



Année 2010/2011

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET  
CRISTALLOGRAPHIQUE DES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE  
ELABORES PAR PROCEDE HF.**

**Option: Sciences des Matériaux**

**Par**

**KEBBACHE ISMAHANE**

**DIRECTEUR DE THESE: DEBILI Mohamed Yacine Pr. U. Annaba**

**Devant le Jury:**

<b>Président</b>	<b>Bougarra Bouzabata</b>	<b>Pr.</b>	<b>U. Annaba</b>
<b>Examineurs</b>	<b>Djamel Bradai</b>	<b>Pr.</b>	<b>USTHB</b>
	<b>Atmane Meddour</b>	<b>Pr.</b>	<b>U. Guelma</b>
	<b>Soliman Belkahla</b>	<b>Pr.</b>	<b>U. Annaba</b>
	<b>Abdelhafid Triki</b>	<b>M. C.</b>	<b>U. Annaba</b>

**Soutenue le 11 mai 2011**

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A:*

*Mes chers parents Rebeh et larbi*

*Mes sœurs: Houria, Fatima et Rachida.*

*Mon frère Lazhar et sa femme et les deux petits*

*takj eddine et salsabile*

*La Mémoire de mes grands parents*

*Mon mari Malek*

*Mes chères amies.*

*Tous ceux qui m'aiment et qui m'estiment.*

---

---

# Remerciements

*Je remercie tout d'abord le grand puissant dieu qui ma donné le courage, la volonté et m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe d'élaboration et caractérisation des matériaux microcristallins métastable du laboratoire LM2S (laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides) à l'institut de physique de l'université Badji-Mokhtar-Annaba. J'exprime ma très sincère reconnaissance à mon directeur de thèse monsieur le professeur MOHAMED YACINE DEBILI, pour avoir assuré la direction de ce travail, pour sa grande disponibilité, ses divers conseils et son aide précieuse surtout pour les discussions des résultats.

Je tiens à remercier ardemment les membres du Jury d'avoir accepté d'examiner ma thèse de Doctorat:

- Monsieur le professeur Bouguerra BOUZABATA directeur du LM2S pour avoir accepté de présider le jury
  - Monsieur le professeur Djamel. BRADAI de l'université Houari Boumediene qui a accepté de faire partie du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail
  - Monsieur le professeur Atmane MEDDOUR de l'université 8 mai 45 de Guelma qui a accepté de faire partie du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.
  - Monsieur le professeur Solimane BELKAHLA. du département de physique de l'université Badji-Mokhtar d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.
  - Monsieur Abdelhafid TRIKI Maître de conférences au département de physique de l'université Badji-Mokhtar qui a accepté de faire partie du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail
- 
-

## Remerciements

---

Je tiens à remercier également les membres de notre équipe de recherche, Messieurs Noureddine Boukhris, Mohamed Draissia, Mohamed Zadam et Mohamed Fares pour leurs conseils et leur aide. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes chères amies surtout Saliha, Nacira, Louiza, Saïda, Radia et Fadila.

Mes remerciements et ma reconnaissance s'adressent aussi:

- Au laboratoire de l'état solide sous la direction du Monsieur le professeur D. Hamana, Université Mentouri.
- Au laboratoire de cristallographie du département de Physique, Université Mentouri, et spécialement Monsieur O. khafalah.
- Au laboratoire de métallographie du département de métallurgie, université Badji-Mokhtar.
- Au centre de recherche de Birine – Ain Oussera (Comena).

Je tiens, également, à remercier très sincèrement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette étude.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur, toute ma famille du petit jusqu'au grand ainsi que mon mari pour leurs patience, et leurs aide.

---

---

## المخلص

خلال هذا العمل قمنا بصناعة عدة سبائك ذات قاعدة نحاسية لعدة تراكيز مختلفة من الألمنيوم ( تركيز كتلي). عملية التصنيع تمت خلال فرن الصهر ذو التوتر العالي و تحت ضغط ابتدائي و من خلال مسحوق مادتي النحاس و الألمنيوم. تحصلنا على البنية المجهرية من خلال إستعمال عدة وسائل معاينة.

إستعمال عدة تقنيات معاينة: حيود الأشعة السينية، فحص المجهر الالكتروني، المسح الحراري الصلابة المجهرية فيكرز... سمحت لنا من تحديد مختلف المركبات المعدنية الناتجة عند السبائك المعدنية المصنعة.  $Cu_4Al_9$ ,  $Cu_3Al$ ,  $Cu_2Al$ ,  $CuAl$ .

نمط الصناعة سمح لنا من الحصول على أطوار غير مستقرة لم تحدد في مخطط أطوار التوازن دون التطرق إلى معالجة حرارية (المغطنسيت martensite). إضافة إلى ذلك تحصلنا على فصل بين النحاس و الألمنيوم في الحالة الصلبة (سبيكة) عند تركيز 14%.

الصلابة المجهرية فيكرز لسبائك معينة هي دالة خطية حتى 13.25% ثم نأخذ قيمة قصوى عند التركيز 13.5%. المعالجة الحرارية للعينات سمحت بتخفيض الصلابة المجهرية في حالة سبيكة دو التركيز 14%.

## Résumé

---

### Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré plusieurs alliages à base de cuivre (Cu-Al) avec différentes teneurs en Al (%pds Al). L'élaboration a été effectuée dans un four sous induction haute fréquence (HF) et sous vide primaire, à partir de poudres fines de cuivre (99,99 %) et d'aluminium (99,99 %). La microstructure qui résulte a été observée par des méthodes métallographiques standards, diffraction des rayons X, DSC, ainsi que par microscopie électronique à balayage.

L'utilisation de différentes techniques de caractérisation a permis d'identifier les différentes phases intermétalliques présentes :  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et  $\text{AlCu}_3$ .

Ce mode d'élaboration nous a permis d'obtenir une phase métastable non prévue par le diagramme d'équilibre sans traitement thermique nommée « martensite » ainsi qu'une séparation de phase entre cuivre et aluminium à 14% pds Al.

La microdureté Vickers des alliages massifs Cu-Al est linéaire jusqu'à 13,5% et atteint un maximum de 1323.MPa à 13,5%pds-Al.

---

---

## Abstract

---

### Abstract

In this work we have elaborated several copper based Cu-Al alloys with various aluminum contents (%wt.Al). The elaboration was carried out in an induction furnace at high frequency under primary vacuum from copper (99,99%) and aluminum (99,99%) powders. The microstructure which results was observed by standards metallographic methods, x-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

The use of various technics of characterization permit various intermetallic phases identification such as:  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{Al}_3\text{Cu}$ .

The mode of elaboration allowed us to obtain a metastable phase not predicted by the equilibrium phase diagram at the as-cast state named martensite and a separation of phase between copper and aluminum at 14%wt.Al. Vickers microhardness of Cu-Al bulk alloys is linear until 13,5%wt.Al and reached a maximum of 1323MPa at 13,5wt.Al.

---

---

**Introduction générale..... 1**

*Chapitre I*

***Etude Bibliographique***

**I. 1. Introduction.....3**

**I. 2. Les alliages Al-Cu (côté riche en aluminium)..... 4**

**I. 3. Les alliages Cu-Al (côté riche en cuivre)..... 5**

**I. 4. Transformation de phase..... 9**

    I. 4. 1. Définition des transformations de phases..... 9

        I. 4. 1. 1. Aspect thermodynamique..... 9

        I. 4. 1. 2. Aspect cinétique..... 10

    I.4. 2. Transformation de phase..... 11

        I.4. 2. 1. Transformation homogène ..... 11

        I.4. 2. 2. Transformation hétérogène ..... 11

    I. 4. 3. Précipitation..... 12

        I. 4. 3. 1. Précipitation continue..... 12

        I. 4. 3. 2. Précipitation discontinue..... 12

    I. 4. 4. Solidification des alliages ..... 13

    I. 4. 5. L'interface..... 13

    I. 4. 6. Transformation de phase a l'état solide..... 13

        I. 4. 6. 1. Transitions reconstructives:..... 13

        I. 4. 6. 2. Transitions displacives..... 13

            I. 4. 6. 2. 1. Transformation martensitique..... 14

**I. 5. Transformation ordre- désordre..... 18**

**I. 6. Loi de Végard..... 20**

**I. 7. Phases intermétalliques..... 20**

---

---

## Table de matières

---

I. 7. 1 Structures des phases intermétalliques dans le système binaire Cu-Al.....	22
<b>I. 8. Diagramme d'équilibre.....</b>	<b>24</b>
I. 8. 1 Diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Al.....	24
I. 8. 2. Caractéristiques des phases.....	29
<b>I. 9. Références bibliographiques .....</b>	<b>31</b>

---

### *Chapitre II*

#### *Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation*

<b>II. 1. Introduction.....</b>	<b>33</b>
<b>II. 2. Elaboration des matériaux.....</b>	<b>33</b>
<b>II. 3. Fusion sous induction haute fréquence.....</b>	<b>35</b>
II. 3. 1. Introduction.....	35
II. 3. 2. Four a induction (haute fréquence HF).....	35
II. 3. 3. Principe de fonctionnement.....	37
II. 3. 4. Caractéristiques du chauffage par induction.....	38
II. 3. 4. 1. Procédé .....	38
II. 3. 4. 2. Consommation énergétique.....	38
II. 3. 4. 3. Qualité.....	38
II. 3. 4. 4. Environnement et conditions de travail.....	38
II. 3. 4. 5. Limites.....	38
II. 3. 5. Elaboration des échantillons.....	39
<b>II. 4. Préparation des échantillons .....</b>	<b>41</b>
II. 4. 1. Découpage.....	41
II. 4. 2. Polissage.....	41
II. 4. 3. Traitement thermique.....	41
II. 4. 4. Polissage en attaque chimique.....	42
<b>II. 5. Techniques expérimentales d'analyse.....</b>	<b>43</b>
II. 5. 1. Diffraction des rayons x (DRX).....	43

---

---

## Table de matières

---

II. 5. 2. Microscopie optique.....	43
II. 5. 3. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	44
II. 5. 4. Analyse chimique par MEB (EDX).....	44
II. 5. 5. Microdureté.....	45
II. 5. 6. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	47
II. 5. 6 .1. Application de la DSC aux méthodes cinétiques.....	49
<b>II. 6. Références bibliographiques.....</b>	<b>50</b>

---

### *Chapitre III*

### *Résultats & Discussions*

<b>III. 1. Introduction.....</b>	<b>51</b>
<b>III. 2. Domaine d étude.....</b>	<b>51</b>
<b>III. 3. Alliages étudiés.....</b>	<b>53</b>

#### **Partie I : Phases & Microstructures**

#### **III. 4. Série 1**

III. 4. 1. Diffraction des rayons x (DRX).....	54
III. 4. 2. Microdureté Vickers.....	60
III. 4. 4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	64

#### **Partie II : Transformation de phase à l'état solide**

#### **III. 5. Série 2**

III. 5. 1. Diffraction des rayons x.....	68
III. 5. 2. Analyse de la microstructure.....	69
III. 5. 3. Microdureté Vickers.....	72
III. 5. 5. Conclusion.....	74

---

---

## Table de matières

---

### **PARTIE III : Séparation de phase Cuivre/Aluminium**

#### **III. 6. Série 3**

III. 6. I. Introduction.....	75
III. 6. 2. Cu-14%poids Al. (état brut).....	76
III. 6. 2. 1. Identification des composés intermétalliques.....	77
III. 6. 2. 2. Mesure de microdureté (Profil).....	78
III. 6. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
III. 6. 2. 4. Analyse chimique par EDAX.....	80
III. 6. 3. Cu-14%pds Al. (état traité).....	82
III. 6. 3. 1. Identification des composés intermétalliques.....	82
III. 6. 3. 2. Microdureté Vickers.....	83
III. 6. 3. 3. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	83
III. 6. 3. 4. Analyse chimique par EDAX.....	88
III. 6. 4. Conclusion.....	91
<b>II. 7. Références bibliographiques.....</b>	<b>92</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>95</b>

---

---

**Liste des figures**

**Chapitre I**

**Figure I. 1 :** Schéma représentatif des deux structures cristallines des deux éléments Cu et Al.....4

**Figure I. 2. :** Mailles élémentaires des structures martensitiques :  $\alpha'$   $\beta'$  et  $\gamma'$  (Ramsdell : 6R, 18R et 2H – Zhadanov : (1)6, (21)6 et (11).....17

**Figure I. 3:** Position des atomes dans l'état désordonné (a) et l'état ordonné (b).....18

**Figure I. 4:** Système ordonné d'un alliage AB à basse température : tous les atomes A occupent un site donné et les atomes B un autre site.....19

**Figure I. 5 :** Domaine de stabilité des phases de Hume –Rothery.....22

**Figure I. 6 :** Diagramme d'équilibre du système binaire Al-Cu.....27

**Figure I. 7:** Diagramme des phases métastable (en pointillés), superposé au diagramme partiel du système Cu-Al.....28

**Figure I. 8 :** Séquence de décomposition des phases dans Cu-12,4% Al pendant le chauffage. Calorimétrie à vitesse de chauffage de 2°C/mm.....30

**Chapitre II**

**Figure II. 1 :** Les principaux constituants du générateur haute fréquence (HF).....35

**Figure II. 2 :** Schéma représentatif du dispositif du four à induction (HF) pendant l'élaboration des échantillons à base de cuivre.....36

**Figure II. 3** Chauffage localisé sous induction.....37

**Figure II. 4:** Matrice de compactage.....39

**Figure II. 5 :** Ensemble échantillon creuset et tube de quartz placés à l'intérieur de l'inducteur.....39

**Figure II.6 :** Echantillons résultant de la fusion HF.....40

**Figure II.7:** Traitement thermique.....41

**Figure II 8:** Microscope optique utilisé pour l'observation métallographique.....43

**Figure II. 9:** Spectre EDAX obtenu à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de l'alliage Cu-Al.....44

**FigureII10:** Principe de dureté Vickers.....45

---

---

## Liste des figures

---

<b>Figure II. 11:</b> Principe d'un appareil DSC.....	46
<b>Figure II.12 :</b> Analyseur de type SETARAM DSC 131 relié à un Microordinateur.....	47

### Chapitre III

<b>Figure III. 1 :</b> Domaine d'étude (hachuré) et diagramme d'équilibre du système Cu-Al (en médaillon zoom sur la partie étudiée).....	51
<b>Figure III. 2:</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (12,5% Al).....	54
<b>Figure III.3:</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (12,75% Al).....	54
<b>Figure III.4:</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (13% Al).....	55
<b>Figure III.5:</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (13,25% Al).....	55
<b>Figure III. 6:</b> Evolution de la microstructure des alliages binaire Cu-Al en fonction de la teneur d'aluminium 12,5%, 12,75%, 13% et 13,25% poids Al. .....	56
<b>Figure III. 7 :</b> Evolution du paramètre cristallin d'une solution solide $\alpha$ (Cu) en fonction de la teneur en Al (%at.).....	58
<b>Figure III.8:</b> Evolution de la microdureté de Vickers dans l'alliage Cu-Al.....	58
<b>Figure III. 9 :</b> Micrographie optique des alliages base de cuivre, a. 12,5%Al, b. 12,75%Al, c. 13,00%Al et 13,50%Al en poids.....	61-63
<b>Figure III. 10 (a):</b> Courbe de DSC de l'alliage ; 12,50% Al.....	64
<b>Figure III. 10 (b):</b> Courbe de DSC de l'alliage 13%Al.....	64
<b>Figure III.11 (a) :</b> Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (a') et au chauffage (a'').....	65
<b>Figure III.11 (b) :</b> Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (b') et au chauffage (b'').....	66
<b>Figure III.11 (c) :</b> Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (c') et au chauffage (c'').....	67
<b>Figure III.11 (d) :</b> Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (d') et au chauffage (d'').....	68

---

---

## Liste des figures

---

<b>Figure III. 12:</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage E (13,5%).....	70
<b>Figure III. 13:</b> Observations par microscope optique de l'alliage (E) Cu-13,5%Al (poids). Mise en évidence de deux types de martensite 18R en Zig-Zag et 2H en plaquettes maclées.....	72
<b>Figure III. 14:</b> Courbe de DSC de l'alliages contient 13,5% Pds en Al.....	74
<b>Figure III.15 :</b> Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (e') et au chauffage (e'').....	75
<b>Figure III. 16:</b> Cycle chauffage – refroidissement et courbes de DSC superposées, (a) 12,5%, (b) 12,75%, (c).13%, (d).13, 25% Al. et (e) 13.50%.....	76
<b>Figure III. 17 :</b> Variation des températures de transformation en fonction de la teneur en aluminium. (Lignes continues : $M_s$ et $M_f$ , lignes discontinues : $A_s$ et $A_f$ ) pour les quatre alliages ( A,B,C,D).....	77
<b>Figure III. 18 :</b> Variation de la température $M_s$ avec la teneur en aluminium– Comparaison avec une loi empirique relative aux alliages Cu-Al.....	78
<b>Figure III. 19:</b> Alliage solidifié avec une séparation entre Cu/Al par une interface.....	80
<b>Figure III. 20:</b> Micrographie optique montrent une séparation de phase entre Cu et Al .....	81
<b>Figure III. 21:</b> Diffraction des rayons x de l'alliage qui contient la séparation de phase à l'état brut.....	82
<b>Figure III. 22 :</b> Microdureté Vickers en fonction de distance à l'état brut.....	83
<b>Figure III. 23:</b> Micrographie MEB de l'alliage Cu-14pds%Al montrent l'interface entre Cu et Al.....	84
<b>Figure III.24 :</b> Observation par MEB et mesure de la composition chimique.....	85
<b>Figure III.25 :</b> Spectre EDAX dans la région contenant le cuivre.....	85
<b>Figure III. 26:</b> Diffraction des rayons x de l'alliage siège d'une séparation de phase à l'état traité.....	86
<b>Figure III. 27:</b> Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la distance à l'état traité. ....	87
<b>Figure III. 28 :</b> Profil de microdureté à l'état brut et traité.....	88
<b>Figure III. 29 :</b> Image MEB montrant la trace du profil de microdureté.....	89
<b>Figure III. 30</b> Micrographie MEB de l'alliage Cu-14wt%Al traité montrant l'interface entre Al et Cu.....	90

---

---

## Liste des figures

---

<b>Figure III. 31:</b> Succession des composés intermétalliques dans la zone riche en cuivre et dans la zone riche en aluminium.....	91
<b>Figure III. 32 :</b> Epaisseur de l'interface en fonction du temps.....	92

**Liste des tableaux**

**Chapitre I**

<b>Tableau I. 1 :</b> Classement des alliages d'aluminium.....	<b>5</b>
<b>Tableau I.2:</b> Caractéristiques mécaniques des métaux purs mous.....	<b>6</b>
<b>Tableau I.3:</b> Propriétés physiques des éléments métalliques.....	<b>7</b>
<b>Tableau I.4 :</b> Données relatives aux différents éléments rencontrés dans les diagrammes d'équilibre.....	<b>8</b>
<b>Tableau I. 5:</b> les différents types de martensites produites dans quelques alliages binaires et ternaires.....	<b>15</b>
<b>Tableau I. 6:</b> caractéristiques des martensites des alliages à base de cuivre.....	<b>16</b>
<b>Tableau I. 7:</b> différents types de martensites produites dans quelques alliages à base de cuivre.....	<b>17</b>
<b>Tableau I. 8 :</b> différentes phases intermétalliques selon Hume Rothery.....	<b>21</b>
<b>Tableau I.9 (a et b) :</b> Caractéristiques des différentes phases intermétalliques et des phases métastable dans l'alliage Cu-Al [19].....	<b>23</b>
<b>Tableau I. 10:</b> Dénomination de huit phases métalliques, température d'apparition, géométrie et paramètres de mailles (Fichier JCPDS [22, 23]).....	<b>29</b>

**Chapitre III**

<b>Tableau III. 1 :</b> Teneur en aluminium des alliages étudiés .....	<b>52</b>
<b>Tableau III. 2 :</b> Concentration d'aluminium et structures des alliages Cu-Al.....	<b>57</b>
<b>Tableau III.3 :</b> Points de transformation des différents alliages Cu-Al obtenus par DSC.....	<b>76</b>

---

---

### Introduction générale

La caractérisation des structures de solidification est essentielle dans diverses applications. Toutefois, la complexité de la composition de la majorité des alliages rend cette analyse difficile, en particulier dans le cas des alliages à base de cuivre. L'addition d'un élément d'alliage à un métal renforce le durcissement de ce dernier. Le durcissement observé dans un alliage dépend, en premier lieu, de la nature du métal de base, ainsi que des caractéristiques de l'élément d'addition. Le durcissement d'un matériau métallique croit typiquement lorsque la taille de grain diminue.

Les matériaux microcristallins peuvent être produits par plusieurs méthodes d'élaboration et peuvent avoir une structure polycristalline sans aucune orientation préférentielle. Récemment, au lieu de la métallisation au cuivre, la technologie des interconnexions a reçu plus d'attention due aux performances électriques du cuivre composées avec celle de l'aluminium.

Le but de ce travail est de mettre en exergue les propriétés physiques et structurales des alliages Cu-Al produits par fusion HF sous induction magnétique haute fréquence. Pour cela nous avons élaborés des alliages Cu-Al riches en cuivre dans un domaine précis, à des proportions définies d'aluminium dans le cuivre. Nous avons utilisé la fusion sous induction à haute fréquence dans le but d'économiser le temps d'élaboration ainsi que l'énergie électrique.

Dans le chapitre I, nous présentons les deux types d'alliages Cu-Al (riches en cuivre) et Al-Cu (riches en aluminium) du point de vue de la structure cristalline, des différentes propriétés physiques ainsi que les différentes transitions de phases possibles stables ou métastables (transformation martensitique), et nous terminons par la présentation du diagramme d'équilibre du système étudié.

Dans le chapitre II, nous décrivons la technique d'élaboration dans un four sous induction magnétique à haute fréquence HF, ainsi que les différentes techniques d'analyse microstructurale, microdureté et DSC.

Dans le chapitre III, nous présentons les résultats en trois parties :

Partie I ; **Phases & Microstructures** consacrée aux phases intermétalliques  $\text{Cu}_3\text{Al}$  et  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  qui sont responsables du durcissement des alliages ainsi qu'à la structure de solidification.

## Introduction générale

---

Partie II ; **Transformation de phase à l'état solide**, nous observons, pour la première fois, la coexistence de deux types de martensites par microscopie optique et confirmons le résultat par DRX ainsi que par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

Partie III ; **séparation de phase cuivre/ aluminium**, nous détectons, pour la première fois, après fusion sous induction magnétique une séparation entre le cuivre et aluminium dans l'alliage Cu-14% poids Al. Nous confirmons cette séparation entre le cuivre et aluminium par plusieurs techniques de caractérisation ; microscopie optique, diffraction des rayons, microdureté Vickers x ainsi que par microscopie électronique à balayage.

# Chapitre I

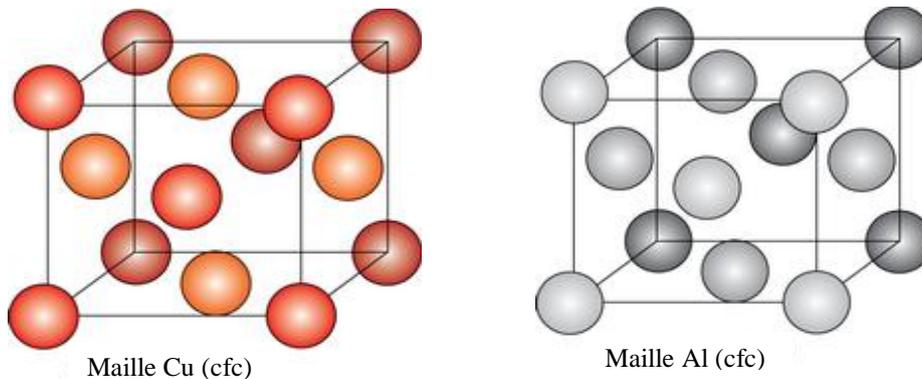
## Etude Bibliographique

### I. 1. Introduction:

Le cuivre pur ou sous forme d'alliage fut le premier métal utilisé par l'homme. Sa température de fusion est de l'ordre de 1083°C [1]. Grâce à une gamme de propriétés intéressantes, il demeure indispensable dans de nombreux domaines d'applications. L'excellente conductibilité électrique du cuivre constitue sa qualité principale ; ainsi, on utilise près de la moitié de la production mondiale de cuivre dans des applications pour lesquelles cette caractéristique prime (conducteurs, transformateurs, moteurs, générateurs, dispositifs électroniques, etc.). Sa conductibilité thermique est également excellente. Le cuivre est très ductile et facile à mettre en forme par déformation plastique. A l'état recuit, ses propriétés mécaniques sont médiocres, mais on peut les améliorer par écrouissage. Sa résistance à la corrosion est excellente dans bon nombre de milieux ; cette propriété permet de nombreuses applications, que ce soit avec le cuivre pur ou avec ses alliages (tuyaux à eau, pompes et vannes, etc.) [2]. A la température ambiante, il cristallise dans le système CFC.

Une autre raison pour laquelle on fabrique des alliages avec le cuivre est la nécessité d'améliorer leur comportement mécanique, ce qui est le cas pour les alliages Cu-Al où les deux métaux cristallisent dans le système cubique à faces centrées (CFC) ; avec  $r(\text{Cu}) = 1,28 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Al}) = 1,43 \text{ \AA}$  (figure I. 1).

Dans un premier temps, il faut décrire les propriétés de l'alliage binaire Cu-Al riche en cuivre et pauvre en cuivre. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux alliages riches en cuivre. Il s'agit donc de recenser les différentes phases susceptibles d'exister dans cette classe de matériaux ainsi que les différentes transformations structurales y prenant place.



**Figure I. 1 :** Schéma représentatif des deux structures cristallines des deux éléments Cu et Al.

### I. 2. Les alliages Al-Cu (côté riche en aluminium)

L'aluminium est un métal d'usage très récent à l'échelle de l'humanité. En 1906, Alfred Wilm [3] s'aperçut qu'un alliage d'aluminium (96%Al-3,5%Cu-0,5Mg) était devenu cent fois plus dur que l'aluminium pur. Donc, les alliages à base aluminium peuvent avoir des propriétés élastiques rapportées à leur densité, meilleures que celles de l'acier (leur masse volumique est de  $2700\text{Kg.m}^{-3}$ ), de plus ils sont résistants à la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en surface. Ils sont maintenant d'un usage plus répandu. Les alliages d'aluminium sont principalement utilisés dans l'industrie aéronautique et automobile.

La deuxième application est l'emballage, puis vient le transport (domaine en pleine expansion où les alliages d'aluminium remplacent l'acier et la fonte dans les voitures et le transport en commun, on peut également utiliser ces alliages d'aluminium comme conducteurs électriques. Grâce aux propriétés que nous avons visionnées dans ce paragraphe, il existe de nombreux alliages d'aluminium.

- Faible résistance mécanique ( $R_m=200\text{MP}$ )
- Densité ( $2,7\text{g/cm}^3$ )
- Peu rigide ( $E=69\text{GPa}$ )
- Très bonne résistance à la corrosion
- Excellente conductivités thermique et électrique

Suivant les éléments d'addition (le chrome, le cuivre, le manganèse ou le fer) on peut regrouper les alliages d'aluminium en plusieurs familles comme représenté dans le tableau ci-dessous (tableau I.1)

Série	Elément d'addition principale	Type de durcissement
1000	Aluminium non allié >99%	Par écrouissage
2000	Cuivre	Par traitement thermique
3000	Manganèse	Par écrouissage
4000	Silicium	Par écrouissage
5000	Magnésium	Par écrouissage
6000	Magnésium- Silicium	Par traitement thermique
7000	Zinc	Par traitement thermique
8000	Lithium et autre	Par traitement thermique

**Tableau I. 1 :** Classement des alliages d'aluminium.

### I. 3. Les alliages Cu-Al (côté riche en cuivre)

Le cuivre est un métal de couleur rouge brun pouvant être obtenu presque pur (99,99%). Il est très malléable, ductile et facile à mettre en forme par déformation plastique, sa densité est 8,9. A l'état recuit, les propriétés mécaniques sont médiocres, mais on peut les améliorer par écrouissage. Sa résistance à la corrosion est excellente dans bon nombre de milieux ; cette propriété permet de nombreuses applications, que ce soit avec le cuivre pur ou avec ses alliages. La structure électronique de l'atome de cuivre, avec un seul électron de valence, fait de ce métal un très bon conducteur électrique et thermique, ce qui détermine une bonne moitié de ses applications industrielles : fils, câbles, ressorts conducteurs, connecteurs, etc., pour les industries électromécanique et électronique, échangeurs thermiques, radiateurs d'automobiles, moules de coulée, etc. Les alliages à base de cuivre sont très applicables dans divers domaines quelque soit le type d'alliage ; binaire, ternaire, quaternaire, ...etc. grâce à leurs propriétés telles que :

- Excellentes conductivité thermique et électrique
- Malléable et très ductile
- Bonne résistance à la corrosion

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis de l'eau. Donc, beaucoup d'alliages de cuivre sont encore plus résistants à la corrosion que le cuivre lui-même, cela étant dû soit à l'addition d'éléments eux-mêmes résistants à la corrosion comme le nickel et l'étain, soit à l'addition d'éléments comme l'aluminium qui participent à la formation du film protecteur [4, 5].

D'après les propriétés de chaque élément pur, leurs alliages produits ont des propriétés meilleures que l'état pur (tableaux I.2, I.3 et I.4).

<b>Elément pur</b>	<b>Température de fusion <math>T_f</math></b>	<b>Module de Yong E (GPa)</b>	<b>Limite élastique (MPa)</b>	<b>Résistance maximale (MPa)</b>	<b>Allongement (%)</b>
<b>Pb</b>	327	13,8	11	14	80
<b>Mg</b>	650	44,8	80	100	20
<b>Al</b>	660	69	40	200	50
<b>Cu</b>	1085	125	60	400	55
<b>Ni</b>	1454	214	70	400	65
<b>Fe</b>	1538	207	50	200	30
<b>Ti</b>	1667	116	180	300	6-30
<b>W</b>	3410	408	1000	1510	1-6

**Tableau I.2:** Caractéristiques mécaniques des métaux purs [4].

Propriétés physiques	Al	Fe	Cu
Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )	2700	7800	8900
Température de fusion (°C)	660	1537	1085
Chaleur spécifique à 20°C (J/kg)	960	420	376
Chaleur latente de fusion (J/Kg)	390	210	205
Conductivité thermique (W/m°C)	230	80	385
Diffusivité thermique (cm <sup>2</sup> /s)	0,9	0,1	1,1
Coefficient de dilatation linéique (°C <sup>-1</sup> )	24	12	16,5
Résistivité électrique (Ωm10 <sup>-2</sup> )	2,63	9,9	1,76
Conductivité électrique à 20°C (Ω <sup>-1</sup> m10 <sup>7</sup> ) (% de celle du Cu-a1)	3,74 65	1,03 17	5,86 100
Coefficient d'absorption de la lumière (Longueur d'onde 10,6μm) (longueur d'onde 1,06μm)	3 25	6 35	2 9

**Tableau I.3:** Propriétés physiques des éléments métalliques [5].

Elément	N° atomique	Masse atomique (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre atomique (nm)	valence	Température de fusion (°C)	Structure cristalline	Température de transformation allotropique (°C)
<b>Ag</b>	47	107.868	0.289	1	961.93	c.f.c	
<b>Al</b>	13	26.98154	0.286	3	660.37	c.f.c	
<b>Au</b>	79	196.9665	0.288	1,3	1064.43	c.f.c	
<b>Be</b>	4	9.01218	0.222	2	1278 ± 5	α h.c.	
						→	1254 ± 5
<b>Cd</b>	48	112.41	0.298	2	320.9	h.c.	
						→	- 150
<b>Cu</b>	29	63,546	0,256	1, 2	1083,4 ± 0,2	c.f.c.	
<b>Fe</b>	26	55,847	0,248	2, 3	1535	α c.c.	
						→	912
<b>Li</b>	3	6,941	0,3023	1	180,54	h.c.	
<b>Mg</b>	12	24,305	0,320	2	648 ± 0,5	h.c.	
<b>Mn</b>	25	54,9380	0,224	2,3,4,6,7	1244 ± 3	α c.c.	
						→	707
<b>Ni</b>	28	58,70	0,249	2,3	1453	cfc	
						→	- 4
<b>Ti</b>	22	47.90	0.289	3,4	1132.3 ± 0.8	α h.c.	
						→	882
<b>Zn</b>	30	65.38	0.266	2	419.58	h.c.	
						→	870

**Tableau I.4 :** Données relatives aux différents éléments rencontrés dans les diagrammes d'équilibre [6].

## I. 4. Transformation de phase

### I. 4. 1. Définition des transformations de phases

Une phase est constitutive d'un système. Elle se distingue physiquement par son état : gaz, liquide ou solide. Elle est homogène à l'échelle macroscopique pour une composition constante. Enfin, une phase peut être séparée du reste du système, ce qui revient à dire que les grandeurs extensives varient de manière continue à l'intérieur de la phase, tandis que des discontinuités seront présentes aux limites de phase. Une phase est une substance homogène ayant les mêmes propriétés partout. En sciences des matériaux, nous considérons une définition plus vaste : une phase est un milieu dont les propriétés varient de manière continue et lente. Les propriétés du milieu peuvent varier d'un bout à l'autre, tant que localement on a une impression d'homogénéité.

