

N° d'ordre : 11/2008-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIEN »  
FACULTE DE PHYSIQUE



**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER*

*En : physique*

*Spécialité : Matériaux et composants*

*Par : Ghellab Torkia*

*Sujet*

**Influence des traitements thermiques et du laminage sur les propriétés mécaniques de l'alliage commercial Cu-2%Be**

Soutenu le : 26/01/2008, devant le jury composé de :

M. KADI HANIFI	Professeur ( USTHB) .....	Président
N. BOUZROURA	M.C (USTHB) .....	Directeur de Thèse
A. AFIR	M. C (USTHB) .....	Examineur
L. DJEGHLAL	M .C (USTHB) .....	Examineur
M. DERBAL	C.C (Université Blida) .....	Examineur

# Remerciements

*Ce travail a été effectué au laboratoire des solutions solides de la faculté de physique de l'USTHB, sous la direction du Professeur KADI HANIFI*

*que je remercie de m'avoir accueilli et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Mes plus vifs et profonds remerciements s'adressent à Monsieur A. AFIR de la faculté de Chimie USTHB, Monsieur L. DJEGHLAL de l'ENP d'El Harrach et Monsieur M. Derbal, chargé de cours à l'université de BLIDA, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce mémoire.*

*Ma reconnaissance va aussi à Monsieur Nour-eddine Bouzroua, mon directeur de Thèse, pour sa patience, sa confiance et sa disponibilité, qui m'ont fortement aidée à bien mener mon travail.*

*Je remercie aussi l'équipe du laboratoire de Solutions Solides, A.Raho, Hadjarab.B, H.Yousfi, A.Touati, A.Naimi, L.Djellal*

*Je remercie profondément ma mère sans elle je ne serai pas là aujourd'hui et qui m'a aidée énormément, à mes soeurs SIham, Ilham et Sabira, mon frère Hamza, à Tarek, à ma meilleure amie Sabah qui m'a donnée le courage de poursuivre mon travail, à Hadjira, Amel, Lamia, Ouarda et Saoussane.*

*Je dédie mon travail à ma chère et honorable grand-mère, à mon oncle Chaker Ahmed qui m'a donnée son affection paternelle et qui demeure pour moi un exemple à suivre.*

# ***SOMMAIRE***

<b>Introduction</b>	(1)
---------------------	-----

## **Chapitre I : Système Cuivre-Béryllium**

I.1.Généralités sur l'alliage Cuivre-Béryllium	(3)
I.2.Diagramme d'équilibre de Cu-Be	(4)
I.3.Séquence de précipitation dans Cu-Be	(5)

## **Chapitre II : Considérations théoriques sur les alliages métalliques**

II.1.Considérations théoriques sur les alliages métalliques	(7)
II.1.1.Les composés intermétalliques	(7)
II.1.2.Les solutions solides	(7)
II.2.Thermodynamique des solutions solides	(9)
II.3.Les diagrammes d'équilibres	(13)
II.3.1.Diagramme de phases des solutions solides illimitées	(13)
II.3.2.Diagramme de phases des solutions solides limitées	(14)
II.4.Diffusion à l'état solide	(15)
II.4.1.Principaux modes de diffusion	(15)
II.4.2.Mécanismes lacunaires de diffusion	(16)
II.4.3.Court circuit de diffusion	(17)
II.5.1.Germination et croissance	(18)
II.5.2.Décomposition spinodale	(20)
II.6.Croissance des précipités	(21)
II.7.Coalescence des précipités	(23)
II.8.Phénomènes de durcissement dans les alliages	(25)
II.9.Durcissement par précipitation	(25)
II.9.1.Effets à distance	(25)
II.9.2.Effets à courte distance	(26)
II.9.2.1.Cisaillement des précipités	(27)
II.9.2.2.Contournement des précipités	(29)
II.9.3.Origine de durcissement structural	(30)
II.9.4.Types des précipitations	(33)
II.9.4.a.La pré-précipitation et zones de Guinier-Preston (Zones GP)	(33)
II.9.4.b.Précipitation continue	(33)
II.9.4.c.Précipitation discontinue	(33)

II.10. Influence d'une déformation plastique à froid sur la précipitation	(34)
---	------

### **Chapitre III : Techniques expérimentales**

III. Techniques expérimentales	(36)
III.1. Traitements thermiques	(36)
III.1.1. Homogénéisation	(36)
III.1.2. Traitements de revenu	(38)
III.2. Technique de diffraction des rayons X	(40)
III.3. Essais de microdureté	(41)
III.4. Microscopie métallographique	(43)
III.4.1. Polissage mécanique	(43)
III.4.2. Polissage Electrolytique	(44)
III.5. Les traitements mécaniques	(45)

### **Chapitre IV : Résultats et interprétations**

IV.1. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X	(47)
IV.2. Microstructures de l'alliage Cu-2%Be	(49)
IV.2.1. Etat homogénéisé et trempé (H.T)	(49)
IV.2.2. Etat homogénéisé et traitement thermique de revenu (H.T.R)	(49)
IV.3. Courbes isothermes et isochrones de microdureté Vickers	(51)
IV.3.1. Influence de la température de revenu sur la cinétique précipitation	(51)
IV.3.2. Influence du temps de maintien sur la cinétique précipitation	(58)
IV.4. Influence du laminage sur la cinétique de précipitation	(60)
Conclusion générale	(66)

# *Introduction*

Les matériaux en général et les métaux en particulier jouent un rôle important pour tout développement industriel ou progrès technologique. Une grande partie de l'activité économique des pays industrialisés est rattachée aux matériaux. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherche développent d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que : les céramiques, les nouveaux alliages, les polymères et autres. Les alliages métalliques occupent y toujours une place importante, car leurs caractéristiques s'améliorent de jour en jour.

Les propriétés des métaux et alliages sont déterminées en grande partie par la morphologie et le degré de dispersion des phases qui les constituent, c'est-à-dire par leur microstructure. Aujourd'hui, maîtriser les microstructures en vue d'optimiser telle ou telle propriété, est réalisable par des traitements thermiques ou thermomécaniques appropriés.

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un métal pur, on dispose de plusieurs méthodes qui, toutes, consistent à créer des obstacles à l'intérieur du métal qui s'opposeront à la création de nouvelles dislocations ou au déplacement des dislocations déjà présentes.

Le durcissement structural est dû aux interactions dislocations-précipitées. Il est défini par l'amélioration spontanée des propriétés mécaniques de certains alliages après la trempe à partir d'une température élevée. Les traitements thermiques de revenus à des températures intermédiaires permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques (dureté) optimales. Ce phénomène a été découvert par A. Wilm en 1906 [1] qui fut le point de départ du développement des alliages légers Al-Cu, dits duralumins. P. D. Merica, R. G. Waltenberg et H. Scott, en 1920 [2,3] ont montré, dans le cas de Al-4,5%Cu, qu'il était dû à la décomposition progressive de la solution solide Al-Cu sursaturée en cuivre par un refroidissement rapide, à partir des hautes températures. Il a fallu cependant attendre les progrès des techniques de diffraction des rayons X comme la diffraction aux petits angles pour que A. Guinier [4], et G. D. Preston [5], proposent, en 1940, la première explication du durcissement structural fondée sur la formation de rassemblements d'atomes de cuivre en amas plans, dits zones de Guinier-Preston (G.P). Schmid et Boas, Polanyi, Taylor et Orowan ont, par la suite, montré le rôle joué par les dislocations, concept proposé simultanément et indépendamment par Taylor, Polanyi et Orowan dans les années trente. En 1945 une preuve des interactions et de l'arrangement des dislocations dans un cristal peu déformé et recuit à haute température fût apportée indépendamment par Orowan [6] et Cahn [7] dans le cas du zinc, par P. Lacombe et L. Beaujard et par A. Guinier et Tennevin dans le cas de l'aluminium.

Dans ce travail on se propose d'étudier les phénomènes de précipitation qui ont lieu dans l'alliage cuivre-béryllium par l'étude simultanée de l'effet des traitements thermiques et de l'écrouissage sur les propriétés mécaniques des alliages.

Dans le premier chapitre on présente le système Cu-Be. Le deuxième chapitre sera consacré à quelques rappels sur les solutions solides et les phénomènes de diffusion et de précipitation dans ces derniers. Le chapitre trois est réservé aux techniques expérimentales dont une grande partie est consacrée aux techniques de caractérisation :

1. La caractérisation qualitative de la microstructure par microscopie optique suivie d'une détermination par diffraction aux rayons X de leur structure cristallographique.
2. La technique de la microdureté Vickers pour caractériser le suivi de l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté) en fonction des différents traitements thermiques.

Le dernier chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

## I.1.Généralités sur l'alliage Cuivre-Béryllium

Les alliages Cuivre-Béryllium, offrent avec leurs différents états, le meilleur compromis possible entre les caractéristiques mécaniques, la formabilité et la conductibilité électrique et thermique. Ces alliages, à durcissement structural, peuvent être livrés avec des possibilités de déformation plastiques comparables à celle du cuivre. Après réalisation des pièces délicates, un traitement thermique permettra d'acquérir des caractéristiques mécaniques très élevées.

Ils ont des caractéristiques mécaniques très élevées [8] qui sont comparables à celles des aciers, et quinze à vingt fois supérieures à celles des autres alliages de cuivre ; elles peuvent atteindre 1500 N/mm<sup>2</sup> en résistance à la rupture et 450 MPa Vickers en dureté et un module d'élasticité de l'ordre de 130 KN/mm<sup>2</sup>. Par ailleurs ils possèdent une grande résistance à la corrosion, particulièrement dans les milieux marins et industriels. Leur résistance à l'usure est excellente. Ils ont une perméabilité magnétique voisine de 100%. Leur conductivité électrique variant de 22 à 60% IACS (International Annealing Copper System) peut être davantage améliorée par des traitements appropriés selon les états. Elle est parmi les meilleures dans le domaine des matériaux conducteurs. Leur conductivité thermique à 20°C varie de 84 à 130 W/m°C avec une chaleur spécifique de 419 J/Kg°C. Leur plage d'utilisation est très étendue, en particulier aux très basses températures, mais aussi à des températures nettement supérieures à celle des alliages de cuivre courants. Ils cristallisent dans le système cubique à faces centrées, ils ont une densité de 8.8 g/cm<sup>3</sup> et un point de fusion au voisinage de 1000°C.

<b>Matériau</b>	<b>Densité (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Point de fusion (°C)</b>	<b>Rayon atomique (°A)</b>	<b>Structure cristalline et empilement</b>	<b>Module d'élasticité (KN/mm<sup>2</sup>)</b>
<b>Cu</b>	<b>8,96</b>	<b>1083</b>	<b>1,4</b>	<b>Cubique à faces centrées</b>	<b>62</b>
<b>Be</b>	<b>1,805</b>	<b>1278</b>	<b>1,17</b>	<b>Hexagonal Compact</b>	<b>290</b>

**Tableau I.1 : Données physiques des éléments de base**

Ces alliages largement utilisés dans le domaine industriel ont des qualités physiques qui leur confèrent une place de choix dans plusieurs secteurs tels que l'industrie électronique et électrotechnique pour la fabrication des contacteurs et relais électriques, la fabrication des composants et des supports dans l'industrie informatique. Ils servent également dans la fabrication de pièces pour la mécanique de précision comme les bagues de moteurs électriques et dans la réalisation des moules de différents formats pour l'industrie des plastiques. Ils sont aussi utilisés dans d'autres secteurs comme la téléphonie, l'aéronautique, l'horlogerie, l'électrochimie et autres.

## I.2. Diagramme d'équilibre de Cu-Be

Le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Cu-Be (en poids) [9] représenté par la figure I.1 décrit les réactions qui se produisent lors des traitements thermiques et permet de suivre le comportement de cet alliage en fonction de la teneur (ou composition) en % atomique ou en poids du soluté Be dans la matrice de Cu. Ce diagramme montre l'existence d'une solution solide de béryllium dans le cuivre (phase  $\alpha$ ) et d'un domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ),  $\beta$  ne cristallisant qu'au-delà de 605°C. Pour des températures inférieures à cette valeur, on note la présence d'un domaine biphasé ( $\gamma + \alpha$ ) stable jusqu'à la température ambiante. La solubilité maximale du béryllium dans ce domaine est de l'ordre de 2,7% en poids à 860°C, elle n'est que de 0.2% à moins de 300°C.

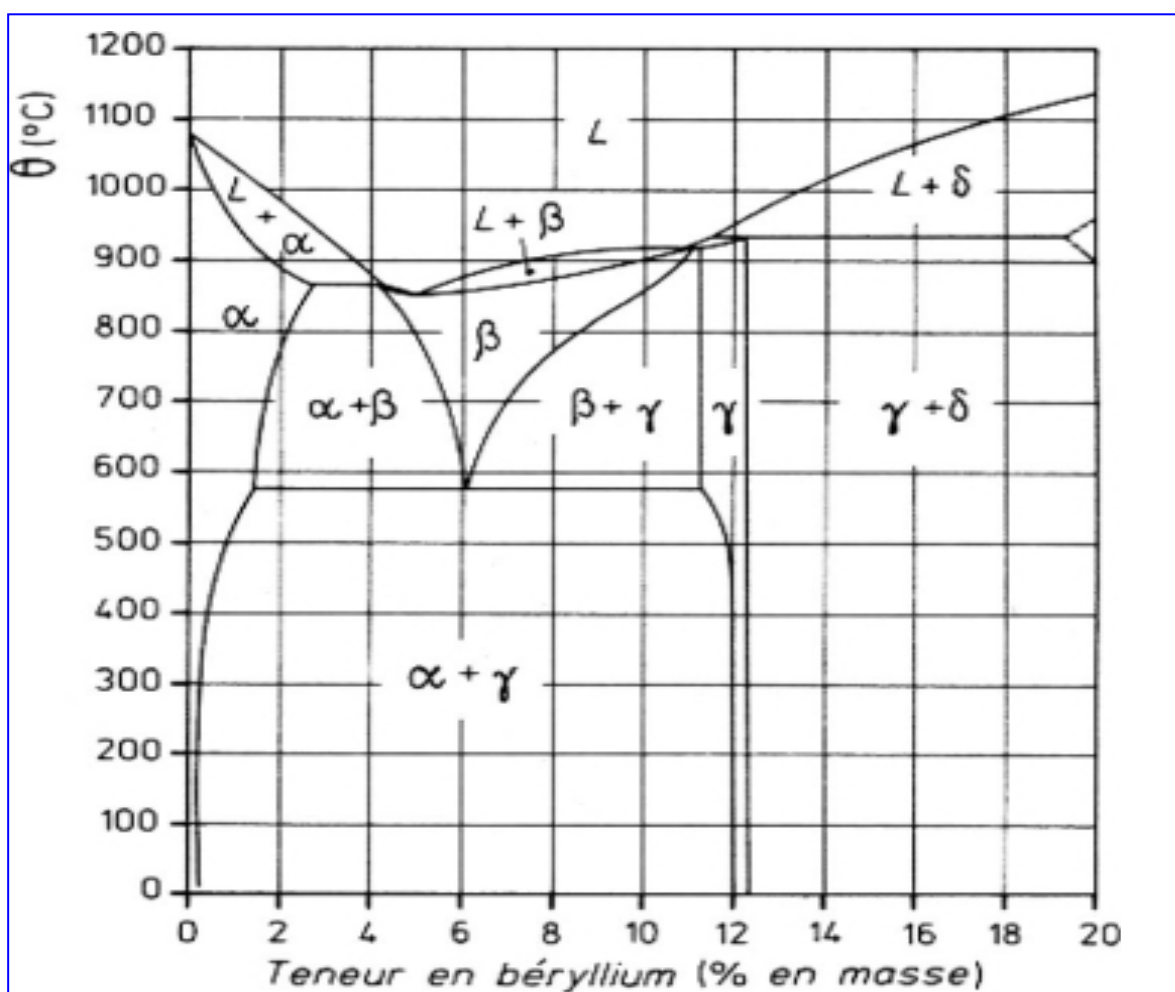
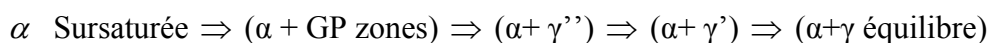


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Cuivre-Béryllium

### I.3.Séquence de précipitation dans Cu-Be

Le diagramme des phases de Cu-2%(poids)Be montre qu'un chauffage avoisinant 800°C (température juste inférieure à celle du solidus) provoque la dissolution totale des atomes de soluté de béryllium dans la phase  $\alpha$  de la solution solide Cu-Be (homogénéisation). Une opération de trempe rapide dans l'eau 20°C permet de "figer" à l'ambiante cette structure et empêcher la transformation inverse normale conduisant ainsi à un état thermodynamique instable dit "sursaturé" qui peut évoluer en fonction des éventuels traitements thermiques vers un état d'équilibre final stable. La séquence de précipitation peut être schématisée comme suit [10] :



Où les zones GP constituent la phase de pré-précipitation formée essentiellement d'atomes de béryllium (90% environ). ;  $\gamma''$ ,  $\gamma'$  sont des phases intermédiaires métastables qui précèdent la phase d'équilibre  $\gamma$ . Au cours de cette précipitation la solution solide est le siège d'un durcissement structural dû d'abord à la formation des zones GP, puis à la formation des phases métastables de transition  $\gamma''$  et  $\gamma'$  puis un adoucissement se produit avec l'apparition du précipité d'équilibre  $\gamma$ .

Différents chercheurs ont étudié ce durcissement structural (par précipitation) et ont montré que la décomposition de l'alliage Cu-Be, en fonction du temps et de la température de revenu, présente deux sortes de précipitations qui peuvent se dérouler simultanément : la précipitation continue et la précipitation discontinue. La précipitation continue se traduit par l'apparition d'un précipité de façon simultanée en différents points du réseau de la matrice ; alors que la précipitation discontinue est caractérisée par une juxtaposition de régions de la matrice décomposées par précipitation et de régions encore intactes. La précipitation continue prédomine à des températures de revenu inférieures à 350°C avec la séquence suivante :



Le mécanisme de la précipitation serait d'abord ; la formation, lors de l'évolution vers l'état d'équilibre final de la solution solide sursaturée, de fins précipités métastables appelés zones Guinier et Preston (GP) puis des précipités métastables  $\gamma''$ ,  $\gamma'$  et enfin du précipité final  $\gamma$  . Au-delà de 350°C débute la précipitation discontinue (ou cellulaire). Les auteurs montrent qu'elle débute aux joints de grains et se propage dans le grain selon une deuxième séquence de précipitation :



Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude de ces phénomènes et beaucoup de travaux ont été rapportés: étude des variations de la résistivité électrique [11.12], diffraction et diffusion des rayonsX [10, 13, 14], observations par microscopie optique et électronique [18.16], par calorimétrie isotherme, DSC [17,18] et par irradiation aux neutrons [19].

Ces travaux montrent que les zones GP [20] ont une structure en plaquette monoatomique riche en atomes de soluté Be et parallèles au plan [100] de la matrice ; elles sont composées d'environ 90% d'atomes de Be et 10% de Cu. Elles précipitent même à température ambiante juste après trempe, ils ont une taille d'environ 10nm de diamètre et de 1nm d'épaisseur, une densité très élevée, et leur présence améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. La première phase métastable  $\gamma''$  se forme à partir des zones GP et présente une structure cristallographique monoclinique à base centrée  $a = 0.254\text{nm}$ ,  $b = 0.254\text{nm}$ ,  $c = 0.324\text{nm}$ ,  $\beta = 85^\circ$ , initialement formée de deux plans atomiques de Be séparés par un plan d'atomes de Cu. Le nombre de ces plans atomiques augmente la taille de ce précipité lors des revenus thermiques. La phase  $\gamma'$  est d'une structure tétragonale ( $a = 0.27\text{nm}$ ,  $c = 0.234\text{nm}$ ). Sa structure évolue en fonction des traitements thermiques de revenu. Lors de ces traitements, la taille des précipités  $\gamma'$  augmente passant de 40 nm pour 24h à 315°C à 100 nm pour 100h pour une même température. La phase  $\gamma$  (précipité d'équilibre final CuBe) possède une structure cristalline cubique type B1 avec  $a = 0.27\text{ nm}$  et précipite à partir de la phase métastable  $\gamma'$ . D'une manière générale la formation (et dissolution) des zones GP, la transformation des phases métastables  $\gamma''$  en  $\gamma'$  et finalement en  $\gamma$  équilibre se fait de façon continue et les limites de leurs domaines respectifs se chevauchent et dépendent de la composition et de la température

En mode discontinu de précipitation, les auteurs montrent que pour des traitements thermiques de revenu au dessus de 350°C appliqués à des échantillons mis en solution puis trempés, l'alliage Cu-Be est le siège d'une précipitation d'une seule phase métastable  $\gamma_I$  ayant presque les mêmes propriétés que  $\gamma'$  (structure cristalline, paramètre de maille et orientation). Sa précipitation lors de longs revenus conduit à la formation  $\gamma$  final de même structure que  $\gamma_I$  mais d'orientation différente.

## **II.1.Considérations théoriques sur les alliages métalliques**

Pour définir la notion d'une solution solide il faut tout d'abord savoir ce que signifie un métal pur ; du point de vue théorique, un métal pur est composé d'un seul type d'atomes ce cas est rare et en réalité il est possible de le réaliser avec des taux de pureté très élevés selon le type du métal. D'après ces taux on remarque l'existence d'un certain nombre d'atomes étrangers ; la variation dans le taux de ces derniers nous détermine le type d'alliage qui est un métal constitué de plusieurs éléments. Les phases d'alliages peuvent être des corps purs simples, des composés et plus souvent des solutions solides. Dans une solution solide, des constituants de nature différente partagent, en proportions variables, les sites d'une même structure cristallographique.

La solubilité d'un métal dans un autre est régie par des règles empiriques qui sont des conditions nécessaires mais non suffisantes (règles de Hume-Rothery) [21]. Elles tiennent compte des effets de taille, de différence d'électronégativité, de valence et de concentration électronique.

Les alliages peuvent du point de vue cristallographique être classés dans deux catégories :

Les solutions solides et les composées intermétalliques [22,23]

### **II.1.1.Les composés intermétalliques**

Les composés intermétalliques sont des composés stables de stéochimétrie bien définie  $A_mB_n$ , dans un domaine de concentration étroit, de structure ordonnée et généralement différente de leurs constituants par contre les solutions solides terminales tiennent leur structure du métal de base.

### **II.1.2.Les solutions solides**

Il s'agit de mélanges à l'échelle atomique qui peuvent se produire de deux façons. Les atomes du soluté ou du métal  $B$  peuvent entrer en solution dans le métal  $A$  (souvent appelé *matrice*), soit en se substituant aux atomes  $A$  (solution solide de substitution), soit en se plaçant dans les interstices du réseau cristallin de  $A$  (solution solide d'insertion). La plupart des solutions solides sont de type substitution (cas de notre alliage Cu-Be).

