

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2009

**THESE**

**Présentée en vue de l'obtention du**

**Doctorat d'état**  
en

**Sciences des matériaux**

Elaboration par fusion haute fréquence et caractérisation  
microstructurale d'alliages binaires Al-Cu

Par

**Nourredine BOUKHRIS**

**Directeur de thèse: Mohamed Yacine DEBILI      Professeur      Université d'Annaba**

Date de soutenance / 06 /09

**Devant le Jury:**

|                    |                     |            |                           |
|--------------------|---------------------|------------|---------------------------|
| <b>Président :</b> | Bouguerra BOUZABATA | Professeur | Université d'Annaba       |
| <b>Examineur :</b> | Djamel BRADAI       | Professeur | USTHB                     |
| <b>Examineur :</b> | Smail HAMAMDA       | Professeur | Université de Constantine |
| <b>Examineur :</b> | Abdelhamid SAKER    | Professeur | Université d'Annaba       |

## *Remerciements*

*Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe d'élaboration et de caractérisation des matériaux métalliques du laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides(LM2S) dirigé par le professeur Bouguerra BOUZABATA.*

*Monsieur Mohamed Yacine DEBILI Professeur au département de physique, a encadré mon travail de thèse. Je le remercie très sincèrement pour tout ce qu'il m'a apporté scientifiquement.*

*Je tiens à remercier Monsieur Bouguerra BOUZABATA, Professeur au département de physique, pour avoir accepté de présider le jury. Je remercie également Monsieur Djamel BRADAI, Professeur à la faculté de physique de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene(USTHB), Monsieur Smail HAMAMDA, Professeur au département de physique de l'université Mentouri de Constantine ainsi que Monsieur Abdelhamid SAKER, professeur au département de physique de l'université Badji-Mokhtar qui ont accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier Mr Paul Guy FOURNIER directeur du laboratoire STIM (Spectroscopie par Translation des Interactions Moléculaires) de l'université Paris Sud d'Orsay, pour m'avoir accueilli dans son équipe, ainsi que Mr Alain NOURTIER. J'ai beaucoup apprécié l'autonomie dont je disposais dans la répartition de mon travail et la confiance que m'a portée toute l'équipe.*

*Je remercie très sincèrement les personnes qui m'ont entouré tout au long de cette thèse : Tout d'abord les collègues enseignants du département de physique et les chercheurs permanents du laboratoire ; mais aussi tous les doctorants.*

## Résumé

Les matériaux étudiés sont des alliages binaires Aluminium Cuivre (10at% à 90.3at%Cu) produits par fusion haute fréquence. La microstructure qui en résulte a été observée par des méthodes métallographiques standard, diffraction des rayons-x, ainsi que par microscopie électronique à balayage.

La microdureté Vickers des alliages massifs atteint un maximum de 18000MPA .Une phase métastable inattendue (phase  $\theta'$ ) a été observée à l'intérieur des grains dans l'alliage Al-37%atCu. Un modèle cristallographique de passage de la maille CFC de l'aluminium à celle tetragonale bases centrées de la phase métastable  $\theta'$ , mettant en jeu les dislocations a été proposé et qui semble très proche de la réalité.

La microdureté croît régulièrement et la taille de grain décroît avec la teneur en cuivre. Ce phénomène de durcissement significatif de l'aluminium par ajout de cuivre est du à une combinaison entre l'effet de solution solide, de taille de grain et de zones de Guinier-Preston(ZGP).

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji-Mokhtar Annaba  
Faculté des sciences  
Département de physique

Résumé de la thèse

Présentée en vue de l'obtention du doctorat d'état

Elaboration par fusion haute fréquence et caractérisation d'alliages  
binaires Al-Cu / Influence des paramètres de solidification.

Par

BOUKHRIS Nourredine

2009

## II-Introduction

Les alliages d'aluminium se répartissent en cinq grandes classes : les alliages aluminium-silicium, aluminium-silicium-cuivre souvent issus du recyclage, aluminium-cuivre, aluminium-magnésium et aluminium-zinc. Leur emploi est lié à leur légèreté, leur conductibilité et leur résistance à la corrosion. Ils sont particulièrement utilisés dans l'industrie automobile, la construction électrique, les appareils ménagers, l'armement et les industries aéronautiques et spatiales. Ils sont faciles à mettre en œuvre et adaptés à la fabrication en grande série de pièces précises.

Le diagramme de phases du système binaire Al-Cu nous indique qu'entre 500 et 580°C, l'alliage Al- 4 % masse Cu est monophasé : il s'agit d'une solution solide désordonnée d'aluminium dans laquelle le cuivre est en substitution (phase  $\alpha$ ). En dessous de 500°C, l'alliage devient biphasé et les deux phases,  $\alpha$  et  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu coexistent. Il y a donc précipitation de phase  $\theta$  dans la solution  $\alpha$ . Au fur et à mesure que l'alliage est refroidi (on considère un refroidissement lent pour être le plus proche possible des conditions d'équilibre), la proportion de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu augmente. A la température ambiante, les pourcentages massiques d'équilibre sont de 93 % de phase  $\alpha$  et de 7% d'Al<sub>2</sub>Cu. La solubilité de l'élément cuivre dans l'aluminium (phase  $\alpha$ ) est d'environ 0,02 % à température ambiante.

La morphologie de la précipitation ainsi que les proportions respectives des différentes phases susceptibles d'être observées varient selon le mode de refroidissement de l'alliage.

Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités de phase  $\theta$  sont grossiers et très espacés.

Dans le cas d'un refroidissement rapide, ils sont fins et très rapprochés.

Cette thèse a permis de mettre au point une méthode d'élaboration des alliages d'aluminium-cuivre de manière semi conventionnelle afin d'améliorer le comportement mécanique de l'aluminium en rajoutant du cuivre. Une phase métastable du type thêta' a été mise en évidence dans l'alliage Al-37%atCu et fournit une preuve de l'efficacité de refroidissement brutal réalisé par fusion haute fréquence sous induction magnétique. Un modèle de passage de la phase thêta à la phase thêta' a été proposé. La microstructure a été analysée grâce à des techniques de rayons X, microscopie à balayage (MEB). Ces résultats ont été interprétés sur la base du durcissement des modèles classiques.

### III-Matériaux et méthodes

La fusion des alliages est précédée par le compactage à froid des poudres d'aluminium et de cuivre. Cette opération est réalisée par une machine de compression uniaxiale à froid. A cet effet les poudres sont déversées dans une matrice d'acier traité, pour subir une compression unilatérale entre deux poinçons, sous une pression de l'ordre de 640 MPa, puis éjectées sous forme de pastille densifiée de diamètre  $d = 16$  mm et de hauteur  $h = 2$  mm, destinée à la fusion sous induction magnétique.

L'inducteur, alimenté par un courant alternatif créé par la source de puissance et le coffret d'adaptation (fréquence 300 KHz), produit un champ magnétique variable. La pièce à chauffer, obligatoirement conductrice, est le siège de courants de Foucault lorsque celle-ci est placée à l'intérieur du champ magnétique. La pièce s'échauffe alors par effet Joule. Cette technologie de chauffage sans contact est particulièrement bien adaptée pour assurer, localement ou globalement, un niveau de température maîtrisé. Les échantillons à fondre par fusion HF sont placés dans un creuset en alumine de diamètres 18mm qui est mis dans un tube en quartz de diamètres 22mm dans lequel on effectue un vide primaire à l'aide d'une pompe à palette de pression  $10^{-3}$  torr. L'ensemble est placé dans l'inducteur Figure1, puis par variation progressive du courant électrique, on arrive à augmenter la température jusqu'à la fusion des différents alliages Al-Cu.

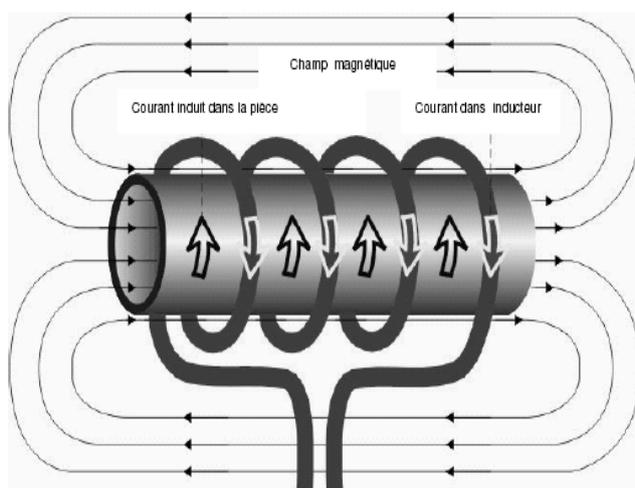


Figure1 Principe de la fusion sous induction magnétique.

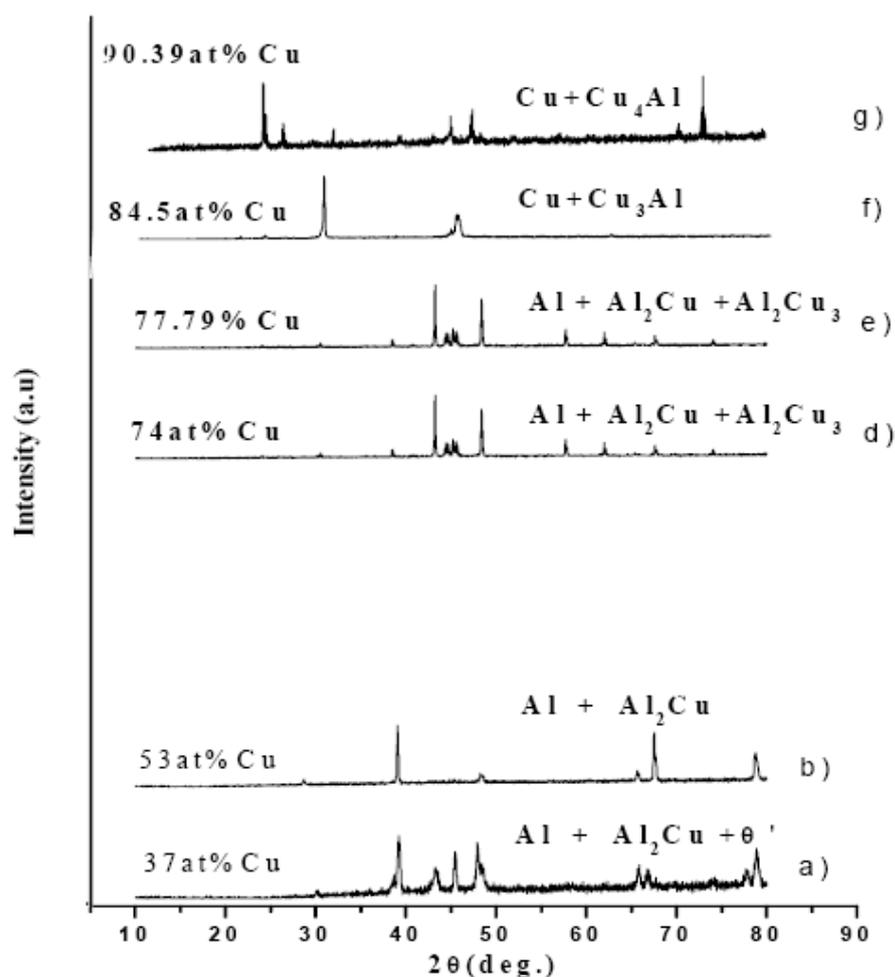
### IV-Résultats

La solution solide primaire  $\alpha$ -Al, le liquide ainsi que la phase secondaire  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (tbc, a=0.606nm et c= 0.487nm [1], sont présentes simultanément à partir de 37%at. Cu jusqu'à 77.79%at. Cu Figure2A, comme un résultat de la transformation eutectique.

La phase  $\delta$  se forme par réaction péritectique à 650°C et apparaît à partir de 74%atCu jusqu'à 77.9%atCu .La phase Cu<sub>4</sub>Al apparaît dans l'alliage Al-84.5%atCu. Tableau1.

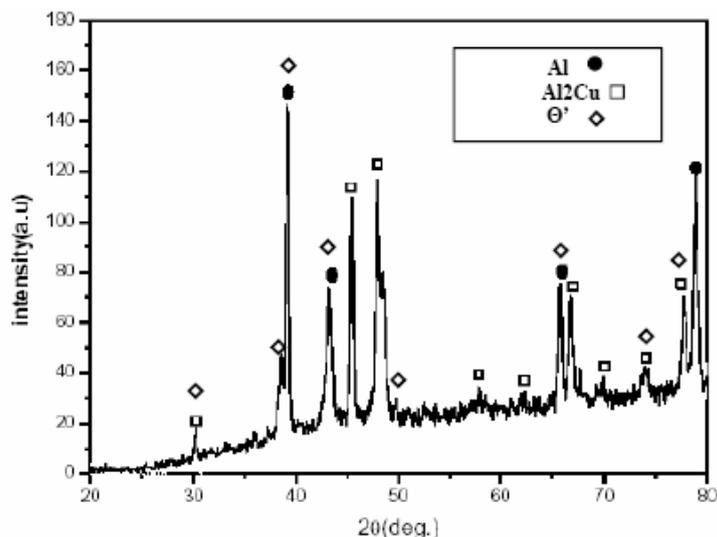
| Composition | Al <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> | Al <sub>0.63</sub> Cu <sub>0.37</sub>        | Al <sub>0.47</sub> Cu <sub>0.53</sub> | Al <sub>0.26</sub> Cu <sub>0.74</sub>                              | Al <sub>0.222</sub> Cu <sub>0.777</sub>                            | Al <sub>0.155</sub> Cu <sub>0.845</sub> | Al <sub>0.096</sub> Cu <sub>0.903</sub> |
|-------------|-------------------------------------|--|---------------------------------------|--|--|---|---|
| Structure   | $\alpha$ Al + Al <sub>2</sub> Cu    | $\alpha$ Al + Al <sub>2</sub> Cu + $\theta'$ | $\alpha$ Al + Al <sub>2</sub> Cu      | $\alpha$ Al + Al <sub>2</sub> Cu + Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> | $\alpha$ Al + Al <sub>2</sub> Cu + Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> | $\alpha$ Cu + AlCu <sub>3</sub>         | $\alpha$ Cu + AlCu <sub>4</sub>         |

Tableau1 .Relation structure-propriétés des alliages Al-Cu.



(A)

Figure 2A-Diagramme de diffraction des rayons-x pour les différents alliages Al-Cu.



(B)

Figure 2B- Zoom sur l'alliage Al-37% at. Cu.

#### IV-1 Modèle de structure

La structure cristalline de la phase thêta' est bien établie [2], comme une structure tetragonale bases centrées ( $I4/mcm$ ,  $a=0.404\text{nm}$  et  $c=0.580\text{nm}$ ) Figure2B, de forme octogonale. La morphologie de ces précipités Figure3, peut être prise en compte en utilisant la symétrie d'intersection des groupes ponctuels [3]. Comme le groupe ponctuel de la matrice contient 48 éléments de symétrie et le groupe d'intersection contient 16, alors l'indexe du groupe ponctuel d'intersection dans la matrice Al serait de  $48/16=3$ , soit trois variantes équivalentes. Figure3 et Figure 4.

