallin propre à chaque grain est différente, le matériau est dit alors polycristallin [11].

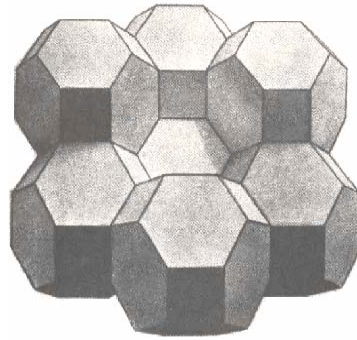


Figure I-3: Schéma d'un polycristal [13].

I-A-4-2-b: Phases métalliques

Une phase est une partie du système dans laquelle la composition et l'organisation atomique sont fixées. Dans un système en équilibre, chaque phase a une composition fixée qui est homogène dans toute son étendue. Dans les systèmes hors équilibre, très fréquemment rencontrés dans les matériaux, la composition peut varier en fonction du temps et de la localisation à l'intérieur du matériau considéré. Chaque phase est séparée des autres phases par une interface (figure I-4). Ils existent aussi d'autres paramètres microstructuraux comme les précipités, les pores etc.... [14]

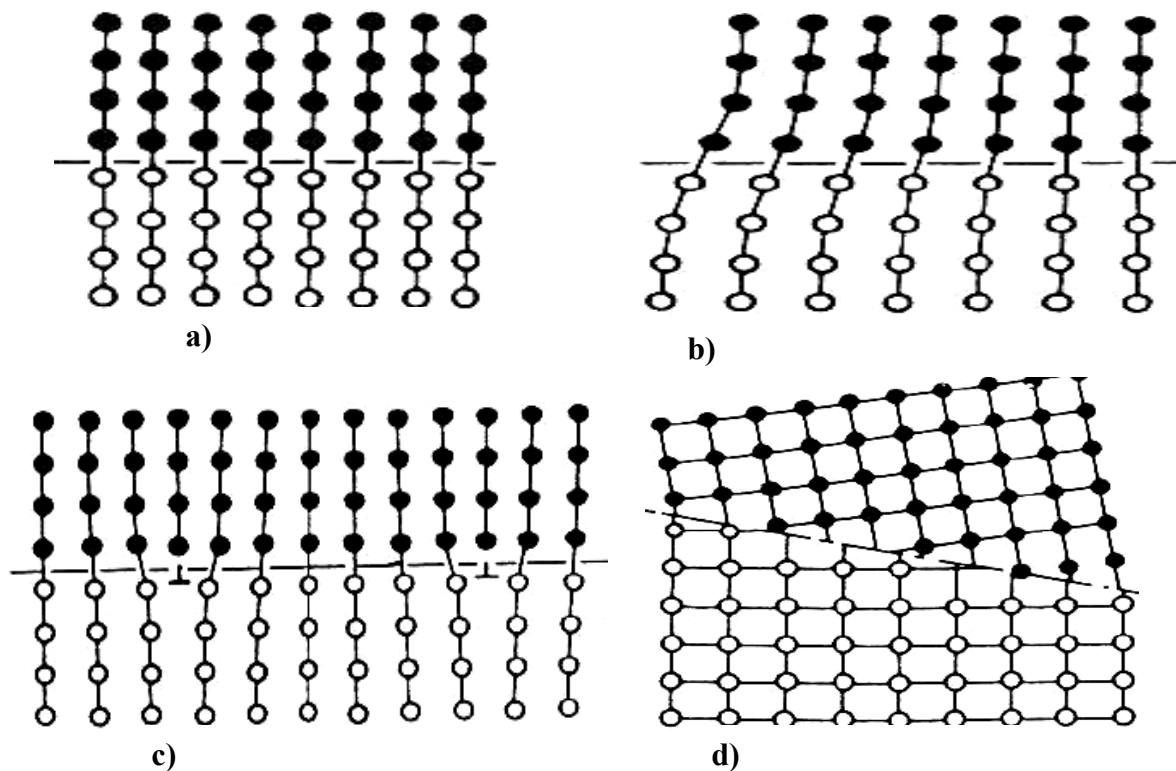


Figure I-4: Structure des interfaces entre deux phases : **a)** Cohérente, **b)** Cohérente et contrainte, **c)** Semi cohérente, **d)** Incohérente.

I-A-5: Joints de grains

Les matériaux en général, ont une structure polycristalline, qui est constituée de plusieurs petits cristaux ou grains. Ces derniers sont limités par des surfaces, appelées **joints de grains** qui constituent une zone de grande hétérogénéité (présence d'impuretés, nombreux défauts cristallins, etc.). Du fait de 'l'ouverture', qu'ils représentent dans la structure cristalline, les joints de grains sont des lieux privilégiés pour la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage (phosphore, soufre, etc.) ou la précipitation des composés définis. Une représentation schématique en est donnée à la figure I-5 [13].

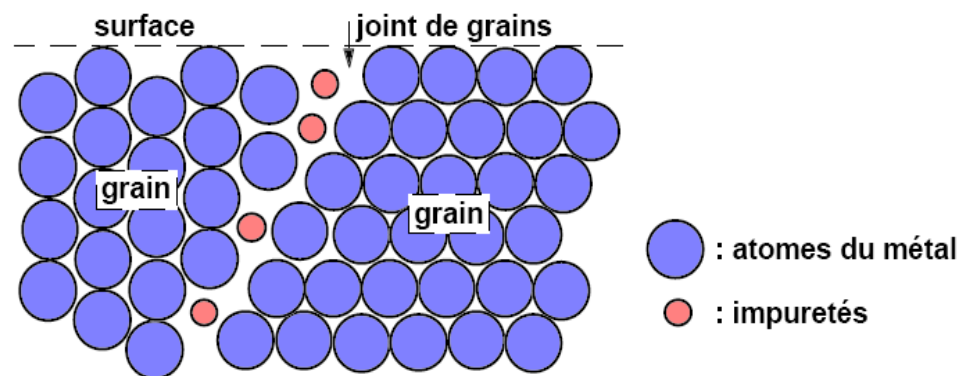


Figure I-5: Joint de grains avec présence d'une ségrégation intergranulaire

Dans le cas des joints de grains à grand angle de désorientation ($\theta > 15^\circ$), seuls restent alors à l'interface les atomes dont la position est commune aux réseaux des deux cristaux. La figure I-6 présente des joints de grains séparant deux réseaux adjacents :

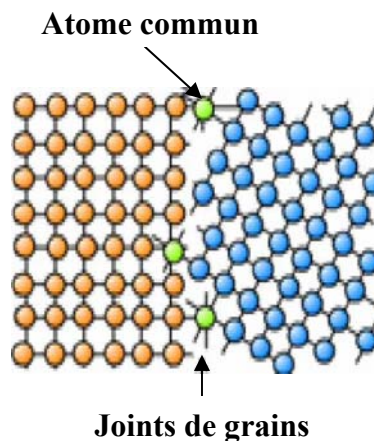


Figure I-6: Joint de grande désorientation, atomes communs aux deux réseaux.

Les joints de grains possèdent un certain nombre de propriétés remarquables;

- ✓ Ils influencent d'une certaine façon sur la déformation plastique,
- ✓ Les atomes d'impuretés ou précipités s'y logent facilement,
- ✓ La diffusion le long des joints de grains est rapide, ainsi la précipitation y est favorisée.

I-A -6: Les phénomènes de diffusion dans les solides

I-A -6-1: Définition

On appelle d'une manière générale diffusion le transport de matière ou la migration des atomes dans le réseau cristallin, ce phénomène de diffusion contrôle la plupart des processus métallurgiques (solidification, transformations de phases, traitements thermiques, etc....).

Il est bien connu qu'un gradient de concentration ou plutôt de potentiel chimique donne naissance à un flux de matière, le transport se faisant des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins. De la même façon, un gradient de température, de potentiel électrique ou de contraintes élasto-plastiques peut provoquer un déplacement de matière [14]. D'une part la diffusion permet donc d'étudier l'agitation thermique des atomes et de déterminer l'influence des imperfections structurales des solides telles que les lacunes, les joints de grains et les dislocations. D'autre part, un grand nombre de procédés métallurgiques (application directe du phénomène de diffusion : cémentation, homogénéisation, frittage,...etc) [15].

Dans une **solution solide de substitution**, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes : un atome change de position en sautant dans une lacune voisine. Pour que le saut ait lieu, il faut que l'atome ait une énergie cinétique suffisante, qu'une lacune soit à proximité et qu'il puisse se déplacer dans la bonne direction.

Dans une **solution solide d'insertion**, la diffusion des atomes en insertion ne requiert pas la présence de lacunes ; l'atome doit disposer d'une énergie d'activation suffisante pour pouvoir se déplacer.

La **première loi de Fick** prend en compte l'évolution du flux d'atomes A qui vont se déplacer dans une structure composée d'atomes B. Au départ, tous les atomes A sont groupés d'un côté du plan (P) séparant les deux espèces, puis la diffusion aidant, la composition de l'échantillon tend à devenir uniforme.

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (I-1)$$

Où : J_A est le flux par unité de surface et de temps ($\text{at/m}^2.\text{s}$)

D_A est le coefficient de diffusion de A dans B ($\text{m}^2.\text{s}$)

$\frac{dC_A}{dx}$ est le gradient de concentration de A mesuré au plan P

Après un temps infini le flux d'atome A à travers le plan est nul.

La **seconde loi de Fick** permet de connaître la variation de concentration du soluté en fonction du temps

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (I-2)$$

$$\text{avec } D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) \quad (I-3)$$

L : distance effective de diffusion.

I-A -6-2: Mécanismes élémentaires de la diffusion

Il a été déjà mentionné dans plusieurs ouvrages que la mobilité des atomes dans les solides est rendue possible par le caractère imparfait de la structure cristalline. Etant donné que différentes catégories de défauts ponctuels peuvent se produire dans une structure selon la catégorie de cristal et les conditions externes, de nombreux mécanismes de diffusion peuvent être répertoriés. Dans certains cas rares, le processus de diffusion peut se produire sans la participation des défauts. [16]

Les différents types de mécanismes de transport atomique sont les suivants :

- Mécanisme d'échange direct 1 ;
- Mécanisme d'échange cyclique 2 ;
- Mécanisme lacunaire 3;
- Mécanisme interstitiel direct 4 ;

- Mécanisme interstitiel indirect 5 ;
- Mécanisme de type « crowdion » 6 [16].

La figure I-7 fournit un schéma global rassemblant les principaux types de mécanismes de diffusion.

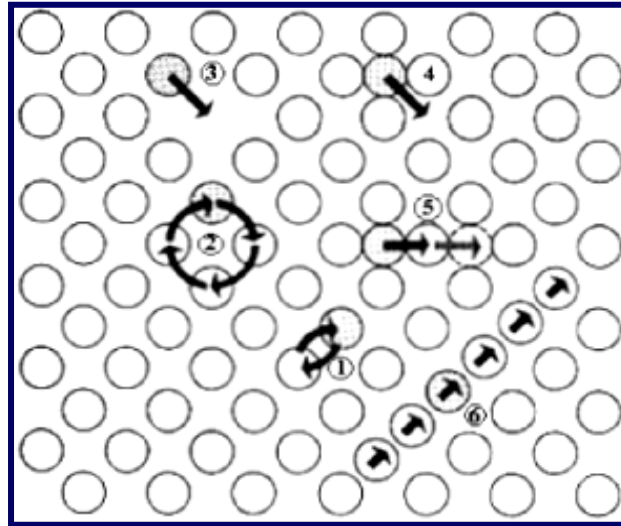


Figure I-7: Schéma des principaux mécanismes de la diffusion atomique [17]

I-A-6-3: Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion mesure la mobilité des atomes qui croît avec la température selon la loi d'Arrhenius [18].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_G}{RT}\right) \quad (\text{I-4})$$

Où D_0 (cm^2/s) est une constante qui dépend de la fréquence de saut des atomes,

ΔE_G (eV/mole) est l'énergie d'activation molaire de la diffusion concernée,

R ($\text{eV.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits,

T (K) est la température absolue.

B : LES PHENOMENES DE PRECIPITATION

I-B-1: Les transformations de phases

Les transformations de phases sont des réactions qui s'accompagnent de modification dans la nature et le nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage.

Selon le second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phase 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. [9]

Les changements de phases les plus intéressants sont ceux qui apparaissent lorsque la température décroît à partir d'une valeur à laquelle un métal ou un alliage ne contient à l'état d'équilibre qu'une seule phase, soit α , jusqu'à une autre valeur à laquelle l'état stable correspond à :

- a) Une phase différente de α par exemple : solidification d'un liquide ou transformation allotropique d'un métal pur ;
- b) Deux phases, l'une étant α de composition différente de la composition initiale et une autre nouvelle β (précipitation à partir d'une solution solide sursaturée) ;
- c) Deux nouvelles phases, qui apparaissent en même temps par décomposition de la phase mère (réactions eutectoïdes). [19]

La nature et la répartition des phases obtenues peuvent être très différentes suivant l'histoire thermodynamique de l'alliage. Selon Christian [20], on distingue deux types de transformation de phases :

I-B-1-1: Transformations homogènes

Elles se produisent par des processus continus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés.

I-B-1-2: Transformations hétérogènes

Elles 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 martensitiques ou transformations par cisaillement

Lorsque la décomposition d'une phase au moyen d'un processus de diffusion est supprimée par une trempe, la phase mère est conservée dans un état d'équilibre métastable à basse température. La force motrice augmente avec l'abaissement de température et dans beaucoup de système devient suffisamment élevée pour permettre à un autre mode de transformation. Dans celle-ci, une fois un germe stable formé, l'interface se propage par le moyen d'un cisaillement de plan et de direction déterminés qui intéresse à la fois les grandes régions de la phase mère contenant un grand nombre d'atomes, ce qui crée un nouveau réseau. La distance parcourue par un atome quelconque par rapport à ses voisins est inférieure à l'espacement des atomes dans le réseau. Aucun échange de position n'est possible et la composition de la phase mère et de la phase produite sont les mêmes. Pour cette raison, ces changements de phases sont appelés sans diffusion ou transformation par cisaillement [19].

b) Transformations par diffusion

Les transformations par diffusion sont celles au cours desquelles l'interface avance grâce au mouvement thermiquement activé des atomes à travers l'interface. La base de ce processus atomique est analogue à la diffusion, dans laquelle les atomes atintent des distances comparables à leur distance dans le réseau. Ces transformations se trouvent dans les alliages avec un changement de composition généralement nécessaire; les différentes sortes d'atomes se transportent vers, ou s'éloignent de, l'interface à travers la phase mère et la nouvelle phase sur des distances relativement grandes par rapport à la distance inter-atomique. Les réactions eutectoïdes et les réactions de précipitation sont des exemples de ce type de transformation. Les transformations allotropiques dans les métaux purs doivent également être de ce type, bien qu'aucun changement de composition n'ait lieu. Il est très improbable dans ce cas que les atomes se meuvent sur de longues distances dans la phase mère, mais pour se produire la réaction interfaciale nécessite le mouvement thermiquement activé d'atomes.

On distingue généralement deux types de réactions de diffusion dans les alliages :

- Le premier connu sous le nom de « précipitations discontinues » dans lequel les changements de structure et de composition se produisent seulement dans les régions immédiatement adjacentes à l'interface mobile.
- Le second appelé « précipitations continues » dans lequel, les atomes se transportent vers les germes qui se développent par diffusion sur de grandes distances de la phase mère. La composition de cette dernière se modifie de façon continue vers sa valeur d'équilibre [19].

I-B-3: Phénomènes de précipitation

I-B-3-1: Définition

La précipitation est la transformation de phases à l'état solide qui se produit au cours d'un changement de température (dans le domaine biphasé du diagramme des phases) et conduit au retour à l'équilibre d'une solution solide homogène sursaturée α_{ss} , par diffusion de soluté, pour aboutir à la formation de deux phases, l'une étant α de composition différente de la composition initiale et une autre phase γ .

L'intérêt de l'étude des réactions de précipitation est principalement relatif aux modifications des propriétés mécaniques des solutions solides au sein desquelles se produisent ces réactions [21].

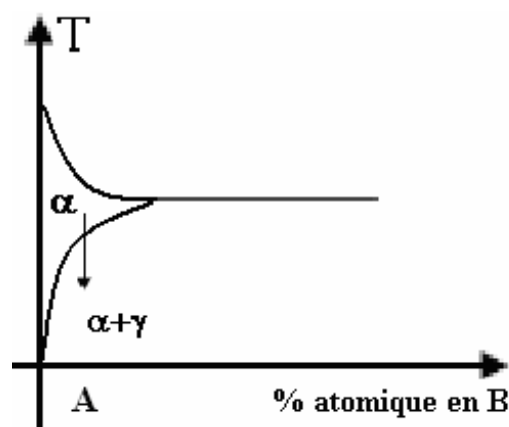


Figure I-8: Partie du diagramme montrant la précipitation d'une nouvelle phase dans un alliage binaire AB [13]

I-B-3-2: Classification des réactions de précipitations

Les résultats des diverses investigations expérimentales, portant sur l'évolution des propriétés physiques des matériaux (propriétés mécaniques, résistivité électrique etc...) ou sur l'étude de sa structure par micrographie optique et électronique, par diffraction et diffusion des rayons X, permettent de distinguer quatre processus de précipitation :

- Formation initiale d'amas ou zones de Guinier-Preston,
- Précipitation de phases cohérentes, transitoires et métastables,
- Précipitation continue ou généralisée,
- Précipitation discontinue [21].

I-B-3-3: Cinétique de la réaction de précipitation

La plupart, des transformations à l'état solide ne se produisent pas instantanément, car certains obstacles entravent le déroulement de la réaction et celle-ci progresse alors en fonction du temps.

Dans de nombreuses expériences de cinétique, la fraction volumique de germes formés est mesurée en fonction du temps de chauffage écoulé, à température constante. La progression d'une transformation se vérifie généralement par un examen microscopique ou à la mesure d'une propriété physique ; comme la conductibilité électrique, dont la valeur caractérise précisément la nouvelle phase. Les données recueillies servent alors à établir une courbe illustrant la fraction volumique du matériau transformée par rapport au logarithme décimal du temps. La courbe de la figure I-9 représente qualitativement le comportement cinétique moyen propre à la plupart des réactions à l'état solide. La germination et la croissance sont indiquées sur cette même figure. La fraction transformée, notée « Y », est donnée par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami [18] qui suit :

$$Y = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (I-5)$$

Dans cette équation « t » est le temps (en secondes) et « n » est un exposant spécifique à chaque type de formation des germes. « k » est la constante globale de vitesse de la transformation dans laquelle figure les différents facteurs liés aux processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température.

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami nous permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps de maintien. Par convention, la vitesse d'une transformation v_r est proportionnelle à l'inverse du temps nécessaire pour que la transformation atteigne son point de mi-parcours $t_{0,5}$, soit $v_r = 1/t_{0,5}$ (I-6).

La variable $t_{0,5}$ est également indiquée à la figure I-9.

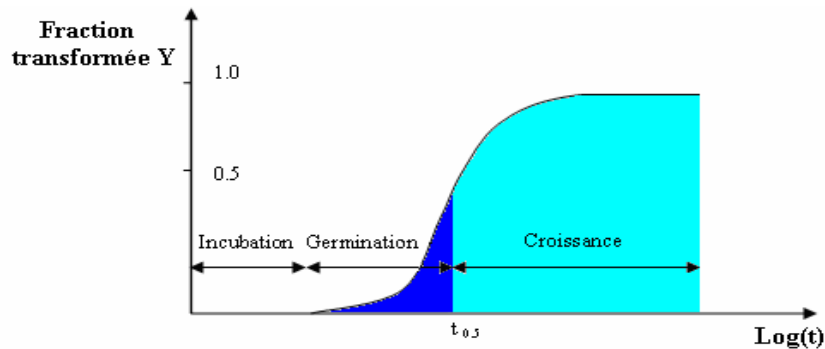


Figure I-9: Variation isotherme de la fraction volumique de la phase transformée, à l'état solide, en fonction du logarithme décimal du temps [21].

La vitesse d'une réaction v_r varie avec la température conformément à l'équation suivante :

$$v_r = A \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (\text{I-7})$$

Où : A (cm/s), une constante indépendante de la température,

Q (eV/mole) l'énergie d'activation nécessaire qui accompagne la réaction en question,

R (eV.mole⁻¹.K⁻¹) est la constante des gaz parfaits,

T (K), la température absolue.

La cinétique d'une transformation est un facteur important qui doit être pris en compte lors des traitements thermiques des matériaux. On dit des processus dont la vitesse est fonction de la température, qu'ils sont « activés thermiquement ».