#### **II.1.2.a.Les solutions solides d'insertion**

Les atomes insérés doivent être de petite taille. Cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments H, B, C, N et O. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice  $A$ . Certains éléments lourds forment des solutions interstitielles, cette exception est éclairée par Hume-Rothery, une solution interstitielle peut avoir lieu si le rapport des diamètres (matrice-soluté) est compris entre [41%-50%].

#### **II.1.2.b.Les solutions solides de substitution**

Un métal  $B$  est soluble en grande proportion dans un métal  $A$  si les rayons des atomes de  $A$  et  $B$  ne sont pas trop différents. Les facteurs favorables à cette solubilité sont :

**Facteur de taille :**

Si les rayons atomiques de *A* et de *B* diffèrent de plus de 15 %, la solubilité de *B* dans *A* est réduite. À titre d'exemple, le facteur dimensionnel est favorable pour les solutions de Si, Be, Al, Ga et Zn dans Cu, dont les solubilités atomiques maximales vont de 11,6 à 38,3 % ; défavorable pour Cd et Mg, dont précisément les solubilités ne sont que de 2,1 et 7 % respectivement .

**Facteur d'électronégativité :**

Lorsque les deux éléments *A* et *B* ont des électronégativités très différentes, ils ont une forte tendance à former des phases intermédiaires stables AB ou A<sub>2</sub>B, l'existence de ces composés réduit la solubilité dans les solutions terminales.

**Facteur de valence :**

Ce facteur est très favorable si *A* et *B* ont la même valence ; moins si celle de *B* est plus forte que celle de *A* ; encore moins si celle de *B* est plus faible. C'est pourquoi, dans les alliages formés de deux métaux, celui de forte valence est toujours plus soluble dans celui de faible valence que l'inverse ; Par exemple, la solubilité du silicium (valence 4) dans le cuivre (valence 1) est de l'ordre de 10 atomes % alors que celle de Cu dans Si est inférieure à 1 atome %.

Dans de nombreux systèmes, les limites de phases semblent liées à des valeurs particulières du nombre d'électrons de valence par site du réseau, on peut la définir sous

$$\frac{e}{a} = \frac{\text{nombre d'électrons de valence}}{\text{nombres d'atomes constituant l'alliage}} \quad (\text{II.1})$$

Il se rencontre en particulier dans le cas des métaux nobles (Cu, Ag, Au) et un métal de valence supérieure (Zn, Al, Sn). Dans ce cas la solubilité est déterminée en fonction des valeurs de la concentration électronique.

<b>B</b> <b>A=Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>
<b>Solubilité Max %</b>	<b>38</b>	<b>20</b>	<b>12</b>	<b>7</b>
<b>e/a</b>	<b>1,38</b>	<b>1,4</b>	<b>1,36</b>	<b>1,3</b>

**Tableau II.1 : Résultats expérimentaux de quelques concentrations électroniques**

Par exemple le système Cu-Zn conserve la structure cfc du cuivre pur  $e/a=1$  jusqu'à  $e/a =1.38$  ( $e/a = 0.38*2 + 0.62*1 = 1.38$ ). Une structure  $\beta$  cc apparaît pour  $e/a=1.48-1.5$ , et une phase  $\epsilon$  hc apparaît au voisinage  $e/a=1.75$ .

## II.2. Thermodynamique des solutions solides

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans les changements de phase, il convient d'appliquer les principes thermodynamiques. Pour un système subissant une transformation à température et pression constantes, la variation d'énergie libre  $\Delta G$  d'une solution solide substitutionnelle à l'état désordonné s'écrit

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T \Delta S_{mel} \quad (\text{II.2})$$

Le terme  $\Delta H_{mel}$  (enthalpie de dissolution) représente la différence d'énergie de liaison entre l'état final et l'état initial et le terme  $\Delta S$  mesure le désordre consécutif à la transformation. Pour évaluer  $\Delta G_{mel}$  on détermine l'entropie du désordre  $\Delta S_{mel}$  puis l'enthalpie de dissolution  $\Delta H_{mel}$ .

### II.2.1. Entropie de désordre $\Delta S_{mel}$

Une transformation est thermodynamiquement possible si elle se fait dans le sens d'une augmentation du désordre ( $\Delta S > 0$ ). A un système dans un état macroscopique donné, correspond un certain nombre d'états microscopiques  $w$ .

$$\Delta S = k \log w \quad (\text{II.3})$$

Pour une solution solide contenant  $n$  sites cristallographiques susceptibles d'être occupés par les atomes A ou B. Le nombre de complexions est :

$$w = \frac{n!}{n_A!(n - n_A)!} \quad (\text{II.4})$$

$n_A$  : nombre d'atomes de A dans les sites du réseau de la solution solide

$$\Delta S = k \log \frac{n!}{n_A!(n - n_A)!} \quad (\text{II.5})$$

Si  $x_A = \frac{n_A}{n}$  est la concentration atomique de l'élément A on a :

$$\Delta S = -nk [x_A \log x_A + (1 - x_A) \log (1 - x_A)] \quad (\text{J. Benard, 1984}) \quad (\text{II.6})$$

S'ajoute le terme  $S_{th} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  qui représente l'entropie thermique.

### II.2.2. Enthalpie de dissolution $\Delta H_{mel}$

L'enthalpie de dissolution d'un alliage est l'énergie nécessaire pour former un alliage (A-B) à partir des métaux purs A et B, elle correspond à la différence entre l'enthalpie de l'alliage et celle des métaux purs :

$$\Delta H_{mel} = H_{sol} - H_1^0 \quad (\text{II.7})$$

$H_1^0$  : L'enthalpie de la solution solide à son état standard.

$$H_1^0 = \sum x_i H_i^0 = x_A H_A^0 + x_B H_B^0 \quad (\text{II.8})$$

Pour  $x_A=1$  et  $x_B=0$  :  $H_A^0 = H_{sol}^0(A) = \frac{nz}{2} H_{AA}$

Et  $x_A=0$  et  $x_B=1$  :  $H_B^0 = H_{sol}^0(B) = \frac{nz}{2} H_{BB}$

$H_{sol}$  : L'enthalpie de solution solide désordonnée.

Désignons par  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$  et  $H_{AB}$  les enthalpies, à  $0^\circ\text{K}$ , des liaisons A-A, B-B et A-B et limitons le développement de l'enthalpie du cristal à ces termes de proches voisins. Si la solution solide est

complètement désordonnée, elle comprend  $n_{AA} = \frac{nz x_A^2}{2}$  paires A-A,  $n_{BB} = \frac{nz x_B^2}{2}$  paires B-B

et  $n_{AB} = \frac{nz x_A x_B}{2}$  paires A-B

L'enthalpie  $H_{sol}$  à  $0^\circ\text{K}$  est alors

$$H_{sol} = n_{AA} H_{AA} + n_{BB} H_{BB} + n_{AB} H_{AB} \quad (\text{II.9})$$

Soit encore

$$H_{sol} = \frac{nz}{2} [x_A^2 H_{AA} + x_B^2 H_{BB} + 2x_A x_B H_{AB}] \quad (\text{II.10})$$

A  $0^\circ\text{K}$ , température où les variations de F et G sont égales. Lorsque T n'est pas nulle, l'enthalpie est :

$$H = H_{sol} + \int_0^T C_p dT \quad (\text{II.11})$$

$C_p$  étant la chaleur spécifique du solide à pression constante. Le terme  $\int_0^T C_p dT$  représente l'énergie thermique

$$\Delta H_{mel} = nz x_A x_B \left[ H_{AB} - \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \right] + \int_0^T C_p dT \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta H_{mel} = \lambda \left[ H_{AB} - \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \right] + \int_0^T C_p dT, \lambda > 0 \quad (\text{II.13})$$

### II.2.3. La variation d'énergie libre $\Delta G$

$$\Delta G_{mel} = \frac{nz}{2} [2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})] x_A x_B + nkT(x_A \log x_A + x_B \log x_B) + \int_0^T C_p dT + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.14})$$

Dans la mesure où, à T donnée, nous nous intéressons à la variation de G avec x, il est raisonnable de négliger les variations de  $C_p$ —c'est-à-dire principalement celles de l'agitation thermique—devant x car elles sont lentes, notamment si les masses atomiques de A et de B sont voisines. L'enthalpie libre varie alors comme la fonction :

$$\Delta G_{mel} = \frac{nZ}{2} \left[ 2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB}) \right] x_A x_B + nkT(x_A \log x_A + x_B \log x_B) \quad (\text{II.15})$$

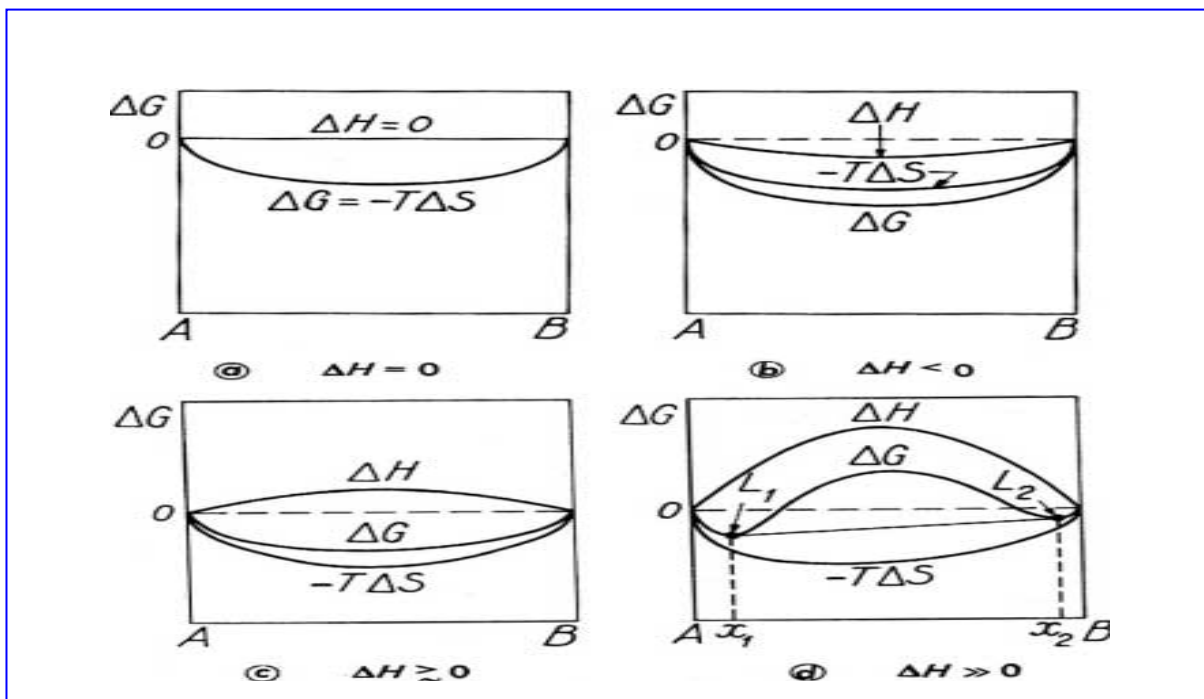
Quatre cas peuvent se présenter en fonction du signe de  $\Delta H_{mel}$  (figure II.1) :

a)  $\Delta H_{mel} = 0$  : il y a solution solide idéale, totalement désordonnée. Son enthalpie varie linéairement de l'enthalpie de A pur à celle de B pur.

b)  $\Delta H_{mel} < 0$ , c'est-à-dire  $H_{AB} < 1/2 (H_{AA} + H_{BB}) < 0$  : les atomes A ont tendance à s'entourer d'atomes B et réciproquement. Cela influe sur les nombres de liaisons  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$ ,  $n_{AB}$ . On parle alors d'ordre à courte distance.

c)  $\Delta H_{mel} \geq 0$  : chaque atome a tendance à s'entourer d'atomes de même type, et il s'ensuit une tendance à la ségrégation. Tant que  $\Delta G$  reste négatif, c'est-à-dire que la valeur de  $\Delta H$  n'est pas trop élevée, la solution solide reste toutefois complète et continue entre A et B comme dans les deux cas précédents.

d)  $\Delta H \gg 0$  : la très rapide variation de  $\Delta S$  au voisinage des éléments purs A et B explique que  $\Delta G$  y soit toujours négatif, ce qui correspond aux domaines de solutions solides terminales. Par contre, il y a démixtion entre les compositions  $x_1$  et  $x_2$ . La courbe présente un maximum : C'est le cas de favorable à la démixtion car l'énergie de dissolution devient positive et le système formé de groupements d'atomes de même espèce tend à être plus stable. Le système est formé de deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  dont les compositions sont  $x_1$  et  $x_2$ .



**Figure II.1 : Variation de l'enthalpie libre de dissolution en fonction de la composition d'une solution homogène A-B**

## II.3. Les diagrammes d'équilibres

L'étude des transformations de phases des solutions solides est basée sur la connaissance du diagramme d'équilibre qui indique les domaines d'existence des phases en fonction de la concentration et la température [24,25]. Ces diagrammes ne donnent pas d'information directe sur les transformations de phase susceptibles d'intervenir lors d'une variation rapide de la température. C'est le cas de la trempe qui donne naissance à des solutions solides sursaturées en atomes de soluté dont l'évolution par formation d'amas riches en atomes de soluté (zones de Guinier-Preston) provoque le durcissement structural.

Dans le cas des solutions solides binaires, on distingue deux catégories de diagramme de phases :

### II.3.1. Diagramme de phases des solutions solides illimitées

C'est le cas où les constituants A et B sont miscibles en toutes proportions aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Exemple d'un diagramme de phases des solutions solides illimitées est représenté sur la figure II.2 : ce diagramme est caractérisé par un "fuseau de solidification" délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (Liquidus) et l'autre à la fin de solidification (Solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures  $T_{fA}$  et  $T_{fB}$  qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux A et B.

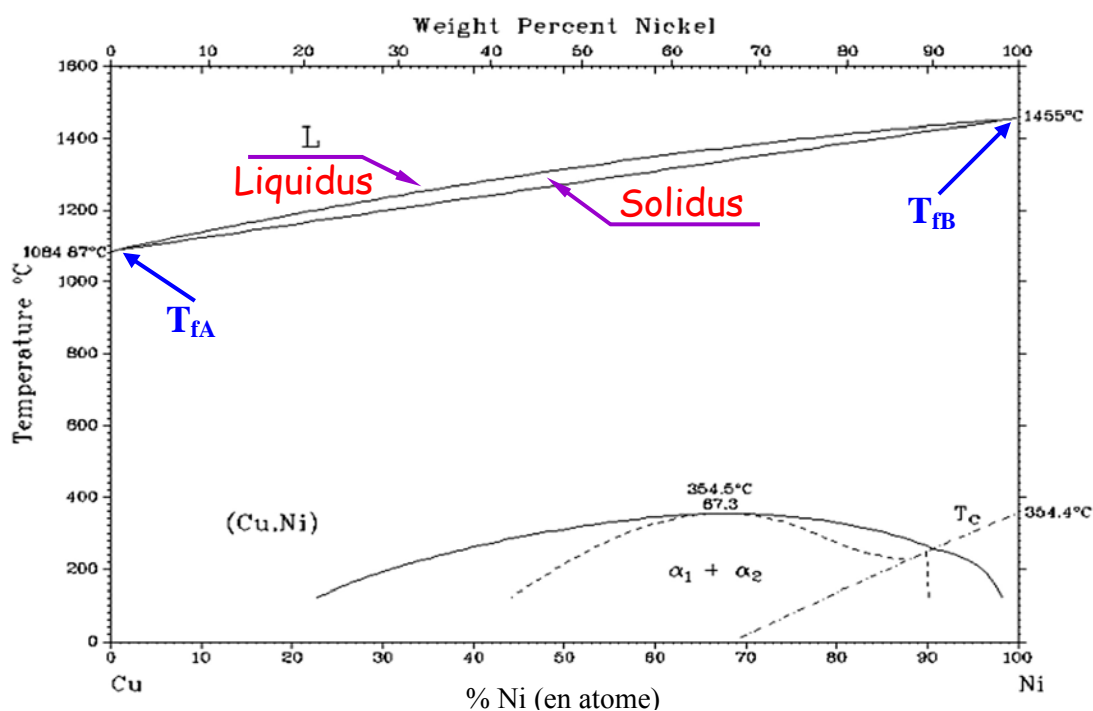


Figure II.2 : Diagramme d'équilibre d'une solution solide illimitée (ex : Cu-Ni)

## II.3.2. Diagramme de phases des solutions solides limitées

C'est le cas où les constituants A et B sont partiellement miscibles. Exemple d'un diagramme de phases des solutions solides limitées représentant une réaction eutectique (la figure II.3). Aux extrémités de ce diagramme existent deux domaines limités en composition et en température et correspondant à des solutions solides de substitution primaire, l'une de B dans A (solution solide  $\alpha$ ) ayant la structure de A, et l'autre de A dans B (solution solide  $\beta$ ) ayant la structure de B. Si l'on s'intéresse par exemple à un alliage de concentration  $X_0$  et de température  $T_H$ , il se présente sous la forme d'une seule phase formée par la solution solide  $\alpha$ . L'alliage à la concentration  $X_0$  est entièrement liquide à la température  $T$  supérieure à  $T_L$ . Lors d'un refroidissement suffisamment lent la solidification commence à la température  $T_L$  et s'achève à la température  $T_S$  entre les températures  $T_S$  et  $T_0$  l'alliage est à l'état de solution solide homogène. A une température inférieure à  $T_0$  soit par exemple  $T_R$ , il apparaît une nouvelle phase dispersée  $\beta$ , constituée par un composé défini. L'alliage est dans ce cas constitué de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

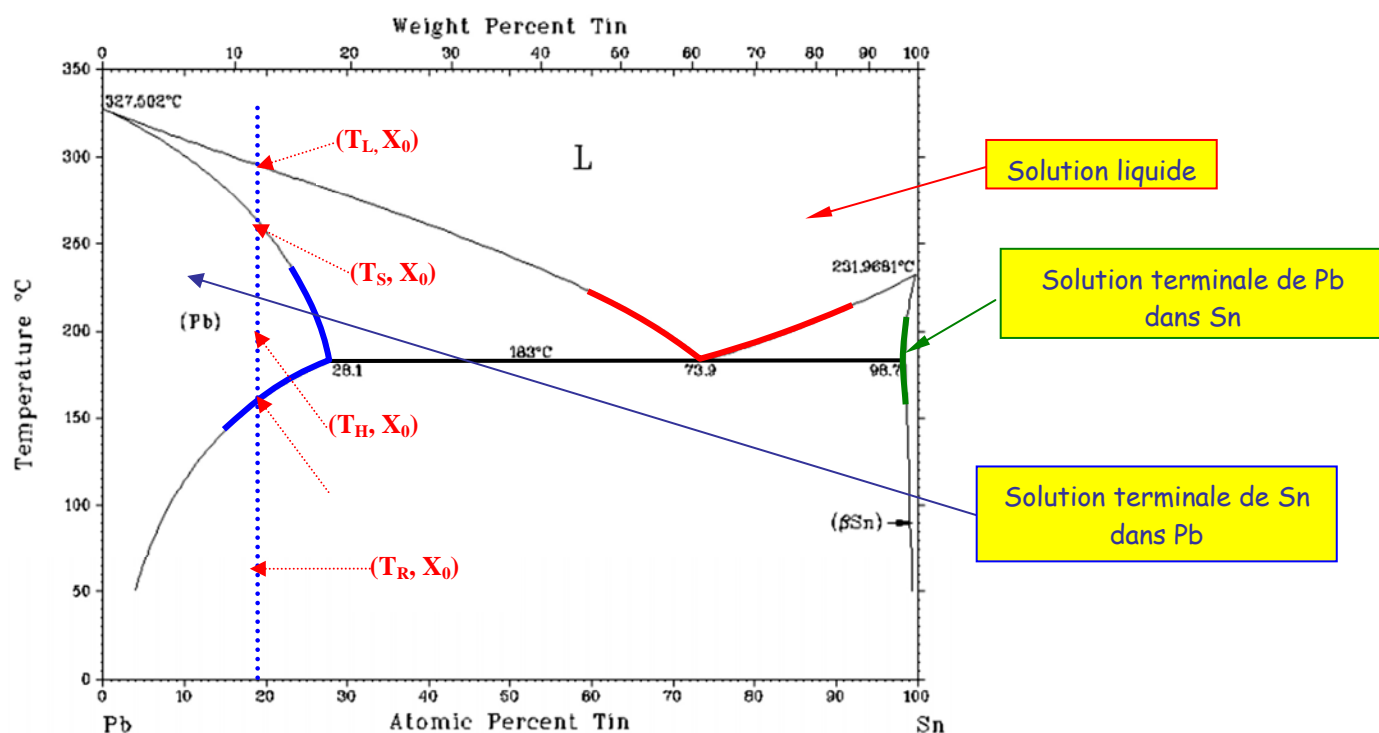


Figure II.3 : Diagramme d'équilibre d'une solution solide limitée eutectique

## **II.4. Diffusion à l'état solide**

On entend par diffusion le transport de matière dans le réseau cristallin. Ce phénomène est, en général, thermiquement activé. En effet, l'agitation thermique permet aux atomes d'osciller avec une amplitude de vibrations plus importante si la température est plus élevée [24,25].

On distingue trois modes de diffusion [26], selon le domaine de la température.

### **II.4.1. Principaux modes de diffusion**

1. À basse température, loin de la température de fusion  $T_f$  (température de fusion), il ne peut exister de mouvement atomique que dans les zones les plus libres du cristal, c'est-à-dire en surface où des liaisons sont coupées. On parle alors de diffusion superficielle.
2. À température moyenne ( $0,3$  à  $0,5 T_f$ ), un deuxième phénomène apparaît : il s'agit de la diffusion dans les zones les plus perturbées du polycristal, c'est-à-dire les joints de grains. Les atomes migrent alors préférentiellement en échangeant leurs positions avec les défauts du joint de grain. Il s'agit de la diffusion intergranulaire. Dans ce domaine de températures on observe, quand il y a lieu, les phénomènes de précipitation intergranulaire intervenant lors des traitements thermiques de revenu.
3. Enfin, à haute température ( $0,7 T_f$  à  $T_f$ ), la diffusion dans le volume des grains prend de plus en plus de l'importance par croissance exponentielle du nombre de défauts. C'est le véritable phénomène de diffusion en volume qui correspond généralement aux traitements d'homogénéisation. Ces trois domaines ne sont pas toujours séparés les uns des autres, ils peuvent coexister simultanément à des températures intermédiaires.