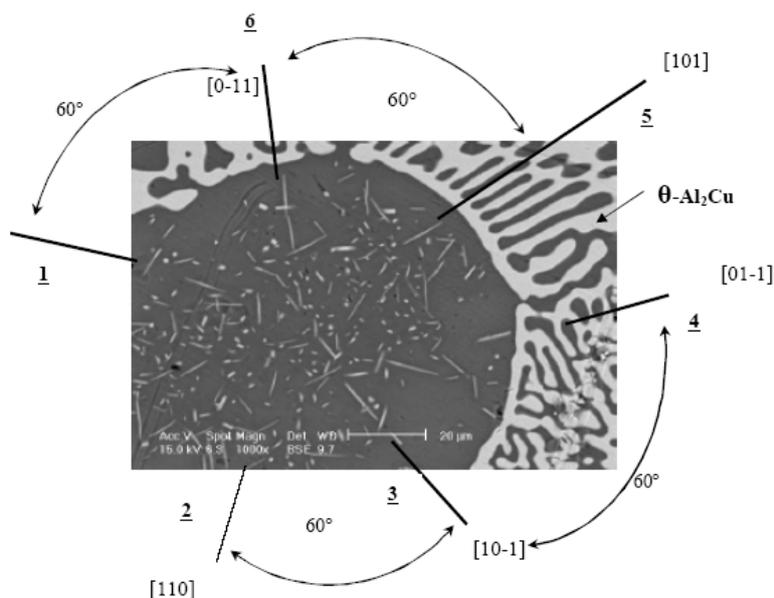


Figure 3 Variantes de la phase thêta'.

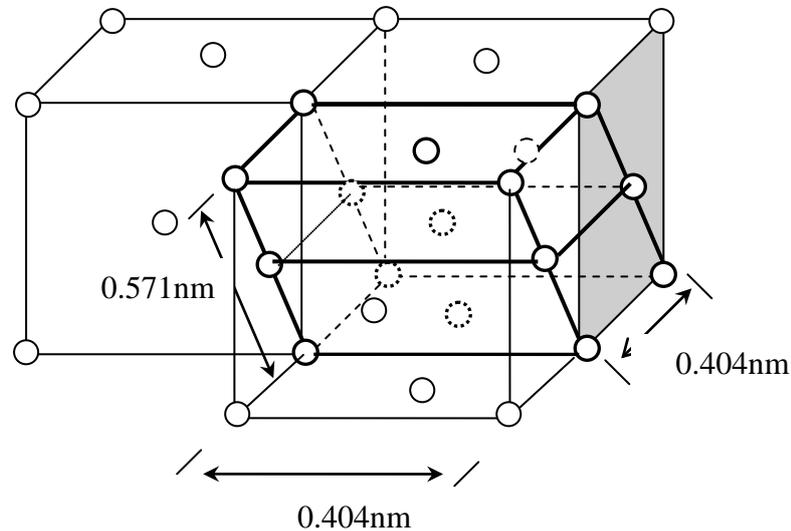


Figure 4 Passage de la maille cfc Al à la maille tbc thêta'.

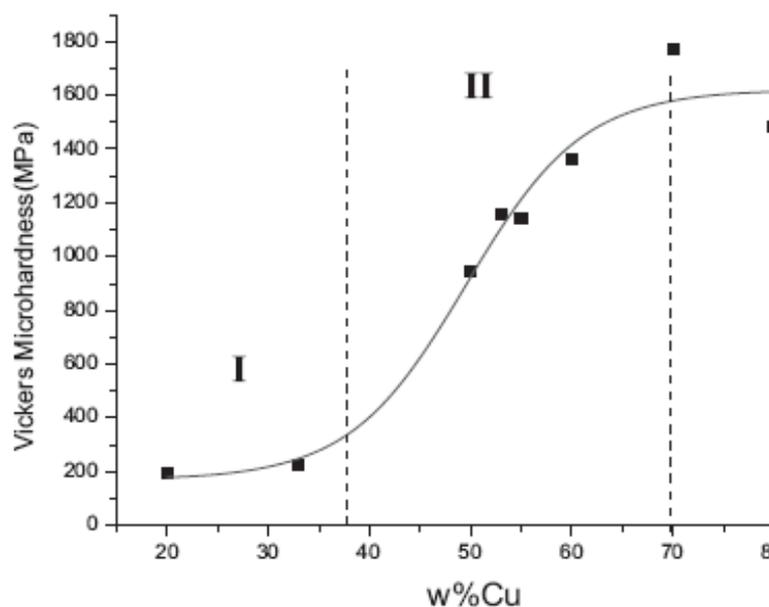
## **VI-2 Microdureté**

La microindentation Vickers a été employée pour déterminer le durcissement mécanique intrinsèque des alliages Al-Cu. La charge appliquée était de 100g. La variation de la microdureté en fonction de la teneur en cuivre est montrée dans la figure 6a. Entre 10at%Cu de 53at%, la variation n'est pas sensible à la composition, la grosseur du grain est influencée seulement par le taux de refroidissement [4].

La grosseur du grain ( $d$ ) dépend également du taux de refroidissement et cette dépendance peut être écrite sous la forme  $D=Av^{-n}$  avec  $n$  constante proche de 0.5 et  $A$  un coefficient qui dépend fortement de la concentration de cuivre [5]. Il est important de noter que la grosseur du grain dépend également de la germination et de la croissance.

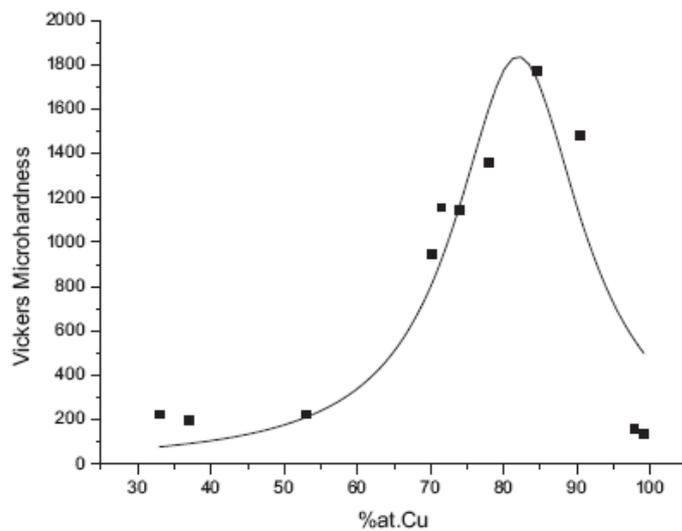
Pour des teneurs plus élevées en cuivre, la microdureté atteint une valeur maximum d'environ 1770 MPA correspondant à 85at%Cu où le composé intermétallique  $AlCu_3$  ( $\beta$ ) (bcc) est

présent Figure 5b. La microdureté augmente selon une courbe en forme de S [6]. Le stade I de cette courbe (%Cu de 20at% à de 37at%) présente peu de dépendance à l'égard la composition de cuivre. A la différence du premier stade (I), la dureté est très sensible à la concentration de cuivre dans le deuxième stade (II) (%Cu de 37 %at. à 70 %at.). Figure 6a et b montrent respectivement la différence de grosseur du grain pour les alliages Al-37at%Cu et Al-70at%Cu. Une augmentation de la teneur de Cuivre des alliages Al-Cu est accompagnée d'une augmentation de dureté. En premier lieu, ceci procède à partir de la phase plus dure de  $\theta$ . Mondolfo, par exemple, indique une dureté quatre fois plus élevée pour des alliages Durals soumis à un traitement thermique que des alliages Al-Cu conventionnel [7]. L'augmentation de la quantité de la phase de  $\theta$  est accompagnée d'une augmentation de la fragilité. Dans les alliages cuivre- aluminium traités par laser et pour une concentration de cuivre dans la gamme 0-40 % poids [8], on constate qu'une dureté Vickers de  $470 \text{ kgf/mm}^2$  peut être atteinte, qui est élevée une fois comparée à une valeur de  $120 \text{ kgf/mm}^2$  pour un alliage Dural soumis à un traitement thermique.



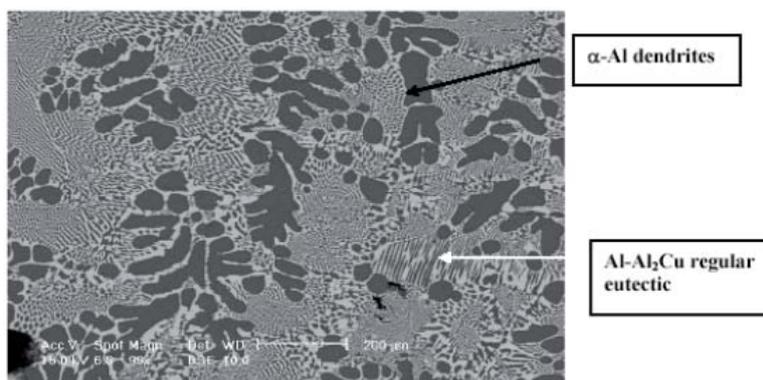
(a)

Figure 5a- Variation de la microdureté des alliages Al-Cu avec la teneur en cuivre (%Cu :0-80%) .

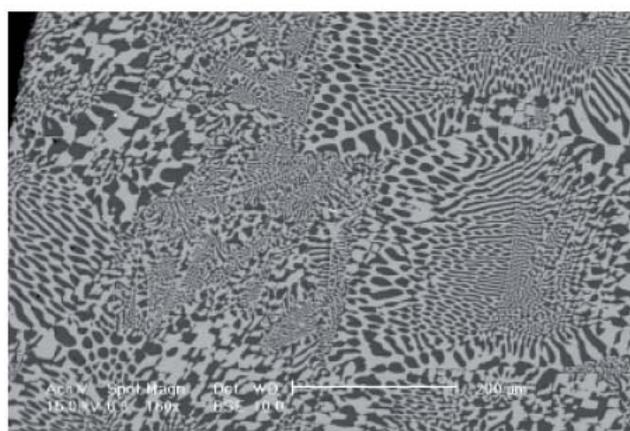


(b)

Figure 5b-Variation de la microdureté Vickers sur tout le domaine de composition en cuivre des alliages étudiés.



(a)



(b)

Figure 6 a- Alliages Al-37at%Cu( Mélange dendrites et eutectique  
b-Alliage Al-70at%Cu( Totalement eutectique).

### VI-3 Pulvérisation ionique des alliages mesurée par spectroscopie optique

La spectroscopie optique offre un moyen simple qui permet de suivre l'évolution de la composition d'une surface au cours d'un bombardement ionique. Plusieurs exemples l'illustrent : de l'aluminium et du cuivre oxydés à l'air, l'alliage monophasé Cu<sub>4</sub>Al et les alliages hypoeutectiques Cu 28.6 Al 71.4 et Cu 21.6 Al 78.4. Figure 7 On observe des évolutions à plusieurs échelles de temps, des secondes aux heures, dues à une diversité de processus : abrasion de la couche de surface, élimination et incorporation d'impuretés, formation d'un microrelief Figure 8. Des questions restent ouvertes. On discute les implications pour l'utilisation de la spectroscopie sous bombardement ionique en analyse de surface.

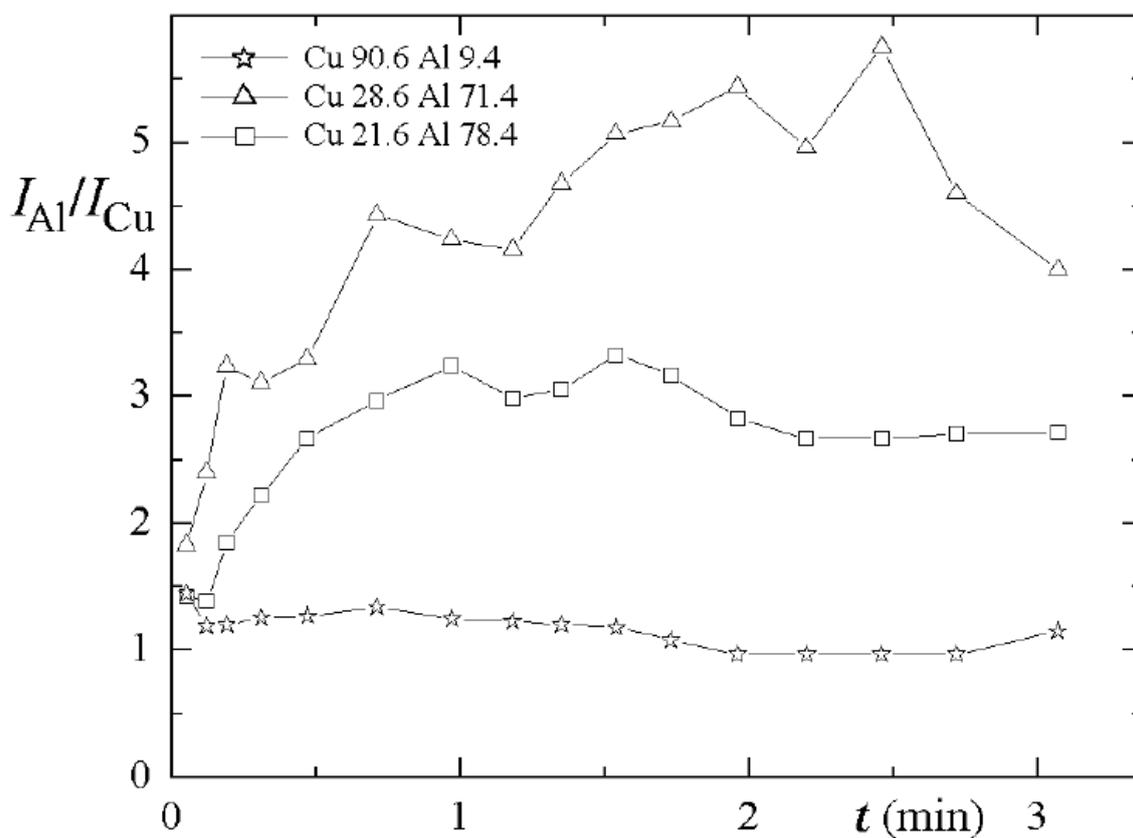


Figure 7 Rapport d'intensité Al 396.2 nanomètres et Cu 324.8 nanomètres pendant les trois premiers enregistrements du bombardement de divers alliages Cu-Al.

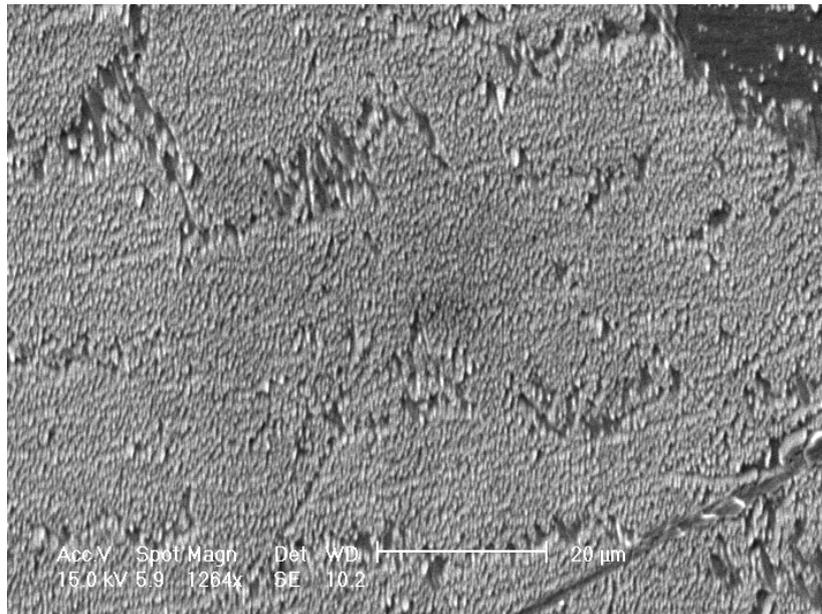


Figure 8 Microrelief observé à la surface d'une cible Al-Cu bombardée.

## V-Conclusion

La précipitation de la phase métastable  $\theta'$  est la preuve de l'efficacité du procédé HF. Par ailleurs la microdureté des alliages Al-Cu peut être « boostée » par l'incorporation de cuivre et l'apparition des zones de Guinier-Preston(GP).

La spectroscopie optique de faisceau d'ions est un outil pour analyser la surface d'un matériau localement. L'analyse peut devenir quantitative si le calibrage est effectué. Cependant la question : quand le signal peut-il être représentatif de la composition ? Est posée.