Il existe deux principaux types de précipitations :

- Le premier, hétérogène, est dit « discontinu ». Il est contrôlé par une diffusion dans des régions particulières tels que : les joints de grains ou les lignes de dislocations, c'est pour cela que la précipitation discontinue est aussi appelée réaction « localisée », elle se marque d'emblée par l'apparition de nouvelles lamelles fines, correspondant à une structure distincte de celle de la matrice qui reste complètement inchangée jusqu'elle soit balayée par l'interface.
- Le deuxième, homogène, est dit « continu ». A l'inverse de la précipitation discontinue, la précipitation continue est une réaction « généralisée » qui se caractérise par une distribution du précipité dans tout le volume de la matrice [9].

I-B-3-4: Précipitation continue

La précipitation continue conduit soit à l'apparition d'une phase stable généralement à une température assez voisine de la température de mise en solution, soit, au dépôt d'une phase intermédiaire métastable si la réaction se produit à plus basse température. Elle conduit dans un premier temps à l'obtention d'un certain nombre de précipités qui n'ont pas tous les conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition. En effet, les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit, déterminent les énergies associées à l'interface et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice et dans l'embryon. Hornbrogén [22] a proposé une classification suivant trois types de produits :

- 1- Précipités cohérents : possèdent soit la même structure cristalline que la matrice soit une structure cristalline différente qui peut être obtenue par cisaillement à partir de la phase mère bien que l'interface soit toujours cohérente.
- 2- Précipités semi-cohérents pour lesquels l'interface précipité-matrice contient un certain nombre de défauts linéaires
- 3- Précipités incohérents, dont la structure est si différente de celle de la matrice qu'il ne peut exister aucune interface cohérente.

Les précipités des deux premiers types appartiennent généralement à la catégorie des phases intermédiaires alors que les derniers sont dits précipités incohérents.

Dans les premiers stades il existe presque toujours un certain degré de cohérence, on assiste alors à une séquence de précipitation où la cohérence précipité-matrice diminue avec l'avancement de la réaction et dont les premiers stades sont si cohérents avec la matrice qu'on ne parle plus de précipitation mais de la pré-précipitation ; les amas de soluté de très petites tailles s'agglomèrent pour former des disques, des ellipsoïdes ou des sphères (zones G.P) (figure I-10) [5].

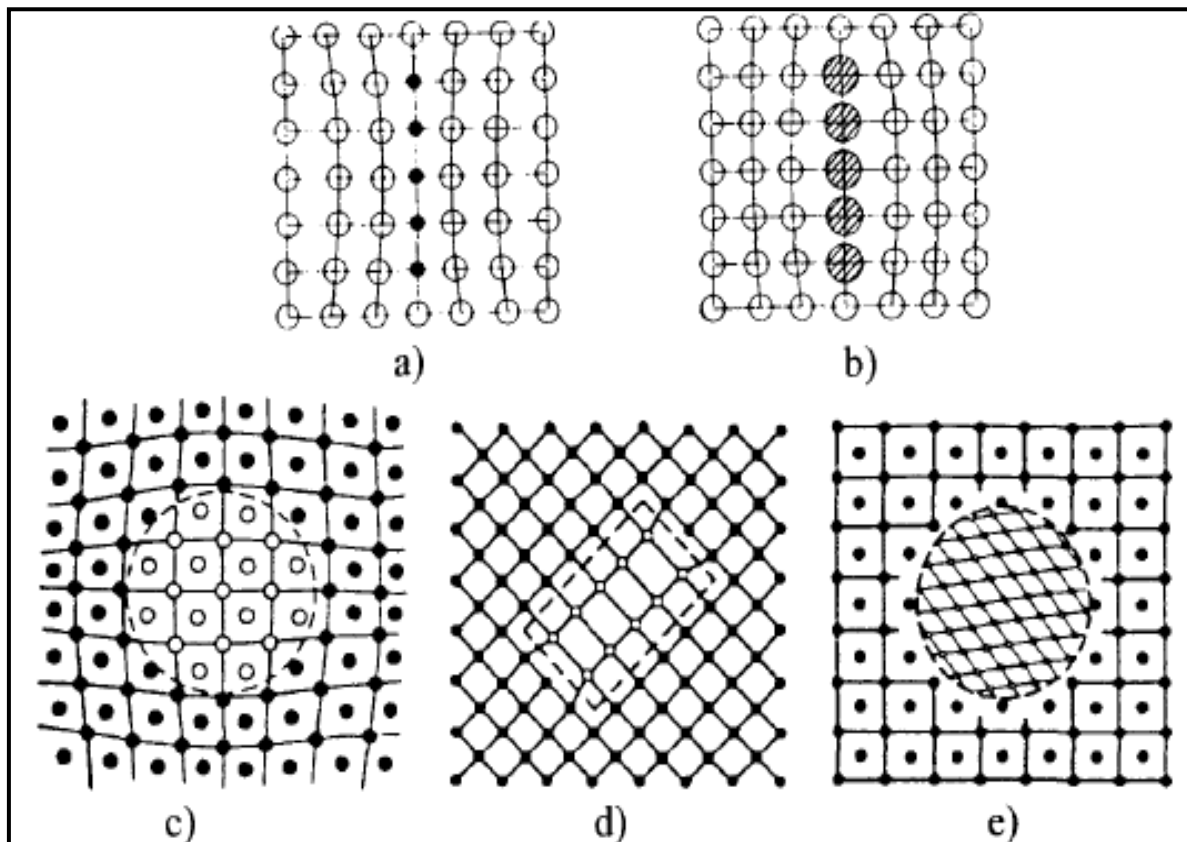


Figure I-10 : Représentations schématiques des précipités dans les solides cristallins:
a) Zone GP, effet de taille négatif; **b)** Zone GP, effet de taille positif; **c)** Précipité cohérent avec distorsion du réseau due à une variation de volume; **d)** Précipité semi-cohérent; **e)** Précipité incohérent. [8]

I-B-3-5: Précipitation discontinue

La réaction de précipitation discontinue a lieu durant un traitement thermique approprié d'un échantillon dans le domaine biphasé du diagramme de phases. Durant le transport de masse accompagnant la formation de la nouvelle phase, la limite de la cellule transformée constitue le front de réaction à travers lequel on assiste simultanément à deux discontinuités ; l'une, dans l'orientation cristallographique et l'autre, dans la concentration en élément soluté. Ces deux phénomènes distinguent la précipitation discontinue des autres réactions hétérogènes et homogènes qui peuvent donner des morphologies similaires à la précipitation discontinue sans présenter, concomitamment, les deux changements discontinus.

Sous ces conditions, le cristal est divisé par le front de la réaction en deux régions (figure I-11):

- l'une, (ce sont des lamelles alternées contenues dans une cellule rattachée au joint de grains à partir duquel elle croît) transformée dans laquelle la réaction est complète,
- l'autre, (où la phase mère n'est pas affectée par la transformation) reste complètement inchangée et homogène.

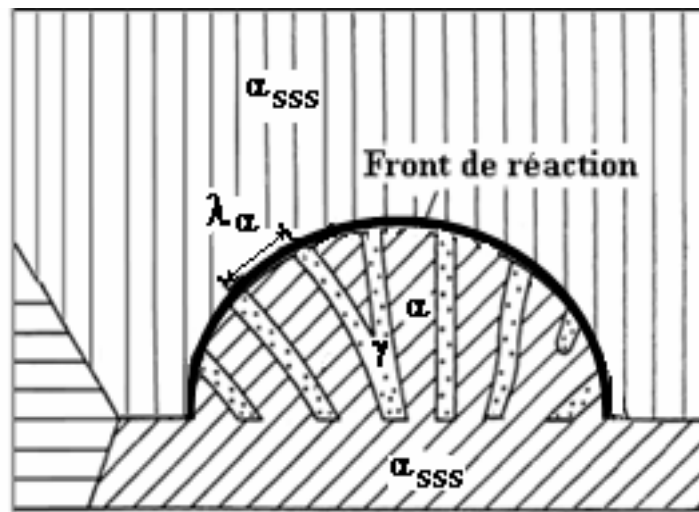


Figure I-11 : Représentation schématisée d'une précipitation discontinue [23].

La réaction de précipitation suppose une diffusion des atomes de soluté comportant deux étapes successives :

- Germination dite aussi « nucléation » des particules de précipité,
- Croissance » de ces particules.

I-B-3-6: Germination et croissance des précipités discontinus

Comme dans le cas de la solidification d'un liquide, le processus de précipitation au sein d'une solution solide est caractérisé par des mécanismes coopératifs de germination et de croissance « thermiquement activées » ; de très fines particules de la nouvelle phase apparaissent, selon le mode de précipitation, soit dispersées dans la matrice ou, au contraire, localisées dans des zones particulières de la solution solide. A l'échelle microstructurale, une transformation de phases s'accompagne d'abord d'une étape initiale de « germination », c'est-à-dire de la formation de particules très petites, souvent sous-microscopiques, appelés « germes » et qui sont susceptibles de croître. La formation de ces embryons de nouvelle

phase est favorisée par la présence de sites d'imperfections et notamment de joints de grains, tel que représente la figure I-12.

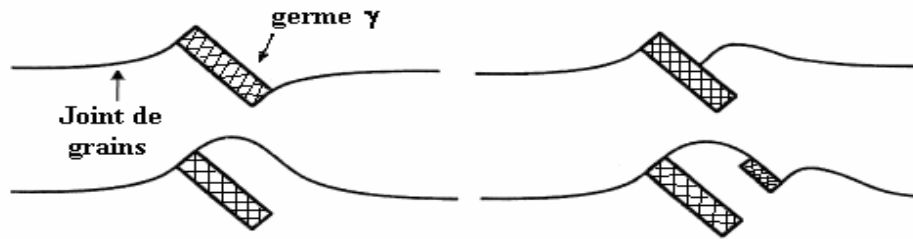


Figure I-12: Schéma des étapes successives de l'initiation d'une réaction cellulaire [24].

Après formation d'un germe stable dont nous schématisons les étapes successives de formation sur la figure I-12, la transformation de phases passe par une évolution volumique progressive des germes dite « croissance ». Tout au long de cette formation, le minuscule germe, pour s'agrandir, prélève, de manière continue, la substance dont il est composé, par adjonction d'atomes de son environnement : l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Lors de cette étape, une partie de la phase initiale disparaît, et la croissance de ces particules de la nouvelle phase peut se poursuivre jusqu'à ce que soit atteinte la fraction d'équilibre et occuper tout l'espace disponible pour la transformation.

Dans les solides, il existe une grande variété de défauts de structure, capables de constituer des sites préférentiels pour la germination. Les joints de grains sont des zones privilégiées, ainsi que les pores, les dislocations, les lacunes peuvent aussi être des sites de germination comme le montre la figure I-13.

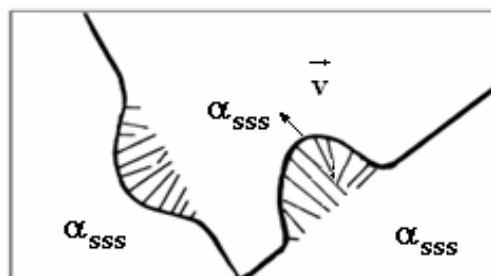


Figure I-13: Schéma du développement de la précipitation discontinue [25].

Les changements de structure et de composition se produisent seulement dans les régions immédiatement adjacentes à l'interface mobile. L'interface agit alors comme une

zone de « court circuit de diffusion » pour le transport des atomes de soluté, et migre sous la pression du gradient chimique entre les phases mère et fille. Nous avons en outre représenté sur la figure I-14 le schéma du développement de la précipitation discontinue.

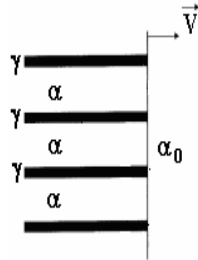


Figure I-14 : Schéma de la précipitation discontinue [26].

Où $\vec{V}$ désigne le vecteur vitesse d'avancement du front de la réaction et α_0 est la partie non transformée de la phase mère.

La solution solide initiale α_{ss} , en état de sursaturation, se décompose ainsi en une structure lamellaire constituée d'une phase γ riche en soluté et une phase α pauvre en soluté, avec la même structure cristalline que α_{ss} selon le schéma de la figure I-15 :

Les cellules de précipités discontinus ont généralement une forme lamellaire d'espacement moyen de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

La précipitation discontinue et la réaction eutectoïde sont deux réactions cellulaires qui ont beaucoup de caractères communs et peuvent être étudiés ensemble : en effet, morphologiquement, la microstructure lamellaire produite par la réaction de précipitation discontinue est semblable au résultat de la réaction eutectoïde, observée dans les aciers et les alliages Al-Zn, et constituée de lamelles alternées des deux phases produites (pour le cas des aciers : une phase ferritique très pauvre en carbone et une phase de cémentite : (Fe_3C) , c'est ce qui ressort de la plupart des ouvrages de métallurgie .

La figure I-15 représente les différents stades du développement d'une réaction cellulaire.

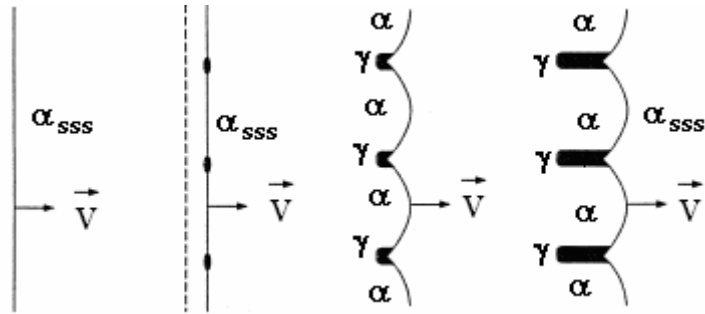


Figure I-15 : Stades successifs de la germination et de croissance
de la réaction cellulaire [24].

L'importance pratique de la précipitation discontinue est que cette réaction entraîne une chute considérable des propriétés mécaniques, physiques et électrochimiques des alliages [9].

C: SYSTEME Cu-Ni-Si

I-C-1 : Diagramme des phases

Le diagramme des phases du système Cu-Ni-Si est d'une importance industrielle considérable, c'est un alliage qui durcit par l'apparition de plusieurs précipités comme Ni_2Si et Ni_3Si pendant un recuit entre 450°C jusqu'à 550°C . Cet alliage est produit pour les connecteurs et les prises électriques et d'autres applications industrielles. Le système Cu-Ni-Si est relativement complexe, Corson était le premier explorant du système expérimentalement. Le système Cu-Ni-Si a été étudié par plusieurs techniques de caractérisation comme la métallographie, mesure de la variation de résistivité électrique, diffraction des rayons X et dureté. Plusieurs sections isothermes ont été présentées après ces études (figure I-16).

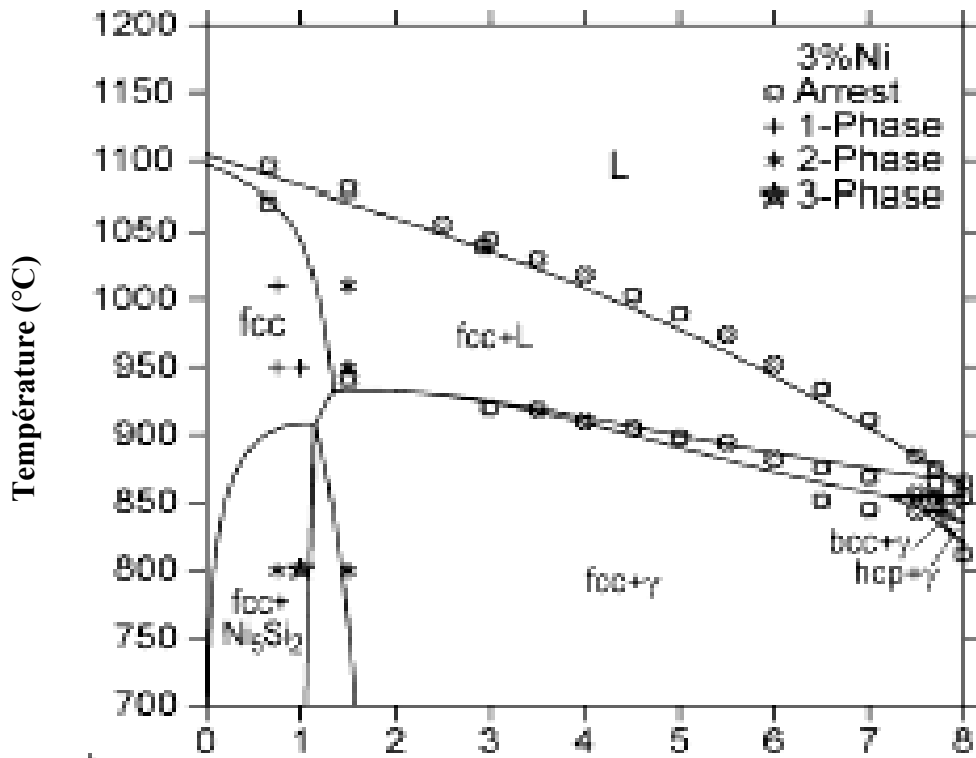


Figure I-16 : Diagramme pseudo-binaire du Cu-Ni-Si obtenu pour une isoplèthe à 3%Ni du diagramme ternaire Cu-Ni-Si [27]

I-C-2 : Phases intermétalliques précipitées dans le système Cu-Ni-Si

Le système Cu-Ni-Si de nomenclature C19002 est parmi les alliages de cuivre ayant des précipités qui durcissent. Ce durcissement a été étudié, au cours de la précipitation, par Corson [28]. Il a identifié la phase précipitée $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ responsable de ce durcissement et apparaissant dans la section quasi-binaire du système ternaire Cu-Ni-Si.

Cependant, cette identification a, par la suite, été controversée, en premier, Okamoto [29], a constaté que la section quasi-binaire était incorrecte et la phase précipitée responsable de ce durcissement est $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$

Après l'étude de Okamoto, Robertson et al. [30] ont trouvé la phase qui apparait étant $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$.

Dans le cadre de notre travail, nous avons essayé de caractériser la précipitation dans les alliages (Cu-2.65Ni-0.6Si) (% en poids) et (Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr) (%en poids) qui nous ont été fournis par la société Française « Cuivre Industriel » et nous comparons nos résultats avec ceux cités précédemment. La figure I-17 représente une partie de l'isotherme à 500°C du diagramme ternaire Cu-i-Si.

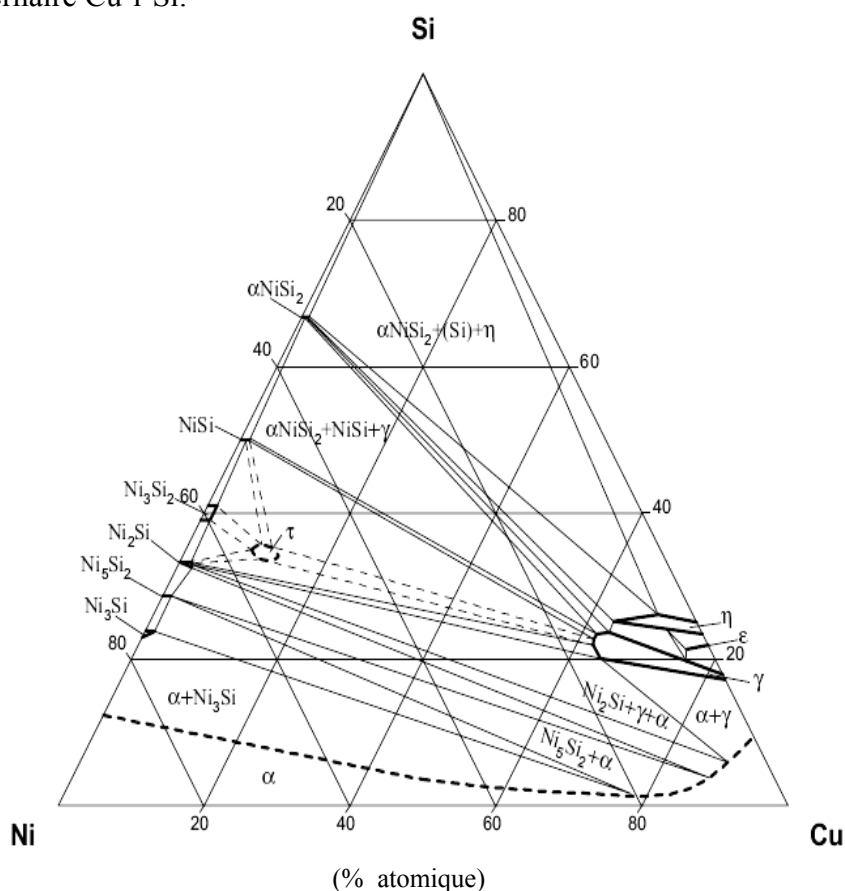


Figure I-17: Coupe isotherme (T=500°C) du diagramme ternaire Cu-Ni-Si [31].

