

**Université des Sciences et de la Technologie Houari
Boumediène**



Faculté des Sciences Physiques

THESE

présentée pour l'obtention du diplôme

de Magister en physique

Spécialité : Matériaux et composants

par: Meftah TABLAOUI

Sujet:

**Contribution à l'étude de la précipitation dans une
solution solide Cu-Ni-Sn**

Soutenue publiquement le 24 juin 2004, devant le jury composé de :

Mr. SOUALMIA Achour

Mr. KADI-HANIFI Mouhyddine.

Mr. SALHI Essaid.

Mr. AZZAZ Mohammed

Professeur (USTHB).....Président.

Professeur (USTHB).....Directeur de thèse.

Professeur (ENP).....Examineur.

Professeur (USTHB).....Examineur.

Ce travail a été réalisé au laboratoire 'Solutions solides' de la faculté de physique, sous la direction de Monsieur le Professeur M.KADI HANIFI à qui je dois toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir accepté de diriger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur A.SOUALMIA qui m'a honoré par sa présidence du jury de cette thèse.

Je prie Messieurs les Professeurs M.AZZAZ et E.SALHI d'agréer l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de participer au jury et juger ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidé de prêt ou de loin, en particulier Monsieur DJADOUN de l'IST (USTHB) et tous les membres du laboratoire de métallurgie de CSC de Chéraga, ainsi que ma cousine Fatima. Sans oublier mes collègues au laboratoire qui m'ont été un apport moral et scientifique, particulièrement Monsieur N.BOUZROURA et Mademoiselle B.ALLILI.

Je ne saurais comment rendre hommage à ma mère pour ses sacrifices, et ma sœur HAFSA pour ses encouragements durant toute ma formation.

INTRODUCTION.....	1
I/ CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES :	
I.1/ Généralités sur les solutions solides.....	3
I.1.1/ Les différents types de solutions solides.....	3
I.1.2/ La solubilité des solutions solides.....	4
I.1.3/ L'énergie libre des solutions solides.....	5
I.2/ Diffusion dans les solides.....	10
I.2.1/ Diffusion normale.....	11
I.2.1.a / Mécanisme cyclique.....	11
I.2.1.b / Mécanisme d'échange.....	11
I.2.1.c / Mécanisme lacunaire.....	11
I.2.1.d / Mécanisme interstitiel.....	11
I.2.2/ Effet de la température (coefficient de diffusion).....	12
I.2.3/ Courts-circuits de diffusion.....	12
I.2.3.a / Joints de grains.....	12
I.2.3.b / Dislocations.....	13
I.2.3.c / Diffusion superficielle.....	14
I.3/ Transformations de phases dans les solutions solides.....	14
I.3.1/ Transformation homogène.....	15
I.3.2 / Transformation hétérogène.....	16
I.3.3/ Cinétique des transformations.....	16
I.4/ Séquences de précipitations et durcissement.....	18
I.4.1/ Les différents types de durcissement.....	20
I.4.2/ Mécanisme du durcissement structural.....	21
I.5/ Thermodynamique de la précipitation.....	22
I.6/ Le système Cu-Ni-Sn. (diagramme de phases).....	24
I.7/ Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X	27
I.7.1/ Intensités des rayons X diffractés.....	28

II/ TECHNIQUES EXPERIMENTALES :	
II.1/ Elaboration.....	31
II.2/ Traitements thermiques.....	31
II.2.a /Traitement d'homogénéisation.....	31
II.2.b /Traitement de Revenu.....	33
II.3/ Dispositif de diffraction des rayons X.....	33
II.4/ La microdureté.....	34
III/ RESULTATS ET INTERPRETATIONS :	
III.1/ Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X.....	39
III.2/ Durcissement par vieillissement de CuNiSn.....	43
III.2.1/ Isochrones de dureté Hv(T).....	43
III.2.1.1/ Durcissement à froid.....	47
III.2.1.2/ Durcissement à chaud.....	48
III.2.2/ Isothermes de dureté.....	50
CONCLUSION.....	59
BIBLIOGRAPHIE.....	60

INTRODUCTION :

La famille des alliages cuivreux est très riche par la variété et la combinaison des additions employées. Des efforts sont continuellement consacrés pour obtenir des alliages qui possèdent une combinaison de propriétés qui les rendent performants pour plusieurs applications majeures.

Parmi ces propriétés, le cuivre solide a une capacité solvante exceptionnelle : Ni et Mn en toutes proportions, Zn jusqu'à 39% et Sn jusqu'à 15.8% (en poids). Pour des combinaisons du cuivre à deux ou plusieurs éléments, le pouvoir solvant se trouve généralement réduit et prédit par le diagramme d'équilibre du système considéré. Ainsi, dans le système CuNiSn ; le nickel est soluble en toute proportion, par contre la solubilité de l'étain est réduite en fonction de la quantité du nickel.

Les alliages CuNiSn sont classés parmi les alliages monophasés α , ils conservent la structure cfc du cuivre de base et présentent une grande capacité de déformation à froid. Grâce à leurs conductivités électrique et thermique élevées, leur résistance à la corrosion et leurs hautes caractéristiques mécaniques, ils connaissent plusieurs applications dans le domaine de l'électronique (la connectique) et notamment dans la fabrication des ressorts conducteurs ainsi que dans les milieux marins.

Généralement, les études qui ont été faites sur ces alliages, étaient effectuées surtout dans le domaine des hautes températures ($300^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$). Ainsi, il nous a paru intéressant d'étudier leur durcissement par vieillissement aux basses températures ($T < 200^{\circ}\text{C}$) ainsi qu'aux hautes températures.

Dans le premier chapitre, nous exposerons quelques notions théoriques relatives aux solutions solides et aux transformations de phase à l'état solide.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales utilisées.

Enfin, le troisième chapitre portera sur la caractérisation de nos échantillons et exposera les résultats obtenus avec leurs interprétations.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS

SOLIDES

I.1/ Généralités sur les solutions solides :

Une solution solide est un mélange de deux ou plusieurs composants. Dans le cas d'un système binaire AB, si les atomes du composant jouant le rôle de soluté et ceux du composant (solvant) qui conserve son réseau cristallin sont miscibles en toutes proportions, la solution solide est dite illimitée. Alors que s'il existe une concentration C au-delà de laquelle la structure cristalline se trouve modifiée par l'apparition d'un composé chimique caractérisé généralement par une formule moléculaire A_xB_y , elle est dite limitée.

I.1.1/ Les différents types de solutions solides :

Ces types sont définis selon la façon dont le soluté prend position dans le solvant. Lorsque les atomes du composant dissous se substituent à une partie d'atomes du réseau cristallin du solvant, on obtient une solution solide de substitution (fig I.1.a), et lorsqu'ils occupent des positions interstitielles dans le solvant la solution est de type d'insertion (fig I.1.b). Dans ce dernier cas les atomes du soluté occupent des interstices qui présentent le plus d'espace libre. Dans un réseau à empilement compact (c.f.c) l'interstice le plus convenable est de forme octaédrique qui se trouve au centre d'une maille pouvant loger un atome de rayon $0.41R$ où R est le rayon atomique du solvant. Dans le réseau cubique centré (c.c) l'interstice à volume maximal se situe au centre d'une face qui peut loger un atome de rayon $0.291R$, ce site est dit tétraédrique.

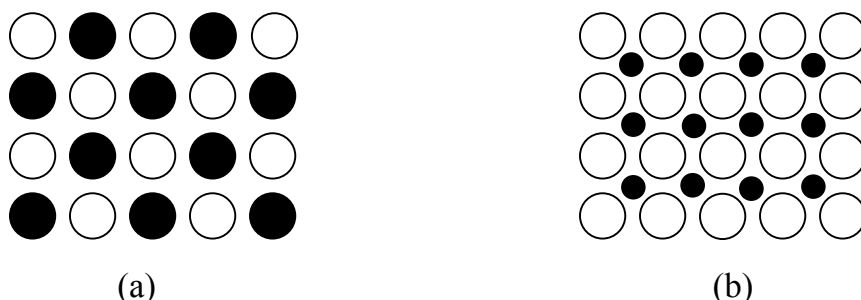


Fig.I.1: Types de solutions solides : a) Substitution (ordonnée). b) Insertion.

I.1.2/ La solubilité des solutions solides :

A l'état liquide la plupart des métaux présentent une solubilité complète, néanmoins la démixtion ou la miscibilité partielle peut se produire si les deux constituants ont des volumes atomiques très différents (alliages de Pb avec Cr ou Ge). A l'état solide la solubilité mutuelle complète est rare. Suivant les systèmes on observe un nombre plus ou moins grand de phases qui diffèrent par leurs structures cristallographiques ou leurs compositions.

Dans le cas d'une miscibilité totale de deux métaux A et B, la solution ainsi constituée est appelée solution solide continue (fig I.2), par contre si la miscibilité est partielle il existe une concentration C_B de B au-delà de laquelle la structure se trouve modifiée. Dans l'intervalle de concentration allant de A pur à l'alliage AB de concentration C_B de B, il existe une solution solide dite primaire ou terminale car elle apparaît aux extrémités du diagramme d'équilibre. Entre C_B et B pur les deux éléments peuvent former une solution solide de structure cristalline différente de celle de A pur appelée solution solide intermédiaire.

Les premiers travaux de Hume et Rothery ont conduit à quelques règles concernant la limite de solubilité, ils ont distingué trois facteurs importants [4], [5] :

a/ Facteur de taille :

Si les rayons atomiques des constituants diffèrent de plus de 15%, la Solubilité mutuelle de A et B est limitée. Lorsqu'ils diffèrent de moins de 15%, d'autres facteurs peuvent limiter la miscibilité.

b/ Facteur de polarisation :

Plus les éléments A et B ont des électronégativités différentes plus ils auront tendance à donner des phases intermédiaires ; par exemple, l'argent et l'aluminium qui ont des rayons atomiques voisins, forment trois phases intermédiaires.

c/ Facteur de valence :

On observe une solubilité plus forte pour un métal de valence élevée dans un solvant de valence faible que dans le cas inverse.

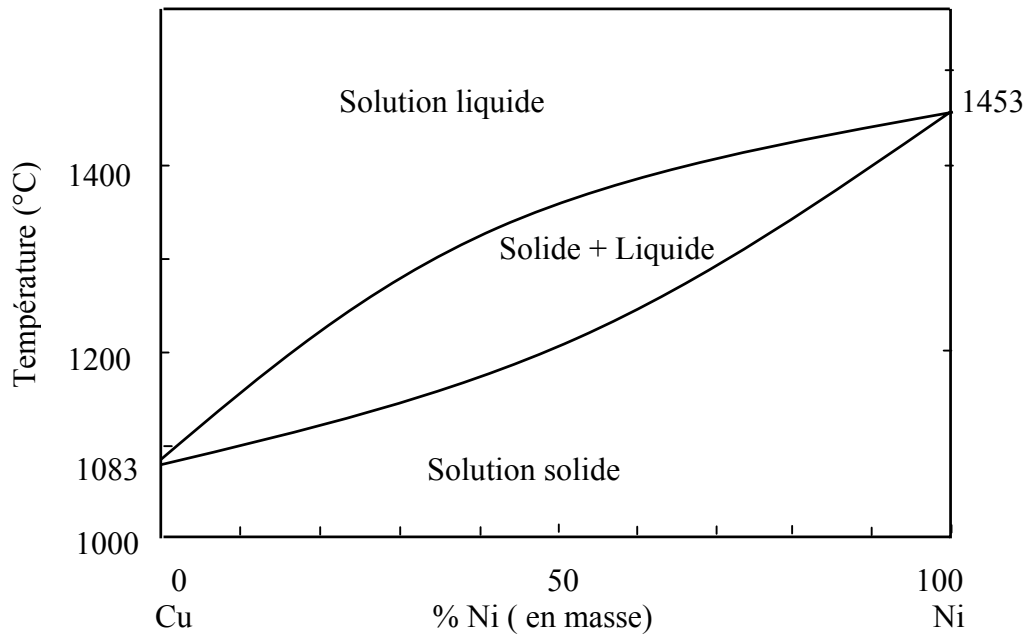


Fig.I.2 : Solution solide illimitée (Cu-Ni)

I.1.3/ Energie libre des solutions solides [28]:

Soit un système renfermant plusieurs constituants en proportions déterminées, on se propose de déterminer le nombre, la nature et la composition des phases en présence à une température donnée. On peut retenir une possibilité qui peut permettre à l'équilibre de se rétablir dans des conditions particulières qui lui sont imposées ; c'est celle pour laquelle l'énergie libre (enthalpie libre) G est minimale. L'énergie libre d'un système chimique est reliée à son enthalpie H et son entropie S par la relation fondamentale :

$$G=H-TS \quad (1)$$

où T représente la température absolue. Ainsi, pour étudier la variation de l'énergie libre d'un système, il est convenable en premier lieu d'étudier séparément les variations de son enthalpie et de son entropie.

1. Variation de l'entropie :

Pour simplifier l'étude, on considère un alliage binaire homogène dont les deux constituants A et B sont supposés miscibles en toutes proportions. L'entropie peut être considérée comme la somme de deux termes, le premier dépend de l'état de vibration des atomes et le second de leur mode de distribution. La première contribution peut ne pas être prise en considération si l'on admet que les états vibratoires des atomes des deux constituants ne sont pas modifiés par le mélange, et de ce fait, seule intervient l'énergie de désordre qui peut être évaluée de la manière suivante :

On considère que dans le solide n sites cristallographiques sont susceptibles d'être occupés par des atomes A ou des atomes B ; si n_A atomes sont répartis sur ces sites, les autres sites du réseau sont occupés par les atomes B, soit $n_B = n - n_A$

Il existe $[n!/n_A!(n-n_A)!]$ distributions supplémentaires possibles des deux espèces d'atomes par rapport aux distributions réalisables dans chaque constituant. L'entropie supplémentaire ou entropie de dissolution ΔS qui en résulte est donnée par la relation de Boltzmann :

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \text{Log } n!/n_A!(n-n_A!) \\ &= k [\text{Log } n! - \text{Log } n_A! - \text{Log}(n-n_A)!] \quad (2)\end{aligned}$$

pour n très grand :

$$\text{Log } n! \approx n \text{Log } n - n$$

la relation (2) devient donc :

$$\Delta S = k [n \text{Log } n - n_A \text{Log } n_A - (n - n_A) \text{Log}(n - n_A)] \quad (3)$$

pour faire apparaître les fractions molaires de A et de B :

$$N_A = n_A/n = N \quad \text{et} \quad N_B = (n-n_A)/n = 1-N$$

on met l'expression (3) sous la forme suivante :

$$\Delta S = -n k [N \log N + (1-N) \log (1-N)] \quad (4)$$

La courbe de variation de ΔS est représentée sur la figure I.3.

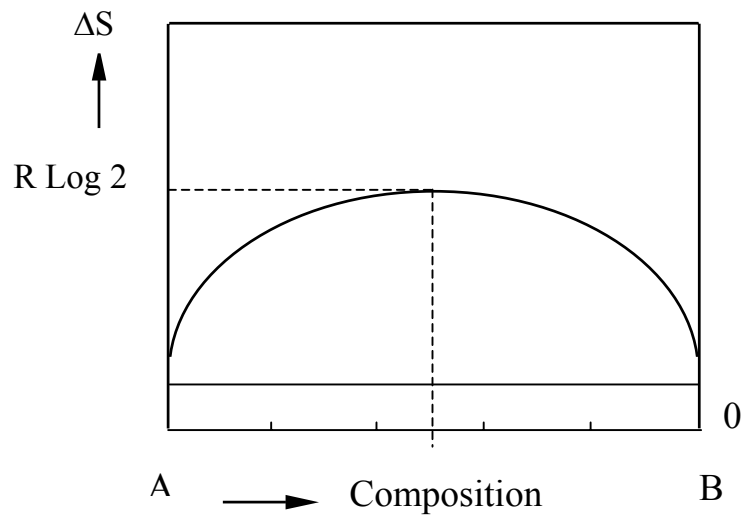


Fig.I.3: Variation de l'entropie de mélange ΔS d'un alliage A-B

2. Variation de l'enthalpie [28]:

Soit un alliage binaire A-B contenant n_A atomes de A et n_B atomes de B. A l'état solide ces atomes échangent avec leurs proches voisins trois types de liaisons : A-A, B-B et A-B, suivant que ces voisins sont de même espèce ou d'espèces différentes. A chacune de ces liaisons correspond une enthalpie élémentaire négative : H_{AA} , H_{BB} et

H_{AB} , évaluée par rapport un état de référence qui sera par exemple celui des atomes libres à l'état gazeux. L'enthalpie du système supposé monophasé peut s'écrire donc :

$$H = n_{AA} H_{AA} + n_{BB} H_{BB} + n_{AB} H_{AB} \quad (5)$$

ou n_{AA} et n_{BB} et n_{AB} sont les nombres respectifs de liaisons de chaque type..