La diffusion à l'état solide se fait selon plusieurs mécanismes tels que : l'échange direct, cyclique, l'interstitiel direct et le mécanisme de diffusion lacunaire qui est prédominant dans le cas des solutions solides de substitution.

### **II.4.2. Mécanisme lacunaire de diffusion**

Les modifications des propriétés mécaniques des alliages sont directement liées aux phénomènes qui ont lieu dans la matrice. Ils sont dus à un mécanisme de diffusion de lacunes. En effet, on sait qu'une trempe rapide après chauffage à une température relativement élevée permet de figer les atomes de soluté en sursaturation et permet également de figer la population des lacunes formées (sursaturation de lacunes). Ces lacunes, dont la mobilité est très forte en raison de la forte agitation thermique, jouent un rôle significatif dans la formation des zones GP et produisent une distorsion des plans du réseau. Ces tensions s'effectuent à l'intérieur des zones et s'étendent par la suite aux couches atomiques de la matrice.

La sursaturation des lacunes a pour effet d'accélérer la diffusion des atomes de soluté lors de la trempe. Au cours des traitements thermiques de revenus ultérieurs auquel sera leur formation lors

d'une trempe, la concentration des lacunes est relativement élevée et augmente de manière exponentielle avec la température ; elle est donc, juste après trempe, très élevée. L'augmentation de la vitesse de précipitation (ou de pré-précipitation) dans le cas des zones GP est proportionnelle au coefficient de diffusion  $D$  des atomes de soluté en position de substitution dans la matrice. Ce coefficient donné par la formule de Boltzman-Zener est aussi proportionnel de la concentration des lacunes présentes dans la matrice [27].

$$D = a_0 \Gamma N_v \quad (\text{II.16})$$

Où  $N_v$  représente la concentration des lacunes présentes à l'instant  $t$  après trempe dans la solution solide ;  $\Gamma$  est la fréquence de saut d'un atome de soluté. L'expression  $N_v$  est liée directement à la température  $T$  et à l'énergie par lacune  $\Delta E_v$  par l'expression :

$$N_v = (\text{const}) \exp\left(\frac{-\Delta E_v}{kT}\right) \quad (\text{II.17})$$

La vitesse de formation des phases de pré-précipitation (zones GP) et par la suite des autres phases métastables est directement liée au phénomène de diffusion. Au cours de leur formation, la distance  $d$  entre deux précipités varie, le libre parcours moyen de diffusion étant  $d/2$ , le temps nécessaire pour la diffusion d'un atome de soluté d'un site à un autre est donné par l'expression :

$$t = d^2 / 4D \quad (\text{II.18})$$

La diffusion des atomes de soluté par traitement thermique entraîne une augmentation du nombre des zones GP mais la perturbation du réseau cristallin de l'alliage reste faible car les zones Guinier- Preston sont de très petite taille (de l'ordre du quelque nm) et cohérentes avec le réseau de la matrice.

Cette diffusion favorisée pour les températures élevées peut être aussi accélérée par la présence de certains défauts tels que dislocations et joint de grains.

### **II.4.3.Court circuit de diffusion**

La diffusion peut être accélérée d'une façon hétérogène par la présence des défauts microstructuraux comme les dislocations, joints de grains et mêmes sous-joints de grains, qui constituent des courts-circuits de diffusion.

La diffusion est beaucoup plus rapide le long d'une ligne de dislocation [28] ou le long d'un joint de grain (accumulation des défauts de toutes sortes) que dans le reste du réseau.

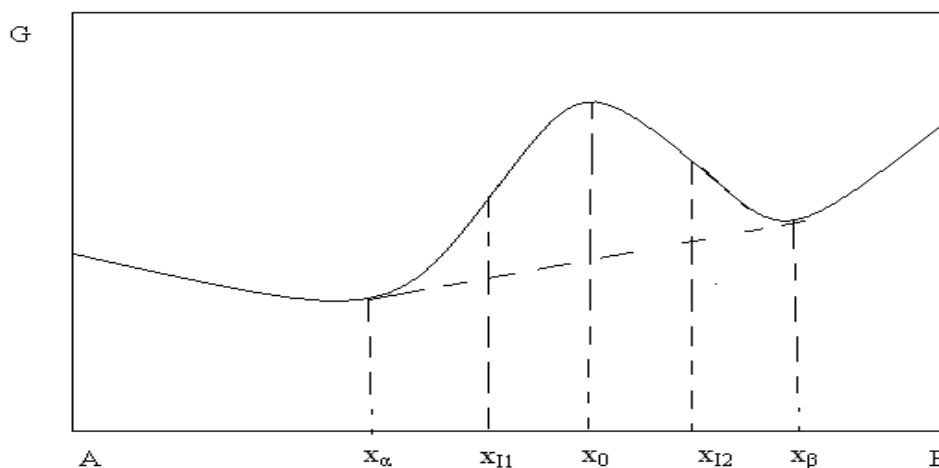
Ainsi, la vitesse de diffusion dans un métal écroui est nettement plus élevée que dans un métal recuit [29].

## II.5.1. Germination et croissance

Dans une solution solide homogène, les vibrations atomiques, d'origine thermique, se composent et engendrent des fluctuations de l'arrangement atomique. Celles-ci créent, au sein de la solution solide, des embryons éphémères de phase hors équilibre dont certains se transforment en germes. La précipitation dans les solutions solides est régie par un processus de germination et croissance ou par un processus de décomposition spinodale selon qu'elle résulte de fluctuations très amples mais très localisées ou de fluctuations de faibles amplitudes mais très étendues de l'arrangement atomique.

A une température  $T$ , la variation de l'énergie libre d'une solution solide homogène, siège d'une précipitation, à l'allure de la figure II.4, caractérisée par deux points d'inflexion correspondant aux concentrations  $x_{I1}$  et  $x_{I2}$ . A cette température, un alliage de concentration  $x_0$  comprise entre  $x_\alpha$  et  $x_\beta$  est thermodynamiquement instable. Son énergie diminue jusqu'à atteindre sa valeur minimale correspondant au système constitué de deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  de concentrations respectives  $x_\alpha$  et  $x_\beta$  déterminées par la tangente commune aux deux minima.

Lorsque la concentration  $x_0$  est comprise entre  $x_\alpha$  et  $x_{I1}$  ou entre  $x_{I2}$  et  $x_\beta$ , la solution solide homogène passe de l'état instable à l'état stable par un processus de germination et croissance. Lorsque la concentration  $x_0$  est comprise entre  $x_{I1}$  et  $x_{I2}$ , la diminution d'énergie libre a lieu par décomposition spinodale.



**Figure II.4 : Energie libre d'un alliage binaire AB à une température T**

La germination, qui résulte de fluctuations amples et localisées de configurations au sein de la solution solide, peut être homogène ou hétérogène. Après mise en solution à haute température et trempe, la germination n'est possible que si elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système constitué initialement par la solution solide homogène.

La variation d'énergie libre nécessaire à la formation d'un germe de rayon  $r$ ,  $\Delta G(r)$  englobe une énergie libre de formation liée au volume du germe,  $\Delta g_v$ , négative, une énergie libre de surface

requis pour la formation d'une interface entre la matrice et le germe,  $\Delta g_s = 4 \pi r^2 \sigma$ , où  $\sigma$  est l'énergie d'interface, et une énergie élastique de distorsion des réseaux,  $\Delta g_{el}$ , positive, dépendant de l'écart à la cohérence entre le germe et la matrice.

Dans le cas d'un germe sphérique, de rayon  $r$ , cette variation d'énergie est donnée par la relation [30] :

$$\Delta G(r) = (\Delta g_v + \Delta g_{el}) \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r^3 + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (\text{II.19})$$

Elle croît avec le rayon du germe jusqu'à atteindre sa valeur maximale,  $\Delta G^*$ , pour un rayon critique,  $r^*$ , puis diminue au-delà (figure II.5). Ainsi, pour des raisons de stabilité thermodynamique, les germes de rayons inférieurs au rayon critique se dissolvent tandis que ceux de rayons supérieurs au rayon critique croissent et donnent des précipités. Ceux-ci se développent jusqu'à la phase de coalescence qui consiste en un grossissement des précipités de grandes tailles au détriment de ceux de petites tailles.

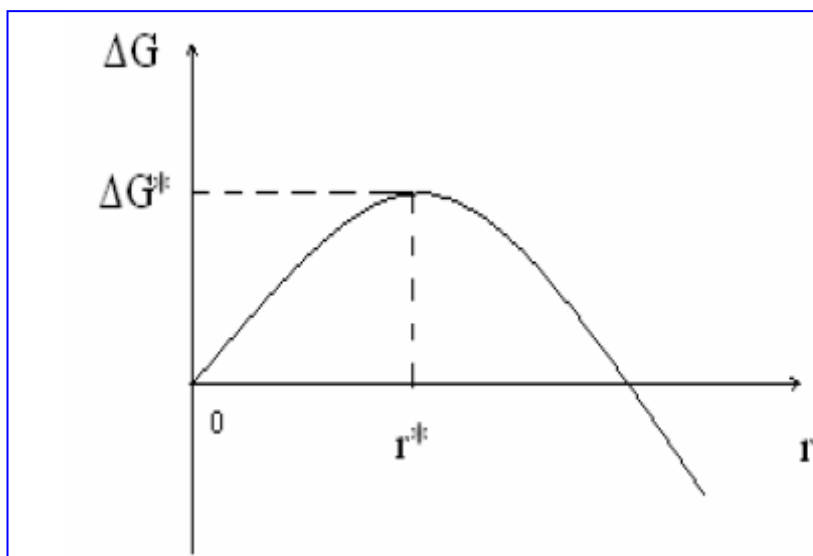
La variation d'énergie  $\Delta G(r)$  est maximale,  $(\partial(\Delta G(r))/\partial r) = 0$  pour un rayon critique :

$$r^* = \frac{-2\sigma}{(\Delta g_v + \Delta g_{el})} \quad (\text{II.20})$$

Pour qu'un germe puisse croître, son énergie doit être supérieure à la barrière d'énergie

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \cdot r^{*2} \cdot \sigma \quad (\text{II.21})$$

Dans le cas d'un faible écart à la cohérence,  $\Delta g_{el}$  peut être négligée et  $r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v}$



**Figure II.5 : Variation de l'énergie libre d'un germe sphérique**

Au cours de la germination d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée, la force motrice du changement de microstructure correspondant à la réduction de l'énergie libre chimique,  $\Delta g_v$ , est donnée par l'équation de Gibbs-Thomson modifiée :

$$\Delta g_v(x) = \left( \frac{-RT}{V} \right) \left[ \frac{(x_{pe} - x_e)}{1 - x_e} \right] \cdot \varepsilon \cdot \text{Ln} \left( \frac{x}{x_e} \right) \quad (\text{II.22})$$

où  $V$  est le volume de  $N_a$  atomes à l'intérieur des précipités,  $x$ , la concentration de la matrice en atomes de soluté,  $x_{pe}$ , la concentration en atomes de soluté au sein du précipité à l'équilibre métastable,  $x_e$ , la concentration en atomes de soluté de la matrice à l'équilibre métastable et  $\varepsilon$ , un facteur thermodynamique.

Ce processus de germination, contrôlé par la diffusion d'atomes de soluté au sein de la matrice peut être accéléré par des traitements thermiques de revenu.

### II.5.2. Décomposition spinodale

Dans le mode de décomposition spinodale établi par Cahn, l'énergie interfaciale est négligée. Dans le domaine de compositions comprises entre  $x_{I1}$  et  $x_{I2}$  (figure II.4), toute variation locale de concentration entraîne une diminution de l'énergie libre du système.

La précipitation qui s'initie à partir de fluctuations de faibles amplitudes et très étendues de configurations au sein de la solution solide, se produit dans tout le grain.

Au cours de la décomposition spinodale, il se forme, au sein de la solution solide, des régions appauvries en atomes de soluté, de concentration  $x'_\alpha$  et des régions enrichies en atomes de soluté, de concentration  $x'_\beta$ . Les atomes de soluté diffusent des régions appauvries vers les régions enrichies jusqu'à l'équilibre caractérisé par une solution solide composée de régions de concentrations  $x_\alpha$  (régions pauvres en atomes de soluté) et  $x_\beta$  (régions riches en atomes de soluté). Il en résulte une microstructure caractérisée par une modulation périodique de la distribution de précipités dans la matrice [31].

Contrairement à la précipitation par germination et croissance, il n'existe pas de barrière énergétique de germination et la décomposition a lieu sans apport d'énergie supplémentaire. Il faut noter que dans le cas de notre alliage (Cu-Be) la décomposition spinodale n'est pas présente.

### II.6. Croissance des précipités

Tout changement de microstructure est régi par un mouvement d'atomes. Ce mouvement peut être à courte distance (de l'ordre de l'espacement interatomique), ou à longue distance (de l'ordre des distances interparticules).

Les réactions de précipitation impliquent des mouvements à courte distance à l'interface car le précipité et la matrice ont des structures différentes et, pour changer les concentrations locales,

des mouvements à longues distances, ou diffusion. La mobilité à l'interface ou la diffusion détermine la cinétique de précipitation. Aux premiers stades de la précipitation, la réaction à l'interface est prépondérante étant donné les très faibles distances de diffusion, tandis qu'aux stades avancés, la précipitation est contrôlée par la diffusion d'atomes de soluté. Le taux de croissance d'un précipité de rayon  $r$  est donné par [32]

$$\frac{dr}{dt} = \left( \frac{D}{r} \right) \left[ \frac{(x_m - x(r))}{x_{pe} - x(r)} \right] \quad (\text{II.23})$$

Où  $x_m$ ,  $x(r)$  et  $x_{pe}$  sont respectivement la concentration moyenne de la matrice en atomes de soluté dans des régions éloignées du précipité, la concentration en atomes de soluté à l'interface précipité-matrice et la concentration de soluté dans le précipité

### II.6.1. Cinétique de croissance

Au cours d'une précipitation, les cinétiques de croissance définissent l'évolution globale de la transformation ou le taux d'avancement de la réaction. Ce taux s'exprime généralement en fraction transformée. Les changements de phase mettant en jeu des processus thermiquement activés, la loi décrivant la cinétique globale est empirique. Selon Avrami, une région transformée est caractérisée par ses dimensions et un facteur de forme.

Dans les transformations qui s'effectuent par germination et croissance, ces dimensions évoluent au cours du temps. Au bout d'un certain temps d'incubation, la région apparaît puis se développe librement jusqu'à ce que sa croissance soit ralentie par celles des régions transformées voisines. Très fréquemment, l'allure des courbes de cinétique de précipitation obéit à la loi empirique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [33, 34,35] donnant la fraction transformée à l'instant  $t$  :

$$F(t) = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (\text{II.24})$$

Où  $k$  est une constante et  $n$ , le paramètre de croissance. Dans le cas de transformation caractérisée par un seul mécanisme,  $n$  et  $k$  peuvent être significatifs des mécanismes de croissance.

Le paramètre de croissance dépend du mode de précipitation. Dans un processus contrôlé par la diffusion d'atomes de soluté, l'exposant  $n$  varie de 0,5 à 2,5 selon le taux de germination, la morphologie des précipités et les sites de germination.

En général, trois stades de formation peuvent être déterminés :

- ❖ Un temps d'incubation dont l'extension dépend de la sensibilité de la méthode mesure. Sa durée augmente avec l'abaissement de la température de revenu.
- ❖ Un régime en  $t^n$ , caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation.
- ❖ Un ralentissement dû à l'interférence des champs de diffusion des particules ainsi qu'à leur coalescence.

## II.7. Coalescence des précipités

Toutes les théories de la coalescence reposent sur le fait que la concentration d'équilibre locale dans la portion de la matrice immédiatement adjacente à l'interface est fonction de la taille des précipités. Dans cette hypothèse, il découle qu'à chaque instant, il existe une taille critique qui correspond à une concentration d'équilibre locale égale à la concentration moyenne de la matrice. Les précipités de taille critique sont en équilibre instable. Ceux de tailles inférieures à la taille critique se dissolvent tandis que ceux de tailles supérieures à la taille critique se développent jusqu'à ce que la taille critique les rattrape. Pour de faibles fractions volumiques précipitées, le rayon critique est donné par :

$$r^*(x) = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v(x)} = \left( \frac{2\sigma V}{RT\varepsilon} \right) \frac{(1-x_e)}{(x_p - x_e)} \text{Log} \left( \frac{x}{x_e} \right) \quad (\text{II.25})$$

Et la barrière d'énergie à la formation d'un précipité de rayon critique est donnée par :

$$\Delta G^*(x) = \left( \frac{4\pi}{3} \right) [r^*(x)]^2 \sigma \quad (\text{II.26})$$

Où  $\sigma$  est l'énergie libre d'interface,  $V$ , le volume de  $N_a$  atomes à l'intérieur des précipités,  $x$ , la concentration moyenne de la matrice en atomes de soluté,  $x_e$ , la concentration en béryllium de la matrice à l'équilibre métastable,  $x_{pe}$ , la concentration en béryllium des précipités à l'équilibre métastable et  $\varepsilon$ , un facteur thermodynamique.  $\Delta g_v(x)$  est l'énergie libre molaire de formation d'un précipité où force motrice de la précipitation.

Ce phénomène de coalescence mis en évidence par Ostwald est aussi appelé mûrissement d'Ostwald. Lifschitz et Slyosov [36], Wagner [37] et Greenwood [38], ont développé une théorie mathématique décrivant le processus de coalescence. Cette théorie, basée sur l'hypothèse de précipités sphériques bien séparés, est valable dans une solution solide diluée au sein de laquelle la fraction volumique précipitée est faible. Ainsi, la coalescence est supposée se produire à fraction volumique presque constante correspondant à une sursaturation négligeable en atomes de soluté.

Ardell [39], Marqusee et Ross [40] ont montré qu'au cours de la coalescence, les hypothèses de fraction volumique précipitée constante et de sursaturation négligeable ne sont pas nécessaires pour l'application de la théorie de LSW (Lifschitz, Slyosov, Wagner).

Dans leur théorie, LSW utilisent l'équation de Gibbs-Thompson selon lesquels, l'excès d'énergie d'interface est dû à la courbure de l'interface. Cette équation donne la concentration de la matrice en atomes de soluté  $x(r)$  en équilibre avec un précipité de rayon  $r$ .

$$x(r) = x_e \exp \left\{ \left[ \frac{(2\sigma V)(1-x_e)}{RT\varepsilon(x_{pe} - x_e)} \right] / r \right\} \quad (\text{II.27})$$

où  $x_e$  est la concentration de la matrice à l'équilibre,  $\sigma$ , l'énergie d'interface,  $V$ , le volume molaire,  $R$ , la constante des gaz et  $T$ , la température et  $\varepsilon$ , un facteur thermodynamique.

La vitesse de croissance des précipités est régie par le gradient de concentration engendré par la différence de concentration en atomes de soluté de la matrice au voisinage du précipité  $x(r)$  et celle à grande distance du précipité  $x_m$ . Cette vitesse est donnée par :

$$dr/dt = (D/r) [(x_m - x(r)) / (x_{pe} - x(r))] \quad (\text{II.28})$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion des atomes de soluté dans la matrice.

Les particules précipitées n'ayant pas la même taille, la taille des particules doit être remplacée par une fonction de distribution de taille  $f(r, t)$ .

Lorsque la diffusion du soluté contrôle les cinétiques de précipitation, les grandeurs suivent les lois d'évolution :

$$\frac{N(t)}{N(t=0)} = \frac{kT}{4D \sigma x_e t} \quad (\text{II.29})$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion du soluté à la température  $T$ ,  $\sigma$ , l'énergie d'interface matrice-précipité,  $V$ , le volume molaire et  $x_e$ , la concentration en soluté de la matrice à l'équilibre métastable à la température de traitement considérée.

Ainsi, selon la théorie de LSW, au cours de la coalescence, la taille moyenne des particules précipitées varie en  $t^{1/3}$ , la concentration moyenne de la matrice en atomes de soluté, en  $t^{-1/3}$  et la densité de particules en  $t^{-1}$ . Ces prévisions ont été confirmées par plusieurs auteurs.

## II.8. Phénomènes de durcissement dans les alliages

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un métal pur, le métallurgiste dispose de plusieurs méthodes qui, toutes consistent à créer des obstacles à l'intérieur du métal qui s'opposent à la création de nouvelles dislocations ou au déplacement des dislocations existantes.

C'est le type d'obstacle qui va définir le mécanisme de durcissement [28,41], dont on peut citer quelques-uns.

- Durcissement par irradiation.
- Durcissement par solution solide.
- Durcissement par réduction de la taille des grains.
- Durcissement par précipitation (durcissement structural).
- Durcissement par déformation plastique (écrouissage).

## **II.9.Durcissement par précipitation (durcissement structural)**

Le durcissement structural est dû aux interactions dislocations–précipitées, il est défini par l'amélioration spontanée des propriétés mécaniques de certains alliages après la trempe à partir d'une température élevée. Les traitements thermiques de revenus à des températures intermédiaires permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques (dureté) optimales.

Les principaux mécanismes sont classés en fonction des interactions des précipitées avec les dislocations.

### **II.9.1.Effets à distance**

Ils sont dus à la différence de module de cisaillement entre les particules précipitées et la matrice (durcissement par différence de module de cisaillement) ou à la différence de paramètre de maille entre les particules précipitées et la matrice (durcissement par contraintes de cohérence).

#### **II.9.1.a.Durcissement par différence de module de cisaillement**

L'énergie d'une dislocation est définie par sa tension de ligne. Celle-ci est proportionnelle au module de cisaillement de la matrice dans laquelle elle se déplace. Une différence  $\Delta G$  de module de cisaillement entre la matrice de module  $G_m$  et une particule précipitée de module  $G_p$  induit une force d'interaction particule-dislocation, attractive ou répulsive selon que la différence de modules de cisaillement entre la matrice et le précipité est négative ou positive, et génère un durcissement caractérisé par un accroissement de la contrainte seuil d'écoulement des dislocations (accroissement de la limite élastique)  $\Delta\sigma$  donnée par [42,43] :

$$\Delta\sigma_{el} = k \left( \frac{\Delta G}{G_m} \right)^{3/2} (fr)^{1/2} [\text{Ln}(2f^{-1/2} rb^{-1})]^{3/2} \quad (\text{II.30})$$

Où  $k$  est une constante,  $b$ , le module du vecteur de Burgers,  $f$ , la fraction volumique des précipités et  $r$ , le rayon moyen des précipités. La force d'interaction est maximale à l'interface précipité-matrice.

#### **II.9.1.b.Durcissement par contrainte de cohérence**

Ce mécanisme est dû à la différence de paramètre de maille entre la matrice et les précipités cohérents. Le champ de distorsion élastique autour des précipités interagit avec les champs de déformation associés aux dislocations et limite ainsi leur mouvement. Le champ de distorsion élastique autour des précipités est lié à l'écart à la cohérence matrice-précipité. La force d'interaction est attractive si l'écart est négatif et répulsive si l'écart est positif.