D: CALCUL AB INITIO DES PHASES QUI PRECIPITENT DANS LE SYSTEME Cu-Ni-Si

I-D-1: Méthodes ab initio

I-D-1-1: Equation de Schrödinger

La détermination de l'énergie d'un ensemble d'atomes nécessite en théorie de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$E_T \Psi_T = H_T \Psi_T \quad (I-4)$$

Où E_T est l'énergie totale du système, Ψ_T la fonction d'onde totale et H_T l'Hamiltonien qui décrit les interactions entre tous les noyaux et tous les électrons :

$$H_T = -\sum_i \frac{V_i^2}{2M_i} - \sum_\alpha \frac{V_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_\alpha - r_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_\alpha|} \quad (I-5)$$

H_T est la somme de l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_i en position R_i , de l'énergie cinétique des n électrons de masse m_α en position r_α et des interactions coulombiennes noyau - noyau de charge Z_i , électron- électron et noyau – électron.

La résolution de Schrödinger est un problème à « N corps » (N noyaux et n électrons) qui n'a pas de solution analytique au-delà de deux corps. Sa résolution nécessite donc un certain nombre d'approximations.

L'approximation de base est l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique qui consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approximation est justifiée par le fait que la masse des noyaux est de plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Ainsi les électrons se trouvent à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux. Cela permet de séparer les contributions des deux entités pour résoudre deux équations de Schrödinger pour les électrons à la forme suivante :

$$H_{\text{électron}} \Phi(R_n, r_i) = V(r_i) \Phi(R_n, r_i) \quad (I-6)$$

Avec

$$H_{\text{électrons}} = -\sum_{\alpha} \frac{V_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_i}{|R_i - r_{\alpha}|} \quad (\text{I-7})$$

Et celle pour les noyaux peut s'écrire sous la forme :

$$H_{\text{noyaux}} = -\sum_i \frac{V_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{I-8})$$

L'équation (I-7) pour les noyaux se résout généralement par la mécanique classique à l'aide des équations de Newton.

En résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons (I-6), la valeur propre $V(r_i)$, qui dépend de manière paramétrique des positions des noyaux, est déterminée. Cette valeur propre est appelée le potentiel interatomique [32].

I-D-1-2: Méthodes utilisées

Plusieurs approches existent pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons. Au moyen de quelques approximations, il est possible de résoudre cette équation, par ce qui est appelé: les méthodes *ab initio*. Une autre possibilité est de remplacer les degrés de liberté des électrons par une fonction potentielle $V(r_i)$ et de bouger les noyaux (atomes) selon cette fonction potentielle dont la forme a été spécifiée à l'avance : c'est la famille des méthodes empiriques. Les calculs dits : *ab initio*, qui sont plus précis car plus complexes, sont aussi très coûteux en temps de calcul, et leur introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible que pour des systèmes de petites tailles (quelques dizaines voire quelques centaines d'atomes). Les méthodes empiriques, moins précises, permettent néanmoins de simuler des systèmes contenant plusieurs millions d'atomes. Il existe également une méthode intermédiaire, qui ne sera pas détaillée ici, appelée : méthode des liaisons fortes.

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes ainsi que son énergie totale. Par opposition aux méthodes dites empirique et semi empirique, elles ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés et ne tiennent compte que de la nature de ces atomes. Ces méthodes ne sont pas pour autant rigoureusement exactes, puisqu'elles reposent sur un certain nombre d'approximations.

Deux grandes familles de méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger : la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT). Historiquement, les premières méthodes utilisées, surtout en chimie, reposent sur l'approximation de Hartree-Fock. Dans ce modèle, la fonction d'onde multiélectronique Ψ s'exprime comme un déterminant de Slater construit à partir des n fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Suivant la complexité et le raffinement des algorithmes, le temps de calcul varie comme la puissance quatrième au septième de la taille du système.

Des méthodes fondées sur la DFT ont été développées par la suite et leur validité n'a été acquise a posteriori par l'expérience cumulée ces trente dernières années, les modèles de type Thomas-Fermi constituent l'une des premières tentatives pour exprimer l'énergie de l'état fondamental E , uniquement en fonction de la densité électronique $n(r)$. Ce n'est qu'à l'issue de travaux de Hohenberg et Kohn et Sham au milieu des années 60 que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. La méthode de Kohn et Sham (KS) permet d'écrire la densité électronique comme la somme des carrés de pseudo fonctions d'ondes monoélectroniques qui doivent vérifier les équations de KS que l'on résout de façon autocohérente. Il s'agit là encore d'un système d'Hamiltoniens monoélectroniques dans lesquels apparaît un potentiel effectif contenant entre autres un terme d'échange corrélation V_{xc} que l'on ne sait pas évaluer dans le cas général. Néanmoins, on sait déterminer cette quantité lorsque l'on travaille avec un gaz homogène d'électrons de densité n_0 . Ainsi on est amené à remplacer $V_{xc}(n(r))$ par $V_{xc}(n_0)$ où $n(r) = n_0$ ceci constitue l'approximation LDA pour « Local Density Approximation » cette approximation est raisonnable à condition que les variations spatiales de la densité ne soient pas trop brusques, ainsi des fonctionnelles faisant intervenir le gradient de la densité GGA (Generalized Gradient Approximation) ont été développées.

Ces calculs permettent d'obtenir l'énergie du système, les forces sur chaque atome (et les autres propriétés). Les défauts tels que lacune ou interstitiel peuvent alors être relaxés et les énergies de migration de ceux-ci sont accessibles quelque soit l'environnement chimique [33].

Pour notre travail, comme c'est le plus souvent le cas dans les travaux portant sur le solide, nous avons utilisé la méthode de la DFT (Density Functional Theory) implémenté dans un code de calculs WIEN2K pour calculer la stabilité relative des phases qui précipitent dans

le système Cu-Ni-Si, les calculs ont été faits dans le cadre de l'approximation GGA (Gradient Généralisation Approximation).

Chapitre II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II-1: Matériaux étudiés

Notre travail consiste à l'étude de deux alliages métalliques qui ont été fournis par (la société « cuivre industriel » France), sous forme cylindrique (figure II-1):

- L'alliage (Cu-2.65Ni-0.6Si) (% en poids)
- L'alliage (Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr) (% en poids)

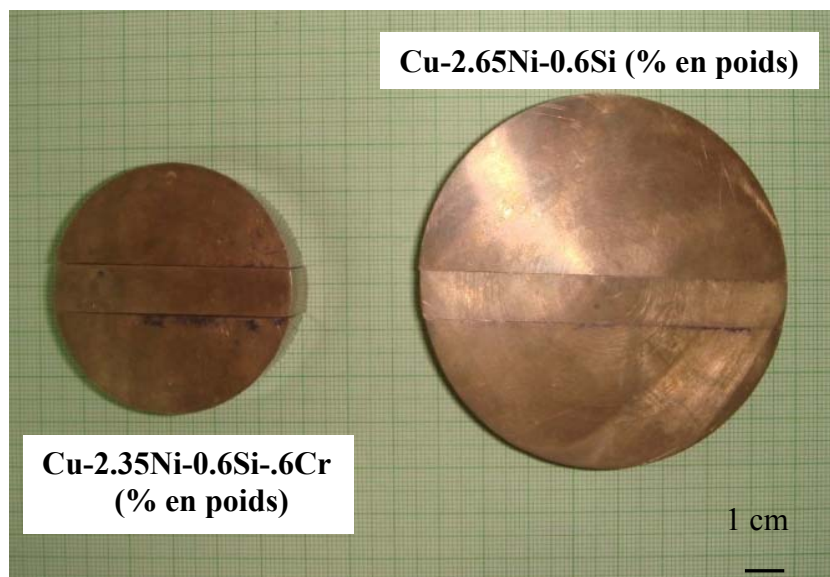


Figure II-1: Photographie des alliages étudiés.

La préparation des échantillons pour les différentes techniques de caractérisation est spécifique. Nous avons procédé à la découpe de ces deux cylindres 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 3 mm/min :

- Longueur de 80mm et largeur de 10mm et hauteur 10mm pour (Cu-2.65Ni-0.6Si) (% en poids).
- Longueur de 50mm et largeur de 10mm et hauteur 10mm pour (Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr) (% en poids).

Toujours à l'aide d'un fil à électroérosion, nous sommes passés au découpage des échantillons de 4mm d'épaisseur.

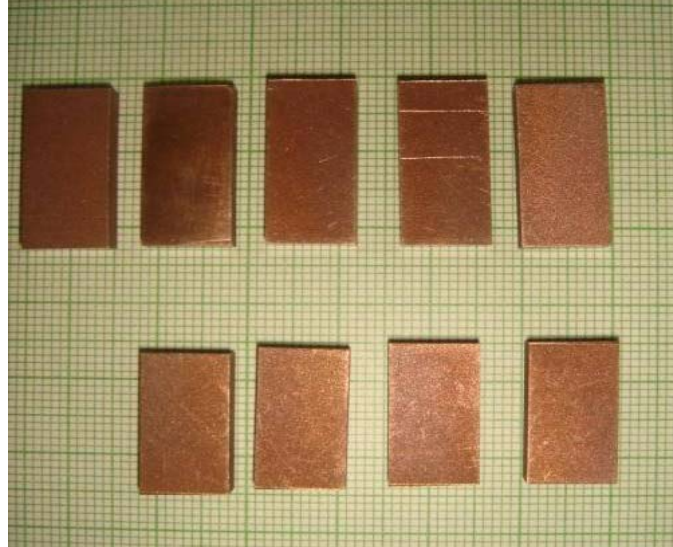


Figure II-2: Photographie des échantillons obtenus après découpage par électroérosion.

II-2: Déformation plastique à froid par laminage

Nous avons réalisé des traitements de laminage à froid. Ces traitements sont effectués en plusieurs passes (afin d'éviter les échauffements) dans un laminoir constitué de deux rouleaux tournant au sens inverse, et dont l'écartement peut être réglé afin d'obtenir l'épaisseur d'échantillon souhaitée.

Le taux laminage est défini par la relation suivante [6] :

$$\tau = \frac{e_0 - e_f}{e_0} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Où e_0 et e_f sont les épaisseurs initiale et finale du produit.

La figure II-3 montre l'opération de laminage.

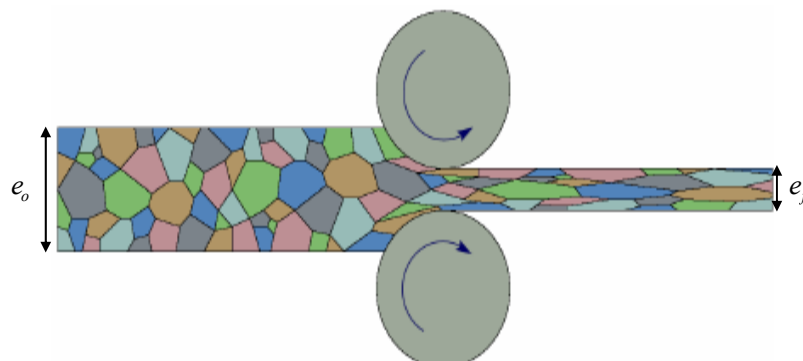


Figure II-3: Schéma de l'opération de laminage

Afin d'augmenter le taux de dislocations, nous avons réalisé des séquences de laminage effectuées sur des plaquettes d'épaisseur initiale 4mm avec différents taux de réduction d'épaisseur qui ne dépassent pas 90 % au cours de cette étude, qui influence sur la réaction de précipitation.

II-3: Traitements thermiques

Pour pouvoir étudier la réaction de précipitation, il faut réaliser certaines conditions, donc il faut travailler avec des solutions solides sursaturées, et cela nécessite un traitement de mise en solution et de recristallisation pour récupérer la structure du matériau déformé puis faire des traitements de revenu pour provoquer la réaction.

Le traitement de mise en solution a été réalisé dans un four à moufle sous atmosphère contrôlée (sous argon) pour éviter l'oxydation.

Les traitements de revenu ont été réalisés aussi dans le même type de four mais cette fois si, les échantillons ont été sellés sous vide au laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

II-3-1: Traitement de mise en solution solide

Ce traitement permet d'assurer une vitesse et un temps de diffusion suffisants aux éléments d'alliages et ainsi d'uniformiser leur répartition. La température de mise en solution est déterminée à partir du diagramme d'équilibre des phases. Dans le cas du Cu-Ni-Si, cette température est d'après Srivastava et al [34], située (au dessous de la ligne du solvus) à 900°C pour un temps de maintien de 2 heures. Ce traitement a été réalisé au centre de recherche nucléaire de Draria CRND.

II-3-2: Traitement de recristallisation

C'est un recuit réalisé sur un métal ou alliage ayant subi une déformation plastique par laminage et conduisant à un réarrangement des atomes des grains déformés en un assemblage de grains entièrement nouveaux ayant une certaine taille spécifique [35]; le tout s'accompagne d'une diminution de la densité de dislocations : celles-ci sont absorbées par les joints de grains des nouveaux grains.

La température minimale pour amorcer le processus de recristallisation dépend de la durée de chauffage, du degré de déformation préalable et de la grosseur du grain avant la déformation [9].

Nous avons fait un traitement de recristallisation pour tous nos échantillons déformés à une température de 820°C et un temps de maintien de quatre minutes.

II-3-3: Traitement de revenu

Le traitement de revenu ou de vieillissement est l'opération qui consiste à chauffer un alliage préalablement homogénéisé, à une température inférieure à celle nécessaire pour obtenir une solution solide sursaturée.

Dans notre travail, nous avons fait des traitements de revenu suivi d'une trempe dans l'eau à l'ambiante, et cela pour des températures de 400°C et 450°C, et des temps de maintien allant de 1 heure jusqu'à 35 heures, par pas d'une heure. Le choix de ces températures a été fait après une large recherche bibliographique.

II-4: Caractérisation des échantillons

De nombreuses techniques de caractérisations des matériaux sont utilisées pour avoir accès à des informations microstructurales. Ces techniques sont des méthodes clés pour suivre l'évolution des propriétés des matériaux, soumis à des traitements thermomécaniques.

Nous présentons dans ce qui suit les différents types d'analyses (EDS, DRX) utilisés pour caractériser nos échantillons ainsi que l'étude métallographique par microscope optique et microscope électronique à balayage.

I-4-1: Préparation métallographique des échantillons

L'examen métallographique d'un alliage comprend les opérations successives suivantes :

- Préparation de la surface par polissage mécanique,
- Attaque chimique,
- Examen microscopique,
- Photographie.

Cette préparation a été réalisée au sein du Laboratoire de Métallurgie, à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP d'El-Harrach).

II-4-1a: Polissage mécanique

Le polissage est réalisé sur une machine de type MECAPOL 200 PRESI à l'aide d'un disque abrasif tournant à une vitesse de quelques centaines de tours par minute sous un jet d'eau : pour éviter l'échauffement de l'échantillon. Le polissage comprend deux étapes ;

Le dégrossissage: Cette opération est réalisée sur une série de papiers revêtus de carbure de silicium dont le grain est de plus en plus fin (600, 800, 1200). On croise l'orientation de l'échantillon d'un papier à l'autre pour éliminer les rayures.

Le finissage: Ce polissage de finition est réalisé sur drap en feutre imprégné d'une pâte diamantée dont les grains sont de plus en plus fins (granulométrie de $6\mu\text{m}$ à $0.1\mu\text{m}$) avec une pression plus faible, pour produire un état de surface de miroir appelé « poli spéculaire ».

Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, séchée à l'air comprimé puis nettoyés avec de l'acétone afin d'éliminer toute trace de grains de papiers abrasifs ou de main qui a un effet biologique indésirable à température élevée.

II-4-1b: Attaque chimique

Après polissage sur papier abrasif et finition sur le feutre, la microstructure est révélée par attaque chimique. Le réactif d'attaque utilisé est $25\text{ ml de H}_2\text{O}_2 + 50\text{ml NH}_4\text{OH} + 10\text{ ml H}_2\text{O}$. Ce réactif permet d'obtenir un bon contraste entre les différentes phases, à la fois en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Les joints de grain sont généralement attaqués plus vite que les grains et révèlent, sous forme d'un réseau, la structure granulaire. La durée de l'attaque est 20 secondes [36].

II-4-2: Analyse physico-chimique EDS

Cette technique sert à déterminer les éléments d'alliages (éléments d'addition et traces) ainsi que leur concentration. Un périphérique installé dans un microscope électronique à balayage (MEB) 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 subir l'analyse (EDS). Nous avons réalisé cette analyse au sein de l'institut Max Planck de Stuttgart (Allemagne).

II-4-3: Analyse par diffraction des rayons X ex-situ (DRX)

Afin d'identifier les différentes phases dans un alliage traité, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Cette méthode nous permet d'identifier les phases et de déterminer les paramètres de maille de la matrice et des précipités. Les diffractogrammes de nos échantillons sont obtenues par un diffractomètre de type Xpert Pro Panalytical MPD. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$). Cette analyse a été réalisée au Laboratoire de la Chimie des Procédés à l'Université Abderrahmane Mira de Bédjaia.

II-4-4: Analyse par diffraction des rayons X *in situ*

Les diffractogrammes des rayons X *in situ* ont été réalisées en Allemagne (Stuttgart), avec un diffractomètre « BRUKER AXS D8 DISCOVER », équipé d'un goniomètre vertical Thêta/ Thêta de rayon 240 mm (Tension/Intensité: 40 kV/ 40 mA) et muni d'un tube à Rayons X à anticathode de cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon. Une chambre de température, Anton Paar HTK-1200 Oven, est associée au diffractomètre. A $t = 0$, la température du four commence à croître à la vitesse $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Après 22 min, elle atteint la température désirée (450°C) et est maintenue à cette valeur durant toute l'expérience (35 heures). Au cours du vieillissement, des diffractogrammes des rayons X sont enregistrés chaque heure. Durant l'analyse à chaud, l'échantillon porté par un support en alumine est maintenu constamment en rotation.

II-4-5: Mesure de résistivité

II-4-5-1: La méthode de mesure

La résistivité électrique d'un alliage dépend de nombreux facteurs et notamment de la présence d'éléments en solution solide. En mesurant les variations de résistivité des alliages, il est alors possible de mettre en évidence les transformations caractérisées par une précipitation ou une réorganisation du soluté. L'analyse des chutes de résistivité, par rapport à la résistivité

initiale (état brut de trempe), permet, d'une part, de confirmer les séquences de transformations identifiées par microdureté, et d'autre part, de déterminer finement les temps de début et de fin des transformations microstructurales. Pour la mesure de la résistivité électrique, nous avons utilisé la méthode à quatre points dont le principe est décrit dans la figure II-4. Il consiste en un assemblage de quatre pointes de carbure de silicium réparties de manière équidistante qui sont positionnées sur l'échantillon à mesurer. La distance entre deux pointes, s , est de 2 mm.

La méthode consiste à faire passer un courant à travers l'échantillon et à mesurer la tension entre deux points fixes de celui-ci. Cette méthode nous permet de mesurer la résistivité relative à la surface de mesure ρ_0 , qui est donnée par la formule suivante:

$$\rho_0 = \left(\frac{V}{I} \right) 2\pi s \quad (\text{II-2})$$

Avec

V : le potentiel mesuré en microVolts ;

I : le courant qui traverse l'échantillon en milliAmpère.

s : la distance entre les points en mm.

Pour déterminer la résistivité électrique ρ de l'échantillon de faible épaisseur qu'on a utilisé dans notre cas, il faut diviser la valeur obtenue de ρ_0 par un facteur de correction lié directement aux dimensions de l'échantillon utilisé, la formule est donnée par la relation II-3.