Si on appelle Z le nombre total de liaisons que contracte chaque atome, chaque liaison A-B met en jeu un atome A et chaque liaison A-A met en jeu deux atomes A, le nombre total des atomes A dans les liaisons mixtes est :

n_{AB} / Z et celui des atomes A engagés dans les liaisons A-A est : $2n_{AA} / Z$, d'où le nombre total des atomes A :

$$n_A = (n_{AB} / Z) + (2 n_{AA} / Z) \quad (6-a)$$

de même pour les atomes B:

$$n_B = (n_{AB} / Z) + (2 n_{BB} / Z) \quad (6-b)$$

Introduisons les valeurs de n_{AA} et n_{BB} tirées des expressions (6) dans l'équation (5) ; il vient :

$$H = 1/2 (Zn_A - n_{AB}) H_{AA} + 1/2 (Zn_B - n_{AB}) H_{BB} + n_{AB} H_{AB}$$

$$H = 1/2 Zn_A H_{AA} + 1/2 Zn_B H_{BB} + n_{AB} [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})] \quad (7)$$

On remarque dans l'expression (7) que l'enthalpie H est la somme de trois termes, le premier représente l'enthalpie de n_A atomes de A associés à la phase solide A, le second l'enthalpie de n_B atomes de B et le troisième représente l'enthalpie de dissolution (ΔH) qui correspond à l'opération suivante :

N_A atomes de A (à l'état solide) + n_B atomes de B (à l'état solide) \rightarrow ($n_A + n_B$) atomes en solution.

on peut écrire finalement :

$$\Delta H = n_{AB} [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})] \quad (8)$$

Plusieurs cas peuvent se présenter suivant la valeur et le signe de l'expression entre crochets :

Si $H_{AB} = 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$, c'est le cas d'une solution idéale dont l'enthalpie globale H varie linéairement depuis A pur jusqu'à B pur (fig.I.4.courbe.1). Concrètement, cela signifie que chaque atome d'une espèce s'entoure indifféremment d'atomes de même espèce ou d'atomes d'espèce différente. Ceci suppose une extrême similitude de propriétés entre les atomes A et B, en particulier une quasi-identité de leurs électronégativités.

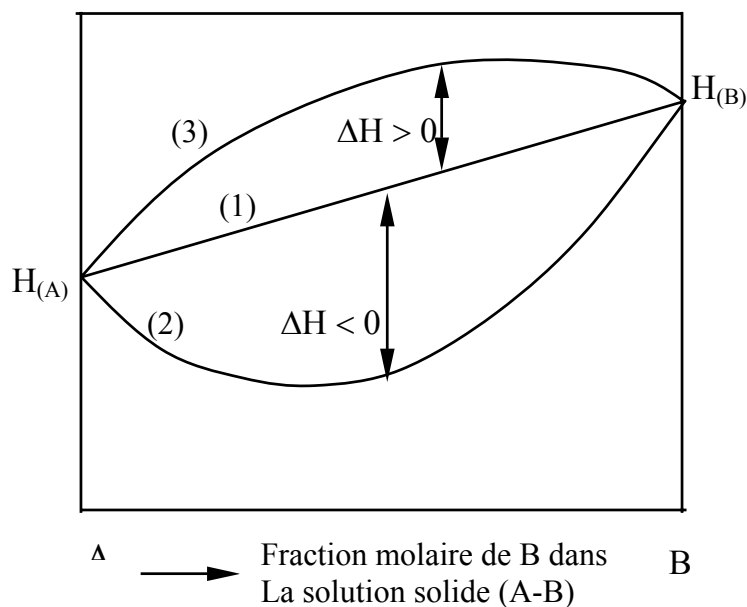


Fig.I.4: Variation de l'entropie H d'une solution Solide A-B en fonction de sa Composition.

Si $H_{AB} < 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$ cela signifie que lorsqu'un atome d'une espèce s'entoure d'atomes d'espèce différente, l'énergie mise en jeu est plus grande en valeur absolue que lorsqu'il s'entoure d'atomes de même espèce. Ceci est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide, (Fig.I.4. courbe .2).

Si $H_{AB} > 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$, l'enthalpie de dissolution devient positive, ce qui signifie que le système formé par des agrégats d'atomes de même espèce tend à être plus stable, ces conditions favorisent la démixtion, (Fig.I.4.courbe.3).

3. Variation de l'enthalpie libre :

On peut évaluer la variation de l'enthalpie libre correspondant à la formation d'une solution dans la série des phases homogènes comprises entre A et B grâce à la relation fondamentale :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

Cette évaluation peut se faire par voie graphique dans un certain nombre de cas typiques. On remarque que l'entropie de dissolution ΔS étant positive, et par conséquent le terme $(-T\Delta S)$ est toujours négatif, par contre le terme ΔH prend des valeurs positives, négatives ou nulles.

I.2/ Diffusion dans les solides [28]:

On appelle diffusion le déplacement ou la migration des atomes à travers le solide des régions de grandes concentrations vers les régions de concentrations plus faibles à des températures supérieures à 0°K . La diffusion est à la base de plusieurs phénomènes en sciences des matériaux comme l'oxydation, les réactions chimiques de l'état solide, les transformations de phase, la croissance cristalline, l'homogénéisation...

Les atomes d'un métal (ou alliage) peuvent diffuser à travers le réseau (diffusion normale) ou à travers les défauts bidimensionnels (courts-circuits de diffusion).

I.2.1/ Diffusion normale :

A cause de l'agitation thermique, les atomes dans le cristal vibrent continuellement autour de leurs positions d'équilibre, cette énergie de vibration peut être suffisante pour que l'atome puisse effectuer un saut à une position voisine, bien entendu si cette dernière était initialement libre. Cette diffusion se fait selon quatre mécanismes élémentaires :

I.2.1.a/ Mécanisme cyclique :

D'après ce mécanisme ; un saut est une rotation cyclique d'un groupe d'atomes, par exemple quatre (Fig.I.5-a-). Ce mécanisme n'est pas probable bien que l'énergie nécessaire pour une telle rotation ne soit pas grande.

I.2.1.b/ Mécanisme d'échange :

Ce mécanisme est un cas particulier du premier dans lequel deux atomes changent de positions (Fig I.5-b-).

I.2.1.c/ Mécanisme lacunaire :

Dans ce mécanisme ; un atome prend la place d'une lacune (Fig.I.5-c-). C'est le cas le plus probable dans les métaux.

I.2.1.d- Mécanisme interstitiel :

Les mécanismes interstitiels se produisent le plus souvent dans les solutions solides d'insertion et concernent les atomes dont le rayon est plus faible que celui des atomes de la matrice (Fig.I.5-d-).

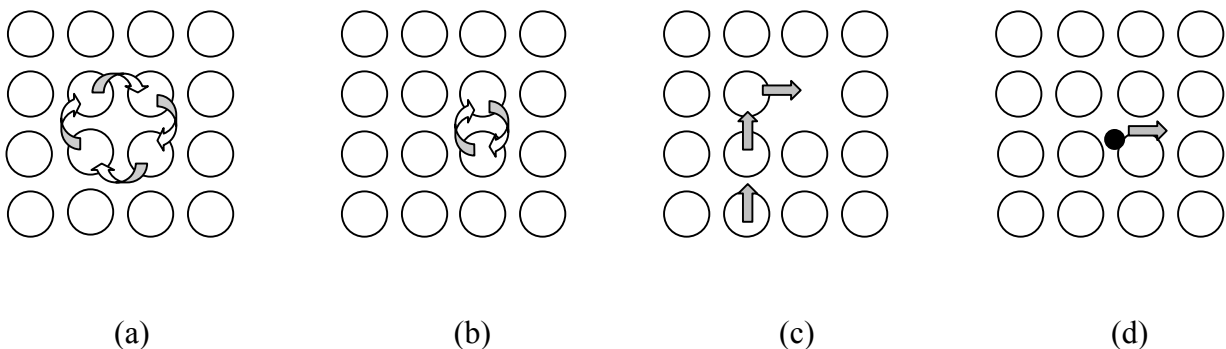


Fig.I.5: Mécanismes de diffusion

I.2.2/ Effet de la température (coefficient de diffusion) :

Par définition, on appelle coefficient de diffusion le coefficient de proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration, soit :

$$J = - D \frac{dc}{dx} \quad (\text{première loi de Fick})$$

Le coefficient de diffusion est une grandeur thermiquement activée, il est donné par l'équation d'ARRHENIUS :

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

ou D_0 est le facteur de fréquence et Q l'énergie d'activation, R étant la constante de Joule.

La mesure de D à différentes températures permet de calculer D_0 et Q en représentant $\text{Log } D$ en fonction de $1/T$ qui est une droite de pente égale à $(-Q/R)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\text{Log } D_0$.

I.2.3/ Courts-circuits de diffusion :

I.2.3.a/ Joints de grains :

Au voisinage des joints de grains ; certaines régions se trouvent encombrées d'atomes par rapport à d'autres ; dans un tel arrangement irrégulier, il est probable que des atomes diffusent avec une fréquence de saut plus importante (faible énergie d'activation) que celle relative à la diffusion à l'intérieur du grain [2]. En effet, ce phénomène a été prouvé expérimentalement par la mesure du coefficient de diffusion au niveau du joint qui est largement supérieur à celui de la diffusion à l'intérieur du grain. A.D.Leclaire (1953) a estimé que le rapport entre les deux coefficients atteint 10^6 pour des grains de 2 mm de taille, il a constaté que ce rapport diminue pour des grains plus fins [3].

I.2.3.b/ Dislocations :

On a remarqué que les valeurs des coefficients de diffusion mesurées à basse température sont en général plus élevées que celles qui correspondent à l'extrapolation des valeurs déterminées aux hautes températures, (fig.I.6).

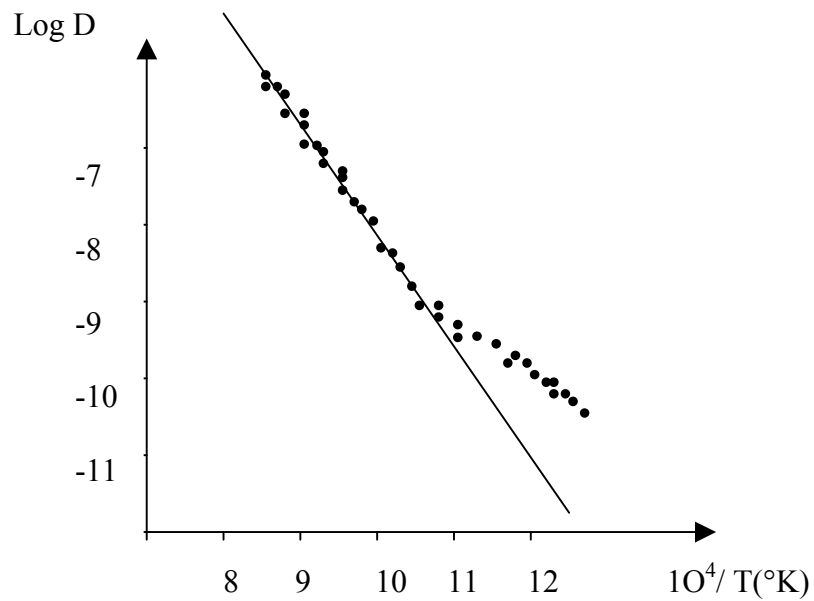


Fig.I.6 : Log D en fonction de 1/ T pour la diffusion du soufre dans du cuivre monocristallin.
D'après MOYA et coll.[6].

On attribue cette accélération de la diffusion à la présence de courts -circuits dont la contribution à la diffusion est d'autant plus importante que la température est plus basse.

I.2.3.c/ Diffusion superficielle :

La diffusion sur la surface d'un métal est très probable énergiquement car elle nécessite une plus faible énergie d'activation que celle que nécessite la diffusion au long des « courts-circuits ».

I.3 / Transformations de phases dans les solides :

On a vu au paragraphe I.1.3. que l'état stable d'un système est celui qui a une enthalpie libre minimale. Elle dépend de l'énergie de cohésion c'est à dire des énergies de liaisons interatomiques, de la température et de l'entropie.

Aux hautes températures les phases et les transitions de phases sont généralement celles que prévoit le diagramme d'équilibre. Par contre à basse température les traitements thermiques et mécaniques et l'histoire de l'alliage ont une influence déterminante.

La nature et la répartition des phases peuvent être différentes suivant cette histoire. Tout changement de phase peut être considéré comme le passage d'un arrangement des atomes d'enthalpie libre G_I à un autre arrangement d'enthalpie libre G_F inférieure à G_I . On appelle cette différence négative énergie motrice, elle est indispensable à toute transformation et dépend de l'écart de température par rapport à la température d'équilibre T_E entre phase mère et produit. La figure (I.6) représente la variation schématique des courbes d'enthalpie en fonction de la température au voisinage de T_E . La différence $\Delta G_{\alpha}^{\beta}$ définit l'énergie motrice à la température T de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

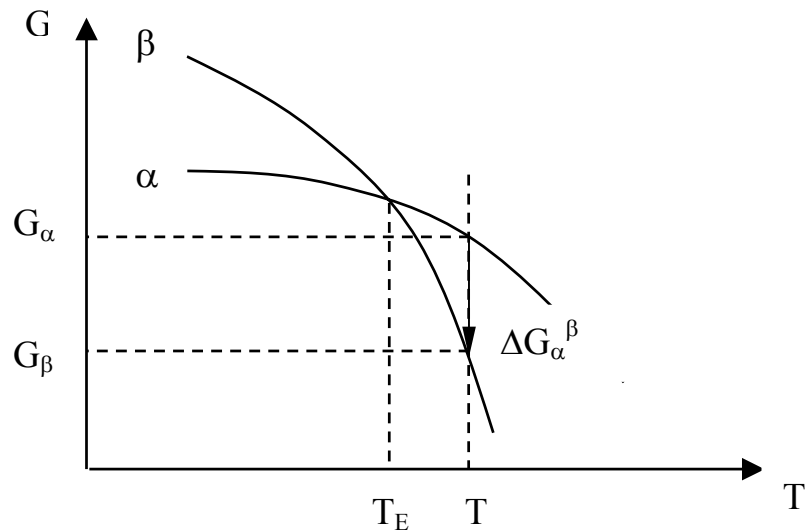


Fig.1.6: Variation d'enthalpie en fonction de la température pour une transformation $\alpha \rightarrow \beta$

On peut définir une phase suivant deux sens:

- Au sens de GIBBS, une phase est un volume de matière bien délimité caractérisé par des valeurs particulières des potentiels thermodynamiques, notamment d'enthalpie libre $G (T, P, X)$.
- Au sens du cristallographe, c'est une structure cristalline propre.

Il est évident qu'on peut recouvrir ces deux définitions et considérer une phase comme étant un volume de matière caractérisé par des potentiels thermodynamiques et ayant une structure cristalline déterminée.

I.3.1/ Transformation homogène:

Une transformation homogène se produit par des processus continus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés. Ce type de transformation n'est pas toujours bien établi. Toutefois dans le cas de certains alliages, la variation de l'enthalpie à température fixe est telle que tout écart de concentration par rapport à la concentration moyenne entraîne une diminution d'enthalpie qui pourrait engendrer la transformation globale, c'est le cas des transformations dites "spinodales".

I.3.2 / Transformation hétérogène:

Une transformation hétérogène se produit par des processus discontinus et localisés, tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre limité d'atomes seulement passe de l'arrangement de départ à l'arrangement final obtenu. Toute transformation hétérogène peut être divisée en deux étapes:

a / Une première étape appelée "germination" correspond à la formation de petits domaines de quelques atomes capables de constituer des germes ou embryons. La germination peut être homogène (générale) ou hétérogène (localisée) selon qu'elle s'effectue sur des défauts (interfaces) ou de façon aléatoire par des fluctuations.

b / Une seconde étape appelée "croissance" correspond au développement de ces domaines.

I.3.3 / Cinétique des transformations de phases:

La cinétique des transformations définit l'évolution de la transformation au cours du temps. Le taux de croissance s'exprime généralement en fraction volumique transformée ou en différence de concentration rapportée aux différences finales. Elle est généralement caractérisée par:

- Un amorçage difficile des réactions qui se traduit par des retards dans le temps ou dans l'échelle des températures. Il dépend essentiellement des défauts du réseau cristallin et de tout ce qui modifie le nombre et la nature des défauts (irradiation, écrouissage...).
- L'évolution de ces réactions dépend le plus souvent de la diffusion des espèces réagissantes. Selon JOHNSON, MEHL et AVRAMI, la fraction volumique $Y(t)$ est donné par [7]:

$$Y(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (11)$$

ou K est une constante de vitesse qui ne dépend que de la température et n un nombre qui détermine le mode de croissance suivant une, deux, ou trois

dimensions, pour une vitesse de germination constante, et t le temps de traitement à une température donnée.