Dans ces conditions, si les critères de stabilité de l'équilibre thermique sont satisfaits, la phase reste stable et homogène, et possède des propriétés propres à cet état.

On appelle transformation de phase (ou transition de phase) la formation (disparition), au sein d'un système, d'au moins une phase et la disparition (formation) d'au moins une autre phase. Donc, c'est un changement de phase possible d'un état initial vers un état final qui est commandé par différents facteurs.

Ces transformations peuvent être provoquées soit par les variations des paramètres intensifs ( $T$ ,  $P$ ) que l'on impose au système, soit à partir des grandeurs extensives ( $S$ ,  $V$ ), par échange avec le milieu extérieur.

#### I. 4. 1. 1. Aspect thermodynamique

Le fait que l'état final d'une transformation soit un état d'équilibre, permet l'utilisation des approches thermodynamiques pour décrire la configuration de ces états. Quand un système passe de l'état initial à l'état final, il traverse une suite continue de configurations intermédiaires. Dans l'approche du quasi-équilibre, l'un de ces états intermédiaires est supposé être l'état de transition, c'est un état proche de l'équilibre et il lui correspond donc des valeurs uniques des fonctions thermodynamiques. Le problème cinétique, qui est tout à fait en dehors du champ de la thermodynamique classique, se réduit à une analyse de l'équilibre entre les atomes dans leur configuration initiale et dans l'état de transition [7].

Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données, décrites à l'aide de variables intensives. Il faut donc décrire les conditions thermodynamiques qui président à une transition de phase si l'on veut la prévoir [8].

Le changement de phase peut être considéré comme le passage d'un arrangement d'atomes d'enthalpie libre  $G_I$  (état initial) à un autre arrangement d'enthalpie libre  $G_F$  (peut être un état stable où métastable) inférieur à  $G_I$  est « la transformation ».

La différence d'enthalpie  $G_F - G_I$  doit être négative pour qu'une transformation ait lieu, cette différence constitue l'énergie motrice  $\Delta G$  ; et dépend de l'écart de température par rapport à la température d'équilibre  $T_E$  entre phase mère et produit.

$$\Delta G = G_F - G_I < 0$$

Pour qu'un atome puisse participer à la transformation il faut qu'il acquiert un complément d'énergie libre  $G_A$  appelée énergie libre d'activation ou barrière  $\Delta G^*$  qui peut être fournie par activation thermique.

$$G_A = G^* - G$$

### I. 4. 1. 2. Aspect cinétique

Les transformations de phases étant gouvernées par des mécanismes de germination et croissance, leur étude et leur modélisation nécessite de prendre en compte ces mécanismes et les paramètres dont ils dépendent composition chimique du matériau, histoire thermique subie par le matériau, contraintes et déformations imposées au matériau. En phase solide, après la croissance, des précipités peuvent continuer d'évoluer par coalescence. Il existe un mode de précipitation particulier : la décomposition solide.

#### a. Germination

La germination dans les solides est un processus relativement difficile et très lent par lequel une nouvelle phase commence à se former au sein d'une phase mère. La répartition des sites de formation de germes conduit à distinguer la germination hétérogène ou « localisée » qui s'effectue sur des sites particulières (défauts ; interfaces ; ...), et la germination homogène ou « générale » qui s'effectue de façon parfaitement aléatoire dans la phase mère au gré des fluctuations. En pratique ceci ne se produit qu'exceptionnellement puisque la germination démarre presque toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie

superficielle, soit l'énergie de déformation, soit encore le deux. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces ou des joints de grains.

Dans un métal isotrope, lors qu'un précipité germe sur un joint de grain il prend une forme lenticulaire sous l'effet des tensions interfaciales et intergranulaires.

### **b. Croissance**

En effet, la transformation commence avec l'apparition d'un certain nombre de très petites particules de la nouvelle phase que vont croître jusqu'à ce que la transformation soit complète.

### **c. Coalescence**

Croissance de la dimension moyenne des précipités ou des phases et diminution simultanée de leur nombre lors d'un maintien prolongé à une température suffisante.

### **d. Décomposition spinodale**

La décomposition spinodale dans les solides implique que la nouvelle phase se forme par un processus continu ; elle doit posséder la même structure cristallographique que la phase mère. Elle n'en diffère que par sa composition. Les deux phases sont cohérentes et il est nécessaire de tenir compte, dans l'expression de l'énergie libre  $G$ , de l'énergie élastique. En utilisant cette nouvelle fonction d'énergie libre on obtient une courbe spinodale, dite « cohérente » qui se place à l'intérieur de la spinodale chimique pour laquelle les tensions ont été négligées.

## **I.4. 2. Transformation de phase**

La transformation de phase peut se produire sous forme homogène ou hétérogène

**I.4. 2. 1. Transformation homogène :** se produit par des processus continus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes. A titre exemple ; la décomposition spinodale (caractérisée par une très faible énergie d'interface entre les deux phases).

**I.4. 2. 2. Transformation hétérogène :** se produit par des processus discontinus et localisés et concerne un nombre limités d'atomes. Dans les transformations hétérogènes, il existe à la fois des domaines transformés et des domaines non transformés. A titre exemple, toutes les transformations par germination et croissance.

Les changements de phases dans les métaux sont toujours des transformations hétérogènes, en raison notamment du rôle important des interfaces, distorsions et défauts.

La précipitation en phase solide a lieu au sein d'un alliage et se fait également lors d'un refroidissement lent (une trempe peut empêcher la précipitation). Par exemple dans les alliages Al-Cu, la sursaturation en élément d'alliage provoque une mise en ordre des atomes qui viennent former les zones de « Guinier-Preston ».

### **I. 4. 3. Précipitation**

A partir d'une solution solide sursaturée portée à une température donnée, on peut observer l'apparition d'une nouvelle phase stable, lorsque la température est assez voisine de la température de mise en solution (précipitation continue), ou la précipitation de phases intermédiaires métastables si la réaction se produit à basse température (précipitation discontinue). Ces phénomènes de précipitation s'accompagnent de variations des propriétés physiques et mécaniques. On peut distinguer deux types de précipitation :

#### **I. 4. 3. 1. Précipitation continue**

Pendant la précipitation continue la réaction peut être générale (théoriquement homogène) s'il existe une répartition uniforme des précipités dans le volume de la phase mère. D'une part la précipitation continue, conduit au moins dans un premier temps à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté, et d'autre part, ces précipités n'ont pas tous, dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition.

#### **I. 4. 3. 2. Précipitation discontinue**

La Précipitation discontinue se produit pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de région, les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée reste inchangée.

La précipitation discontinue à été observée pour la première fois dans le système Ag-Cu [9], et on lui a donné le nom de « précipitation biphasée » à cause d'un dédoublement des anneaux de diffractions, ce dédoublement est dû à deux valeurs distinctes du paramètre cristallin, l'une caractérisant la matrice non transformée (avec la concentration initiale de la solution solide sursaturée), l'autre, la matrice appauvrie (correspondant à l'équilibre thermodynamique). Ainsi, la précipitation discontinue est dite « localisée », si la répartition de produits n'est pas uniforme avec une préférence marquée pour certains sites, tels que les joints de grains ou les dislocations.

### **I. 4. 4. Solidification des alliages [10]**

En général les composés chimiques qui cristallisent à partir des solutions se déposent sous forme de cristaux limités par des faces planes plus ou moins parfaits; ce mode de cristallisation est en relation directe avec leur structure cristalline, il est bien connu que certains cristaux cubiques forment de très beaux polyèdres octaédriques.

Dans des conditions de cristallisations normales les métaux et leurs alliages présentent exceptionnellement ce mode de cristallisation. Dans ce mode, la croissance d'un germe qui a pris naissance dans un liquide mère, se développe exclusivement selon certaines directions qui correspondent à des directions privilégiées du réseau cristallin. Dans des conditions normales, les métaux et leurs alliages cristallisent sous forme dendritique par contre certains composés définis intermétalliques se déposent sous forme de cristaux limité par des interfaces planes.

### **I. 4. 5. L'interface:**

L'interface est la frontière géométrique délimitant l'extension d'une quantité de matériau. Elle sépare deux matériaux denses ; solide/solide, solide/liquide ou liquide/liquide. Elle est caractérisée par un changement brusque des propriétés physiques et chimiques en fonction des coordonnées spatiales. L'interface entre deux phases cristallines peut être :

Incohérente

Semi – cohérente

Cohérente

### **I. 4. 6. Transformation de phase a l'état solide:**

Les transformations de phases à l'état solide peuvent se diviser en deux grandes catégories: les transitions reconstructives et les transitions displacives.

**I. 4. 6. 1. Transitions reconstructives:** dans cette classe, il y a rupture des liaisons de la phase mère et reconstruction de la nouvelle phase par diffusion des atomes. Le déplacement des atomes se fait sur une grande distance par rapport à la distance inter atomique et se distribue d'une manière aléatoire dans le solide.

**I. 4. 6. 2. Transitions displacives:** dans ce cas, le déplacement des atomes se fait d'une façon coordonnée sur une courte distance inférieure à la distance inter-atomique. Il se produit d'une manière coopérative et corrélée pour un très grand nombre d'ions. Ce

réarrangement d'atomes se fait sans diffusion. La transition displacive peut donc exister à toute température et se fait très rapidement sans modification ni de la composition chimique ni du degré d'ordre.

### **I. 4. 6. 2. 1. Transformation martensitique**

La transformation martensitique est une transition de phase à l'état solide faisant partie de la seconde classe de transition (transitions displacives). C'est une transition connue depuis longtemps dans le cas des aciers au carbone trempés depuis la phase haute température (austénite). A présent, ce terme est généralisé à toutes transitions qui s'obtient à partir d'une phase haute température (phase $\beta$ ).

Le terme martensite, du nom du métallurgiste allemand Adolf Martens, désignait à l'origine ce type de transformation dans les aciers.

La définition de la transformation martensitique, couramment utilisée, est la suivante [11] : « *C'est une transition sans diffusion, du premier ordre, avec déformation homogène du réseau, constituée principalement par un cisaillements* », puis Christian [12] arrive à donner une définition plus générale : « *C'est une transformation de phase sans diffusion atomique, engendrée par nucléation et croissance, caractérisée par une transformation homogène du réseau constituée principalement par un cisaillement* ». Clapp [13] donne une autre définition de la transformation martensitique plus simple et plus facile à vérifier expérimentalement : « *Une transformation martensitique entraîne un mouvement coopératif d'atomes à travers une interface en produisant un changement de forme et un son* » autrement dit, la transformation martensitique peut être détectée par une émission acoustique due au mouvement coopératif des atomes.

Les deux tableaux ci-dessous présentent les différents types de martensite obtenus dans quelques alliages binaires ou bien ternaires (tableau I. 5 et tableau I. 6) ainsi que le composition chimique et l'intervalle d'existence de la phase métastable martensitique.

## Chapitre I : Etude bibliographique

alliage	Composition (% masse)	Phase mère	Martensite	Ms (°C)	rapport d'orientation	Plan d'habitat	Lattice defects
<b>Cu-Al</b>	<b>~ 11 Al</b> <b>11 – 13 Al</b> <b>13 – 15Al</b>	<b><math>\beta</math></b> <b><math>\beta_1 DO_3</math></b> <b><math>\beta_1 DO_3</math></b>	<b><math>\beta'</math> 9R</b> <b><math>\beta_1'</math> 9R</b> <b><math>\gamma_1'</math> 2H</b>	<b>~540</b> <b>450-240</b> <b>~ 240</b>	– <b>B(p4°)<sup>d</sup></b> <b>B'' (rev.)<sup>e</sup></b> <b>~ B</b>	– <b>(133) (2°)</b> <b>(12'8)</b> <b>(122) (3°)</b>	<b>st (0001)</b> <b>st (0001)</b> <b>tw (1011)</b>
Cu-Al-Ni	12.8 Al, 7.7 Ni  14Al, 4Ni	$\beta_1 DO_3$  $\beta_1 DO_3$	$\beta_1 \Gamma_0'$ $\gamma_1' \Gamma_0'$ $\gamma_1' \Gamma_0$	–  -10 à -15	–  B'	$\beta_1'$ , (155) $\gamma_1'$ , (227) (221)-(331)	–  tw (1011) st (0001)
Cu-Al-Mn	12.5-13.6 Al, 4-5.7 Mn	$\beta_1 DO_3$	$\gamma_1' \Gamma_0$	–	–	–	–
Cu-Zn	29-40 Zn	$\beta_1 B2$	$\beta_1'$ 9R	–	B'''	(155)(166)(169)	st (0001)
Cu-Zn-Al	0-36at. %Zn 3-20at. % Al	–	–	–	–	–	–
Ag-Zn	49at. %Zn	$\beta_1 B2$	h.c.p.,f.c.c	–	–	–	–
Au-Zn		$\beta'$ B2	Pmc2 <sub>1</sub>	-252 to - 168	B'	<110>	–
Ni-Ti	50at. %Ti	B2	12 R, 4H	–	–	–	st (001)
Ti-Ni	50.3at. Ti	B2 <sup>h</sup>	~ B 19	40 à - 50	B (p 65°) <sup>i</sup>	–	tw (111)
Ni-Al	34-38at. %Al 39-41at. %Al	B2 –	L1 <sub>0</sub> (AuCu) –	– 873-243	– –	– –	tw (111) tw (111)
Ti-Fe	3Fe	–	h.c.p.+ [f.c.c.]	370	–	{334}	tw (1011)
Ti-Cu	0.65-8 Cu	–	h.c.p.	740-570	–	{1011} <sub><math>\alpha'</math></sub>	tw (1011), (1102)
Fe-Ni	0-34 Ni	–	$\alpha'$ b.c.c.	720 à-100	K-S(hi),N(lw)	{259} (lw)	tw (112) <sub><math>\alpha'</math></sub> , ds
Fe-C	0-0.2 C 0.2-1.4 C 1.5-1.8 C	–	$\alpha'$ b.c.t. $\alpha'$ b.c.t. $\alpha'$ b.c.t.	~460 ~100 ~0	– K-S K-S	{111} {225}{259} {259}	ds tw (112), ds tw (112) (011)

**Tableau I. 5:** les différents types de martensites produites dans quelques alliages binaires et ternaires [14]

La phase martensitique des alliages à base de cuivre peut se présenter sous des formes structurales variées selon la composition chimique et l'état ordonné de la phase mère. La martensite cristallise sous plusieurs formes cristallines correspondant à des empilements de plans compacts de type cubique à faces centrés. Le type d'empilement de la martensite dépend de la concentration électronique par atome ( $e/a$ ), et le nombre de plans denses de maille dépend de l'ordre hérité de la phase mère. Les différents types de martensite sont classés en :  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  et  $\beta'$ .

- La martensite  $\alpha'$  est de structure cubique à faces centrées maclée. Elle est présente dans les alliages contenant peu ou pas d'aluminium.
- La martensite  $\gamma'$ , se produit pour des alliages riches en aluminium et correspond à un empilement (AB) (hexagonal compact) et possède une microstructure maclée. Cette martensite peut présenter des fautes d'empilement internes.
- La martensite  $\beta'$ , obtenue pour des alliages dont la teneur en aluminium est intermédiaire, correspond à un empilement ABCBCACAB et selon l'ordre de la phase mère, différents symboles lui sont attribuée (tableau I.6, tableau I.7 et figure I. 2).

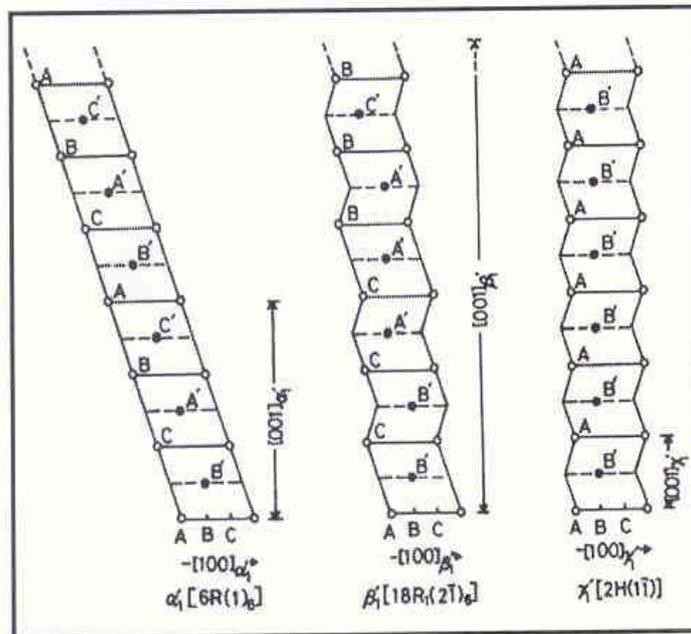
Type de martensite	Composition ( $e/a$ )	Structure empilement	Phase mère	nomenclature	
				Conv.	Ramsdell
$\alpha'$	< 1,42	CFC	B2	$\alpha'_2$	3R
		ABC	DO <sub>3</sub>	$\alpha'_1$	6R
			L2 <sub>1</sub>	$\alpha'_3$	6R
$\beta'$	1,42 > ( $e/a$ ) < 1,50	Orthorhombique	B2	$\beta'_2$	9R
		ABCBCACAB	DO <sub>3</sub>	$\beta'_1$	18R
			L2 <sub>1</sub>	$\beta'_3$	18R
$\gamma'$	> 1,50	Hexagonal	B2	$\gamma'_2$	2H
		AB	DO <sub>3</sub>	$\gamma'_1$	4H
			L2 <sub>1</sub>	$\gamma'_3$	4H

**Tableau I. 6:** Caractéristiques des martensites des alliages à base de cuivre.

Notation		Mode d'empilements	Martensites produite		
Ramsdell	Zhdanov		DO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	CC
2 H	(11)	AB <sup>-</sup>	Cu-Al $\gamma_1'$ Cu-Sn $\gamma_1'$	Cu-Cd $\gamma_1'$	Ag-Cd
4 H <sub>1</sub>	(22)	AB <sup>-</sup> A <sup>-</sup> C	Cu-Sn $\beta_1'$	Ti-Ni	-
6 H <sub>1</sub>	(33)	ABCA <sup>-</sup> C <sup>-</sup> B <sup>-</sup>	-	-	-
6 H <sub>1</sub>	(2112)	ABC <sup>-</sup> BC <sup>-</sup> B <sup>-</sup>	-	-	-
3 R	(1) <sub>3</sub>	ABC	-	Au-Cd $\alpha_1'$	Ag-Zn
9 R	(21) <sub>3</sub>	ABC <sup>-</sup> BCA <sup>-</sup> CAB	Cu-Al $\beta_1'$	Cu-Zn $\beta_1'$ Au-Cd $\beta_1'$	-
12 R	(31) <sub>2</sub>	ABCA <sup>-</sup> CABC <sup>-</sup> BCAB <sup>-</sup>	-	Ti-Ni	-
18 R		AB'CB'CA'CA'BA'BC'	Cu-Zn-Al $\beta_1'$		

**Tableau I. 7:** différents types de martensites produites dans quelques alliages à base de cuivre [15].

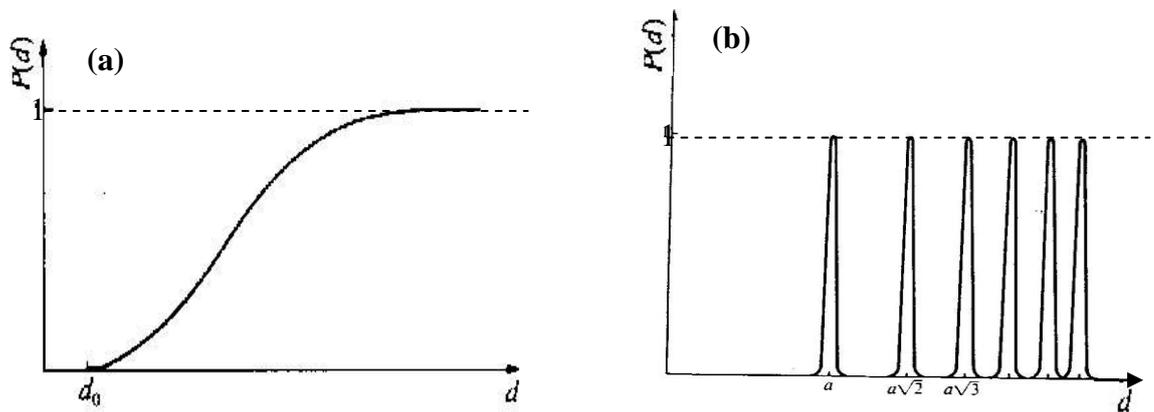
Le tableau I. 6 montre la notation de Ramsdell [15] dans laquelle le numéro arabe indique le nombre de couches dans une période et la lettre suivante (H ou R) représente la symétrie hexagonale ou rhomboédrique.



**Figure I. 2. :** Mailles élémentaires des structures martensitique :  $\alpha'$   $\beta'$  et  $\gamma'$  (Ramsdell : 6R, 18R et 2H – Zhdanov : (1)6, (21)6 et (11) [16].

### I. 5. Transformation ordre désordre:

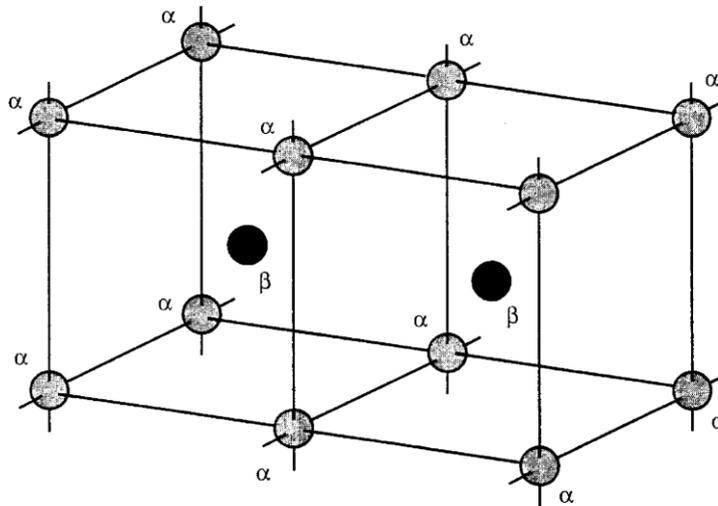
L'ordre et le désordre représentent ce qu'on appelle l'architecture atomique ; c'est-à-dire la disposition des atomes dans l'espace où un ensemble d'atomes se trouve soit en désordre (cas des liquides ou solides amorphes) ou en ordre (cas des solides cristallins). En ce sens, les gaz représentent le désordre complet puisque la position d'un atome par rapport à un autre est tout à fait arbitraire (figure 1. 3 (a)). A l'opposé, les solides cristallins montrent un ordre parfait puisque la position d'un atome par rapport à un autre est bien définie (figure I. 3 (b)).



**Figure I. 3:** Position des atomes dans l'état désordonné (a) et l'état ordonné (b).

Les transitions ordre-désordre sont une catégorie de transition structurale [8]; elles sont caractéristiques des alliages binaires métalliques. Par exemple, l'alliage Cu-Zn (le laiton) où Bragg et Williams ont décrit une transition observée en 1934 et qui se traduit par l'existence d'un état où ces groupes d'atomes sont ordonnés dans un réseau cristallin. Sur la base de spectres de rayons X, ils ont pu montrer qu'au-dessous d'une certaine température de transition les atomes s'ordonnent sur deux sous réseaux qui s'interpénètrent : tous les atomes de zinc se trouvent sur un réseau, tous les atomes de cuivre sur un autre. Le réseau ordonné a une symétrie cubique. A la température de transitions on observe un pic de chaleur spécifique caractéristique des transitions de phases du second ordre.

Supposons que l'on ait un nombre égal d'atome différents A et B d'une part, avec deux types de sites  $\alpha$  et  $\beta$  d'autre part. Chaque site  $\alpha$  est entouré uniquement par des sites  $\beta$  et inversement (figure 1. 4). Les sites identiques ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) sont les plus proches voisins successifs. Si l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins différents  $V_{AB}$  est plus basse que l'énergie moyenne d'interaction entre atomes de la même espèce  $(V_{AA} + V_{BB})/2$ , on doit s'attendre à trouver le système complètement ordonné à très basse température, tous les atomes A occupant les sites  $\alpha$ , tous les atomes B occupant les sites  $\beta$  car cette disposition correspond à l'énergie la plus basse pour le système. A température élevée le système devient de plus en plus désordonné [8].



**Figure I. 4:** Système ordonné d'un alliage AB à basse température : tous les atomes A occupent un site donné et les atomes B un autre site [8].

## I. 6. Loi de Végard

Lorsqu'un atome étranger pénètre dans un réseau de métal pur, il provoque en général une variation des paramètres cristallins (a pour un cubique, a et c pour un quadratique ou un hexagonal, a, b et c pour un orthorhombique, ...) qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau cristallin, fonction de la taille des atomes. On dit que la variation obéit à la loi de Végard si elle est linéaire avec le taux de la substitution X. A titre d'exemple dans les deux alliages Mg-Cd et Mg-In ; on évolue du paramètre de Mg vers celui de Cd ou In. Cependant cette loi n'est pas toujours respectée et on assiste à des variations positives ou négatives (concentration électronique et valences relatives) par rapport à la droite A-B. Afin de montrer ce double aspect nous prenons deux exemples comparatifs : alliage Ag-Cu et alliage Ag-Al : où Ag, Cu et Al cristallisent tous les trois dans le système C.F.C.; les rayons respectifs sont  $r(\text{Ag})=1,44 \text{ \AA}$  ;  $r(\text{Cu})=1,28 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Al})=1,43 \text{ \AA}$ . Si l'on s'en tient aux facteurs de structure (C.F.C) et de taille ( $\Delta r/r < 0.15$ ) décrits plus haut on constate qu'ils sont respectés. Mais alors que la miscibilité est totale entre Ag et Cu, elle est limitée à 6% pour Al dans Ag. L'explication est dans la structure électronique des deux éléments pour le cortège d'électrons de valence : Al possède trois électrons de valence alors que Ag n'en possède qu'un (de même que Cu qui appartient au même groupe).

## I. 7. Phases intermétalliques

Les phases intermétalliques ou composés électroniques se forment quand les éléments métalliques du groupe « B » se combinent entre eux ou avec les éléments des triades. Ce sont des composés dont les formules et les structures sont déterminées par la concentration en atomes et en électrons de valence d'où leur nom de composés électroniques.

Dans le système Cu-Al, la phase  $\beta$  correspondant à la structure cubique à maille centrée est stable à température élevée seulement et sa composition correspond à peu près à la formule  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , tandis que dans le système cuivre – étain, la phase  $\beta$  correspond à  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ . Or, si l'on donne aux éléments Cu, Zn, Al et Sn leurs valences usuelles respectivement égales à

1, 2, 3 et 4 on voit que le rapport  $\frac{\text{Nombre des électrons de valence}}{\text{Nombre d'atome de l'alliage}}$  est égale 3/2 pour les

trois alliages Cu - Al, Cu-Zn et Cu-Sn.

C'est Hume Rothery [17] qui le premier, fit cette remarque en 1926 et a vu le nombre de structures cristallines connues. Les principaux groupes sont:

- La phase bêta  $\beta$  (type manganèse) cubique à maille centrée ; structure hexagonale compacte caractérisée par un rapport 3/2.
- phase gamma  $\gamma$  (type laiton) cubique complexe, caractérisée par un rapport 21/13.
- La phase epsilon  $\epsilon$  structure hexagonale compacte, caractérisée par un rapport 7/4.

Où les rapports ci-dessus désignent la proportion d'électrons de valence au nombre d'atomes métalliques dans la combinaison considérée.

La structure d'une phase intermédiaire dans un système d'alliages ne dépend pas de la nature des atomes pris individuellement, mais simplement du nombre moyen d'électrons de valence par atome d'alliage ; c'est pourquoi l'expression «composés électroniques » convient particulièrement aux phases intermétalliques (Hume Rothery) [17].

**Remarque :** Dans ces phases dites phase de 'Hume-Rothery', on considère comme nulle la concentration électronique des métaux des triades.

Ces observations furent systématisées à l'ensemble des solvants nobles et des solutés des groupes B, comme le montre le tableau ci-dessous (tableau I.8) et figure I. 5.

Système	Solubilité dans $\alpha$	$\beta$ Limite minimale	$\gamma$ Limites	$\epsilon$ Limites
Cu-Zn	1,38	CuZn 1,48	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> 1,58-1,66	CuZn <sub>3</sub> 1,78-1,87
Cu-Al	1,41	Cu <sub>3</sub> Al 1,48	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> 1,63-1,77	
Cu-Ga	1,41	Cu <sub>3</sub> Ga 1,47	Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	
Cu-Si	1,42	Cu <sub>5</sub> Si 1,47		
Cu-Ge	1,36			Cu <sub>3</sub> Ge 1,73-1,75
Cu-Sn	1,27	Cu <sub>5</sub> Sn 1,45	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> 1,60-1,63	1,67-1,90
				AgCd <sub>3</sub> 1,65-1,82
Ag-Zn	1,38	AgZn 1,46	Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> 1,58-1,63	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> 1,55-1,80
Ag-Cd	1,42	AgCd 1,50	1,59-1,65	
Ag-Al	1,41	Ag <sub>3</sub> Al 1,49		

**Tableau I. 8 :** différentes phases intermétalliques selon Hume Rothery.

Un assez grand nombre de composés comportant des métaux de transition vérifient les compositions électroniques de Hume Rothery, à condition d'attribuer la valence zéro aux éléments de groupe VII (exemple : Fe<sub>5</sub>Zn<sub>2</sub> de type 21/13, NiAl et FeAl de type 3/2).