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_7(w/s)} \quad (\text{II-3})$$

Où w est l'épaisseur de l'échantillon, et $G_7(w/s)$ est obtenu à partir de l'équation II-4 :

$$G_7(w/s) = 2\pi \left(\frac{s}{w} \right) \ln 2 \quad (\text{II-4})$$

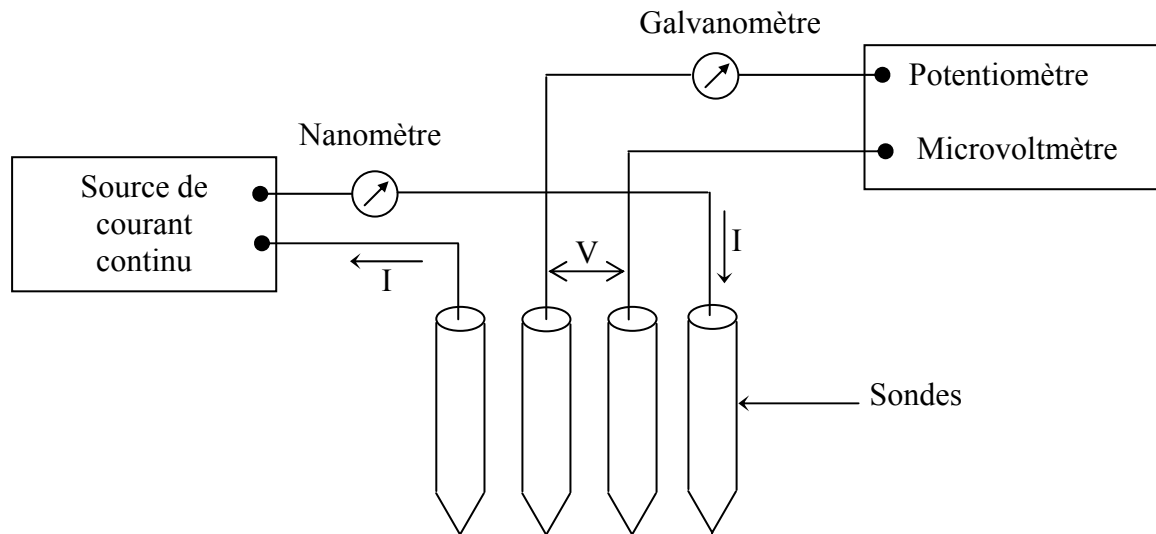


Figure II-4: Schéma du dispositif expérimental de la mesure de résistivité à quatre pointes

II-4-7-2: Dispositif expérimental

La figure II-5 montre le montage expérimental utilisé dans notre travail pour la mesure de résistivité électrique.



Figure II-5: Montage expérimental utilisé pour la mesure de résistivité.

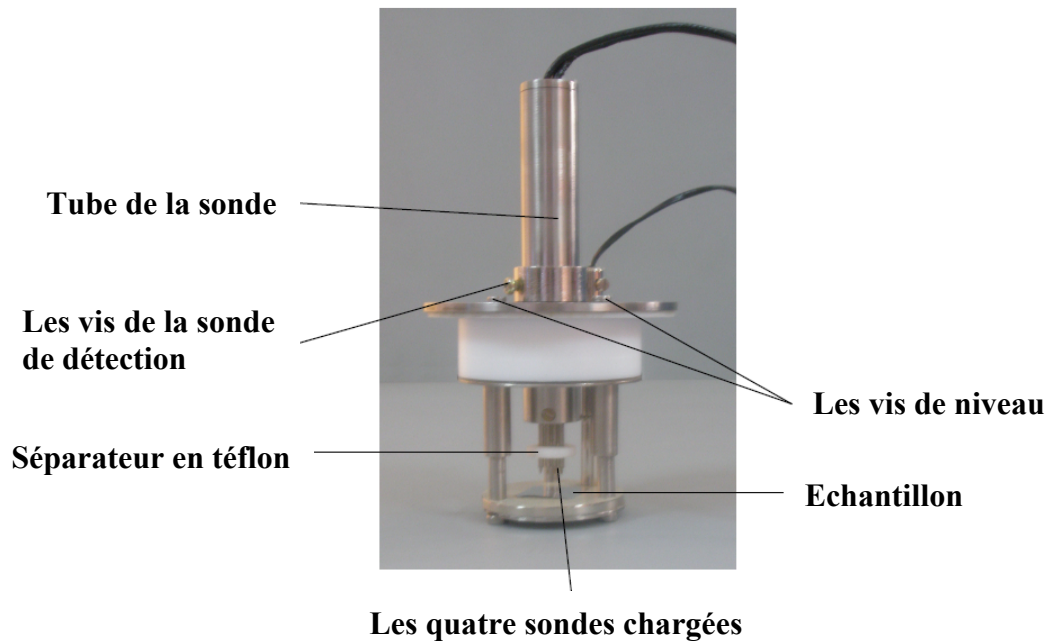


Figure II-6: Sonde des quatre pointes

II-4-6: Analyse par microscope optique (MO)

Les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique de marque HUND piloté par un micro-ordinateur. Nous avons réalisé cette analyse au sein du Laboratoire de Métallurgie, à l'école nationale polytechnique. Cette technique nous permet ainsi de déterminer la microstructure de nos alliages. Nous commentons par la suite leurs morphologies respectives.

II-4-7: Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons réalisé l'analyse par microscope électronique à balayage au Centre du Développement des Technologies Avancées d'Alger. L'appareil utilisé est de type « JEOL JSM-636OLV ». La tension varie de 0.5 à 30 kV. Pour observer la morphologie et la structure de notre alliage, nous avons travaillé avec le mode des électrons secondaires (SEI).

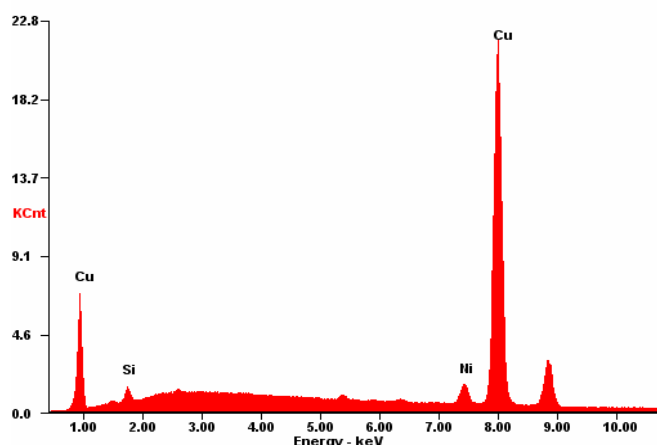
CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1: Caractérisation des échantillons

III-1-1: Caractérisation des échantillons par analyse semi-quantitative EDS

Les figures III-1 et III-3 présentent les résultats de l'analyse EDS pour les deux solutions solides sursaturées Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) respectivement. Après le 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 (EDS) dans un microscopie électronique à balayage (MEB). Les tableaux III-1 et III-2 présentent les quantités du Cuivre, Nickel et Silicium présentes dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et les quantités du Cuivre, Nickel, Silicium et le Chrome présentes dans l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) respectivement. Nous notons que les concentrations déterminées par analyse EDS 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.



<i>Elément</i>	<i>% en poids</i>	<i>% en atomique</i>
SiK	01.20	02.66
NiK	04.02	04.27
CuK	94.40	92.62

Tableaux III-1: Concentrations de Silicium, Nickel et Cuivre présentes dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids).

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

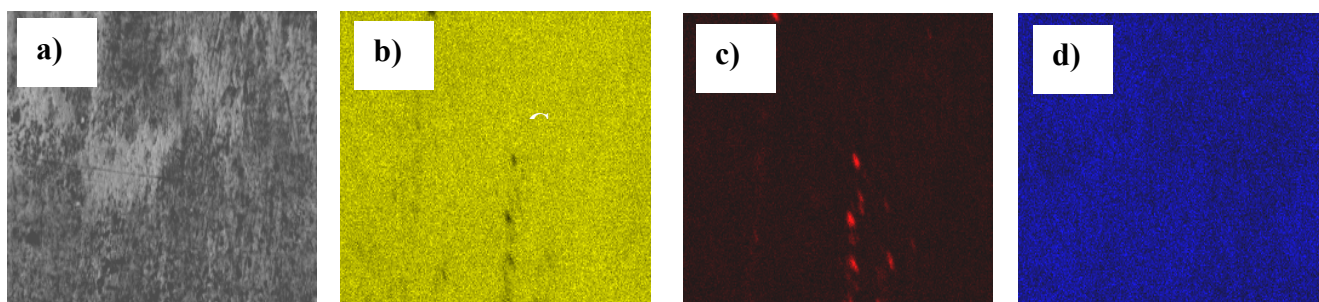


Figure III-2: Cartographie X de la distribution des éléments de la micrographie dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution sursaturée : **a)** Micrographie traitée et non attaquée, distribution des éléments, **b)** Cu, **c)** Ni et **d)** Si.

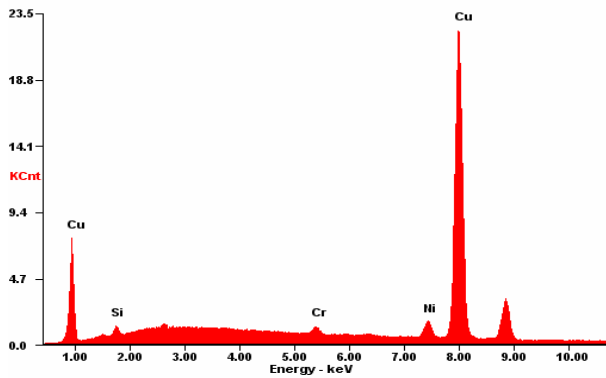


Figure III-3: Analyse par EDS de la solution solide sursaturée Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids)

<i>Elément</i>	<i>% en poids</i>	<i>% en atomique</i>
<i>SiK</i>	00.80	01.79
<i>CrK</i>	00.76	00.91
<i>NiK</i>	03.71	03.96
<i>CuK</i>	94.73	93.34

Tableaux III-2: Concentrations de Silicium, Chrome, Nickel et Cuivre présentes dans l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids)

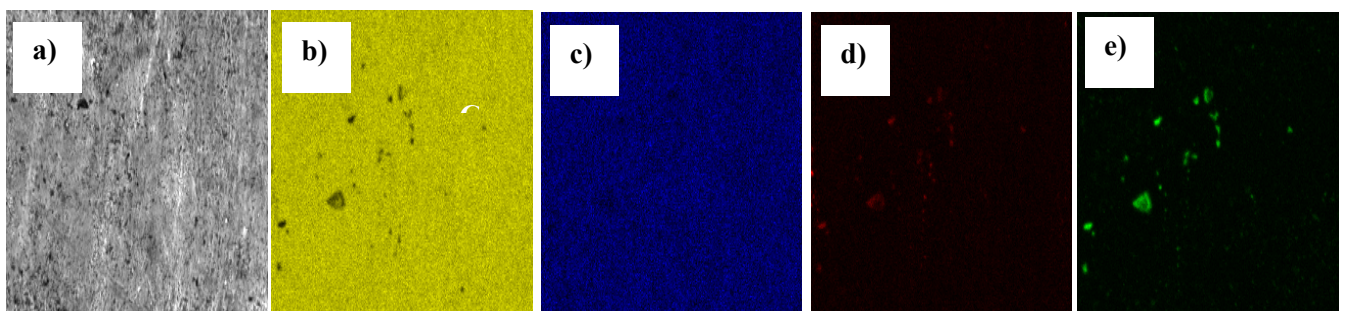


Figure III-4: Cartographie X de la distribution des éléments de la micrographie dans l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état de solution sursaturée: **a)** Micrographie traitée et non attaquée, distribution des éléments : **b)** Cu, **c)** Ni, **d)** Si et **e)** Cr.

Les figures III-2 et III-4 présentent les cartographies X de distribution des éléments Cu, Ni, Si et Cr dans les deux alliages en état de solution solide sursaturée. Les figures III-2-a et III-4-a présentent les micrographies électroniques à balayage des deux échantillons étudiés qui n'ont subi ni polissage spéculaire ni attaque chimique pour révéler les grains. Nous notons sur les cartographies une distribution sensiblement homogène des éléments présents.

III-1-2: Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X

Dans cette caractérisation nous donnerons les diffractogrammes obtenus pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée et les états traités pour les différentes températures et temps de maintien.

La figure III-5 présente le diffractogramme obtenu pour les alliages Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée. Nous remarquons que les raies de diffraction {111}, {200}, {220}, {311} et {222} sont observées aux positions angulaires analogues à celles de Cu pur (matrice) caractéristiques d'une structure CFC.

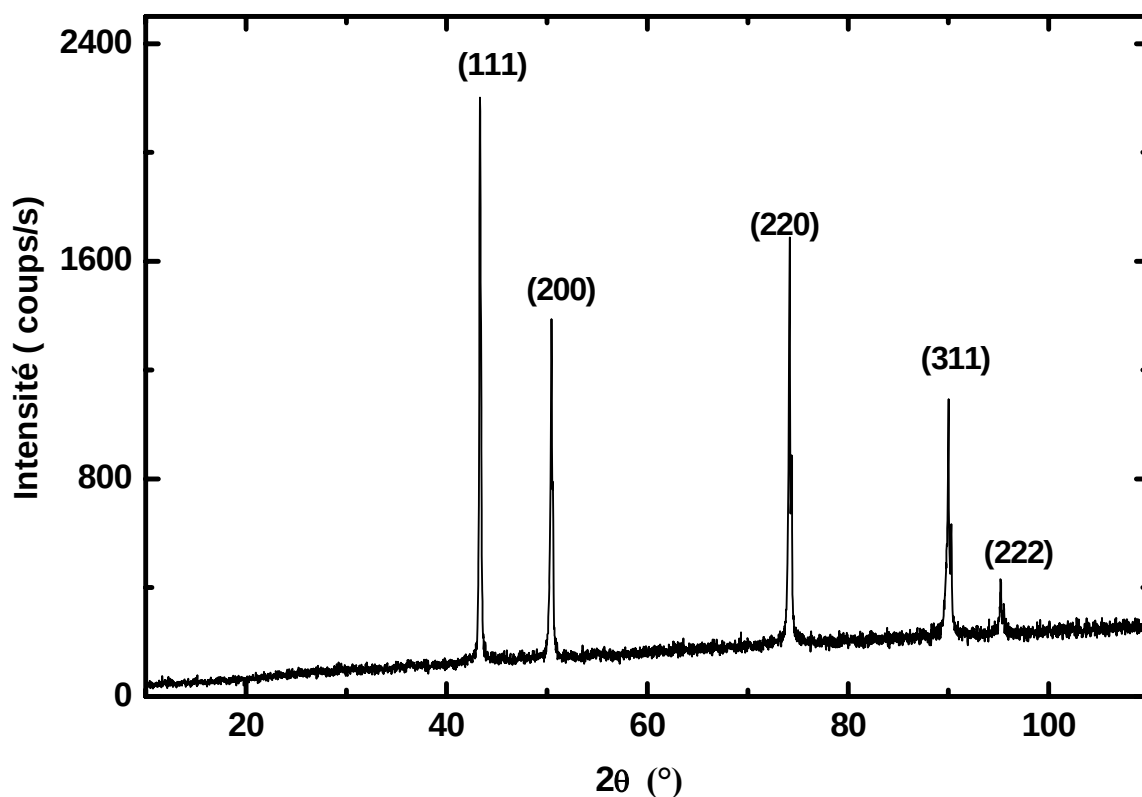


Figure III-5: Diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, traité à 900°C pendant 2h.

III-1-2-1: Caractérisation de la précipitation dans l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) par diffraction des rayons X *ex situ*

La figure III-6 présente tous les diffractogrammes obtenus entre les temps, $t = 0$ heures et $t = 35$ heures pour un vieillissement *ex situ* à 400°C de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids). Les diffractogrammes ont été réalisés pour les angles compris entre 20 et 100° en 2 θ afin d'observer les raies associées aux phases précipitées qui peuvent être présentes dans notre alliage. Nous avons pu observer de nouveaux pics que pour quatre diffractogrammes présentés dans la figure III-7 et cela entre les temps $t = 2$ h 15 mn et $t = 16$ h. Les 4 diffractogrammes ont été réduits entre 30° et 60° en 2 θ afin de se limiter aux raies les plus significatives de la phase nano-précipitée (Ni_3Si). Les deux pics contigus à la raie $(110)_\beta$ n'ont pas pu être indexés et nous semblent appartenir aux phases Ni_2Si et Ni_5Si_2 présentes de manière inévitable dans ce système comme l'ont montré X.J. Liu et N. Boussaa [37-38]. En effet, ces derniers disent que les phases Ni_2Si , Ni_5Si_2 et Ni_3Si précipitent dans la matrice CFC

de l'alliage $\text{Cu}_3\text{Ni}_{0.7}\text{Si}$ (% en poids), à cause de la faible addition de l'élément Si, dans notre cas le Si est à 0.6% en poids, ce qui concerne la quantité, il est clair que la fraction volumique des précipités est très faible et cela est expliqué par l'apparition d'un seul pic durant les différents temps de maintien.

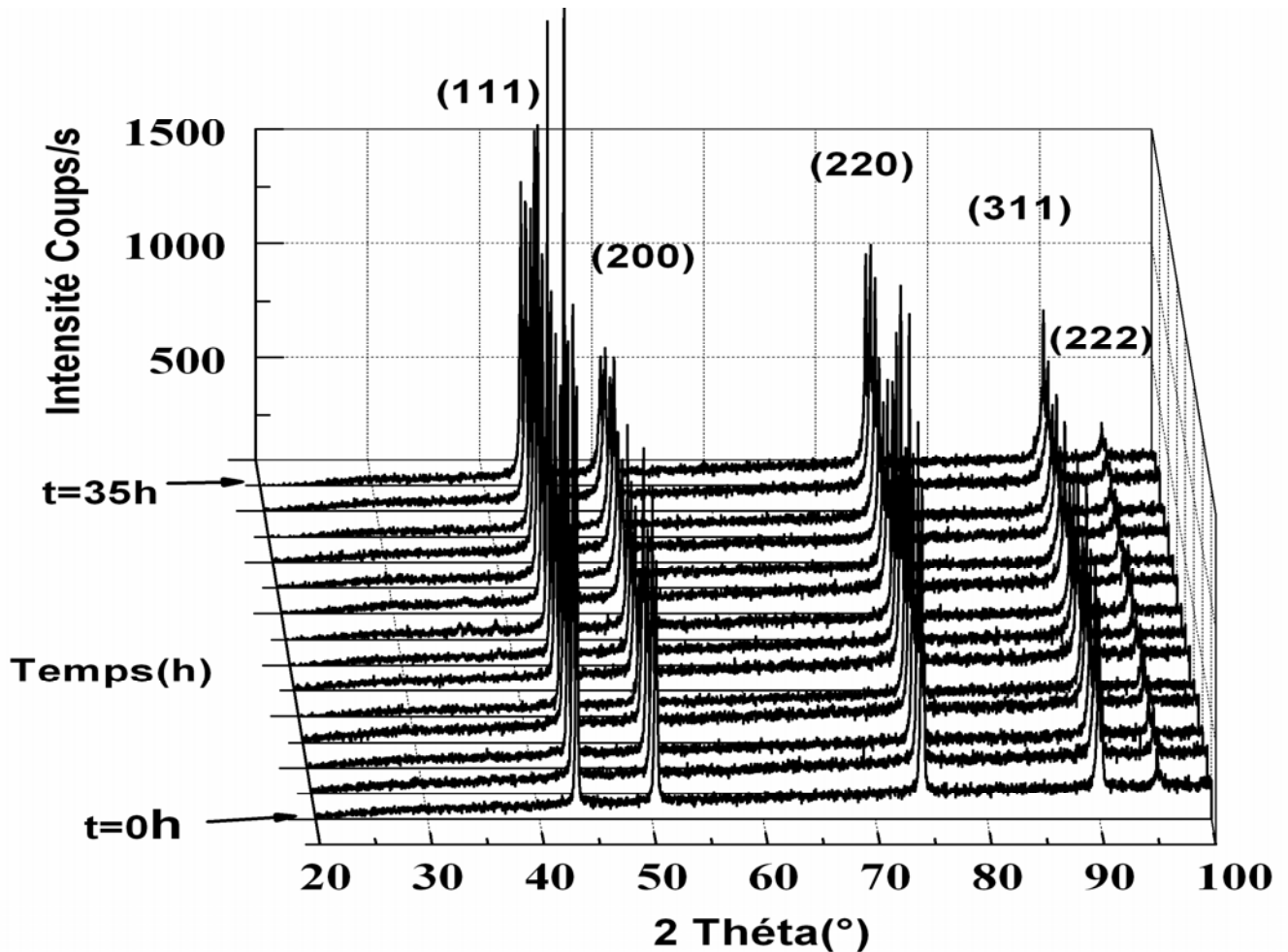


Figure III-6: Diffractogrammes des rayons X *ex situ* associés aux 15 balayages entre $t = 0$ et $t = 35$ heures pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée, puis vieilli à 400°C .