La variation avec le temps de la fonction (11) est représentée sur la figure (I.8), c'est une courbe de forme sigmoïde ou on peut distinguer trois régions correspondant à trois stades de la transformation:

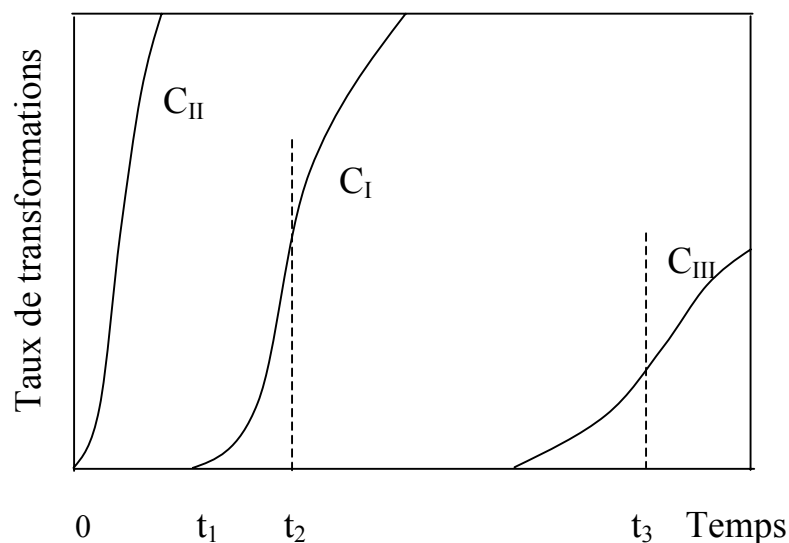


Fig.I.8: Graphique de la fonction $Y(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$

- Période préparatoire ou d'incubation (de 0 à t_1) : Elle tend à disparaître lorsqu'on opère la transformation isotherme dans des conditions où la vitesse est élevée (courbe C_{II}).
- Période d'accélération : A partir de l'instant t_1 , la réaction s'amorce et le taux de transformation s'accélère avec le temps.
- Période de décélération : au-delà de l'instant t_2 qui correspond au point d'inflexion de la courbe C_I , la vitesse de réaction est ralentie. Ce ralentissement est dû à l'interférence de plus en plus grande des centres de croissance.

Aux températures peu élevées, il est souvent impossible d'atteindre l'achèvement de la transformation qui exige des temps très longs (courbe C_{III}).

I.4/ Séquences de précipitation et durcissement :

Un alliage de composition C porté à une température T au-dessus du solidus devient homogène (fig.I.9). Si on le refroidit rapidement à la température ambiante, on obtient une solution solide sursaturée. Ainsi la phase homogène à haute température (phase α) est "figée" à la température ambiante, par contre si le refroidissement est lent, la précipitation d'une nouvelle phase β apparaît.

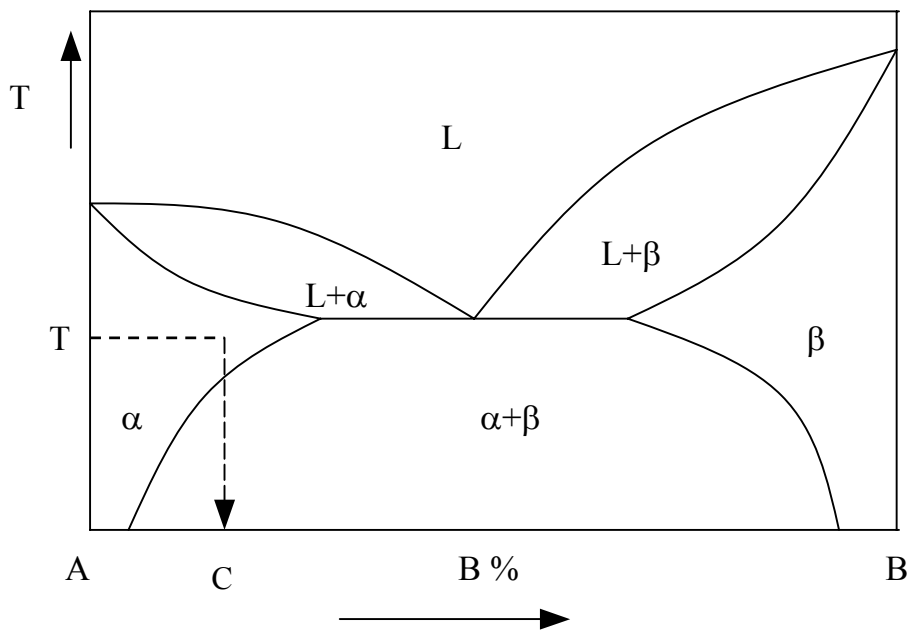


Fig.I.9: Précipitation d'une solution solide sursaturée.

On distingue deux mécanismes différents dans la précipitation :

- Précipitation continue :

La nouvelle phase β apparaît sous forme de germes de précipité en différents points du réseau de la matrice, qui tendent à croître (Fig.I.10).

- Précipitation discontinue :

Elle est appelée aussi précipitation cellulaire et a la particularité d'être localisée[8]. Suivant ce mode, la solution solide sursaturée se décompose en deux phases distinctes : une solution solide appauvrie (α) et une phase de structure (β). Souvent les deux phases se trouvent sous formes alternées au niveau du joint du grain (fig.I.10).

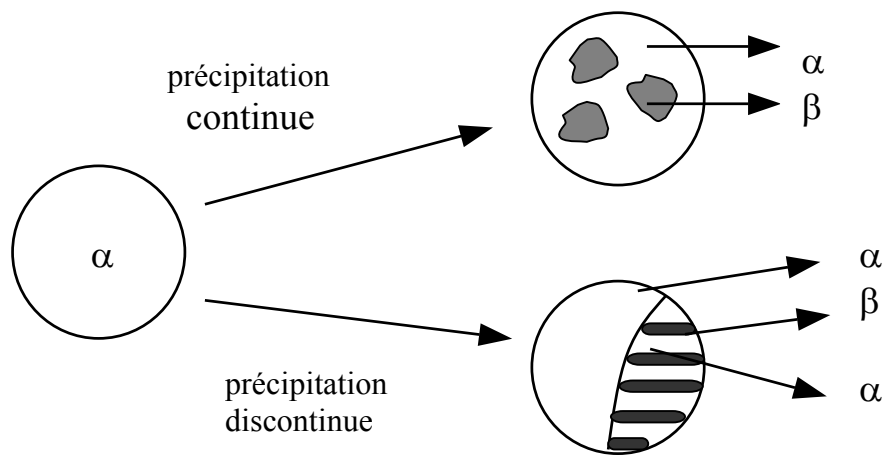


Fig.I.10: Mécanismes de précipitation

GUINIER et PRESTON ont remarqué (1938) que pour certains alliages, la précipitation est précédée par la formation de petits amas de soluté (zones GP) invisibles par microscopie optique et ayant des formes différentes selon le système étudié. La formation de ces zones se produit avant l'apparition de la phase métastable.

Généralement, dans ce cas, la séquence de précipitation est schématisée comme suit :

Solution solide sursaturée → Zones G.P (pré-précipitation) → précipité(s) métastable(s) → précipité d'équilibre

où les zones Guinier-Preston (GP) sont cohérentes , le précipité métastable semi-cohérent et le précipité d'équilibre incohérent, avec la matrice.

I.4.1 / Les différents types de durcissement :

Le durcissement d'un matériau est défini comme la résistance à la déformation plastique qui est liée directement à sa structure. En conséquence l'étude de la dureté peut nous révéler quelques caractéristiques de la structure. On distingue plusieurs types de durcissement :

- a / Durcissement par écrouissage.
- b / Durcissement en solution.
- c / Durcissement structural (par précipitation).

On explique la plasticité par le mouvement irréversible des dislocations dans le réseau. La présence d'obstacles a pour conséquence d'entraver leur déplacement, ceci se traduit par une augmentation de la dureté.

Dans certains alliages en solution solide sursaturée et ayant subi des traitements de revenu, on observe un durcissement à basse température. Ce phénomène est associé à la formation des zones GP. A plus haute température, un autre durcissement plus accentué est observé, il est lié à l'apparition de la phase métastable et décroît avec l'apparition du précipité d'équilibre (fig.I.11).

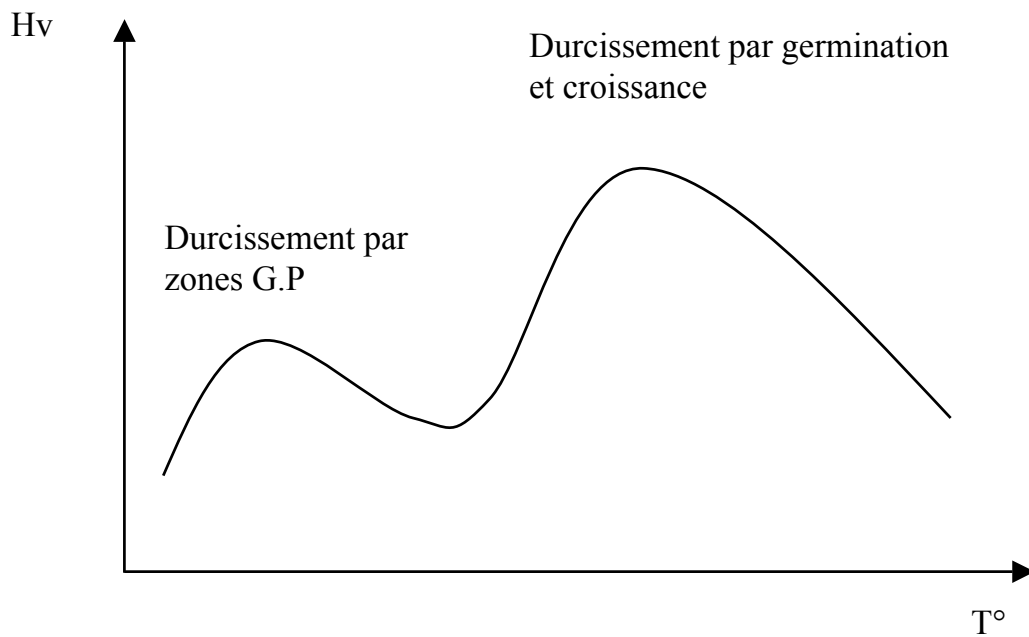


Fig.I.11: Isochrone de dureté

I.4.2/ Mécanisme du durcissement structural :

Le mécanisme du durcissement diffère suivant la nature du précipité. S'il existe une certaine continuité entre le précipité et la matrice (zones G.P et précipité cohérent), la dislocation sous l'effet de la contrainte pourra cisailer les particules (de précipités), (fig.I.12). Par contre s'il n'y a pas totale cohérence entre le précipité et la matrice (précipités métastable et d'équilibre), la dislocation ne pourra pas cisailer les particules, OROWAN a proposé, dans ce cas un mécanisme de contournement de la particule (fig.I.13).

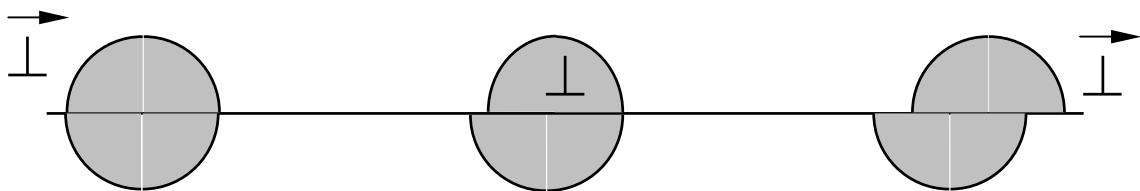


Fig.I.12: Cisaillement d'un précipité par une dislocation

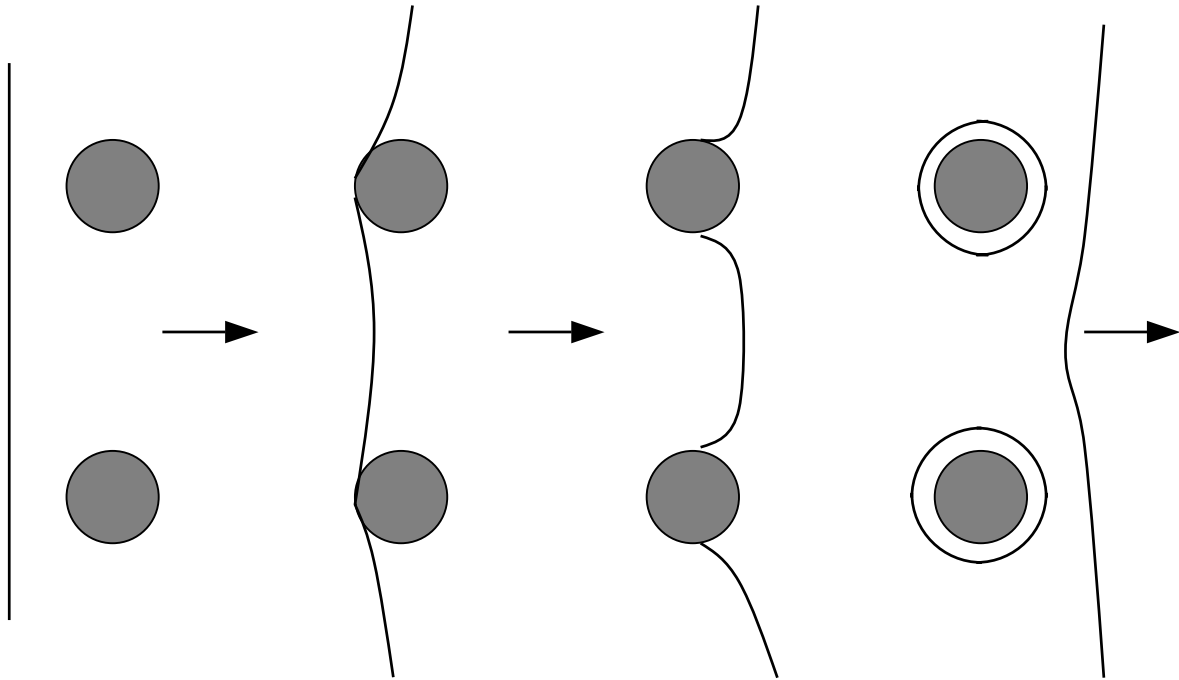
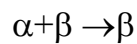


Fig.I.13: Contournement d'un précipité par une dislocation

I.5/ Thermodynamique de la précipitation :

Si une solution solide (A-B) dans sa phase homogène α est refroidie rapidement ; l'état stable à haute température est amené sans modification à la température ambiante. Par contre si le refroidissement est lent, une nouvelle phase β précipite suivant la séquence [27] :



Cette précipitation se fait dans les conditions suivantes, depuis la température T_1 jusqu'à la température T_2 la solution solide est toujours homogène. Si on abaisse davantage la température jusqu'à T_3 (fig.I.14), la solution solide se décompose en deux phases α et β , l'état final sera constitué d'un système biphasé stable thermodynamiquement.

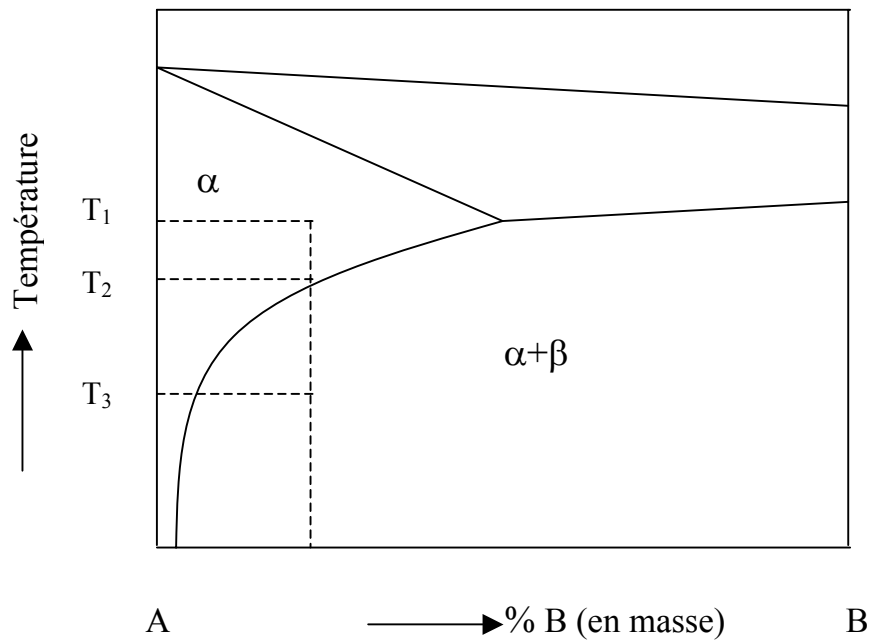


Fig.I.14: Précipitation d'une solution solide sursaturée.

On peut représenter l'évolution du système de point de vue thermodynamique par le diagramme des enthalpies dans lequel sont tracées les courbes d'enthalpie libre des deux phases aux températures T₂ et T₃ (Fig.I.15). Un abaissement de la température de T₂ à T₃ fait élever les courbes d'enthalpie libre des deux phases α et β mais celle relative à β s'élève moins que celle de la solution solide.

Le tracé de la tangente commune aux deux courbes à T₂ et à T₃ va définir la solubilité limite de β à T₂ (point C₂) et à T₃ (point C₃). A la température T₂ l'alliage de composition C₂ est encore stable sous forme d'une solution solide homogène mais à la température T₃ l'état stable correspondant à la composition C₂ est diphasé, il y a précipitation de β au sein de la solution qui s'appauvrit en soluté jusqu'à atteindre la composition C₃.