## VI-References

- [1] E.L. Rooy, Metals Handbook, vol. 15, ASM International, Materials Park, Ohio, 1988.
- [2] J.E. Spinelli, D.M. Rosa, I.L. Ferreira, A. Garcia, Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process. 383 (2004) 271.

[3]A. J. Bradley and P. Jones: An X-ray investigation of the Cu–Al alloys. *J. Inst. Met.*51:131–162 (1933).

[4]U. Dahmen and K.H. Westmacott, Ledge structure and the mechanism of  $\theta'$  precipitate growth in Al-Cu. *Physica Status Solidi A*, 1983. **80**(1): p. 249-62.

[5]J.F. Nie and B.C. Muddle, Lattice correspondence and diffusional-displacive phase transformations. *Materials Forum*, 1999. **23**: p. 23-40.

[6]L. Arnberg, L. Backerud, G. Chai, vol. 3, American Foundry men's Society, Des Plaines, USA, 1996.

[7] Suyitno, D.G. Eskin, V.I. Savran, L. Katgerman, *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 3551–3561.

[8]M. Takeda, Y. Maeda, A. Yoshida, K. Yabuta, S. Konuma and T. End *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 6, pp. 643–649, 1999.

[9]L. F. Mondolfo, Butterworth, London (1976).

## ملخص

المواد المدروسة هي ثنائية سبائك الألمنيوم والنحاس 10 at.% - 90.3 at.% من النحاس التي ينتجها الفوبان ذو التوتر العالي . النتائج المجهرية القياسية لفحص المعادن تمت من خلال وسائل الحيود من الأشعة السينية، وفحص المجهر الإلكتروني.

الصلابة المجهرية فيكرز لسبائك مكثفة وصلت إلى ذروتها في 18000 MPa . طور غير متوقع (مرحلة ثيتا') قد لوحظ داخل الحبوب في سبيكة 37 Al - Cu . وثمة نموذج التبلور للانتقال من الخلية الأساسية من الألومنيوم لشبكة القاعدة التي تركز على مرحلة من رباعي الزوايا ثيتا'، التي تنطوي على اختلافات قد اقترح و يبدو قريبا جدا من الواقع.

الخصائص الميكانيكية لمجموعة من طبقات  $Al_{1-x}Cu_x$  ( $0 < x < 0.92$ ) ، تمت دراستها للمقارنة. تزداد الصلابة المجهرية بانتظام مع انخفاض حجم الحبوب و داي دزا محتوى النحاس. هذا التشديد للألومنيوم بإضافة النحاس يرجع إلى مزيج من تأثير المحلول الصلب ، حجم الحبوب ومجالات Guinier - بريستون (ZGP).

# Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1/4

## Chapitre I

### Bibliographie

I.1 Introduction.....6

I.2 Les alliages Aluminium-Cuivre..... 6

I.2.1. Généralités

I.2.1.1.Les familles d'alliages d'aluminium .....6

I. 3. Diagramme de phases du système binaires Al-Cu .....8

I.3.1 Spécificités de l'aluminium.....9

I.3.2 Spécificités du cuivre.....8

I.4 Séquence de précipitation dans les alliages Al-Cu..... 11

I.4.1Précipités métastables..... 11

I.4.1.1 Zones de Guinier Preston(GP1).....12

I.4.1.2 Phase  $\theta''$ (GP2).....12

I.4.1.3 Phase  $\theta'$ ..... ..13

I.4.1.4 Phase  $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu)..... ..14

I.4.1.5 Cas de Al-1.8.at. % Cu (4.5% masse en Cuivre)..... 15

I-5 Mécanismes de solidification..... 17

I-5-1Cristallisation..... 18

I-5-1-1 Germination, croissance, cinétique globale.....18

|   |    |
|---|----|
| I-5-1-2 Morphologies.....   | 20 |
| I-5-1-2 -1 Morphologies eutectiques.....                              | 21 |
| I-5-1-2-2 -Mécanisme de développement d'une structure eutectique..... | 22 |
| I.6.Références bibliographiques.....                                  | 23 |

## **Chapitre II.....25**

### Fusion sous induction Haute fréquence

|  |     |
|--|-----|
| II-1 Fusion haute fréquence sous induction magnétique..... | 26  |
| II-1-1 Introduction.....                                   | 26. |
| II.1.2.Installation de chauffage par induction.....        | 26  |
| II.1.2.1 Aspects génériques.....                           | 26  |
| II.1.2.2 Alimentation énergétique et générateur.....       | 27  |
| II.1.2.3 Inducteurs.....                                   | 27  |
| II.1.2.4 Principes physiques.....                          | 27  |
| II.1.2.4 .1 Induction électromagnétique.....               | 28  |
| II.1.2.4 .2 Profondeur de pénétration.....                 | 29  |
| II.1.3-Propriétés du chauffage par induction.....          | 30  |
| II.1.3.1 Transfert de puissance : calcul simplifié.....    | 38  |
| II.1.3 Conclusion .....                                    | 31  |

## **Chapitre III..... 33**

### Matériaux et méthodes

|   |    |
|---|----|
| III-1 Alliages étudiés :.....             | 34 |
| III-1-2 Préparation des échantillons..... | 34 |
| III-1-2-1 Compactage de poudres.....      | 34 |

|                                |   |           |
|--------------------------------|---|-----------|
| III-1-2-2                      | Générateur de fusion haute fréquence sous induction.....    | 35        |
| III-1-2-2-1                    | Alliages solidifiés.....                                    | 36        |
| III-2                          | Caractérisation des alliages.....                           | 36        |
| III-2-1                        | Diffraction des rayons-x.....                               | 36        |
| III-2-2                        | Microscopie électronique à balayage M.E.B.....              | 37        |
| III-2-2-1                      | Cartographie de l'échantillon Cu50 Al50.....                | 37        |
| III-3                          | Pulvérisation ionique suivie par spectroscopie optique..... | 41        |
| III-3-1                        | Principe de fonctionnement de L'ICP.....                    | 41        |
| III-3-2                        | Description de la méthode ASSO.....                         | 46        |
| III-3-3                        | Etudes expérimentales.....                                  | 56        |
| <b><u>Chapitre IV.....</u></b> |   | <b>58</b> |
| Phases et microstructures      |   |           |
| IV-1                           | Introduction.....   | 59        |
| IV-2                           | Identification de la phase thêta'.....                      | 59        |
| IV-2-1                         | Modèle de passage.....                                      | 59        |
| IV-2-2                         | Forme des précipités.....                                   | 65        |
| IV. 3                          | Microdureté.....  | 68        |
| IV. 3                          | Vitesse de solidification.....                              | 71        |

|   |    |
|---|----|
| IV. 3 Séparation électromagnétique..... | 75 |
| IV-5 Conclusion .....                   | 77 |
| IV-5 Références.....                    | 78 |

## Chapitre V..... 81

### Pulvérisation ionique

|  |         |
|--|---------|
| V-1 Introduction.....  | 82      |
| V-1 Résultats expérimentaux.....   | 82      |
| V-2 Effet de la couche d'oxyde.....  | 89      |
| V-3 Alliages Cu-Al.....  | 91      |
| V-3 Etude du pouvoir analytique de la méthode ASSO.....                                      | 96      |
| V-3-1 Etude du rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en fonction du temps..... | 96      |
| V-3-1 -1 Echantillon Cu <sub>21</sub> Al <sub>79</sub> .....                                 | 97      |
| V-3-1 -2 Echantillon Cu <sub>29</sub> Al <sub>71</sub> .....                                 | 98      |
| V-3-1 -3 Echantillon Cu <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> .....                                 | 99      |
| V-4 Conclusion.....  | 107     |
| V-5 Références.....  | 107/108 |
| Conclusion générale.....   | 109/111 |

## Liste des figures

| Figure               | Titre   | Page      |
|----------------------|---|-----------|
| <b>Chapitre I</b>    |   |           |
| <b>Fig. I-1</b>      | Diagramme de phase du système binaire Al-Cu.                      | <b>11</b> |
| <b>Fig. I-2a-b</b>   | Microstructures obtenues à l'ambiante dans un alliage Al-4% Cu.   | <b>17</b> |
| <b>Fig.I-2.c-d</b>   | Différentes phases de durcissement des alliages Al-Cu Séquence    | <b>18</b> |
| <b>Fig.I-3.</b>      | Processus de solidification au cours du temps.                    | <b>19</b> |
| <b>Fig.I-4</b>       | Etapes conduisant à la formation de grains.                       | <b>20</b> |
| <b>Fig.I.5.a-b-c</b> | Morphologies dendritiques   | <b>21</b> |
| <b>Fig. I-6a-b</b>   | Morphologies eutectiques.   | <b>22</b> |
| <b>Fig. I-7</b>      | Eutectique lamellaire .   | <b>22</b> |
| <b>Fig.I-8</b>       | Diagramme de phase hypothétique montrant un équilibre eutectique. | <b>22</b> |
| <b>Fig.I-9.</b>      | Eutectique globulaire (en fibres).                                | <b>24</b> |

| <b>Chapitre II</b>  |   |           |
|---------------------|---|-----------|
| <b>Fig.II-1a-b</b>  | Alliage conducteur Al-Cu en fusion (a) et lignes de champ dans le matériau (b). | <b>33</b> |
| <b>Fig.II-2a-b</b>  | a)Schéma de l'inducteur et de l'échantillon    b-Profondeur de pénétration<br>. | <b>34</b> |
| <b>Chapitre III</b> |   |           |

|                             |   |           |
|-----------------------------|---|-----------|
| <b>Fig. III-1a-<br/>b-c</b> | Etapes de compactage de poudre Etat d'équilibre due dépôt Al-7.21at. % Cu         | <b>41</b> |
| <b>Fig. III-2</b>           | Générateur Haute fréquence sous induction électromagnétique et alliage en fusion. | <b>42</b> |
| <b>Fig. III-3</b>           | Photo d'échantillons d'alliages Al-Cu à différentes teneurs en Cuivre.            | <b>43</b> |
| <b>Fig. III-4</b>           | Cartographie de l'échantillon Cu50Al50.   | <b>44</b> |
| <b>Fig. III-5</b>           | Figure III-5 Images électronique de l'échantillon Cu50Al50                        | <b>46</b> |
| <b>Fig. III-6</b>           | Cartographie de l'échantillon Cu20Al80.   | <b>47</b> |
| <b>Fig. III-7</b>           | Prélèvements d'alliages mis en solution.  | <b>49</b> |
| <b>Fig. III-8</b>           | Schéma de principe de l'appareil ICP  | <b>50</b> |
| <b>Fig. III-9</b>           | Principe de fonctionnement de la torche à plasma                                  | <b>51</b> |
| <b>Fig. III-10</b>          | Schéma de principe du spectromètre optique  | <b>53</b> |
| <b>Fig. III-11</b>          | Différents régimes de pulvérisation :   | <b>55</b> |
| <b>Fig. III-12</b>          | Collisions atomiques lors du bombardement ionique                                 | <b>56</b> |
| <b>Fig. III-13</b>          | Dispositif général de l'appareil ASSO.  | <b>57</b> |
| <b>Fig. III-14</b>          | Schéma de principe du dispositif ASSO   | <b>58</b> |
| <b>Fig. III-15</b>          | Schéma du canon à ions  | <b>58</b> |

| Figure              | Titre  | Page      |
|---------------------|--|-----------|
| <b>Chapitre VI</b>  |  |           |
| <b>Fig. IV-1a-b</b> | a- Diagramme de diffraction des rayons-x des alliages Al-Cu pour différentes compositions d'aluminium<br>b- Zoom à partir de l'alliage Al-37atCu   | <b>69</b> |
| <b>Fig. IV-2</b>    | Modèle proposé de passage de la maille $\alpha$ Al à la maille $\theta'$ .   | <b>71</b> |
| <b>Fig. IV-3</b>    | Micrographie de microscopie électronique à balayage montrant des précipités de phase $\theta'$ à l'intérieur d'un grain dendritique et des lamelles de phase $Al_2Cu$ dans les espacements interdendritiques dans l'alliage Al-37at% Cu. | <b>73</b> |
| <b>Fig. IV-4a-b</b> | Micrographie électronique à balayage montrant la morphologie des précipités de phase $\theta'$ .   | <b>73</b> |
| <b>Fig. IV-5</b>    | Maille primitive de la phase $\theta'$ issue de $\alpha$ -Al   | <b>76</b> |
| <b>Fig. VI.6</b>    | Forme possible de précipité  | <b>76</b> |
| <b>Fig. VI-7a</b>   | Variation de la microdureté des alliages Al-Cu avec la teneur en cuivre (% Cu : 0-80% m).  | <b>78</b> |
| <b>Fig. VI-7b</b>   | Variation de la microdureté Vickers sur tout le domaine de composition en cuivre des alliages étudiés (% at.).   | <b>78</b> |
| <b>Fig. VI-8</b>    | a- Alliages Al-37at% Cu (Mélange dendrites et eutectique)<br>b-Alliage Al-70at% Cu (Totalemt eutectique).  | <b>79</b> |
| <b>Fig. VI-9a.</b>  | Micrographie électronique à balayage d'un alliage Al-Cu montrant des lamelles d'eutectique lamellaire régulier .En médaillon le zoom d'une zone à eutectique lamellaire Al- $Al_2Cu$ .   | <b>81</b> |

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Fig.VI-9a.</b> | Zoom sur l'eutectique lamellaire régulier Al-Al <sub>2</sub> Cu.   | 82 |
| <b>Fig.VI-10</b>  | Relation Espacement interlamellaire d'eutectique- Vitesse de solidification.   | 83 |
| <b>Fig.VI-11</b>  | Courbe de stabilité/ instabilité selon le modèle morphologique de Mullins et Sekerka [31].   | 83 |
| <b>Fig.VI-12</b>  | Micrographie électronique à balayage montrant une inclusion d'une phase non conductrice à l'intérieur du grain aux cotés des précipités de phase thêta'. | 85 |
| <b>Fig.VI-13</b>  | Schéma montrant la force d'Archimède électromagnétique responsable de la séparation.   | 85 |