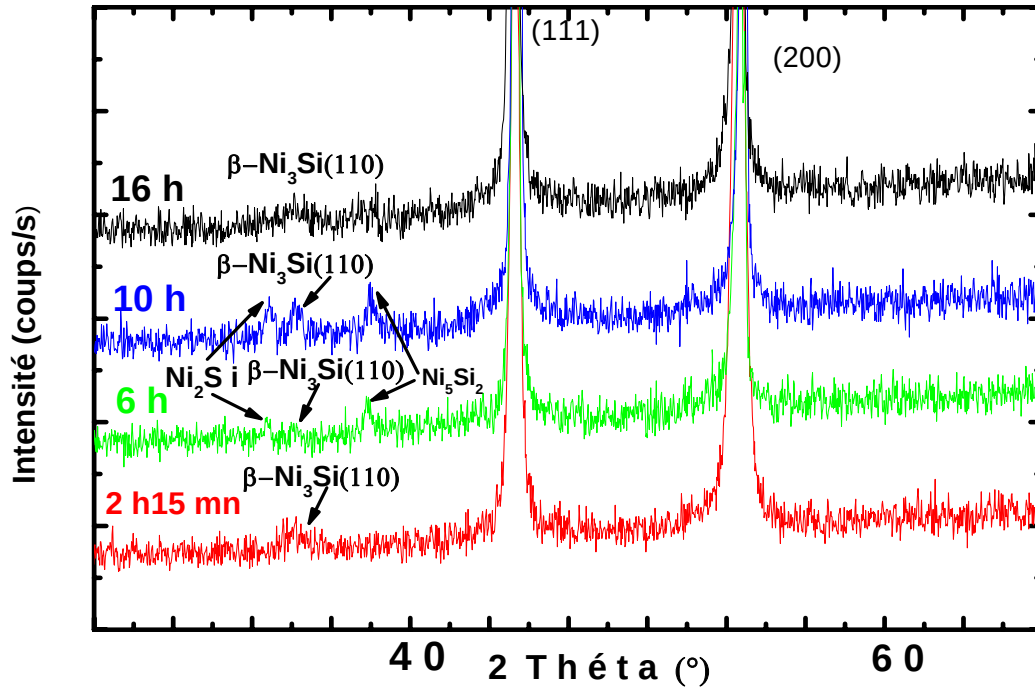


Figure III-7: Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, traité à 400°C pendant : 2h 15mn, 6h, 10h et 16h.

III-1-2-2: Détermination des paramètres de maille

La distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans (h k l) est reliée au paramètre « a » de la maille par la relation de Bragg (III-1) qui permet de déterminer la distance d_{hkl} à partir de l'angle de Bragg θ_{hkl} :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (III-1)$$

Où λ 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_{hkl} pour une famille de plans d'indices (h k l) est donnée par :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (III-2)$$

En différentiant la relation (III-1) on obtient :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (III-3)$$

L'équation (III-3) laisse prédire que l'erreur commise sur « a » diminue lorsque θ tend vers les grands angles de diffraction (θ tendant vers 90°). Cette erreur est minimisée par la méthode de Nelson et Riley [39-40], où la fonction d'extrapolation $F(\theta)$ est donnée par l'expression suivante :

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (\text{III-4})$$

Les variations des valeurs de « a » sont dues au fait que l'erreur commise sur « a » est une fonction de θ ; cette erreur est nulle pour $\theta = \pi/2$. (θ 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 les tableaux sont reportés les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) pour les différents traitements thermiques effectués : ils consistent en les valeurs des indices de Miller (h k l), les positions angulaires 2θ , la fonction d'extrapolation $F(\theta)$, les distances interréticulaires d_{hkl} et les paramètres de maille a_{hkl} .

Matrice α				
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)
2θ (°)	43.356	50.497	74.078	90.035
$F(\theta)$	3.624	3.011	1.763	1.252
d_{hkl} (Å)	2.084	1.805	1.278	1.088
a_{hkl} (Å)	3.610	3.610	3.612	3.611
Δ_{ahkl} (Å)	0.008	0.007	0.004	0.003

Tableaux III-3: Dépouillement du diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 30mn à 400°C.

Matrice α				
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)
2θ (°)	43.345	50.497	74.078	90.035
$F(\theta)$	3.626	3.011	1.763	1.252
d_{hkl} (Å)	2.085	1.805	1.278	1.088
a_{hkl} (Å)	3.611	3.610	3.611	3.610
Δ_{ahkl} (Å)	0.009	0.007	0.004	0.003

Tableaux III-4: Dépouillement du diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 10h à 400°C.

Matrice α				
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)
2θ (°)	43.340	50.437	74.078	90.035
$F(\theta)$	3.626	3.015	1.763	1.252
d_{hkl} (Å)	2.085	1.807	1.278	1.088
a_{hkl} (Å)	3.611	3.612	3.611	3.612
Δ_{ahkl} (Å)	0.009	0.007	0.004	0.003

Tableaux III-5: Dépouillement du diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 16h à 400°C.

	Phase précipitée β	Phase précipitée β	Phase précipitée β	Phase précipitée β
Température (°C)	400	400	400	400
Temps (h)	10	16	2 :15mn	6
(hkl)	(110)	(110)	(110)	(110)
2θ (°)	36.219	36.212	36.210	36.215
$F(\theta)$	4.462	4.461	4.463	4.460
d_{hkl} (Å)	2.477	2.477	2.477	2.477
a_{hkl} (Å)	3.501	3.502	3.501	3.503
Δa_{hkl} (Å)	0.0120	0.0110	0.010	0.012

Tableau III-6: Dépouillement du diffractogramme de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 2h 15mn, 6h, 10h, 16h, à 400 °C

Les figures III-8 - III-11 représentent l'évolution linéaire du paramètre de la maille en fonction de $F(\theta)$ qui permet de déduire par extrapolation du lissage et trouver la valeur du paramètre de maille de la matrice et de la phase précipitée « a » affiné.

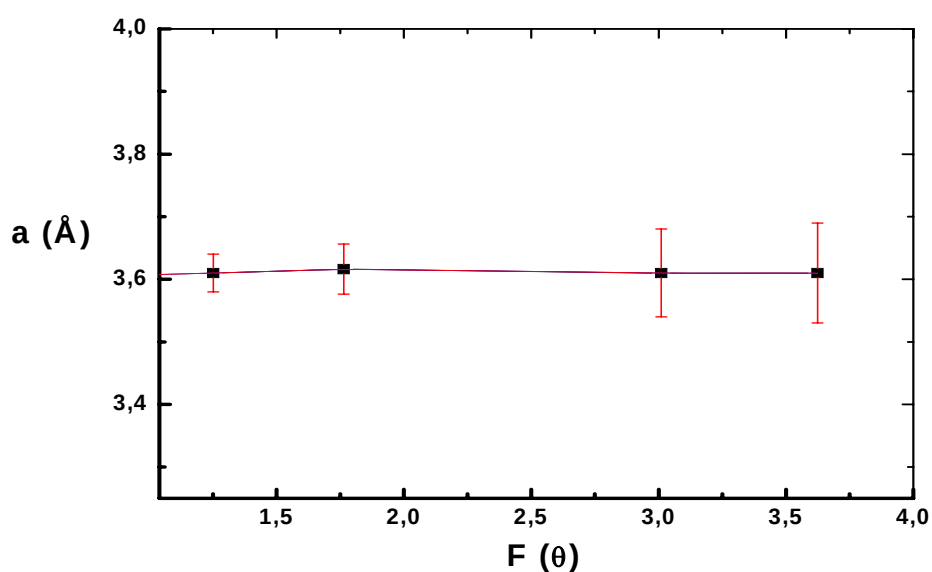


Figure III-8: Variation de « a » en fonction de $F(\theta)$ de la phase α de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 30mn à 400°C

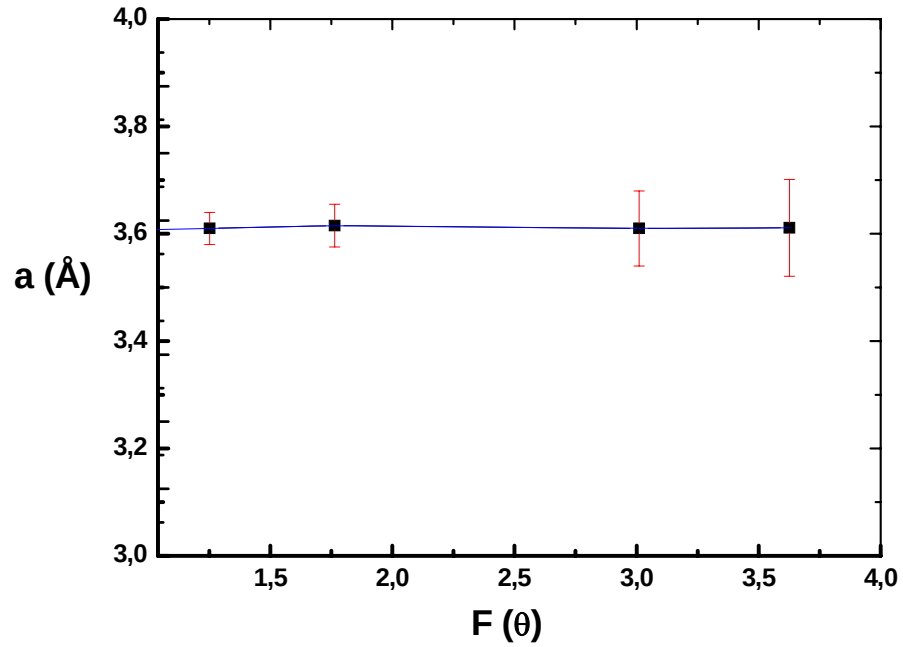


Figure III-9: Variation de « a » en fonction de $F(\theta)$ de la phase α de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 10h à 400°C

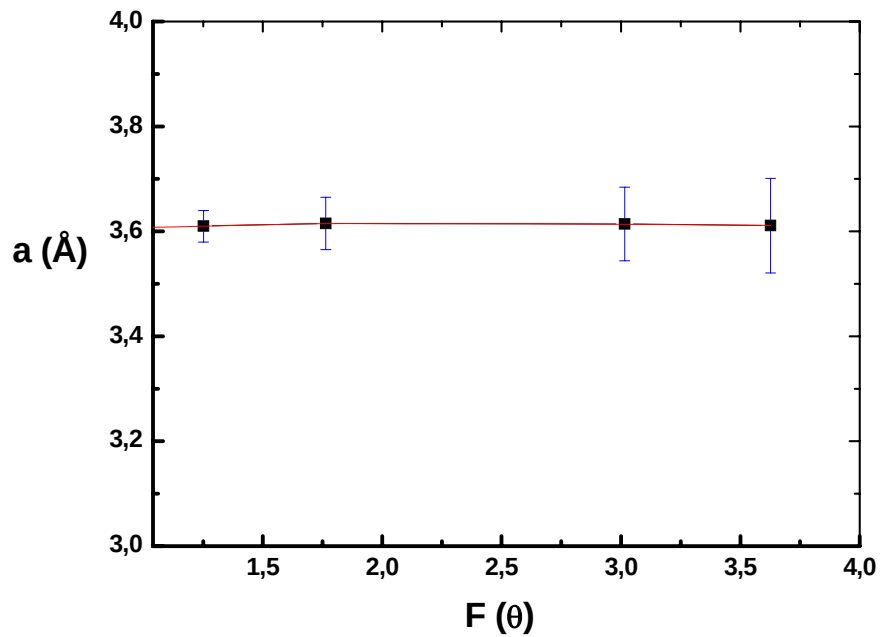


Figure III-10: Variation de « a » en fonction de $F(\theta)$ de la phase α de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état de solution solide sursaturée, vieilli pendant 16h à 400°C

Le tableau III-7 donne les différentes valeurs du paramètre de maille affiné, associées aux différentes phases observées.

Phase	Traitements	a (Å)
Matrice α	30mn 400°C	3.614 ± 0.003
	10h à 400°C	3.613 ± 0.003
	16h à 400°C	3.612 ± 0.003
Précipité β	2h 15mn à 400°C	3.500 ± 0.010
	6h à 400°C	
	10h à 400°C	
	16h à 400°C	

Tableau III-7: Valeurs du paramètre de maille affiné des phases observées

On sait que le paramètre de maille du cuivre pur est de 3.61 Å d'après C. Kittel [41], ce qui concerne le paramètre de maille de la phase β OHira et al [42] trouve 3.495 Å, et K.C. Hari Kumar [31] trouve 3.505 Å. Ce qui confirme que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

III-1-3: Caractérisation métallographique de l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids)

Après de nombreux essais infructueux, nous avons pu observer la morphologie de l'alliage étudié et cela après un polissage mécanique très difficile à réaliser. Ces observations sont principalement consignées dans les figures III-12 et III-13. Cette dernière présente la morphologie de la recristallisation de l'alliage pour un taux de déformation de 40%. On constate que les grains sont équiaxes et contiennent peu de macles (voir flèches). Il est connu dans la littérature [10] qu'il existe un seuil de déformation (entre 85 et 95%) au delà duquel la densité de macles augmente de manière significative. Nous avons estimé la taille des grains par la méthode de l'interception de la Rhine. Cette valeur est de 25 μm environ qui est très proche des résultats publiés dans la littérature [43] pour un alliage similaire et traduit une

inhibition de la croissance des grains par les précipités qui bloquent la migration des joints de grains.

Notons aussi sur les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), l'absence de toute précipitation intergranulaire ou intragranulaire. Les taches blanches, qui hélas, sont abondantes, sont les crasses et autres produits de polissage qui ont subsisté lors de la préparation métallographique qui aurait nécessité l'utilisation d'un laveur à ultrasons.

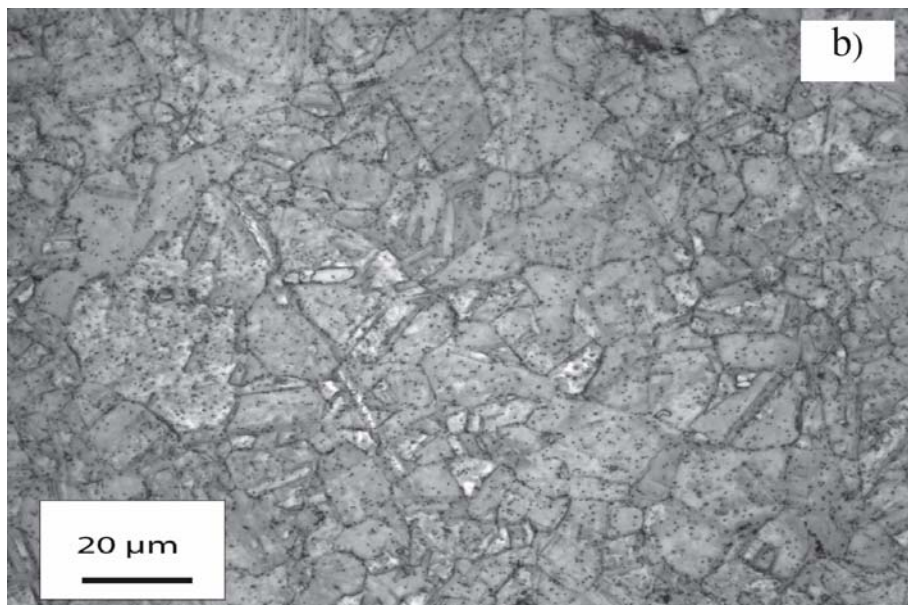
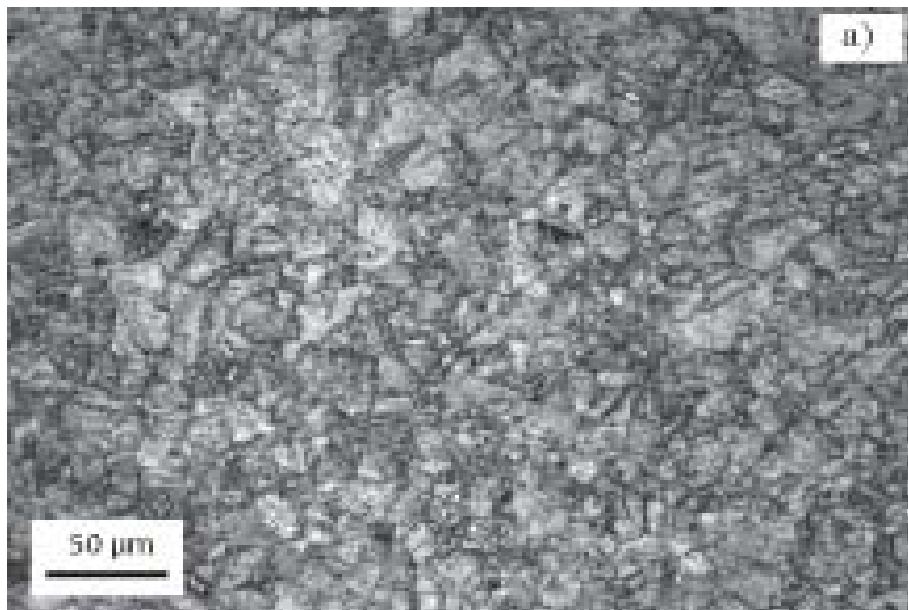


Figure III-12: Micrographie optique de l'échantillon d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) montrant une structure granulaire avec un grossissement de :
a) x500, b) x1000.

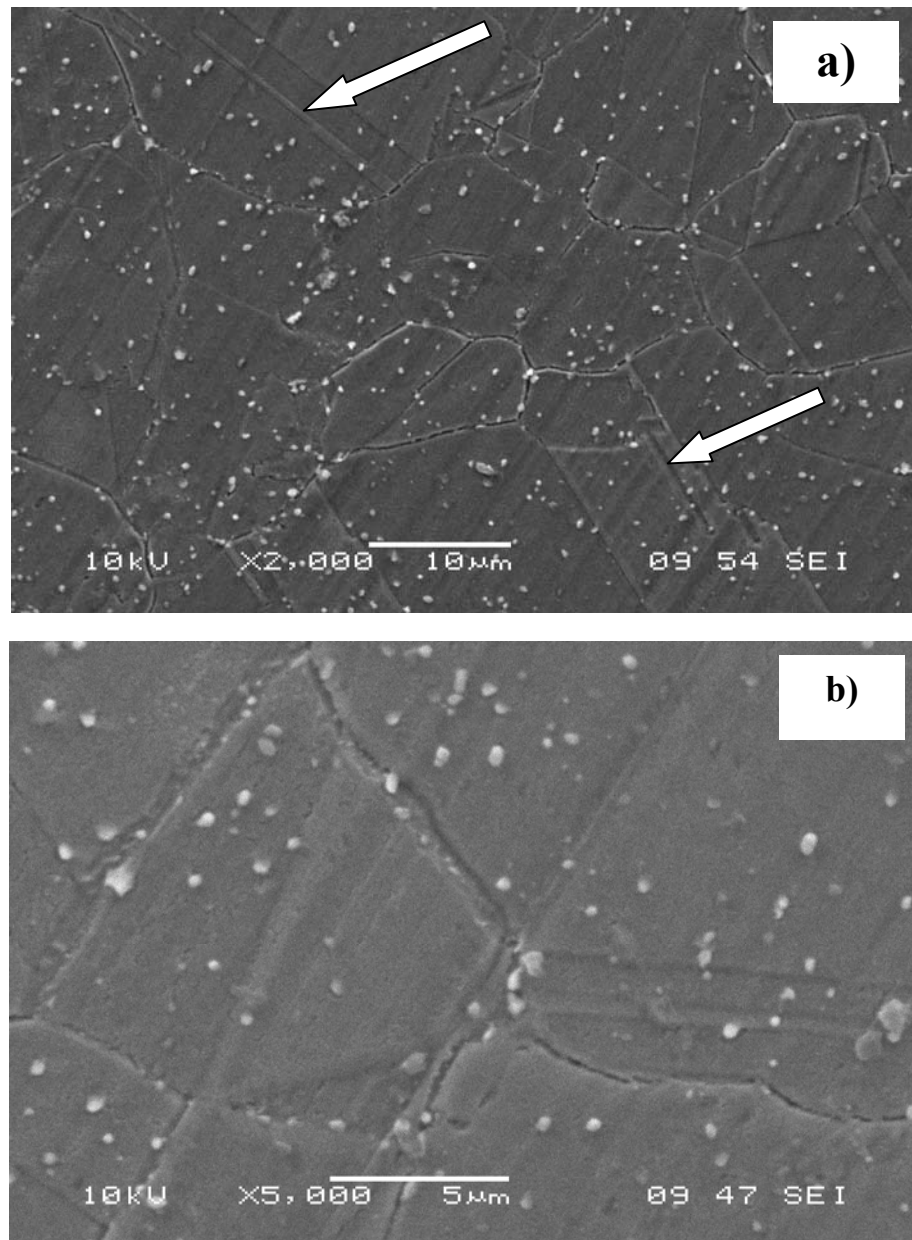


Figure III-13: Micrographie électronique à balayage de l'échantillon d'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) montrant une structure granulaire avec un grossissement de : a) x2000, b) x5000.

III-1-4: Caractérisation des solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) par mesure de résistivité électrique

La résistivité électrique est une propriété spécifique des matériaux et alliages. La mesure des variations de cette grandeur physique va nous permettre de suivre les transformations physique ou chimique liées aux changements de phases du matériau étudié. La résistivité est sensible à la présence d'éléments en solution et à la présence de phases multiples. On pourra ainsi admettre de façon générale que toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin conduira à limiter la mobilité des électrons de conduction et de ce fait à modifier de façon notable la résistivité. La précipitation de nouvelle phase, la variation du nombre de défauts ponctuels ou linéaires ainsi que la présence ou non d'éléments d'addition en position interstitielle, sont donc autant de phénomènes observables du point de vue de la résistivité [44].