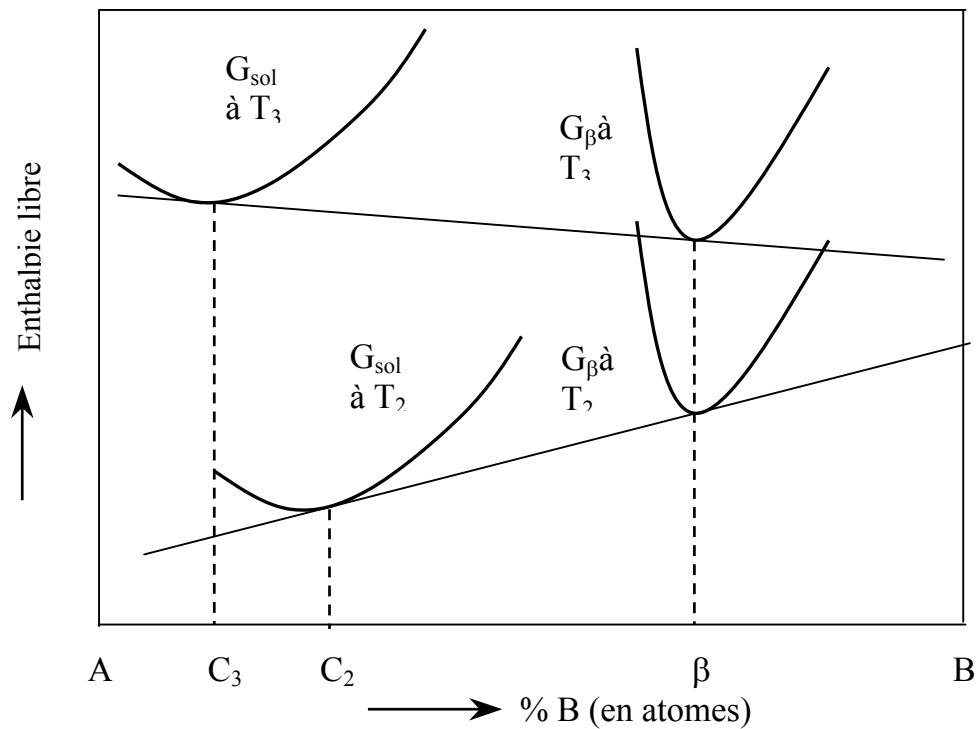


Fig.I.15: Positions relatives des courbes d'enthalpie libre d'un système A-B

I.6/ Le système Cu-Ni-Sn :

Le système Cuivre-nickel est parmi les plus simples, principalement parce que le cuivre et le nickel sont complètement solubles l'un dans l'autre en toutes proportions. Ainsi, le diagramme d'équilibre Cu-Ni présente à l'état solide une phase unique homogène indépendante des concentrations (figure I.16).

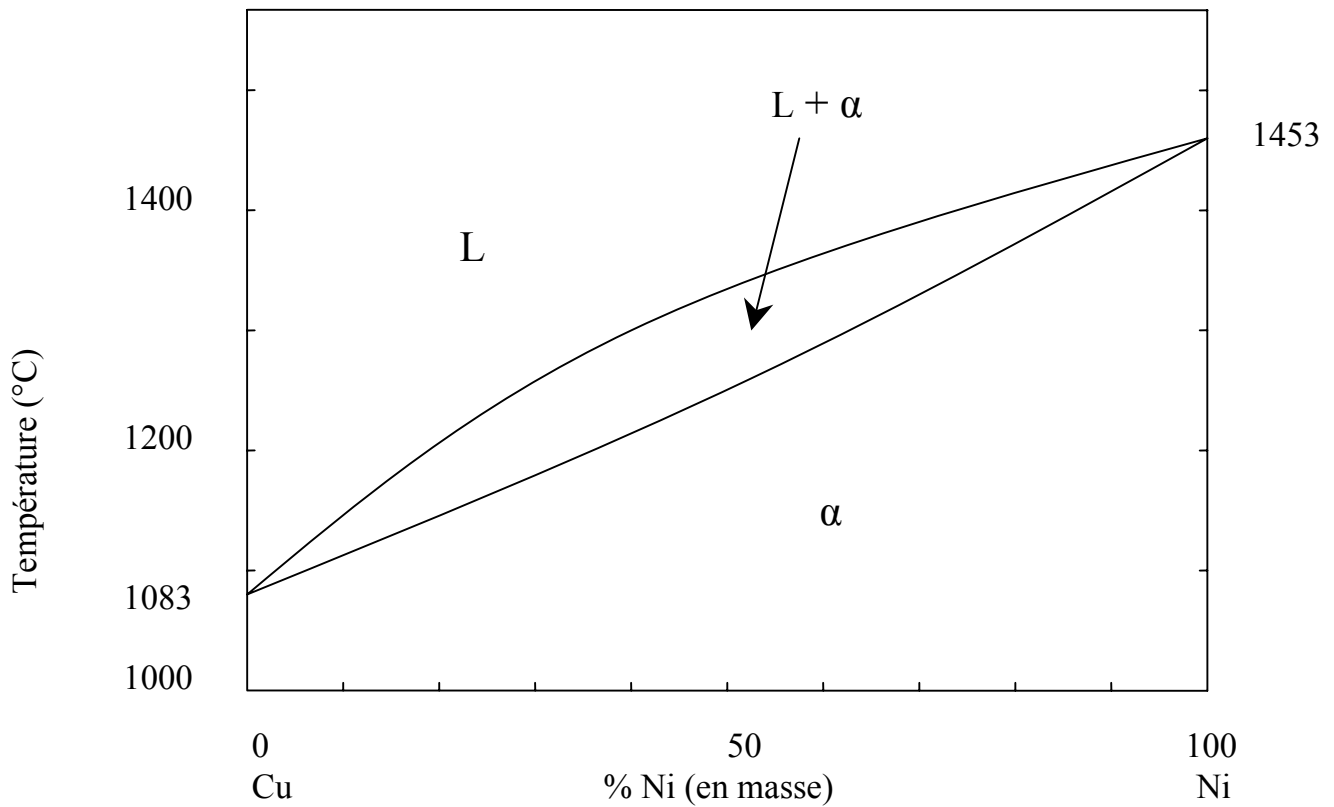


Fig.I.16: Solution solide illimitée (Cu-Ni)

En revanche, les systèmes Cu-Sn et Ni-Sn sont plus complexes et présentent des intervalles de solubilité très restreints, par conséquent, le système cuivre-nickel-étain n'est plus homogène vu la miscibilité limitée de l'étain dans le cuivre et le nickel.

Dans cette optique, le système ternaire Cu-Ni-Sn sera équivalent à un système binaire dont la matrice Cu-Ni est homogène.

L'addition du nickel au bronze a pour effet d'améliorer la fluidité et augmenter la dureté, toutefois la ductilité se voit remarquablement réduite [10]. Cependant, une série particulière du système Cu-Ni-Sn (fig.I.17) a été le sujet de nombreuses études [11], [12], [13].

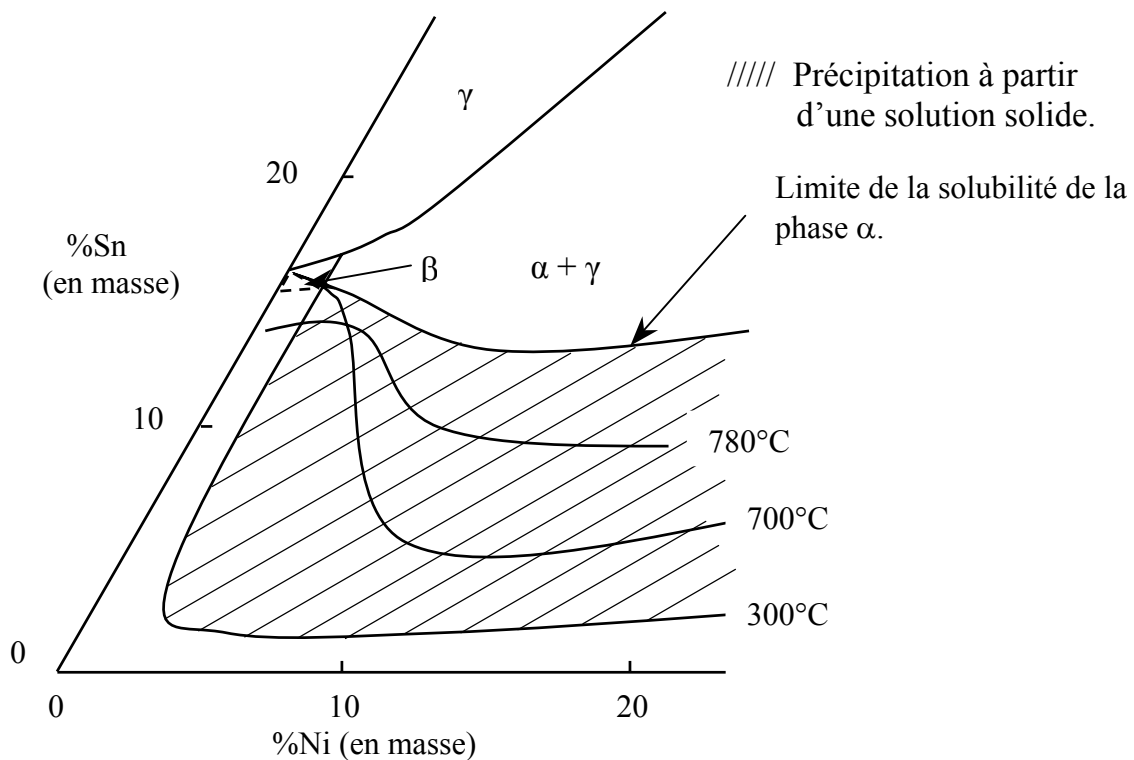


Fig.I.17: Diagramme de phases du système ternaire Cu-Ni-Sn [17].

Le nickel supprime la solubilité de l'étain dans le cuivre et étend la phase ($\alpha+\gamma$). Plusieurs travaux ont proposé différentes structures pour la phase (γ) : Ni_2Sn_4 [10], Cu_3Sn_8 [15] et $(\text{Cu}_2\text{Ni})_3\text{Sn}$ [16]. J.T. PLEWES [17] a retenu la proposition la plus plausible, à savoir $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ [14], c'est une structure (cfc) ordonnée dans laquelle les atomes du cuivre et du nickel sont interchangeables.

La figure I.18 représente le diagramme d'équilibre du système pseudo-binaire (Cu-9%Ni)-Sn [17] qui n'est pas très différent du système (Cu-10%Ni)-Sn.

Il apparaît que la solubilité de l'étain est limitée à 12% (en poids), au-delà de cette limite le système n'est jamais homogène quelque soit la température.

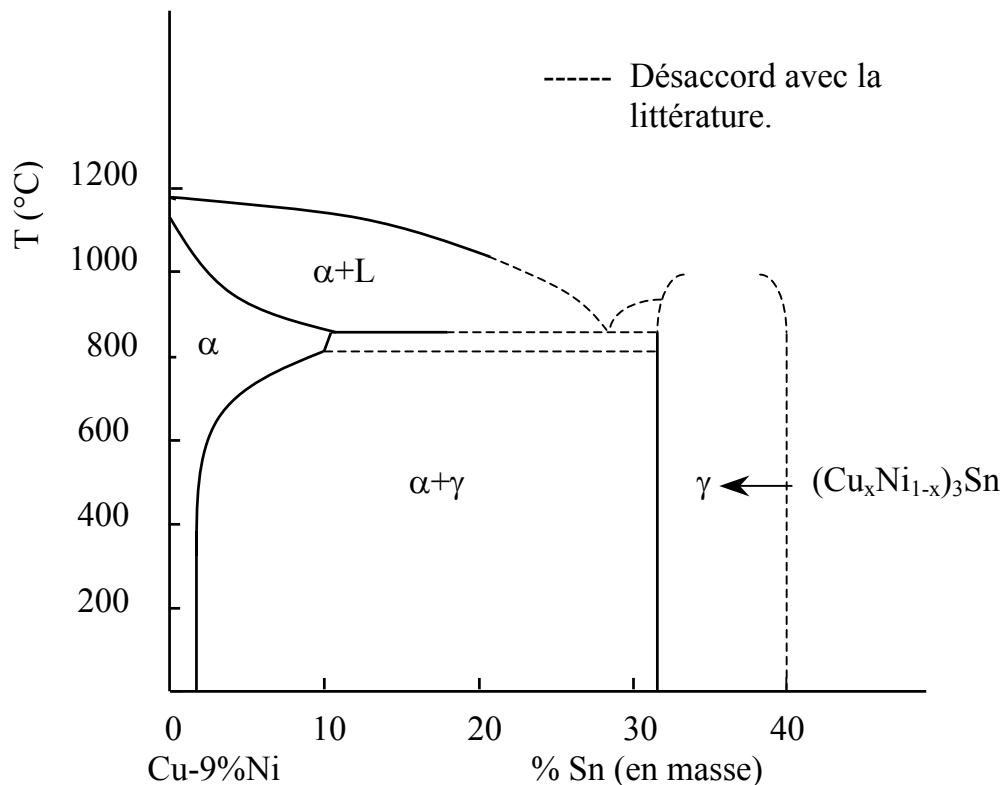


Fig.I.18: Diagramme de phases du système pseudo-binaire (Cu-9%Ni)-Sn [17].

I.7/ Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X :

Lorsqu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. L'intensité des rayons diffractés dépend

principalement de l'angle d'incidence, de la répartition des atomes dans le cristal et de leur quantité.

Dans un alliage, chaque substance aura son propre diffractogramme, ainsi on pourra remonter à la composition de cet alliage par la mesure des intensités diffractées.

I.7.1/ Intensités des rayons X diffractés :

L'intensité diffractée dépend des facteurs suivants :

- Le facteur de multiplicité (p) qui représente le nombre de familles de plans qui ont la même distance.
- Le facteur de Lorentz-polarisation ($1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cos \theta$) qui tient compte de la géométrie du montage et de l'effet de polarisation du faisceau lors de la réflexion.
- Le coefficient d'absorption linéaire (μ).
- Le facteur de température qui tient compte de l'influence de la température sur le changement des distances réticulaires et par conséquent le déplacement des raies et le changement d'intensité.
- Le facteur de structure qui représente le rapport de l'amplitude diffusée par tous les atomes de la maille par rapport à celle diffusée par un électron. Pour un cristal ne comportant que des atomes identiques, il s'écrit comme suit :

$$F = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

où x_j , y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille élémentaire.

h , k , et l sont les indices de Miller.

Pour une solution solide de substitution dont les constituants sont les éléments A et B de concentrations respectives C_A et C_B , il est donné par la relation :

$$F = C_A F_A(hkl) + C_B F_B(hkl)$$

où F_A et F_B sont respectivement les facteurs de structure des éléments A et B.

L'expression de l'intensité diffractée est donnée par [9] :

$$I = \left[\left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \Pi r} \right) \left(\frac{\mu_0}{4 \Pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2} p \right) \right] \left[\frac{e^{-2M}}{\nu} \right] \left[\frac{|F|^2}{2 \mu} \right] \quad (12)$$

où :

V est le volume de la maille.

$\left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \Pi r} \right)$: est un facteur qui dépend du montage.

$\left(\frac{\mu_0}{4 \Pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2} \right)$: est un facteur constant.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1/ Elaboration :

Pour l'élaboration des alliages Cu-10%Ni-6%Sn, Cu-10%Ni-8%Sn et Cu-10%Ni-10%Sn (en poids), des métaux très purs (taux de pureté 99,99%) sous forme massive ont été utilisés. Dans le but d'éliminer la couche d'oxyde qui se forme sur les trois éléments, ils ont été décapés en utilisant l'acide nitrique dilué (HNO₃).

Les températures de fusion du cuivre, du nickel et de l'étain sont respectivement : 1083°C, 1453°C et 231°C. Chaque préparation (CuNiSn) est élaborée dans un four à bouton, l'opération est répétée trois fois pour assurer une certaine homogénéité.

II.2/ Traitements thermiques :

Les traitements thermiques ont pour but de conférer aux produits métalliques les caractéristiques nécessaires à leur mise en œuvre et à leur utilisation, à savoir des caractéristiques mécaniques et électriques élevées ou une bonne tenue à la corrosion.