La phase intermédiaire [18] n'existe jamais qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique. Ces composés ne sont généralement stables que sur un domaine de concentration beaucoup plus étroit que les solutions solides intermédiaires désordonnées (figure I. 5)

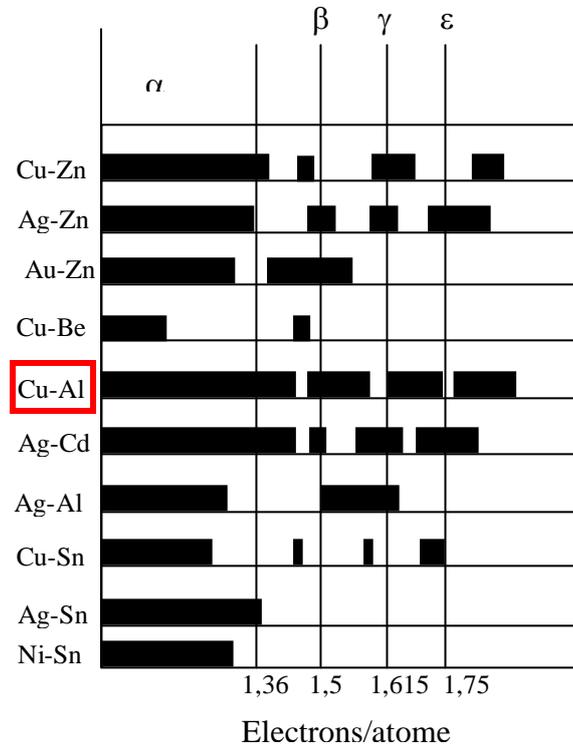


Figure I. 5 : Domaine de stabilité des phases de Hume –Rothery [17]

### I. 7. 1 Structures des phases intermétalliques dans le système binaire Cu-Al

En métallurgie, le système binaire Cu-Al est très important, six phases intermétalliques d'équilibre intermétalliques ;  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ ),  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{17}$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  et  $\text{Cu}_4\text{Al}$  sont connues jusqu'à maintenant et ont différentes structures cristallines et différents paramètres cristallins, sans prendre en compte, l'existence des phases métastables ainsi que l'existence des zones de Guinier – Preston (GP). Toutes les informations structurales sur les phases intermétalliques d'équilibre et les phases métastables sont récapitulées dans le tableau I.9 (a et b).

(a)

<i>Phase intermétallique</i>	<i>CuAl<sub>2</sub> (<math>\theta</math>)</i>	<i>CuAl</i>	<i>Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub></i>	<i>Cu<sub>33</sub>Al<sub>17</sub></i>	<i>Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub></i>	<i>Cu<sub>4</sub>Al</i>
Structure cristalline	tétraogonale	Monoclinique	Hexagonale	Rhomboédrique	Cubique	Cubique
<b>Paramètre cristallin</b>						
(A°)	6.067	12.066	8.292	8.672	8.704	6.260
<b>a</b>	6.067	6.913	b8.292	8.672	8.704	6.260
<b>b</b>	4.877	4.105	4.974	8.672	8.704	
<b>c</b>	90	90	90	89,77	90	90
<b><math>\alpha</math></b> (°)	90	90	90	89,77	90	90
<b><math>\beta</math></b>	90	124	120	89.77	90	90
<b><math>\gamma</math></b>						

(b)

<i>Phase</i>	<i><math>\theta''(GP II)</math></i>	<i><math>\theta'</math></i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>
Structure cristalline	tétraogonale	tétraogonale	Cubique	Cubique
<b>Paramètre cristallin</b>				
(A°)				
<b>a</b>	4.04	4.04	3.615	4.049
<b>b</b>	4.04	4.04	3.615	4.049
<b>c</b>	7.68	5.80	3.615	4.049
	90	90	90	90
<b><math>\alpha</math></b> (°)	90	90	90	90
<b><math>\beta</math></b>	90	90	90	90
<b><math>\gamma</math></b>				

**Tableau I.9 (a et b) :** Caractéristiques des différentes phases intermétalliques et des phases métastables dans l'alliage Cu-Al [19].

### I. 8. Diagramme d'équilibre

Les diagrammes d'équilibre des phases montrent les phases en présence dans chaque système en fonction de la composition et de la température. Ils sont établis au départ à partir de mesures par des techniques telles que l'analyse thermique et microscopique sur des échantillons portés à la température souhaitée durant des temps suffisamment longs pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, un diagramme de phases peut avoir une solubilité des éléments d'addition qui décroît appréciablement quand la température chute.

L'étude des transformations de phases et des microstructures est d'une grande importance en métallurgie et en sciences des matériaux. Il est essentiel que les diagrammes de phases soient bien compris, en relation avec les microstructures observées. Les structures ont une importance significative sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux qui conditionnent leur adaptation correcte à une application donnée.

#### I. 8. 1 Diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Al

D'après le diagramme de phase à l'équilibre du système binaire Cu-Al [6] figure I. 6), huit phases différentes peuvent exister à une température inférieure à 300°C [20].

La limite de solubilité de l'aluminium dans le cuivre est relativement grande, le domaine d'existence du cuivre, noté  $\alpha(\text{Cu})$ , est large et couvre des teneurs en éléments aluminium (Al) comprises entre 0 et 20% en masse avec une précision voisine de 0,1% en masse.

Dans le domaine de 20 à 30% en masse d'aluminium, les réactions d'équilibre entre phases solides sont complexes et encore mal connues, où on note de nombreuses phases métastables. Cette région a fait l'objet de très nombreuses interprétations contradictoires. On a suggéré par exemple une transition continue entre  $\gamma_2$  et  $\delta$ . La phase  $\varepsilon$  subit à 850°C une transformation de nature inconnue. Au delà de 30% en masse d'aluminium, le diagramme est bien établi et le liquidus précis à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

La partie riche en aluminium est caractérisée par un point eutectique Al-CuAl<sub>2</sub> dont les coordonnées sont: 548°C, 33,2% en masse de cuivre. Au point eutectique, le liquide est en équilibre avec une solution solide contenant 5,7% en masse de cuivre et le composé

$\text{CuAl}_2$  (phase  $\theta$  qui ne contient pas la composition correspondant à ce composé). La phase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) possède un domaine de composition compris entre 52,5 et 53,7% en masse de cuivre à la température de l'eutectique. La phase  $\theta$  se forme par solidification plutôt que par réaction péritectique (étant donné l'échelle, cela n'apparaît pas sur le diagramme où l'on pourrait croire que le sommet du domaine  $\theta$  est confondu avec l'extrémité du palier situé à 591°C). Le domaine de la phase  $\theta$  appelée aussi  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ne contient pas la composition correspondant à ce composé. Les réactions de précipitation sont les suivantes: Solution sursaturée en cuivre  $\rightarrow$  plaquettes cohérentes "Guinier-Preston", zone parallèle à  $\{011\}\text{Al} \rightarrow$  plaquettes cohérentes  $\theta$  parallèle à  $\{001\}\text{Al}$ ,  $\rightarrow$  plaquettes semi-cohérentes  $\theta'$  parallèle à  $\{001\}\text{Al}$ ,  $\rightarrow$  précipité non cohérent  $\theta$ .

La solubilité à l'état solide de cuivre dans l'aluminium est connue à 0,1% (en masse) près, entre 400°C et 548°C.

Il y aurait des phases ordonnées (à courte distance) dans les solutions solides d'aluminium dans le cuivre jusqu'à 25 at. d'aluminium.

$\alpha(\text{Cu})$  : C.F.C. solution solide

$\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$  : C.C. phase haute température fuse au maximum de la ligne solidus à environ 1045°C, aussi appelée phase de *Hume-Rothery*, avec une concentration électronique de 1,5. Une trempe à partir de cette phase permet d'obtenir la phase  $\beta$  métastable à basse température. Un refroidissement ultérieur donne lieu à une transformation de phase martensitique (voir figure I. 7)

$\gamma$  : C.F.C. s'étend de 76,5 à 78%at. Cu est stable dès 363°C.

$\chi$  : Phase de haute température, de faible extension, se forme par réaction péritectique à environ 1035°C, a une structure voisine de  $\gamma_2$ .

$\gamma_1$  : phase haute température se forme par réaction péritectique à environ 1025°C, a une structure voisine de  $\gamma_2$ .

$\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ): s'étendent de 62,5 et 69%at.Cu (stable dès 873°C), se forme par transformation péritectique (type laitony).

$\delta(\text{Al}_2\text{Cu}_3)$  : s'étend entre 59,3 et 61,9%at. Cu (stable en dessous de 686°C), se forme par réaction péritectoïde (voir tableau I.8.a).

$\varepsilon_1$  : structure inconnue.

$\varepsilon_2$  : structure voisine de  $\gamma_2$  (plus simple), se forme par transformation péritectique à 958°C.

$\xi_1$  : H. (hexagonale), formée après une transformation péritectique à  $\sim 590^\circ\text{C}$ , localisée a peu près vers 45%at. Al (55%at. Cu).

$\xi_2$  ( $\text{Al}_9\text{Cu}_{12}$ ): (Monoclinique), s'étend de 55,2 à 56,3%at. Cu, se forme après la formation de  $\xi_1$  vers  $568^\circ\text{C}$

$\eta_1$  : Orthorhombique, se forme par réaction péritectique à  $624^\circ\text{C}$ , localisée dans le côté riche en cuivre.

$\eta_2$  : Orthorhombique centré, s'étend de 49,8 à 52,3%at. Cu, se forme par transformation de  $\eta_1$  à  $563^\circ\text{C}$  (stable au dessous de  $563^\circ\text{C}$ ).

$\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) : Tétraogonale centrée, se forme après une réaction péritectique à  $591^\circ\text{C}$ .

La limite de solubilité de cuivre dans l'aluminium à température ambiante est d'environ 0,02%at.Cu notée  $\alpha(\text{Al})$  qui est stable en dessous de  $660^\circ\text{C}$  et a une structure C.F.C.

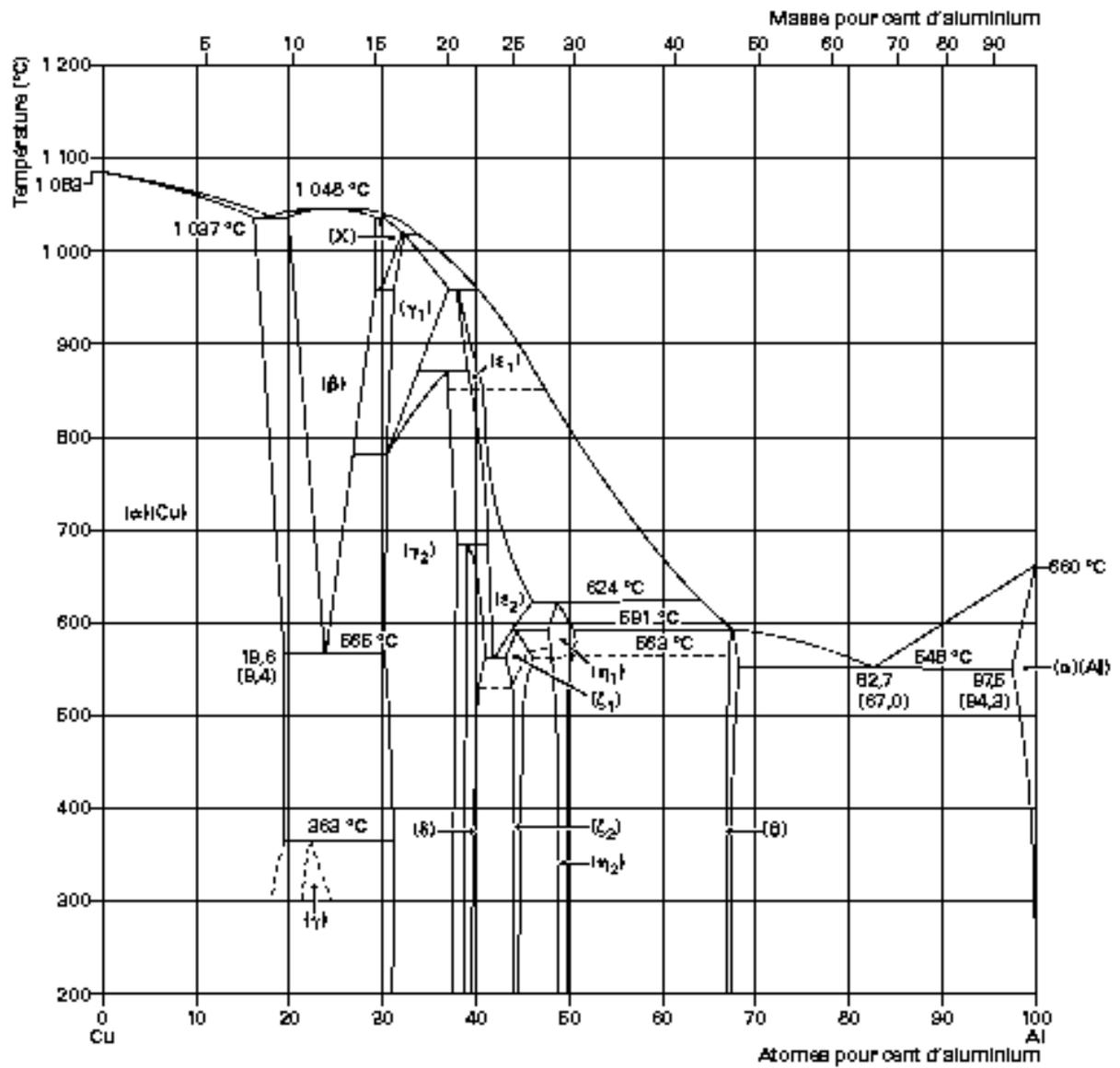
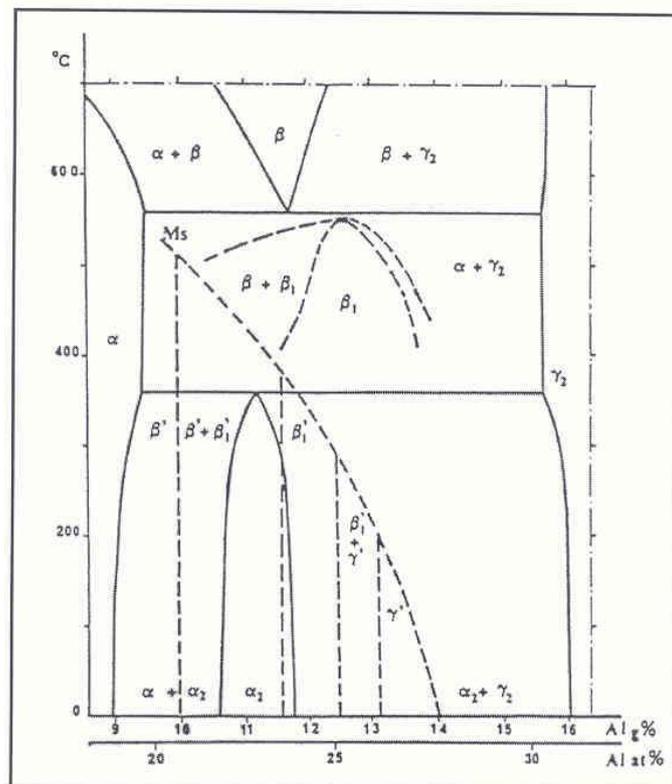


Figure I. 6 : Diagramme d'équilibre du système binaire Al-Cu [6].



**Figure I. 7:** Diagramme de phases métastable (en pointillés), superposé au diagramme partiel du système Cu-Al [23].

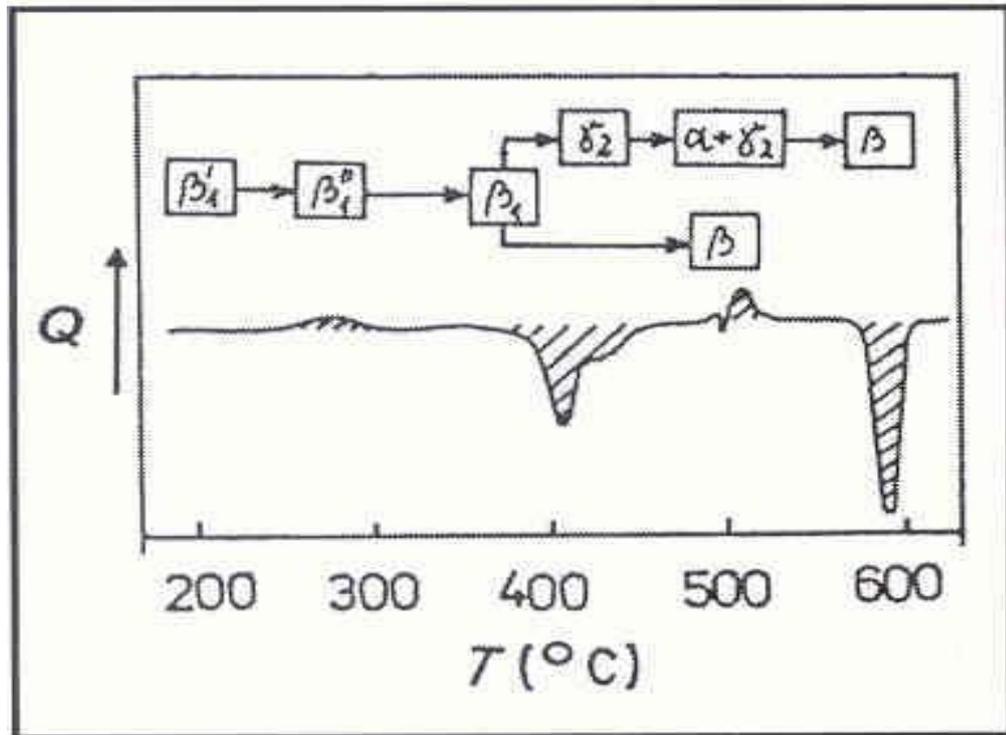
Par ailleurs, Jonathan IDRAC [20] a essayé de mettre en évidence quelques phases parmi les huit que nous avons citées dans le paragraphe précédent et dont les caractéristiques sont définies dans le tableau ci-dessous (tableau I.10):

Phase	Température d'apparition (°C)	Type de structure	Paramètre de maille (nm)
$\alpha(\text{Al})$	660	C.F.C.	a = 0,4041
$\theta (\text{Al}_2\text{Cu})$	591	Quadratique	a = 0,604 b = 0,486
$\eta_2\text{-Al-Cu}$	563	Orthorhombique centré	a = 0,695 b = 0,414 c = 1,004
		Cubique NaCl	a = 0,5013
		C.C.	a = 0,291
$\xi_2 - \text{Al}_9\text{Cu}_{12}$	570	Monoclinique	a = 0,707 b = 0,408 c = 1,002
$\delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3$	686	Monoclinique	*
$\gamma_2\text{-Cu}_9\text{Al}_4$	873	cubique	A= 8,704 [19]
$\gamma$	363	*	*
$\alpha(\text{Cu})$	1085	C.F.C.	a = 0,361

**Tableau I. 10:** Dénomination de huit phases métalliques, température d'apparition, géométrie et paramètres de mailles (Fichier JCPDS [21, 22]).

### I. 8. 2. Caractéristiques des phases

Les phases d'équilibre des diagrammes des alliages à base de cuivre sont structurellement et morphologiquement analogues. Ces phases peuvent être décomposées par traitements thermiques ou pendant le chauffage à vitesses variables. La figure I.8 présente les décompositions des phases du système binaire Cu-Al par mesure de calorimétrie à une vitesse de chauffage de 2°C/mm [24].



**Figure I. 8 :** Séquence de décomposition des phases dans Cu-12,4%Al pendant le chauffage. Calorimétrie à vitesse de chauffage de 2°C/mm [24].

## I. 9. Références bibliographiques

- [1] **H. Deleiris**, « métaux et alliages » Tome III, Masson et Cie, Paris, (1971)
- [2] Cours d'enseignement à l'école de Montréal, Métaux et Alliages non ferreux, Chap. Vol.11, 333p. (1998).
- [3] **A. Wilm**, German patent drp., 244, 554 (1906)
- [4] **Dominique Arnaud, Jean Barbery, Roger Biais, Bernard Fargette, Pierre Naudot**, «Propriétés du cuivre et de ses alliages», Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M430, 50p,
- [5] **Claude Philip**, « soudage des alliages d'aluminium » ENSAM, CER de Bordeaux, arts et métiers Paris Tech., 24p., (2007).
- [6] **Philippe Poupeau**, « Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires », Techniques de l'ingénieur M70-pp 1-111 (2008).
- [7] **J. Burke**, La cinétique des changements de phase dans les métaux, Masson Et Cie Editeurs, Paris, (1969).
- [8] **P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer**, « Physique des Transitions de phases », 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (1999).
- [9] **N. Ageen, M. Hansan, G. Sachs**, J. PHYS., Vol.66, 350p., (1930).
- [10] **Abdelhak Fekrache**, « étude microstructurale des alliages Aluminium-fer, thèse de magister, 67p. (2008).
- [11] **M. J. Burger** « crystallographic aspect of phase transformation » In phase transformation the solids, J. Wiley New York, pp. 183-211, (1951)
- [12] **G. Guenin** « contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al » thèse de doctorat, INSA (Lyon), 155p., (1979).
- [13] **J. V. Christian, G. B. Olson, M. Morin** « classification of displacive transformation: what is a martensitic transformation? » In ICOMAT'95, (Lausanne, Suisse), Journal de Physique IV, supplément au journal de Physique III, Vol.5, pp. 3-10, (1995).
- [14] **Zenji Nishiyama** « martensitic transformation » Academic press New York, San Francisco, London, materials science and technology series, 134p, (1978).
- [15] **L. C. Ramsdell**, Am. Mineralogy. Vol. 32, 64p. (1947).
- [16] **H. Funakubo**, « shape memory alloys » London: Gordon and Breach Science Publishers, 270p., ISBN 2-88124-136-0, '1987).

- [17] **W. Hume Rothery** « électrons, atomes métaux et alliages » Dunod paris, 455p. (1959).
- [18] **J. Bernar, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot**, « Métallurgie générale » 2<sup>ème</sup> édition, 1<sup>ère</sup> partie structure et propriétés physiques. Paris New York Barcelone Milano Sao Paulo, pp, (1984).
- [19] **Limei Cha**, « A metastable HCP intermetallic phase in Cu-Al bilayer films » thèse de doctorat 2006, université Stuttgart, 173 p
- [20] **Jonathan Idrac**, « Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 150p, (2005).
- [21] JCPDS-ICDD CARD 04-0787, (1997),
- [22] JCPDS-ICDD CARD 25-0012, (1997).
- [23] **Cezar Henrique Gonzalez**, « Etude des comportements électrothermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme », Thèse INSA, (Lyon), 178 p., (2002).
- [24] **J. Kwarciak, Z. Bojarski, H. Morawiec**, « phase transformation in martensite of Cu-12,4% Al», Journal of material Sciences, Vol. 21, pp. 788-792, (1986).

## Chapitre II

# Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

### II. 1. Introduction

Le but de cette section consiste à décrire les processus d'élaboration des matériaux massifs à base de cuivre à l'aide d'un générateur sous induction (haute fréquence HF) ainsi qu'à présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de nos échantillons produits par ce mode d'élaboration.

### II. 2. Elaboration des matériaux

L'élaboration des matériaux est une procédure qui permet de rassembler deux éléments différents ou plus (matière primaire) pour former un produit (matériau résultant) ayant des propriétés plus ou moins améliorées que les éléments purs, ou rassembler les propriétés des éléments primaires selon leurs utilisations dans divers domaines tels que; la vie humaine (instruments électroménager, les éléments de cuisine, etc...), l'industrie, aéronautique, automobile, ...etc. Les matériaux métalliques sont différents selon le mode d'élaboration et selon leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques, ...etc. On peut distinguer trois classes principales pour les matériaux métalliques tels que; les nanomatériaux, les couches minces et les matériaux massifs.

Les **matériaux massifs** sont obtenus généralement à partir de poudres de différentes granulométries ou bien à partir de pièces de matériaux purs. Ils ont été élaborés par différentes techniques telles que : frittage, moulage, coulage, fonderie ou par induction magnétique. Dans notre étude nous avons utilisé la fusion sous induction pour élaborer nos échantillons Cu-Al à différentes concentrations d'aluminium.

### II. 3. Fusion sous induction haute fréquence

#### II. 3. 1. Introduction

L'induction électromagnétique est une technique de chauffage pour les matériaux conducteurs (métaux), fréquemment utilisée par de nombreux procédés thermiques tels que la chauffage ou la fusion des métaux.

L'induction électromagnétique, particulièrement, a pour but de générer la chaleur directement à l'intérieur du matériau à chauffer. Cette caractéristique présente de nombreux atouts par rapport aux autres méthodes de chauffage classique, notamment la réduction du temps de chauffage avec des rendements élevés, ou encore la possibilité de chauffer de façon très locale.

Les hautes densités de puissance mises en jeu permettent d'obtenir des vitesses de chauffage très rapides.

#### II. 3. 2. Four à induction (haute fréquence HF)

L'ensemble du système est constitué principalement d'une source de puissance (alimentation électrique), un coffret d'adaptation de la fréquence, un inducteur (bobine inductrice) qui est généralement une bobine en cuivre creux se présentant comme un enroulement venant couvrir l'objet à chauffer et refroidi dans la plus part des cas par eau; un groupe de refroidissement permet de refroidir l'objet à chauffer au cours de la fusion et un petit système qui contient l'objet à chauffer ; matériaux conducteur d'électricité, tube de quartz de diamètre  $\Phi = 22\text{mm}$  et un creuset en alumine de taille 3cm et de diamètre 16mm ainsi qu'une pompe à vide de type Edwards pour assurer le vide primaire.



Source de puissance



Système de refroidissement



Inducteur

**Figure II. 1** : Principaux constituants du générateur haute fréquence (HF).

### II. 3. 3. Principe de fonctionnement

La source de puissance alimente l'inducteur par un courant alternatif et le coffret d'adaptation produit un champ magnétique variable au cours du temps. Selon la fréquence d'alimentation de l'installation [1] et à l'aide d'un transformateur on peut transférer l'énergie d'un bobinage vers l'objet à chauffer est créer une induction magnétique. Quand la pièce (matériau) est placée dans un champ électromagnétique (voir figure II.2), les électrons libres de ce matériau vont être soumis à un champ intense à haute fréquence qui va induire un courant dit courant de Foucault qui est responsable à l'apparition de forces de Laplace (créées au sein de l'objet à chauffer) qui s'opposent au déplacement, d'où l'effet de freinage. Ils provoquent un échauffement par effet joule de la masse conductrice; ils créent un champ magnétique qui s'oppose à la variation du champ extérieur (loi de Lenz).

La variation de courant électrique permet d'augmenter la température jusqu'au fusion complète de l'objet. La fusion sous induction est moyen très intéressant qui permet de chauffer à très haute température un échantillon métallique sans contacte direct.

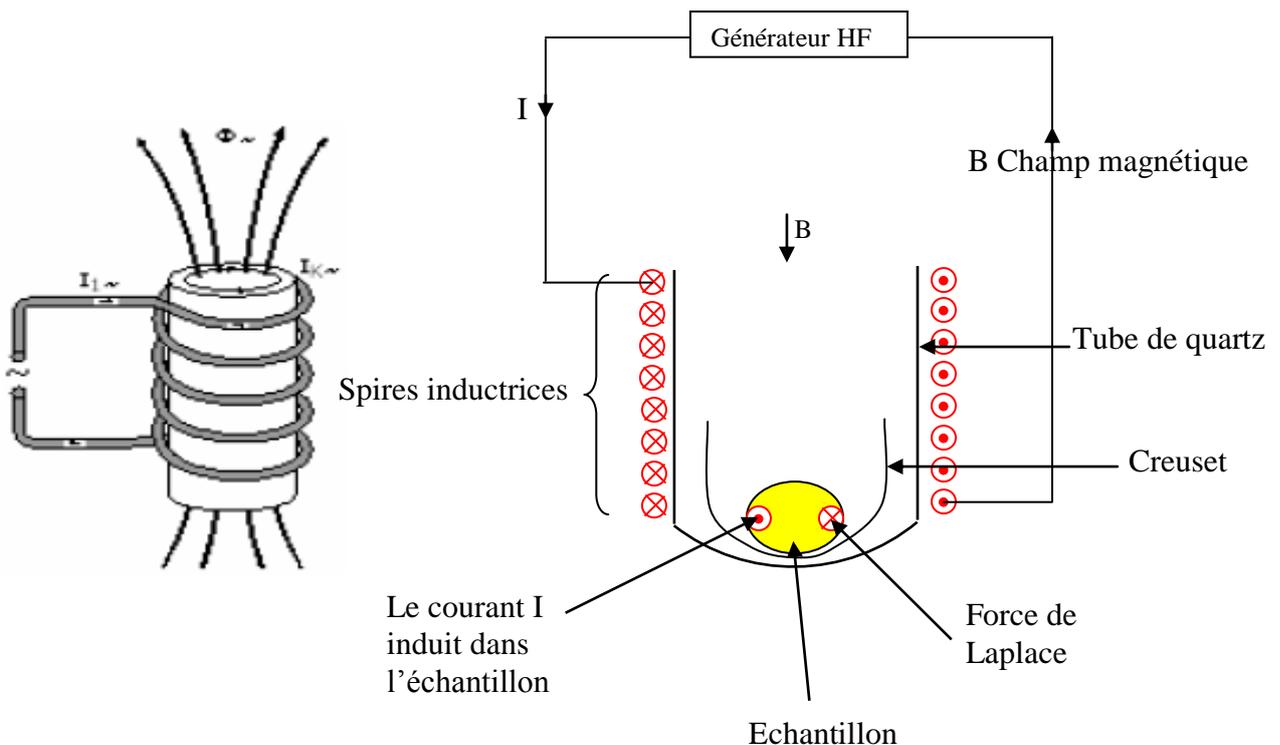


Figure II. 2 : Schéma représentatif du dispositif du four à induction (HF) pendant l'élaboration des échantillons à base de cuivre.

### II. 3. 4. Caractéristiques du chauffage par induction

#### II. 3. 4. 1. Procédé

Grâce à la haute densité de puissance, une installation à induction peut être compacte et réaliser un chauffage rapide.

L'induction permet d'obtenir des températures de chauffe très élevées, c'est-à-dire on peut obtenir une fusion totale du matériau ce qui a été confirmé par Boukhris et al [1].

L'induction peut être appliquée de façon très locale. Figure II. 3.



**Figure II. 3 :** Chauffage localisé sous induction

#### II. 3. 4. 2. Consommation énergétique

Les installations de chauffage par induction ont, en règle générale, un bon rendement. Toutefois, ce rendement dépend aussi de la nature du matériau à chauffer.

Une part importante des pertes calorifiques peut être récupérée.

#### II. 3. 4. 3. Qualité

Une pureté extrême peut être obtenue en travaillant sous vide ou dans des atmosphères inertes.

L'endroit de chauffe peut être déterminé avec précision.

Le chauffage peut être régulé précisément.

### II. 3. 4. 4. Environnement et conditions de travail

Cette technique d'élaboration est non polluante de l'environnement puisque pas de production de fumée.

### II. 3. 4. 5. Limites

Une installation à induction requiert un investissement important qui ne peut être considéré qu'après comparaison avec d'autres techniques de chauffage.

Le chauffage par induction est utilisé principalement pour le chauffage de Formes simples.

Le procédé de chauffage par induction présente l'avantage d'appliquer le traitement localement, de ne pas changer la composition chimique de la couche surfacique et d'éviter les déformations. Grâce à la précision de chauffe, les consommations d'énergie sont moindres que pour d'autres techniques pour lesquelles le chauffage global du produit est nécessaire.