## Chapitre V

|                 |   |            |
|-----------------|---|------------|
| <b>Fig.V-1</b>  | Décroissance du signal correspondant à la couche d'oxyde  | <b>101</b> |
| <b>Fig.V-2</b>  | Graphique principal : Intensité de la ligne Al 309.3 nm pendant le bombardement d'une cible en aluminium.                           | <b>104</b> |
| <b>Fig.V-3</b>  | Rapport d'intensité Al 396.2 nm et Cu 324.8 nm pendant les trois premiers enregistrements du bombardement de divers alliages Cu-Al. | 105        |
| <b>Fig.V-4</b>  | Microrelief observé à la surface d'une cible Al <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> bombardée.   | 106        |
| <b>Fig.V-5a</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu <sub>21</sub> Al <sub>79</sub> .   | 108        |
| <b>Fig.V-5b</b> | Après 6heures de bombardement.  | 109        |
| <b>Fig.V-6a</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu <sub>29</sub> Al <sub>71</sub> .   | 109        |
| <b>Fig.V-6b</b> | Après 6heures de bombardement.  | 110        |
| <b>Fig.V-7a</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> .   | 110        |
| <b>Fig.V-7b</b> | Après 6heures de bombardement.  | 111        |
| <b>Fig.V-8</b>  | a) Début de bombardement.   | 112        |
|                 | b) Après 6 heures de bombardement.  | 113        |
| <b>Fig.V-9</b>  | Rapport Al /Cu de début de bombardement et après 6h.  | 114        |
| <b>Fig.V-10</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu <sub>21</sub> Al <sub>79</sub> en présence d'oxygène.  | 115        |
| <b>Fig.V-11</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu <sub>29</sub> Al <sub>71</sub> en présence d'oxygène.  | 116        |

|                 |   |     |
|-----------------|---|-----|
| <b>Fig.V-12</b> | Rapport des intensités de l'alliage Cu90Al10 en présence d'oxygène.   | 116 |
| <b>Fig.V-13</b> | Rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en fonction du rapport des concentrations de l'aluminium sur le cuivre en présence d'oxygène. | 117 |
|                 |   |     |

|                             |   |           |
|-----------------------------|---|-----------|
| <b>Fig. III-1a-<br/>b-c</b> | Etapes de compactage de poudre Etat d'équilibre due dépôt Al-7.21at. % Cu           | <b>41</b> |
| <b>Fig. III-2</b>           | Générateur Haute fréquence sous induction électromagnétique et alliage en fusion.   | <b>42</b> |
| <b>Fig. III-3</b>           | Photo d'échantillons d'alliages Al-Cu à différentes teneurs en Cuivre.              | <b>43</b> |
| <b>Fig. III-4</b>           | Cartographie de l'échantillon Cu <sub>20</sub> Al <sub>80</sub> .                   | <b>44</b> |
| <b>Fig. III-5</b>           | Figure III-5 Images électronique de l'échantillon Cu <sub>20</sub> Al <sub>80</sub> | <b>46</b> |
| <b>Fig. III-6</b>           | Cartographie de l'échantillon Cu <sub>50</sub> Al <sub>50</sub> .                   | <b>47</b> |
| <b>Fig. III-7</b>           | Prélèvements d'alliages mis en solution.  | <b>49</b> |
| <b>Fig. III-8</b>           | Schéma de principe de l'appareil ICP  | <b>50</b> |
| <b>Fig. III-9</b>           | Principe de fonctionnement de la torche à plasma                                    | <b>51</b> |
| <b>Fig. III-10</b>          | Schéma de principe du spectromètre optique  | <b>53</b> |
| <b>Fig. III-11</b>          | Différents régimes de pulvérisation :   | <b>55</b> |
| <b>Fig. III-12</b>          | Collisions atomiques lors du bombardement ionique                                   | <b>56</b> |
| <b>Fig. III-13</b>          | Dispositif général de l'appareil ASSO.  | <b>57</b> |
| <b>Fig. III-14</b>          | Schéma de principe du dispositif ASSO   | <b>58</b> |
| <b>Fig. III-15</b>          | Schéma du canon à ions  | <b>58</b> |



## Liste des tableaux

| <b>Tableau</b>       | <b>Titre</b>   | <b>Page</b> |
|----------------------|--|-------------|
| <b>Tableau I.1</b>   | Classement des alliages d'aluminium  | 8           |
| <b>Tableau.II.1</b>  | Profondeur de pénétration de plusieurs matériaux pour différentes fréquences.                                    | 35          |
| <b>Tableau.III.1</b> | Composition des alliages Al-Cu étudiés.  | 41          |
| <b>Tableau.III.2</b> | Tableau III-2 Différents éléments de pompage utilisés.   | 61          |
| <b>Tableau.IV.1</b>  | Relation entre composition et structure des alliages Al-Cu étudiés.  | 68          |
| <b>Tableau.IV.2</b>  | Liste des $d_{hkl}$ des différentes phases dans l'alliage Al-37at%Cu.  | 70          |
| <b>Tableau.IV.3</b>  | Orientation des éléments de symétrie entre les groupes ponctuels $G_I = 4/m\bar{3}2/m$ et $G_{II} = 2/m2/m2/m$ . | 75          |
| <b>Tableau.V.1</b>   | Divers éléments reconnus par chacune des deux solutions étalon   | 95          |
| <b>Tableau.V.2</b>   | Composition en cuivre et aluminium des trois alliages analysés par ICP.  | 96          |
| <b>TableauV-3</b>    | Composition en cuivre et aluminium des trois alliages analysés par ICP.  | 97          |
| <b>TableauV-4</b>    | Limite de détection de l'ICP pour les divers éléments analysés .   | 98          |
| <b>TableauV-5</b>    | Impuretés présentes dans les différents alliages par la méthode ICP.   | 99          |

# Introduction générale

## Introduction générale

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation structurale et mécanique d'une série d'alliages Al-Cu obtenus par solidification sous induction haute fréquence HF (300 KHz).

L'étude des transformations de phases et des microstructures est d'une grande importance pour les étudiants en métallurgie et en science 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.

Plusieurs types de transformations de phases sont possibles. Les diagrammes de phases binaires des alliages de cuivre conventionnels offrent de bons exemples de la plupart d'entre elles.

Les alliages d'aluminium et notamment aluminium cuivre ont récemment fait l'objet d'un nombre important d'études. D'excellentes propriétés mécaniques combinées à une densité relativement faible en font une classe d'alliage promise à un grand avenir dans une large gamme d'applications. Ils sont particulièrement utilisés dans l'industrie automobile, la construction électrique, la microélectronique, les appareils ménagers, l'armement et les industries aéronautiques et spatiales. Ils sont faciles à mettre en oeuvre et adaptés à la fabrication en grande série de pièces précises.

Les alliages cuivre-aluminium sont connus comme "bronzes d'aluminium". Ils forment un groupe important de matériaux à usage de l'ingénieur et sont renommés pour leur résistance mécanique et leur bonne tenue à la corrosion. Les propriétés dépendent étroitement de la microstructure de sorte qu'une bonne compréhension des transformations de phases qui se présentent est essentielle pour atteindre les propriétés optimales. Le diagramme binaire est fort complexe, mais pour les alliages commerciaux les plus importants, la principale réaction

est la transformation eutectoïde qui se déroule à 565°C. Les alliages qui contiennent en plus du fer et du nickel ont aussi une grande importance commerciale. Ces deux éléments ont chacun un effet important sur les relations entre phases et influencent les propriétés des alliages.

Dès lors, les alliages se solidifient lors de refroidissement conventionnel à vitesse lente lors de la coulée, la solidification et le refroidissement ensuite jusqu'à la température ambiante. En cas de refroidissement relativement rapide, les résultats peuvent être très différents en particulier lors de transformations à l'état solide. Lors de procédés de traitement thermique, il est possible de tirer profit de ce phénomène, en vue d'accroître les propriétés des alliages. Lorsque les concentrations en éléments d'alliages dépassent les limites de solubilités, d'autres phases à structures différentes apparaissent, chacune d'entre elles ayant un effet significatif sur les propriétés.

Nous visons à développer une nouvelle classe de matériaux sous forme massive et possédant les propriétés de matériaux métastables pouvant être utilisés dans des technologie de pointe telle que l'industrie électronique (Interconnects), en utilisant des éléments très peu onéreux et pouvant être compétitifs avec le titane, le tantale, le chrome ou l'or...

Cette nouvelle famille d'alliages de type Al-Cu est également le siège de transformations de phases jusqu'alors inédites à savoir apparition de la phase  $\theta$  non prévue par le diagramme d'équilibre, conférant au matériau des propriétés électriques, optiques, et mécaniques particulières. En dépit des difficultés inhérentes semble-t-il à toute nouveauté, les alliages Al-Cu seront très certainement à l'avenir largement utilisés dans de nombreux domaines. Ils sont en effet susceptibles de résoudre des problèmes techniques délicats à surmonter.

Les alliages contenant moins de 8% d'aluminium sont monophasés alpha. La solidification débute par la formation de dendrites alpha.

L'intervalle de solidification est étroit de sorte que la ségrégation est peu prononcée et l'alliage se solidifie de manière monophasée.

Cette thèse a permis de mettre au point une méthode d'élaboration des alliages d'aluminium-cuivre de manière semi conventionnelle afin d'améliorer le comportement mécanique de l'aluminium en rajoutant du cuivre. Elle s'articule autour de cinq grands chapitres :

Le premier chapitre traite des alliages aluminium cuivre ainsi que quelques aspects de la solidification des alliages métalliques à base d'aluminium..

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du procédé d'élaboration HF sous induction magnétique, utilisé dans le cadre de cette thèse.

Dans le troisième chapitre, les alliages étudiés ainsi que les différentes techniques expérimentales de caractérisation employées (DRX, MEB, ICP...) sont présentés.

Le quatrième chapitre, met en exergue les évolutions microstructurales des différents alliages  $Al_{1-x}Cu_x$  à l'état brut. (Métallographie, microdureté, ...), une phase métastable du type  $\theta'$  a été mise en évidence dans l'alliage Al-37% at. Cu et qui pourrait être une preuve du refroidissement quasi brutal mis en jeu par le procédé HF utilisé. Un modèle cristallographique rendant compte de la structure de cette phase a été proposé.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre sont présentés les résultats relatifs au comportement des différents alliages Al-Cu sous bombardement ionique ainsi que les phénomènes physiques qui en résultent en vue d'une éventuelle utilisation de ces alliages en tant que cibles massives pour pulvérisation cathodique (sputtering).

# **Chapitre I :**

## Bibliographie

## **I.1. Introduction**

Les alliages d'aluminium sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles, mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications électroniques et électrotechniques, notamment pour la réalisation d'interconnexions dans les circuits intégrés. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ) comparées à celles des autres alliages mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables.

Dans un premier temps, il est intéressant, afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents alliages réalisés au cours de cette étude, de se familiariser au préalable avec les propriétés métallurgiques de l'aluminium et de ses alliages. 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.

## **I.2 Les alliages Aluminium-Cuivre**

### **I.2.1. Généralités**

#### **I.2.1.1. Les familles d'alliages d'aluminium :**

Suivant les principaux éléments d'addition (le chrome, le cuivre, le manganèse ou le fer) on peut regrouper les alliages d'aluminiums en plusieurs familles, pour chaque famille un code numérique à quatre chiffres.

| Série | Elément d'addition principale |
|-------|-------------------------------|
| 1000  | Aluminium non allié > 99%     |
| 2000  | cuivre                        |
| 3000  | manganèse                     |
| 4000  | Silicium                      |
| 5000  | magnésium                     |
| 6000  | Magnésium-silicium            |
| 7000  | Zinc                          |
| 8000  | Lithium et autre              |

Tableau. I-1-Classement des alliages d'aluminium

Il existe environ 310 alliages d'aluminium différents. Certains alliages possèdent des caractéristiques mécaniques qui répondent très bien aux besoins du domaine aéronautique.

La plupart des alliages d'aluminium utilisés dans les structures aéronautiques sont des alliages à durcissement structural, comme ceux de la série 2xxx. Les caractéristiques mécaniques des alliages de la série 2000 sont accrues en raison de la fine précipitation d'une seconde phase. Ce type d'alliage est donc constitué d'une matrice, qui correspond à une solution solide de cuivre dans l'aluminium, de précipités durcissants, mais aussi de particules intermétalliques grossières et enfin de dispersoïdes.

Les dispersoïdes se forment par précipitation à l'état solide. Ils sont généralement constitués d'éléments ajoutés comme le chrome ou le manganèse et cela dans le but d'éviter une recristallisation des produits travaillés à chaud. Une fois formés, ces

précipités de 0,02 à 0,5 $\mu$ m de longueur ne peuvent plus être complètement dissous. Leur fraction volumique, leur taille ainsi que leur distribution peuvent être néanmoins modifiées au cours de traitements thermomécaniques. En général, la ténacité d'un matériau peut être augmentée en augmentant la taille des dispersoïdes tout en diminuant leur nombre. Les dispersoïdes peuvent aussi influencer la tenue à la corrosion d'un matériau.

### **I. 3. Diagramme de phases du système binaires Al-Cu**

#### **I.3.1 Spécificités de l'aluminium**

- L'aluminium est léger (2,7g/cm<sup>3</sup>) et résistant à la corrosion
- Ductile, il n'existe que sous la forme CFC
- Il est excellent conducteur électrique et thermique
- Il est peu rigide ( $E = 69$  GPa), a une faible résistance mécanique ( $R_m = 200$ MPa), et son utilisation nécessite de le durcir par formation d'alliage.

#### **I.3.2 Spécificités du cuivre**

- Le cuivre est connu depuis l'Antiquité pour sa facilité de mise en œuvre et sa pérennité
- Il est assez résistant à la corrosion
- Malléable et très ductile, il n'existe que sous la forme CFC
- Il est excellent conducteur électrique et thermique (juste après l'argent) Très bonne soudabilité.

Ses caractéristiques mécaniques sont moyennes  $E = 124$ GPa,  $R_e = 60$ MPa  $R_m = 400$ MPa.

Le diagramme d'équilibre de ce système [1].Figure I.1, est caractérisé par sa complexité en particulier entre 20 et 50 % en masse d'aluminium, où on note de nombreuses phases métastables. Cette région est encore mal connue et a fait l'objet

de très nombreuses interprétations contradictoires. D'après Raynor [1] on peut distinguer les phases suivantes avec leur caractéristique principales :

$\alpha$  (Cu): cfc, solution solide.

$\beta$  ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ): CC, phase de haute température fuse en maximum de la ligne solidus à environ  $1045^\circ\text{C}$ .

$\chi$ : phase de haut température, de faible extension. Se forme par réaction péritectique à environ  $1035^\circ\text{C}$ .

$\gamma_1$ : phase de haut température se forme par réaction péritectique à environ  $1025^\circ\text{C}$ .

$\gamma_2$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ): se forme par transformation péritectectoïde.

$\delta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ ): de structure inconnue, se forme par réaction péritectoïde vers  $686^\circ\text{C}$ .

$\varepsilon_2$ : se forme par transformation péritectique à  $958^\circ\text{C}$ .

$\zeta_1$ : hexagonale, formée après une transformation péritectoïde à  $\sim 590^\circ\text{C}$ . Localise à pu auprès vers 45at.% Al.

$\zeta_2$ : monoclinique, se forme par la transformation de  $\zeta_1$  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 centrée, se forme par transformation de  $\eta_1$  à  $563^\circ\text{C}$ .

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

$\alpha$  (Al): cfc, solution solide.

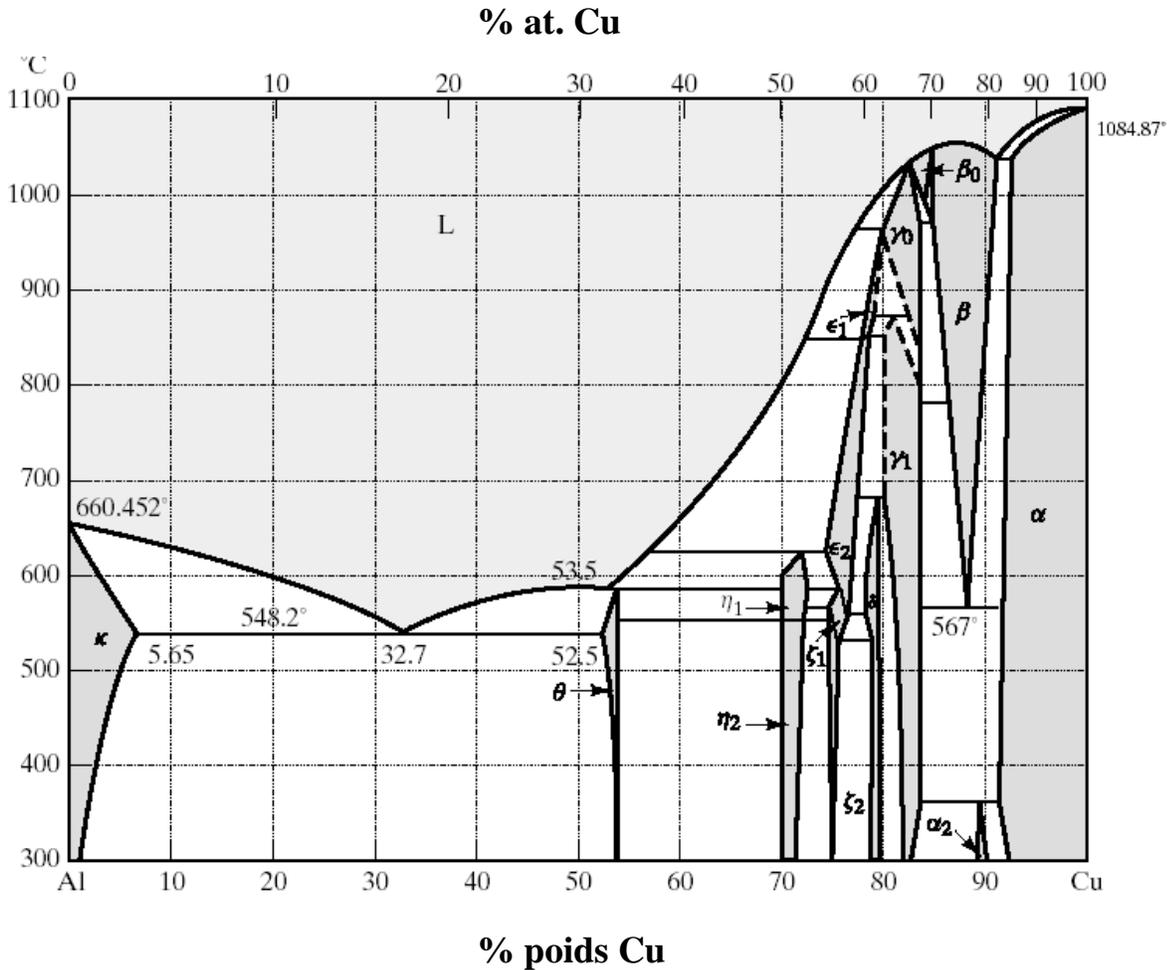


Fig. I-1 : Diagramme de phases Al-Cu[1].