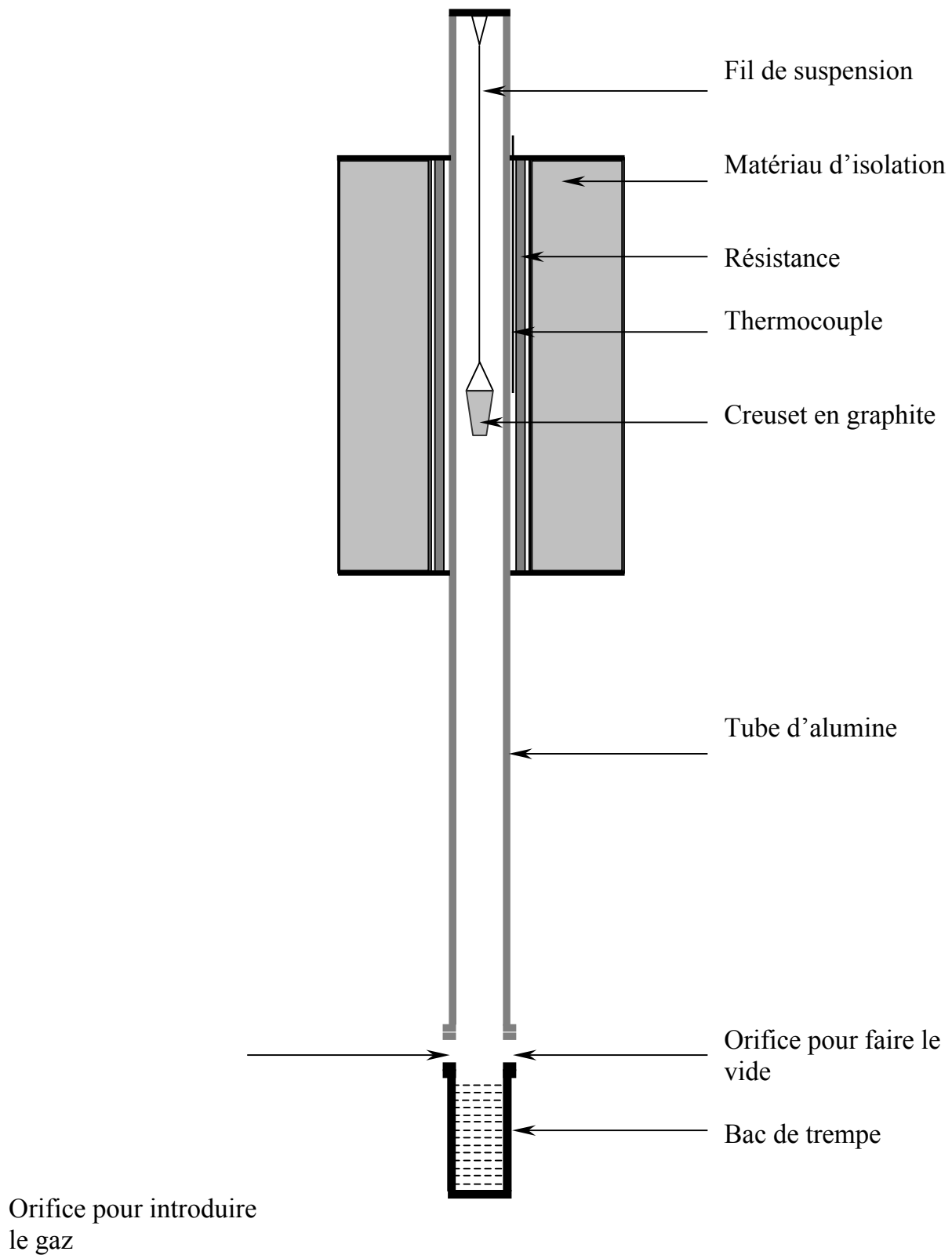
Ces traitements s'appliquent à l'état solide et consistent à maintenir le produit à une température déterminée puis le porter à la température ambiante.

Les principaux paramètres des traitements thermiques sont pour un alliage de composition et pureté donnée, la température, la durée de maintien et la vitesse de refroidissement.

a / Traitement d'homogénéisation :

Ce traitement s'applique surtout aux produits bruts de coulée en vue d'éliminer les hétérogénéités de composition appelées ségrégations qui résultent des vitesses élevées de solidification. Il consiste à chauffer les alliages à une température aussi élevée que possible (toujours au-dessous du solidus) pendant un temps suffisant, pour que par diffusion, les composants se répartissent uniformément dans le solide.

Dans ce travail, on a porté nos échantillons, après élaboration , à une température de 800°C pendant huit heures dans un four de type ADAMEL sous flux d'argon. Par la suite ils ont subi une trempe à la température ambiante pour obtenir une solution solide sursaturée.



FigII.1: Schéma de principe du four de traitement ADAMEL.

b / Traitements de revenu :

Dans les alliages cuivreux, les solutions solides sursaturées sont métastables à la température ambiante et ne se modifient pas spontanément (par vieillissement naturel).

Pour favoriser le retour à l'équilibre en provoquant certains réarrangements atomiques au sein de ces solutions qui tendent à se séparer en deux ou plusieurs phases conformément au diagramme d'équilibre, on a recours à un traitement de revenu à des températures allant de l'ambiante à 550°C pendant différents temps de maintien, ces derniers sont suivis d'une trempe pour figer la structure de la température du traitement à la température ambiante.

II.3/ Dispositif de diffraction des rayons X :

Le diffractomètre est l'instrument de mesure des intensités des rayons X diffractés. Les diffractogrammes de nos échantillons sont obtenus par un diffractomètre de type PW 1710 qui est constitué d'un axe tournant comportant l'échantillon et un goniomètre qui comporte un détecteur de rayons X tournant à une vitesse double de la vitesse de rotation de l'axe central.

Les rayons X produits par le tube ($K\alpha_1$ -Cu) sont alors diffractés par l'échantillon et collectés ensuite par un compteur relié à un traceur qui nous donne enfin le diffractogramme.

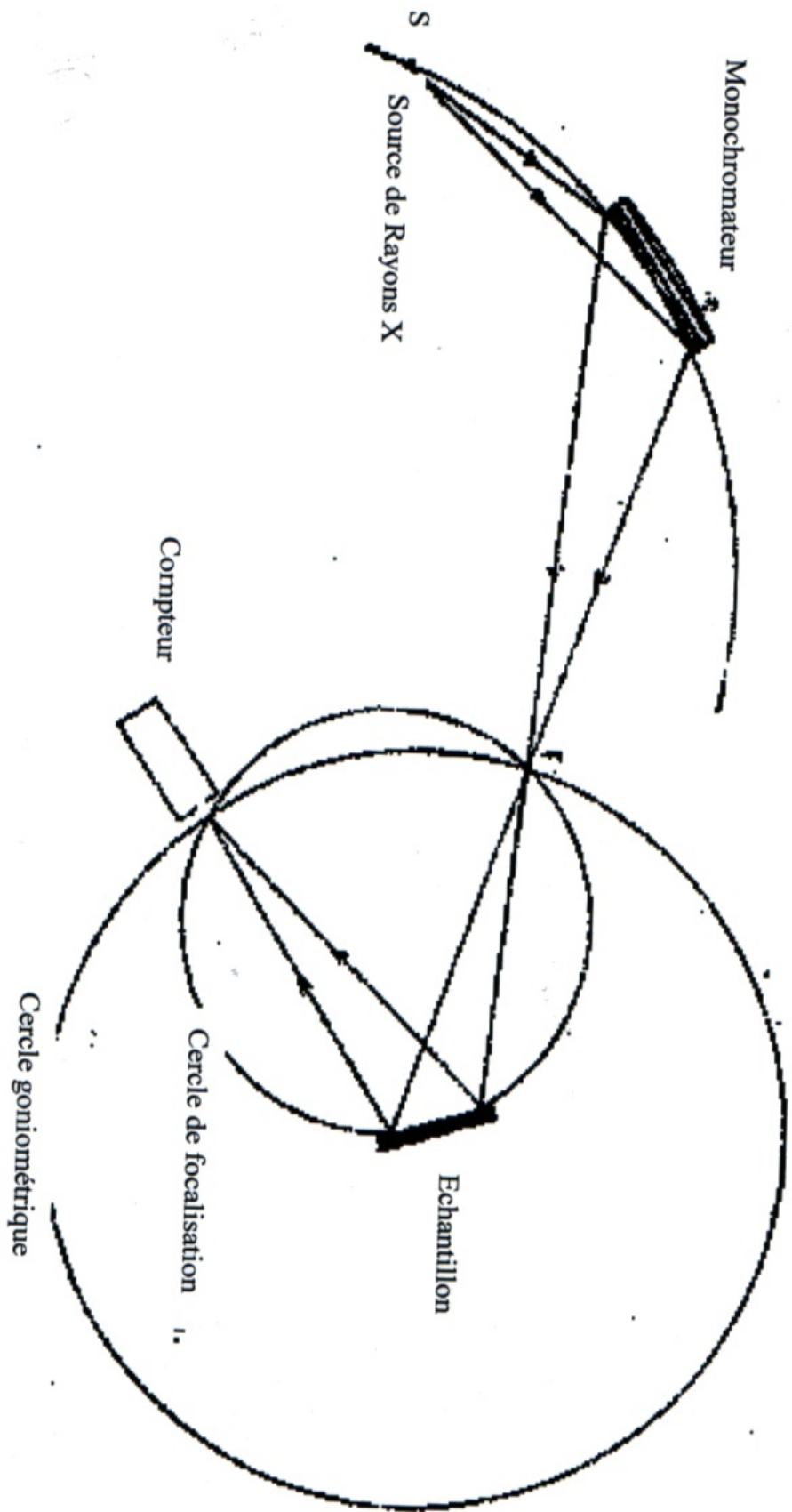


Fig.II.2 : Schéma de principe du diffractomètre de poudres.

I.4/ La microdureté :

Pour vérifier l'évolution des propriétés d'une pièce métallique notamment lors des traitements thermiques et mécaniques, la mesure de la dureté est un bon moyen pour une telle étude ; elle permet de mettre en évidence les transitions de phase en se basant sur le fait que l'apparition d'une nouvelle phase se traduit par une variation de la dureté.

De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été conçues, les plus courantes consistent à mesurer la résistance à la pénétration bien qu'il existe d'autres méthodes qui n'ont pas connu la même réputation à savoir les essais par rayage, par rebondissement ou par oscillations de pendule.

La dureté par pénétration consiste à enfoncer un pénétrateur d'un matériau suffisamment dur pour ne pas être lui-même déformé par le matériau sous essai. La dureté est donnée par le rapport entre la charge (force) du pénétrateur et la surface de l'empreinte laissée par ce dernier après un certain temps de maintien de la charge. Selon la méthode utilisée, le pénétrateur peut être de forme sphérique, conique ou pyramidale, en acier ou en diamant.

La dureté Vickers utilise un pénétrateur en diamant de forme pyramidale à base carrée, et l'angle entre deux faces opposées est de 136°. L'avantage de la forme pyramidale est le fait de faire varier les charges ; les empreintes obtenues sont géométriquement semblables et on obtient des valeurs identiques de la dureté. Elle est notée Hv (Hardness Vickers) et donnée par la relation :

$$Hv = 0.189 F/d^2 \quad (13)$$

où F est la charge d'essai et d est la moyenne des deux diagonales de l'empreinte.

Si on s'intéresse à la dureté à l'intérieur du grain (microdureté) ou si l'échantillon est lui-même petit (aiguilles, fils...), on utilise des charges au-dessous de quelques Newtons (quelques centaines de grammes-forces), ainsi les empreintes seront de dimensions micrométriques et elles ne seront observables qu'au moyen d'un microscope optique.

Afin d'obtenir de bons résultats de microdureté, certaines précautions opératoires sont à prendre :

- L'échantillon doit être préalablement poli.
- La distance entre le centre de l'empreinte et le bord de l'échantillon ou les cotés d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à 2.5d.
- L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1.5d.
- La charge doit être appliquée progressivement sans choc et maintenue pendant 15 secondes.

Dans ce travail on a utilisé un microduromètre de type MICROMET 3 BUEHLER LTD, avec une charge de 300 gf. Pour minimiser les erreurs sur les résultats, on considère la valeur moyenne de cinq mesures prises sur chaque échantillon.

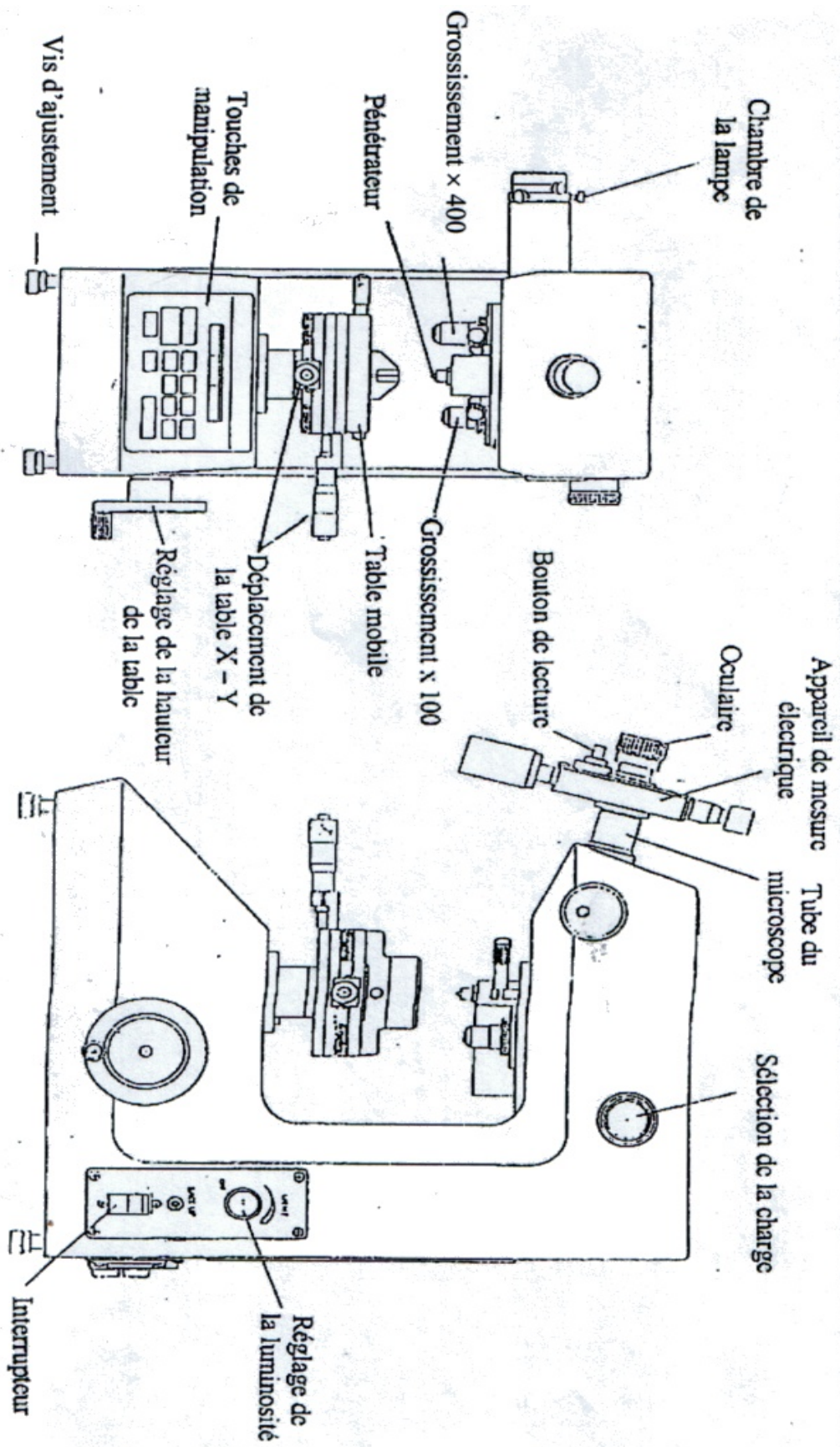


Fig. II.3 : Microduromètre MICROMET 3 BUEHLER LTD.

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1/ Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X :

Compte tenu de l'équation (12) et en calculant l'intensité relative de chaque réflexion rapportée à la raie la plus intense (I/I_{111}), on garde les termes qui ne dépendent que de la position angulaire et on pourra par conséquent comparer les intensités relatives de tous les échantillons avec celle du métal de base (théorique et expérimentale).

On constate que les valeurs expérimentales des intensités relatives obtenues pour les alliages : Cu10%Ni6%Sn, Cu10%Ni8%Sn et Cu10%Ni10%Sn (tableau 3) sont très voisines avec les valeurs expérimentales et théoriques obtenues pour le cuivre et le nickel purs qui se cristallisent dans la même structure (cfc) (tableaux 1 et 2). On constate également que tous les spectres obtenus comportent cinq raies chacun à des positions très proches de celles du cuivre et du nickel purs. Les spectres de diffraction des trois alliages ainsi que ceux des éléments purs sont représentés sur les figures III.1 et III.2.

Finalement, on pourra confirmer que les alliages précédents homogénéisés pendant huit heures et trempés à température ambiante (23°) sont des solutions solides de substitution désordonnées cristallisant dans le même réseau que ceux du cuivre et du nickel [26], on peut conclure également que l'addition de l'étain n'a pas modifié les positions des pics de diffractions, ceci est justifié par le fait que les quantités ajoutées de ce dernier sont loin de la limite de solubilité dans le cuivre (12%).