Notre travail consiste à caractériser les deux solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) par mesure de résistivité électrique en fonction de temps de maintien pour un vieillissement à 450°C.

La figure III-14 montre la variation de la résistivité électrique des deux alliages. La résistivité électrique diminue avec le temps de vieillissement, ceci a été principalement attribué aux résultats de la relaxation des contraintes de déformation et presque pas au mouvement des éléments dissous dans la matrice [45].

La diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation du temps du maintien est due à l'appauvrissement des éléments en solutés dans la matrice par la formation des précipités. La résistivité dépend du pourcentage du transport des atomes en solutés de la matrice vers le précipité [46].

Si on compare les deux courbes, on remarque que la résistivité de l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) atteint une valeur plus faible que la résistivité de celle du Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) pour un vieillissement à 450°C en fonction du temps, cette différence peut être expliquée par l'effet l'addition du chrome, les détails sont donnés dans la caractérisation par diffraction des rayons X in situ.

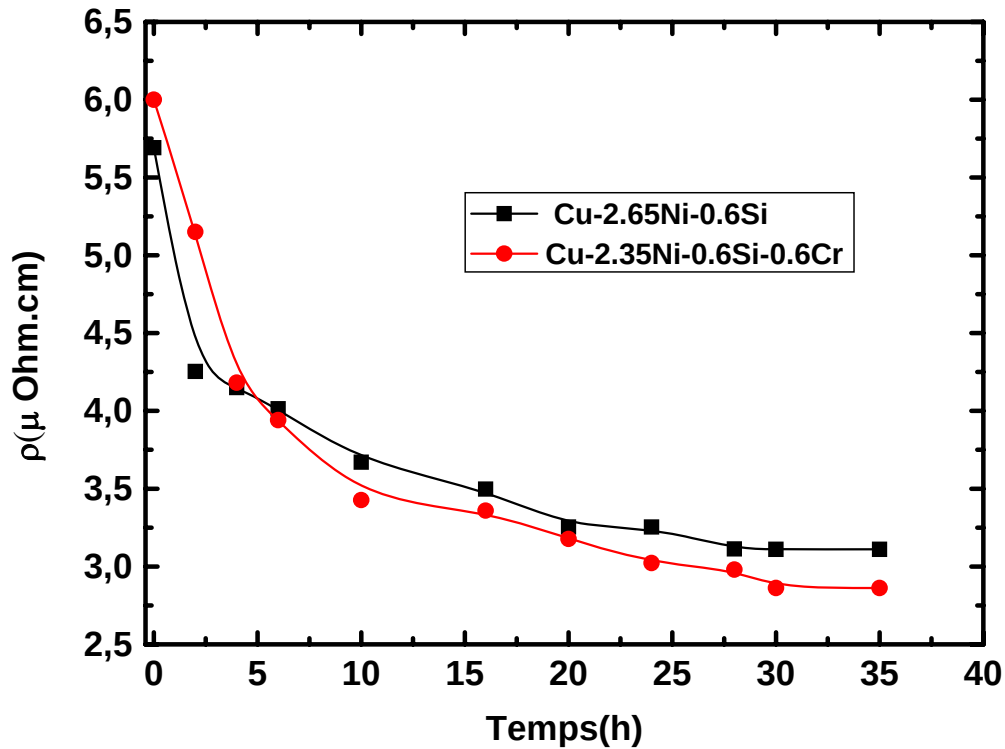


Figure III-14: Variation de la résistivité électrique avec le temps de maintien pour un vieillissement à 450°C des deux solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids).

III-1-5: Cinétique de précipitation des solutions solides Cu-2.65Ni-0.6Si (%en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (%en poids) par diffraction des rayons X *in situ*

Les figures III-15 et III-16 présentent les diffractogrammes obtenus entre les temps, $t = 0$ et $t = 35$ heures par pas de 1 heure de vieillissement *in situ* à 450°C. Les diffractogrammes ont été réalisés pour les angles compris entre 30° et 50° en 2 θ afin de se limiter aux raies les plus significatives des phases précipitées $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$ et Ni_2Si citée par [42]. Pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) nous avons pu identifier les deux phases $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$ et Ni_2Si dont les deux pics associés sont (112) et (202) respectivement. Ce qui concerne l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) nous remarquons remarque la disparition du pic correspondant à la phase $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$, nous observons seulement le pic (202) associé à la phase Ni_2Si .

La disparition du pic (112) associé à la phase $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$ dans le deuxième alliage est expliqué par l'effet d'addition du chrome, car récemment, il a été rapporté que l'ajout d'une petite quantité du chrome au système d'alliage Cu-Ni-Si produit un composé intermétallique Cr_3Si [47], qui est formé principalement à l'état liquide. Au cours de la solidification, les particules dispersées Cr_3Si agissent en obstacles à la croissance des grains à des températures supérieures. Cette dispersion augmente avec la température et le temps de maintien pour des vieillissements artificielles, et cela conduit à la dissolution des phases précipitées, et par conséquent, diminue leur fraction volumique dans la matrice [47]. Dans notre cas le chrome a causé la diminution de la fraction volumique de la phase $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$ présente dans la matrice au cours du traitement thermique et par conséquent, la disparition du pic(112) associé à cette dernière. Les figures III-18, III-20, III-22, consignent les principaux résultats de l'évolution de la fonction $\ln(\ln((1-\xi)^{-1}))$ en fonction de $\ln(t)$ pour les deux alliages Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450° C in situ. Manifestement, l'allure des courbes associées à la phase Ni_2Si dans les deux alliages sont identiques. Les valeurs de l'exposant d'Avrami n que nous avons déterminé par un lissage des valeurs expérimentales pour les points de la courbe, correspondant à la précipitation discontinue seule, les valeurs obtenues sont données dans les figures III-18, III-20 et III-22. Pour l'allure de la courbe associée à la phase $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$, nous constatons une légère différence, la valeur de l'exposant d'Avrami n que nous avons trouvé semble indiquer un mécanisme qui s'opère par germination après saturation des sites, c'est pour cela au dernier stade du traitement, nous remarquons que la fraction volumique de la $(\text{Cu, Ni})_3\text{-Si}$ reste constante après 12h de traitement par contre la fraction volumique de la phase Ni_2Si continue à augmenter.

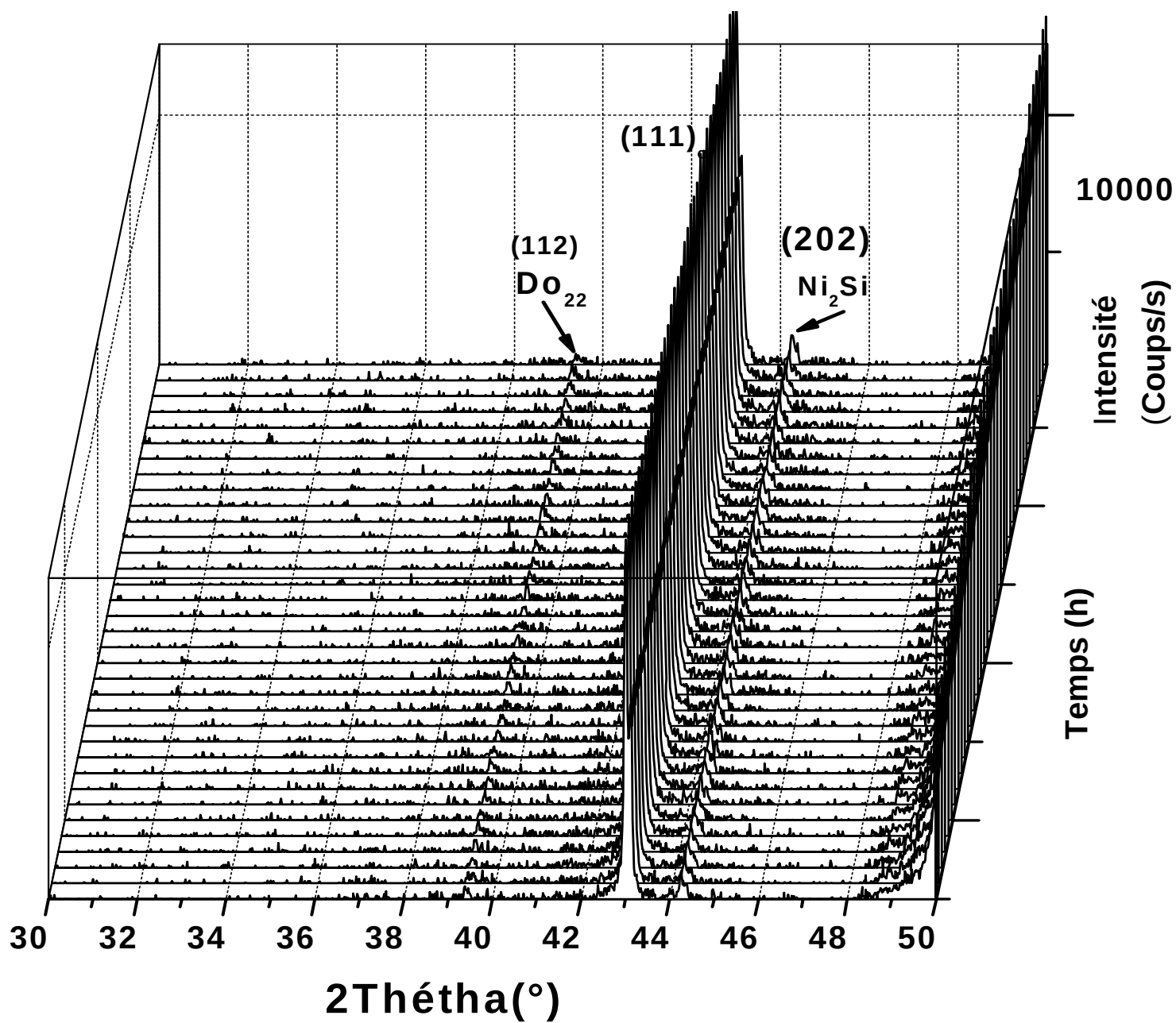


Figure III-15: Diffractogrammes des rayons X *in situ* associés aux 35 balayages entre $t = 0$ et $t = 35$ heures pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à $450^\circ C$.

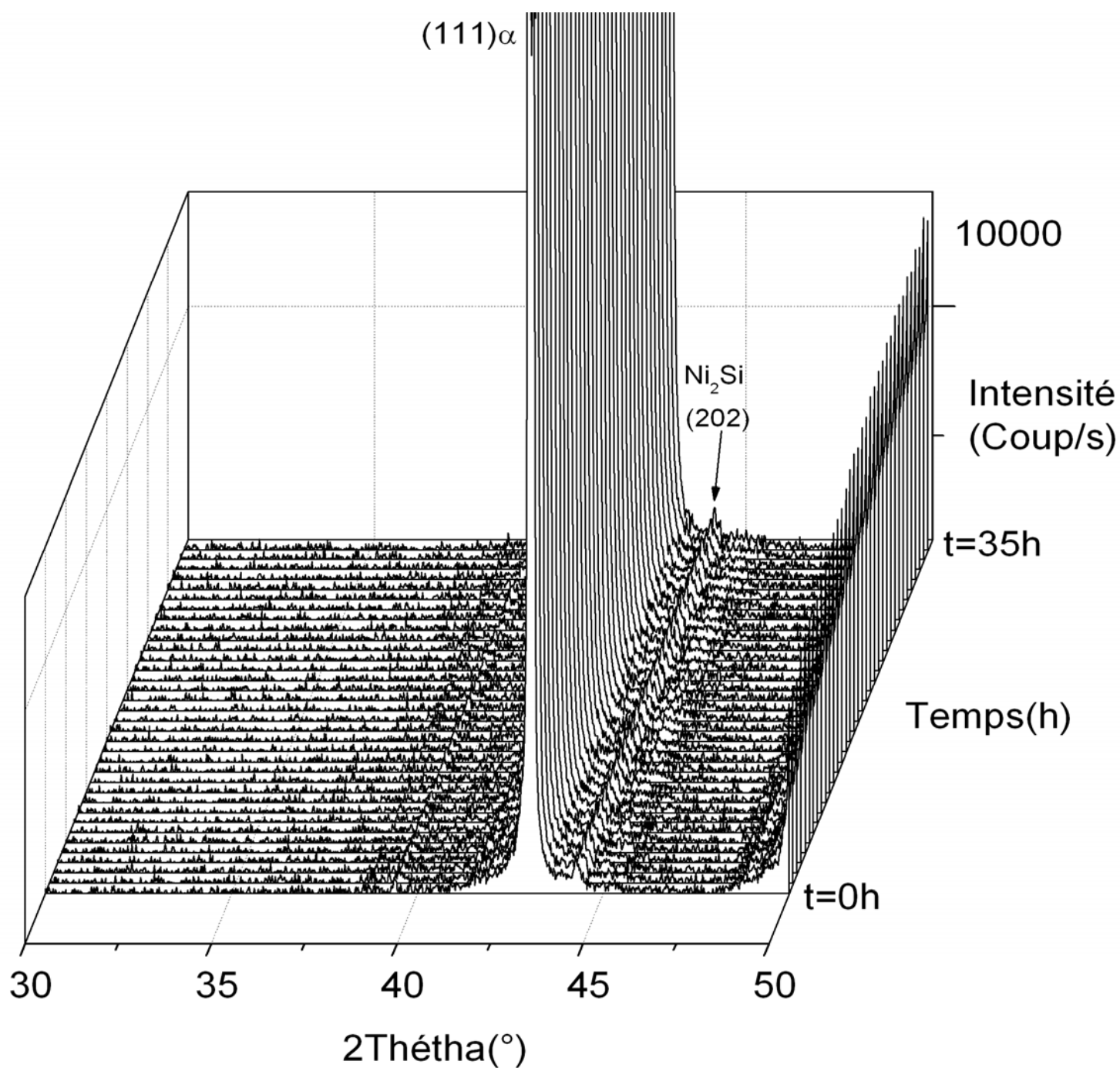


Figure III-16: Diffractogrammes des Rayons X *in situ* associés aux 35 balayages entre t = 0 et t = 35 heures pour l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C.

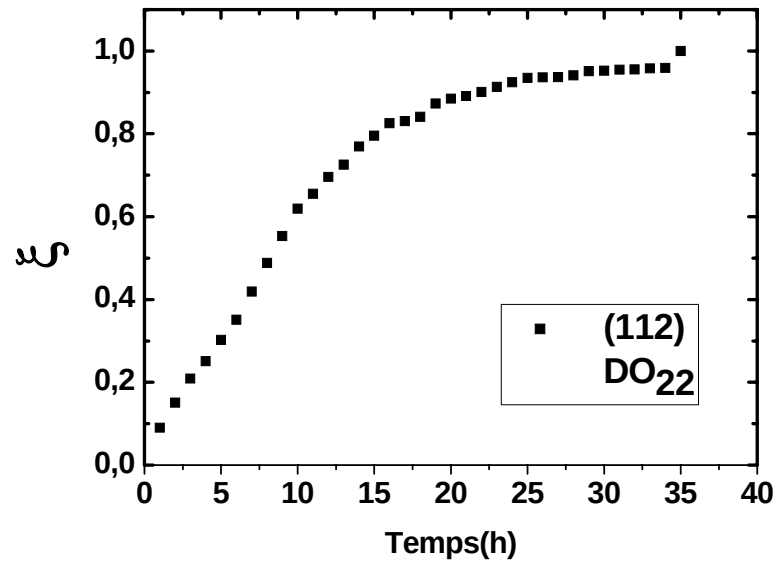


Figure III-17: Evolution de la fraction volumique pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée (Cu, Ni)₃ Si de structure DO₂₂ correspondant au pic (112).

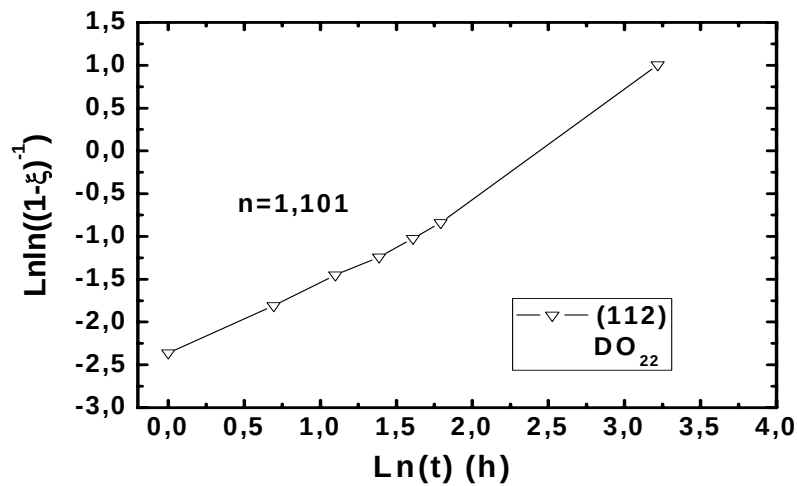


Figure III-18: Evolution de la fonction $\text{LnLn}((1-\xi)^{-1})$ en fonction de $\text{Ln}(t)$ pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée (Cu, Ni)₃ Si de structure DO₂₂ correspondant au pic (112).

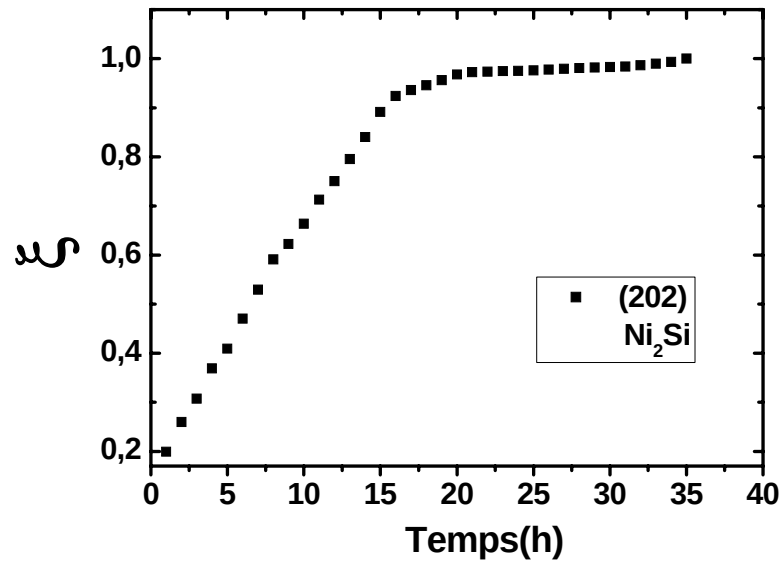


Figure III-19: Evolution de la fraction volumique pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée, Ni₂Si de structure orthorhombique correspondant au pic (202).

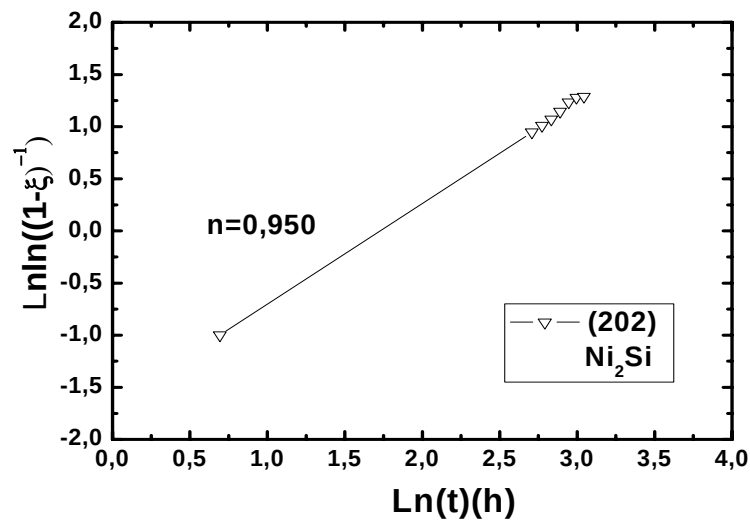


Figure III-20: Evolution de la fonction $\text{LnLn}((1-\xi)^{-1})$ en fonction de $\text{Ln}(t)$ pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée Ni₂Si de structure orthorhombique correspondant au pic (202).