Le diagramme de phases du système binaire Al-Cu nous indique qu'entre 500 et 580°C, l'alliage Al- 4 % masse Cu est monophasé : il s'agit d'une solution solide désordonnée d'aluminium dans laquelle le cuivre est en substitution (phase  $\alpha$ ). En dessous de 500°C, l'alliage devient biphasé et les deux phases,  $\alpha$  et  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  coexistent. Il y a donc précipitation de phase  $\theta$  dans la solution  $\alpha$ . Au fur et à mesure que l'alliage est refroidi (on considère un refroidissement lent pour être le plus proche possible des conditions d'équilibre), la proportion de  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  augmente. A la température ambiante, les pourcentages massiques d'équilibre sont

de 93 % de phase  $\alpha$  et de 7% d' $\text{Al}_2\text{Cu}$ . La solubilité de l'élément cuivre dans l'aluminium (phase  $\alpha$ ) est d'environ 0,02 % à température ambiante.

La morphologie de la précipitation ainsi que les proportions respectives des différentes phases susceptibles d'être observées varient selon le mode de refroidissement de l'alliage.

Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités de phase  $\theta$  sont grossiers et très espacés. Dans le cas d'un refroidissement rapide, ils sont fins et très rapprochés [2].

#### **I.4 Séquence de précipitation dans les alliages Al-Cu**

En effet, on peut rencontrer des séquences de précipitation parfois complexes avant d'aboutir au précipité d'équilibre. Ces séquences de précipitation qui commencent souvent par l'apparition de ségrégation ou amas conservant la structure de la solution solide et totalement cohérents avec elle, ont été largement étudiée dans les alliages d'aluminium à la suite de la mise en évidence de tel amas dans l'alliage Al-Cu par Guinier et Preston [3], d'où le nom de zones de GUINIER-PRESTON ou zone G.P.

##### **I.4.1 Précipités métastables**

Un alliage de composition C tend à se décomposer en deux phases, ces deux phases sont définies par la tangente commune aux courbes de l'énergie libre. Lorsque une phase séparée en deux, l'énergie libre de l'alliage diminue progressivement. La courbe  $\beta'$  représente l'énergie d'une phase métastable (le solvus de la phase métastable) qui est possible à une énergie plus élevée que celle qui correspond à la phase plus stable ( $\beta$ ) (énergie libre plus faible). La cinétique de la précipitation ne conduit pas obligatoirement à l'apparition de la phase la plus stable, des phases métastables peut être préférées, si les facteurs d'énergie interraciale et d'énergie élastique rendent sa germination plus facile.

### I.4.1.1 Zones de Guinier Preston (GP1)

Des atomes de cuivre se rassemblent parallèlement aux plans (100) de la matrice (fig.7.1.a), sous forme d'amas plans cohérents avec le réseau de la matrice appelé zones Guinier Preston (ou plus brièvement zones G.P). Différents modèles ont été proposés [3], d'après des résultats obtenus par diffraction X, de structure monocouche ne contenant que des atomes de cuivre. De nombreux résultats obtenus respectivement par plusieurs techniques (Diffraction des rayons X, diffraction de neutrons, microscopie en transmission MET,..) sont basés sur la coexistence de multicouches, [4-5]. Karlike et al [6], confirment la coexistence des zones de différentes compositions variant entre 40% et 100%, d'après une étude de comparaison du contraste d'images obtenus expérimentalement par MET et celui d'images simulées. Des observations menées en microscopie à haute résolution (400Kv), permettent d'affirmer que les zones observées (GP1) sont des monocouches atomiques plus riches en cuivre que la matrice [7].

### I.4.1.2 Phase $\theta$ (GP2)

La phase  $\theta$ '' a été rapportée pour la première fois par Guinier [3] après un vieillissement étendu, qui a montré que la phase  $\theta$ '' est complètement cohérente avec la matrice, et qu'elle est de structure tétragonale de paramètre cristallin :

$a = 0,404\text{nm}$  et  $c = 0,79\text{nm}$  (figure I-7.a).

Vers  $150^\circ\text{C}$ , certaines zones GP croissent pour former le précipité  $\theta$ '' . Les autres zones GP se dissolvent alors et le cuivre ainsi libéré est incorporé par diffusion aux précipités  $\theta$ '' qui grossissent. Les précipités  $\theta$ '' (Figure I.7), appelés aussi GP2, apparaissent sous forme de disques très fins (diamètre de l'ordre de  $150\text{nm}$  et épaisseur d'environ  $10\text{nm}$ ), en épitaxie sur le plan (100) de la matrice. Leur

structure bien que tétragonale est différente de celle précipités formés aux températures plus élevées et la cohérence est réalisée entre le plan de base de la maille tétragonale et une face cubique de la maille cfc d'aluminium.

Généralement, il est admis que GP2 est constitué essentiellement de deux couches riches en cuivre séparées par trois couches d'aluminium [8].

Gerlod [9] a proposé un modèle différent dans lequel deux couches de plans {100} du cuivre pur, sont séparées par trois couches d'aluminium pur. Baur [10] a rapporté que la structure de  $\theta''$  consiste en une séquence d'une couche de cuivre et trois couches d'aluminium, et pendant le vieillissement à 130°C le paramètre c du précipité diminue de 0,808nm à 0,765nm.

Les relations d'orientation avec la matrice ( $\alpha$ ) sont :

$$\begin{array}{ll} (100)_{\theta''} // (100)_{\alpha} & \text{plan} \\ [100]_{\theta''} // [100]_{\alpha} & \text{direction} \end{array}$$

Nicholson et Nutting [18] suggèrent qu' $\theta''$  se présente sous forme d'une série alternée de plans d'aluminium et cuivre dans les plans {100} de la matrice.

#### **I.4.1.3 Phase $\theta'$**

Si la température de revenu s'élève (au-dessus de 200°C à 300°C), ou si la durée est plus grande, la phase  $\theta''$  apparaît dès le début mais elle est remplacée peu à peu par une nouvelle phase encore métastable appelé  $\theta'$ . Les dimensions de cette phase sont nettement plus importantes. La cohérence la matrice est seulement partielle et ne s'oppose pratiquement pas au cheminement de dislocation au travers du matériau et l'apparition de cette phase  $\theta'$  peut donc être génératrice d'adoucissement.

La phase  $\theta'$  possède une structure distordue  $\text{Ca F}_2$  [19], tétragonale avec  $a = b = 0.404 \text{ nm}$ ,  $c = 0.58 \text{ nm}$  Figure I.8 et les positions atomiques suivantes :

Al  $(0,0,0)$ ,  $(0,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$

Cu  $(0, 1/2, 3/4)$ ,  $(1/2, 0, 1/4)$

Les relations d'orientation avec la matrice  $\alpha$  (Al) sont :

$$\begin{aligned} (001)_{\theta'} // (001)_{\alpha} & \quad \text{plan} \\ [001]_{\theta'} // [001]_{\alpha} & \quad \text{direction} \end{aligned}$$

Les précipités  $\theta'$  présentent un domaine de parois antiphases pendant leur grossissement [20].

Aaronson et Laird [21] ont démontré que les champs de contraintes des plaquettes de  $\theta'$  ne sont pas entièrement relâchés quand ces dernières deviennent incohérentes. Headley et Haren [22] ont montré que beaucoup de précipités  $\theta'$  germent au cours de la trempe à partir de la solution solide sursaturée. Après la germination, les plaquettes  $\theta'$  croissent par le processus de diffusion à longue distance.

#### I.4.1.4 Phase $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$

Au-delà de  $300^\circ\text{C}$ , on note l'apparition de la phase stable  $\theta$  toujours à structure tétragonale centrée avec  $a = 0.607 \text{ nm}$  et  $c = 0.487 \text{ nm}$  [23], et correspond à la composition  $\text{CuAl}_2$  normalement indiquée sur le diagramme d'équilibre Figure I.4, ses dimensions sont de l'ordre de quelque centièmes de millimètre à quelques dixièmes de millimètre.

Les précipités  $\theta'$  se dissolvent et transfèrent le cuivre à la phase  $\theta$  qui germe aux joints des grains et aux interfaces  $\theta'$ /matrice ( $\alpha$ ). La coalescence de cette phase est génératrice d'un adoucissement généralisé.

Guignier a catalogué 5 relations d'orientation entre  $\theta$  et la matrice [3]. Laird et Aronson [11], ont rapportés que trois réactions se produisent simultanément pendant la dissolution de  $\theta'$  et la formation des cristaux de  $\theta$ :

- $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta$ ) germe aux joints des grains et aux interfaces.
- Une fois  $\theta$  germé, il croit dans l'environnement de la matrice  $\alpha$ .
- $\theta'$  se dissout pendant que  $\theta$  grandit.

#### **I.4.1.5 Cas de Al-1.8.at. % Cu (4.5% masse en Cuivre).**

A titre exemple, dans la série 2000 des alliages d'aluminium ou duralumin qui contiennent environ 4% (masse)de cuivre [12],on peut étudier la séquence de précipitation, où l'alliages est monophasé entre 500 et 580 C° (au dessous de la température eutectique) sous forme de solution solide sursaturée Figure I.5.

En dessous de 500°C l'alliage devient biphasé  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$ . Au fur et à mesure que la température diminue, la proportion de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  augmente, et à la température ambiante les proportions d'équilibre sont de 93% de phase  $\alpha$  et 7% de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités sont grossiers et très espacés, Figure I.6. a, d'ailleurs l'enthalpie libre de précipitation est faible et le taux de germination est faible aussi. Pour assurer la proportion d'équilibre en  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , les rares germes doivent croître en de gros précipités et l'alliage ainsi obtenu à de faibles caractéristiques mécaniques.

Si on refroidit rapidement, la structure obtenue est beaucoup plus fine et très rapprochée Figure I-4. b et comme l'énergie motrice est élevée, le germe l'est aussi. Les dislocations mobiles ont du mal à la franchir et l'alliage est ainsi plus dur. Si on refroidit trop rapidement, on n'a pas de précipitation du tout, cependant, il est possible d'augmenter considérablement la dureté de l'alliage en lui faisant subir un vieillissement.

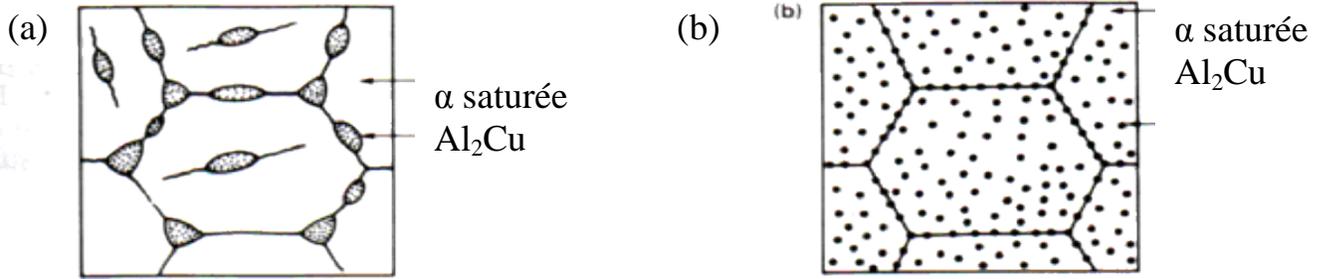
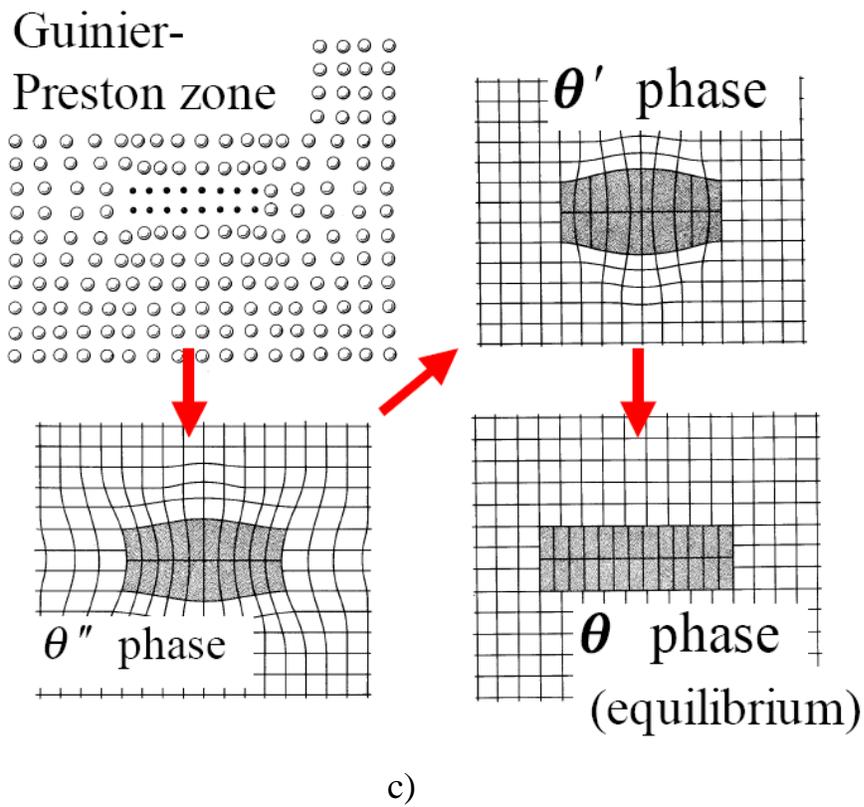
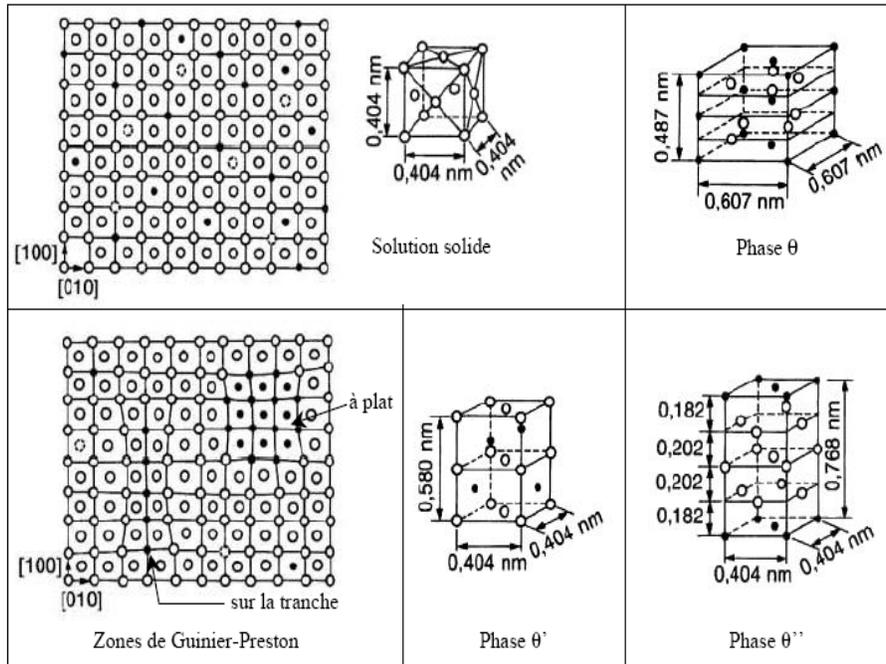


Figure. I-2 : Microstructures obtenues à l'ambiante dans un alliage Al-4% Cu.  
 (a) par refroidissement lent à partir de 550°C,  
 (b) par refroidissement rapide à partir de 550°C.





d)

Figure I-2c-d : Différentes phases de durcissement des alliages Al-Cu et leur structures cristallographiques [ 12].