### II. 3. 5. Elaboration des échantillons

L'élaboration a été effectuée dans un four sous induction à haute fréquence (HF), de type Lin therm HG6000 ayant une puissance de l'ordre de 6KW, à partir des poudres très fines de cuivre et d'aluminium avec une pureté très élevée Cu (99,99%) et Al (99,99%). La poudre de chaque élément (Cu et Al) a été pesée selon la composition chimique choisie (5 gramme par échantillon). On dispose pour cela d'une balance précise à 0,01g, l'erreur sur la fraction volumique est donc de l'ordre de  $10^{-3}$ . Après avoir été mises dans un même récipient, les poudres sont mélangées mécaniquement afin d'homogénéiser le mélange de poudres de tailles et densités différentes. Le mélange de poudres est brassé puis compacté à l'aide d'une presse sous vide primaire. Cette étape est réalisée à froid. 5 grammes du mélange de poudres sont disposés dans une matrice prévue à cet effet. La poudre est ensuite compactée sous une charge de 8tonnes dans cette matrice grâce à une machine de compression. On obtient des échantillons sous forme des pastilles de diamètre  $\Phi= 13\text{mm}$  et de hauteur 5mm (figure II.4). La pastille est placée dans un creuset cylindrique d'alumine. Ensuite ce dernier est mis dans un tube en quartz qui à son tour est placé dans l'inducteur du générateur (voir figure II.5). Le générateur alimente les spires en courant électrique, assuré par un convertisseur de fréquence permettant de faire varier la fréquence d'alimentation du circuit. Les spires induisent un champs magnétique haute fréquence. Le courant de Foucault s'établit dans le cœur de l'alliage à chauffer et le matériau dégage la chaleur vers l'extérieur. La fusion

est effectuée sous vide primaire à l'aide d'une pompe de type EDWARDS. L'échantillon est porté à haute température pendant 2 minutes ( $I=8,5A$ ) pour assurer sa fusion totale (figure II.6).



**Figure II. 4:** Matrice de compactage



**Figure II. 5 :** Ensemble échantillon creuset et tube en quartz placés à l'intérieur de l'inducteur



13%

**Figure II.6 :** Echantillons résultant de la fusion HF.

## II. 4. Préparation des échantillons

### II. 4. 1. Découpage

Vu l'importance de cette opération, nous avons, dans un premier temps, découpé nos échantillons à l'aide d'une tronçonneuse par un jet d'eau, afin d'éviter toute transformation de phase. Lors du découpage, il est impératif de ne pas modifier la structure du matériau à examiner, les disques de tronçonnage utilisés sont en diamant.

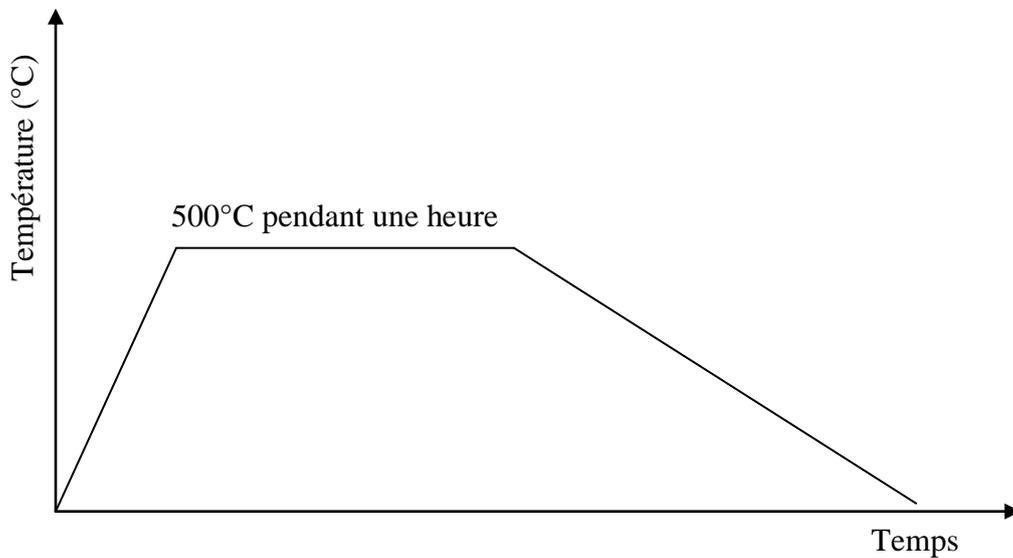
### II. 4. 2. Polissage

Nous avons effectués un polissage mécanique par des papiers abrasifs de différentes granulométries (350 à 2000).

### II. 4. 3. Traitement thermique

Les traitements thermiques ont une influence considérable sur les propriétés mécaniques.

Les échantillons ont subi un maintien à 500°C pendant une heure dans un four sous vide primaire. L'échantillon est placé dans une ampoule en quartz pour éviter l'oxydation à haute température (figure II.7).



**Figure II.7:** Traitement thermique

### II. 4. 4. Polissage et attaque chimique

Généralement, les échantillons peuvent être examinés au microscope optique après une attaque chimique. Le réactif employé est le suivant:

Acide nitrique pur à 100% avec une immersion rapide de l'échantillon pendant une seconde suivie d'un lavage à l'eau distillée.

Acide nitrique 5% et 95% eau distillée.

### II. 5. Techniques expérimentales d'analyse

Nous présentons dans cette partie, les différentes techniques d'analyse utilisées lors de notre étude.

#### II. 5. 1. Diffraction des rayons x (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations quantitatives et qualitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles ou la proportion relative de chacune des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode.

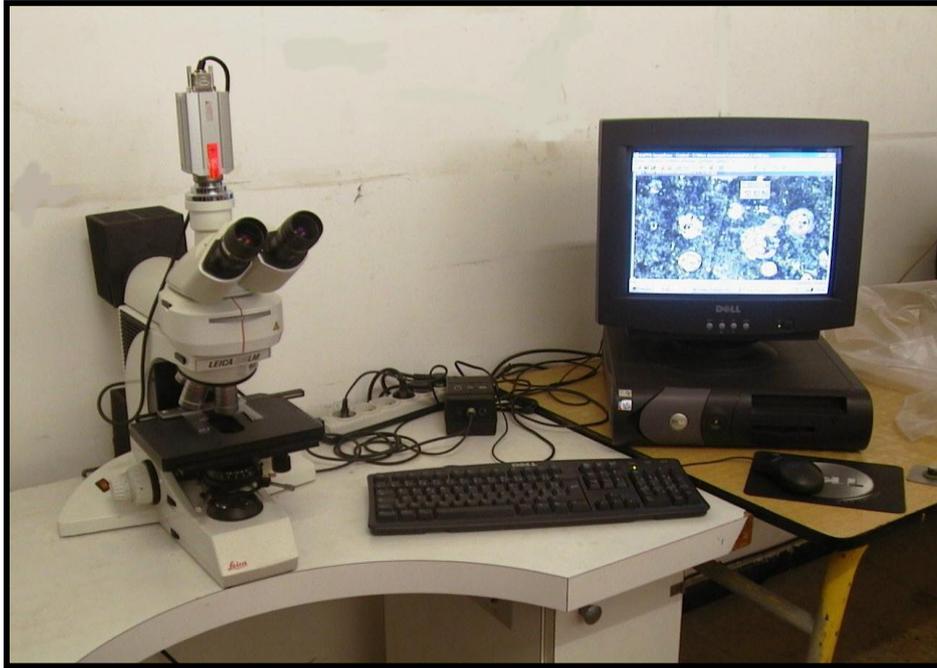
Si l'on considère un ensemble des plans réticulaires  $\{hkl\}$  équidistant de  $d$  (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg Brentano est respectée.

Les analyses radiocristallographiques sont obtenues grâce à un diffractomètre horizontal de type Philips fonctionnant sous une tension de 40Kv à 10mA .Il est équipé d'une anticathode de cuivre avec la radiation  $\lambda = 0,154\text{nm}$ . Les diffractogrammes des rayons-X sont interprétés sur la base de données de fichier JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

#### II. 5. 2. Microscopie optique

Les propriétés macroscopiques des matériaux dépendent des microstructures présentes à l'échelle microscopique. Les propriétés macroscopiques sont contrôlées par la taille des particules, leurs corrélations spatiales et surtout, leur résistance à la croissance.

Dans ce travail nous avons suivi l'évolution de la microstructure de nos alliages par une observation micrographique à l'aide d'un microscope métallographique de type RICHBERT avec des grossissement pouvant atteindre 1200 fois, équipé d'une caméra de type LEICA commandée par ordinateur, et d'un logiciel de traitement d'image (figure II.8).



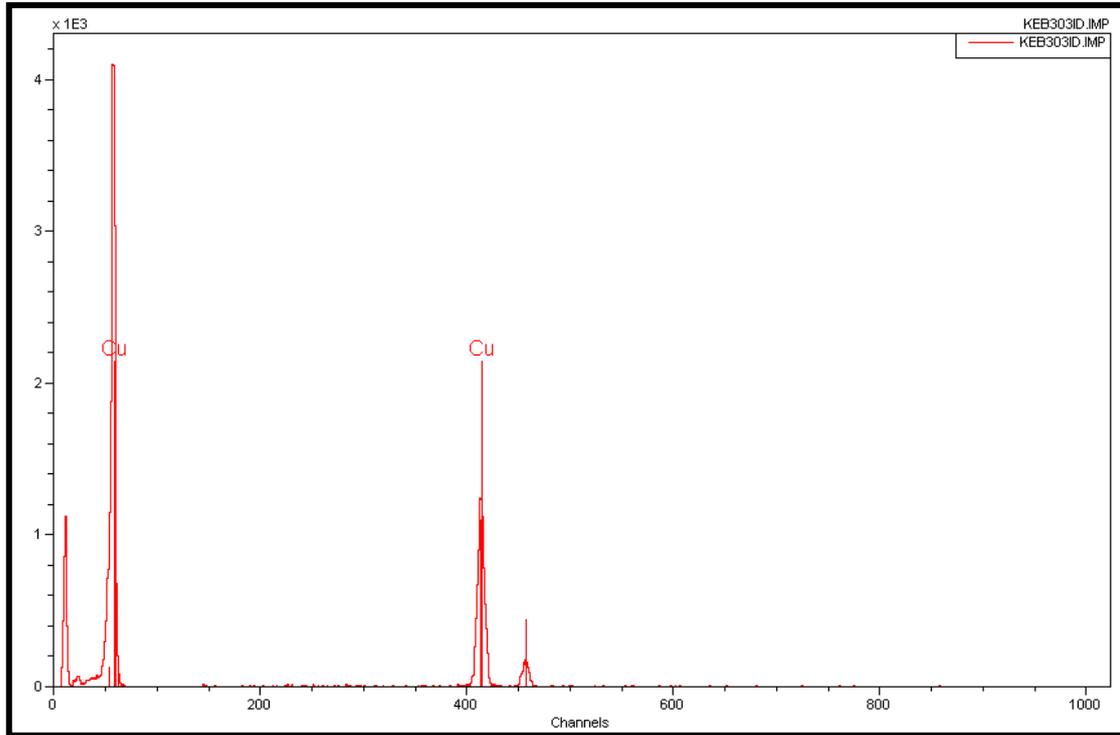
**Figure II 8:** Microscope optique utilisé pour l'observation métallographique

### **II. 5. 3. Microscopie électronique a balayage (MEB)**

L'observation par microscopie électronique à balayage a été réalisée dans un microscopie électronique à balayage (MEB) TESCAN digital microscopy Imaging. Les observations ont été effectuées dans des conditions standard. La surface des échantillons est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques accélérés avec une tension maximale élevée de 30KVolts, (fixée à 20KVolts lors de l'analyse), avec une émission de courant de l'ordre de 50 $\mu$ A.

### **II. 5. 4. Analyse chimique PAR MEB (EDAX)**

Grâce a la microscopie électronique à balayage nous avons déterminé la concentration des éléments constituant l'alliage par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) (figure II.9).



**Figure II. 9:** Spectre EDAX obtenu à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de l'alliage Cu-Al.

### II. 5. 5. Microdureté

La dureté est la résistance qu'une matière donnée oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur choisi comme référence. Les essais de mesure de dureté par pénétration se font par l'application sous une charge connue, d'une sphère en métal dur ou d'une pyramide en diamant, normalement à une face plane polie de l'échantillon à tester.

Plusieurs méthodes de mesure de dureté telles que : Brinell, Knoop, Rockwell et Vickers. Dans notre étude, nous avons utilisés la méthode de Vickers. Dans ce cas, on utilise une pyramide de diamant à base carrée présentant un angle au sommet entre faces égales à  $136^\circ$ . L'empreinte a donc la forme d'un carré et sa profondeur est égale au  $1/7$  de la diagonale (figure II. 10). La surface de l'empreinte se calcule donc à partir de cette diagonale et la dureté est donnée par la formule suivante:

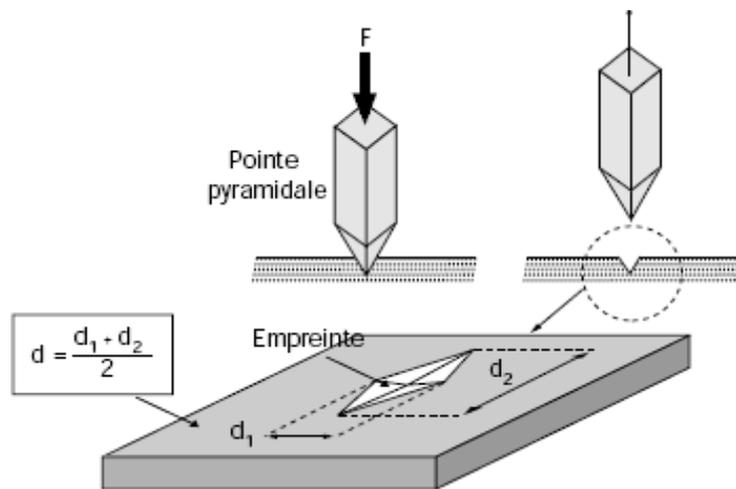
$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{d^2}{1854,4}} \Rightarrow H_v = 1854,4 \frac{P}{d^2} \dots\dots\dots (2)$$

Dans laquelle:

$H_v$  : dureté Vickers ( $\text{Kg/mm}^2$ ).

$P$  : la charge appliquée en grammes (g).

$d$  : la valeur moyenne de diagonale en micromètre ( $\mu\text{m}$ ).



**Figure II 10:** Principe de dureté Vickers.

### II. 5. 6. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Quand un matériau subit un changement d'état physique ou bien réagit chimiquement, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau, c'est le principe de l'analyse thermique.

Un appareil de DSC est constitué de deux dispositifs calorimétriques. Pour cela on utilise deux creusets dans lesquels sont placés un échantillon de référence et l'échantillon à tester comme on le voit sur la figure II.11 [2]. Il est fréquent que le creuset " référence" soit vide. Par définition, le calorimètre différentiel permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les cellules de référence lors d'un programme de chauffe. Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement:

- température,
- liaisons thermiques avec l'extérieur,
- nature et pression gazeuse.

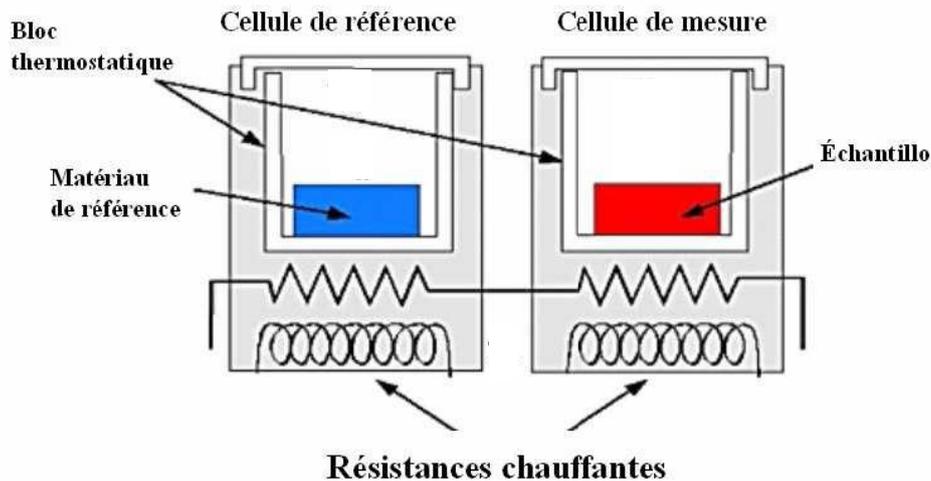


Figure II. 11: Principe d'un appareil DSC

L'appareil utilisé est du type SETARAM DSC 131 (figure. II. 12). Le cycle thermique appliqué pour nos alliages consiste en un chauffage de la température d'ambiante jusqu'à 500 °C avec une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup>, suivi d'un maintien d'une heure et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.



**Figure II. 12:** Analyseur de type SETARAM DSC 131 relié à un microordinateur.

N.Hamed [2, 3, 4, 5] a donné une revue des principales applications de la DSC, qui sont:

1. Mesure de la capacité calorifique.
2. Mesure des températures de transitions: transitions du premier ordre (transition de phase, fusion, cristallisation), transitions cristallines ou dans les polymères, transitions ordre-désordre, transition vitreuse.
3. Mesure des variations d'enthalpie au cours de ces mêmes transitions.
4. Etudes de stabilité thermique.
5. Détermination de pureté.
6. Cinétique des transformations physiques ou chimiques.
7. Etude des émulsions : stabilité des émulsions, vitesse de germination.

### II. 5. 6 .1. Application de la DSC aux méthodes cinétiques

Il existe deux méthodes d'étude des cinétiques de réaction par DSC : la méthode isotherme et la méthode anisotherme (méthode à vitesse de chauffe constante). La méthode isotherme est une méthode longue et délicate, ce qui amène les chercheurs à faire des mesures non isothermes. N.Hamed [2] a montré qu'il est possible d'extraire les mêmes informations d'une expérience à température variable puisqu'elle recoupe les expériences isothermes et contient les informations souhaitées.

## II. 6. Références bibliographiques

- [1] **N. Boukhris**, « élaboration par HF haute fréquence et caractérisation microstructurale d'alliages binaires Al-Cu », thèse de Doctorat, université badji-Mokhtar, Annaba, 111p, (2009).
- [2] **N. Hamed**, thèse doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [3] **M. Palma**, Intemetallics, Vol. 13 1286p, (2005).
- [4] **M. J. Marcinkowski**, «Order-disorder transformations in solids», ed. H. Warlimont, Springer, Berlin, (1974).
- [5] **T. AkahirA, T. Sunose**, «Trans. Joint convention of Four Electrical Institutes», (1969).

# Chapitre III

## Résultats & Discussions

### III. 1. Introduction

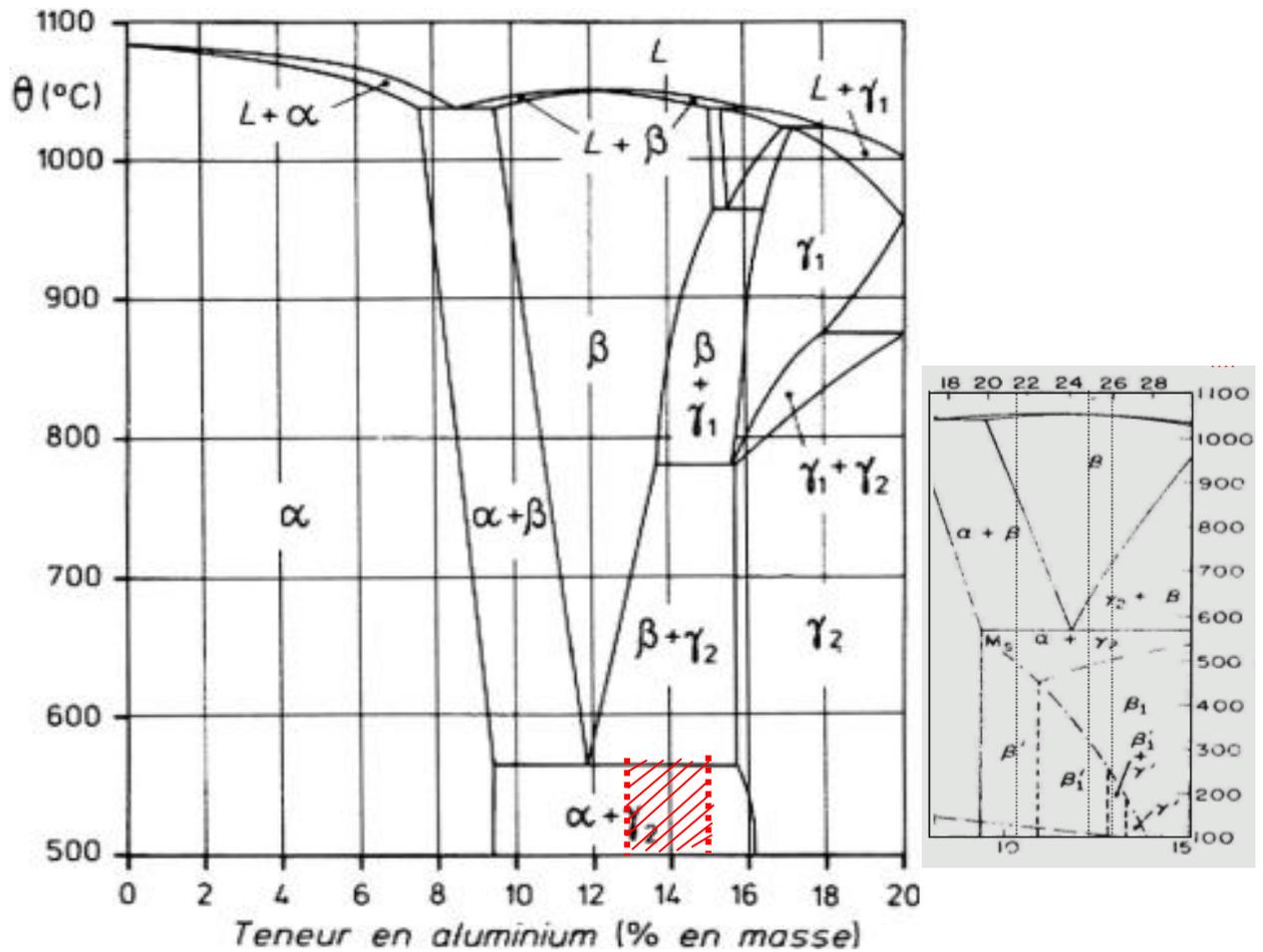
Le but de ce chapitre, consiste à effectuer une caractérisation microstructurale par diffraction des rayons x (XRD), microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB). Des mesures de microdureté (Hv) ont été également réalisées pour confirmer les résultats obtenus. Nous avons aussi examiné thermiquement nos échantillons par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### III. 2. Domaine d'étude

Il y a des paramètres qui influent sur les comportements mécaniques et la morphologie structurale de l'alliage binaire Cu-Al tels que ; la concentration chimique des éléments, le traitement thermique et le mode d'élaboration. Nous nous sommes intéressés à la partie riche en cuivre du diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Al. D'après ce diagramme de phases, nous avons choisi un domaine très précis où apparaît la phase bêta  $\beta$  (phase haute température) qui est responsable de l'apparition de la transformation de phase à l'état solide connue sous le nom de « transformation martensitique ».

Nous avons élaborés les échantillons par fusion sous induction magnétique à haute fréquence dans le but d'obtenir une transition de phase de type martensitique. Nous nous sommes intéressés à l'intervalle de concentration de cuivre compris entre 8,9% et 16,1% poids (18,7% at. Al à 31,5% at. Al).

Nous avons limité notre étude à des concentrations (%) poids en aluminium entre 12,5 et 14,5%Al (figure III. 1).



**Figure III. 1 :** Domaine d'étude (hachuré) et diagramme d'équilibre du système Cu-Al (en médaillon, zoom sur la partie étudiée).

### III. 3. Alliages étudiés

Les alliages Cu-Al étudiés sont regroupés dans le tableau ci dessous (Tableau III. 1). Nous avons classé les échantillons selon trois classes principales (série)/

Alliage	A	B	C	D	E	F
Teneur en Al %poids	12,5	12,75	13,00	13,25	13,50	14,00
Teneur en Al % atome	25,20	25,85	26,02	26,50	26,86	27,20
Série	Série 1				Série 2	Série3

**Tableau III. 1 :** Teneur en aluminium des alliages étudiés.

La série 1 regroupe les échantillons A, B, C, D.

La série 2 regroupe l'échantillon E

La série 3 regroupe l'échantillon F

D'après ces séries, on peut organiser les résultats obtenus en trois grandes parties.

# Partie I

## Phases & Microstructures

### III. 4. Série 1

#### III. 4. 1. Diffraction des rayons x (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons x des différents alliages de la série 1 à l'état brut nous permet de réaliser un enregistrement de l'intensité des rayons x diffractés en fonction de l'angle de diffraction. Les clichés de diffraction des rayons x obtenus présentent des pics de diffraction caractéristiques des phases en présence (figures III.2, III.3, III.4 et III.5). La figure III.6 montre des pics superposés où on remarque la présence de phases intermétalliques telles que la phase bêta ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ), la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ainsi que la phase  $\text{CuAl}$  et la solution solide  $\alpha(\text{Cu})$ .

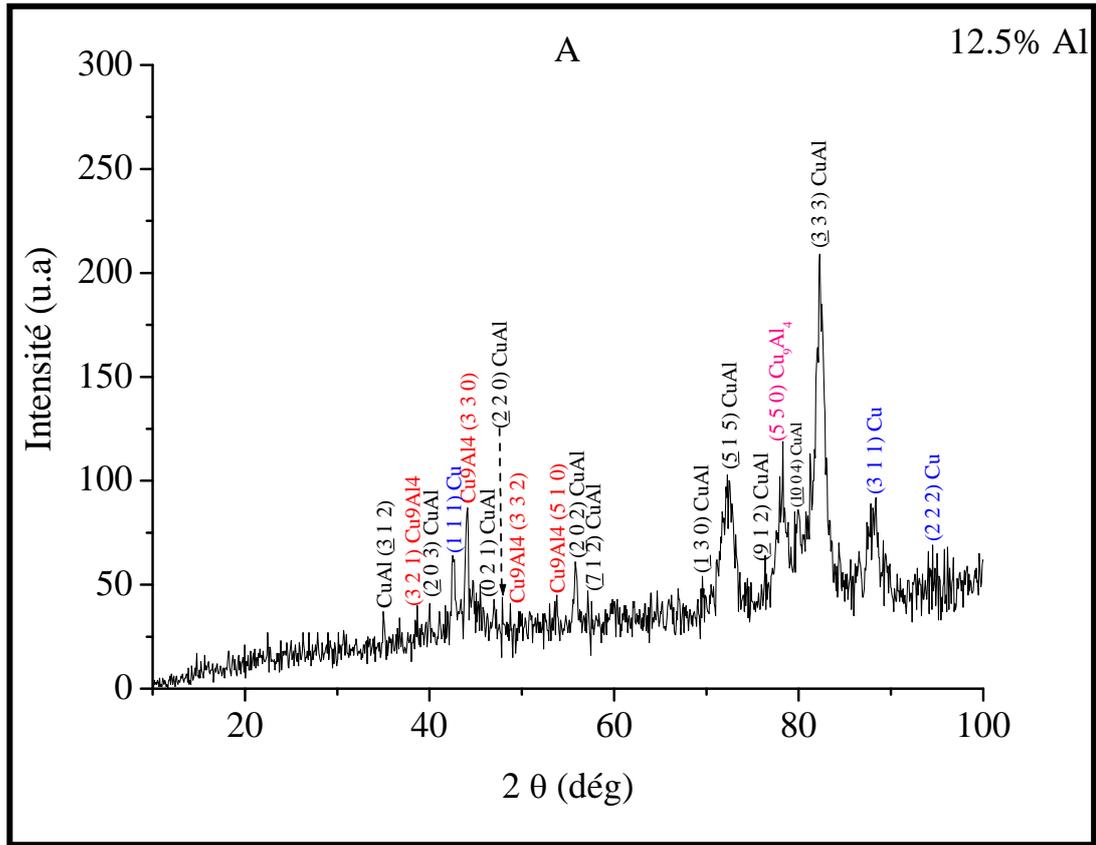


Figure III. 2: Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (12,5% Al)

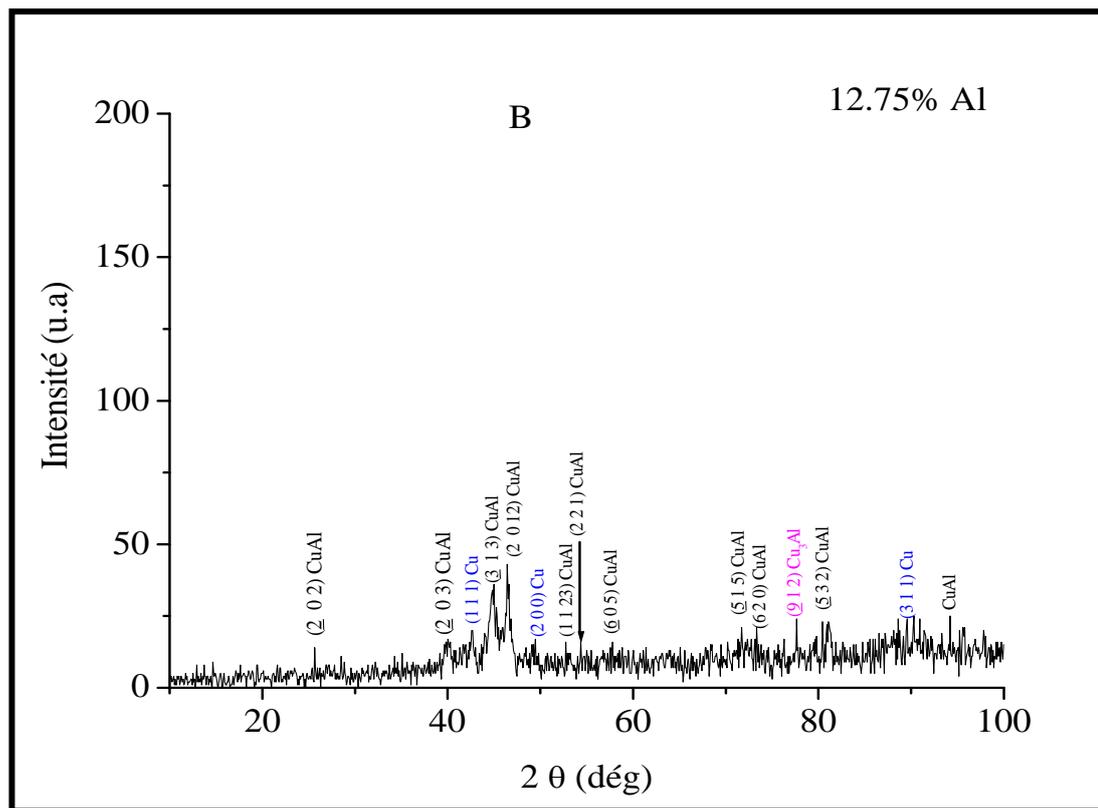
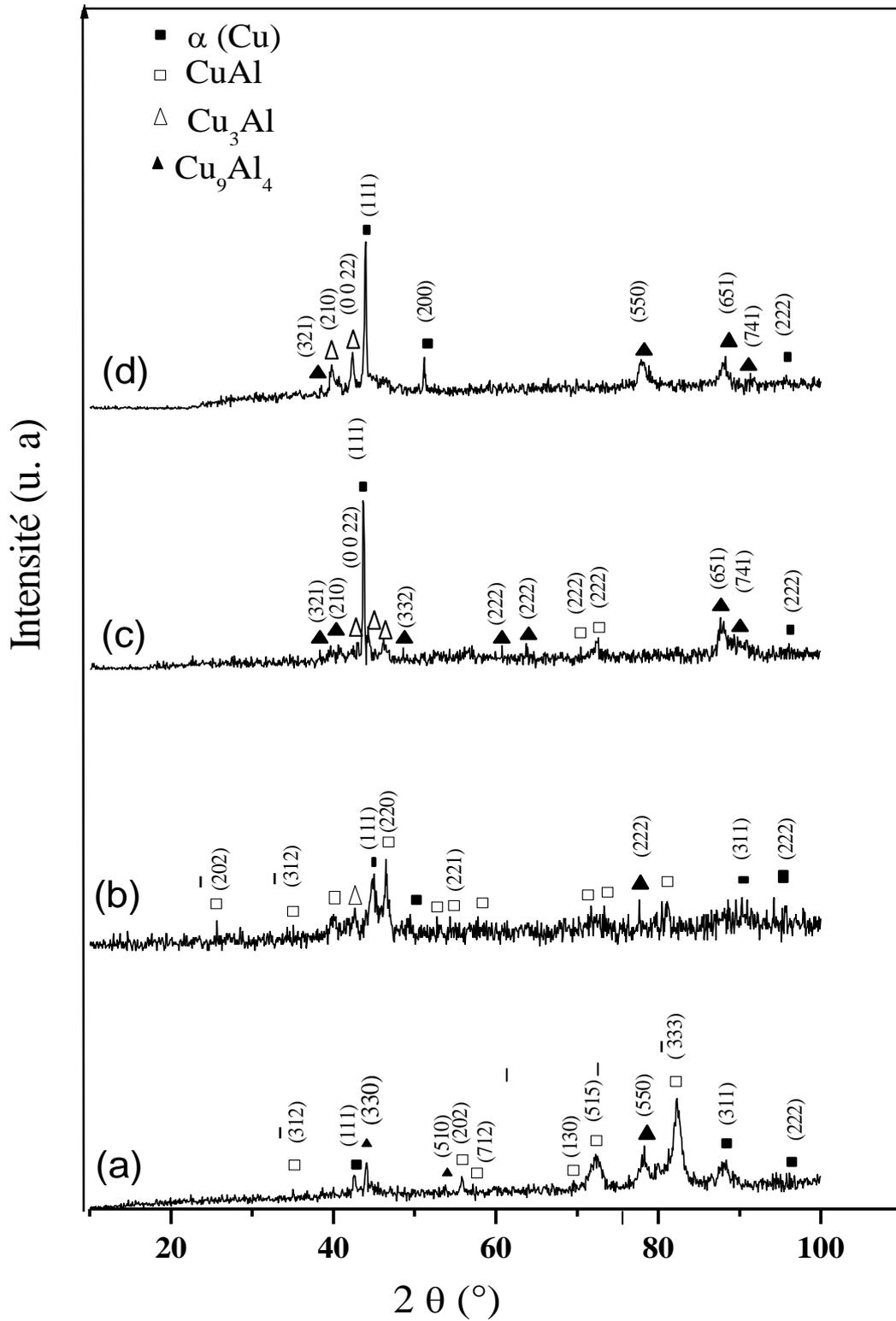


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-Al (12,75% Al).