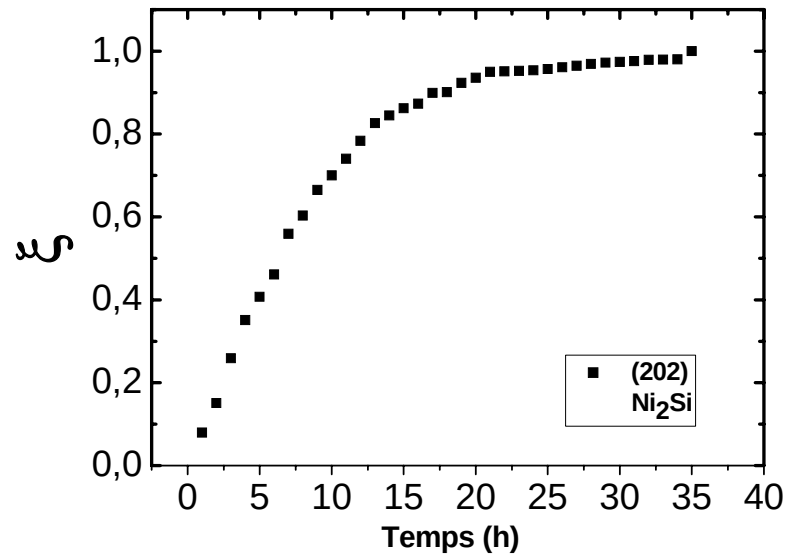


Figure III-21: Evolution de la fraction volumique pour l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée, Ni_2Si de structure orthorhombique correspondant au pic (202).

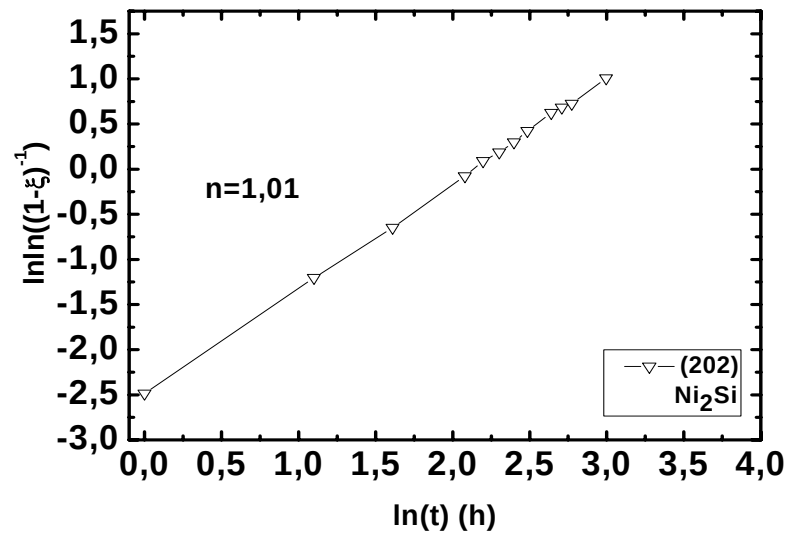


Figure III-22: Evolution de la fonction $\ln \ln ((1-\xi)^{-1})$ en fonction de $\ln(t)$ pour l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C de la phase précipitée Ni_2Si de structure orthorhombique correspondant au pic (202).

III-2: Calcul *ab initio* des propriétés structurales des phases intermétalliques Ni₃Si, Cu₂NiSi et Ni₂Si qui précipitent dans le système Cu-Ni-Si

III-2-1: Détails de calcul

Nous présentons dans ce qui suit une application de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) incluse dans le programme [48-49], qui est la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique des solides avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [50-51]. L'ensemble de notre étude est basé sur l'approximation GGA [52] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Notre travail de calcul a été réalisé avec le code WIEN2k, qui a été développé par Peter Blaha *et al.* [53] pour l'étude des propriétés physiques des matériaux.

Comme dans toutes les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la DFT, nous n'avons besoin que de quelques paramètres caractéristiques pour nos calculs. Nous devons introduire seulement les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace : positions et vecteurs de translation. L'énergie est minimisée par rapport au volume (volume de relaxation), la forme de la cellule, les positions des atomes dans la maille, sans aucune autre restriction à part celle imposée par le groupe de symétrie.

L'objectif du calcul *ab initio* est d'appliquer la méthode FP-LAPW à l'étude de la stabilité relative des phases Ni₃Si, Cu₂NiSi et Ni₂Si des structures respectives L1₂, DO₂₂ et orthorhombique qui précipitent dans le système Cu-Ni-Si.

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à T=0 K) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [54] donnée par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III-5})$$

Les paramètres indicés B'_0 , B_0 , V_0 , E_0 représentent les paramètres d'équilibre suivants :

E_0 : L'énergie totale qui représente l'énergie cohésive d'une structure cristalline donnée.

B'_0 : Valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre,

B_0 : Module de compression qui mesure la rigidité du cristal : c'est-à-dire de l'énergie requise pour produire une déformation donnée (plus ce module est élevé, plus le cristal est rigide). Il est donné au zéro absolu ($T = 0K$) par la relation :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad (III-6)$$

Tel que : P et V sont la pression et le volume respectivement du système.

Avant d'entreprendre le travail de calcul, nous avons eu recours à des tests de convergence afin de définir le meilleur choix des paramètres pour un bon résultat de calcul. Ce sont ces paramètres qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW. Ces paramètres sont le nombre de points « k » utilisés dans la première zone de Brillouin, le produit RG_{max} (du plus petit rayon muffin tin et du cut-off des ondes planes) qui détermine le nombre des fonctions de base (taille de la matrice) et le nombre d'itérations dans le cycle auto-cohérent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham. Ces paramètres sont indiqués sur le tableau III-8 pour les structures étudiées. Plusieurs tests sont faits pour opter finalement pour les valeurs suivantes.

Les paramètres de calcul sont fixés comme suit :

- Potentiel d'échange-corrélation V_{xc} : GGA (PBE, 1996) [55],

Energie de coupure (cutoff) = 7 Rydberg,

- Nombre de points k : 400 points pour l'optimisation des structures (volumes)
- Nombre de points k : 600 points pour le calcul self-consistent (SCF), ou l'énergie totale
- Le rayon muffin-tin $RMT = 2.0$ u.a. pour tous les atomes

III-2-2: Etude de la stabilité énergétique des éléments purs

Les données physiques et chimiques des éléments Cu, Ni, Si sont portées dans le tableau. III-8. Les valeurs des énergies totales données sont des résultats de nos calculs.

L'élément et sa structure cristalline	Eléments de symétrie	Nombre atomique Z	Configuration électronique	Affinité électronique (KJ/mole)	L'énergie totale (Ry)
Cu CFC	Fm3m	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	118.5	-3310.033
Ni CFC sp	Fm3m	28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	156	-3041.639
Si Diamant	Fd-3m	14	[Ne] 3s ² 3p ²	133.6	-580.068

Tableau III-8: Données physiques et chimiques des éléments Cu, Ni, Si [41]

Pour chaque métal pur Cu, Ni et Si, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre. Les structures les plus stables sont celles qui possèdent l'énergie totale la plus basse. Nous avons trouvé une énergie totale pour le Nickel magnétique plus basse que celle calculée pour son état non magnétique. Dans la suite de nos calculs, nous avons utilisé le Ni magnétique. Les courbes d'optimisation des volumes d'équilibre des éléments simples sont reportées sur les figures III-23, III-24 et III-25.

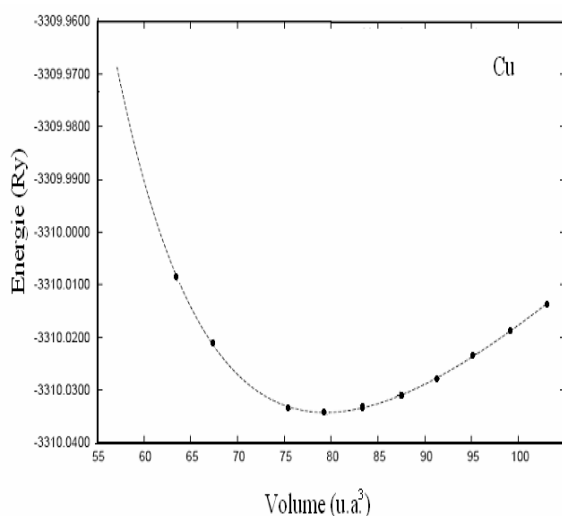


Figure III-23: Courbe de l'optimisation du volume de l'équilibre du Cu pur

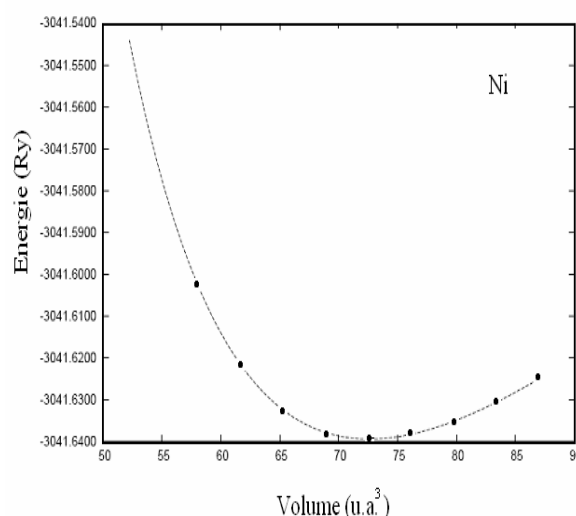


Figure III-24: Courbe de l'optimisation du volume de l'équilibre du Ni pur

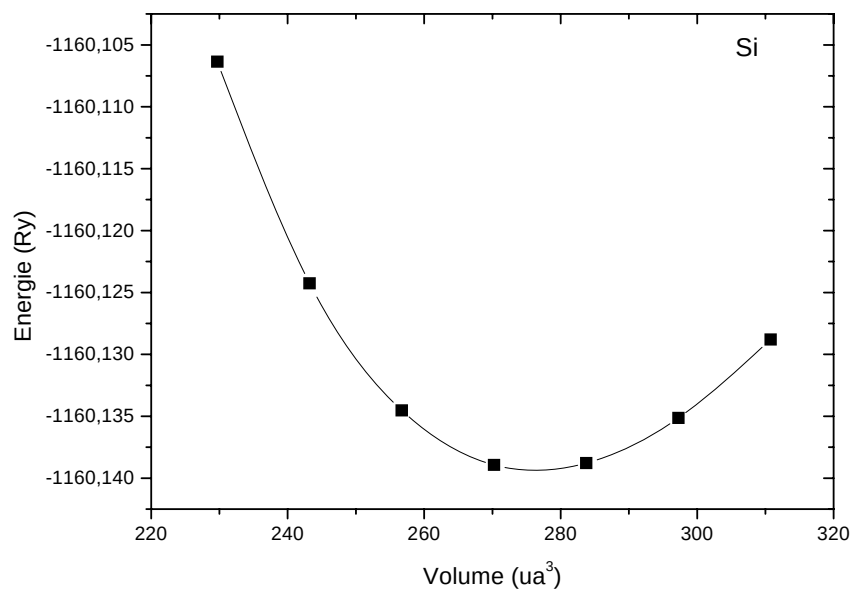


Figure III-25: Courbe de l'optimisation du volume de l'équilibre du Si pur.

Les résultats de l'optimisation des paramètres de l'équilibre des éléments simples sont consignés sur le tableau III-9 avec comparaison aux données de la littérature :

Métal	Paramètre du réseau a_0 (Å)		Module de compression B (GPa)	
	Nos calculs	Littérature	Nos calculs	Littérature
Cu CFC	3.612	3.61 [56] 3.6146 [41]	138.672	137 [56] 137.8 [41]
Ni CFC	3.519	3.5240 [56] 3.52 [41]	222.977	177.3 [56] 186.0 [41]
Si Diamant	5.430	5.472	89	91[41]

Tableau III-9: Propriétés structurales des éléments simples calculés à T=0K.

Pour les métaux simples, nos résultats de l'optimisation des paramètres de maille pour Cu, sont en bon accord avec l'expérience, pour le cuivre notre méthode de calcul FP-LAPW avec la GGA donne des résultats meilleurs que ceux de la plupart des méthodes de calcul *ab-initio* données dans la littérature. Pour le Ni, nos résultats de l'optimisation des paramètres avec ceux de la littérature sont en accord avec l'expérience. Pour le Si, nos résultats et ceux donnés par la plupart, des méthodes *ab initio* sont en accord avec l'expérience. Pour l'optimisation du module de rigidité B, nous trouvons un bon résultat pour le Cuivre, mais pas pour le Nickel. La valeur de B trouvée pour Ni surestime la valeur donnée par l'expérience contrairement à le Si pour lequel notre résultat sous-estime la valeur donnée expérimentalement. Cette différence entre le calcul et l'expérience pour le Nickel est due à la précision du calcul spin polarisé que nous avons effectué.

III-2-3: Représentation des structures étudiées

Les figures III-26, III-27 et III-28 représentent l'arrangement atomique des structures étudiées. On voit bien les positions atomiques de chaque élément dans les trois structures.

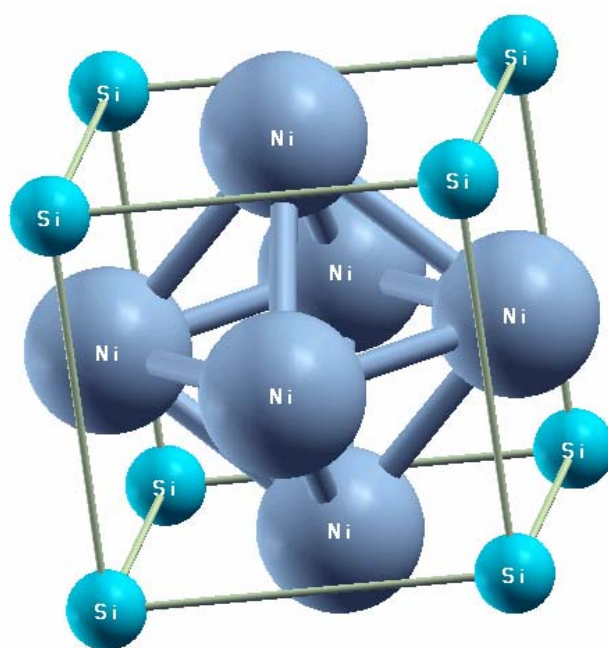


Figure III-26: Configuration atomique de la structure $L1_2$ possible pour le composé Ni_3Si .

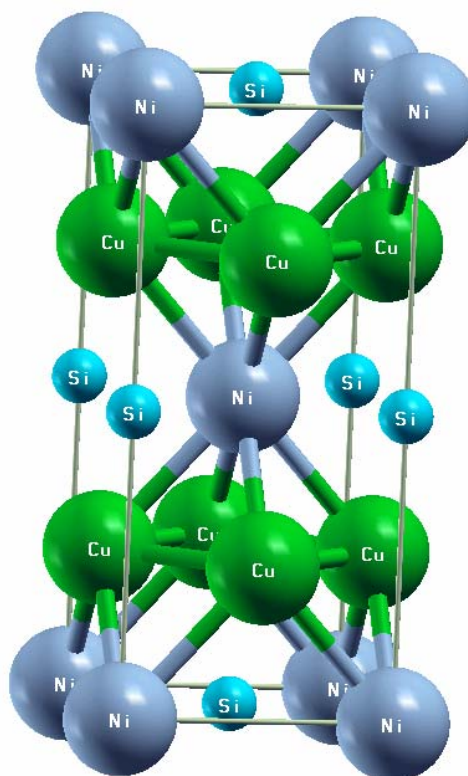


Figure III-27: Configuration atomique de la structure D_{022} possible pour le composé Cu_2NiSi .

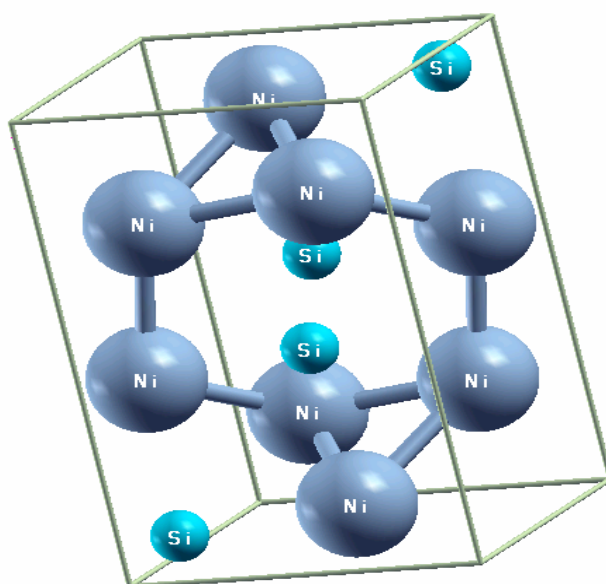


Figure III-28: Configuration atomique de la structure orthorhombique possible pour le composé Ni_2Si .

III-2-4: Energie de formation

L'énergie de formation est l'un des paramètres thermodynamiques importants pour l'établissement des diagrammes de phases. L'énergie de formation est responsable de la stabilité relative des phases aux basses températures où les contributions entropiques ne sont pas importantes. La phase à l'équilibre est déterminée par le dessin des lignes tangentes moyennes entre les courbes des énergies libres, à l'état fondamental, des composés voisins.

L'énergie de formation ΔH_f d'une phase « i » est égale à la différence entre l'énergie totale à l'état d'équilibre du composé dans sa structure solide et la somme des énergies totales des éléments le constituant dans leurs phases solides modérées par leurs concentrations respectives dans cette phase. L'énergie de formation à 0 K est calculée par la relation :

$$\Delta H_f = E_T(\text{composé}) - \sum_i x_i E_T^{i0} \quad (\text{III-7})$$

Où, $E_T(\text{composé})$ est l'énergie totale de la phase cristalline du composé dans son état d'équilibre à 0 K. x_i est la concentration de l'élément i dans ce composé, E_T^{i0} est l'énergie totale du cristal i dans son état d'équilibre à 0 K.

L'énergie de formation correspondante à la phase Ni_3Si s'écrit alors :

$$\Delta H_f^{L_{12}} = E_T^{L_{12}} - \left[3E_T^{Ni} + E_T^{Si} \right] \quad (\text{III-8})$$

III-2-5: Propriétés structurales

L'optimisation des structures L_{12} de la phase Ni_3Si , DO_{22} de la phase Cu_2NiSi et orthorhombique de la phase Ni_2Si a permis l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, figures III-29 III-30 III-31. Les paramètres cristallins, les modules de compressibilité et les énergies de formation regroupés sur le tableau III -10, sont obtenus à partir de l'équation d'état de Murnaghan.