## II.9.2.Effets à courte distance

Selon leur taille et leur cohérence avec la matrice, les précipités sont cisailés ou contournés par les dislocations. Les dislocations ont tendance à cisailier les précipités cohérents car il y a continuité du réseau entre la matrice et les précipités tandis qu'elles auront tendance à contourner les précipités incohérents étant donné qu'il n'y a pas de continuité du réseau entre la matrice et les précipités (figure II.6).

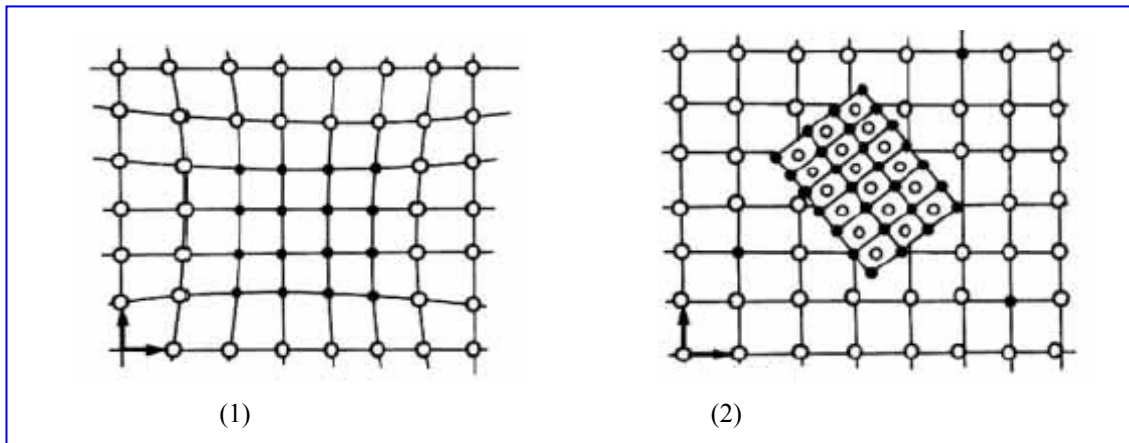
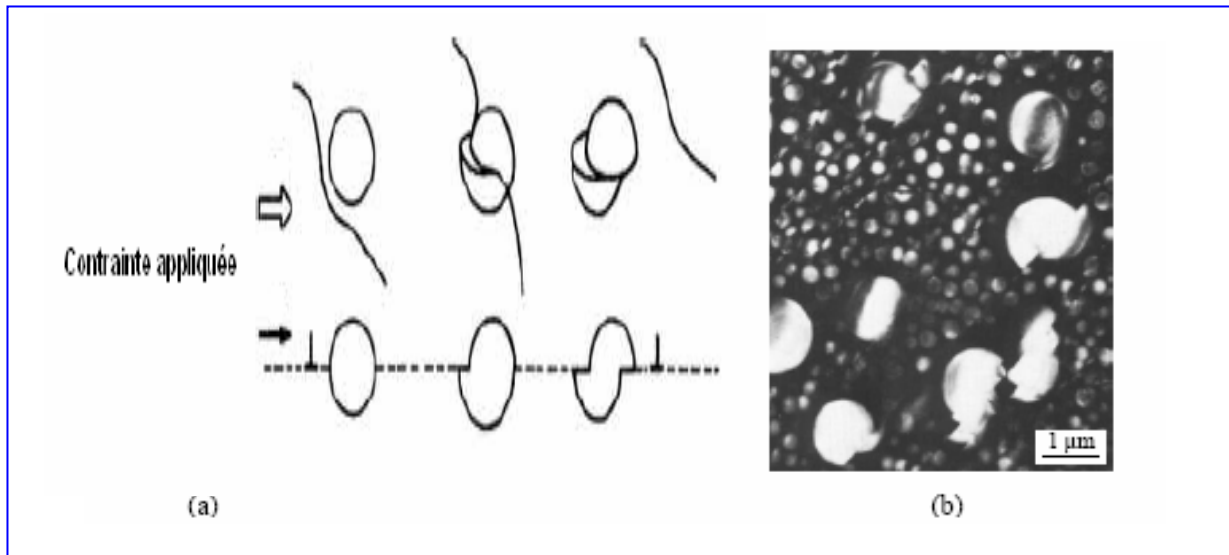


Figure II.6 : Précipités cohérent (1) et incohérent (2) avec la matrice

### II.9.2.1.Cisaillement des précipités

Le cisaillement des précipités fait intervenir les caractéristiques chimiques et cristallographiques des précipités et celles de l'interface précipité-matrice.

Lors du cisaillement, le durcissement est gouverné par la création de nouvelles interfaces entre le précipité et la matrice, la modification de l'énergie des dislocations et la création de fautes de structure dans les précipités que sont, entre autres, les parois d'antiphase et les défauts d'empilement (figure II.7).



**Figure II.7 : Cisaillement des précipités par les dislocations : (a) mécanisme ; (b) observation au microscope électronique en transmission**

### **II.9.2.1.a. Durcissement par incrément de surface ou durcissement chimique**

La création d'une interface précipité-matrice ou durcissement chimique nécessite un apport d'énergie proportionnelle à l'énergie superficielle de l'interface  $\sigma$ . Celle-ci s'oppose à la création de l'interface et contribue à freiner le mouvement des dislocations [44, 45, 46].

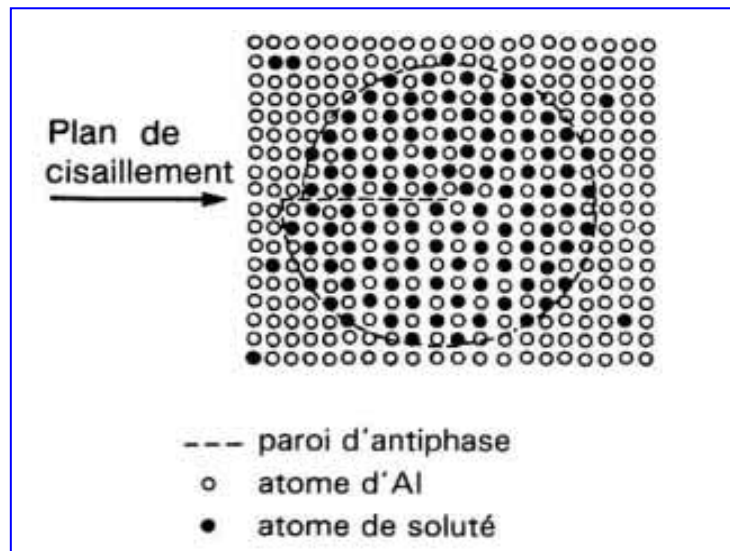
L'accroissement de la limite d'élasticité qui en résulte est donnée par :

$$\Delta\sigma_{el} = k \sigma_s^{1/2} f^{1/2} r^{-1} \quad (\text{II.31})$$

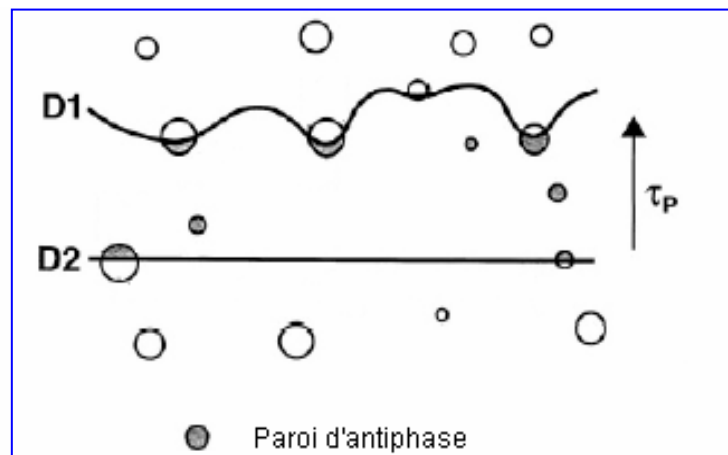
Où  $\sigma_s$  est l'énergie superficielle d'interface,  $f$ , la fraction volumique occupée par les précipités et  $r$ , leur rayon.

### **II.9.2.1.b. Durcissement par effet d'ordre**

Le durcissement par la création de fautes de structure suppose la présence de précipités de structure ordonnée où chaque site est occupé par une espèce chimique bien définie. Leur franchissement par une dislocation de la matrice conduit à la formation d'une paroi d'antiphase où l'ordre chimique entre les atomes voisins n'est plus respecté (figure II.8). Ce mécanisme se caractérise par des empilements de dislocations appariées (super-dislocations). La première dislocation de la paire cisaille le précipité et crée une paroi d'antiphase dans le précipité. La deuxième, de même vecteur de Burgers et glissant dans le même plan que la première, rétablit l'ordre détruit par la première (figure II.9).



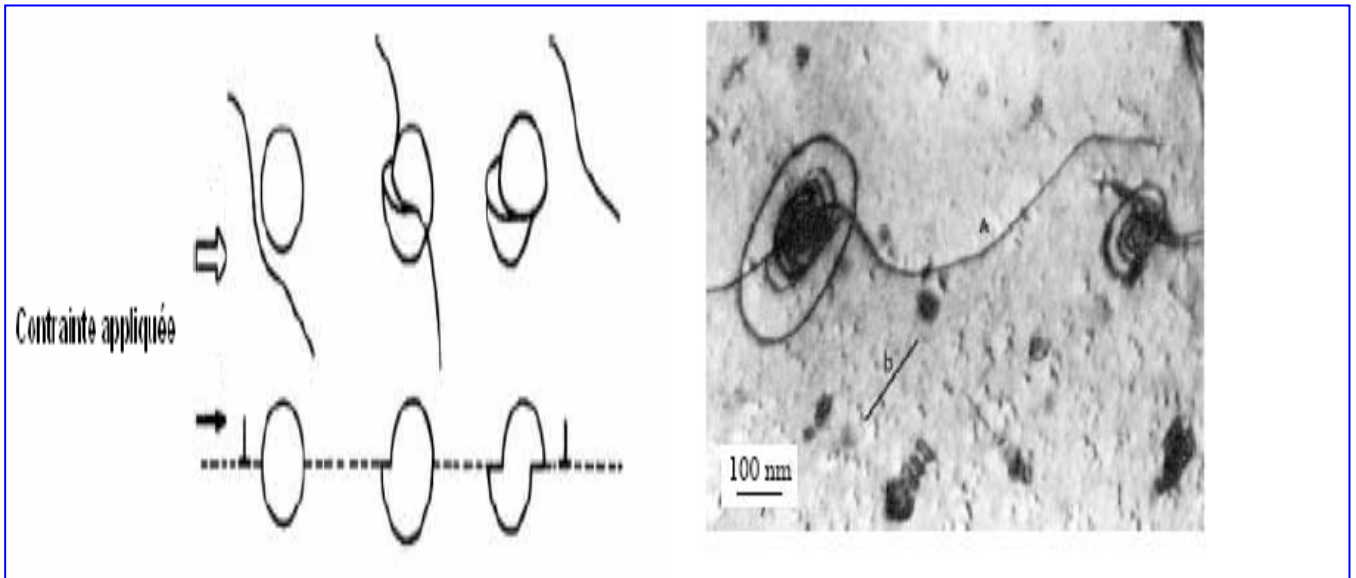
**Figure II.8 : Paroi d'antiphase formée lors du passage d'une dislocation**



**Figure II.9 : Mouvement d'une paire de dislocations**

### II.9.2.2. Contournement des précipités

Le mécanisme de contournement d'Orowan, au cours duquel, la dislocation évite le précipité en le contournant tout en restant dans son plan de glissement (figure II.10), intervient lorsque les précipités sont incohérents avec la matrice ou lorsque les champs de distorsion élastique les environnant s'opposent à l'approche de la dislocation. Il intervient également lorsque le bilan énergétique est favorable au contournement même si les précipités sont cisillables.



**Figure II.10 : Contournement des précipités par les dislocations : (a) mécanisme d'Orowan; (b) observation, par microscopie électronique en transmission, de boucles de dislocations autour des précipités dans un alliage d'aluminium.**

### **II.9.3. Origine de durcissement structural**

L'origine du durcissement dans l'alliage étudié est dû aux phénomènes de précipitation qui ont lieu dans la matrice. Le retour vers l'état d'équilibre de la solution solide sursaturée (état métastable) passe par un premier stade dit de pré-précipitation. A ce stade, des précipités de très faibles dimensions (quelques nanomètres) dites zones de Guinier et Preston (**GP**), apparaissent. Leur structure cristallographique, leur cohérence avec la matrice et leur forme (en plaquettes circulaires de un ou plusieurs plans atomiques dans le cas de notre alliage) font, qu'à l'échelle microscopique, elles forment des obstacles à la progression des dislocations dans le cristal lors de l'application sur la surface de l'échantillon d'une contrainte extérieure. Ce déplacement des dislocations dans les alliages est bien connu pour l'interprétation des phénomènes de plasticité dans les métaux et alliages. Au stade initial, juste après trempe, les atomes de béryllium dissous dans la matrice et occupant des sites en substitution de Cu dans la maille cristallographique, ont tendance à diffuser sous l'effet de l'apport énergétique des traitements thermiques. Cette diffusion peut avoir lieu même à la température ambiante (maturation) mais exige en général un temps relativement très long en raison de la faible valeur de la température. Lors de l'opération de trempe de l'échantillon, un très grand nombre de lacunes ; présentes à haute température, sont piégées à température ambiante ; elles vont augmenter la diffusion lacunaire (mécanisme prédominant de la diffusion des atomes à l'état solide). Selon H.K. Hardy et al [47,48], le

coefficient de diffusion caractérisant cette diffusion lacunaire est beaucoup plus élevé que celui d'une diffusion classique de Fick ( $10^{17}$  fois plus grand).

Si la température de traitement de revenu augmente, on observe, dans un premier temps un accroissement de la microdureté Vickers (premier stade d'évolution). Cette amélioration des propriétés mécaniques serait due essentiellement à la précipitation progressive des zones GP. Les autres précipités  $\gamma''$ ,  $\gamma'$  relatifs aux phases intermédiaires et le précipité d'équilibre final  $\gamma$  ne sont pas encore formés à ce stade, l'apport thermique n'étant pas suffisant pour leur formation.

Ce processus de précipitation se poursuit de manière continue et progressive avec le temps de revenu. Les zones GP ont alors tendance à se former plus rapidement, leur nombre par unité de volume (densité), leur taille tendent à croître pour atteindre une formation maximale caractérisée par le deuxième stade d'évolution dans les courbes de microdureté Vickers. Lors de l'application d'une contrainte extérieure (indentation) leur influence est alors maximale par leur entrave aux déplacements des dislocations. Selon la théorie des dislocations dans les cristaux, la présence de précipités bloque le passage d'une dislocation et il s'ensuit que celle-ci pour franchir cet obstacle a besoin soit, de se courber soit, de le cisailer pour poursuivre son mouvement.

Ces deux phénomènes sont observés dans le cas de notre alliage. Selon la taille du précipité et sa cohérence avec le réseau de la matrice (continuité du cristal avec le précipité dans sa structure cristallographique), la dislocation cisaille le précipité si la taille de celui-ci est réduite et s'il présente une cohérence (ou une semi-cohérence) et si la distance  $r$  qui sépare deux précipités voisins est faible. Ce mécanisme s'applique aux zones GP qui sont de petite taille et qui présentent une cohérence avec la matrice.

L'accroissement de contrainte pour le cisaillement est donné par l'expression de Gleith et Hornbogen [49] :

$$\Delta\sigma = \frac{0.28 \gamma_A^{\frac{3}{2}} f^{\frac{1}{3}} r^{\frac{1}{2}}}{G^{\frac{1}{2}} b^2} \quad (\text{II.32})$$

Où  $\gamma_A$  est l'énergie de joint d'antiphase

$f$  : la fraction de volume des particules de rayon  $r$

$r$  : rayon de la particule

$G$  : le module de cisaillement et  $b$  : vecteur e Burgers

Un deuxième mécanisme consiste en un contournement du précipité par la dislocation si le précipité présente une incohérence et si sa taille ou son module de résistance sont suffisamment grands pour empêcher son cisaillement. Si la distance  $r$  entre les précipités tend à augmenter, ce mécanisme, dit mécanisme d'Orowan est prédominant dans l'alliage ; particulièrement lors de la formation des précipités  $\gamma'$  et  $\gamma$ . Les particules de ces précipités sont en général séparées par une grande distance dans la matrice.

D'une manière générale, pour permettre à une dislocation de se courber selon un rayon  $R$  lors du contournement d'un précipité, il faut lui appliquer une contrainte (scission) supplémentaire  $\tau$  définie par :

$$\tau = \frac{Gb}{R} \quad (\text{II.33})$$

Avec  $R = d/2$

$d$  : étant la distance entre deux précipités voisins ;  $G$  le module de cisaillement du précipité lié directement à la nature chimique du précipité ( dans notre cas, les zones GP sont majoritairement formées d'atomes de béryllium très résistants dont le module de cisaillement est élevé ) et  $b$ , le vecteur de Burgers .

L'accroissement de contrainte nécessaire au passage de la dislocation par contournement est donnée par l'expression de Ashby et al [50] :

$$\Delta\sigma = \frac{Cste Gbf^{\frac{1}{2}}}{r} \text{Log} \left( 2 \frac{r}{r_0} \right) \quad (\text{II.34})$$

Où  $G$  est le module de cisaillement

$b$  le vecteur de Burgers

$r$  le rayon de la particule

$r_0$  le rayon tel que sur cette distance la loi de Hooke n'est pas valable

La transition du mécanisme de cisaillement au contournement se fait lors du grossissement de la taille du précipité, dû au traitement thermique de revenu. D'une manière générale, quand la taille du précipité atteint une taille dite critique, la dureté de l'alliage atteint une valeur proche de son maximum. L'adoucissement (baisse de la dureté après le pic) peut être attribué à la coalescence des précipités donnant des particules plus grandes, nécessitant ainsi pour le passage des dislocations, un mécanisme de contournement dont la contrainte est plus faible que celle du cisaillement.

## **II.9.4.Types des précipitations**

### **II.9.4.a.La pré-précipitation et zones de Guinier-Preston (Zones GP)**

Les zones de GP constituent la phase de pré-précipitation [51,52] qui se forme durant le premier stade de la décomposition de la solution solide sursaturée. Elles ont été le sujet de plusieurs recherches. Ce stade est caractérisé par l'interaction des atomes de mêmes espèces (interaction soluté-soluté) [53,54]. En effet, les atomes de soluté se regroupent sous forme d'amas cohérents avec la matrice dotés d'une faible énergie interfaciale comparé à celle du précipité d'équilibre/matrice. Il est établi que la formation des zones GP est étroitement liée à la sursaturation locale en lacunes de trempe. Ces lacunes s'associent avec les atomes de soluté en solution solide, pour former de petits complexes [53,54]. La liaison lacune soluté étant faible à l'intérieur de zone GP, le complexe se dissout au contact du précipité, les lacunes se libèrent, génèrent une sursaturation à l'interface et repartent en solution solide pour former un nouveau complexe. Ce mécanisme de pompe à lacunes maintient ainsi une concentration en lacunes constantes pendant toute la période de maturation.

### **II.9.4.b.Précipitation continue**

Elle consiste en une précipitation d'une phase secondaire de façon simultanée en différents points du réseau de la matrice. Du point de vue cristallographique, les précipités peuvent être cohérents ou semi-cohérents avec la matrice, comme les zones GP et les précipités métastables.

### **II.9.4.c.Précipitation discontinue**

Le phénomène de la précipitation discontinue, est caractérisé par une juxtaposition de région de la matrice décomposée par précipitation et de régions non encore transformées, il se manifeste pour des traitements de revenu prolongé ou à des températures de revenus plus élevées.

Généralement la précipitation commence à partir des joints de grains et envahit progressivement le cristal par croissance [55]. Ainsi, les précipités formés comme les précipités d'équilibre sont souvent incohérents avec la matrice.

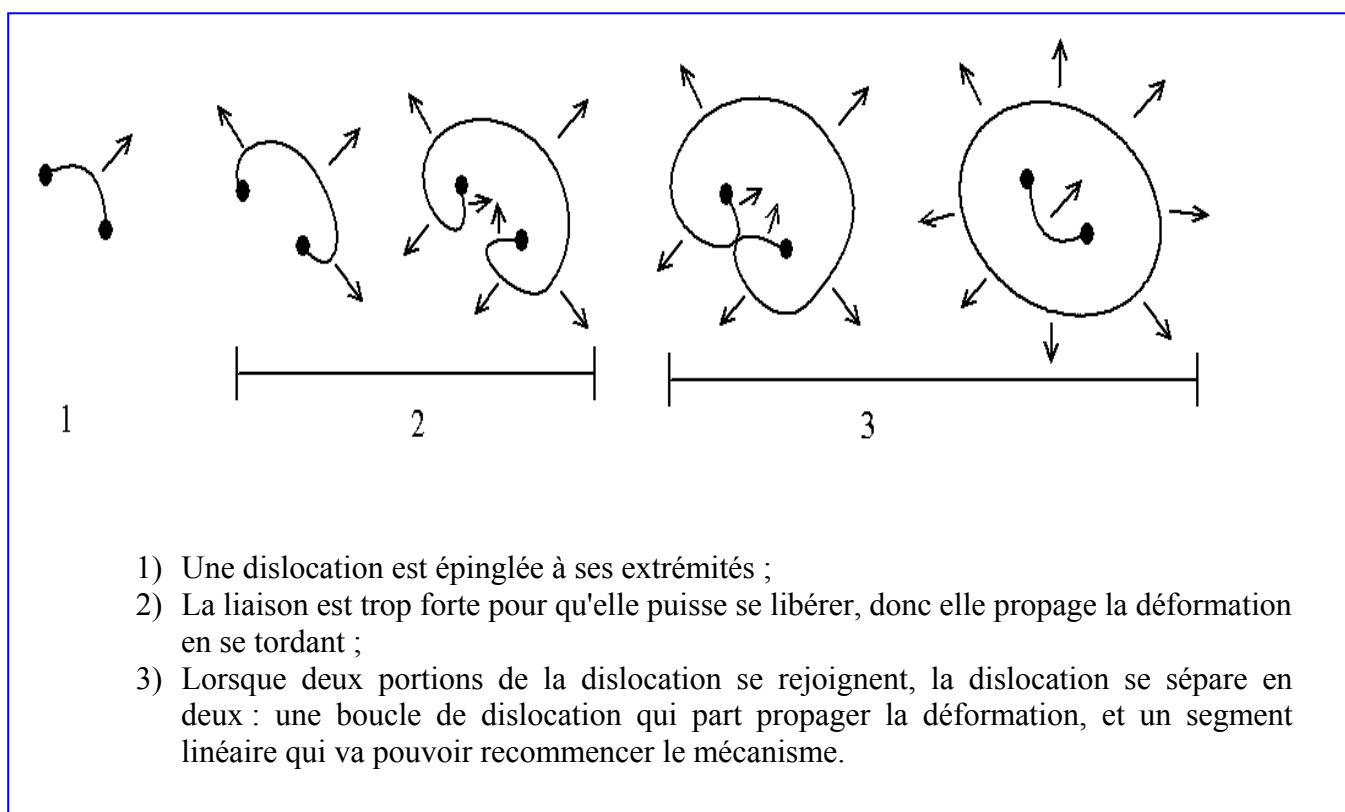
## **II.9.5.Influence d'une déformation plastique à froid (laminage à froid) sur la précipitation**

La déformation plastique par laminage, peut être nécessaire pour la mise en forme de pièces, et peut être utile aussi pour optimiser la microstructure. Le laminage est caractérisé par ses directions et plans principaux. Son effet essentiel se résume à : l'augmentation de la densité  $\rho$  des dislocations par le mécanisme de Frank et Read ainsi que leurs interactions [56,57], la modification de la microstructure du matériau, donnant naissance à des grains allongés ou subdivisés accompagnés par l'augmentation de leur surface, et même la disparition des joints de

grains pour des taux de laminage élevés [58]. Une grande partie de l'énergie mécanique fournie lors de la déformation plastique, se transforme en chaleur alors qu'une petite quantité de cette énergie, s'accumule sous forme d'énergie potentielle élevée [59]. Cette accumulation de l'énergie est la source de transformation qui suit. La déformation plastique mène le matériau vers un état écroui thermodynamiquement instable qui va évoluer vers son état d'équilibre. Cette évolution peut être accélérée par un recuit à haute température.