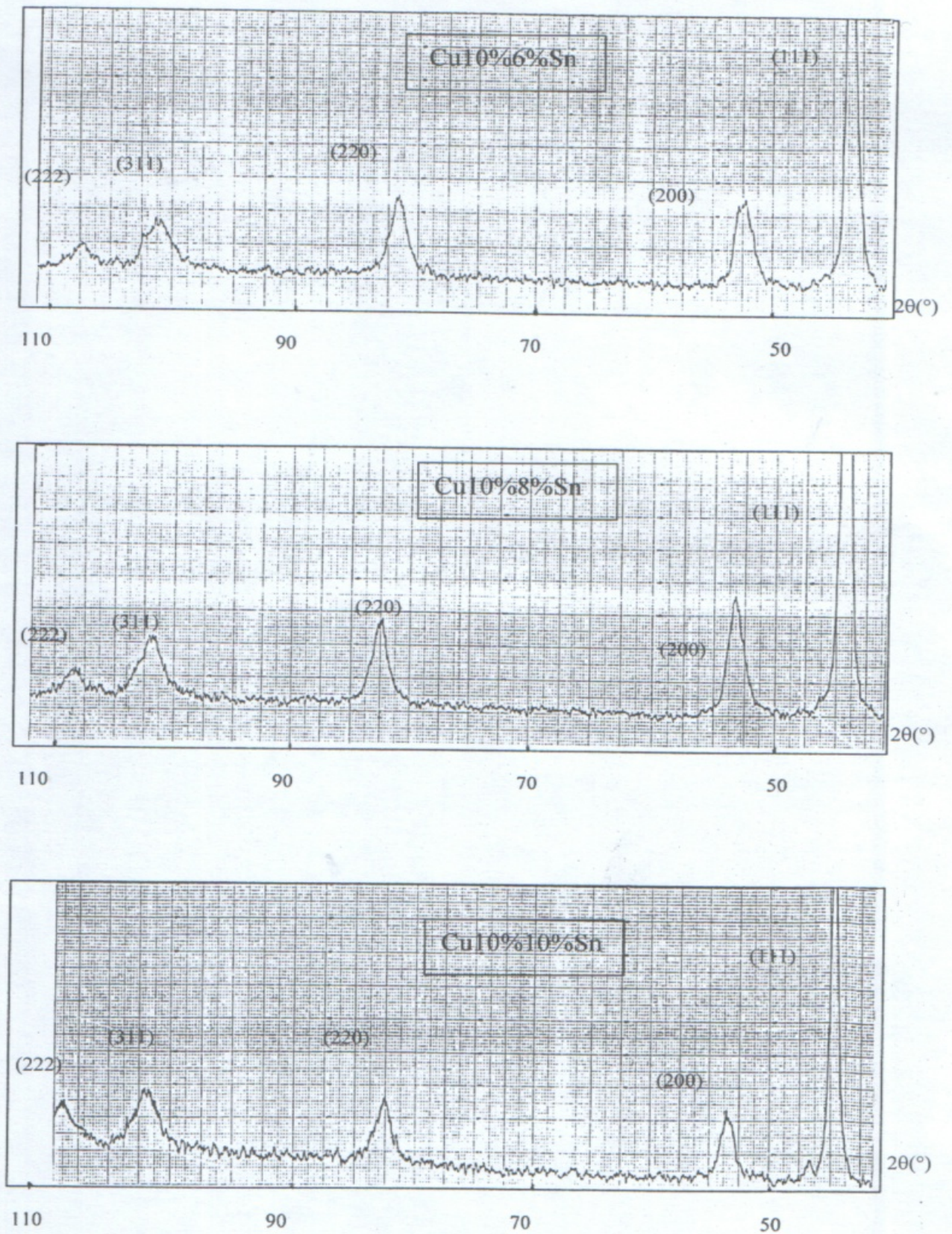


Fig.III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des trois des trois alliages.

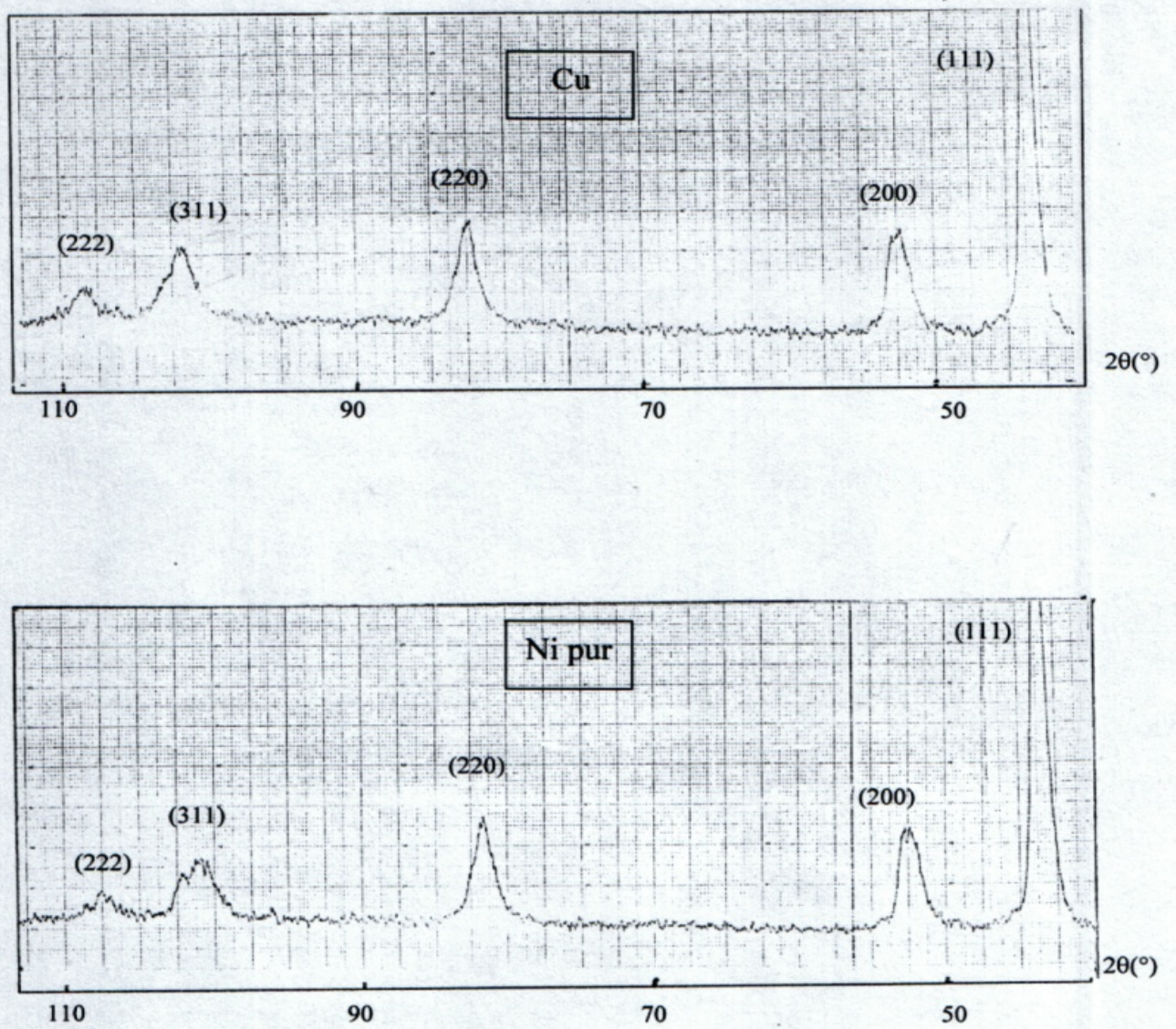


Fig.III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des éléments purs.

Cu							
(hkl)	P	θ	L_p	e^{-M}	f_{Cu}	$ F_{Cu} ^2$	I/I_{111}
111	8	21.7	12.028	0.868	22.2	7885.44	1
200	6	25.3	8.496	0.645	20.7	6855.84	0.3422
220	12	37.1	3.701	0.363	16.7	4462.24	0.109
311	24	45	2.828	0.228	14.7	3457.44	0.0812
222	8	47.6	2.75	0.203	14	3136	0.0212
Ni							
(hkl)	P	θ	L_p	e^{-M}	f_{Ni}	$ F_{Ni} ^2$	I/I_{111}
111	8	22.3	11.312	0.8973	20.6	6789.76	1
200	6	26	7.984	0.6498	19.3	5959.84	0.3365
220	12	38.3	3.495	0.371	15.56	3873.81	0.1093
311	24	46.5	2.768	0.1980	13.65	2981.16	0.0711
222	8	49.3	2.728	0.1900	13.1	2745.76	0.0206

Tableau 1 : Evaluation théorique des rapports d'intensités rapportés à la raie la plus intense, pour le cuivre et le nickel.

Cu					
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
θ	21,7	25,3	37,1	45	47,6
I/I_{111}	1	0,3414	0,1024	0,0869	0,0240
Ni					
(hkl)	(111)	(200)	(200)	(311)	(222)
θ	22,3	26	38,3	46,5	49,3
I/I_{111}	1	0,3420	0,1039	0,0858	0,0250

Tableau 2 : Valeurs expérimentales des rapports d'intensités rapportés à la raie la plus Intense, pour le cuivre et le nickel.

Cu10Ni6Sn					
(hkl)	(111)	(200)	(200)	(311)	(222)
θ	21,9	25,6	37,4	45,2	47,5
I/I_{111}	1	0,3398	0,1018	0,0872	0,0246
Cu10Ni8Sn					
(hkl)	(111)	(200)	(200)	(311)	(222)
θ	22	25,6	37,6	45,4	47,7
I/I_{111}	1	0,3425	0,1028	0,0867	0,0241
Cu10Ni10Sn					
(hkl)	(111)	(200)	(200)	(311)	(222)
θ	21,8	25,4	37,5	45,4	47,5
I/I_{111}	1	0,3396	0,1035	0,0874	0,0254

Tableau 3 : Valeurs expérimentales des rapports d'intensités rapportés à la raie la plus intense pour les trois alliages.

2/ Durcissement par vieillissement de CuNiSn :

Pour étudier l'influence de la température de revenu (ou de vieillissement) T_V et du temps de vieillissement t_V sur la dureté de CuNiSn, on a établi des courbes isochrones $H_V(T)$ et des courbes isothermes de dureté $H_V(t)$.

2.1/ Isochrones de dureté $H_V(T)$:

Des isochrones de dureté ont été établies (Figures III.3, III.4, et III.5) pour 3 concentrations différentes de Sn (6%, 8%, et 10%) dans un domaine de température allant de 23°C à 550°C, avec des temps de vieillissement de $t_V = 2, 5$ et 10 mn.

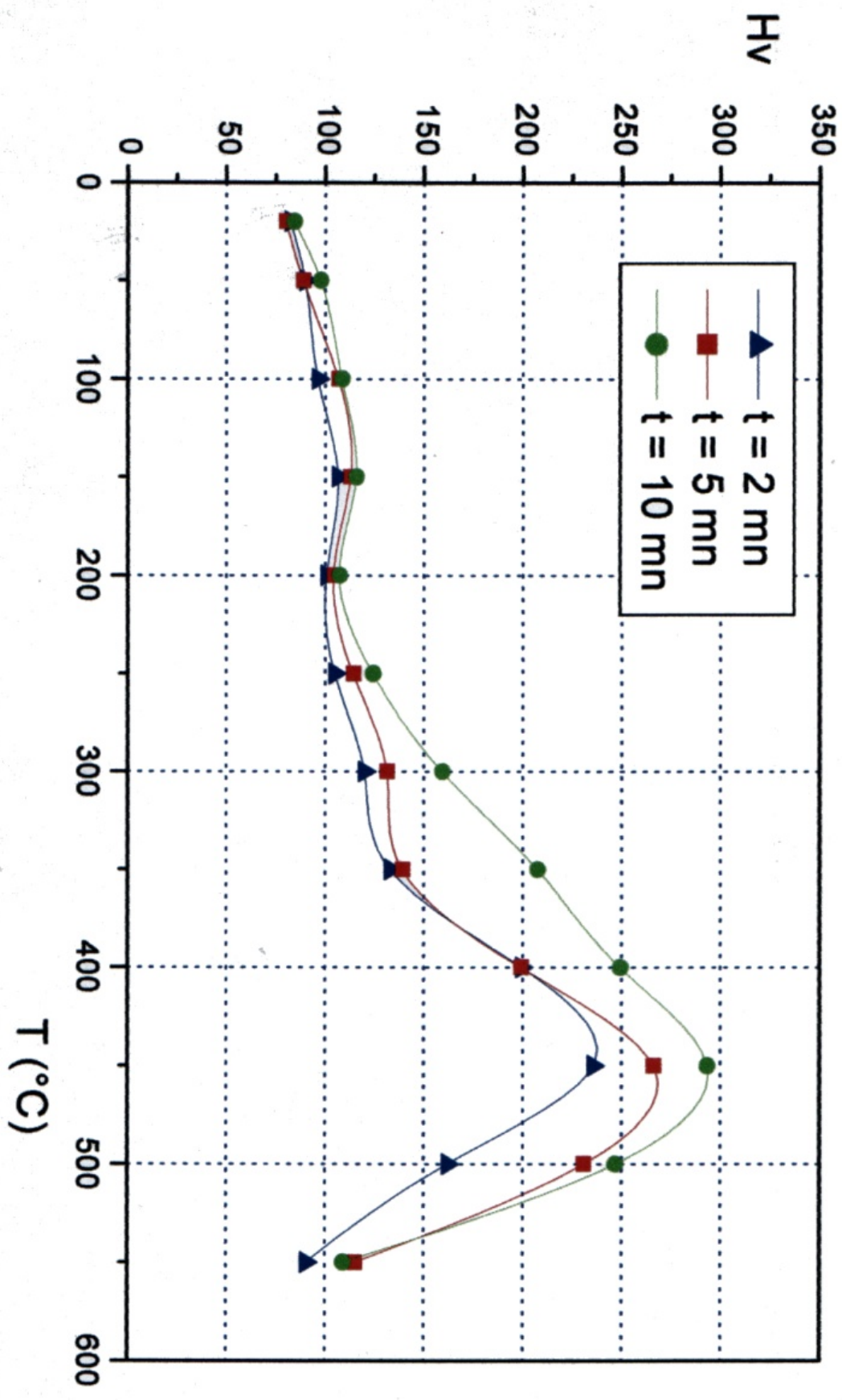


Fig.III.3 : Courbes isochrones de dureté de Cu10%Ni6%Sn.