### I-5 Mécanismes de solidification

Le terme de solidification désigne ici, de façon générale, les processus qui permettent d'obtenir un produit final ayant la consistance d'un solide Figure-7 .Ces processus peuvent être de nature diverse. Malgré la multiplicité de ces phénomènes, un des modes majeurs de solidification est la cristallisation.

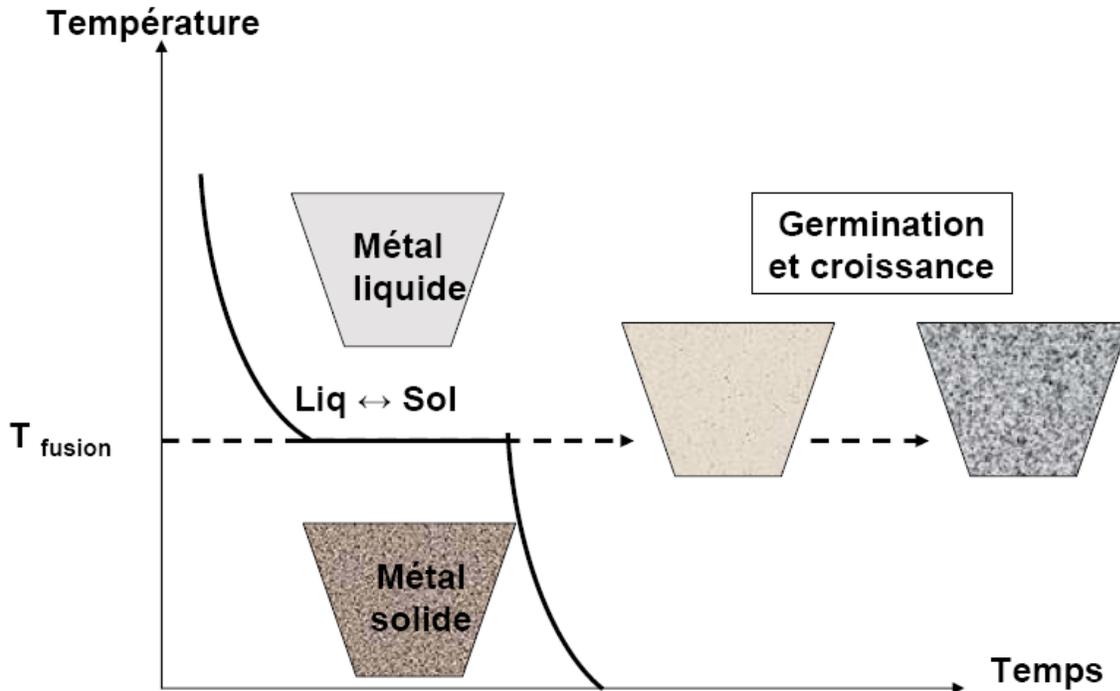


Figure I-3 Processus de solidification au cours du temps.

## I-5-1 Cristallisation

### I-5-1-1 Germination, croissance, cinétique globale

Transition thermodynamique du premier ordre, la cristallisation procède de deux étapes : la germination, qui est l'apparition au sein du bain fondu de sites (germes actifs) à partir desquels la cristallisation va pouvoir démarrer, et la croissance, qui est le développement de ces germes en entités morphologiques observables. La germination est dite homogène si les germes apparaissent spontanément au gré des fluctuations thermiques. Au contraire, la germination hétérogène nécessite la présence de corps étrangers. Figure 8.

La cristallisation peut également être appréhendée de façon globale en donnant soit l'évolution de la fraction volumique cristallisée en fonction du temps, soit l'évolution de la fraction volumique  $\alpha(t)$  transformée en entités morphologiques

d'une forme donnée (sphères en 3D). La théorie d'Avrami donne une forme très générale à  $\alpha(t)$  :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha'(t)] \quad (1)$$

où  $\alpha'(t)$  est la fraction transformée fictive, que l'on obtiendrait si les sphères pouvaient apparaître et croître indépendamment les unes des autres (germes activables dans des zones déjà transformées et sphères pouvant s'interpénétrer en conservant leur forme). Pour des types particuliers de germination et croissance, l'équation (1) s'exprime sous la forme simplifiée :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-k t^n] \quad (2)$$

Il est important de noter que fraction cristallisée et  $\alpha(t)$  ne sont équivalentes que pour un matériau totalement cristallin.

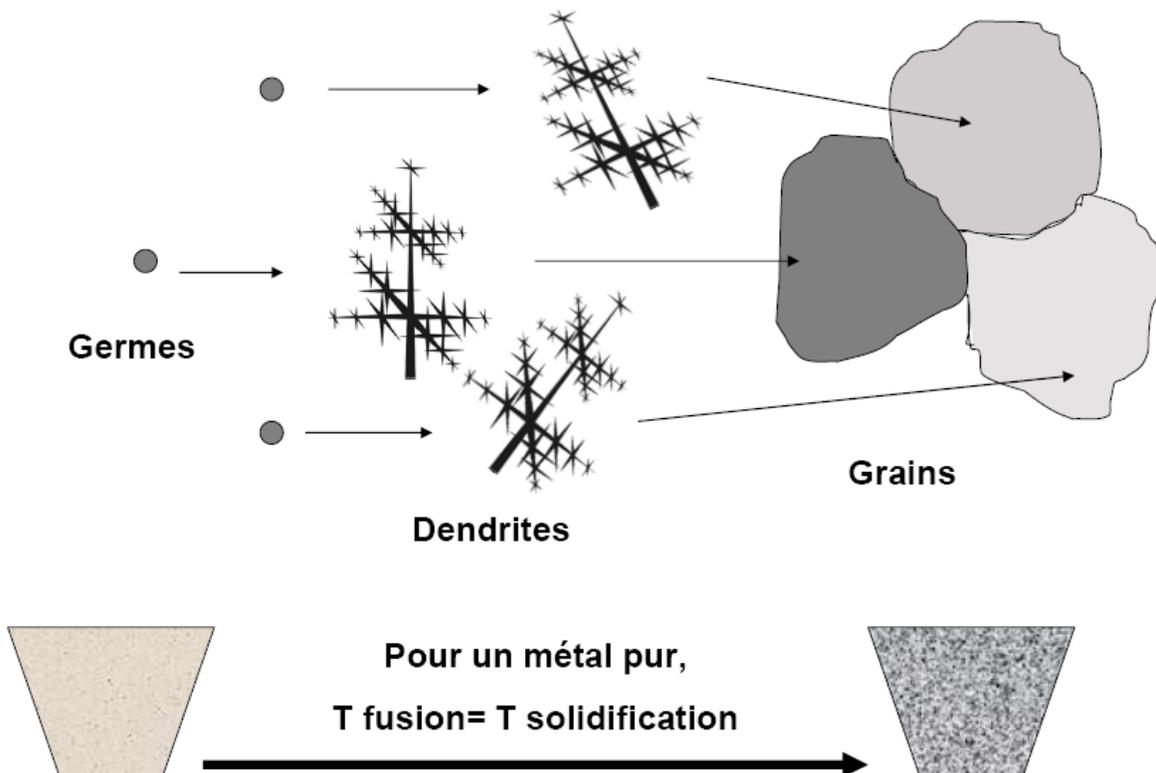


Figure I-4 Etapes conduisant à la formation de grains.

### I-5-1-2 Morphologies

Nous présentons ici les morphologies typiques de la solidification des alliages métalliques.

- a) Solutions solides : Les premiers cristaux déposés ont en général une morphologie dendritique. Ils consistent en une épine dorsale (tronc primaire) et en branches latérales qui se développent dans des directions perpendiculaires, imposées par l'anisotropie du cristal Figure I-9a. Lorsque la température décroît, la solidification se produit sur les branches de la dendrite, en formant des stratifications successives correspondant à des concentrations différentes : c'est la ségrégation primaire ou mineure Figure I-9b. A la fin, les différentes dendrites vont venir en contact et former des grains séparés par des joints de grains Figure-9c.

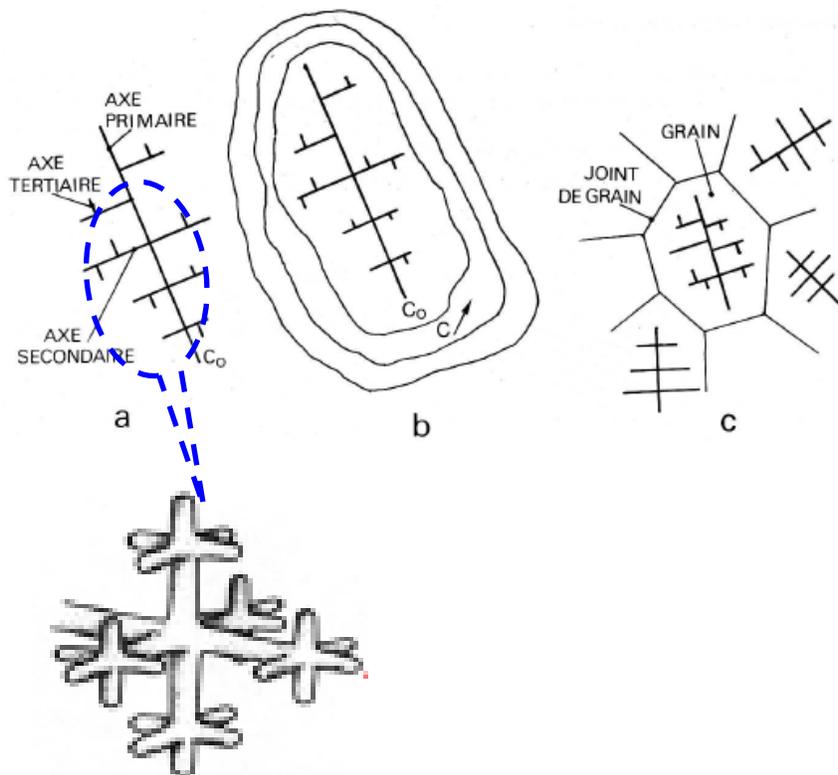


Figure I-5-a-b-c : Morphologies dendritiques

### I-5-1-2 -1 Morphologies eutectiques.

La réaction eutectique  $L \rightarrow \alpha + \beta$  conduit à des agrégats cristallins se présentant souvent sous la forme de lamelles alternées  $\alpha + \beta$ . Selon la composition de l'alliage, ces morphologies peuvent cohabiter avec des morphologies dendritiques Figure I-10a ou exister seules Figure I-10b.

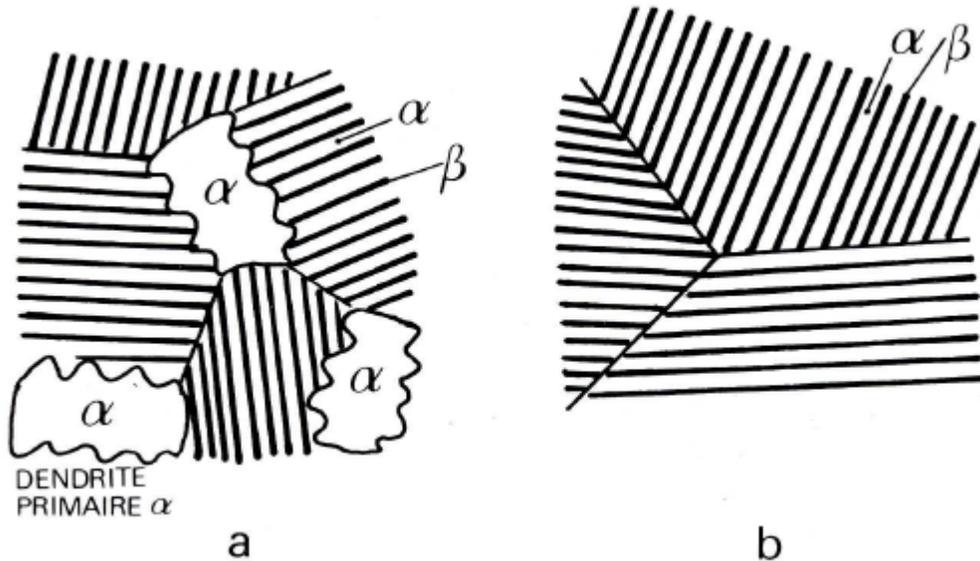


Figure I-6 a-b : Morphologies eutectiques.

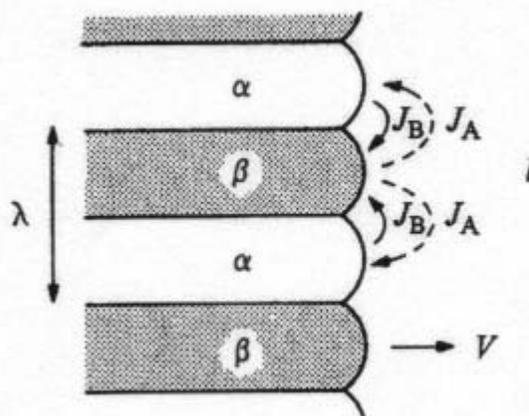


Figure I-7 : Eutectique lamellaire.

### I-5-1-2 -2 -Mécanisme de développement d'une structure eutectique :

$\lambda$  représente la distance entre l'axe des lamelles d'une phase.

Les flux d'atomes à travers le liquide sont indiqués par  $J_A$  et  $J_B$  Figure I-11. Pour une composition proche de  $C_E$ , une structure de lamelles parallèles de deux phases solides  $\alpha$  (concentration  $c_\alpha$ ) et  $\beta$  (concentration  $c_\beta$ ) se forme, aussi bien en 2d (échantillons minces) qu'en 3d. Figure I-12. L'espacement  $\lambda$  entre lamelles est souvent proche du minimum de la surfusion interfaciale  $\lambda_{\min}$  [13-14]

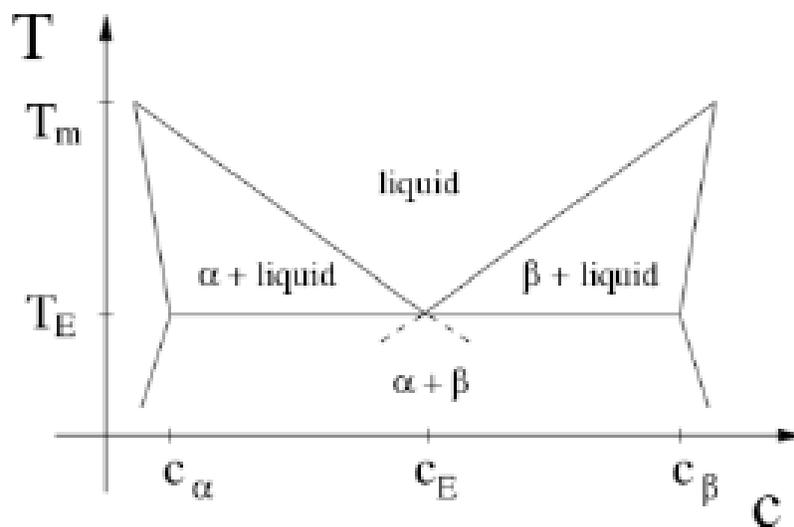


Figure I-8 Diagramme de phase hypothétique montrant un équilibre eutectique.