L'évolution microstructurale des alliages Cu-Al en fonction de la composition chimique est montrée dans la figure III.6. Toutes les phases apparaissant dans le système Cu-Al sont récapitulées dans le tableau III.2. La phase intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  [2] est présente dans les quatre échantillons (A, B, C, D), la phase  $\text{CuAl}$  dans les échantillons A et B, quant à la phase  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , elle apparaît uniquement dans les échantillons B, C et D.

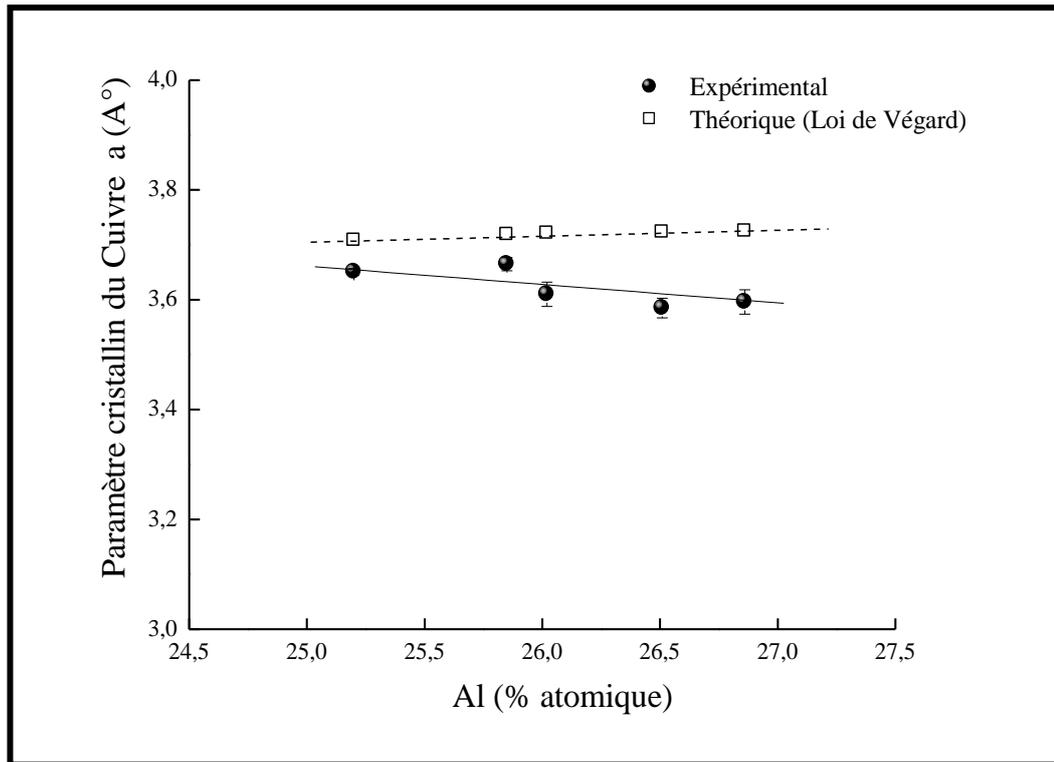
Echantillon	%pds. Al	Phases présentes
A	12,50	$\alpha(\text{Cu}) + \text{CuAl} + \text{Cu}_9\text{Al}_4$
B	12,75	$\alpha(\text{Cu}) + \text{CuAl} + \text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{Cu}_3\text{Al}$
C	13,00	$\alpha(\text{Cu}) + \text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{Cu}_3\text{Al}$
D	13,25	$\alpha(\text{Cu}) + \text{CuAl} + \text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{Cu}_3\text{Al}$

**Tableau III. 2 :** Concentration d'aluminium et structure des alliages Cu-Al.

### III. 4. 1. 1 Paramètres structuraux

#### a. Paramètre cristallin du cuivre

Par diffraction des rayons x, nous avons pu déterminer le paramètre cristallin de la solution solide de cuivre ( $\alpha_{\text{Cu}}$ ) de chacune des compositions d'alliages étudiés dans l'état brut, du côté riche en cuivre. La variation du paramètre cristallin, en fonction de la teneur en aluminium à l'état brut est montrée dans la figure III. 7.

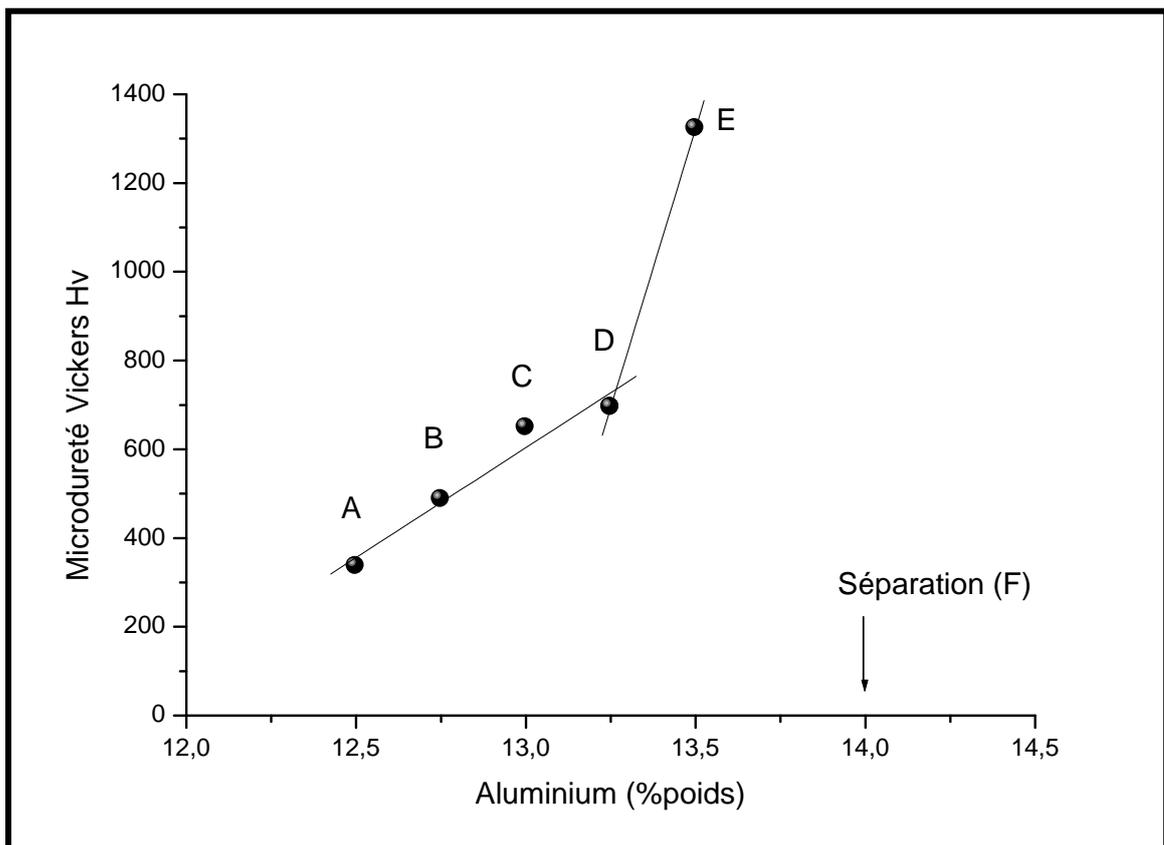


**Figure III. 7 :** Evolution du paramètre cristallin de la solution solide  $\alpha(\text{Cu})$  en fonction de la teneur en Al (% at.).

D'après la littérature, le paramètre cristallin d'une solution solide de cuivre  $\alpha(\text{Cu})$  est plus petit que le paramètre cristallin d'une solution solide d'aluminium  $\alpha(\text{Al})$  [3]. Mais nous avons obtenus une diminution du paramètre cristallin de la solution solide de cuivre malgré une augmentation de la teneur d'aluminium entre 25,20% et 26,86 %at. Al, ce qui constitue une déviation vis à vis de la loi de Végard. Cette anomalie peut être due à la présence des phases intermétalliques  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$  et plus particulièrement la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  considérée comme composé électronique de type de Hume-Rothery [4,5]. L'instabilité du réseau qui précède la transformation martensitique doit également être prise en compte pour expliquer cette déviation du paramètre cristallin par rapport à la loi de Végard.

### III. 4. 2. Microdureté

La microindentation Vickers a été utilisée pour déterminer le durcissement mécanique des alliages Cu-Al. La charge appliquée est de l'ordre de 150g. La variation de la microdureté en fonction de la teneur en aluminium est montrée dans la figure III. 8. Entre 12,5 % Al et 13,25%Al, la variation est quasi-linéaire mais à partir de 13,25%Al, on observe une augmentation brusque jusqu'à 13.5% (ce résultat sera discuté plus loin dans la série 3).



**Figure III.8:** Évolution de la microdureté Vickers dans l'alliage Cu-Al.

Le phénomène responsable à l'augmentation de la microdureté Vickers est la présence de phases intermétalliques notamment la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  [6] et la martensite.

### III. 4. 3 Analyse de la microstructure

L'analyse métallographique a été effectuée par microscopie optique. La figure III.9 montre l'évolution microstructurale lorsque la teneur en aluminium augmente. On observe une structure dendritique pour tous les échantillons avec présence de précipités apparaissant clairement dans l'échantillon C (13% Al). Ces précipités possèdent une forme sphéroïdale et ont été identifiés comme étant la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



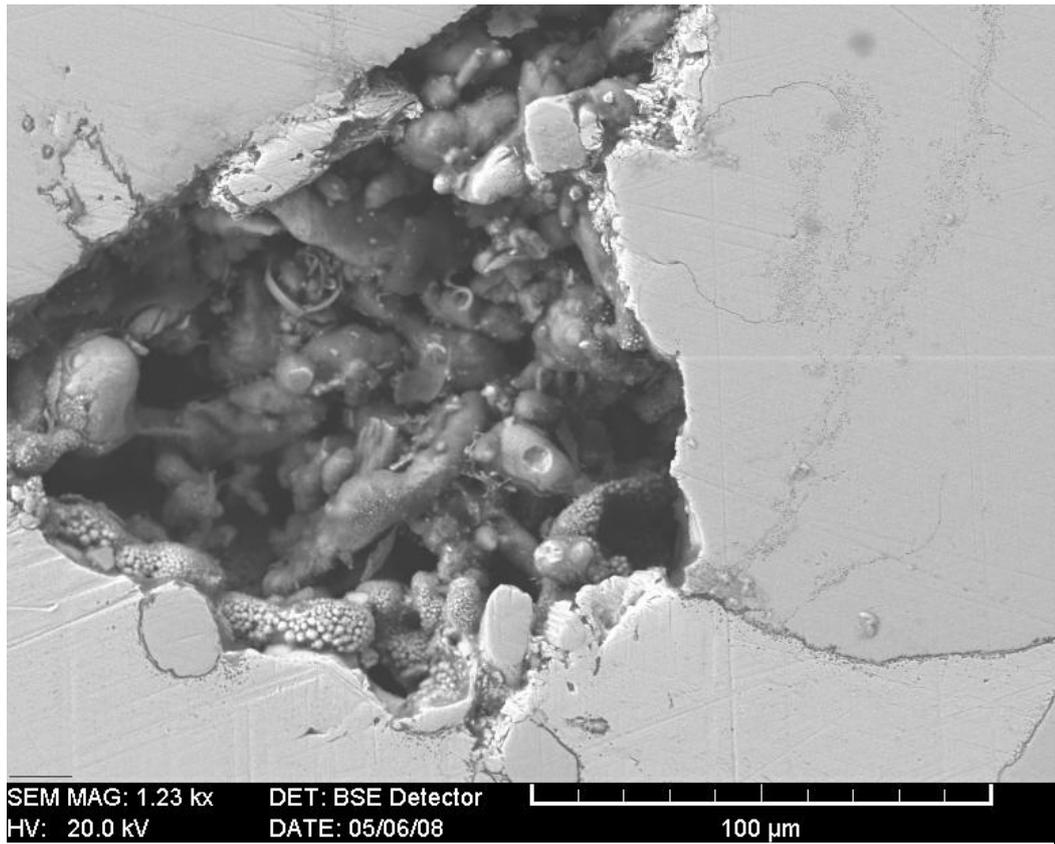
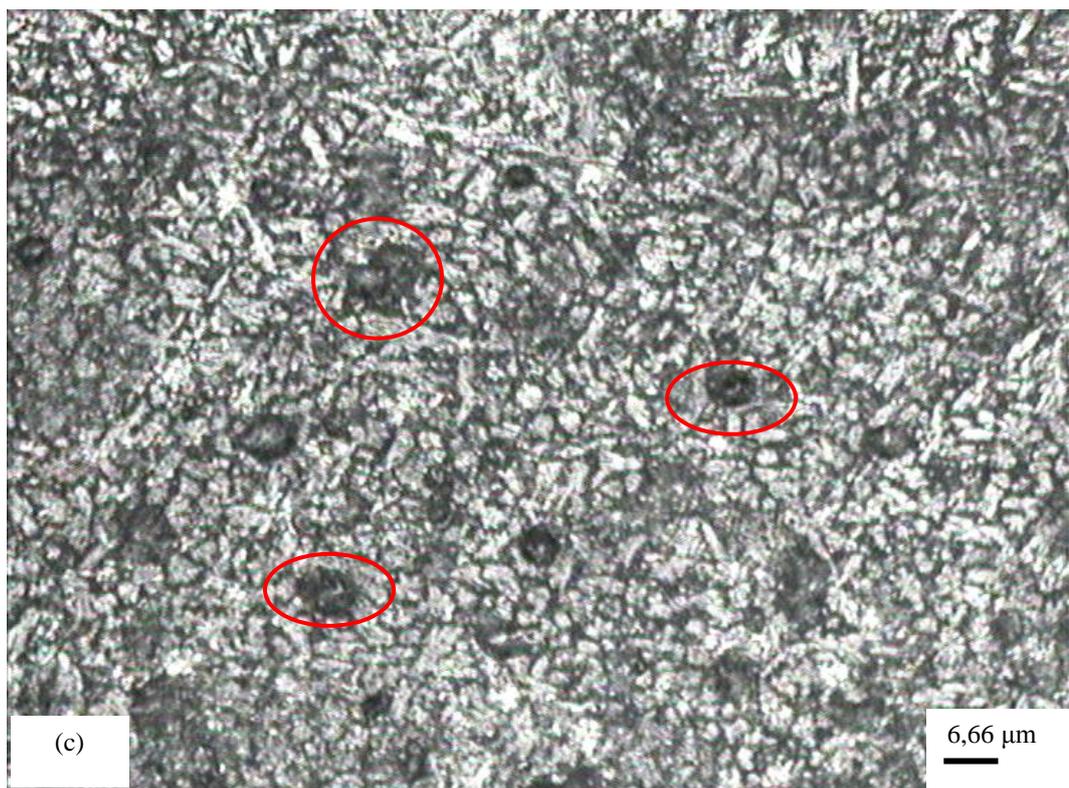
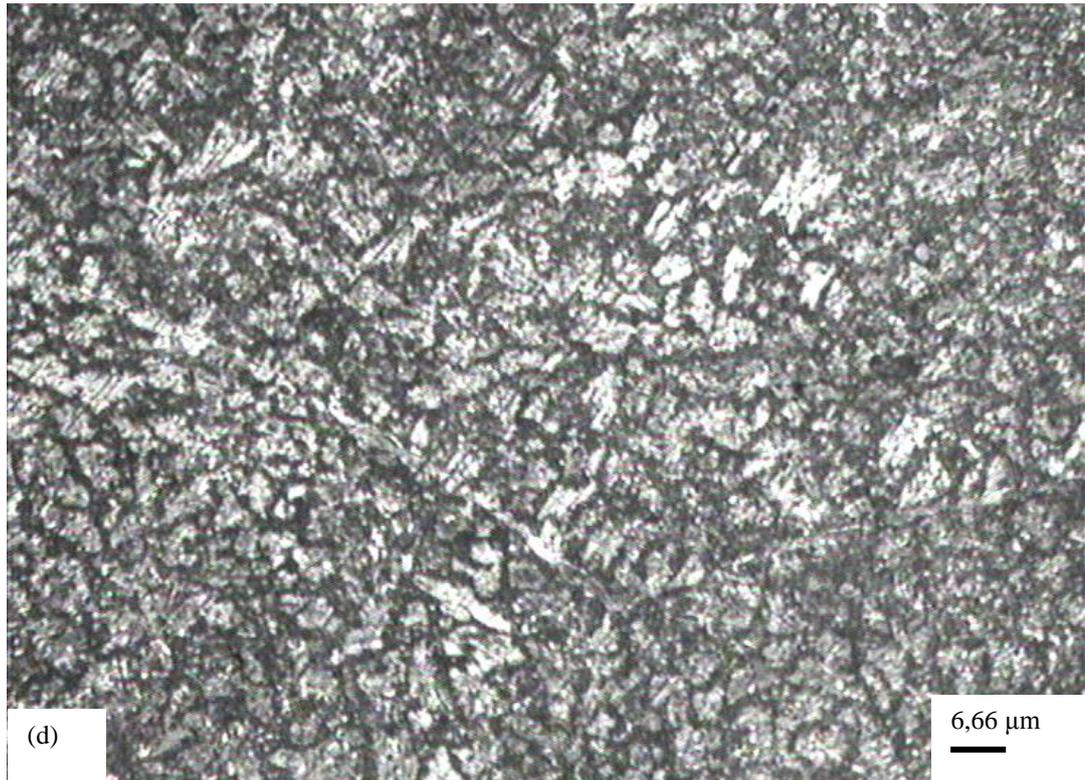


Image MEB de l'alliage B montrant la structure dendritique





**Figure III. 9 :** Micrographies optiques des alliages base à de cuivre, (a)12,5% Al, (b).12,75% Al, (c).13,00% Al et (d)13,25% Al.

#### III. 4. 4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes de DSC obtenus au cours du chauffage des échantillons A (12,5%) et C (13%), pour une vitesse de chauffage de l'ordre de 5°C, sont représentés dans les figures III.10a et b. Le thermogramme de l'échantillon A montre deux pics exothermiques de faible amplitude apparaissent à 86°C et 455°C ; et un pic endothermique très important apparaissant à 375°C pourrait être attribué à une transformation de phase. L'allure des courbes DSC pour l'échantillon A est semblable à celle obtenue par J. Kwarciak et al [7] (voir chapitre I). Les pics de transformation observés au chauffage (endothermique et exothermique) sont attribués à la transformation désordre ordre permettant d'aboutir à la structure austénitique  $D0_3$  ou  $B_2$ . Pour l'échantillon C, on remarque la présence d'un pic endothermique très important vers 408°C semblable à celui de l'échantillon A.

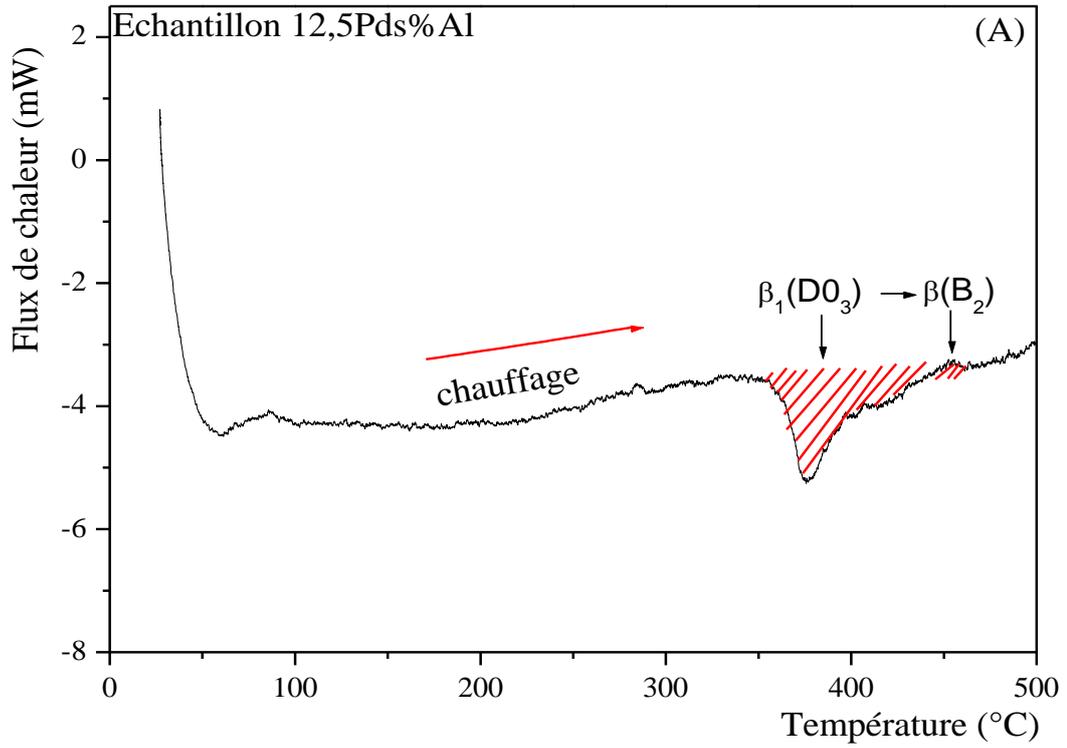


Figure III. 10 (a): Courbe de DSC de l'alliage à 12,50% Al.

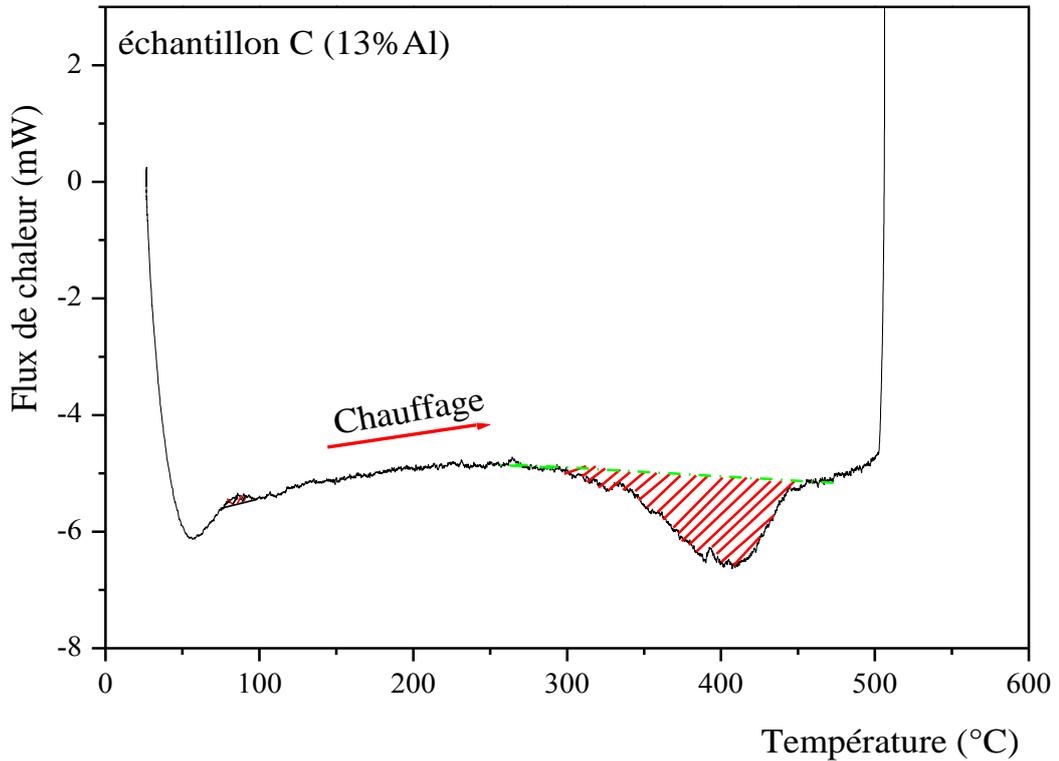
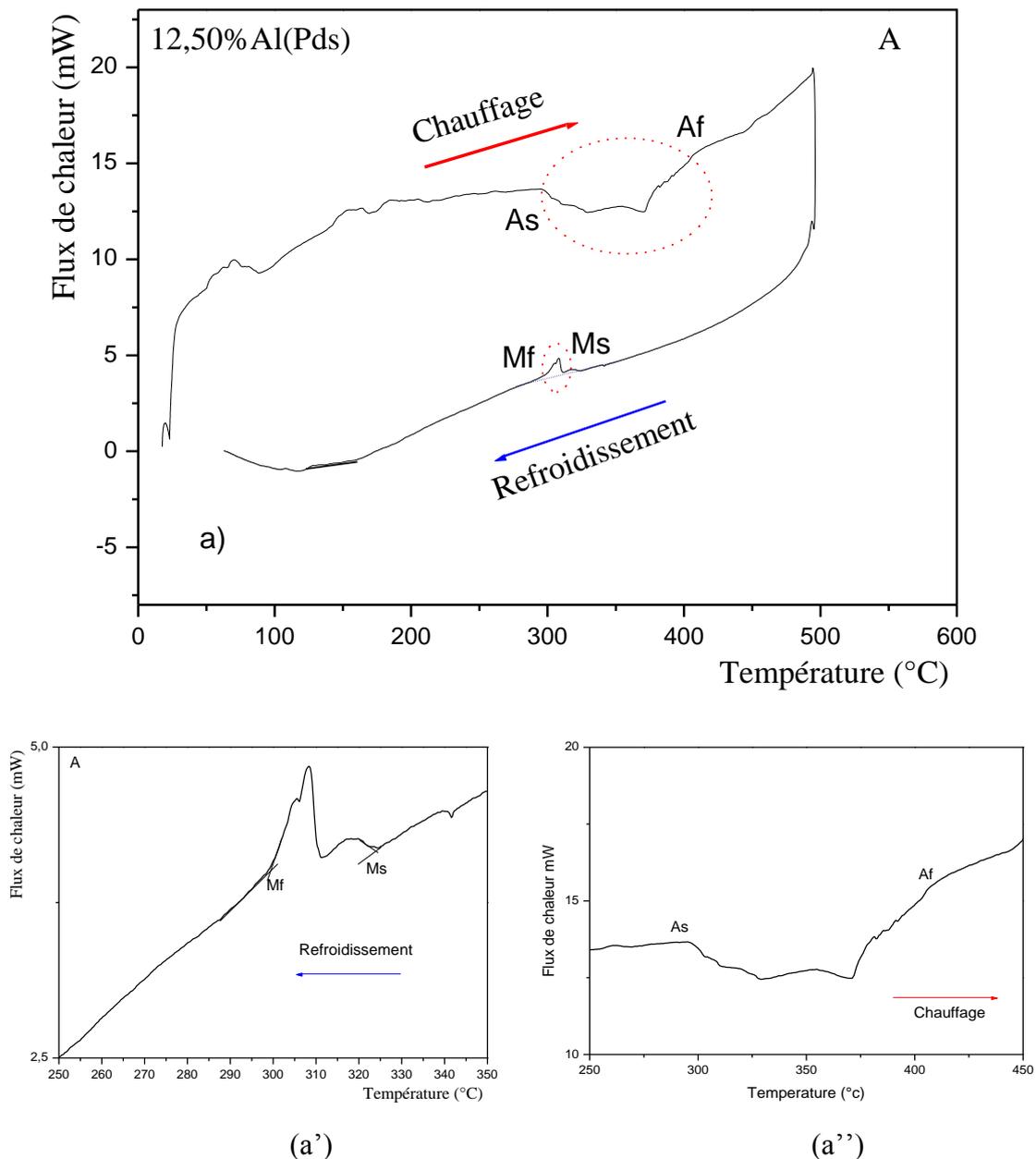


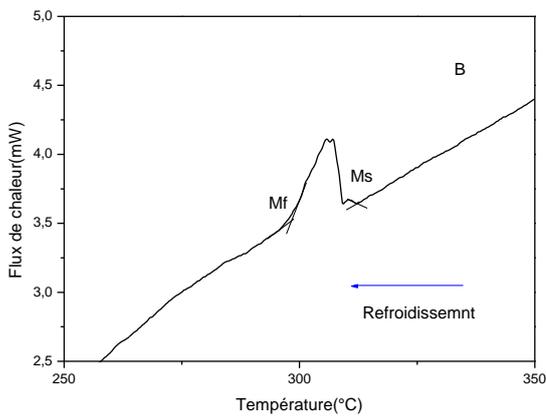
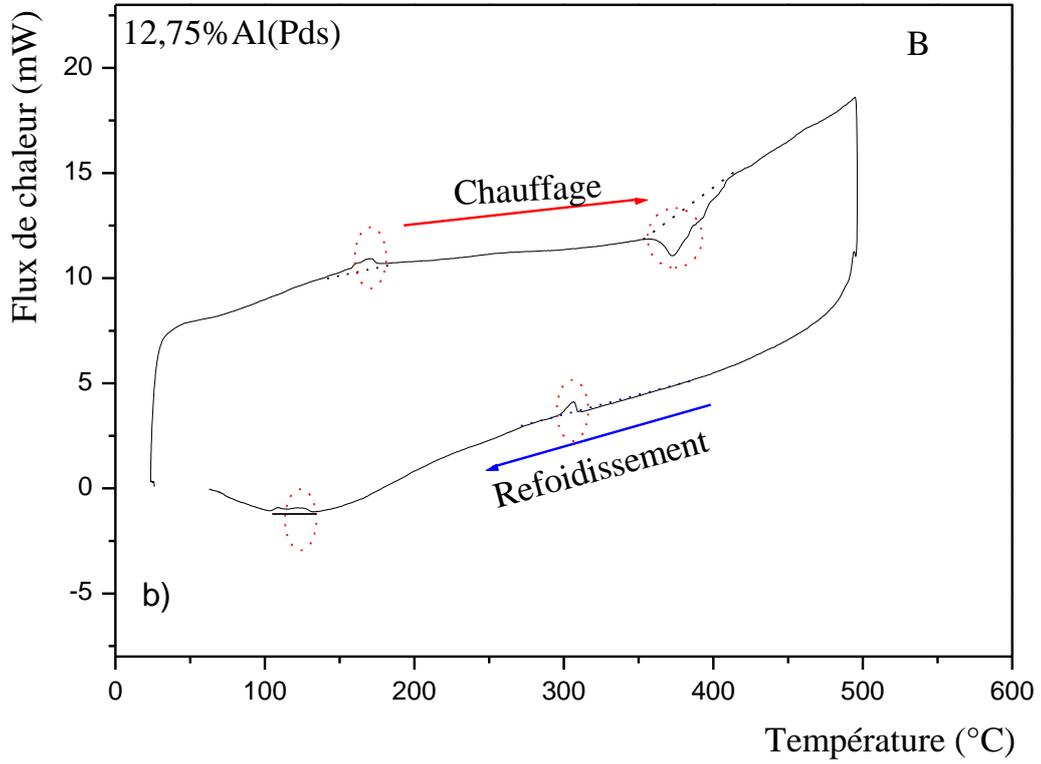
Figure III. 10 (b): Courbe de DSC de l'alliage à 13% en Al.