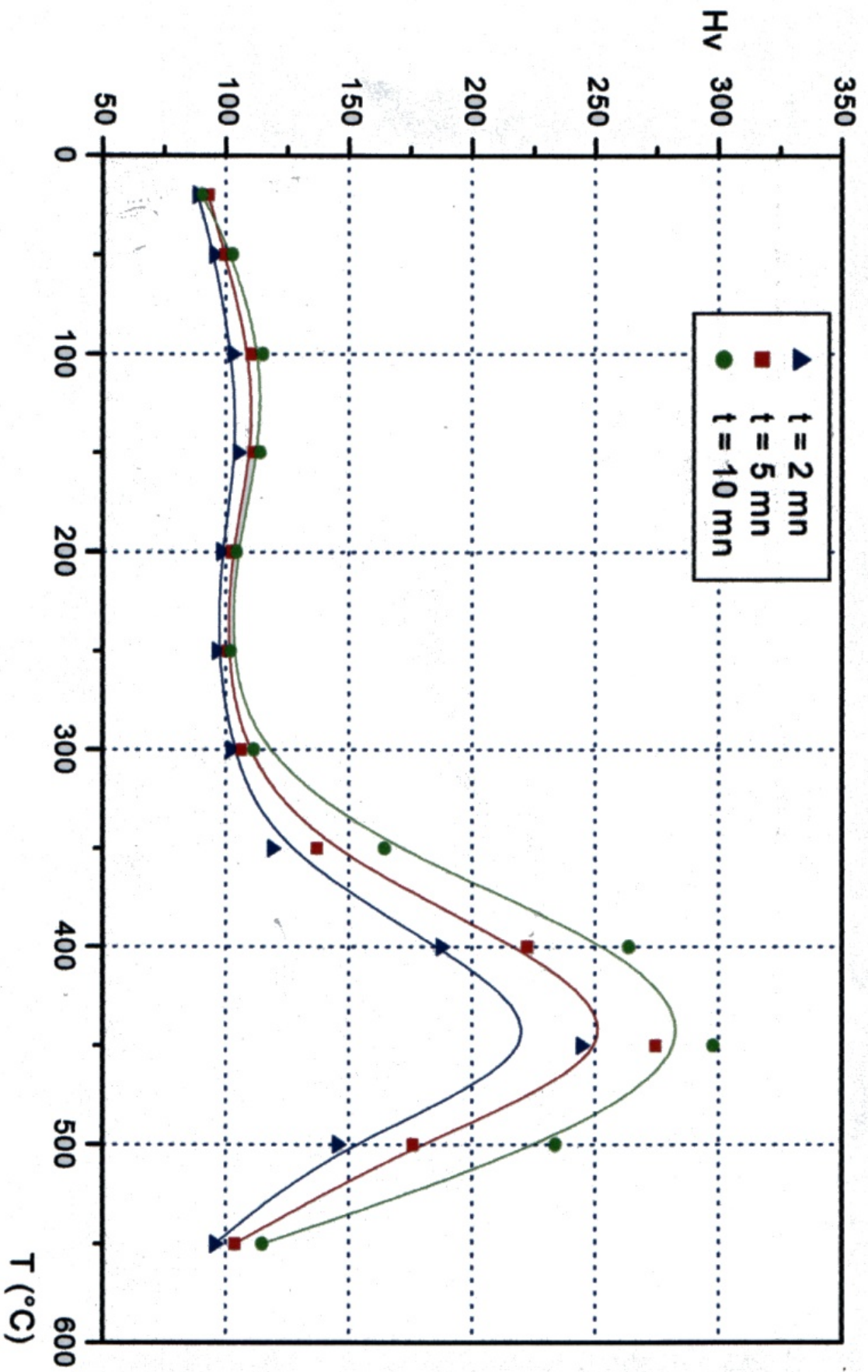


Fig.III.4 : Courbes isochrones de dureté de Cu10%Ni8%Sn

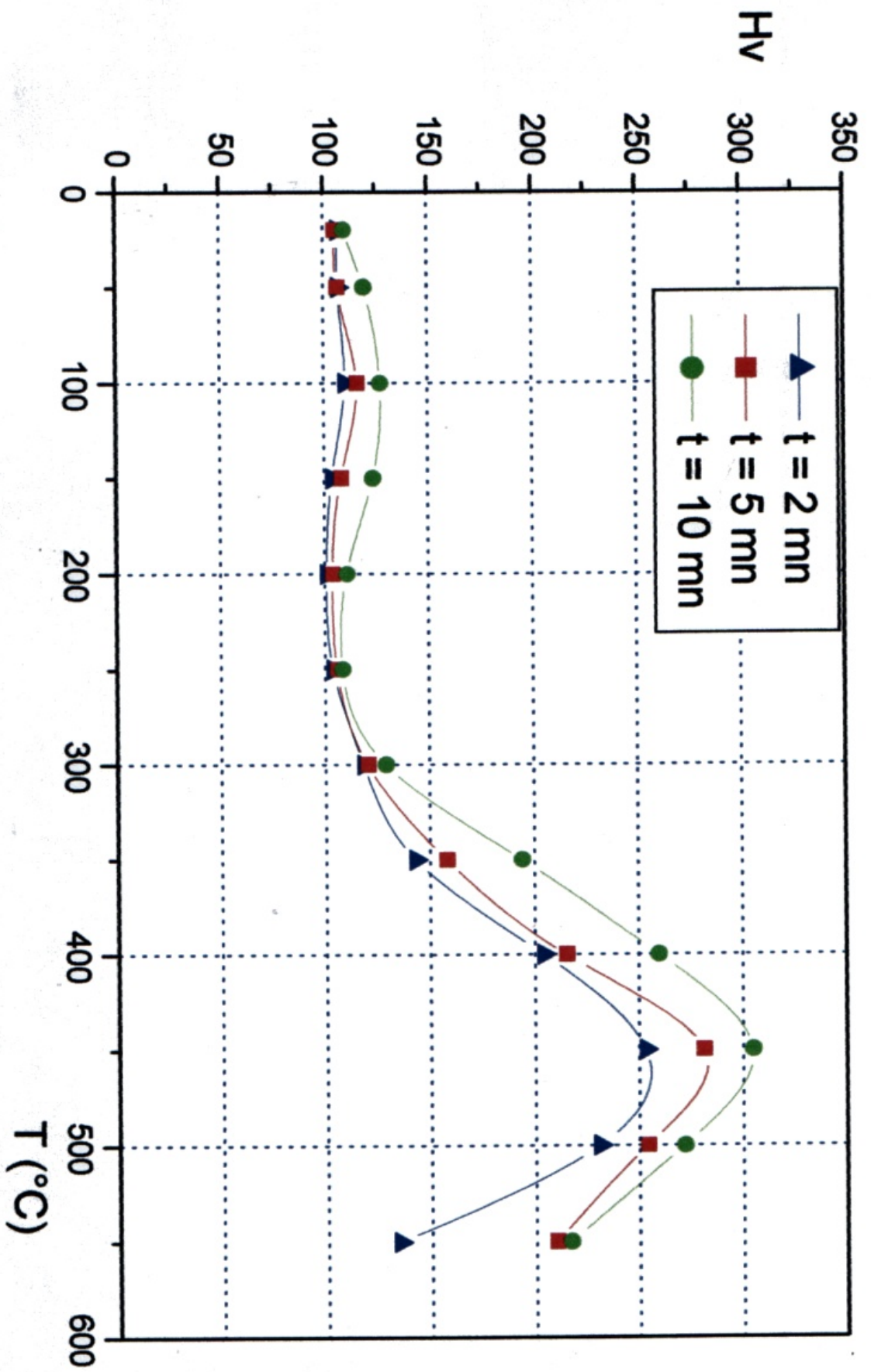


Fig.III.5 : Courbes isochrones de dureté de Cu10%Ni10%Sn

Les variations $H_V(T)$ pour différents t_V , où T est la température de vieillissement (ou de revenu) et t_V , le temps de maintien à cette température (temps de vieillissement), montrent que le durcissement de CuNiSn se produit suivant deux étapes :

- la première correspond au premier maximum de dureté, à $T=110^\circ\text{C}$ (durcissement « à froid »).
- La deuxième, à $T= 450^\circ\text{C}$, correspond au deuxième maximum de dureté (durcissement « à chaud »).

2.1.1/ Durcissement « à froid » :

Ce type de durcissement apparaît dans le domaine de températures allant de 23°C à 225°C ; il serait dû à des amas d'atomes de soluté Sn. En effet, comme pour les systèmes binaires AlAg et AlZn [18][19] dont le durcissement par vieillissement se produit en deux étapes (formation d'amas d'atomes de Ag pour l'un, et d'atomes de Zn pour l'autre, au cours de la première étape), on peut considérer le système ternaire CuNiSn comme un système binaire avec une matrice (CuNi) sursaturée par des atomes Sn, d'où la désignation de cet alliage par « pseudo-binaire » [20] ; lors de la trempe de la solution solide sursaturée (CuNi)Sn, de la température d'homogénéisation 800°C , à la température ambiante 23°C , les lacunes "haute température" sont figées à 23°C , créant ainsi une sursaturation de lacunes. Cet excès de lacunes permet une diffusion rapide des atomes Sn qui se rassemblent pour former des amas ou zones GP. Après trempe à 23°C , le coefficient de diffusion D' des atomes Sn est $D'=(N_l'/N_l).D$ où N_l' et N_l sont, respectivement, le nombre de lacunes à 800°C et celui à 23°C . ; et D , le coefficient de diffusion de ces atomes à 23°C , ce qui donne $D'\sim 10^5.D$. Ce coefficient de diffusion par mécanisme lacunaire à une température T est donné [21] par

$$D = A.\exp(-(E_a + E_{f,l})/kT)$$

où E_a est l'énergie d'activation d'un atome de soluté, $E_{f,l}$, l'énergie de formation d'une lacune et A , une constante.

Ces amas ou zones GP constituent la phase de pré-précipitation cohérente avec le réseau de la matrice.

Pour $T > 23^\circ\text{C}$, H_V augmente, atteint un maximum à $T = 110^\circ\text{C}$, puis diminue jusqu'à un minimum dont la valeur change suivant la concentration C , de Sn (Tableau 4) :

$C(\text{m})$	H_{V0}	$(H_V)_{\text{min}}$	$T_{\text{min.}}$
6%Sn	84	107	200°C
8%Sn	90	101	250°C
10%Sn	109	108	250°C

Tableau 4 : Cas de l'isochrone de dureté de $(\text{Cu}10\%\text{Ni})_x\%\text{Sn}$ pour $t_V = 10$ min.

Pour la concentration de 10%Sn, aux erreurs de mesures près, $(H_V)_{\text{min.}}$ est égale à la valeur H_{V0} de l'échantillon non vieilli (mesure de dureté juste après homogénéisation et trempe). Cela signifie qu'à 250°C , il y a dissolution des zones GP qui provoquent ce durcissement. Pour les concentrations de 6% et 8% de Sn, les valeurs de $(H_V)_{\text{min.}}$ sont supérieures à H_{V0} : il y a dissolution partielle de ces amas durcissants.

2.1.2/ Durcissement « à chaud » :

A partir de $T = 250^\circ\text{C}$, la dureté commence à croître, jusqu'à atteindre un maximum pour $T = 450^\circ\text{C}$, puis diminue après cette température.

Cette augmentation de la dureté est due à la formation d'une phase métastable δ semi-cohérente avec le réseau. Cette phase métastable a été caractérisée par différents

auteurs au moyen de la microscopie électronique (TEM) et de la diffraction électronique (ED)[22][23][24].

La phase δ se forme donc , soit après dissolution totale des zones GP (cas de Cu10%Ni10%Sn), soit après une dissolution partielle de ces zones (cas de Cu10%Ni6%Sn et Cu10%Ni8%Sn). Selon certains auteurs [25], cette phase résulterait de la transformation de deux autres phases métastables, le mécanisme de formation de ces phases étant la décomposition spinodale.

A partir de $T > 450^\circ\text{C}$, apparaissent les premiers germes du précipité d'équilibre γ . Cela se traduit par un début d'adoucissement : la dureté H_V diminue car γ devient incohérent avec le réseau de la matrice. Sa structure cristallographique serait DO_3 et sa formule $(\text{CuNi})_3\text{Sn}$ [24]. Ce précipité à structure lamellaire, se forme par précipitation discontinue.

Les tableaux 5 et 6 résument les valeurs expérimentales de dureté en fonction la température de revenu.

(°C)	H_V (N/mm ²)		
	t = 2 mn	t = 5 mn	t = 10 mn
20	88.6	92.9	90.4
50	95.3	99.53	102.6
100	102.66	110.26	114.8
150	104.88	111.14	113.74
200	98.2	102.11	104.2
250	96.46	100.36	101.76
300	102.1	106.24	111.18
350	118.9	136.92	164.3
400	187.3	222.2	263.52
450	244.33	274.3	297.76
500	145.32	175.8	233.68
550	95.5	103.6	114.72

Tableau 5 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction de la température de revenu pour différents temps de maintien pour l'alliage Cu10%Ni8%Sn.

T(°C)	Hv (N/mm ²)		
	t = 2 mn	t = 5 mn	t = 10 mn
20	106.22	105.4	109.8
50	102.33	106.5	119.33
100	110.13	115.96	127.11
150	103.75	108.04	123.33
200	100.89	103.78	110.65
250	103.9	105.76	108.4
300	118.31	120.21	128.89
350	143.05	158.02	194.04
400	204.21	215.24	259.6
450	253.2	281.2	304.68
500	230.97	253.99	271.7
550	134.62	210.16	216.9

Tableau 6 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction de la température de revenu pour différents temps de maintien, pour l'alliage Cu10%Ni10%Sn.

2.2) Isothermes de dureté $H_V(t)$:

On a d'abord, établi l'isotherme à $T=200^{\circ}\text{C}$ (fig.III.6) pour la solution solide Cu10%Ni6%Sn, pour mettre en évidence la dissolution des amas de Sn. En effet, les isochrones de dureté de CuNiSn (figures III-3,4 et 5) montrent qu'à 200°C , la phase de pré-précipitation est dissoute et, qu'à partir de cette température ($T>200^{\circ}\text{C}$) la dureté de la solution solide commence à augmenter ; cela est dû au début de la formation de la phase métastable de transition δ .

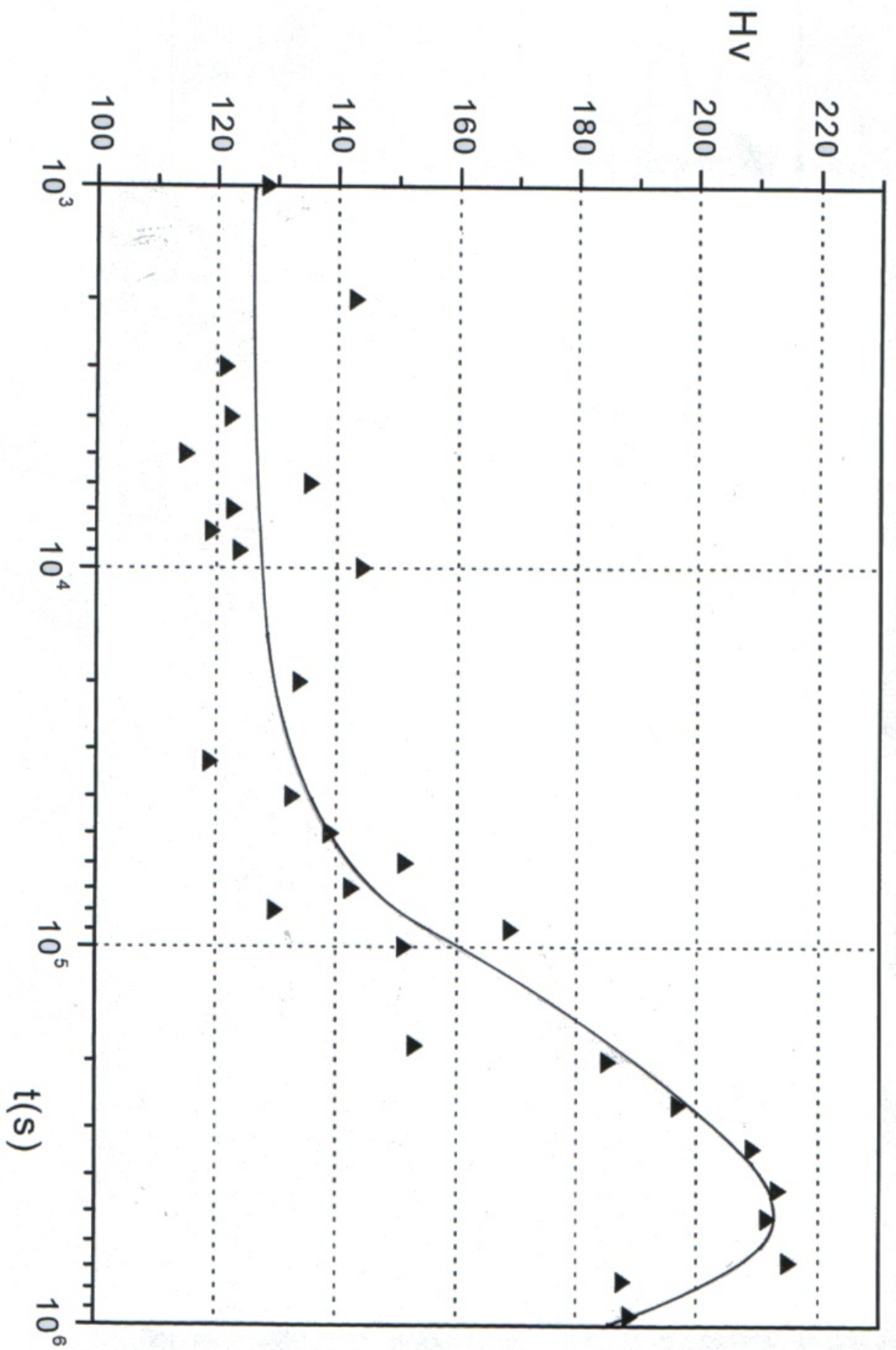


Fig.III.6 : Courbe isotherme de dureté de Cu10%Ni6%Sn pour T=200°C

On observe sur cette isotherme à 200°C que pour des temps de maintien à cette température allant de 1000 à 3.10^4 s, la dureté est constante : il n'y a aucune formation de nouvelle phase ; et qu'à partir du temps 4.10^4 s, la dureté augmente : c'est le début de formation de la phase métastable δ . Cet accroissement de la dureté se poursuivra jusqu'à $t=5.10^5$ s, temps au-delà duquel H_V commence à décroître ; Cette décroissance est due à l'apparition de la phase d'équilibre γ , incohérente avec la matrice.

Les zones GP (amas de Sn) étant dissoutes à 200°C, pour observer leur formation et déterminer leur temps de vie, il est nécessaire d'établir des isothermes de dureté à $T < 200^\circ\text{C}$. En se référant aux isochrones de dureté des solutions solides Cu10%Ni8%Sn et Cu10%Ni10%Sn (figures III.4 et III.5), on a établi pour ces échantillons, les isothermes de dureté à 110°C. Ainsi, on s'intéresse à la phase de pré-precipitation qui se forme à basse température ($23^\circ\text{C} \rightarrow 225^\circ\text{C}$) et qui cause un durcissement plus faible que celui provoqué par la phase métastable δ .

(dans le domaine de température $250^\circ\text{C} \rightarrow 450^\circ\text{C}$). Beaucoup de travaux ont été effectués sur CuNiSn à 300°C et 400°C mais, peu l'ont été dans le domaine inférieur à 200°C . Aussi, après détermination de la température de formation maximale de ces zones ($T_{GP} = 110^\circ\text{C}$), nous avons établi des isothermes de dureté pour les échantillons Cu10%Ni8%Sn (E1) et Cu10%Ni10%Sn (E2) (Figures III.7 et III.8) à T_{GP} .