En 3d, une structure en fibres est également possible Figure I-13. Ici, une coupe transversale montre des fibres dans Al-Cu [15-16].

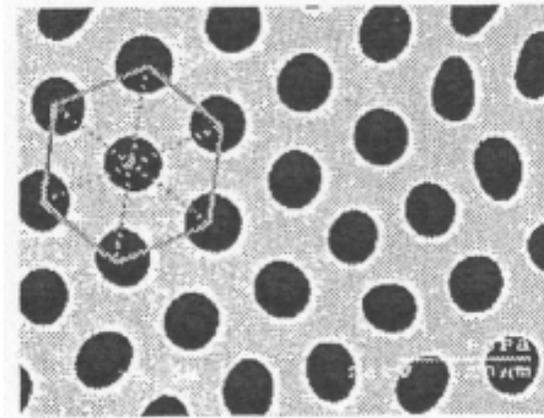


Figure I-9 Eutectique globulaire (en fibres).

### I.6. Références bibliographiques.

- [1]. RAYNOR, ANNOTATED EQUILIBRIUM DIAGRAM N°. 4, INSTITUTE OF METALS, LONDON, (1944).
- [2]. MF. ASHBY DRH. JONES , MATERIAUX, 2. MICROSTRUCTURE ET MISE EN ŒUVRE, DUNOD 1991, PAGES 94-95.
- [3]. GUINIER . A , PRESTON G. D 1938, NATURE., 142, 569.
- [4]. GEROLD, V., 1954, Z. METALL., 45, 593 & 599.
- [5]. TOMAN, K., 1957, ACTA CRYST., 10, 187.
- [6]. KARLIK, M., JOUFFREY, B., 1997, ACTA MATER., 8, 3251.
- [7]. BIGOT, A., 1998, THESE DOCTORAT, FACULTE DES SCIENCE DE L'UNIVERSITE DE ROUEN.
- [8] SATO. T., TAKAHASHI. T., SCRIPTA MET 22 (1988) 941.
- [9]. WHEATHERLY. G. C., 1970, ACTA METALL., 18, 15.
- [10] R.BAUR, 1966, Z. METALL., 57, 181.
- [11]. LAIRD. C., AARONSON. H. I., 1966, ACTA MET., 14, 171.
- [12]. BRADLEY. A., JONES, P., 1933, J. INST. MET., 51, 131.
- [13]. PHILLIPS. V. A., ACTA MET, 23 (1974) 751.

- [ 14] R. DEVELAY, « TRAITEMENT THERMIQUE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM », TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, FICHE M240 .
- [15]K.A.JACKSON, J.D.HUNT , TRANS.METALL. SOC. AIME 236, 112( 1966)
- [16]S.LIU, J.-H.LEE, D.ENLOW, R.TRIVEDI, IN SOLIDIFICATION PROCESSES AND MICROSTRUCTURES: A SYMPOSIUM IN HONOR OF PROF.W.KURZ, 257 (2004)
- [17]R.B.NICHOLSON ET NUTTING ACTA .META, 9(1961) 332.
- [18]G.MEUNIER ET J.GALY ACTA CRYSTAL (1971). B27, 602-608.
- [19]B.SCHONFELD, A.MALIK, G.KOSTORZ,w.BÜHRER, J.S PEDERSON.
- [20]TRANS.METALL SOC AIME 1968,242,1393;
- [21]T.J. HEADLEY, J.J.HREN, INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND SOLUTE CONTENT ON REPEATED PRECIPITATION AT DISLOCATION IN AL-CU ALLOYS, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, VOL11, ISSU10, PP 1867-1876.
- [22]EL.ROOY, METALS HANDBOOK, VOL15, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, OHIO,1987.

## **Chapitre II :**

# **Fusion Sous Induction Haute Fréquence**

## **II-1 Fusion haute fréquence sous induction magnétique**

### **II-1-1 Introduction**

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

L'induction électromagnétique a pour particularité de générer la chaleur directement à l'intérieur du matériau à chauffer. Cette particularité présente de nombreux atouts par rapport aux méthodes de chauffe plus standards, notamment la réduction des temps de chauffe et 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 chauffe très rapides.

### **II.1.2. Installation de chauffage par induction**

#### **II.1.2.1 Aspects génériques**

L'ensemble constitué de la bobine inductrice et de la charge se comporte, vu depuis la source d'alimentation, comme un circuit globalement inductif. Afin de réduire la consommation d'énergie réactive de ce circuit, il convient d'y adjoindre des condensateurs pour relever le facteur de déplacement.

L'alimentation est assurée par un convertisseur de fréquence permettant de faire varier la fréquence d'alimentation du circuit.

Les installations de chauffage inductif doivent inclure un système de refroidissement pour le convertisseur de fréquence et pour l'inducteur, ainsi qu'un système de transport de l'énergie et un système de commande et de mesure adapté.

#### **II.1.2.2 Alimentation énergétique et générateur**

L'alimentation électrique peut être de différente nature selon la fréquence d'alimentation de l'installation.

**-Pour les installations à 50Hz**

La charge est directement connectée au transformateur. Le transformateur peut être réglé pour ajuster le courant à l'impédance de la charge.

*Convertisseur de fréquence à thyristors :*

- Rendement: 90-97%
- Plage de fréquence : 100Hz-10kHz
- Plage de puissance : jusqu'à 10MW

*Convertisseur de fréquence à transistors :*

- Rendement: 75-90%
- Plage de fréquence : jusqu'à 500kHz
- Plage de puissance : jusqu'à 500kW

*Convertisseur de fréquence à lampe à vide :*

- Rendement: 55-70%
- Plage de fréquence : jusqu'à 3000kHz
- Plage de puissance : jusqu'à 1200kW

**II.1.2.3 Inducteurs**

Pour la plupart des applications, l'inducteur est un tube en cuivre creux se présentant comme un enroulement venant couvrir l'objet à chauffer. Toutefois, l'inducteur peut être placé de différentes façons selon l'application.

L'inducteur est le plus souvent en cuivre, afin de limiter les pertes électriques, et refroidi par eau, dans la plupart des cas. Figure 1

**II.1.2.4 Principes physiques**

Le principe du chauffage par induction électromagnétique est basé sur deux phénomènes physiques :

1. L'induction électromagnétique
2. L'effet joule

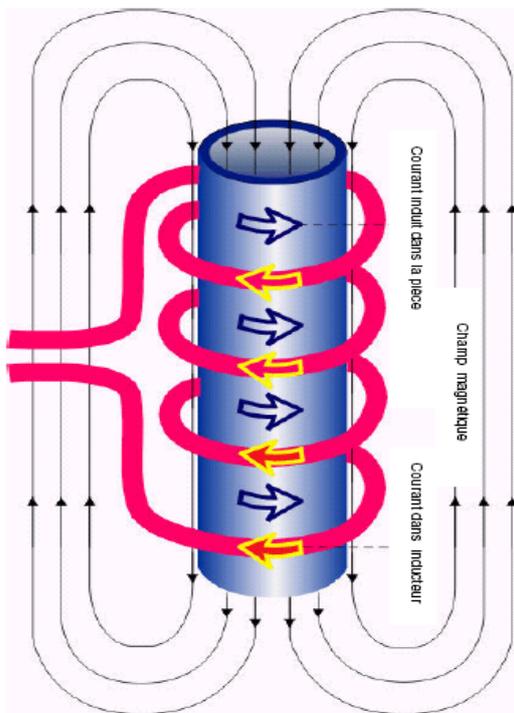
### II.1.2.4 .1 Induction électromagnétique

L'induction électromagnétique est le vecteur de transfert de chaleur depuis la source vers l'objet à chauffer. Le transfert de l'énergie vers l'objet à chauffer est créé par induction électromagnétique.

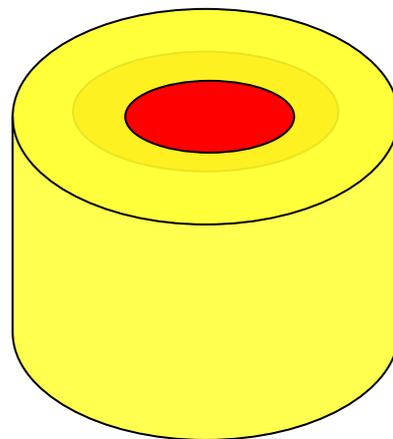
Quand une boucle d'un matériau conducteur (Figure II-1a-b) est placée dans un champ magnétique, on voit apparaître aux bords de la boucle une tension induite.



Figure II-1a-b Alliage conducteur Al-Cu en fusion (a) et lignes de champ dans le matériau (b).



a)



b)

### II.1.2.4 .2 Profondeur de pénétration

Une caractéristique générale des courants alternatifs est de ne pas utiliser toute la surface utile des conducteurs pour circuler. Il apparaît, en effet, qu'ils se concentrent sur la périphérie des conducteurs : c'est l'effet de peau. Ainsi, les courants de Foucault induits dans le matériau à chauffer sont plus importants en périphérie qu'au cœur de l'objet. Il en résulte que la chaleur est principalement générée à l'extérieur. L'effet de peau est caractérisé par la profondeur de pénétration  $\delta$ , qui se définit comme l'épaisseur de la couche surfacique dans laquelle circule 87% de la puissance générée (Figure II-2a-b).

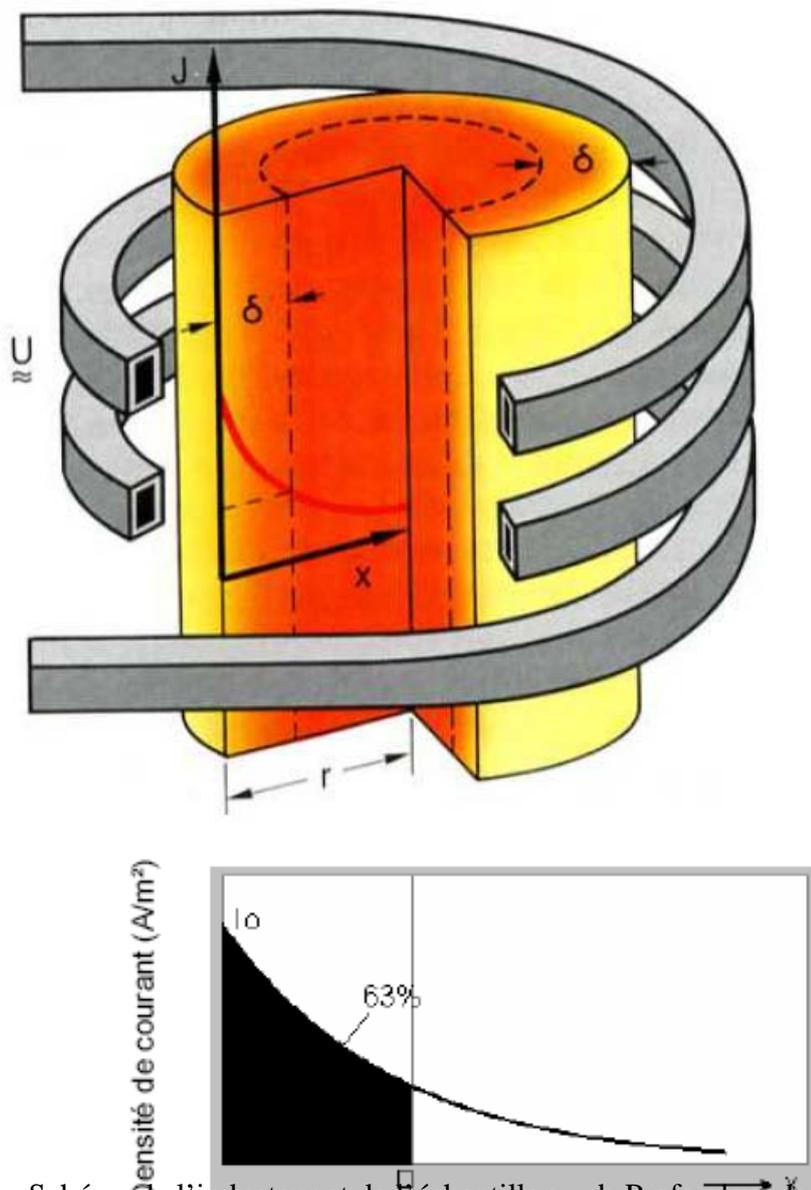


Figure II-2 : a- Schéma de l'inducteur et de l'échantillon b- Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration peut être déduite des équations de Maxwell. Pour une charge cylindrique d'un diamètre très supérieur à  $d$ , la formule est :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot \mu \cdot f}} \quad [\text{m}]$$

- $\rho$  : Résistivité [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]  
 $\mu$  : Permeabilité magnétique [ $\text{H/m}$ ] ( $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$ )  
 $f$  : Fréquence [ $\text{Hz}$ ]

Il apparaît que la profondeur de pénétration dépend à la fois des caractéristiques du matériau à chauffer ( $\rho$ ,  $\mu$ ), et de la fréquence du courant alternatif le parcourant. La fréquence est donc un levier de contrôle de la profondeur de pénétration. Le tableau I-2 suivant regroupe des ordres de grandeur de  $\delta$  en fonction de plusieurs matériaux pour différentes fréquences.

| $\delta$ en [mm]                        | Acier<br>20°C | Acier<br>20°C | Cuivre<br>20°C | Cuivre<br>900°C | Graphite<br>20°C |
|---|---------------|---------------|----------------|-----------------|------------------|
| $\rho$ [ $\mu\Omega \cdot \text{m}$ ] → | 0,16          | 0,16          | 0,017          | 0,086           | 10               |
| $\mu_r$ [-] →                           | 40            | 100           | 1              | 1               | 1                |
| Fréquence ↓                             |               |               |                |                 |                  |
| 50 Hz                                   | 4,50          | 2,85          | 9,31           | 20,87           | 225,08           |
| 100 Hz                                  | 3,18          | 2,01          | 6,58           | 14,76           | 159,15           |
| 1 kHz                                   | 1,01          | 0,64          | 2,08           | 4,67            | 50,33            |
| 10 kHz                                  | 0,32          | 0,20          | 0,66           | 1,48            | 15,92            |
| 100 kHz                                 | 0,10          | 0,06          | 0,21           | 0,47            | 5,03             |
| 1 MHz                                   | 0,03          | 0,02          | 0,07           | 0,15            | 1,59             |

Tableau II-1 : Profondeur de pénétration de plusieurs matériaux pour différentes fréquences.

D'après la formule ci-dessus, il apparaît que la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la racine carré de la perméabilité magnétique  $\mu_r$ .

Pour des matériaux non magnétiques tels que le cuivre ou l'aluminium, le coefficient de perméabilité magnétique  $\mu_r = 1$ , alors que les matériaux ferromagnétiques (tels que le fer et de nombreux types d'acier) ont, au contraire, un coefficient de perméabilité beaucoup plus élevé. Ces matériaux offrent donc des profondeurs de pénétration beaucoup moins importantes.

La perméabilité magnétique des matériaux ferromagnétiques dépend fortement de la nature du matériau et des conditions imposées (température, intensité du champ magnétique, saturation). Au-delà de la température de Curie, la perméabilité chute brutalement à  $\mu_r = 1$ , ce qui engendre une hausse rapide de la profondeur de pénétration.