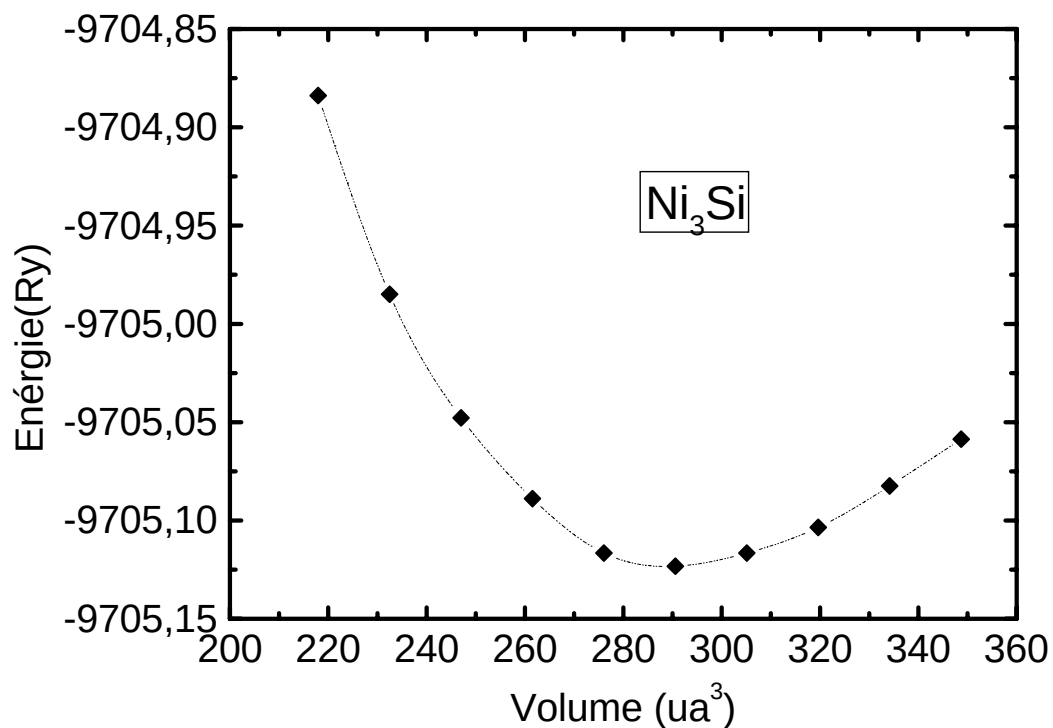


Figure III-29: Variation de l nergie totale en fonction du volume pour le compos  N Si

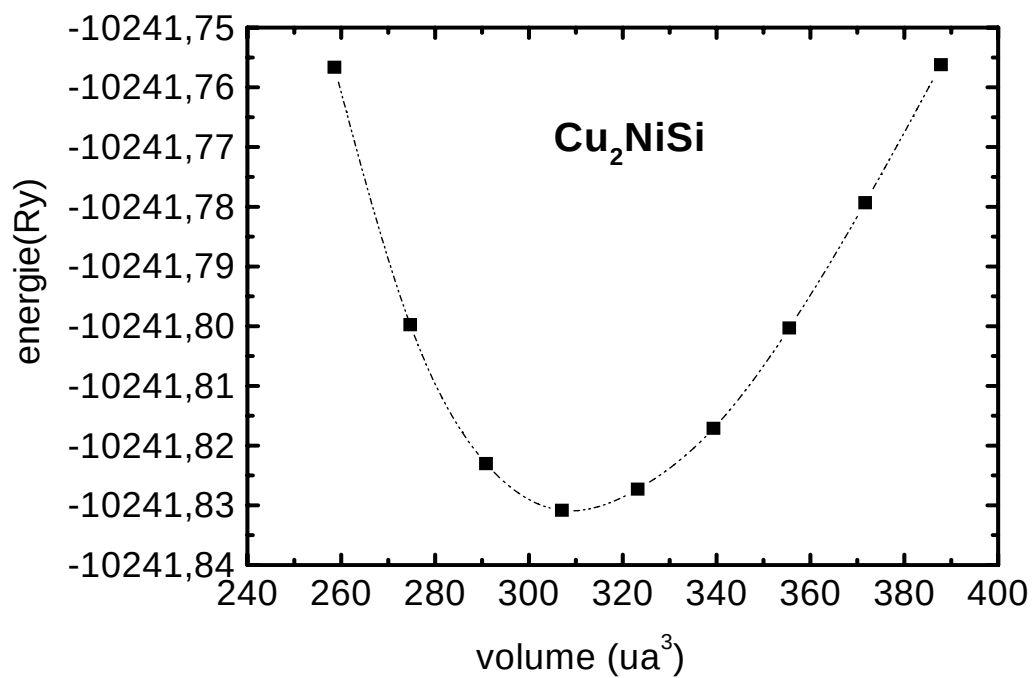


Figure III-30: Variation de l nergie totale en fonction du volume pour le compos  Cu NiSi

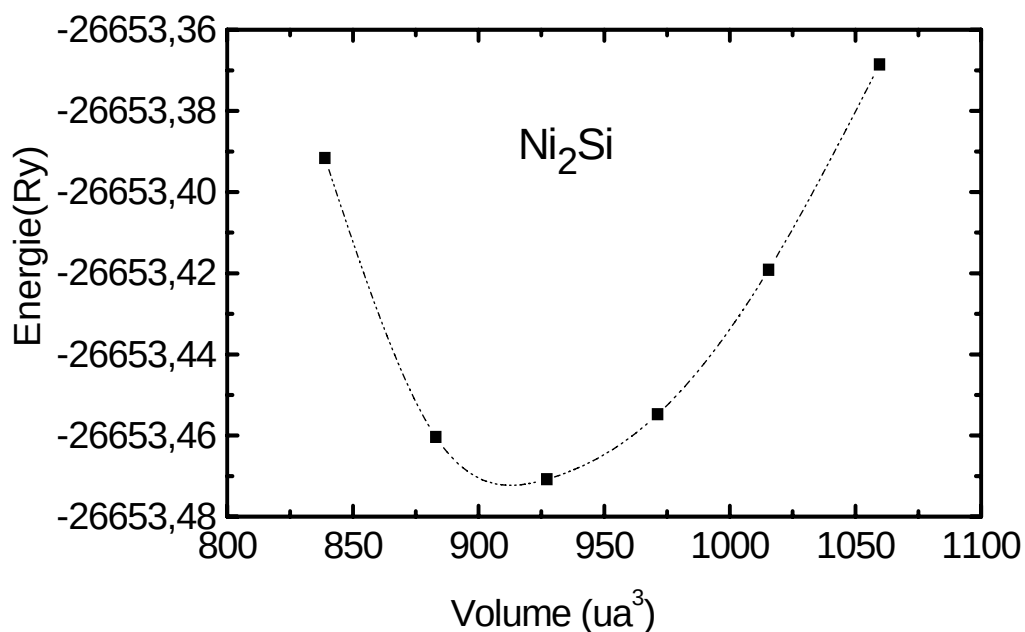


Figure III-31: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni_2Si

Composé	Paramètre du réseau a_0 (Å)	Module de compression B (GPa)	Energie de formation (Ev/at)
N_3Si	3.5186	220	-0.098
Cu_2NiSi	a = 3.450 c = 7.710	174	-0.189
Ni_2Si	a = 3.780 b = 5.058 c = 7.124	231	-0.693

Tableau III -10: Propriétés structurales des phases N_3Si Cu_2NiSi et Ni_2Si

Le paramètre de maille calculé pour la structure ordonnée L1_2 est proche de celui de la valeur expérimentale que nous avons trouvée « 3.500 ± 0.010 » Å. Concernant les paramètres de maille des autres structures une légère différence a été constatée, cela est dû probablement à l'approche qui ne semble être pas adéquate pour ces structures. Pour le

module de compressibilité, nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature, confirmant que la phase Ni_2Si c'est la plus dure dans le système Cu-Ni-Si.

L'étude de la stabilité relative, par la comparaison des énergies de formation, a montré que la structure orthorhombique Ni_2Si est énergétiquement plus favorable que les phases Cu_2NiSi et Ni_3Si de structure DO_{22} et L1_2 respectivement. Ce qui confirme que cette phase correspond effectivement à la phase d'équilibre.

Conclusion générale

L'analyse EDS et les cartographies X des éléments (CuK, NiK et SiL) et (CuK, NiK, SiL, CrK) respectivement des alliages Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) homogénéisé et mis en solution solide à 900°C pendant 2 heures, montrent l'absence totale d'îlots ou d'amas d'éléments, ce qui nous permet d'affirmer la bonne homogénéité de nos solutions solides.

Nous avons pu identifier les différentes phases précipitées (Ni_2Si et $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Si}$) dans nos alliages et calculer leurs paramètres de mailles en utilisant la diffraction des rayons *ex situ*.

Nous avons pu mettre en évidence par métallographie optique et électronique à balayage la morphologie et la structure granulaire de nos alliages en état de solution solide sursaturée. Les grains sont équiaxes et leur taille moyenne est de 25 μm .

La mesure des variations de résistivité électrique en fonction du temps de vieillissement des deux alliages, nous a permis de faire une correspondance entre cette grandeur physique et la réaction de précipitation que nous avons étudiée. On constate que la diminution de la résistivité électrique est accompagnée par l'apparition de la précipitation et donc l'appauvrissement de la solution solide sursaturée en atomes de soluté.

Par voie de la diffraction des rayons X *in situ*, nous avons confirmé l'existence de la phase Ni_2Si qui précipite dans les deux alliages. Nous avons également pu calculer la fraction volumique et déterminer la valeur de l'exposant n en utilisant le modèle d'Avrami. La valeur de cet exposant indique que la précipitation opère par germination après saturation des sites.

Le calcul *ab initio* nous a permis de dire que la phase Ni_2Si est la plus dure et plus stable énergétiquement par rapport aux autres phases qui peuvent exister dans le système Cu-Ni-Si.

Perspectives

Il serait intéressant de poursuivre le travail par une étude métallographique quantitative poussée de la réaction de précipitation discontinue (par analyse d'image) en vue de maîtriser la cinétique de cette transformation sous d'autres états microstructuraux initiaux (absence de déformations plastiques préalables).

L'utilisation d'autres techniques de caractérisation, comme : l'analyse par MET (Microscope Electronique à Transmission), EBSD, Microdureté et faire d'autre mesures électriques, soient isothermes ou isochrones à différentes températures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Alili, Thèse de Doctorat d'état, USTHB (2007).
- [2] B. Alili et al, *Materials Characterization* 59 1526-1530 (2008).
- [3] B. Alili et al. *Metallic Materials* 46 371–376 (2008).
- [4] J. Lei *et al*, *J. Mater. Sci. Tech.*, Vol. 20 N° 6, (2004).
- [5] M. Gerl, J-P.Issi, *Traité des matériaux*, Tome 8 : Physique des matériaux, p.68
- [6] J.Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot ; *Métallurgie Générale*, Masson et Cie, Paris (1969), p.41, 159, 161,104.
- [7] I. Lakhtine, *Métallographie et traitements thermiques des métaux*, vol. 1, édition Mir, Moscou, 1981.
- [8] P. Costa ; *Techniques d'ingénieur*, M4026, p.2.
- [9] F. Hadj-larbi, *Mémoire de Magister*, USTHB, 2006
- [10] Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Baiton, Jaques Masonnave, *Des Matériaux*, 2eme Edition, (1980-1986).
- [11] Jean P.Mercier, Gérard Zambell, Wilfried Kurz, *Introduction à la Science des Matériaux*, 3eme Edition, Ed : Presse Polytechniques et universitaires Romandes (1999).
- [12] Jean Barralis, Gérard Meader, *Précis – Métallurgie*, Elaboration, Structures et Propriétés, Normalisation, Edition AFNOR Nathan, Paris (1997).
- [13] Charmet J C *Mécanique du Solide et des Matériaux*, Plasticité-Fluage (2004)
- [14] Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, *Eléments de Métallurgie Physique* Volume 4, 1990 pp 1059 et 1135-1141.
- [15] P. C. Leymonie ; *Les traceurs radioactifs en métallurgie physique*, page 99, 101, Dunod, Paris, 1960, 41-42 ; 49-50 ;100-101.
- [16] C. Frayret, thèse d'état, Université de Bordeaux I, p.11.(2006)
- [17] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade ; *Métallurgie du minerai au matériau*, p406, 2ème édition, Dunod, Paris, 2002.
- [18] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot ; *Métallurgie Générale*, Masson et Cie, Paris, 1969, p.158-160 ; 532-533.
- [19] J. Burke ; *La cinétique des changements de phase dans les métaux*, Masson, Paris, 1968, pp 102-104
- [20] J.W. Christian, « the theory of transformation in metals and alloys part I, Equilibrium and General kinetic theory” 2ème Edition (1975) pp1-10.
- [21] L. Bouirden, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Université de Nancy I, 1990.

- [22] E. Hornbogen, Met. Trans. 44 (1973).
- [23] I. Kaur, W. Gust; Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, 2ème édition, Ziegler Press, Stuttgart, 1989, p.16.
- [24] H.I. Aaronson, C.S.Pande ; Acta Mater, 47 (1999), p.175-181.
- [25] Z. Boumerzoug, D. Hamana, Material and Chemistry Physics, 69 (2001), p.10-18.
- [26] P. Zieba, W. Gust, Scripta Mater, 39 (1998), p.14.
- [27] J. Miettinen, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29 (2005) 212–221
- [28] M.G. Corson, Trans. AIME (1927) 435.
- [29] M. Okamoto, Trans. Inst. Met. 3 (9) (1939 Jan) 336.
- [30] W.D. Robertson, et al., Trans. Metall. Soc. AIME 221 (1961)
- [31] K.C. Hari Kumar et al, Landolt-Börnstein New Series IV/11C2. p.374-381.
- [32] A. Kellou. Thèse d'état, Université Djilali Liabes Sidi Belabas (2004)
- [33] V. Edwige, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille(2006).
- [34] Srivastava V C, Schneider A, Uhlenwinkel V, Ojha S N, Bauckhage K 2004 *J. Mater. Proces. Tech.* **147** 174-180
- [35] L. Djeballa, Mémoire de Magister, USTHB, (2009)
- [36] Young G. Kim, Tae Y. Seong, Jae H. Han, Journal of materials science 21 (1986) 1357-1362.
- [37] X.J. Liu et al, Journal of Electronic Materials, Vol. 32, No. 11, (2003).
- [38] N. Boussaa, A. Guittoum, S. Tobbeche, Vacuum 77 (2005) 125–130.
- [39] J. B. Nelson, D. B. Riley, 3rd Proc. Phys. Soc. London, 48 (1945), p. 297.
- [40] B.Alili, Thèse de Magister, USTHB (1988)
- [41] Charles Kittel, Physique de l'état solide, 7ème Edition, Dunod Paris (1998).
- [42] K. Ohira, Y. Kaneno, T. Takasugi, Materials Science and Engineering A 399 (2005) 332–343.
- [43] M. Miki, Y. Ogino, Materials Transactions, JIM, Vol 32, No. 12 (1991), pp.1135-1140.
- [44] F.Prima, Thèse de Doctorat, INSA de Rennes, France (2000).
- [45] Dongmei Zhao et al, Materials Science and Engineering A361 (2003) 93–99.
- [46] Young G. Kim, Tae Y. Seong, Jae H. Han, Journal of materials science 21 (1986) 1357-1362
- [47]: Watanabe C, Nishijima F, Monzen R, Tazaki K (2007) *Mater. Sci. Forum* 561-65 2321
- [48] P. Sahu, S.K. Pradhan, M. De; Journal of Alloys and compounds, 377, p.103-116 (2004).

- [49] M. Oussadou, Mémoire de Magister, USTHB, (2008)
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [51] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. B140, 1133 (1965).
- [52] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane
- [54] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1944).
- [55] Singh, D. J. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method. Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [56] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1944).
- [57] H. Azzedine, Mémoire de Magister, USTHB, (2008).

ANNEXE

1- Equation utilisée pour le calcul des fractions transformées des précipités

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

C'est une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases (la fraction volumique transformée ξ) en fonction du temps t [57]

$$\xi = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (1)$$

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

Ces deux paramètres sont en général empiriques qui donnent une description précise de la cinétique isotherme des transformations.

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

$$\ln(\ln(\frac{1}{1-\xi})) = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (2)$$

La valeur de n est calculée à partir de la pente et celle de k à l'aide du point de rencontre avec l'axe de $\ln(t)$. La détermination de la cinétique de la précipitation se fait généralement soit directement : par un examen microscopique, ce qui permet de mettre en évidence les surfaces occupées par la précipitation et d'en déterminer sa proportion, ou bien indirectement : suivre la variation d'une propriété physique comme la dureté, puisqu'un changement de phase s'accompagne toujours par des variations dans les propriétés physiques. On peut supposer qu'il existe une relation linéaire entre la grandeur de la propriété observée et la fraction volumique transformée ξ de la phase précipitée.

La fraction transformée peut être évaluée par la relation suivante [20] :

$$\xi(t) = \frac{P(t) - P_i}{P_f - P_i} \quad (3)$$

Où P_i est la propriété physique du système à l'état initial, P_f est la même propriété une fois la transformation est achevée et $P(t)$ est la variation de cette propriété en fonction du temps de vieillissement.

2-Valeurs expérimentales obtenues au cours de la diffraction des rayons X *In situ* des alliages Cu-2.65Ni-0.6Si et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids)

Temps(h)	Ln(t)	ξ (202) Ni ₂ Si	$\text{Lnln}((1-\xi)^{-1})$ Ni ₂ Si	ξ (112) Do ₂₂	$\text{Lnln}((1-\xi)^{-1})$ Do ₂₂
1	0	0,21943	-1,20204731	0,09	-2,36116085
2	0,69314718	0,25961	-1,00105818	0,101	-1,80974366
3	1,09861229	0,30753	-0,77538019	0,109	-1,45048175
4	1,38629436	0,36905	-0,64109016	0,111	-1,24127221
5	1,60943791	0,40946	-0,45298497	0,12	-1,02294048
6	1,79175947	0,47045	-0,28250144	0,151	-0,8385833
7	1,94591015	0,52947	-0,11205932	0,179	-0,61063763
8	2,07944154	0,59098	-0,02645347	0,183	-0,40045255
9	2,19722458	0,62239	0,08577793	0,192	-0,21611306
10	2,30258509	0,663637	0,22064468	0,243	-0,03485689
11	2,39789527	0,7126	0,32738457	0,281	0,06250592
12	2,48490665	0,75026	0,46174781	0,356	0,17456453
13	2,56494936	0,79543	0,60633965	0,412	0,25596825
14	2,63905733	0,84018	0,79856178	0,475	0,38356328
15	2,7080502	0,891645	0,94704304	0,571	0,46073154
16	2,77258872	0,92408	1,00965805	0,6532	0,55663968
17	2,83321334	0,93573	1,07033857	0,704	0,57341306
18	2,89037176	0,94587	1,14299416	0,771	0,60914096
19	2,94443898	0,95655	1,23298304	0,873	0,72443662
20	2,99573227	0,96766	1,27793355	0,885	0,77141438
21	3,04452244	0,97238	1,28805203	0,891	0,7958876
22	3,09104245	0,97337	1,30186891	0,901	0,83838775
23	3,13549422	0,97468	1,30717071	0,9136	0,89591581
24	3,17805383	0,97517	1,32014639	0,9248	0,95073237
25	3,21887582	0,97634	1,33891348	0,9348	1,00440996
26	3,25809654	0,97796	1,35672021	0,936	1,01119072
27	3,29583687	0,97942	1,37456736	0,937	1,01690339
28	3,33220451	0,98081	1,38982972	0,9411	1,04101283
29	3,36729583	0,981942	1,40464286	0,951	1,10390989
30	3,40119738	0,982992	1,4197544	0,9521	1,11140997
31	3,4339872	0,984015	1,45927663	0,9548	1,13032353
32	3,4657359	0,98647	1,51820562	0,9555	1,13571227
33	3,49650756	0,98958	1,61568801	0,9578	1,15225891
34	3,52636052	0,99347	-	0,9594	1,16439604
35	3,55534806	1	-	1	-

Tableau 1: Valeurs expérimentales de l'évolution de la fraction volumique des phases précipitées Ni₂Si et (Cu,Ni)₃Si en fonction du temps de revenu pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C par mesure de diffraction des rayons X *in situ*.

Temps(h)	Ln(t)	ξ (202)-Ni ₂ Si	Lnln((1- ξ) ⁻¹)-Ni ₂ Si
1	0	0,08	-2,484328
2	0,69314718	0,151	-1,809744
3	1,09861229	0,259	-1,204791
4	1,38629436	0,3511	-0,838227
5	1,60943791	0,407	-0,649014
6	1,79175947	0,461	-0,481203
7	1,94591015	0,559	-0,200025
8	2,07944154	0,603	-0,079239
9	2,19722458	0,6652	0,0900436
10	2,30258509	0,7003	0,1864574
11	2,39789527	0,7401	0,2982201
12	2,48490665	0,78336	0,4249528
13	2,56494936	0,82612	0,5592671
14	2,63905733	0,845	0,6229018
15	2,7080502	0,8621	0,6837161
16	2,77258872	0,8732	0,7252001
17	2,83321334	0,8994	0,8314311
18	2,89037176	0,901	0,8383878
19	2,94443898	0,923	0,941549
20	2,99573227	0,9355	1,0083557
21	3,04452244	0,9501	1,0978568
22	3,09104245	0,9511	1,104587
23	3,13549422	0,952367	1,1132478
24	3,17805383	0,95348	1,1209845
25	3,21887582	0,95648	1,1424807
26	3,25809654	0,961	1,1768668
27	3,29583687	0,9647	1,2071295
28	3,33220451	0,96911	1,2462627
29	3,36729583	0,9719	1,2731217
30	3,40119738	0,97421	1,2968533
31	3,4339872	0,9758	1,3141007
32	3,4657359	0,9788	1,3490478
33	3,49650756	0,9798	1,3615079
34	3,52636052	0,9801	1,3653351
35	3,55534806	1	-

Tableau 2: Valeurs expérimentales de l'évolution de la fraction volumique de la phase précipitée Ni₂Si en fonction du temps de revenu pour l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C par mesure de diffraction des rayons X in situ.

3- Valeurs expérimentales obtenues au cours de la mesure de résistivité électrique des alliages Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) et Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids)

Temps(h)	Résistivité électrique (microhm.cm)
0	5,691
2	4,253
4	4,15
6	4,013
10	3,67
16	3,497
20	3,253
24	3,253
28	3,153
30	3,11
35	3,11

Tableau 2: Valeurs expérimentales de l'évolution de la résistivité électrique en fonction du temps de revenu pour l'alliage Cu-2.65Ni-0.6Si (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C .

Temps(h)	Résistivité électrique (microhm.cm)
0	6
2	5,15
4	4,181
6	3,94
10	3,427
16	3,359
20	3,177
24	3,022
28	2,98
30	2,862
35	2,862

Tableau 3: Valeurs expérimentales de l'évolution de la résistivité électrique en fonction du temps de revenu pour l'alliage Cu-2.35Ni-0.6Si-0.6Cr (% en poids) en état initial de solution solide sursaturée puis vieillie à 450°C.