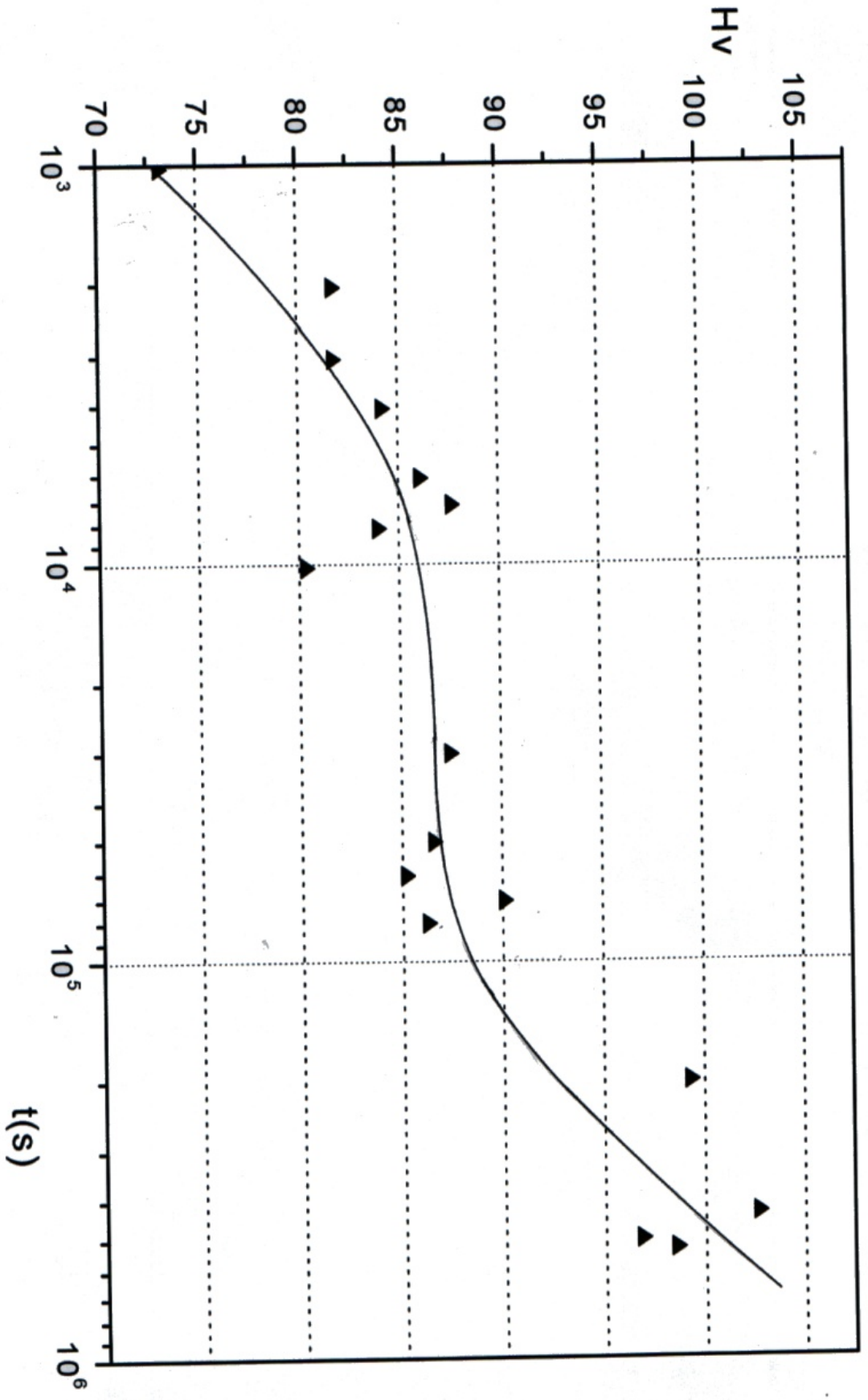


Fig.III.7 : Courbe isotherme de dureté de Cu10%Ni8%Sn pour $T=110^{\circ}\text{C}$

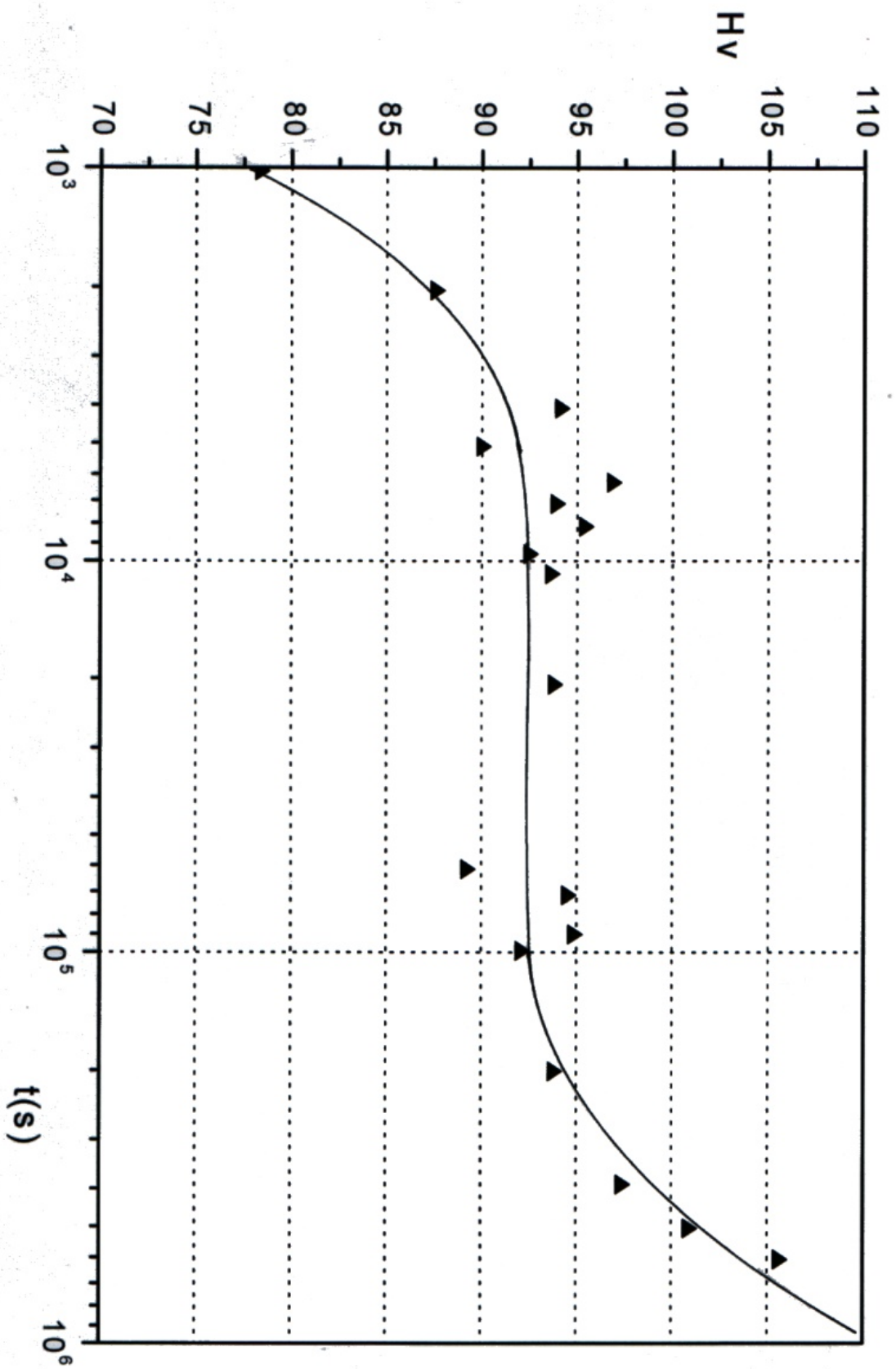


Fig. III.8 : Courbe isotherme de dureté de Cu10%Ni10%Sn pour T=110°C

On observe que pour ces deux échantillons, la formation maximale des zones GP est atteinte après un traitement thermique à $T_{GP} = 110^{\circ}\text{C}$ durant $t_1=10^4$ s, et les échantillons ont alors une dureté maximale : $H_V=93$ pour E1 et $H_V=86$ pour E2. Puis, jusqu'à des temps de maintien à T_{GP} de $t_2=80000$ s pour E1 et $t_2=120000$ s pour E2, la dureté conserve sa valeur maximale : le nombre de zones GP est maximal. Pour des temps de maintien supérieurs à t_2 , la dureté augmente à nouveau ; cet accroissement est dû aux premiers germes de la phase métastable δ . Le domaine de temps de maintien à l'intérieur duquel la dureté H_V est constante définit la durée de vie τ des zones GP (Tableau 7) : $\tau = (t_2 - t_1)$

Temps (s)	t_1	t_2	τ
Echantillon E1	10000 s	80000 s	70000 s \approx 19.4 h.
Echantillon E2	10000 s	120000 s	110000s \approx 30.5 h.

Tableau 7 : Temps de vie τ des zones GP (échantillons E1 et E2)

Pour des temps supérieurs à t_2 , les zones GP deviennent des sites de germination de la phase δ .

Les valeurs expérimentales de dureté en fonction du temps de revenu, pour les deux échantillons sont représentées sur le tableau 8.

Echantillon E1 (Cu-8Ni-8Sn):

Son isochrone de dureté (fig.III.4) montre que lorsque T augmente la dureté H_V augmente à cause de la formation des zones GP, puis H_V diminue avec la dissolution (réversion) des zones sans toutefois atteindre la valeur du départ (celle de l'échantillon non traité thermiquement), il y a donc réversion partielle des zones GP. L'isotherme $H_V(t)$ à 110°C nous permet de déterminer le temps de vie des zones : c'est le temps au cours duquel H_V reste constante (figure III.7) :

$$\tau_{E1} = 8 \cdot 10^4 - 10^4 = 7 \cdot 10^4 \text{ s} = 19.4 \text{ h}$$

H_V reprend son accroissement à partir de $T = 250^{\circ}\text{C}$, accroissement dû à la formation

de la phase métastable δ .

Echantillon E 2 (Cu₈Ni₁₀Sn):

Sur la figure III.5, l'isochrone de dureté de cet échantillon montre qu'il y a réversion totale des zones : lorsque T augmente, Hv croît avec l'apparition des zones, puis diminue pour atteindre la valeur de l'échantillon non traité thermiquement car toutes les zones sont dissoutes; le temps de vie de ces zones est déterminé sur l'isotherme Hv(t) (figure III.8) :

$$\tau_{E2} = 1.2 \cdot 10^5 - 10^4 = 11 \cdot 10^4 \text{ s} = 30.5 \text{ h}$$

Pour un temps de traitement $t > 1.2 \cdot 10^5 \text{ s}$ à $t = 110^\circ\text{C}$, Hv augmente à nouveau à cause de la formation de la phase métastable δ .

Remarque :

La dispersion des valeurs moyennes de H_v n'est pas due à des erreurs de mesures provenant de l'appareil de mesures, mais à une homogénéisation non suffisante des échantillons : il semble que le traitement d'homogénéisation à $T = 800^\circ\text{C}$, devrait être prolongé au-delà de 08 heures.

Cu10%Ni8%Sn		Cu10%Ni10%Sn	
t (s)	Hv (N/mm ²)	t (s)	Hv(N/mm ²)
1020	73.124	1020	78.33
2040	81.725	2040	87.55
3060	81.74	4080	94.1
4080	84.16	5100	89.975
6120	86.03	6300	96.825
7140	87.6	7140	93.875
8160	83.93	8160	95.375
10200	80.3	9600	92.45
30060	87.42	10800	93.6
50100	86.55	20700	93.7
60900	85.16	61140	89.175
70500	90.06	71340	94.475
80160	86.225	90000	94.81
200820	99.275	99000	88.05
502800	96.8	200580	93.75
432480	102.64	390000	97.34
53100	98.525	504600	100.85
		606780	105.56

Tableau 8 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction du temps de revenu pour une température de traitement T = 110°C.

Cu10%Ni6%Sn	
t (s)	Hv(N/mm ²)
1000	128,033
2000	142,66
3000	121,2
4000	122,066
6000	135,3
7000	122,43
8000	118,9
9000	123,56
10000	143,96
20000	133,55
32400	118,7
40000	132,375
50000	138,76
60000	151,133
70000	142,166
80000	129,566
90000	168,66
100000	150,933
182000	152,76
200000	184,93
260000	196,675
338400	208,96
435900	213,166
519120	211,43
678600	214,9
764200	187,46
941760	188,65

Tableau 9 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction du temps de revenu pour une température de traitement T = 200°C, pour l'alliage Cu10%Ni6%Sn.

CONCLUSION :

Nous avons étudié trois alliages de la solution solide CuNiSn, il s'agit de Cu-10%Ni-x %Sn où $x = 6, 8$ et 10 , qui ont été élaborés au laboratoire, homogénéisés et trempés à température ambiante.

La diffraction des rayons X a montré que les spectres obtenus pour les trois alliages comportent cinq raies chacun, à des positions angulaires très proches de celles du cuivre et du nickel purs. Ceci nous a amené à montrer que nos échantillons sont bien des solutions solides de substitution désordonnées cristallisant dans la structure cfc. Par conséquent, les proportions des éléments d'addition (Ni et Sn) sont situées dans les intervalles de solubilité de chaque élément ; rapportés par la littérature, en particulier l'étain qui a une solubilité limitée dans le cuivre.

Nous avons étudié l'effet du temps et de la température du traitement de revenu sur le mécanisme et la séquence de précipitation. L'étude du durcissement par vieillissement a révélé qu'il se produit suivant deux étapes :

- Un durcissement à « froid » qui apparaît aux basses températures, entre 23°C et 225°C ; il serait dû à des amas de soluté Sn ou zones GP. La dureté passe par un maximum à $T=110^{\circ}\text{C}$ puis par un minimum dont la valeur varie avec la concentration de Sn.
- Un durcissement à « chaud » qui apparaît à partir de $T = 250^{\circ}\text{C}$ où la dureté passe par un maximum à $T=450^{\circ}\text{C}$ pour diminuer après. L'augmentation de la dureté est expliquée par la formation d'une phase métastable semi-cohérente avec le réseau, elle se forme soit après dissolution partielle des zones GP (cas de Cu-10%Ni-6%Sn et Cu-10%Ni-8%Sn), soit après dissolution totale de ces zones (cas de Cu-10%Ni-10%Sn). Un précipité d'équilibre commence à apparaître à partir de $T=450^{\circ}\text{C}$, cela se traduit par un adoucissement car le précipité devient incohérent avec le réseau de la matrice. Sa structure serait DO_3 et sa formule $(\text{CuNi})_3\text{Sn}$.

On envisage de poursuivre la détermination d'isochrones et d'isothermes de dureté, pour des solutions solides dont la concentration de Ni sera inférieure à 10%, avec les mêmes concentrations de Sn . Par ailleurs, des mesures en calorimétrie (DSC) seront effectuées pour tous les échantillons élaborés afin de caractériser la précipitation dans le domaine $23 \rightarrow 550^{\circ}\text{C}$.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] :I.LAKHTINE, Métallographie et traitements thermiques des métaux, 2^{ème} édit., Edition MIR, MOSCOU (1978).
- [2] :R.W.CAHN, Physical metallurgy, 2^{ème} édit., Université de SUSSEX, ANGLETERRE.
- [3] :S.ABBAS, Thèse de Magister, Institut de physique, USTHB (2000).
- [4] :F.G.FUMI, Phys.Mag. 46, 1007, 1955.
- [5] :M.BEYELER, Y.ADDA, J.Physics, 29, 345, 1968.
- [6] :F.MOYA,G.E.GONTIER-MOYA, F.BROUTY-CABANE, Phys.Stat.Sol, 35, 893, 1966.
- [7] :Y.ADDA et al, Eléments de metallurgie physique, 9^{ème} série, Tome 4, CEA, FRANCE, 1990.
- [8] :A.PAWLOWSKI et P.ZIEBA, Transformation controlled by diffusion and moving boundaries, Archives of metallurgy (1991).
- [9] :B.D.CULLITY, Elements of X-ray diffraction (1978).
- [10] :E.WISE et J.EASH, Trans.AIME, Vol.111,pp.218-44,1934.
- [11] :J.EASH et C.UPTHEGROVE, Trans. AIME, Vol.104, pp.221-49, 1933.
- [12] :W.PRICE, C.GRANT et A.PHILLIPS, Trans. AIME, Vol.78, pp.511-13, 1928
- [13] :E.FETZ, Korros Metallshutz, Vol. 11, pp.217-29.
- [14] :B.BASTOV et D.KIRKWOOD, J.Inst.Metals, Vol 91, pp.277-33, 1935.
- [15] :W.LEO, Metall., Vol. 21, pp.908-12, 1957.
- [16] :F.BADIA, Proc.ASTM, Vol. 62, pp.665-74, 1962.
- [17] :J.T. PLEWERS, Metall.Trans.,Vol. 6A, pp. 537-44, mars 1975.
- [18] :A.GABER et N.AFIFI, J.of.Mat.Sc.27 (1992)
- [19] :W.KÖSTER et F.BRAUMANN, Zeit.fur Metall. 43 (1952)
- [20] :J.T.PLEWERS, Met.Trans.A, vol.6A (1975)
- [21] :JOHN D.VERHOEVEN, Fundamentals of Physical Metallurgy
Ed.J.Wiley & Sons, New-York (1975)
- [22] :W.LEO, Metallurgy 21 (1967)

- [23] :B.D.BASTOW et D.H.KIRKWOOD, J.Inst.Met. 99 (1971)
- [24] :P.KRATOCHVIL, J.MENCL, J.PESICKA et N.KOMNIK, Acta Met. Vol.32, 9 (1984)
- [25] :J.C.ZHAO et M.R.NOTIS, Acta Mater. Vol.46, 12 (1998) .
- [26] :A.GUINIER, Théorie et techn. De la radiocrist., Dunod, Paris (1964).
- [27] :J.BENARD, A.MICHEL et J.PHILIBERT, Métallurgie générale, Masson, paris, 2^{ème} ed.(1994).
- [28] :A.H.COTTRELL, An introduction to physical metallurgy, (1948).