Par ailleurs, nous avons réalisé des cycles chauffage--refroidissement pour les quatre échantillons selon le plan suivant : un chauffage à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  suivi d'un palier à  $500^{\circ}\text{C}$  pendant une heure, puis un refroidissement à partir de  $500^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

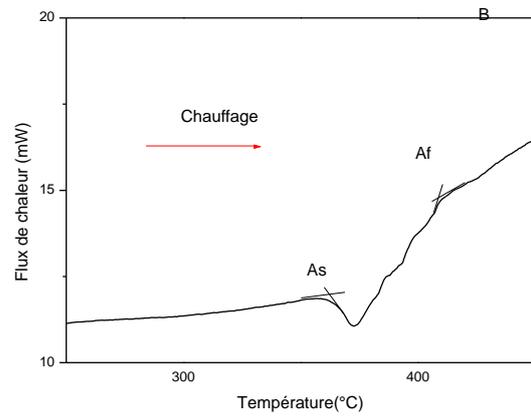
Les thermogrammes de DSC obtenus au cours du cycle de chauffage – refroidissement des échantillons sont représentés dans la figure III.11 (a-b-c-d).



**Figure III.11 (a):** Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (a') et au chauffage (a'').

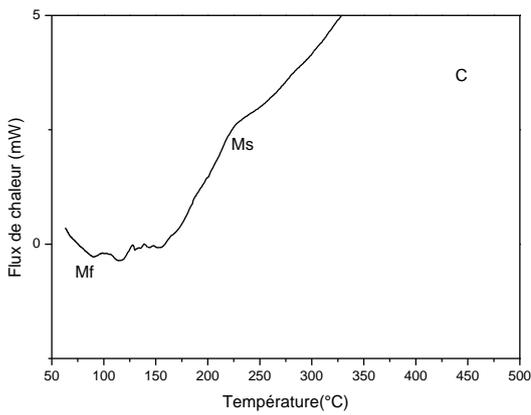
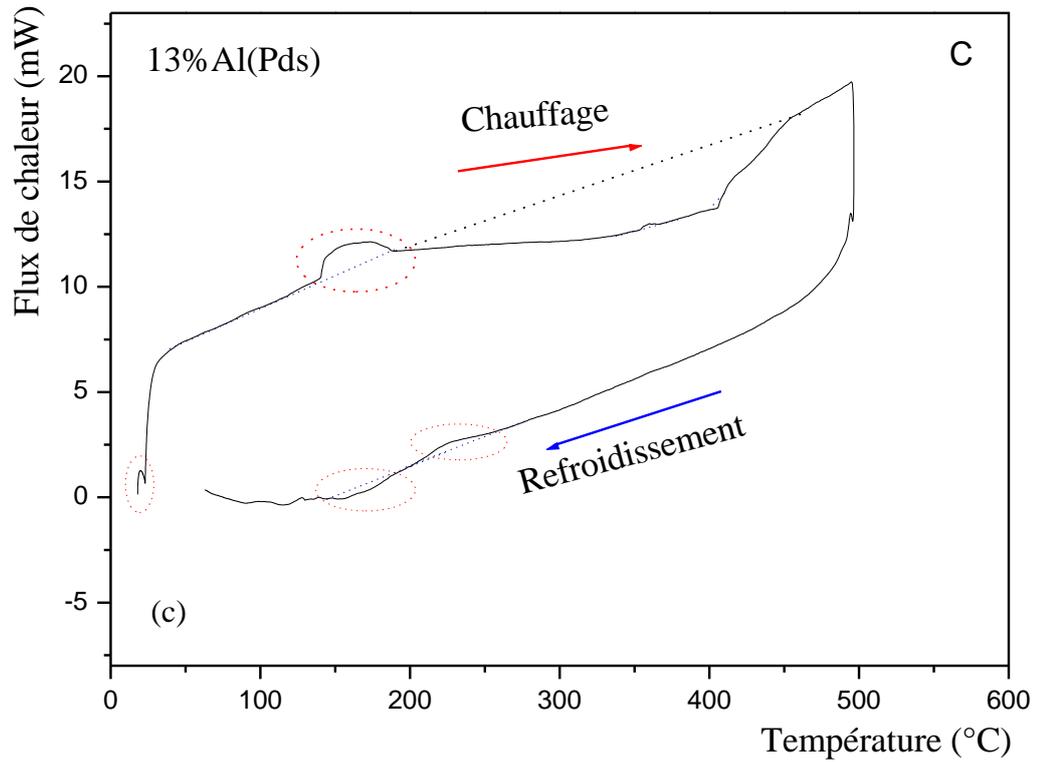


(b')

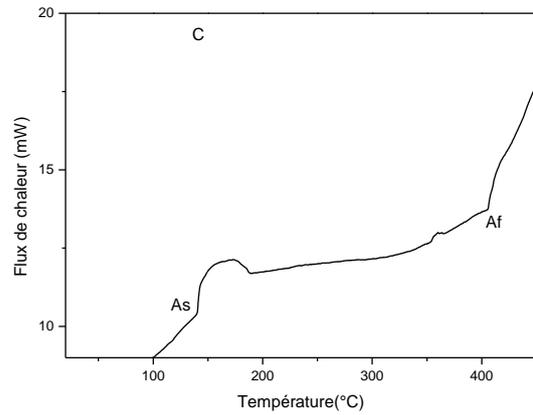


(b'')

**Figure III.11 (b) :** Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (b') et au chauffage (b'').

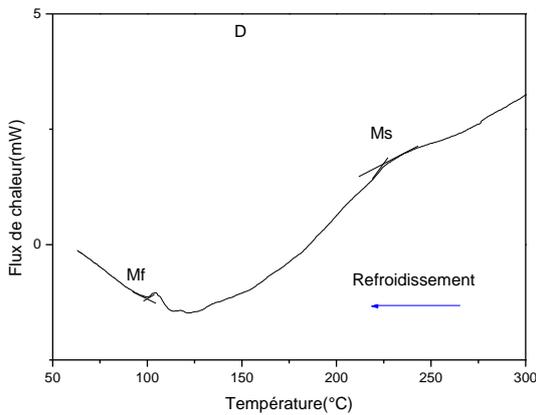
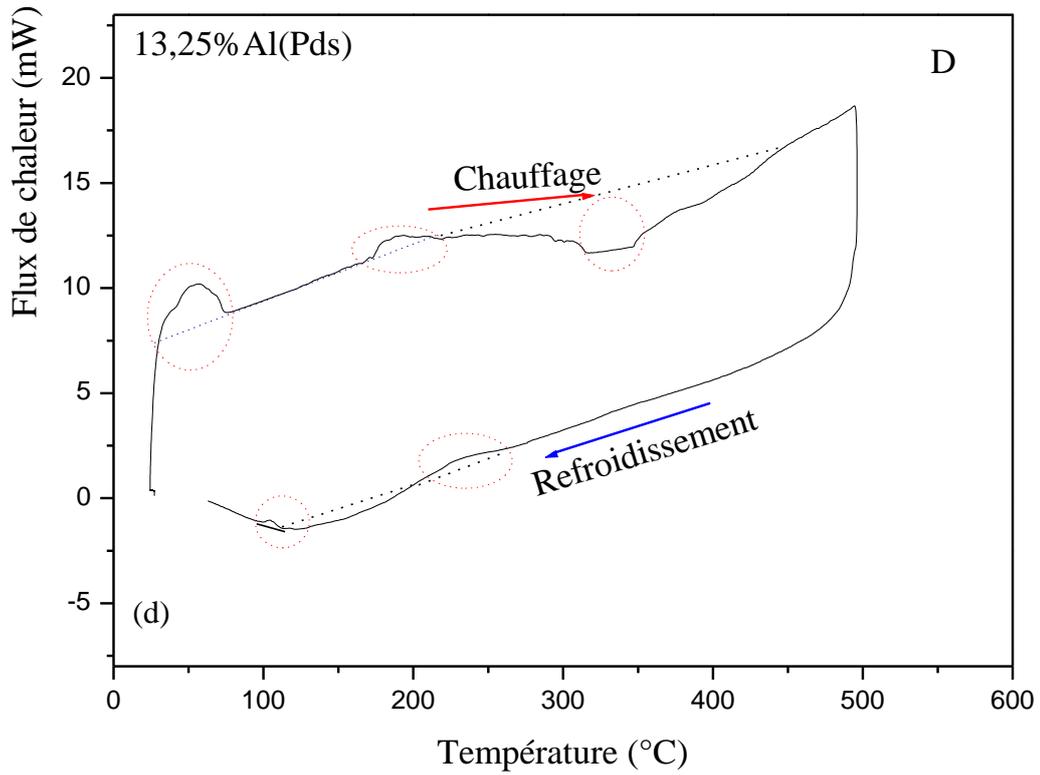


(c')

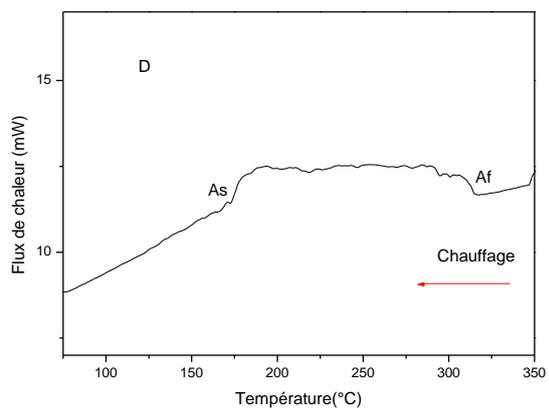


(c'')

**Figure III.11 (c) :** Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au chauffage (c') et au refroidissement(c'').



d'



d''

**Figure III.11 (d) :** Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (d') et au chauffage (d'')

## Partie II

# Transformation de phase à l'état solide

### III. 5. Série 2

Pour cette série nous avons adopté une étude relative à la transformation martensitique et ses caractères.

#### III. 5. 1. Diffraction des rayons x

Le cliché de diffraction des rayons x de l'alliage Cu-13,5%Al obtenu, présente des pics de diffraction caractéristiques des phases en présence. La figure III.12 montre la présence simultanée de l'austénite  $\beta$  ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ), de la martensite  $\gamma'_1$  [2, 4, 5, 8] et des précipités de la phase de Hume-Rothery  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ( $\gamma_2$ ) ainsi que l'existence de la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  et  $\alpha(\text{Cu})$ .

La transformation martensitique se produit dans l'alliage binaire Cu-Al après une trempe de type  $\beta_1$  dans le domaine inférieur à 11% poids Al et de type  $\beta'_1$  dans le domaine [11-13] % Al et de type  $\gamma'_1$  dans le domaine [13-15] % Al. [9]. Les alliages à base Cu-Al avec des concentrations supérieurs à 12,7%Al contiennent la phase  $\gamma'_1$  [10 et 11].

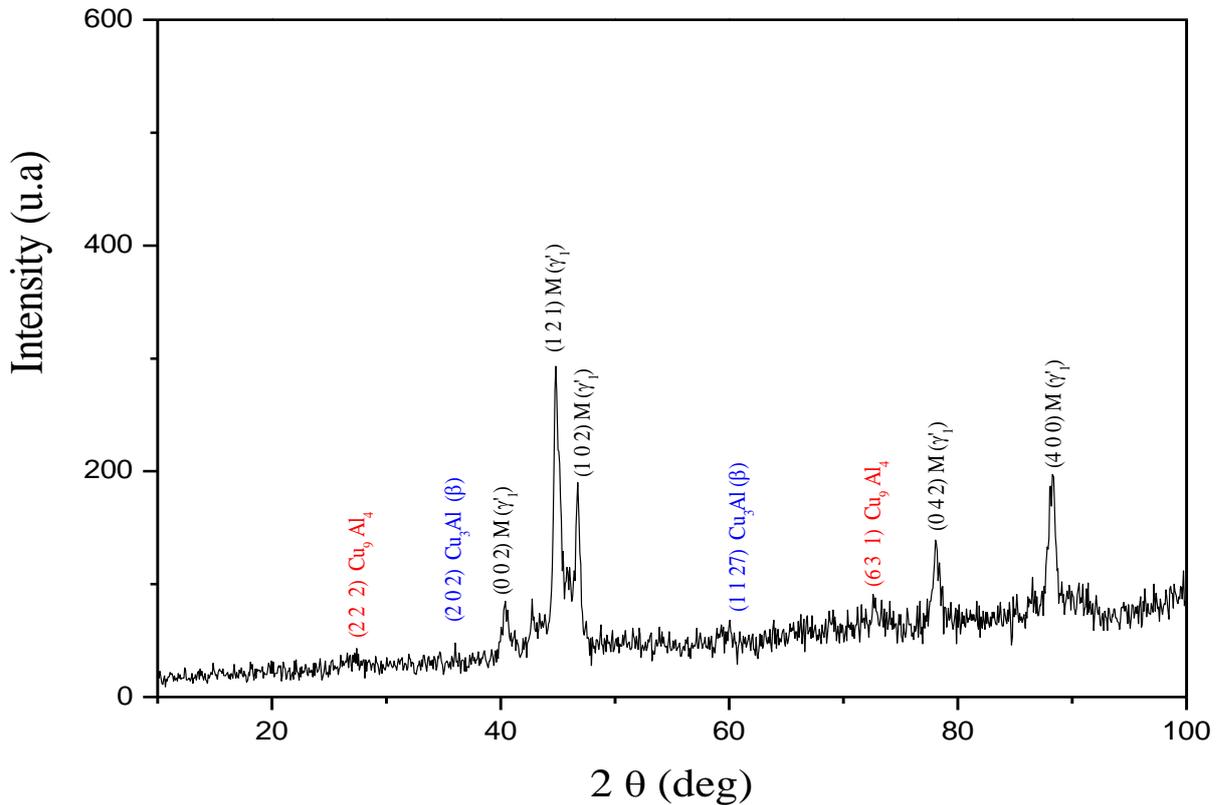


Figure III. 12: Diagramme de diffraction des rayons x de l'alliage E (13,5%).

### III. 5. 2. Analyse de la microstructure

L'observation par microscopie optique comme la montre la figure III.13, fait apparaître une phase métastable non prévue par le diagramme d'équilibre, cette phase est la martensite [4, 5, 12, 13]. Elle apparaît en blanc sur un fond gris d'austénite non transformée avec des taches noires correspondant à des précipités. La figure III. 13(a) montre un joint triple, où apparaît dans chaque grain de petites particules noires de forme sphérique, pouvant être la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  de type Hume-Rothery. Les plaquettes de martensite contenant un « Midrib » (interface entre austénite et martensite qui s'est formée en premier) (figure III. 13 (b)). Nous observons clairement l'aspect en «plume» de cette dernière, preuve de la présence de micromacles.

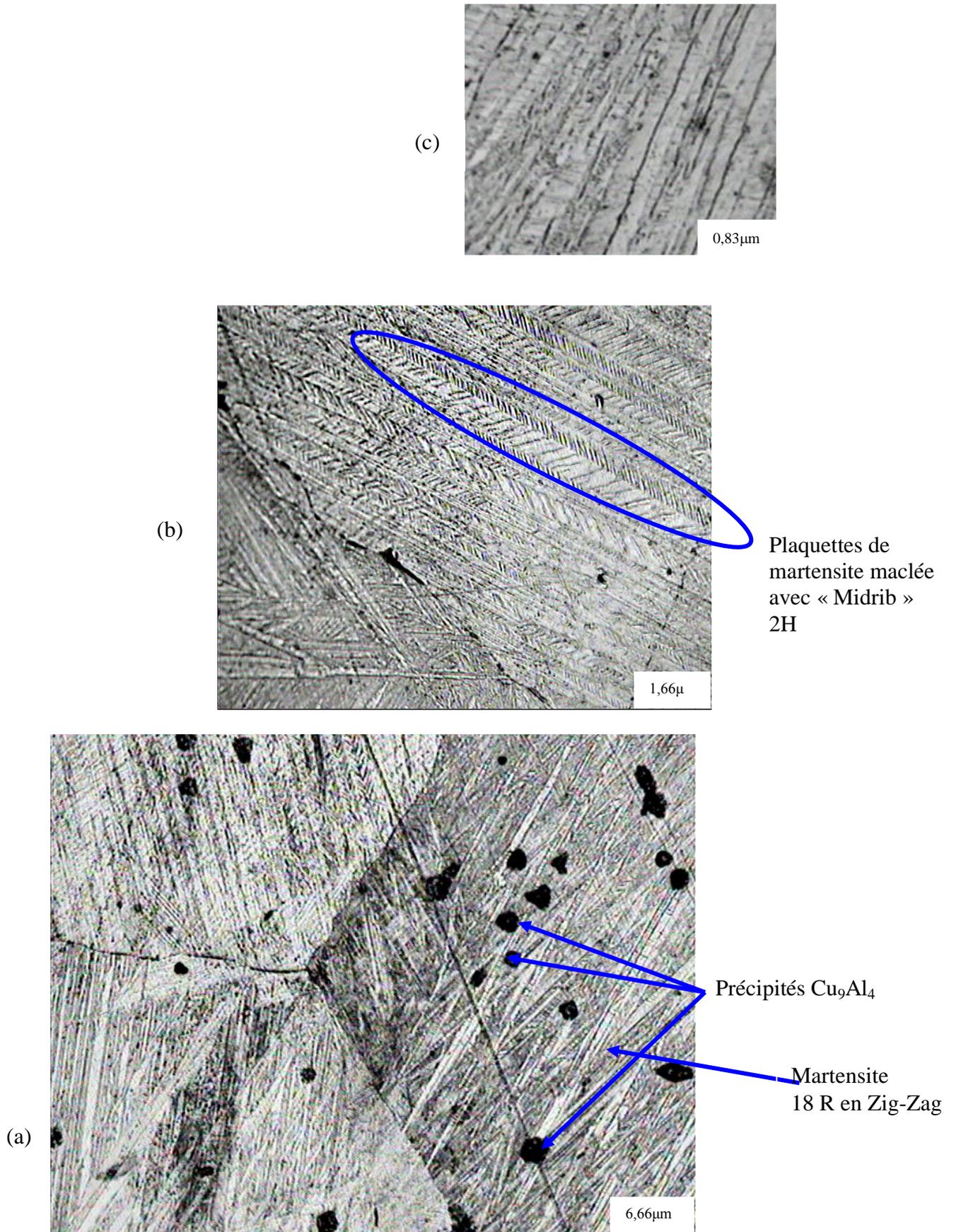
La martensite transformée, est de type  $\gamma'_1$  de structure type 2H, ou de type  $\beta'_1$  de structure type 18R avec des paramètres cristallins  $a_{18R} = 0.4405\text{nm}$ ,  $c_{18R} = 0.5340\text{nm}$ . Quant à la la

phase austénitique  $\beta$  elle est de structure  $DO_3$  avec pour paramètre cristallin  $a_\beta = 0.5856nm$  [4, 9, 14, 15]. Mais comme la composition en Al est supérieure à 11,8% masse Al, le type de la martensite formée dans notre cas devrait être  $\gamma'_1$  (2H) et la température  $M_s$  de l'ordre de 240°C [14, 16, 17.]

La phase bêta ( $\beta$ ) des alliages à base de cuivre a une structure désordonnée de type A2 à haute température et subit des transformations d'ordre B2,  $DO_3$  ou  $L2_1$  de type super-réseau en refroidissement, et ces structures ordonnées se transforment également en martensite par refroidissement [18]. Le refroidissement insuffisamment rapide de la phase bêta ( $\beta$ ) permet la création de précipités [19]. Donc, dans les alliages à base de cuivre et spécialement les alliages à mémoire de forme (AMF),  $Cu_9Al_4$  ( $\gamma_2$ ) est le premier précipité formé dans la matrice  $DO_3$  (austénite), ce dernier est transformé en martensite  $\gamma'_1$  durant la trempe [5].  $Cu_9Al_4$  ( $\gamma_2$ ) présente une morphologie nodulaire qui peut évoluer vers une forme en rosettes par précipitation à partir de la phase  $\beta$  [19]. du point de vue mécanique, cette phase est dure et très fragile.

Nous constatons la présence de deux types de martensites, selon la morphologie : Le premier type possède une morphologie en plaquette maclée caractéristique de la martensite 2H, quant à l'autre type de morphologie en zigzag, serait plutôt la martensite 18H [20].

La coexistence de ces deux types de martensites dans le même alliage est un fait rare. La martensite  $\gamma'$  est généralement rencontrée dans les alliages à teneur en aluminium relativement plus élevées. Quand le pourcentage en aluminium augmente, la transformation change de  $\beta \rightarrow \beta'$  à  $\beta \rightarrow \gamma'$ , montrant un domaine de concentration intermédiaire où les deux types de martensites coexistent et on observe une transformation du type  $\beta \rightarrow \beta' + \gamma'$



**Figure III. 13:** Observations par microscope optique de l'alliage (E) Cu-13,5%Al (poids). Mise en évidence de deux types de martensite 18R en Zig-Zag et 2H en plaquettes maclées.

Les propriétés élastiques des phases cubiques à hautes températures dans les AMF sont relativement bien connues [21 –23] elles dépendent de leur température de transformation [22 –24] et des contraintes appliqués [21, 22]. Comme cas particulier à focaliser dans le travail de Sedlák et al [26], la phase austénitique  $\beta_1$  dans les alliages à base de cuivre (AMF) est connue pour sa très grande anisotropie élastique. Elle se transforme en diverses phases martensitiques  $\beta_1'$  (18R),  $\gamma_1'$  (2H),  $\alpha_1'$  (6R) selon la composition, la température, l'importance et le sens des contraintes uniaxiales appliquées [26]. Avant que la transformation martensitique se produise à la température de début de transformation martensitique  $M_s$ , la structure cubique faces centrées (CFC) de l'austénite [23] montre plusieurs genres d'anomalies (élastique, diffraction, phonon) sur une large gamme de température au-dessus de  $M_s$ . Ces anomalies peuvent être regardées comme réflexion de l'instabilité de la structure c f c approchant de sa limite de stabilité.

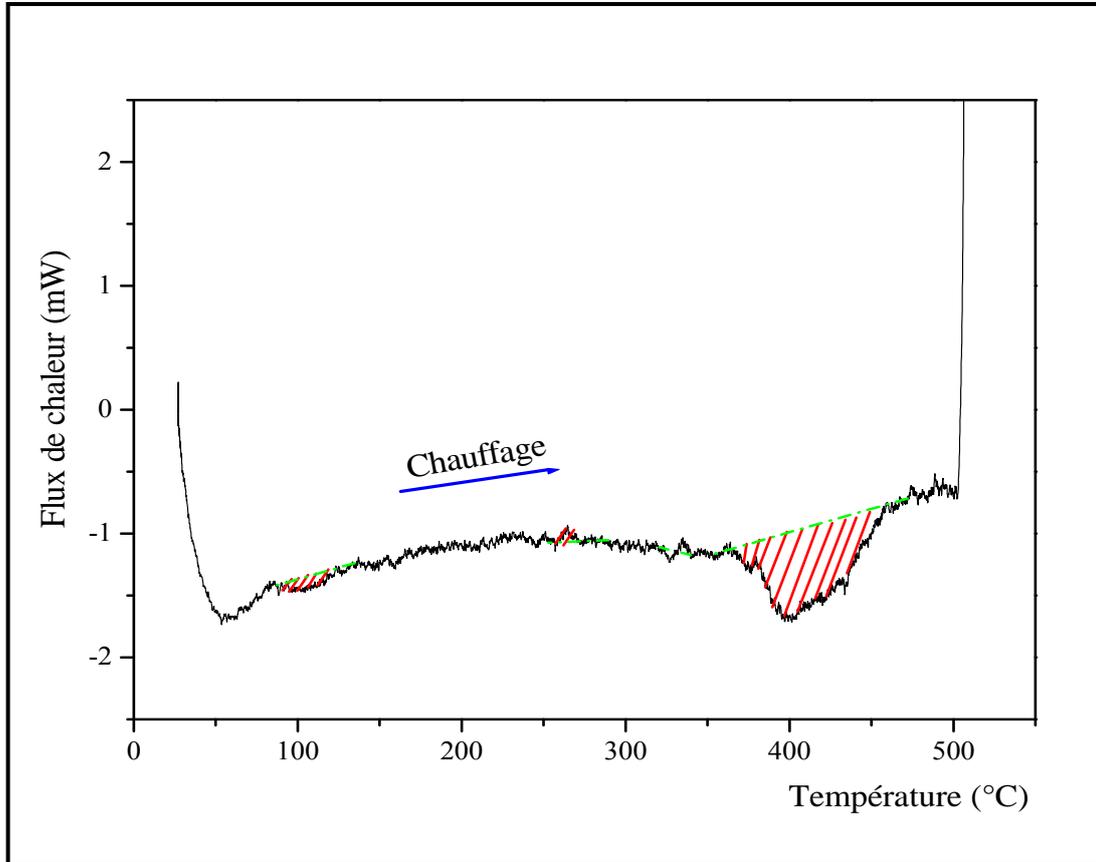
Dans notre étude, nous avons obtenus la martensite à la température ambiante. En d'autres termes nous avons pu, par fusion HF, introduire un où plusieurs paramètres qui influent sur la température  $M_s$  dans le système Cu-Al [14 et 19]. La température  $M_s$  dépend de plusieurs facteurs à savoir ; la composition chimique, l'histoire thermomécanique, ...etc.

### III. 5. 3. Microdureté Vickers

La mesure de la microdureté Vickers moyenne des alliages Cu-Al est de l'ordre de  $800\text{N/m}^2$  [27]. Dans le cas de l'alliage (Cu-13,5% Al) la dureté est de l'ordre de  $1323,17\text{N/m}^2$ , figure III-8 (partie D), la formation de la martensite est connue pour sa contribution considérable dans la dureté.

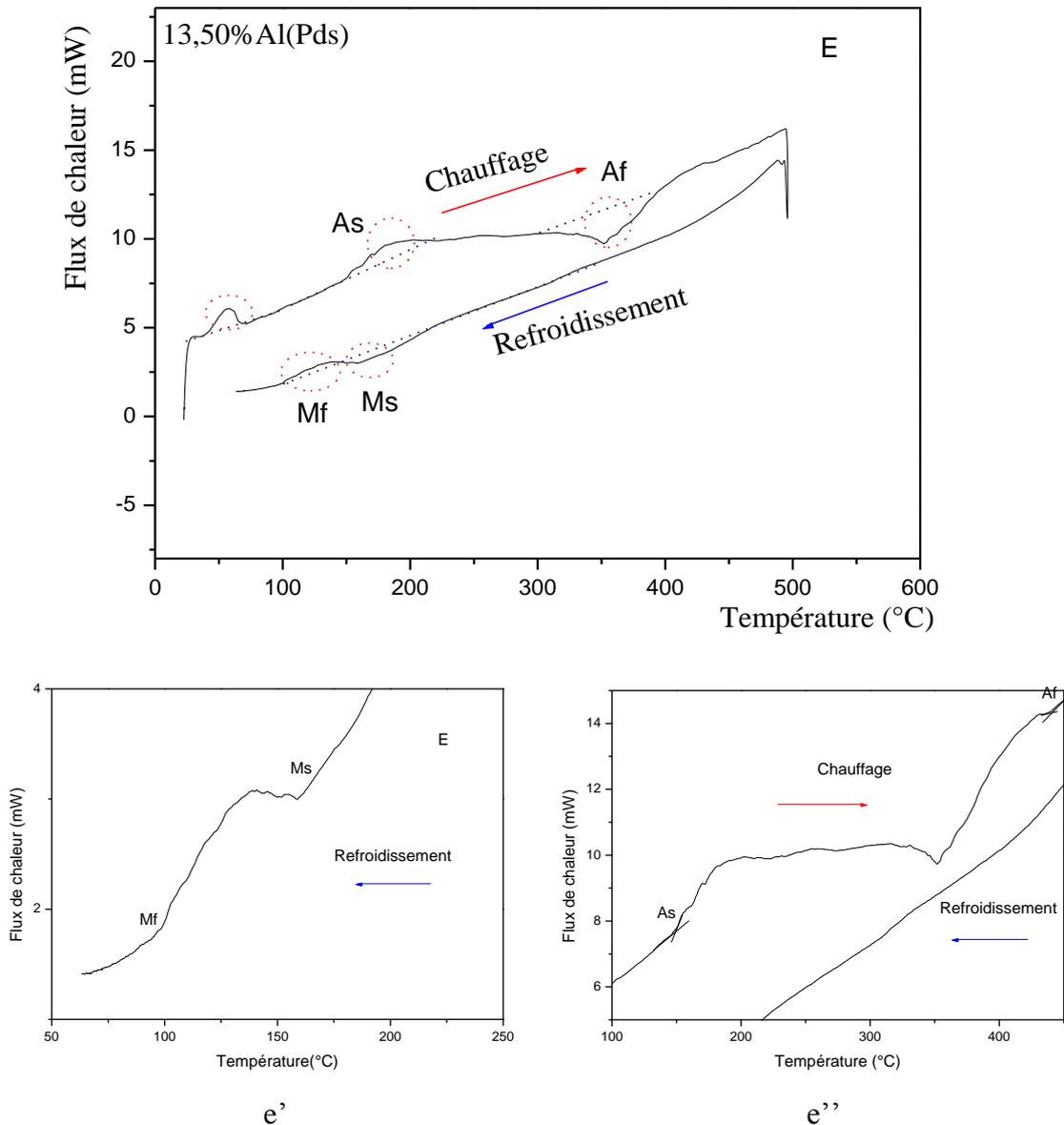
### III. 5. 4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) de l'échantillon à 13,5% en aluminium ont été obtenus au cours du chauffage, pour une vitesse constante de l'ordre de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$  (Figure III. 14). Le thermogramme montre deux pics *endothermiques*, le premier vers  $100^\circ\text{C}$  et le second vers  $400^\circ\text{C}$ . Ces pics sont issus d'une transition ordre-ordre lié à la transition de la phase ordonnée  $B2$  à la phase ordonnée  $DO_3$ . Un pic exothermique de très faible amplitude, vers  $260^\circ\text{C}$ , a également été détecté.