L'augmentation du nombre de défauts a pour conséquence d'élever la dureté de matériaux et d'améliorer le processus de diffusion qu'il soit intergranulaire ou en volume.

Cette amélioration de la diffusion a une influence directe sur le phénomène de précipitation. La présence d'un grand nombre de dislocations à l'intérieur des sites facilite la germination dans les grains. Ceci a pour conséquence de favoriser la précipitation continue et d'interrompre la précipitation discontinue.



**Figure II.11 : Source de Frank-Read**

### III. Techniques expérimentales

L'analyse chimique en % de poids des éléments contenus dans les échantillons de l'alliage cuivre-béryllium que nous avons utilisé et qui nous a été fourni par la firme internationale GoodFellow sont représentées dans le tableau suivant :

Alliage	Be	Al	Fe	Cu
Cu-Be	2,01	0,02	0,06	97,91

**Tableau III.1 : Les compositions respectives en % de poids des éléments chimiques de l'alliage Cuivre-Béryllium**

#### III.1. Traitements thermiques

Les échantillons subissent deux types de traitements thermiques. Des traitements thermiques de mise en solution (homogénéisation) et des traitements thermiques de revenu qui sont réalisés dans le montage représenté sur la figure III.1.

##### III.1.1. Traitement d'homogénéisation

Le traitement thermique d'homogénéisation consiste à réaliser un maintien assez long à des températures bien précises, dans un domaine monophasé bien précis. Le temps de traitement est choisi suffisamment long pour que les composants se répartissent par diffusion conformément aux prévisions du diagramme d'équilibre des phases de l'alliage. Le traitement d'homogénéisation s'applique surtout aux produits bruts de coulée (curpro-béryllium) [60].

Il a pour effet d'atténuer ou de supprimer la ségrégation dendritique, de dissoudre les phases hors d'équilibre, de précipiter les éléments en solution sursaturée et de répartir uniformément les éléments constituant l'alliage.

Les traitements de mise en solution se font dans un four TCR ALCATEL monté verticalement. A l'intérieur du four a été placé un tube d'alumine contenant un creuset portant l'échantillon. Ce creuset est suspendu par un fil de tungstène pouvant être détaché à tout moment par incandescence, par le passage d'un courant électrique. La régulation du four est assurée par un dispositif de type **P.I.D** relié à un thermocouple (S) de type **Pt-Rh-10%Pt** permettant la lecture de la température à 1°C. L'ensemble du tube et des échantillons est soumis à un vide primaire couplé à un dispositif de flux d'argon. Les échantillons, homogénéisés sous flux d'argon à 800°C pendant 3 heures, sont trempés directement dans l'eau. La valeur de la température 800°C est déduite du diagramme d'équilibre de Cu-2%Be et se situe toujours légèrement inférieure à celle du solidus. A cette température, la phase  $\alpha$  de la matrice de cuivre devrait théoriquement dissoudre dans la matrice de cuivre tous les atomes de béryllium et former ainsi une solution solide homogène.

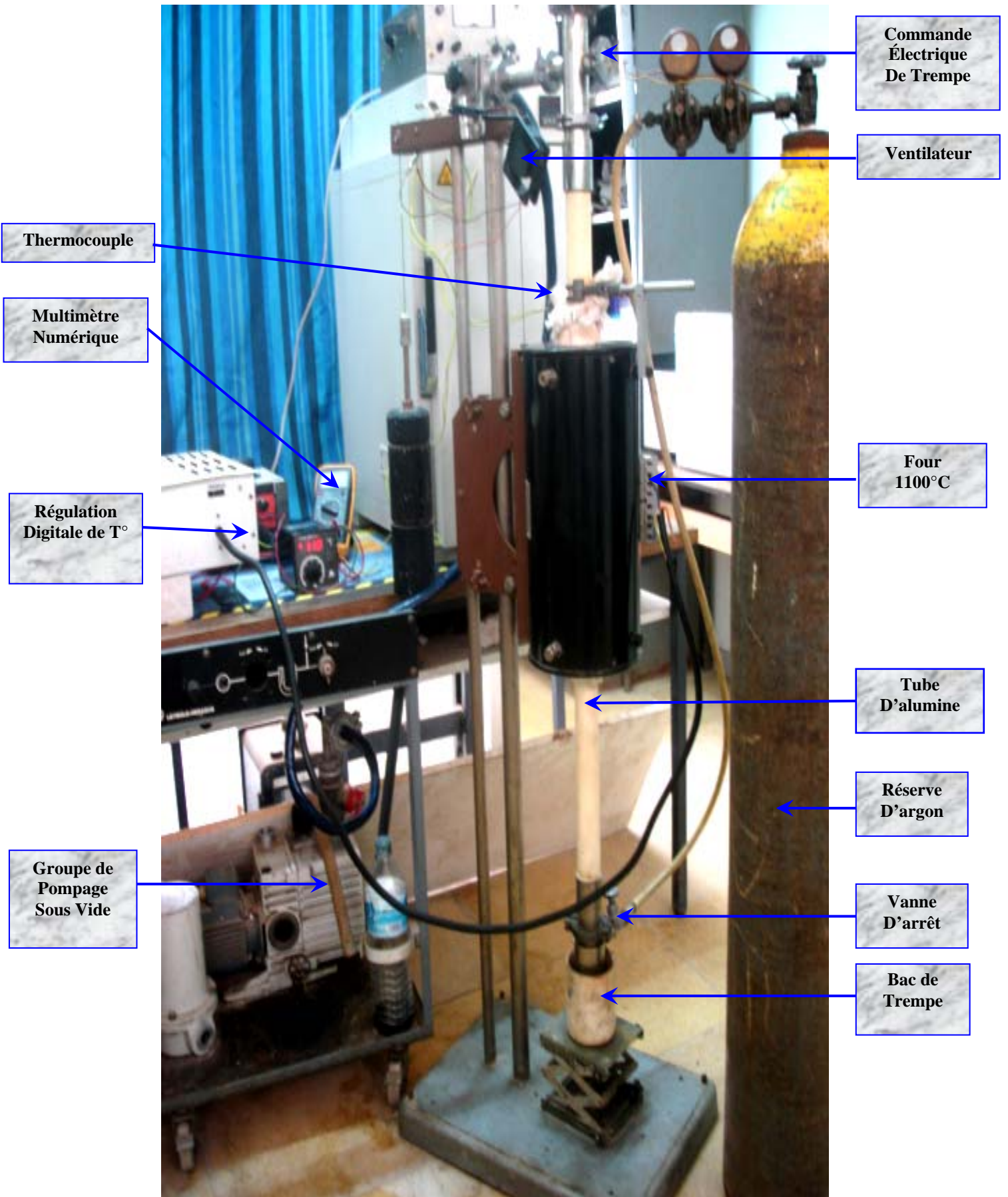


Figure III.1 : Dispositif expérimental d'homogénéisation et de trempe

L'opération de trempe est réalisée par simple chute libre de l'échantillon. Les échantillons trempés sont alors dans un état instable sursaturé. Cet état évoluera, selon les traitements thermiques appliqués, vers un nouvel état d'équilibre stable ou métastable.

### III.1.2. Traitements de revenu

Après le traitement d'homogénéisation et la trempe, les échantillons se trouvent ainsi dans un état de solution solide sursaturée métastable, cet état peut évoluer par précipitation au cours du temps, l'évolution se produit soit lentement par un simple maintien à la température ambiante (vieillessement naturel), la maturation nécessite un temps relativement très lent, ou elle peut être activée par un apport énergétique d'origine thermique et ceci en portant l'échantillon à des températures désirées (inférieure à la température de solvus) permettent d'obtenir les meilleures propriétés physiques. Ce traitement thermique s'appelle traitement de revenu ou vieillissement artificiel. Un choix judicieux des paramètres (température, temps) peut conduire à une amélioration des propriétés mécaniques. Le choix de la plage de variation de la température est fait sur la base du diagramme d'équilibre. Une température minimale est nécessaire pour permettre certains réarrangements atomiques au sein de la solution solide et une température trop élevée risquerait de conduire trop rapidement à un adoucissement ce qui affecterait la qualité mécanique de l'alliage.

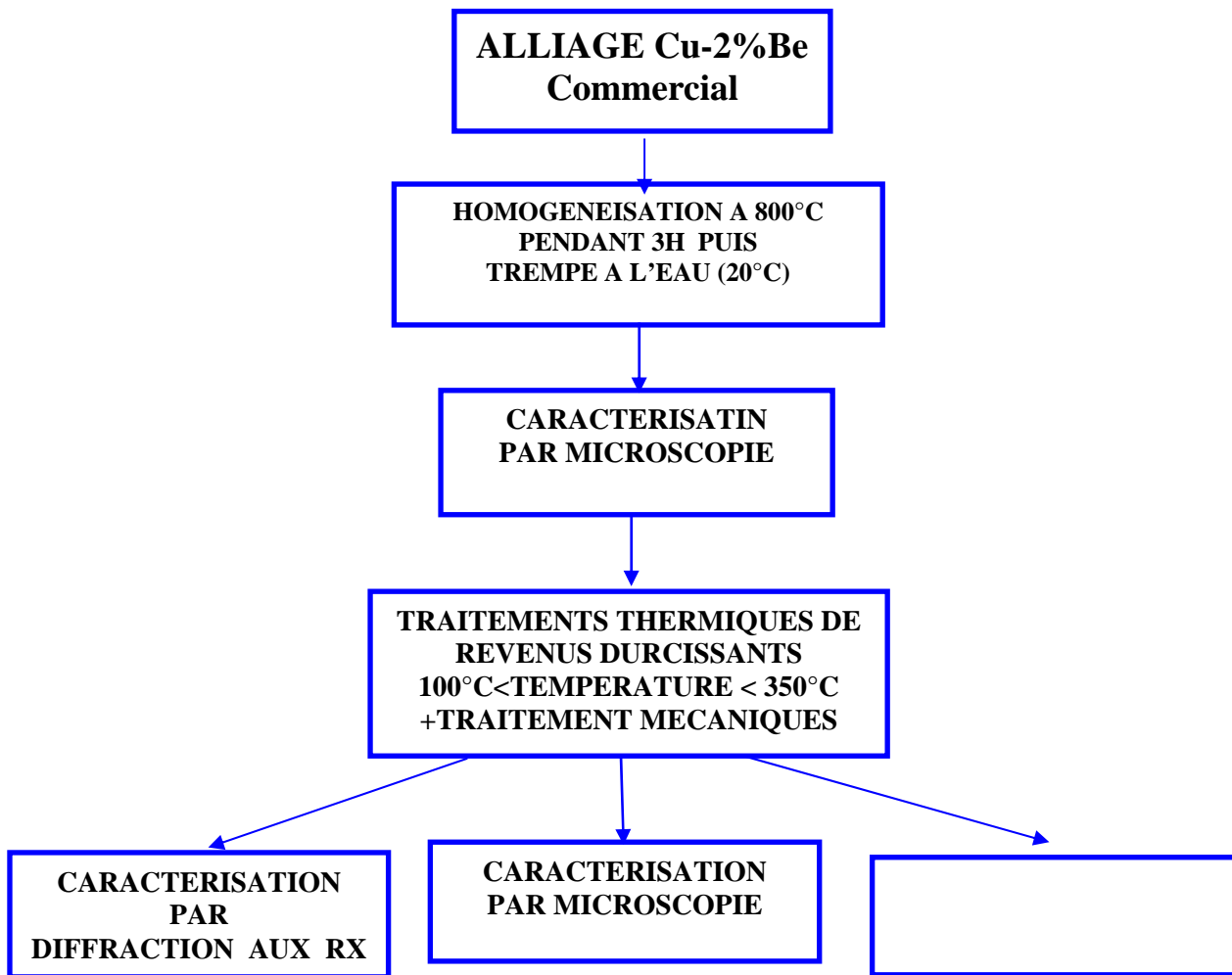
Les traitements thermiques de revenu ont été effectués dans l'étuve à affichage digital de type **TETHYS** (figure III.2). Au cour du traitement les échantillons ont été plongés dans un bain d'huile.



**Figure III.2 : Cuvette digitale de type TETHYS**

Dans notre travail une partie des échantillons est réservée à la caractérisation des rayons X et le reste aux traitements thermiques et aux observations micrographiques et mesures de microdureté. Le schéma synoptique suivant montre le mode opératoire suivi pour l'ensemble de notre travail expérimental

# SCHEMA SYNOPTIQUE DU MODE OPERATOIRE



### III.2. Technique de diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer, d'une part, les paramètres cristallins du réseau de la solution solide et ceux des phases précipitées, et d'autre part, les intensités des réflexions sur les plans (hkl) de la solution solide et des phases précipitées.

Dans la technique du diffractomètre utilisée, les rayons diffractés sont enregistrés à l'aide d'un compteur qui tourne autour du cercle goniométrique centré sur l'échantillon. L'échantillon est déposé sur une plaque tangente à un cercle passant par la source de rayons X et le compteur : le cercle de focalisation. Le porte échantillon tourne autour de lui même avec une vitesse moitié de celle du compteur de manière à ce que la plaque porte échantillon reste toujours bissectrice des rayons incidents et diffractés (figure III.3).

La tension utilisée du générateur de rayons X est de 40Kv et le courant débité dans le tube est de 20mA, la raie utilisée est la raie  $K\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont porté sur deux échantillons l'un traité à 150°C et l'autre à 350°C pour un même temps de revenu.

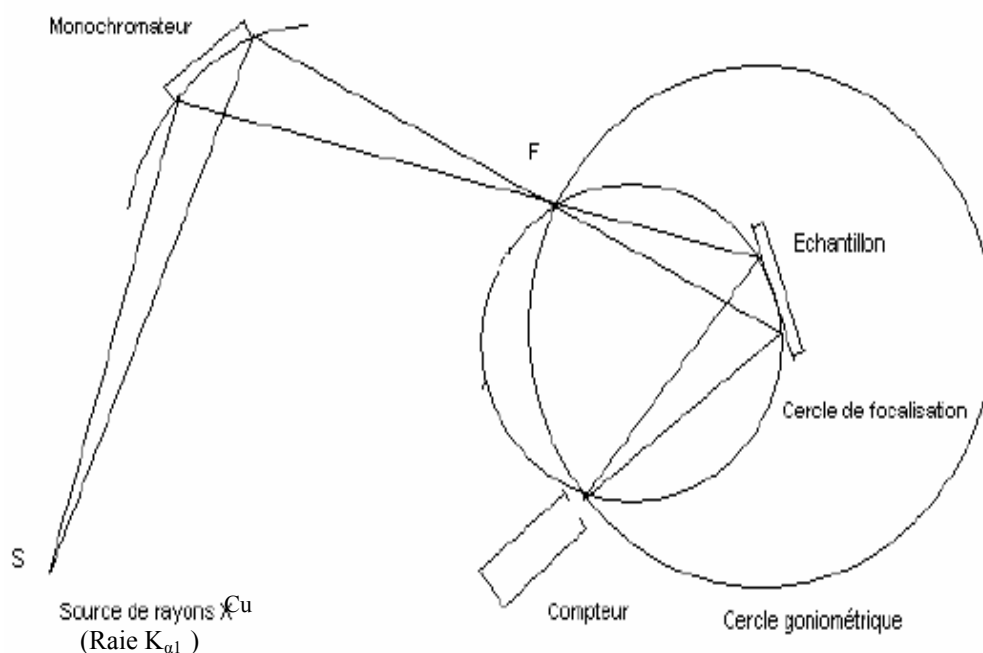


Figure III.3 : Schéma de la technique du diffractomètre

### III.3.Essais de microdureté

La dureté correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle est alors une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur. Nous avons utilisé la microdureté **Vickers** de type Shimadzu (figure III.4) en raison de la taille de nos échantillons. Le pénétrateur est une pyramide de diamant à base carrée ; l'angle entre deux faces opposées est de  $136^\circ$ , l'avantage de ce pénétrateur est que la loi de similitude est automatiquement respectée et les empreintes obtenues sont semblables entre elles et donnant des valeurs identiques de la dureté. De plus, l'avantage du diamant est l'absence de déformation du pénétrateur pour des mesures des duretés élevées. L'empreinte représente un carré dont on mesure la longueur moyenne de deux diagonales, qui est nécessaire pour déterminer  $H_V$  à partir des tableaux appropriés au microduremètre en question. Chaque point reporté sur la courbe représente huit essais d'indentations. La dureté Vickers  $H_V$  s'exprime par le rapport de la force appliquée par la charge sur la surface de l'empreinte :

$$H_v = \frac{F}{S}$$

Avec :

$$S = \frac{d}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad \text{et} \quad \alpha = 136^\circ$$

$$H_v = 1.8544 \left( \frac{F}{d^2} \right)$$

Où :

P : charge appliquée (gf).

d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte ( $\mu\text{m}$ ).



Figure III.4 : Microduremètre de type (SHIMADZU)

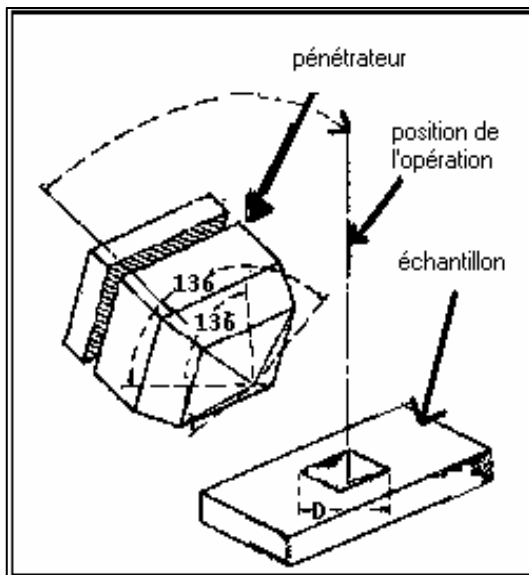


Figure III.5 : Représentation schématique pénétrateur et de l'empreinte



Figure III.6 : Schéma de l'empreinte

### III.4. Microscopie métallographique

L'utilisation d'un microscope optique nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons durant les traitements thermiques, par la prise de micrographies de la structure des échantillons en question avec différents grossissements.

Les observations métallographiques des microstructures de l'alliage Cu-Be sont réalisées à l'aide d'un microscope métallographique par réflexion de type (ZEISS IM 35) (figure III.7). Ces observations nécessitent un polissage mécanique fin suivi d'un polissage électrolytique et d'une attaque chimique qui permettra de révéler la morphologie des grains. L'appareil photo relié directement à ce microscope permet de prendre des photos de la microstructure de l'échantillon observé. Le grossissement maximal du microscope est de l'ordre de 800.



Figure III.7 : Microscope optique de type (ZEISS IM 35)

#### III.4.1. Polissage mécanique

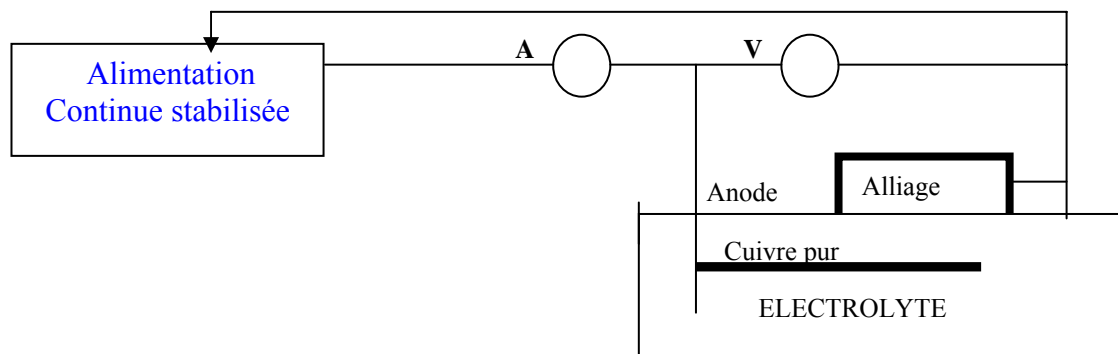
Chaque échantillon subit une série de polissage mécanique aux papiers abrasifs de granulométrie décroissante 120 → 1200. On obtient ainsi des échantillons qui présentent des stries de plus en plus fines, le polissage se fait au contact continu de l'eau afin qu'il ne subisse pas de transformation due à son échauffement au cours du polissage. Cette opération sera achevée au papier feutre imbibé de la pâte diamantée, ce qui réduit au maximum les quelques stries du polissage mécanique.