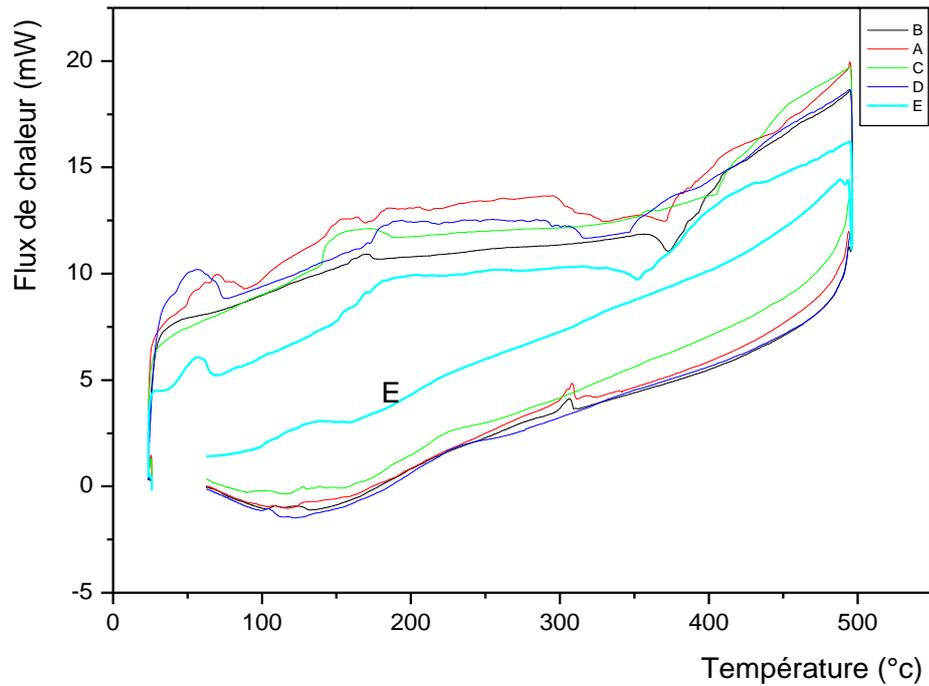
**Figure III. 14:** Courbe de DSC de l'alliage Cu-13,5% Al.

Cycle chauffage- refroidissement figure III. 15 :



**Figure III.15 (e) :** Courbe de DSC avec Zoom sur les pics de transformation au refroidissement (e') et au chauffage (e'').

La superposition des courbes DSC des cinq alliages A, B, C, D, E permet de remarquer que l'alliage E possède l'hystérésis thermique la plus faible par rapport aux quatre autres. Figure III. 16. La présence de la martensite  $\beta'_1$  de morphologie en zigzag, en même temps que la martensite  $\gamma_1$ , pourrait être la preuve d'une transformation thermoélastique.



**Figure III. 16:** Cycle chauffage – refroidissement et courbes de DSC superposées, (a) 12,5%, (b) 12,75%, (c).13%, (d).13, 25% Al.et (e) 13.50%.

D’après les courbes DSC, nous avons déterminés les différents points de transformation ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) relatifs à la transformation martensitique au chauffage et au refroidissement. Les résultats obtenus pour les cinq alliages (A, B, C, D, E) sont consignés dans le tableau III.3 ci-dessous.

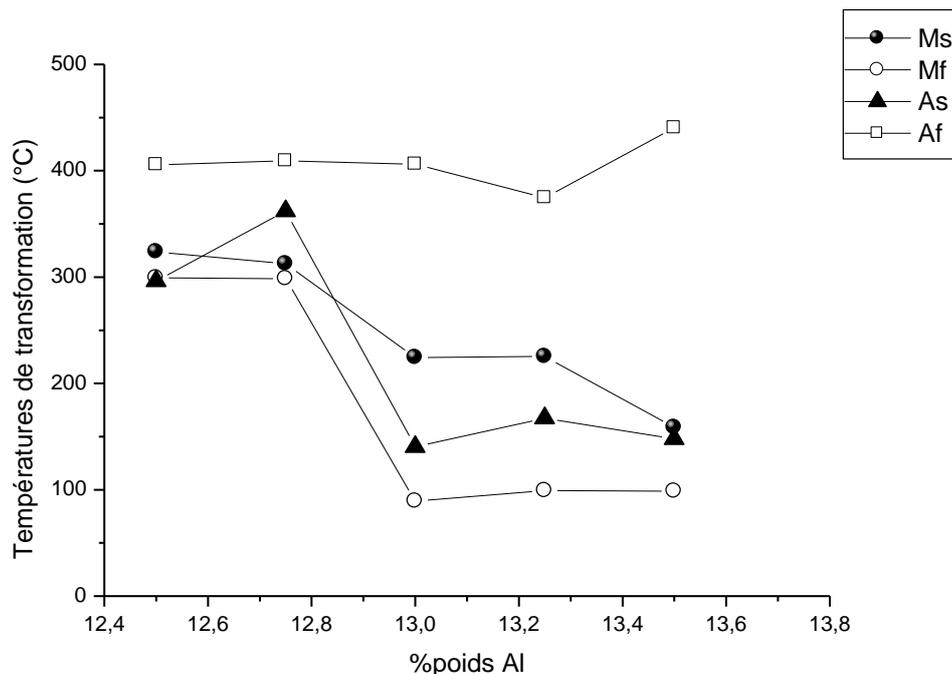
Composition %poids	$M_s$ (°C)	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$M_s-M_f$	$A_f-A_s$	$A_f-M_s$
12.5 (A)	<b>323.82</b>	299.16	296.26	405.57	24.66	109.31	81.75
12.75 (B)	<b>312.54</b>	298.47	362.15	409.13	14.07	46.98	96.59
13(C)	<b>224.46</b>	89.33	140.41	406.14	135.13	265.73	181.68
13.25 (D)	<b>225.37</b>	99.26	167.41	374.50	126.11	207.09	149.13
13.5 (E)	<b>158.59</b>	98.80	147.88	440.29	59.79	292.41	281.7

**Tableau III.3 :** Points de transformation des différents alliages Cu-Al obtenus par DSC.

Le tracé de la variation de ces points de transformation en fonction de la teneur en aluminium (voir figure III. 17) permet de faire les remarques suivantes :

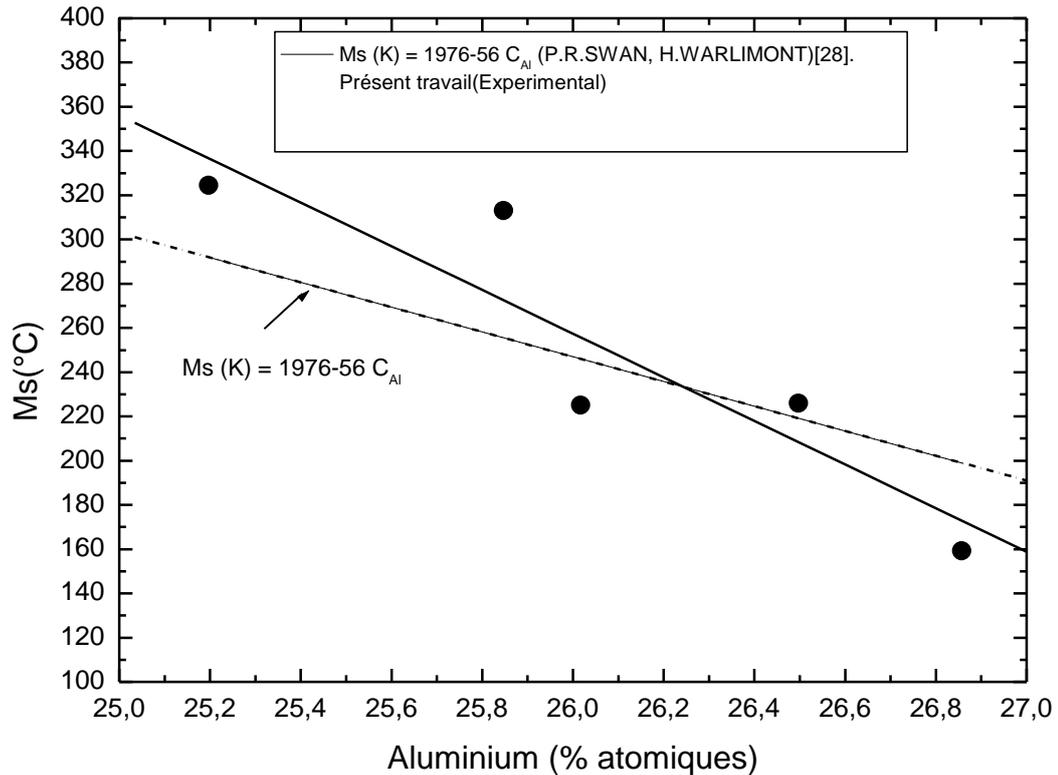
- La température  $M_s$  diminue lorsque la teneur en aluminium augmente.
- La température  $M_f$  diminue également dans le même sens que  $M_s$ .
- La valeur la plus élevée est de l'ordre de  $324^\circ\text{C}$  (12.5%Al) et la valeur la plus faible de l'ordre de  $158.6^\circ\text{C}$  (13.5%Al).

L'écart entre les températures  $M_s$  et  $M_f$  est montré dans le tableau III. 3. On note en particulier, un écart relativement faible pour l'alliage Cu-12.75%Al.



**Figure III. 17 :** Variation des températures de transformation en fonction de la teneur en aluminium. (Lignes continues :  $M_s$  et  $M_f$ , lignes discontinues :  $A_s$  et  $A_f$ ) pour les quatre alliages ( A,B,C,D).

Par ailleurs, La variation de la température  $M_s$  avec la composition en aluminium décroît en accord avec la loi  $M_s$  ( $^\circ\text{K}$ ) =  $1976 - 56 C_{Al}$  proposée par H.Warlimont et al [28] figure III. 18, ce qui prouve que, dans notre cas, la détermination des températures de début et fin transformation martensitique et austénitique à partir des courbes DSC donne des résultats satisfaisants en accord avec la littérature.



**Figure III. 18 :** Variation de la température Ms avec la teneur en aluminium–  
Comparaison avec une loi empirique relative aux alliages Cu-Al.

### III. 5. 5. Conclusion

- La transformation martensitique mise en évidence est une phase hors d'équilibre se produisant après solidification rapide, ceci conforte le fait que l'échantillon a été refroidi de façon brusque après fusion HF. La martensite produite est soit de structure HCP de type  $\gamma'_1$ , soit rhomboédrique de type  $\beta'_1$  ou bien coexistence des deux structures (cfc: alliage E).
- Le procédé d'élaboration HF, nous a permis d'obtenir la martensite sans traitement thermique.
- La martensite plus dure que l'aluminium et le cuivre, est certainement responsable du durcissement relativement élevé des alliages étudiés et plus particulièrement celui de la série 2.

## PARTIE III

# Séparation de phase Cuivre/Aluminium

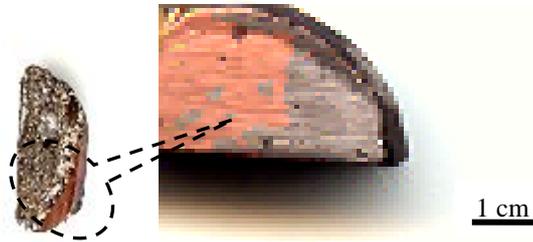
### III. 6. Série 3

#### III. 6. I. Introduction

Nous avons observé pour la première fois une séparation du cuivre et de l'aluminium après fusion par induction haute fréquence (300KHZ) dans l'alliage Cu-14%pds Al. Les propriétés mécaniques et structurales de l'alliage ont été étudiées.

Une structure nouvelle a été révélée dans cette étude à savoir : les composés intermétalliques  $Al_2Cu$ ,  $AlCu$ , et  $Al_4Cu_9$  apparaissent selon la séquence multicouche  $Cu/Cu_9Al_4/CuAl/CuAl_2/Al$  pendant la solidification et ont un effet important sur les propriétés mécaniques

Pour cet alliage de teneur en aluminium de 14% en poids et pour la première fois, nous avons obtenus un alliage aux propriétés exceptionnelles (figure III.19 et figure III. 20), une séparation du cuivre et de l'aluminium a été obtenue par fusion HF et solidification jusqu'à la température ambiante.



**Figure III. 19:** Alliage solidifié avec une séparation entre Cu/Al par interface

### III. 6. 2. Cu-14%pds Al. (État brut)

L'analyse de l'interface entre Cu et Al par diffraction des rayons  $X$  (DRX) (figure III.21) permet l'identification de la nature chimique et cristallographique de cette région de transition. L'indentation Vickers, indique que cette dernière est plus dure que les deux phases parentes (Cu et Al) ainsi que toute autre région de l'alliage ne contenant pas de transition, figure III.20.

Une grande possibilité est qu'une couche mince s'est formée au niveau du matériau ayant le plus bas point de fusion (Al) fondu et allié à l'autre matériau plus réfractaire (Cu), donnant naissance à la formation du composé  $CuAl_2$  en premier lieu, dans la couche d'inter-diffusion Cu côté de l'aluminium.

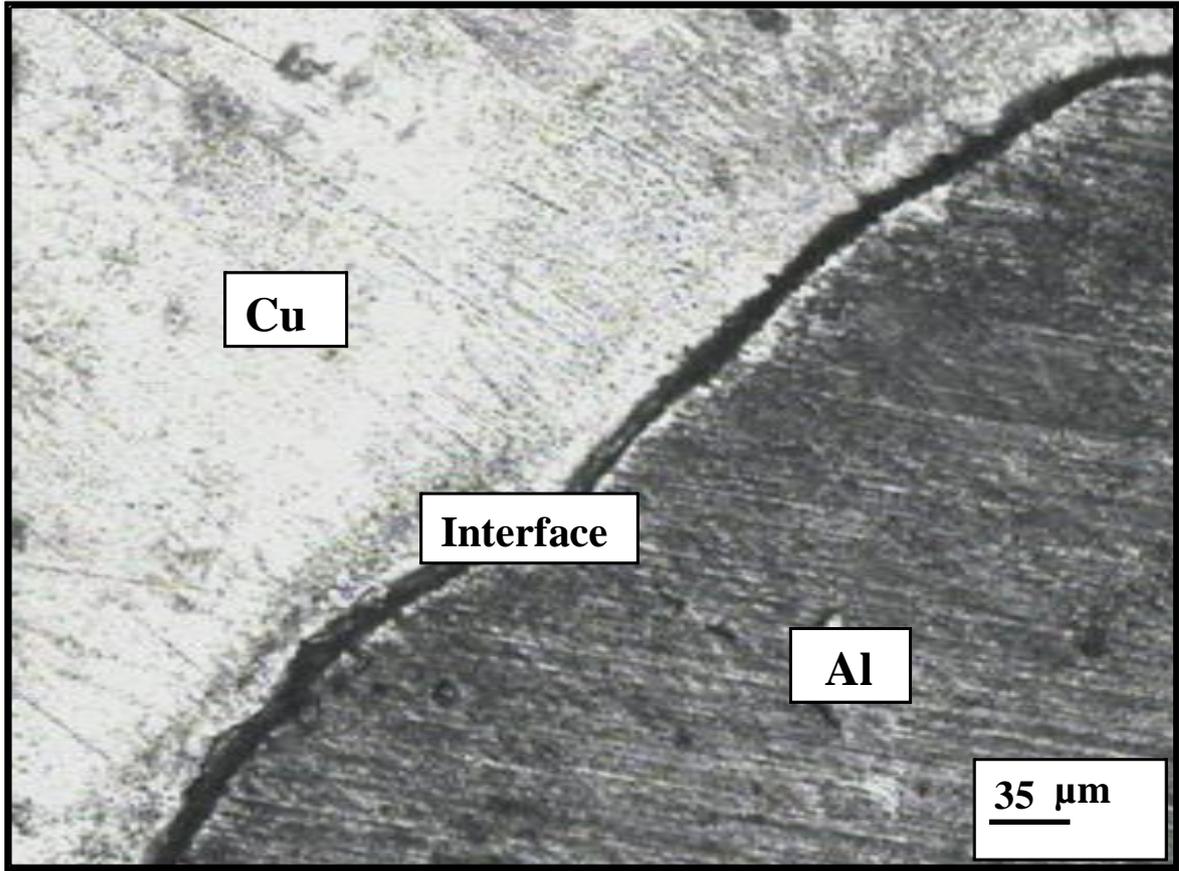


Figure III. 20: Micrographie optique montre une séparation de phase entre Cu et Al

### III. 6. 2. 1. Identification des composés intermétalliques

Le diagramme de diffraction obtenu montre des raies caractéristiques des phases en présence (figure III. 21)

Plusieurs chercheurs [29, 30] ont affirmé que tous les composés intermétalliques tels que :  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_2$  peuvent être formés couche après couche [31] en allant de l'aluminium vers le cuivre.

Les couples de diffusion dans les couches minces [29, 30] montrent que ces composés intermétalliques sont  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{CuAl}$  et  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , mais plusieurs chercheurs ont rencontré des difficultés dans l'identification de ces couches de composés. Plusieurs variables telles que, la forme de l'échantillon, la température et le temps de traitement peuvent affecter la formation et la croissance des composés intermétalliques. Dans notre cas, l'identification des composés intermétalliques couche par couche n'a pas été une chose aisée.



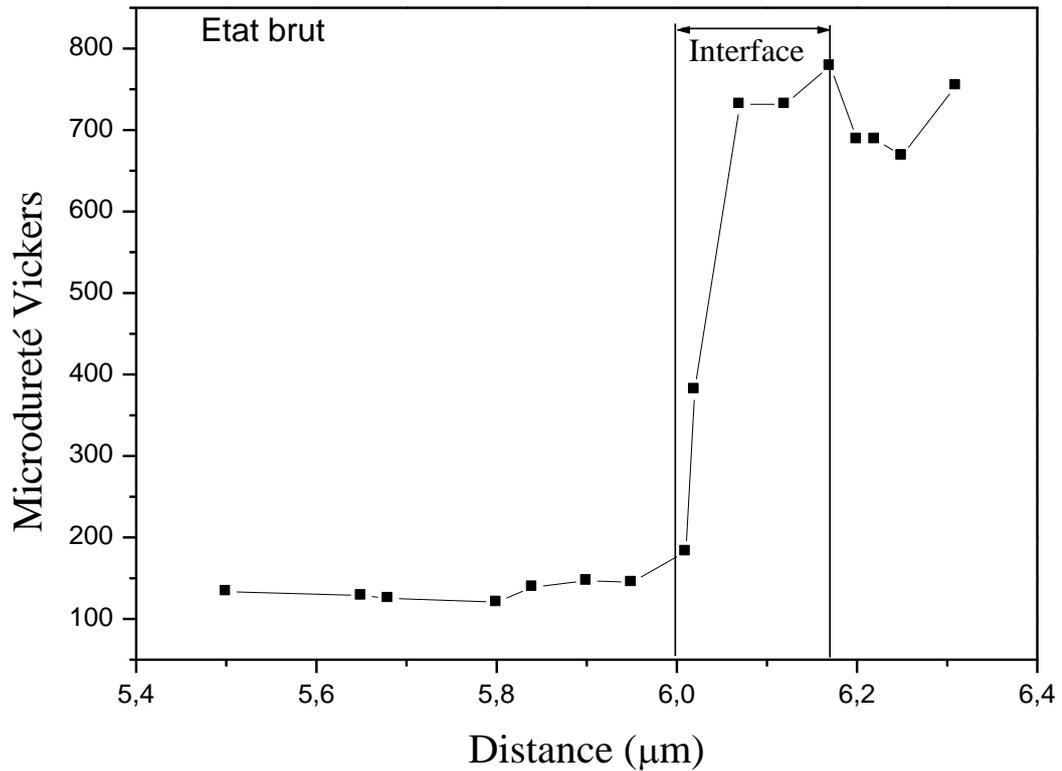
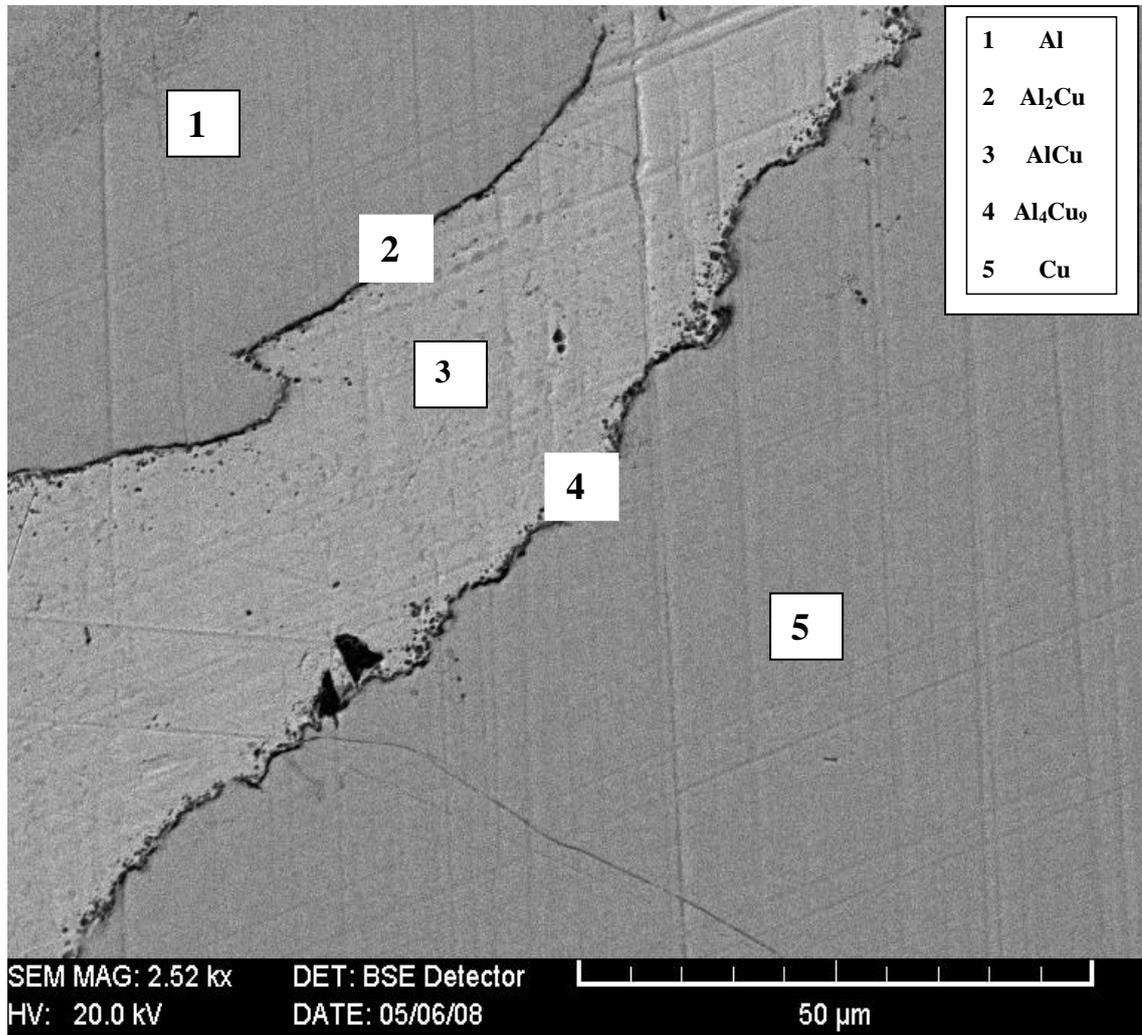


Figure III. 22 : Microdureté Vickers en fonction de distance à l'état brut.

### III. 6. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.23 montre la présence de cuivre et aluminium séparés par une interface. L'observation par MEB permet de connaître la morphologie de cette interface. Il y apparaît clairement des composés intermétalliques ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{CuAl}$  et  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) entre le cuivre et l'aluminium. Du côté riche en aluminium on voit, dans un premier lieu; la phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) suivie de la phase  $\text{CuAl}$ , de la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  et enfin le cuivre. A l'état brut, l'interface  $\text{Cu}/\text{Al}$  est constituée d'une séquence multiphase  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{Al}_4\text{Cu}_9/\text{Cu}$ .



**Figure III. 23 :** Micrographie par MEB de l'alliage Cu-14pds% Al montrant l'interface entre Cu et Al.

III. 6. 2. 4. Analyse chimique par EDAX

L'analyse chimique par EDAX utilisée, pour cette série à l'état brut, figure III.24 et figure III.25, a permis de mettre en évidence des gradients de concentration à travers l'interface.

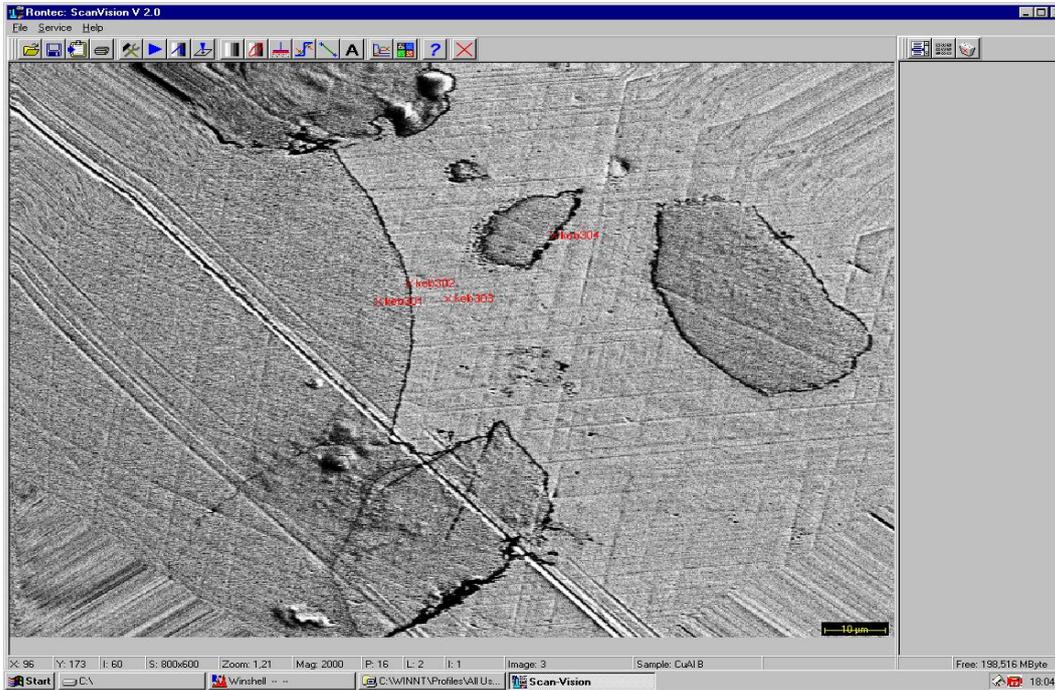


Figure III.24 : Observation par MEB et mesure de la composition chimique.

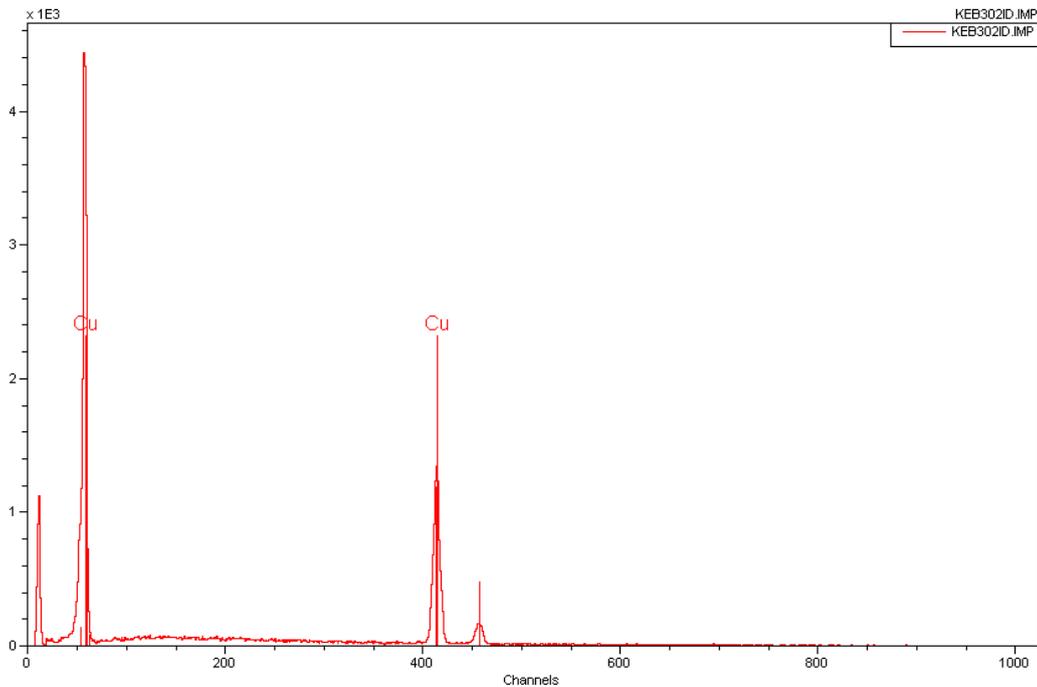
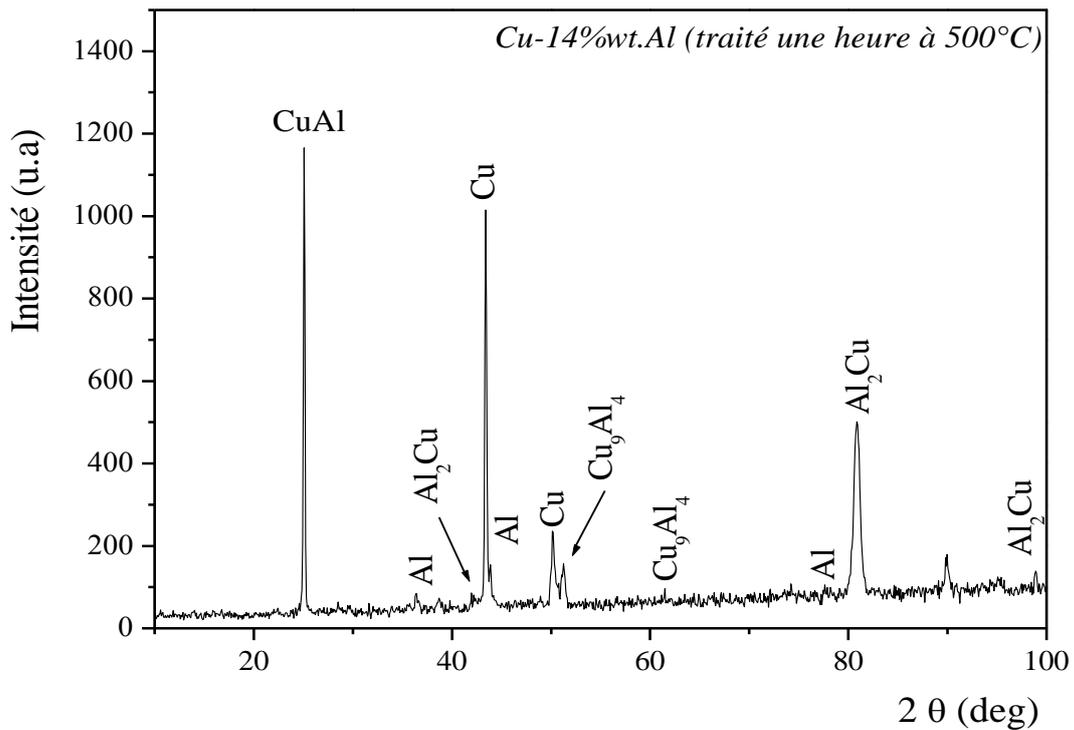


Figure III.25 : Spectre EDAX dans la région contenant le cuivre.

**III. 6. 3. Cu-14%pds Al. (État traité)**

**III. 6. 3. 1. Identification des composés intermétalliques**

L'analyse par diffraction des rayons x de l'alliage Cu-14% pdsAl après traitement thermique à 500°C,(figure III 26),montre uniquement l'existence de la phase  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  et de la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



**Figure III. 26:** Diffraction des rayons x de l'alliage siège d'une séparation de phase à l'état traité.

III. 6. 3. 2. Microdureté Vickers

La figure III. 27 montre l'évolution de la microdureté Vickers après traitement thermique. L'allure de la courbe est similaire à celle obtenue à l'état brut. On note une diminution de la microdureté (Hv) dans la troisième zone ainsi qu'une augmentation de la largeur d'interface Cu/Al [32].

D'autre part, les valeurs élevées de microdureté sont rencontrées du côté du cuivre. Une explication de ce phénomène peut être trouvée dans l'apparition du composé intermétallique CuAl (vers 500°C et plus), cette phase possède la densité la plus élevée et est par conséquent plus fragile que les autres phases du type  $Al_xCu_y$ . Le traitement thermique élimine les contraintes résiduelles et permet un changement de phase et un mouvement de l'interface, par conséquent la densité du matériau devient plus faible.

Les deux courbes à l'état brut et traité superposées (figure III. 28), permettent de remarquer que les valeurs de microdureté Vickers à l'état brut sont plus élevées qu'à l'état traité, ceci est accompagné d'une augmentation de la largeur de l'interface Cu/Al.

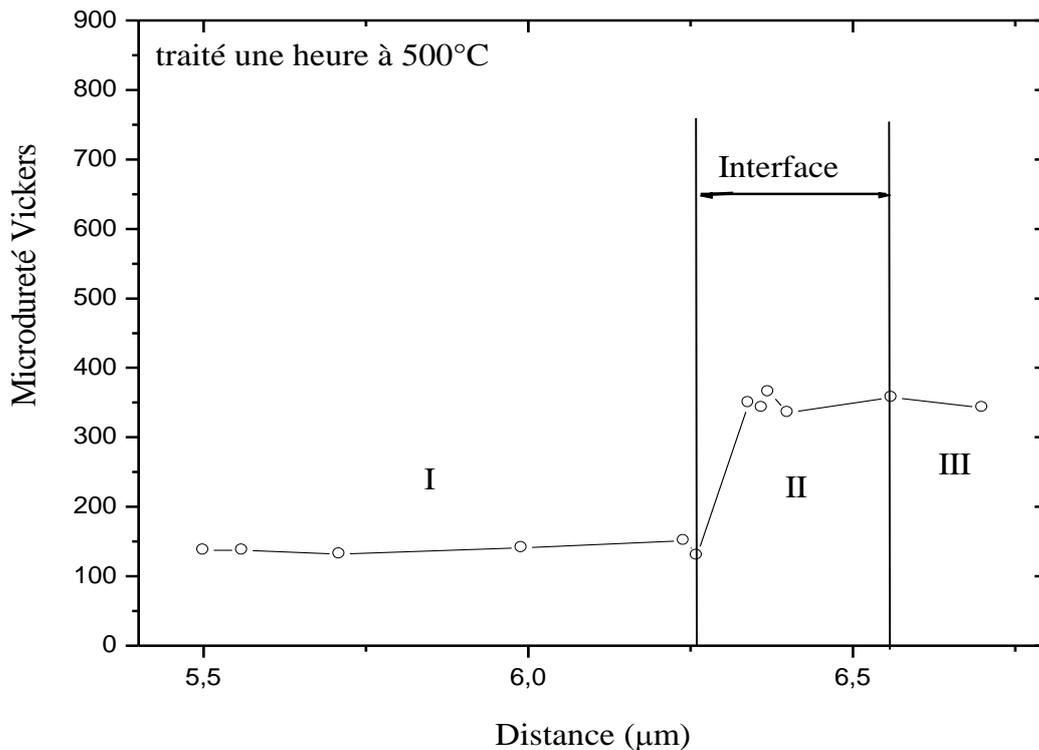
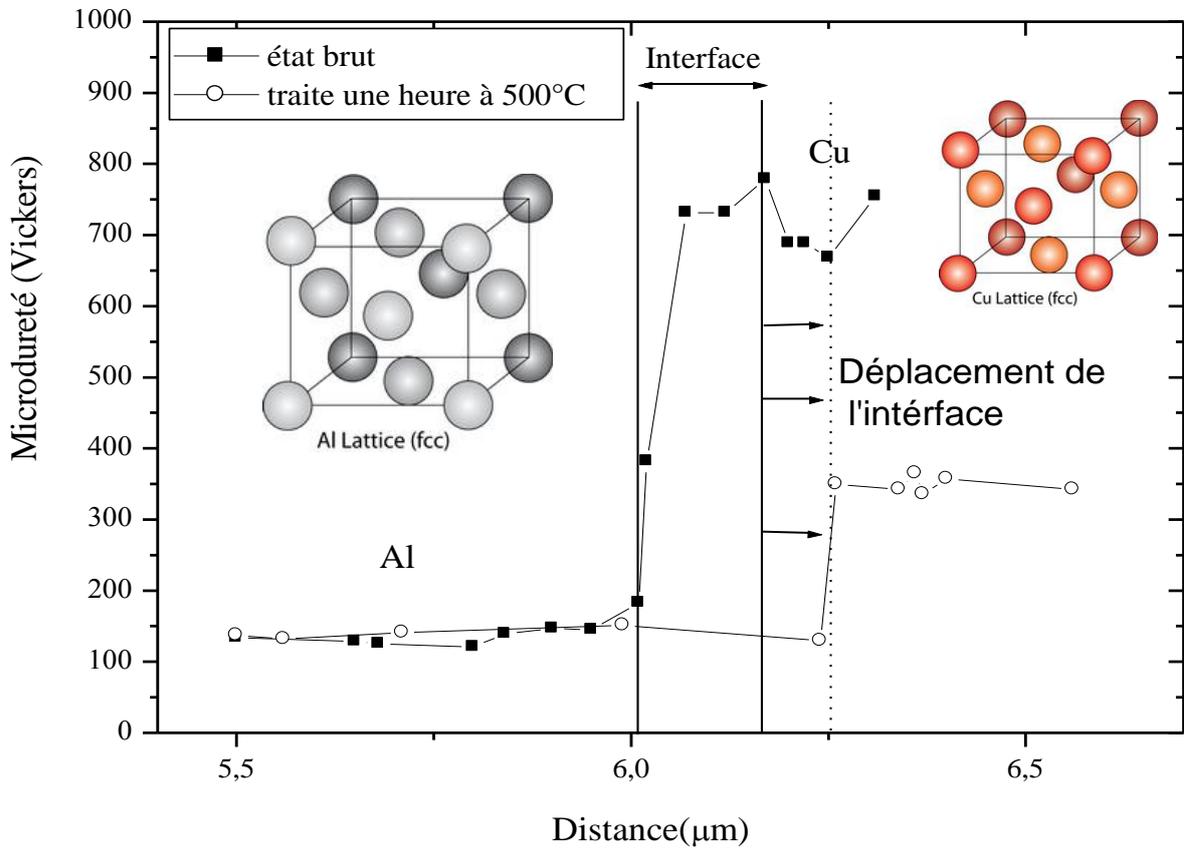


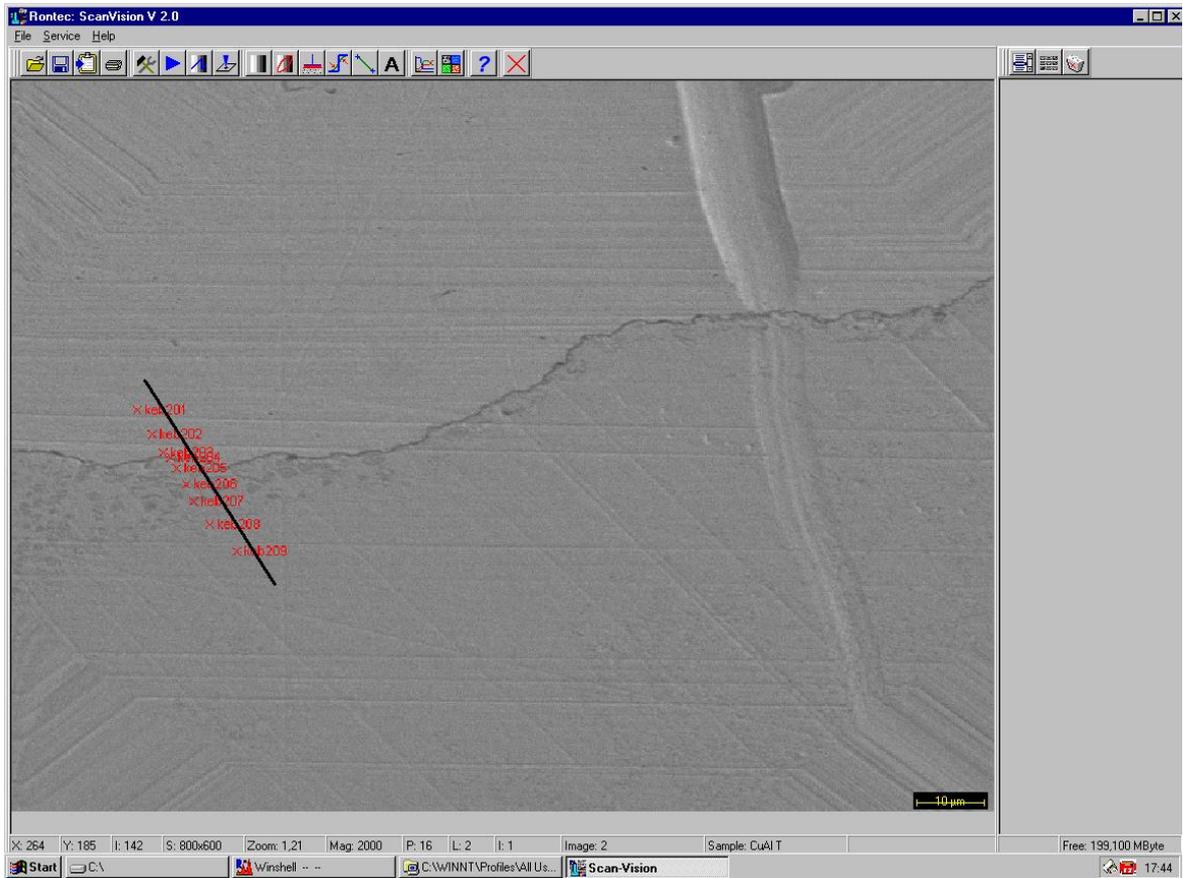
Figure III. 27: Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la distance à l'état traité.



**Figure III. 28 :** Profil de microdureté à l'état brut et traité

### III. 6. 3. 3. Microscopie électronique a balayage (MEB)

Les profils de microdureté et de concentrations réalisés à travers cette interface sont montrés dans la figure III. 29.

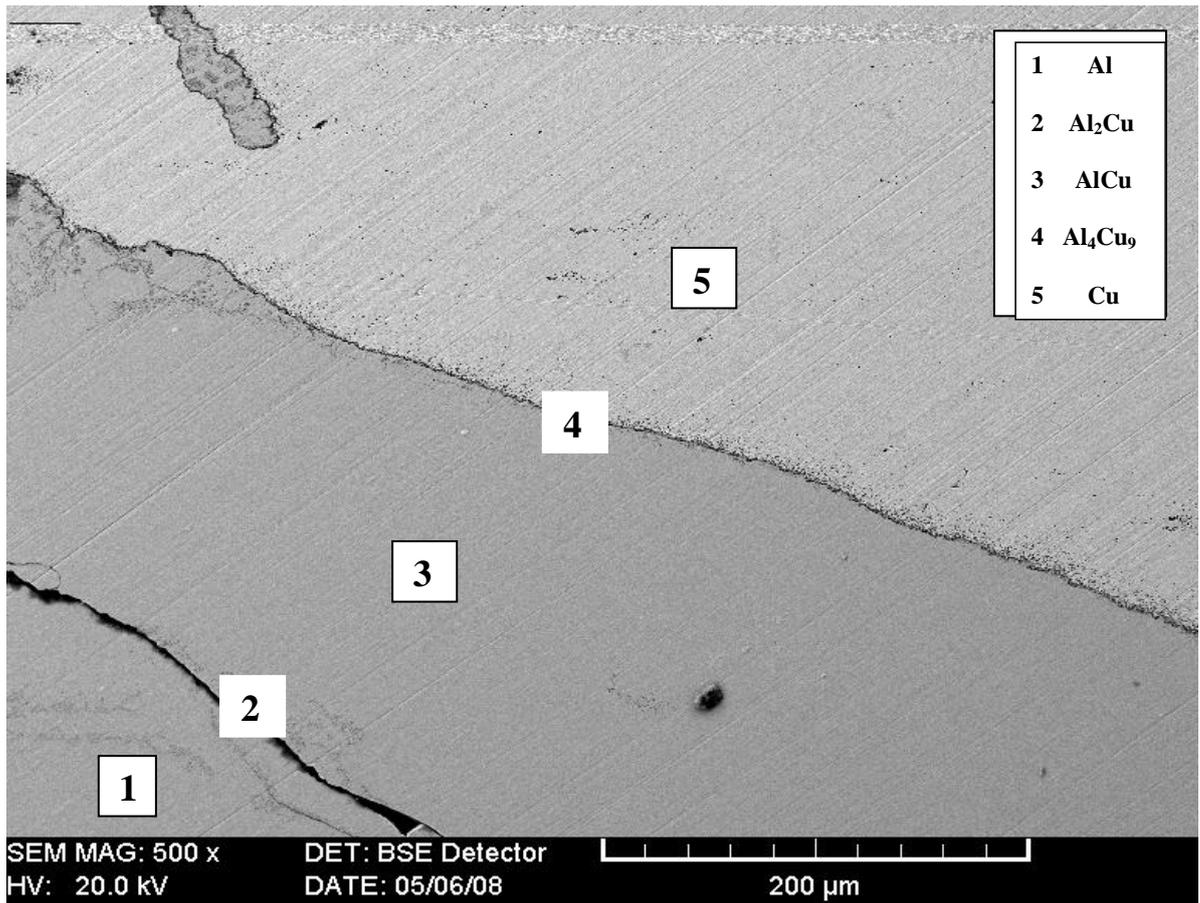


**Figure III. 29** : Image MEB montrant la trace du profil de microdureté

Pour les échantillons traités, l'interface change d'une forme courbe vers une forme quasi-linéaire figure III.30.

Les observations par MEB montrent qu'après traitement thermique (1h à 500°C), le composé intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  a été littéralement désintégré sous forme de nanoparticules et poussé du côté riche en aluminium vers le côté riche en cuivre (figure III.31 a et b).

La formation de composés Cu/Al et l'énergie d'activation de formation des composés Cu/Al dans les fils de cuivre [30] ont été obtenus à partir d'un tracé d'Arrhenius.



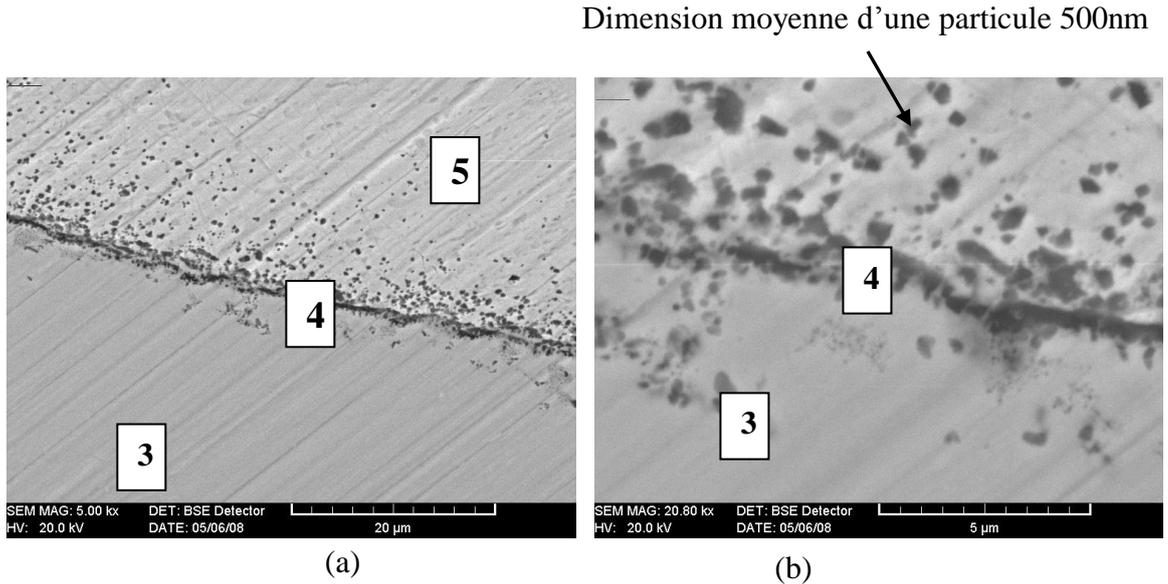
**Figure III. 30** Micrographie MEB de l'alliage Cu-14wt%Al traité montrant l'interface entre Al et Cu

A partir des données expérimentales, la relation entre l'épaisseur ( $x$ ) des composés intermétalliques et le temps de traitement ( $t$ ) à une température donnée  $T$  peut être représentée par :

$$X^2 = t \cdot 4.658 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-13046.179}{T}\right)$$
 , ( $k$ , vitesse de réaction de formation du composé intermétallique en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) [30]

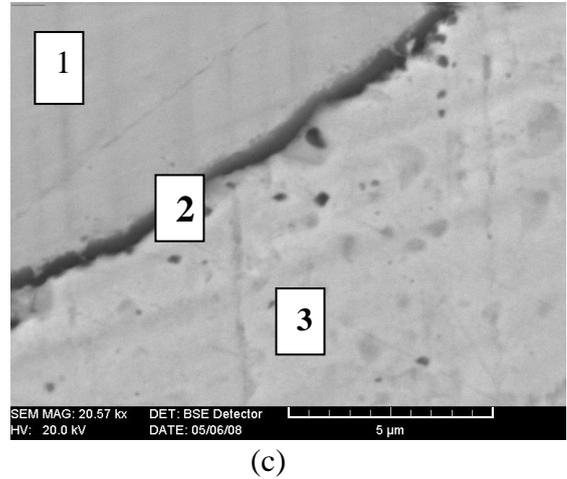
Dans cette étude, l'épaisseur de l'interface a été évaluée à  $15\mu\text{m}$  dans l'alliage brut de solidification et évaluée à  $200\mu\text{m}$  environ après traitement à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure.

Dans le cas des composés  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , l'évolution de l'épaisseur  $X$  avec le temps  $t$  suit presque parfaitement la loi théorique [30] utilisée dans le cas du soudage du couple Al/Cu (figure III.32), alors que celle du composé  $\text{AlCu}$  dévie fortement de cette loi.



Côté de cuivre (désintégration de composé intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ).

1	Al
2	$\text{Al}_2\text{Cu}$
3	$\text{AlCu}$
4	$\text{Al}_4\text{Cu}_9$
5	Cu



Côté de d'aluminium

**Figure III. 31:** Succession des composés intermétalliques dans la zone riche en cuivre et dans la zone riche en aluminium

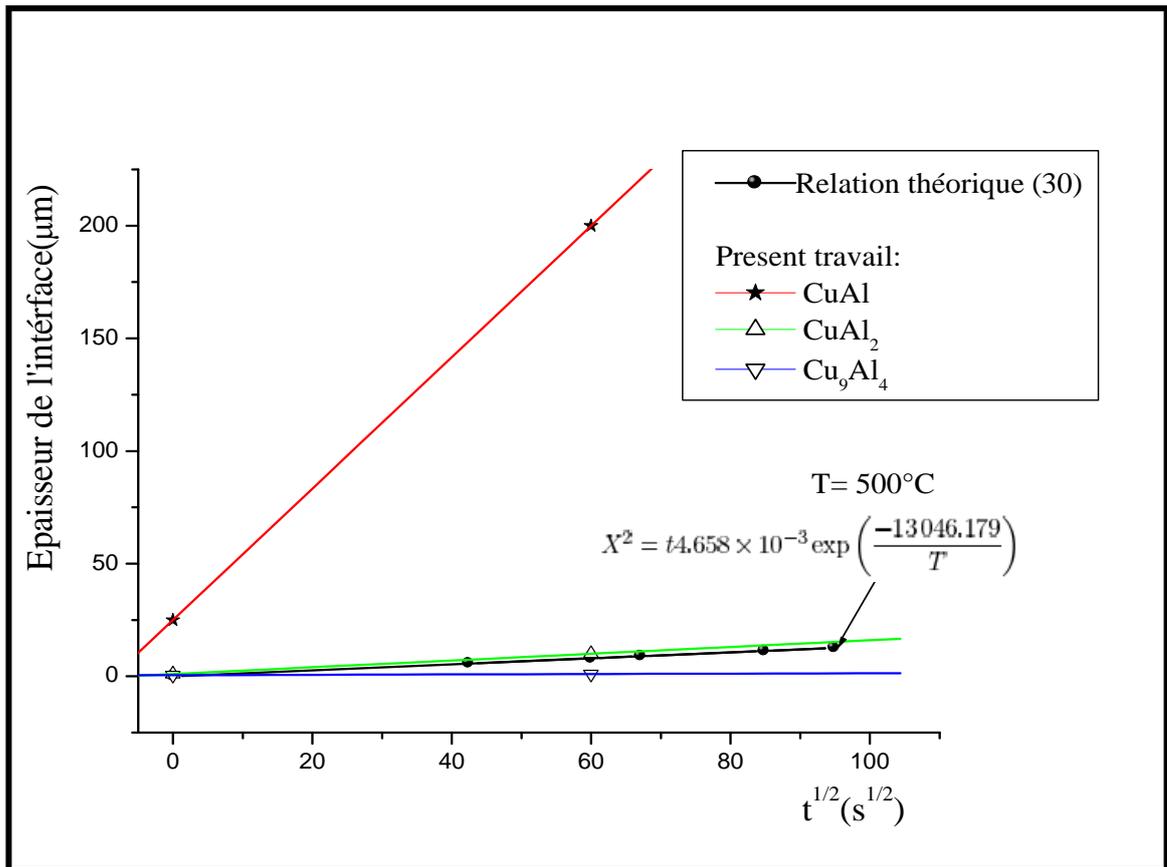


Figure III. 32: Epaisseur de l'interface en fonction du temps.

### III. 6. 4. Conclusion

Une séparation peu ou pas courante de l'aluminium et cuivre par une interface a été obtenue après fusion sous induction haute fréquence.

Une nouvelle configuration de l'alliage apparaît sous forme de séquence multicouche Al/Al<sub>2</sub>Cu/AlCu/Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>/Cu pendant la solidification et a une incidence directe sur les propriétés mécaniques de l'alliage obtenu, qu'on pourra considérer désormais comme matériaux composite : **Métal / Intermétalliques/ Métal**

## II. 7. Références bibliographiques

- [1] **Dominique Arnaud, Jean Barbery, Roger Biais, Bernard Fargette, Pierre Naudot**, « Propriétés du cuivre et de ses alliages », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 430, pp. 1 – 45, (2008).
- [2] **Limei Cha**, « A metastable HCP intermetallic phase in Cu-Al bilayer films » thèse de doctorat, univesité Stuttgart, 173 p, (2006).
- [3] **T. J. Bastow, S. Celotto** « Structure evolution in dilute Al-Cu alloys observed by <sup>63</sup>Cu NMR », Acta Materialia, Vol. 51, pp. 4621 – 4630, (2003).
- [4] JCPDS-ICDD CARD 04-0787, (1997),
- [5] **C.H. Chen, C.C. Yang, T.F. Liu**, Materials Science and Engineering, Vol. A354, pp. 377-386, (2003).
- [6] **N. Boukhris**, « élaboration par HF haute fréquence et caractérisation microstructurale d'alliages binaires Al-Cu », thèse de Doctorat, université badji-Mokhtar, Annaba, 111p, (2009).
- [7] **J. Kwarciak, Z. Bojarski, H. Morawiec**, « phase transformation in martensite of Cu-12,4%Al », Journal of material Sciences, Vol. 21, pp. 788-792, (1986).}
- [8] JCPDS-ICDD CARD 25-0012, (1997).
- [9] **F. C. Lovey, V. Torra**, Progress in Materials science, Vol. 44, 189-289, (1999).].
- [10] **K. Otsuka, K. Shimizu**, « pseudoélasticity and shape memory effects in alloys » International Metals Reviews, Vol. 31, n°3, p. 93-144, (1986).
- [11] **K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu**, « Successive stress induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys », Acta metallurgica, Vol. 27, p. 585-601, (1979).
- [12] **Gerard Metauer** «étude du mécanisme de la formation de la martensite dans certains alliages Fe-C-Ni et Fe-C-Si» Thèse de Doctorat, 133p, (1972).
- [13] **Kebbache Ismahane, Lallouche Saliha, Debili M. Yacine**, «étude de la structure hors équilibre dans un alliage Cu-Al synthétisé par procédé de fusion HF » Béjaia novembre 2007.
- [14] **Zenji Nishiyama** « martensitic transformation » Acadimic press New York, San Francisco, London, materials science and technology series, 134p, (1978).
- [15] **J.M. Burgers** «crystallographic aspect of phase transformation in solids», J. Wiley New York, pp. 183-211, (1951).
- [16] **L. C. Ramsdell**, Am. Mineralog. Vol. 32, 64p. (1947).

- [17.] **S. Kajiwara**, J. Phy. Soc., Japon, Vol. 22, pp.795, (1967).
- [18] **A. Aydogdu, Y. Aydogdu, O. Adiguzel**, « Long-term ageing behaviour of martensite in shape memory Cu–Al–Ni alloys » Journal of Materials Processing Technology Vol. 153–154, pp. 164–169, (2004).
- [19] **Cezar Henrique Gonzalez**, «Etude des comportements électrothermo-mécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme», INSA, (Lyon), 178 p., (2002).
- [20] **Anup Kumar Keshri, Paramanand Singh And Uday Chakkingal**, «Effect of composition on the transformation temperature of Cu-Al-Ni based shape memory alloys», International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering, Chennai, India, December 20-22, 2004.
- [21] **M. Landa, V. Novak, P. Sedlak, P. Šittner**, Ultrasonics; Vol. 42: pp.519, (2004).
- [22] **A. Planes, LL. Manosa**, Solid State Phys., Vol. 55: pp.159, (2001).
- [23] **N. Nakanishi**, Prog Mater Sci; Vol.24:pp.143, (1979).
- [24] **M. Yasunaga, Y. Funatsu, S. Kojima, K. Otsuka, T. Suzuki**, Scripta Metall; Vol. 17 ; p. 1091 (1983).
- [25] **P. Sedlak, H. Seiner, M. Landa, V. Novak, P. Šittner, LL. Manosa** , « Elastic constants of bcc austenite and 2H orthorhombic martensite in CuAlNi shape memory alloy » Acta Materialia, Vol. 53, pp. 3643–3661, (2005).
- [26] **V. Novak, P. Šittner, D. Vokoun, N. Zarubova´**, Mater Sci Eng A, pp. 273-280, (1999).
- [27] **Maria, Aparecida,Pinto, Noe Cheung, Maria Clara Filippini Ierardi, Amairi Garcia**, «Microstructural and hardness investigation of an Aluminum-copper alloy processed by laser surface melting"Materials characterization», pp.249-253, (2003).
- [28] **P.R.Swan, H.Warlimont**, Acta Met. 11, pp.511-527, (1963).
- [29] **K. Rajan, E.R. Wallach**, J. Crystal Growth, Vol. 49, pp. 297–302, (1980).
- [30] **H.J. Kim et al.**, IEEE Transactions, Vol. 26, p. 2, (2003).
- [31] **Y. Tamou et al.**, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, B64, pp. 130–133, (1992).
- [32] **Kebbache Ismahane, Debili M. Yacine** « Separation of Aluminum and Copper by intermetallic Compounds after HF Induction Fusion » JOM, pp. 60-62, (May 2010).

### Conclusion générale

La diminution du paramètre cristallin de la solution solide de cuivre malgré une augmentation de la teneur d'aluminium entre 25,20% et 26,86%at. Al peut être due à la présence des phases intermétalliques CuAl, Cu<sub>3</sub>Al et plus particulièrement la phase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, considérée comme composé électronique de type Hume-Rothery. L'instabilité du réseau qui précède la transformation martensitique doit également être prise en compte pour expliquer cette évolution.

La transformation martensitique mise en évidence est une phase hors d'équilibre se produisant après solidification rapide, ceci comporte le fait que l'échantillon a été refroidi de façon brusque après fusion HF. La martensite produite est de structure 2H (HCP) de type  $\gamma_1$ .

Le procédé d'élaboration nous a permis d'obtenir la martensite sans traitement thermique.

La martensite plus dure que l'aluminium et le cuivre, est certainement responsable du durcissement relativement élevé de l'alliage de la série 2.

La présence de martensite 18R (morphologie en zigzag) est preuve que l'alliage est candidat pour la mémoire de forme, sans addition ternaire.

Des cycles chauffage – refroidissement réalisés par DSC pour les échantillons des séries 1 et 2 ont permis de déterminer les points de début et fin de transformation martensitique  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ , ce qui nous a permis d'examiner leur variation avec la teneur en aluminium et d'en déduire des corrélations cohérentes avec la structure martensitiques des différents alliages étudiés. Par ailleurs, La variation de la température  $M_s$ , en particulier, avec la teneur en aluminium ne présente pas d'écart important par rapport à la loi empirique proposée par H. Warlimont et al pour les alliages Cu-Al.

## Conclusion générale

---

Une séparation peu ou pas courante de Al et Cu par une interface a été obtenue après fusion par induction haute fréquence mettant en jeu le courant induit de Foucault.

Une nouvelle configuration de l'alliage apparaît sous forme de séquence multicouche Al/Al<sub>2</sub>C/AlCu/Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>/Cu pendant la solidification, donnant ainsi naissance à un nouveau matériau composite métal-intermétalliques-métal ayant des caractéristiques physiques et mécaniques exceptionnelles car il possède les propriétés de l'aluminium et du cuivre en même temps sans faire appel au soudage.