**Figure III.8 : Polisseuse de type MECAPOL**

### III.4.2. Polissage Electrolytique

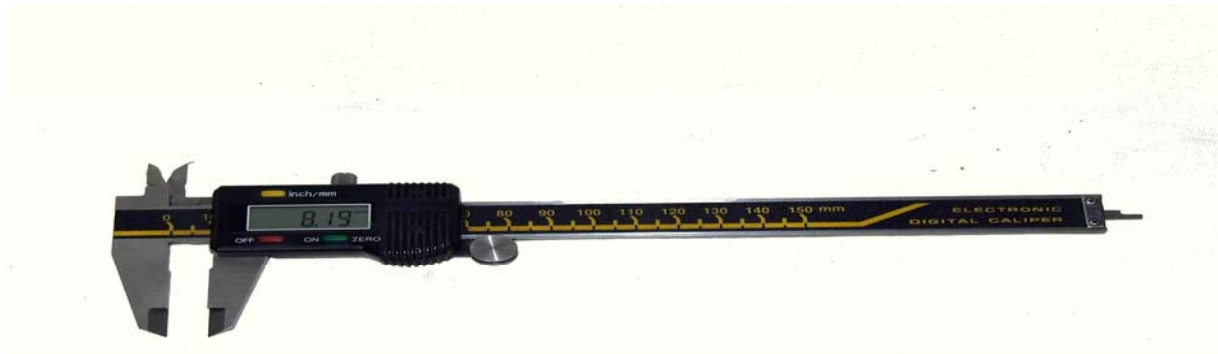
Il est réalisé en utilisant une solution chimique de 1% de dioxyde de chrome sous une tension de 6 volts pendant environ 15 secondes. Les échantillons sont ensuite attaqués chimiquement avec une solution composée de : 5g de  $\text{FeCl}_3$ , 2 ml de HCl 1.18 et 100ml d'éthanol, connue pour la révélation des joints de grains dans les alliages de cuivre-béryllium.



**Figure III.9 : Schéma du montage de polissage électrolytique**

L'observation des microstructures a été faite sur des échantillons mis en solution à 800°C et trempés (structure de trempe), et sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques de revenus entre 150°C et 350°C pour différents temps allant de quelques minutes jusqu'à quelques dizaines d'heures.

Les mesures de  $X_0$  et de  $X$  ont été faites à l'aide d'un pied à coulisses digital représenté sur la figure III.11.



**Figure III.11: Appareil numérique de mesure des épaisseurs**



**Figure III.12 : Le laminoir de type FOV**

## IV. Résultats et interprétations

### IV.1. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons-X

Les figures IV.1 et IV.2 montrent les diagrammes de diffraction aux rayons X de deux échantillons préalablement traités à deux températures de 150°C et 350°C. Les spectres obtenus montrent dans les deux cas les trois premiers pics de diffraction de Bragg aux mêmes positions angulaires que celles caractéristiques de la structure cristalline cubique à faces centrées de la matrice en cuivre dont l'alliage est majoritairement formé (98% de cuivre en poids et 88% en atomique). Le béryllium étant un élément qui diffracte très peu les rayons X.

Les intensités enregistrées montrent que l'alliage présente une texture cristallographique préférentielle vers la direction (220) dont l'intensité du pic est maximale. On note une légère différence non exploitable entre les deux spectres obtenus et un petit pic non expliqué qui apparaît aux environs de  $2\theta=42^\circ$  dans le premier spectre et à  $12^\circ$  sur le deuxième spectre.

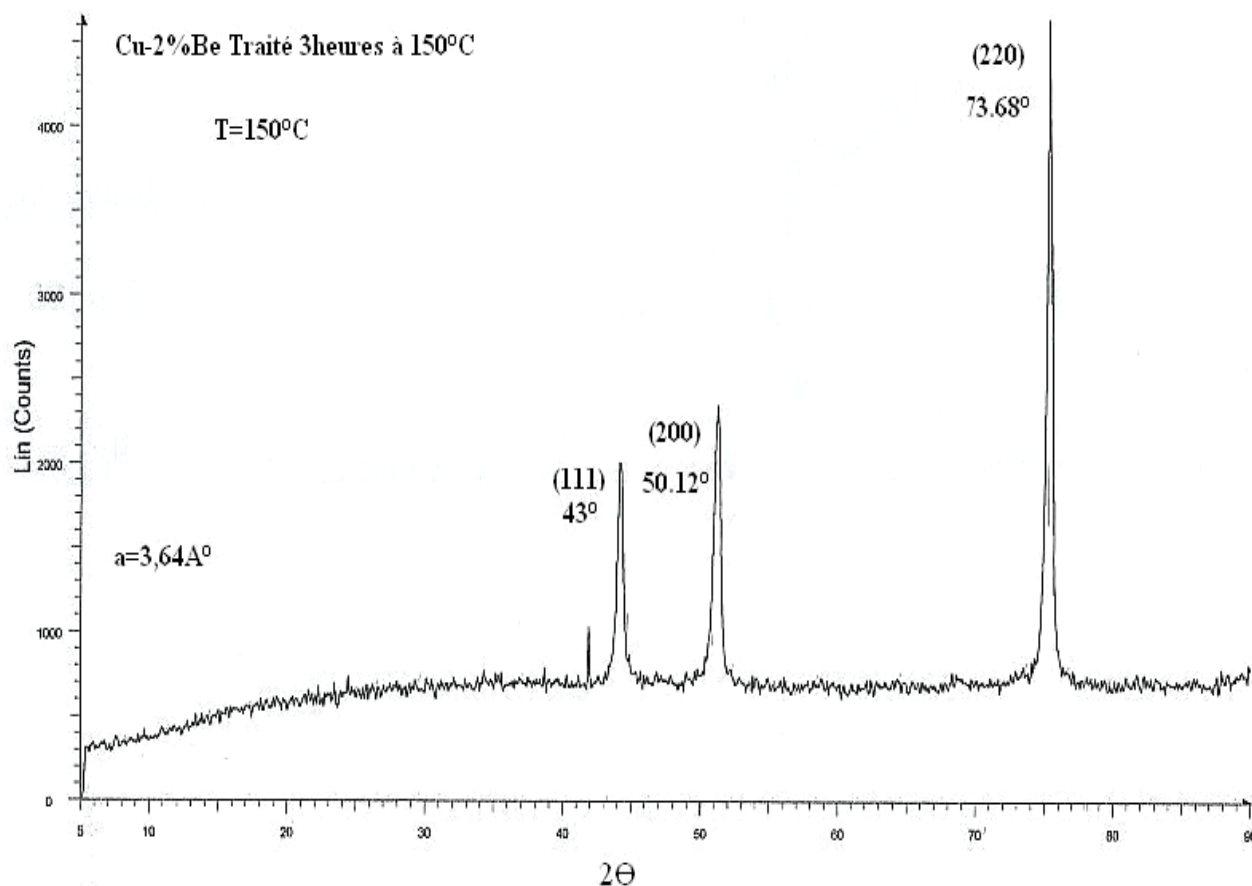
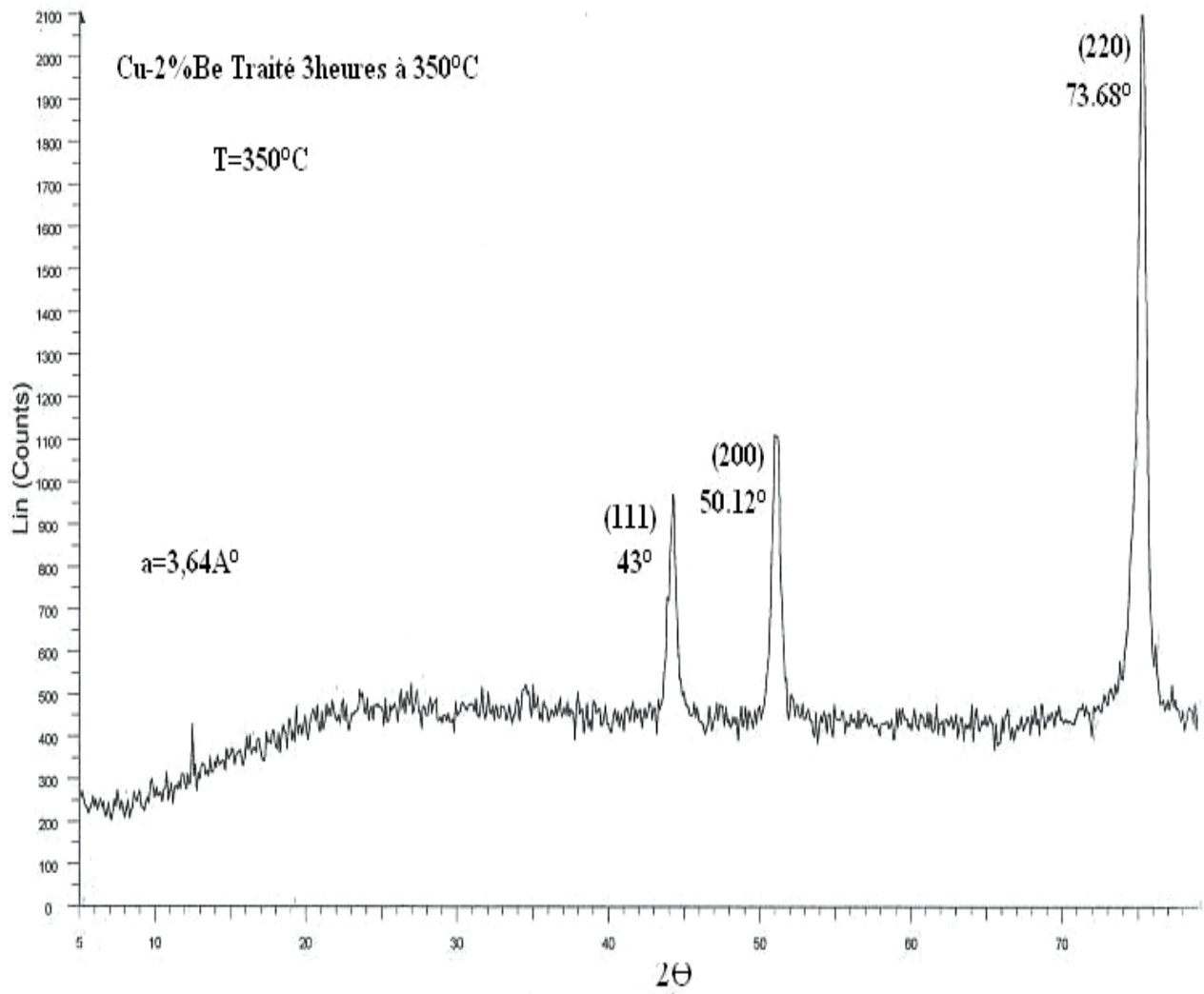


Figure IV.1 : Spectre de diffraction de l'alliage traité à 150°C pendant 3heures



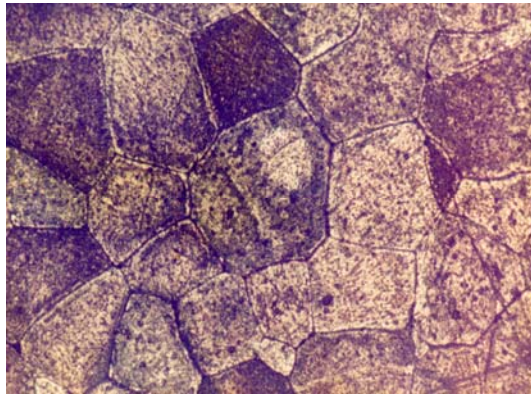
**Figure IV.2 : Spectre de diffraction de l'alliage traité à 350°C pendant 3heures**

Ces résultats obtenus montrent que l'alliage Cu-2%Be étudié ne présentait pas d'anomalies structurales et possède une bonne homogénéité.

## **IV.2.Microstructures de l'alliage Cu-2%Be**

### **IV.2.1.Etat homogénéisé et trempé (H.T)**

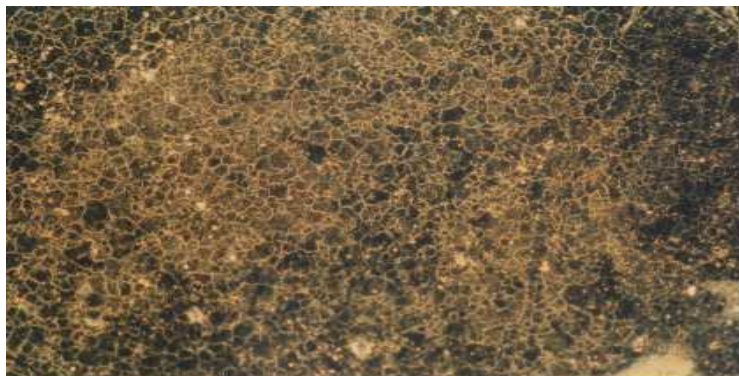
La figure IV.3, donne la micrographie d'un échantillon soumis à un traitement thermique de mise en solution à une température de 800°C pour une durée de l'ordre de 3 heures. La micrographie de l'échantillon à l'état homogénéisé et trempé (état HT) montre une structure développée avec des joints bien visibles. La forme et la taille de ces joints de grains ne sont pas tout à fait homogènes. A ce stade on note l'absence des précipités.



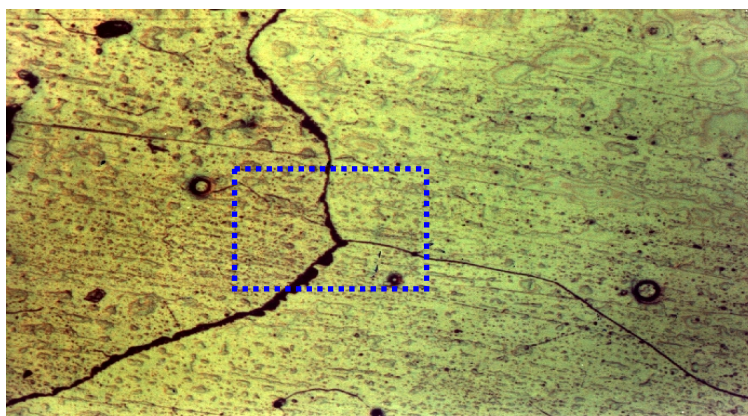
**Figure IV.3 : Micrographie de l'échantillon homogénéisé à 800°C  
Pendant 3 heures (G=400)**

### **IV.2.2.Etat homogénéisé et traitement thermique de revenu (H.T.R)**

Une série d'échantillons sont plongés dans un bain d'huile, préalablement chauffé à une température comprise entre 150°C et 350°C réglée à plus ou moins 1°C. Les échantillons soumis à ce traitement de revenu sont trempés immédiatement après leur sortie du bain, lavés à l'eau, et attaqués chimiquement à l'aide de FeCl<sub>3</sub>. Les micrographies des figures IV.4 et IV.5 représentent respectivement les microstructures d'un échantillon porté à une température de 48 heures à 150°C et 48 heures à 300°C. Dans la première micrographie on remarque une structure équi-axe avec des grains sensiblement de même taille et avec des joints de grains bien visibles. La micrographie ne montre pas de précipitation visible à ce stade. Par contre, et pour une même durée de maintien mais à une température plus élevée (300°C), la micrographie (figure IV.5) montre la présence simultanée d'une précipitation dans les joints de grains (précipitation discontinue) et aussi dans le grain lui-même (précipitation continue). Le contour des grains reste très net, la forme et la taille des grains sont sensiblement les mêmes.



**Figure IV.4 : Micrographie de l'échantillon après traitement  
Thermique de revenu à 150° C (G=100)**



**Figure IV.5 : Micrographie de l'échantillon après traitement  
Thermique de revenu à 300° (G=400)**



**Figure IV.6 : Agrandissement de la zone sélectionnée de la figure  
Précédente (Point triple) (G=800)**

Les micrographies obtenues sur nos échantillons sont en bon accord avec les prévisions du diagramme d'équilibre et montrent que, qualitativement, ces alliages ne présentent pas d'irrégularités sur le plan microstructural.

### IV.3.Courbes isothermes et isochrones de microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers ont été faites sur des échantillons préalablement homogénéisés à 800°C pendant 3 heures , trempés dans l'eau à 20°C et soumis à un traitement de revenu à des températures comprises entre 150°C et 350°C, puis trempé à nouveau.

#### IV.3.1.Influence du temps de revenu sur la cinétique de précipitation

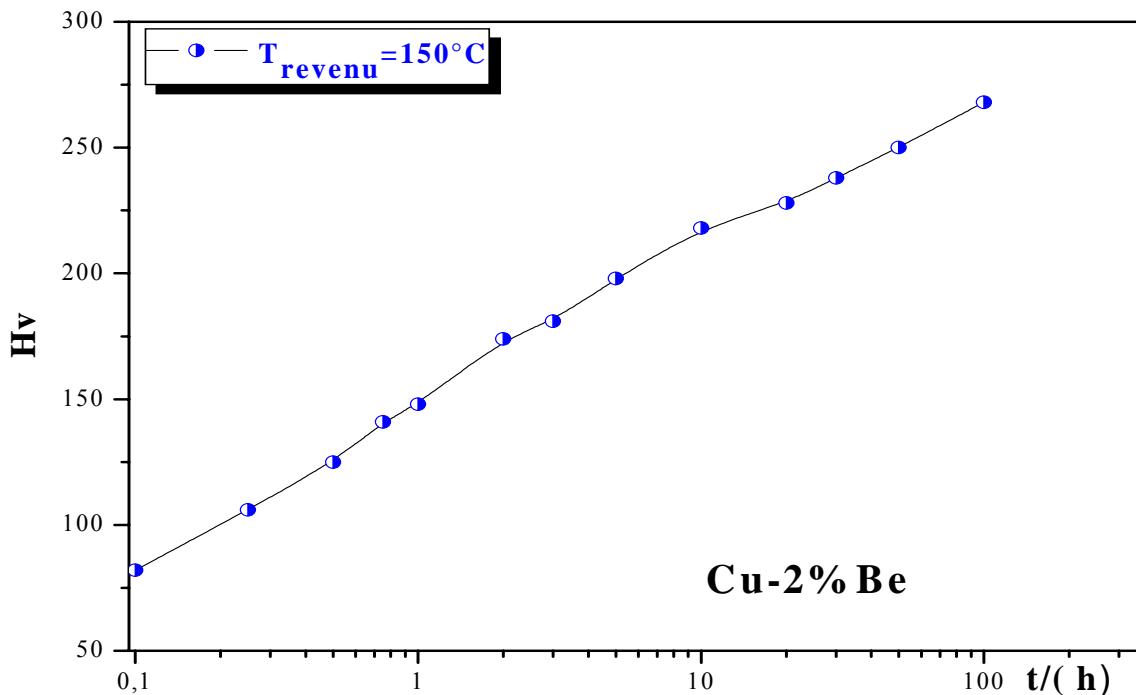
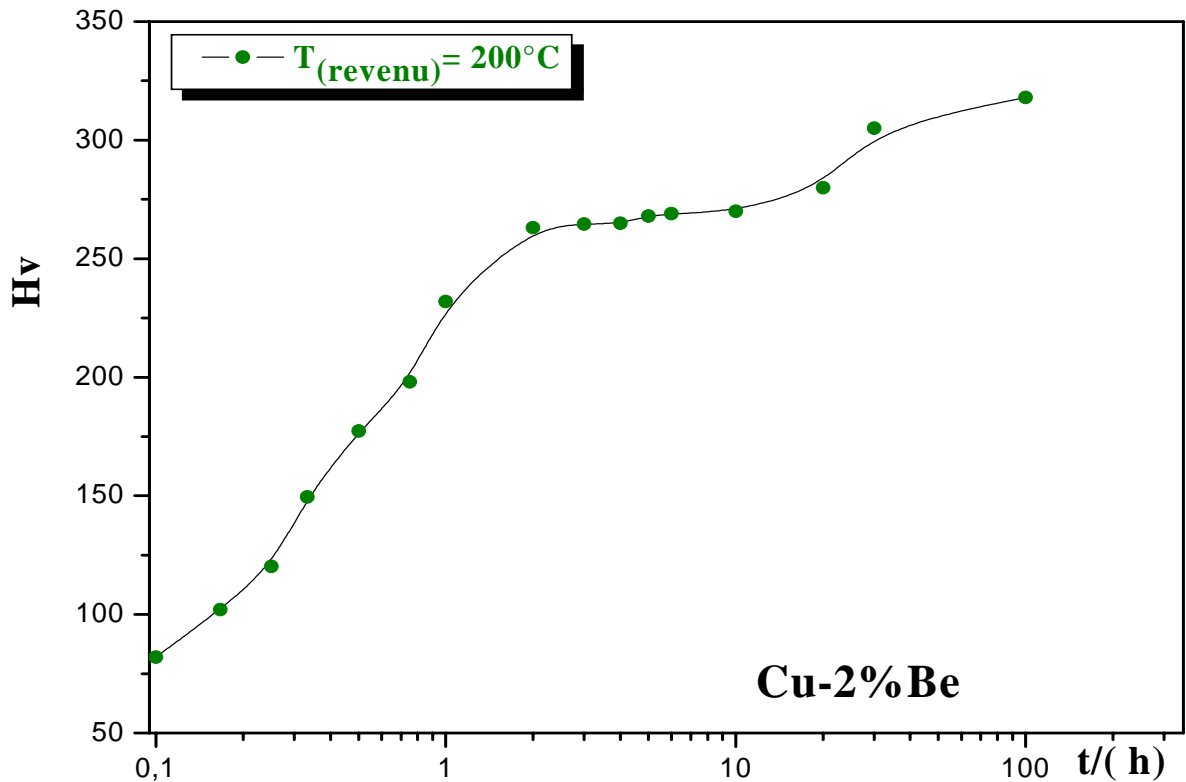


Figure IV.7 : Courbe isotherme de dureté à 150°C de Cu-2% Be

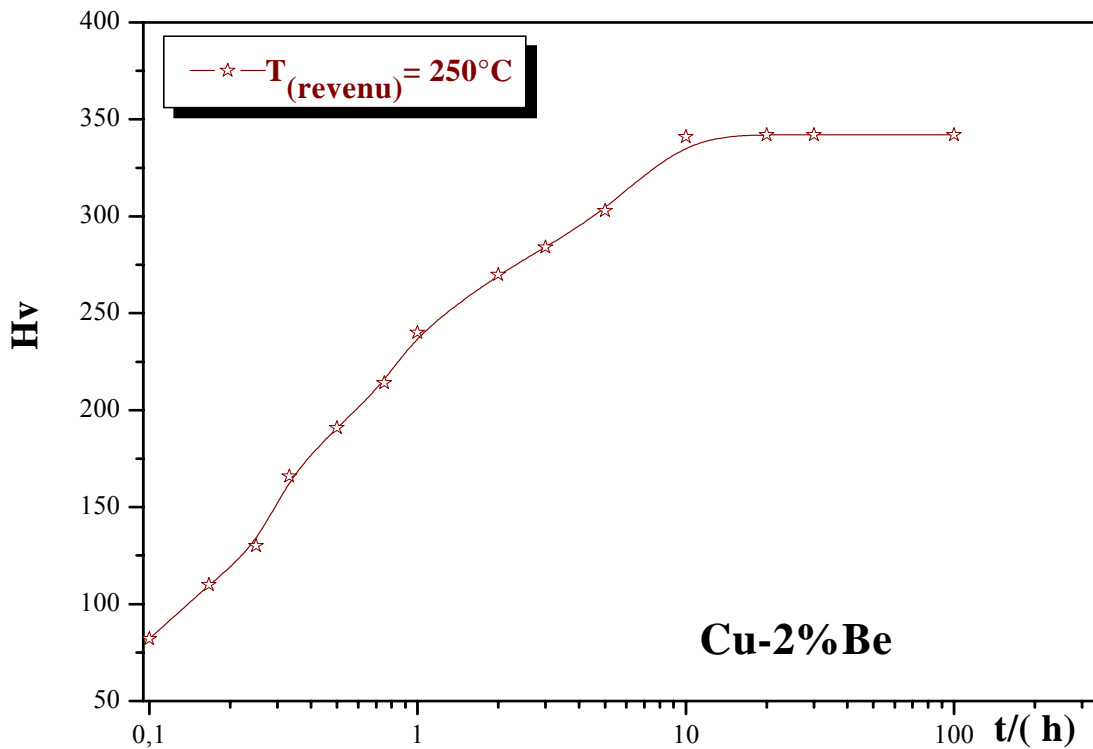
La figure des variations de microdureté à un traitement de revenu de 150°C (figure IV.7) représente une forme linéaire sur toute la plage des temps de revenus. L'augmentation de la dureté est due à la formation et à la croissance des zones GP (la formation des zones GP n'étant pas encore maximale). L'augmentation initiale et rapide de la microdureté est expliquée par la pré-précipitation et la formation des zones GP formées d'amas riches en atomes de soluté (béryllium). Ces zones précipitent grâce à la sursaturation en lacunes obtenues à la trempe (la germination, premier stade de la cinétique de précipitation, est une réaction rapide en raison de la sursaturation en lacunes).



**Figure IV.8 : Courbe isotherme de dureté à 200°C de Cu-2%Be**

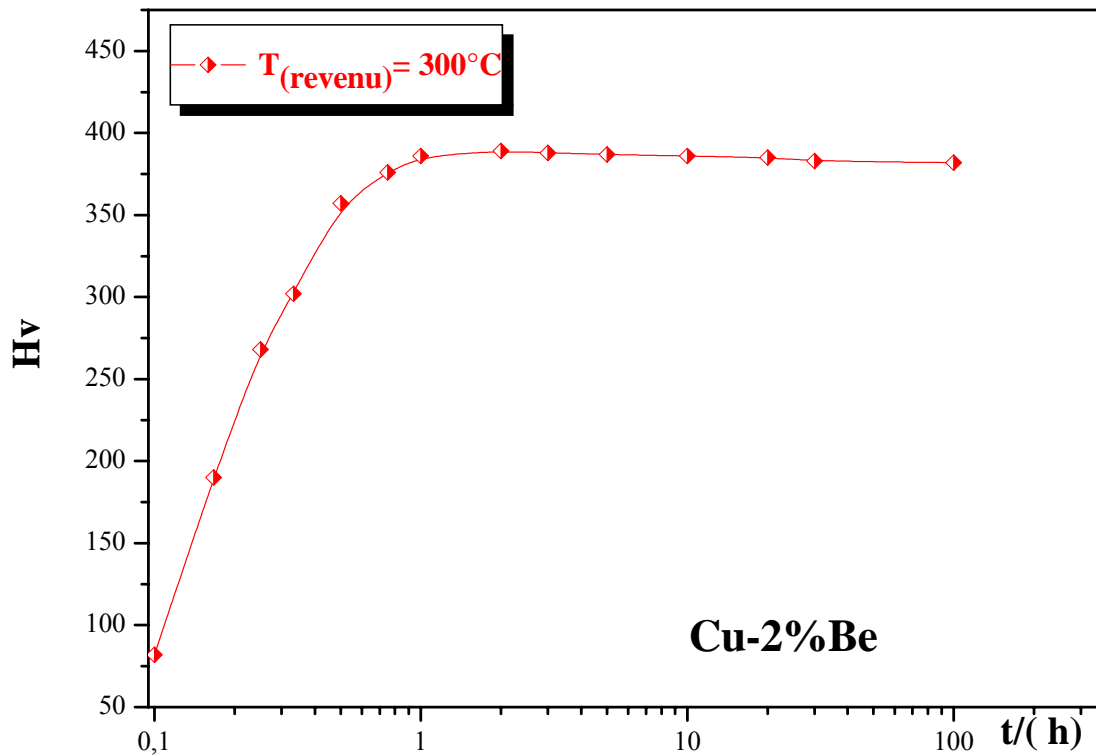
A 200°C, la courbe IV.8 présente une linéarité jusqu'à 2h de revenu et un écart à cette linéarité à partir de cette valeur. L'augmentation de la dureté serait due toujours à la formation et à la croissance des zones GP. On observe alors le palier de dureté qui serait probablement dû à la formation maximale des zones de GP. La pré-précipitation de ces zones se poursuit jusqu'à environ un temps de 10h de revenu à 200°C.

Après ce palier on a une augmentation à nouveau de la dureté. On pense que les zones GP préalablement formées se dissolvent progressivement pour alimenter en atomes de solutés les germes de précipités métastables  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ . Ceux-ci ont une grande capacité de gêner le mouvement des dislocations dans la matrice de cuivre caractérisée par les mécanismes de cisaillement et de contournement déjà cités.



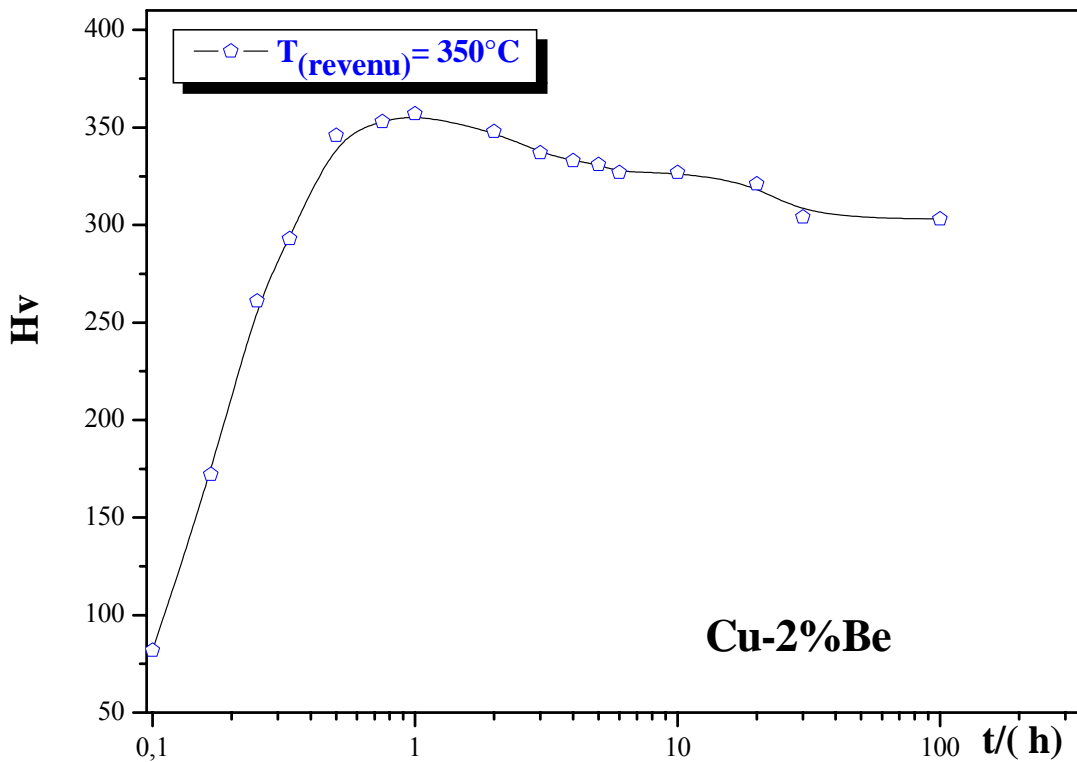
**Figure IV.9 : Courbe isotherme de dureté à 250°C de Cu-2%Be**

A 250°C, on peut voir directement l'influence sur la dureté du début de la précipitation des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$ . A cette température considérée comme relativement élevée, la germination des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  y est favorisée. On pense que l'augmentation de la dureté serait due à la croissance des particules précipitées des phases métastables. La contrainte d'écoulement des dislocations nécessaire pour le passage des dislocations augmente avec la taille des particules précipitées. Quand le maximum de la précipitation est atteint à  $t = 10$  heures la courbe présente une forme de plateau. Par ailleurs le maximum de dureté est atteint pour une formation totale des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$ .



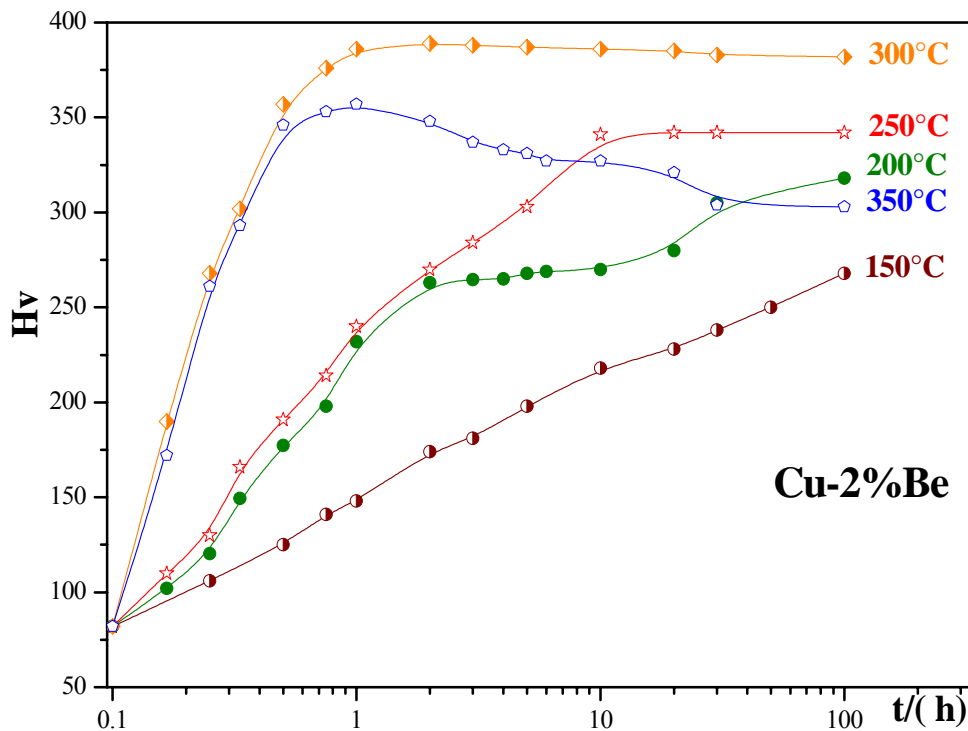
**Figure IV.10 : Courbe isotherme de dureté à 300°C de Cu-2%Be**

L'augmentation de la température à 300°C tend à faire augmenter la valeur de la dureté. La cinétique de précipitation des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  y est beaucoup plus rapide favorisée par l'apport calorifique conséquent de revenu et le maximum de leur formation est atteint plus rapidement vers un temps aux environs de 2h. On note la présence d'une zone de dureté maximale entre  $t = 2\text{h}$  et  $t = 10\text{h}$  avec une très légère tendance vers un début de diminution de cette dureté entre  $t = 10\text{h}$  et  $t = 100\text{h}$ . On pense que cette diminution de la dureté de l'alliage correspond au début de la formation (précipitation) du précipité d'équilibre final  $\gamma$  et l'adoucissement qui s'ensuit est dû à la coalescence des particules des phases métastables au cours de laquelle la distance moyenne entre les particules augmente. La capacité de gêner le mouvement des dislocations par les précipités d'équilibre dans ce cas la est assurée par le mécanisme de contournement.



**Figure IV.11 : Courbe isotherme de dureté à 350°C de Cu-2%Be**

Pour un revenu à 350°C, la formation des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  y est davantage favorisée. La courbe présente un domaine linéaire jusqu'à un temps de revenu légèrement supérieur à  $t = 0,5\text{h}$  (30 minutes). Le maximum de dureté est atteint plus rapidement et le domaine où la dureté y est maximale est davantage réduit entre 0.8h et 1heure de revenu- Au-delà de 1 heure de traitement à 350°C, on note l'apparition nette du phénomène d'adoucissement où la dureté tend à décroître si le temps se prolonge. Ceci serait dû au début de la précipitation de phase d'équilibre  $\gamma$ . Dans ce cas on remarque un phénomène de survieillissement, phénomène responsable de l'adoucissement du matériau.



**Figure IV.12 : Courbes isothermes de dureté de Cu-2%Be**

La figure IV.12 résume l'ensemble des résultats obtenus sur l'influence de la température et du temps de revenus sur la microdureté Vickers de l'alliage Cu-2%Be. Ils peuvent se résumer comme suit :

- 1) Un premier stade d'évolution à partir de l'état homogénéisé où les courbes présentent un stade d'accroissement linéaire relativement long si la température est faible et un stade court pour les hautes températures. La pente de ces courbes évolue avec la température.
- 2) Un stade intermédiaire où l'on observe la présence d'un plateau de dureté caractéristique d'une formation maximale des zones GP.
- 3) Un troisième stade caractérisé, pour les températures intermédiaires, par une nouvelle augmentation jusqu'au pic de dureté. Pour les courbes isothermes à  $T = 300^{\circ}\text{C}$  et  $350^{\circ}\text{C}$ , le maximum de dureté est atteint pour  $t = 2$  heures et  $t = 0,8$  heure respectivement. Ce stade correspond au début de formation des précipités métastables au détriment des zones GP.
- 4) Un stade final de diminution progressive de la dureté de l'alliage (adoucissement) qui apparaît pour les hautes températures de revenus. Il correspond au début de formation du précipité d'équilibre final.

Il ressort de l'ensemble de ces isothermes que l'augmentation de la dureté dans le 1<sup>er</sup> stade serait due à la formation des zones GP et que cette formation n'est maximale qu'à  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , ce qui se traduit par un palier :  $H_v$  est alors constante durant un certain temps car le nombre maximal des zones GP est atteint. Au-delà de ce palier,  $H_v$  augmente à nouveau avec la formation des phases métastables  $\gamma''$  et  $\gamma'$ , les zones GP leur servant de sites de germination. A  $250^{\circ}\text{C}$ , il y a accélération de la formation de  $\gamma''$  et  $\gamma'$  au détriment de la formation maximale des zones GP et à  $300^{\circ}\text{C}$  et  $350^{\circ}\text{C}$  l'énergie thermique conséquente de revenu contribue à la formation maximale des phases  $\gamma''$  et  $\gamma'$ . Le maximum de dureté est alors atteint, si le temps de revenu augmente commence le phénomène d'adoucissement en raison de la formation du précipité d'équilibre final  $\gamma$ .

### IV.3.2. Influence de la température de revenu sur la cinétique de précipitation

La figure IV.13 montre l'évolution de la microdureté Vickers en fonction de la température de revenu, pour des temps variant de 0.25 heures jusqu'à 1 heure.

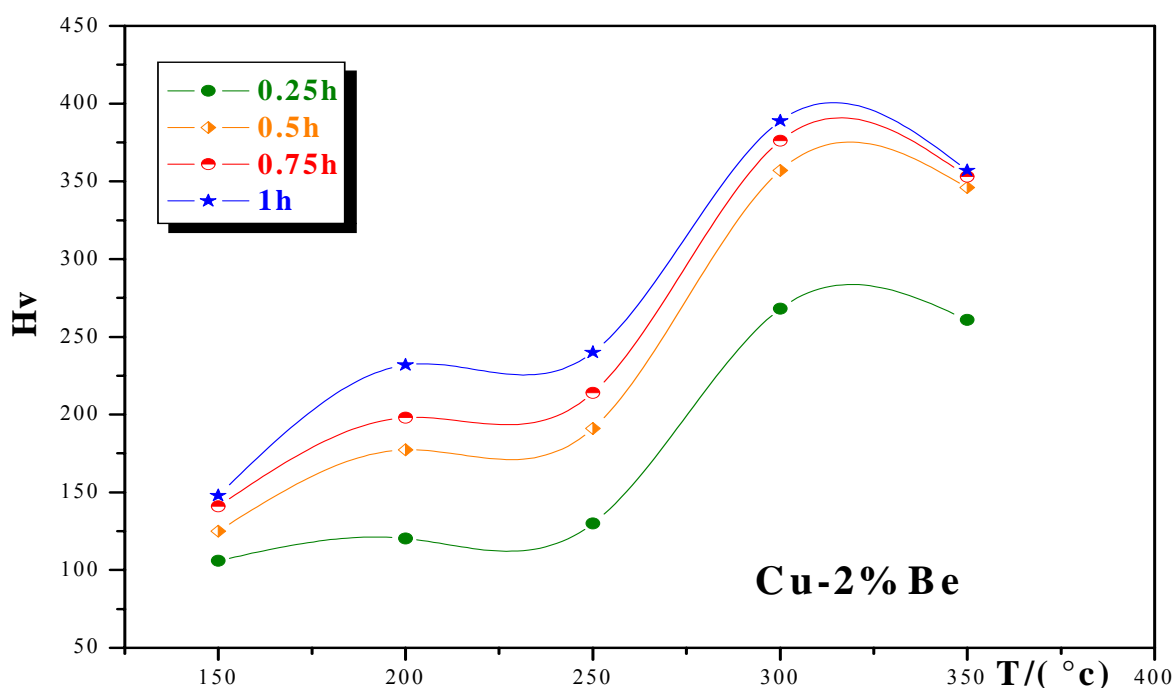


Figure IV.13 : Courbes isochrones de dureté de Cu-2% Be

Ces courbes isochrones de microdureté Vickers présentent quatre stades d'évolution :

- 1) Un premier stade où la microdureté évolue progressivement à partir de l'état trempé (avec une dureté faible  $H_V=82$  comparable à celle du cuivre pur  $H_{V_{\text{cuivre}}}=62$ )
- 2) Un deuxième stade caractérisé par la formation d'un plateau, débutant aux alentours de  $200^\circ\text{C}$  et dont la largeur diminue lorsque le temps de maintien augmente. La température  $T_{\text{GP}}=200^\circ\text{C}$  correspondant au début de ce plateau est celle du début de la formation maximale de la phase de pré-précipitation (zone GP). Lorsque le temps de maintien à cette température augmente il y a réversion partielle des zones GP
- 3) A la fin du plateau apparaît une nouvelle étape linéaire d'accroissement de dureté allant vers la formation d'un pic qui avoisine pour une température  $300^\circ\text{C}$ . On pense que cette nouvelle phase serait due aux phases métastables ( $\gamma', \gamma''$ ) qui durcissent davantage l'alliage jusqu'au pic de dureté.
- 4) Le dernier stade est celui où l'on note une diminution de la dureté à partir de  $300^\circ\text{C}$ , on observe un adoucissement qui est dû à la précipitation de la phase d'équilibre  $\gamma$ .

La déduction faite des courbes isothermes et isochrones est :

- ❖ L'augmentation initiale et rapide de la microdureté est expliquée par la pré-précipitation et la formation des zones GP formées d'amas riches en atomes de soluté de béryllium. Ces zones GP précipitent grâce à la sursaturation en lacunes obtenues à la trempe.
- ❖ Le durcissement maximal serait dû à la précipitation des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$ . L'augmentation de la dureté est due à la croissance en taille et en nombre des particules précipitées des phases métastables et à leurs interactions avec les dislocations.
- ❖ L'adoucissement serait dû à la coalescence des particules des phases métastables ce qui entraîne un début de précipitation de la phase d'équilibre  $\gamma$ .
- ❖ La durée du maintien à la température de revenu et l'élévation de celle-ci favorise la précipitation et le durcissement de l'alliage

## **IV.4. Influence du taux de laminage sur la cinétique de précipitation**

### **IV.4.1. Influence du temps sur la cinétique de précipitation**

Les figures IV.14 à IV.18 donnent l'évolution de la microdureté en fonction du taux de laminage à froid sur des échantillons préalablement traités thermiquement.

Les courbes obtenues montrent que tous les échantillons laminés présentent une augmentation de leur dureté comparée à celle de l'échantillon juste traité thermiquement par revenu.

Le taux de laminage, limité à un taux maximal de 37% de la section initiale de l'échantillon, favorise cette amélioration de la dureté pour tous les échantillons laminés.

L'allure des courbes isothermes est conservée et présente les mêmes stades d'évolution avec une valeur ajoutée qui évolue en fonction de taux de laminage appliquée. On note que l'effet de laminage a tendance à améliorer la dureté de l'alliage dans la plage 150°C → 250°C.

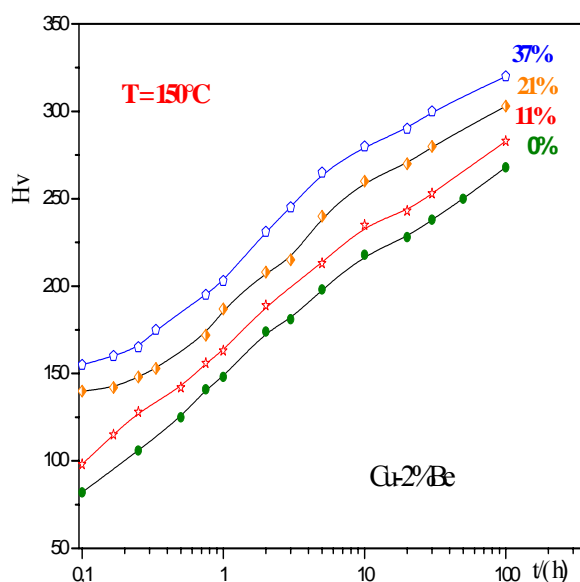


Figure IV.14: Effet de laminage, à T=150°C, sur la précipitation

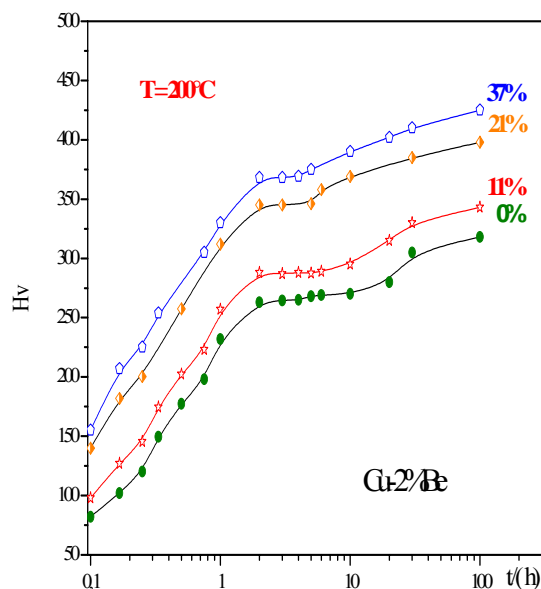


Figure IV.15: Effet de laminage, à T=200°C, sur la précipitation

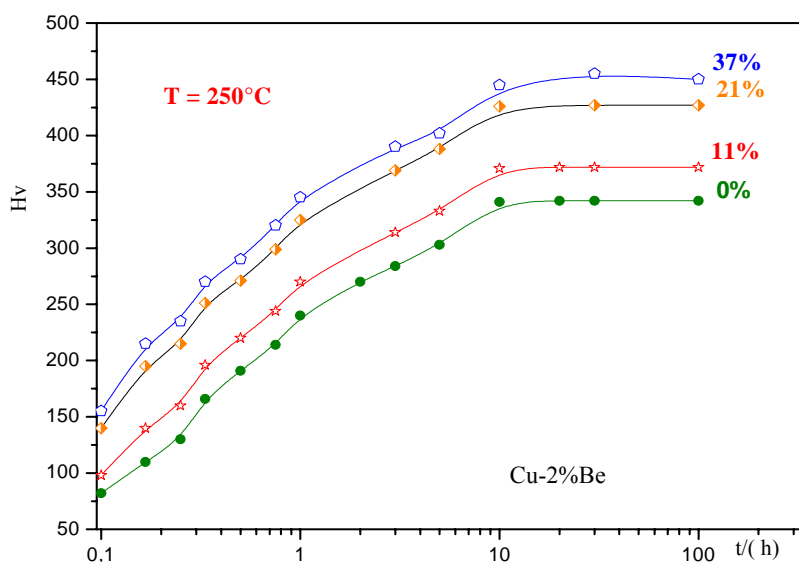


Figure IV.16 : Effet de laminage, à T=250°C, sur la précipitation

A 150°C : les courbes suivent presque la même cinétique légèrement accélérée pour l'échantillon laminé. En effet, lors d'un traitement mécanique on a une élévation de la densité des dislocations qui favorise la croissance des zones GP et la germination de ces amas, une grande partie de l'énergie mécanique fournie lors de la déformation est dissipée sous forme de chaleur, alors que le reste de cette énergie favorise la germination de ces zones.

Il existe des interactions élastiques entre les dislocations et les solutés, ainsi lorsque les dislocations sont bloquées sur des obstacles, une ségrégation de soluté peut avoir lieu dans leur environnement favorisant la précipitation. Dans ce cas les précipités lors de la déformation plastique participent à la contrainte d'écoulement.

A 200°C : pour les échantillons laminés il y a formation et croissance maximales des zones GP avec une cinétique un peu plus accélérée comparé à celle de l'échantillon non laminé. Le maximum des zones GP est atteint approximativement pour un traitement  $t = 2$  heures, après la courbe représente un plateau bien distinct qui s'étale pour les échantillons laminés à 11% de  $t = 2$  heures jusqu'à  $t = 6$  heures, pour les échantillons laminés à 21% de  $t = 2$  heures jusqu'à  $t = 5$  heures, pour les échantillons laminés à 37% de  $t = 2$  heures jusqu'à  $t = 4$  heures. La dissolution des zones GP suit la même cinétique pour les échantillons laminés et légèrement accélérée comparée à celle de l'échantillon non laminé. Ainsi un traitement de revenu à 200°C avec la présence des sites de germination favorise la précipitation des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  qui est thermodynamiquement plus stable que les zones GP, donc la déformation plastique fournit les conditions favorables pour cette réaction par l'augmentation du taux de diffusion et du nombre des sites de germination.

A 250°C : pour les échantillons laminés il y a formation et croissance des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sans formation préalable de zones GP, avec une cinétique légèrement accélérée comparée à celle de l'échantillon non laminé.

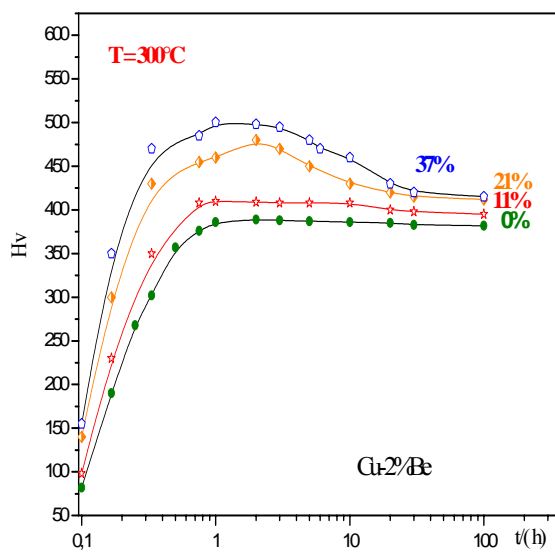


Figure IV.17: Effet de laminage, à T=300°C, sur la précipitation

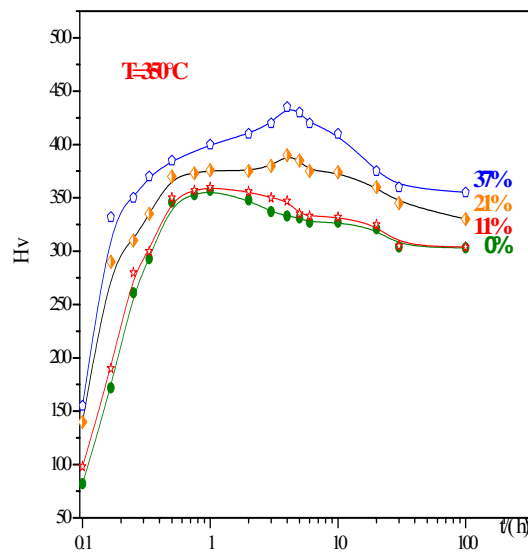


Figure IV.18: Effet de laminage, à T=350°C, sur la précipitation

Et on observe une tendance à la diminution de cette amélioration de la dureté pour des températures entre 300°C et 350°C, là où l'échantillon a déjà entamé son phénomène d'adoucissement.

A 300°C : pour les échantillons laminés, il y a formation et croissance des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$  jusqu'à un maximum au-delà duquel on observe un adoucissement dû à la précipitation de la phase d'équilibre  $\gamma$ , pour les échantillons laminés à 21% le maximum de dureté est atteint pour un traitement de revenu  $t = 2$  heures suivi d'une diminution de la dureté, pour les échantillons laminés à 37%. Le maximum de dureté est atteint pour  $t = 1$  heure suivie d'une diminution de la dureté.

A 350°C : pour les échantillons laminés il y a formation et croissance des phases métastables  $\gamma'$  et  $\gamma''$ , pour les échantillons laminés à 11%, on remarque que les valeurs de dureté sont presque les mêmes comparées à celle des échantillons non laminés suivi d'une légère diminution de la dureté (adoucissement); pour les échantillons laminés à (21%, 37%) le maximum de dureté est atteint pour un traitement de revenu  $t = 2$  heures suivi d'une diminution de la dureté.

#### IV.4.2. Influence de la température sur la précipitation

Les figures IV.19 et IV.20 montrent respectivement l'influence de la température sur des échantillons laminés entre 0 et 37% pour des revenus isochrones (1h) et relativement longs (20h).

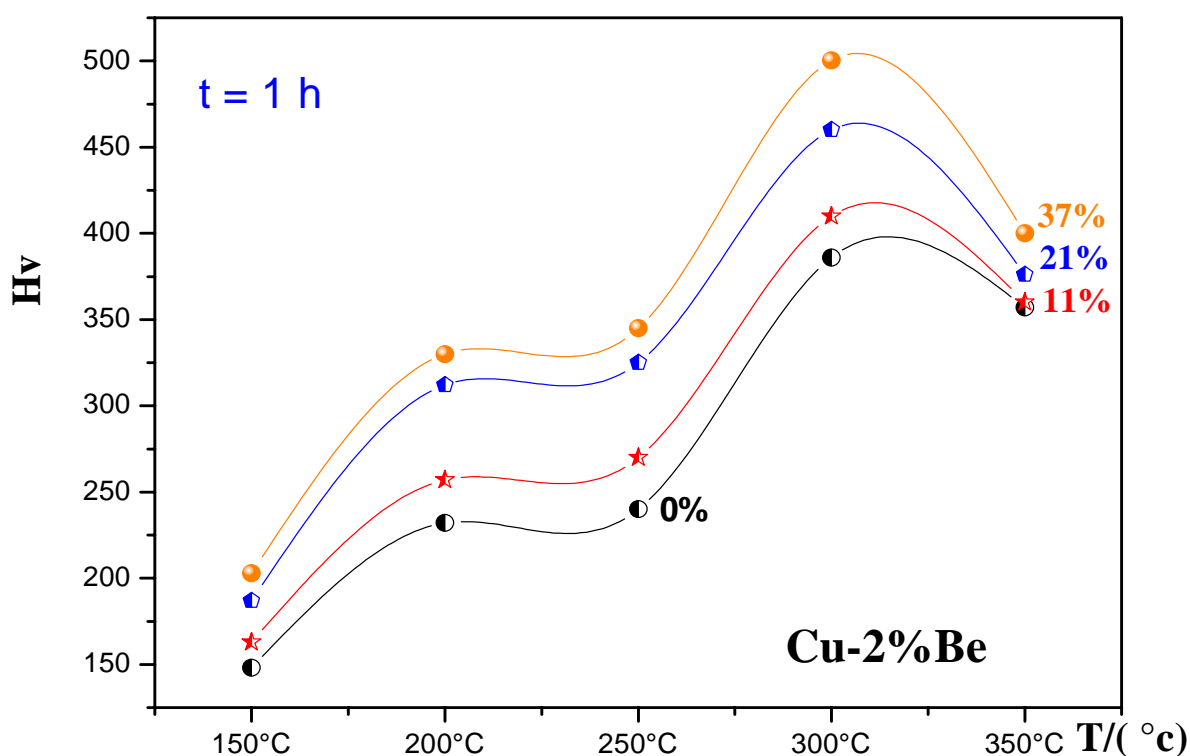
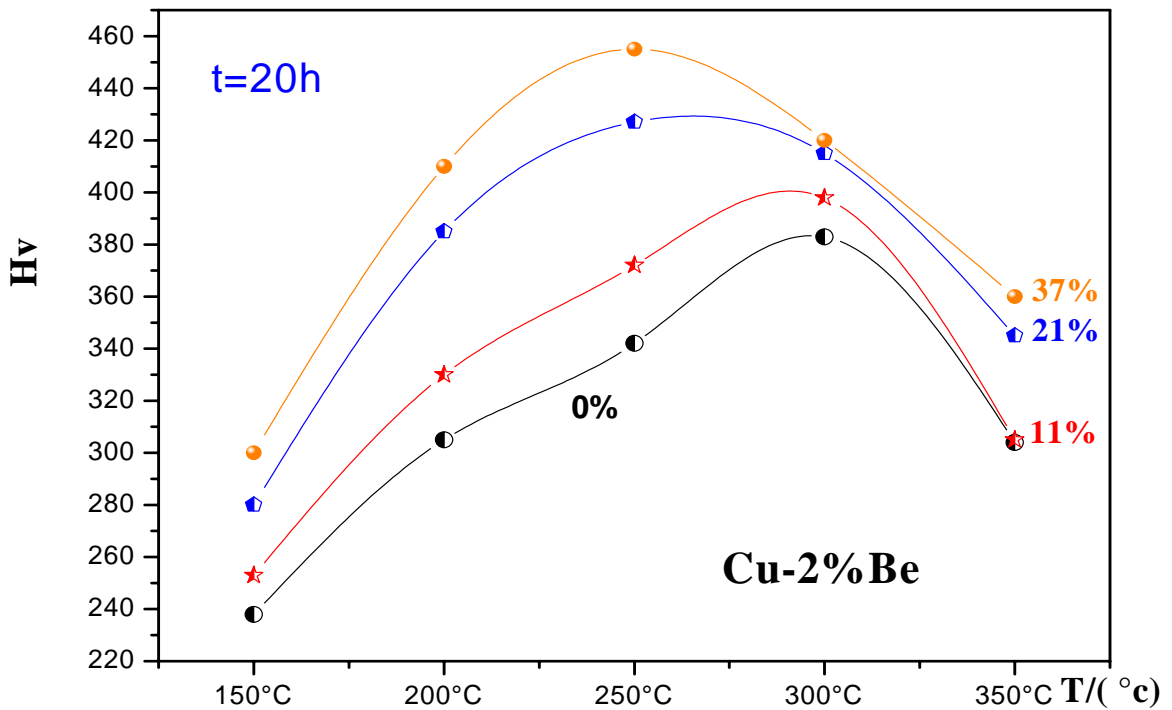


Figure IV.19 : Effet de laminage, à  $t=1h$ , sur la précipitation



**Figure IV.20 : Effet de laminage, à t=20h, sur la précipitation**

Les courbes de microdureté Vickers, déduites à partir des courbes isothermes déjà citées, montrent les quatre stades d'évolution, le maximum de dureté étant obtenu pour l'échantillon laminé à 37% pour un revenu de 1h à 300°C et pour le même échantillon pour un revenu de 20h à 250°C.

A partir de ces deux valeurs de température, la tendance de la réduction de l'amélioration de la dureté s'accroît sur des échantillons ayant déjà atteint leur stade d'adoucissement.

On note que l'écroutissage fait augmenter les propriétés mécaniques mais fait diminuer aussi la ductilité (fragilisation).

A partir des courbes isothermes de dureté des échantillons laminés et de celles des échantillons non laminés, on peut déduire :

- ❖ La dureté est d'autant plus élevée que le taux de laminage est élevé.
- ❖ La diffusion est accélérée par la présence des dislocations qui facilitent l'écoulement du soluté. Dans un matériau laminé la diffusion hétérogène du soluté vers les amas le long d'une dislocation est très favorisée et accélérée.
- ❖ Un traitement de revenu à 200°C avec la présence des sites de germination favorise la précipitation des phases métastables.
- ❖ La tendance de la réduction de l'amélioration de la dureté s'accroît sur des échantillons ayant déjà atteint leur stade d'adoucissement.

## *Conclusion Générale*

L'étude de l'alliage Cu-2%Be nous a permis de mettre en évidence le durcissement structural par les courbes isothermes et isochrones de dureté. Ces courbes ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques de cuivre par l'addition de 2% masse de béryllium.

La température de revenu favorise la diffusion des atomes de béryllium.

Cette diffusion qui dépend de la température de revenu favorise la précipitation des phases métastables qui entravent la progression des dislocations rendant l'alliage plus dur.

Le domaine d'existence de ces phases dépend de la température et du temps de revenu qui fournissent l'énergie thermique à la diffusion.

D'autre part, la création de nouveaux sites de diffusion créés par un traitement mécanique de laminage à froid tend à favoriser cette diffusion donnant une nouvelle amélioration cumulative, selon le taux de laminage à celle obtenue par les traitements thermiques.

Un couple température, temps trop important tend à réduire les effets déjà cités et l'apparition du précipité final rendant l'alliage moins performant.

Un travail complémentaire et plus approfondi est envisagé pour suivre la cinétique de précipitation par d'autres techniques plus poussées telles que la microscopie électronique et la

**D.S.C**

# *Bibliographie*

- [1] Wilm, Metallurgie vol 8 (1911) p225.
- [2] P.D.Merica R. F.Waltenberg and R.Scott, TRANS AIME vol 64(1920) p41.
- [3] P.D.Merica R. F.Waltenberg and R.Scott, TRANS AIME vol 99(1932) p13.
- [4] A.Guinier, Nature, vol 142 (1938) p13.
- [5] G.D.Preston, Proc. Roy. Soc, vol A167 (1938) p526.
- [6] Orowan, Dislocations in metals AIME (1954).
- [7] Cahn, Physical metallurgy, 1978 2<sup>eme</sup> Edition NHC.
- [8] NGK insulators New Métal Division Catalogue Cu-Be-usage.html.
- [9] M.Hansen “Constitution of binary alloys “Mac Graw 1952.
- [10] R.J.Rioja and D.E.Laughlin (1980) Acta Metallurgica vol28, 1301-1313.
- [11] P.Wilkes (1968) Acta Metallurgica Vol 16, 153-158.
- [12] J.Pelletier, G.Vigier, C.Mai and R.Borrelly (1983) Acta Metallurgica.
- [13] F.W.Jones P.Leech Trans AIME (1940) p 9-27.
- [14] K.Koo and J.B.Cohen (1992) Metal transact.2685-2697.
- [15] M.Miki and Y.Ogino (1994) Materials Transactions, JIM vol 35 N°35 161-167.
- [16] M.Miki, A.Tenma and S.Ishikawa Materials Transactions, JIM vol 39 N\*4(1998) p 455-462.
- [17] A.Yamamoto, R.No zato, T.Morimoto and H.Tsubakino (1993) Materials Transactions, JIM vol 34, 312-318.
- [18] A.Varschavsky and E.Denoso (1995) Acta thermo chimica, 266, 257-275.
- [19] G.T. Murray and E.Taylor, Acta Metallurgica (1954) vol 2, 52-62.
- [20] M.F.Ashby, DR Jones “ Matériaux-2 Structures et mise en oeuvre Dunod 1964.
- [21] Hume-Rothery:«Electrons, atomes, métaux et alliage», (trad.francais) Dupon.paris, (1959).
- [22] H.Cottrell: «An Introduction to metallurgy», The Institute of Materials, A116, (1995).

- [23] R.W.K.Honeycombe and H.K.D.H.Bhadeshia, steels, «Microstructure & proprieties», 2<sup>nd</sup> edition, Arnold, (1992).
- [24] A. Porter & K.E.Easterling, «Phase Transformations in metals and Alloys», 2<sup>nd</sup> edition, Chapman & Hall, (1992).
- [25] Y.Adda, J.Philibert, J.M.Dupouy, Y.quere, «Elément de métallurgie physique», vol 4 (1990).
- [26] Technique de l'ingénieur, volume 1I, n.55.
- [27] A.H.Cottrell, Introduction to Metallurgy, Edward Arnold, London (1967)
- [28] D.Blavette, E.Cadel, A.Fraczkiewicz and A.Memand. Science. Dec, 17, (1999), 2317.
- [29] R.E.Reed-Hill, R.Abbaschian, «Physical metallurgy Principles», PWS-Kent Publishing Company, Boston, (1992).
- [30] G.Schmitz and P.Haasen, Acta.Metall.Mater. N°9 pp; 2209-2217 (1992).
- [31] J.W.Cahn «On spinodal decomposition in cubic crystals »Acta Metall. 10 179 (1962).
- [32] H.B.Aaron , D.Fainstein , G.R.Kottler , «Diffusion-limited phase transformations : a comparison and critical evaluation of the mathematical approximations» J.Appl.Phys. 41, 4404 (1970).
- [33] W.Johnson and R.F.Mehl «Reaction kinetics in processes of nucleation and growth » Trans.AIME 135 416 (1939).
- [34] M.J.Avrami «Kinetics of phase change. I: General Theory. J.Chem.Phys.7 1103 (1939), “kinetics of phase change. II: Transformation-time relations for random distribution Nuclei.”J.Chem.Phys.8 212 (1940) “Kinetics of phase change.III: Granulation, phase change and microstructures. “ J.Chem.Phys.9 177 (1941).
- [35] A.N.Kolmogorov “A statistical theory for recrystallization of metals. “ Izv Akad Nauk SSSR N°3 355 (1937).
- [36] I.M.Lifshitz and V.V.Slyosov “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. “ J.Phys.Chem.Solids 19 35 (1961).
- [37] C.Wagner “ Theory der alterung von niederschlugen durch. Umlosen “Z Electrochem 65581(1961).

- [38] G.W.Greenwood "The growth of dispersed precipitates in solutions" *Acta Metall.* 4, 243, (1956).
- [39] A.J.Ardell in G.W.Lorimer , editor , *Phase transformations* , pp485-494 (1988).
- [40] J.A.Marqusee and J.Ross "Kinetics of phase transformation: Theory of Ostwald ripening. " *J. Chem.Phys.* 79 373 (1983).
- [41] J.Barralis, G.Maeder :«Précis de métallurgie, élaboration, structures-propriétés et normalisation » 3<sup>ème</sup> édition, Nathan B Paris, (1986).
- [42] K.C.Russel et L.M.Brown "A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system." *Acta.Metall.* 20 969 (1972).
- [43] E.Nembach "Precipitation hardening caused by a difference in shear modulus between particule and matrix." *Phys.Stat.Sol. A* 78 571 (1983).
- [44] Brown L.M. et Ham R.K. *Strengthening methods in crystals* Kelly A et Nicholson R.B. eds Hasted press division et John Wiley and Sons New York p.9 (1971).
- [45] Kelly A et Fine M.E. "The strength of an alloy containing zones." *Acta Metall.* 5 365 (1957).
- [46] Friedel J *Dislocations* Pergamon Press Oxford (1964).
- [47] Hardy (H.K) - *J.Inst.Metals*, 80, (1951-52), p.4831.
- [48] Hardy (H.K) - *J.Inst.Metals*, 82, (1953-54), p.236.
- [49] Hornbogen , Gleither ( 1968 ) *Mat.Sci.Eng* , 2, 285-302.
- [50] Silcock (J.M), Heal (T.J), Hardy (H.K).- *J.Inst.Metals*, 84, (1955-56), p.23.
- [51] A.Guinier, *Nature*.142, (1938) ,569.
- [52] G.D.Preston, *Proc.R.Soc.A* 167, (1938), 526.
- [53] S.P.Ringer and K.Hono, *Materials characterization*.44, (2000), 101.
- [54] Y.Nagai, M.Murayama, Z.Tang, T.Nonaka, K.Hono, M.hazegawa, *Acta. Materialia* 49(5), (2001), 913.
- [55] M.Frebel, B.Predel and K.Behler. *Materials Science and Engineering*.22, (1976), 201.
- [56] S.V.Tsivinskii, *Physica.Status.Solidi*.36(1),(1976),11.

[57] N.Hansen, and D.Juul Jensen, Phil Trans.R.Soc.Lond.A357, (1999), 1447.

[58] T.Leffers, Int.J.Plasticity.17, (2001), 469.

[59] B.Bacroix, Ph. Gerber, O.castelnau, «Relation between stored energy and nucleation mechanisms», Proceedings of the first Joint International Conference ReX and GG, august 27-31, 2002, Gottstein-Molodov Edition, P.767-7721.

[60] François Reverchon, traitement thermique du cuivre et de ses alliages, P.6, 8-15.