### II.1.2.3-Propriétés du chauffage par induction

#### II.1.2.3.1 Transfert de puissance : calcul simplifié

C'est l'effet Joule, dû aux courants de Foucault, qui est responsable de l'augmentation de température de l'objet à chauffer. La formulation simple de la puissance  $P = R I^2$  ne peut pas être utilisée du fait de la non-uniformité de la distribution des courants dans le conducteur.

La puissance déposée peut être décrite comme :

$$P = \pi \cdot d \cdot h \cdot H^2 \cdot \sqrt{\pi \cdot \rho \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot f \cdot C \cdot F}$$

$d$  : Diamètre du cylindre [m]

$h$  : Hauteur du cylindre [m]

$H$  : Intensité du flux magnétique [A/m]

$\rho$  : Résistivité [W.m]

$\mu_0$  : Perméabilité magnétique du vide ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m)

$\mu_r$  : Perméabilité relative

$f$  : Fréquence [Hz]

*C : Facteur de couplage*

*F : Facteur de transmission de puissance*

Les deux derniers termes de la formule sont des facteurs de correction :

· F (facteur de transmission de puissance) :

Prend en compte la relation entre la profondeur de pénétration et les dimensions externes de la charge (F dépend de la géométrie de la charge).

· C (facteur de couplage) :

Corrige les différences relatives des dimensions de la charge et de l'inducteur. Cette correction diminue avec la longueur de l'inducteur et l'écart entre l'inducteur et la charge.

### **II.1.3 Conclusion**

- La puissance peut être augmentée en augmentant l'intensité du flux magnétique H, c'est-à-dire en augmentant le nombre d'ampères tours de l'inducteur.
- Une forte augmentation de la fréquence ne résulte qu'en une petite augmentation de la puissance. De plus, plus la fréquence augmente et plus les pertes dans l'alimentation sont importantes et plus la profondeur de pénétration diminue.

**Chapitre III :**  
**Matériaux et Méthodes**

### III-1 Alliages étudiés :

Une série d'alliages aluminium-cuivre dont la composition visée est consignée dans le tableau ci-dessous Tableau III-1, ont été préparés par fusion haute fréquence après avoir été compactés à froid à partir de poudres d'aluminium pur et de cuivre pur. Figure III-1a-b-c.

| Composition | $Al_{0.9}Cu_{0.1}$ | $Al_{0.63}Cu_{0.37}$ | $Al_{0.47}Cu_{0.53}$ | $Al_{0.26}Cu_{0.74}$ | $Al_{0.222}Cu_{0.777}$ | $Al_{0.155}Cu_{0.845}$ | $Al_{0.096}Cu_{0.903}$ |
|-------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Alliage     | 1                  | 2                    | 3                    | 4                    | 5                      | 6                      | 7                      |

Tableau III-1 Composition des alliages Al-Cu étudiés.

### III-1-2 Préparation des échantillons

#### III-1-2-1 Compactage de poudres

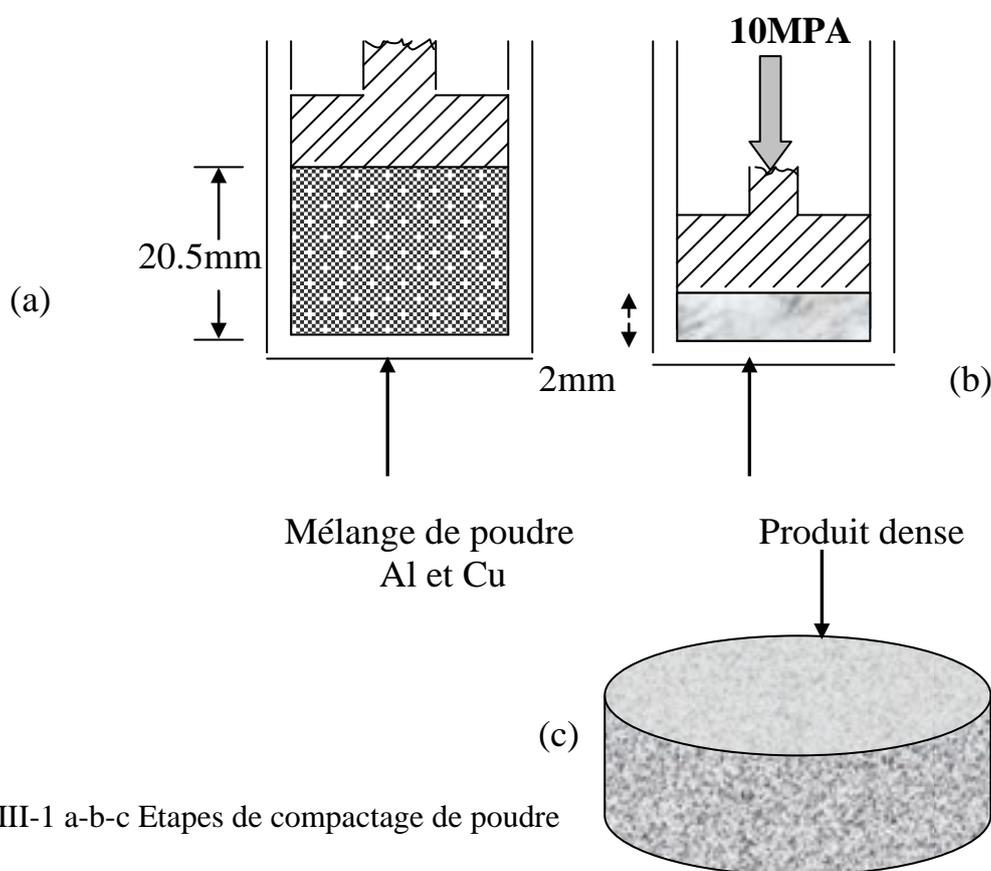


Figure III-1 a-b-c Etapes de compactage de poudre

### III-1-2-2 Générateur de fusion haute fréquence sous induction électromagnétique

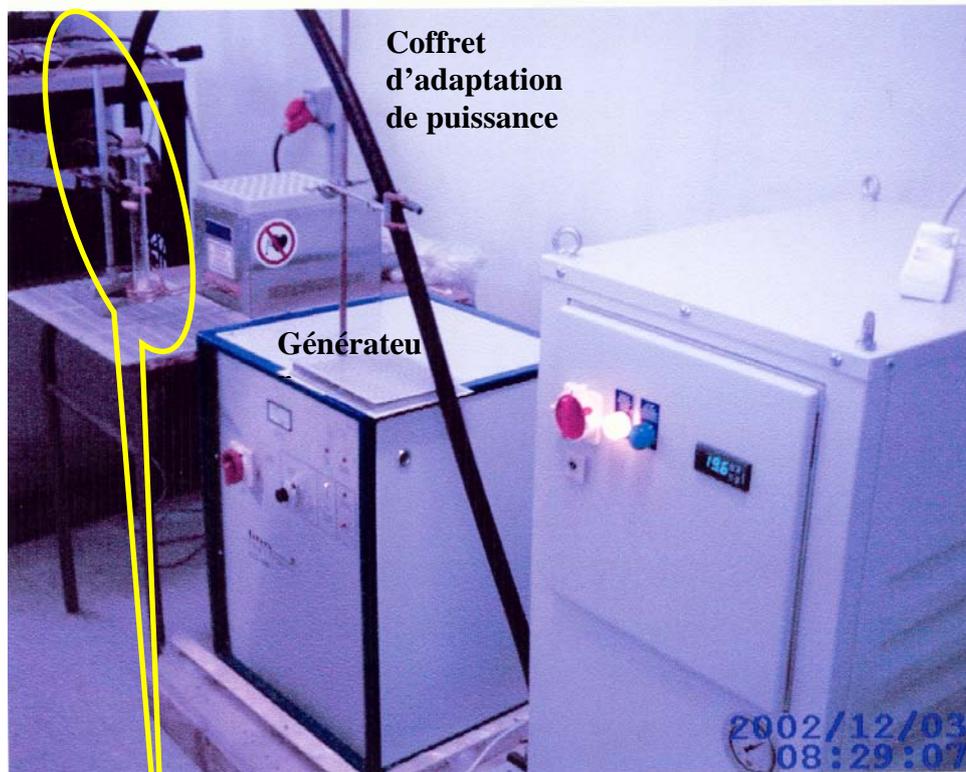


Figure III-2 Générateur Haute fréquence sous induction électromagnétique et alliage en fusion.

### **III-1-2-2-1 Alliages solidifiés**

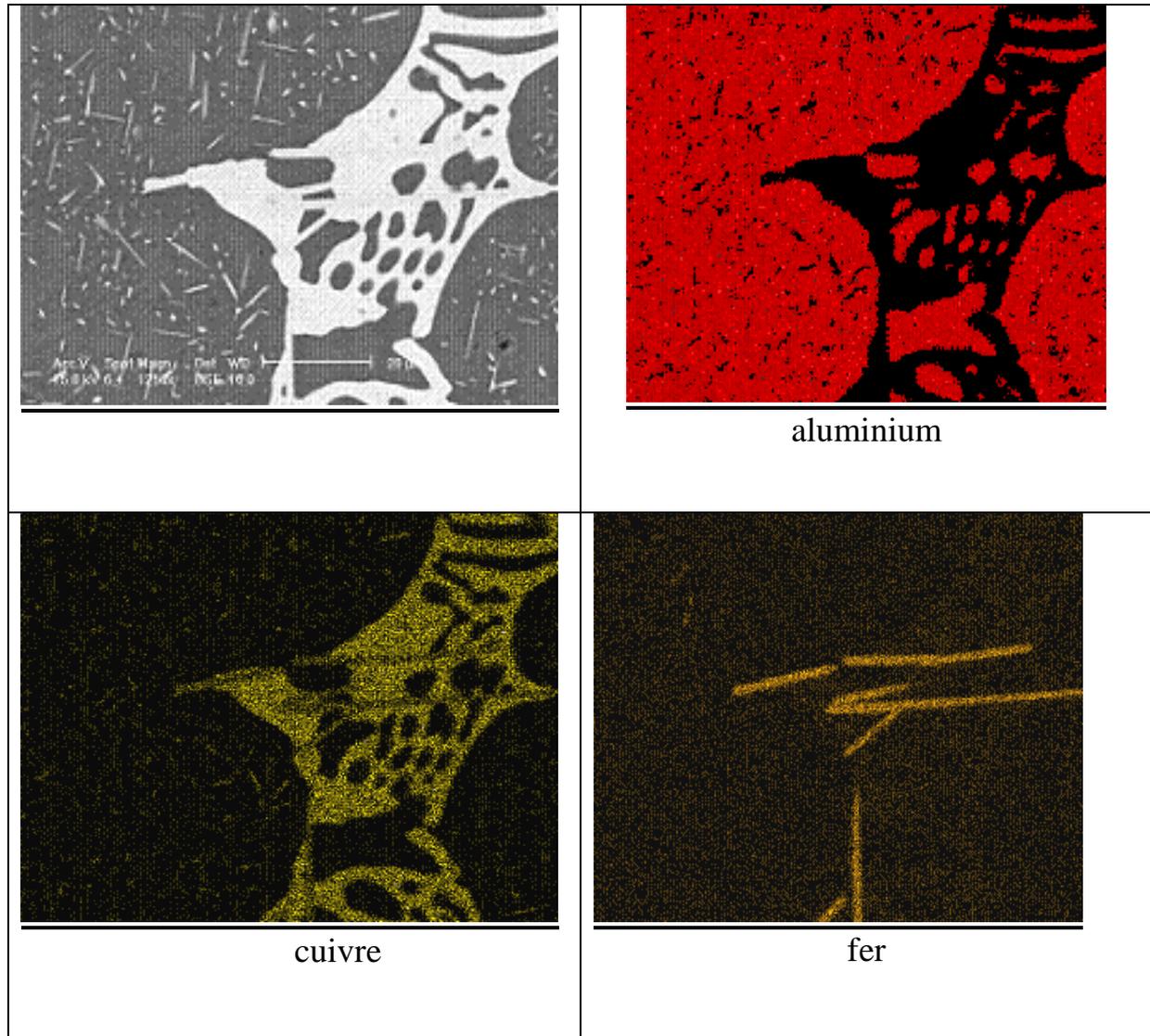
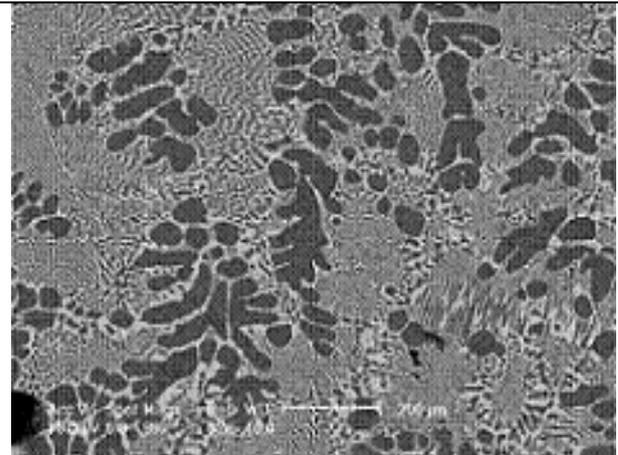
**III-2-2 Microscopie électronique à balayage M.E.B****III-2-2 -1 Cartographie de l'échantillon Cu50Al50 (Figure III-4)**

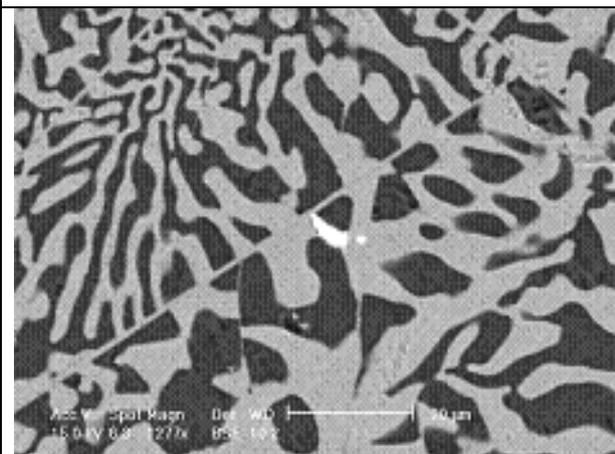
Figure III-4 Cartographie de l'échantillon Cu50Al50.

**Echantillon Cu50Al50 observé par MEB ( Figure III-5)**

mesure sur une ligne de fer (voir la cartographie)  
composition : Cu 35,03  
Al 55,23  
Fe 9,74

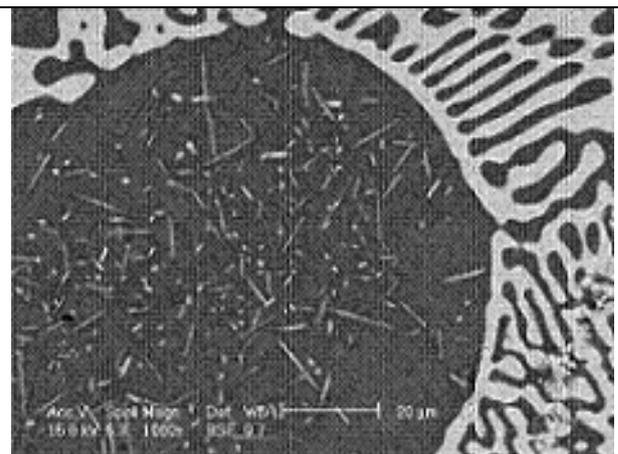


mesure sur une dendrite  
zone sombre composition : Cu 7,43  
Al 92,27  
Pb 0,23  
Fe 0,07  
zone claire composition : Cu 57,37  
Al 42,63



mesure sur le point blanc (inclusion de plomb)  
composition : Cu 4,78  
Al 11,44  
Fe 0,17  
Pb 83,61

mesure sur la zone sombre entourant le point blanc  
composition : Cu 6,59  
Al 6,59



mesure sur les bâtonnets dans la zone sombre  
composition : Cu 56,59  
Al 43,12  
Fe 0,13  
Pb 0,16

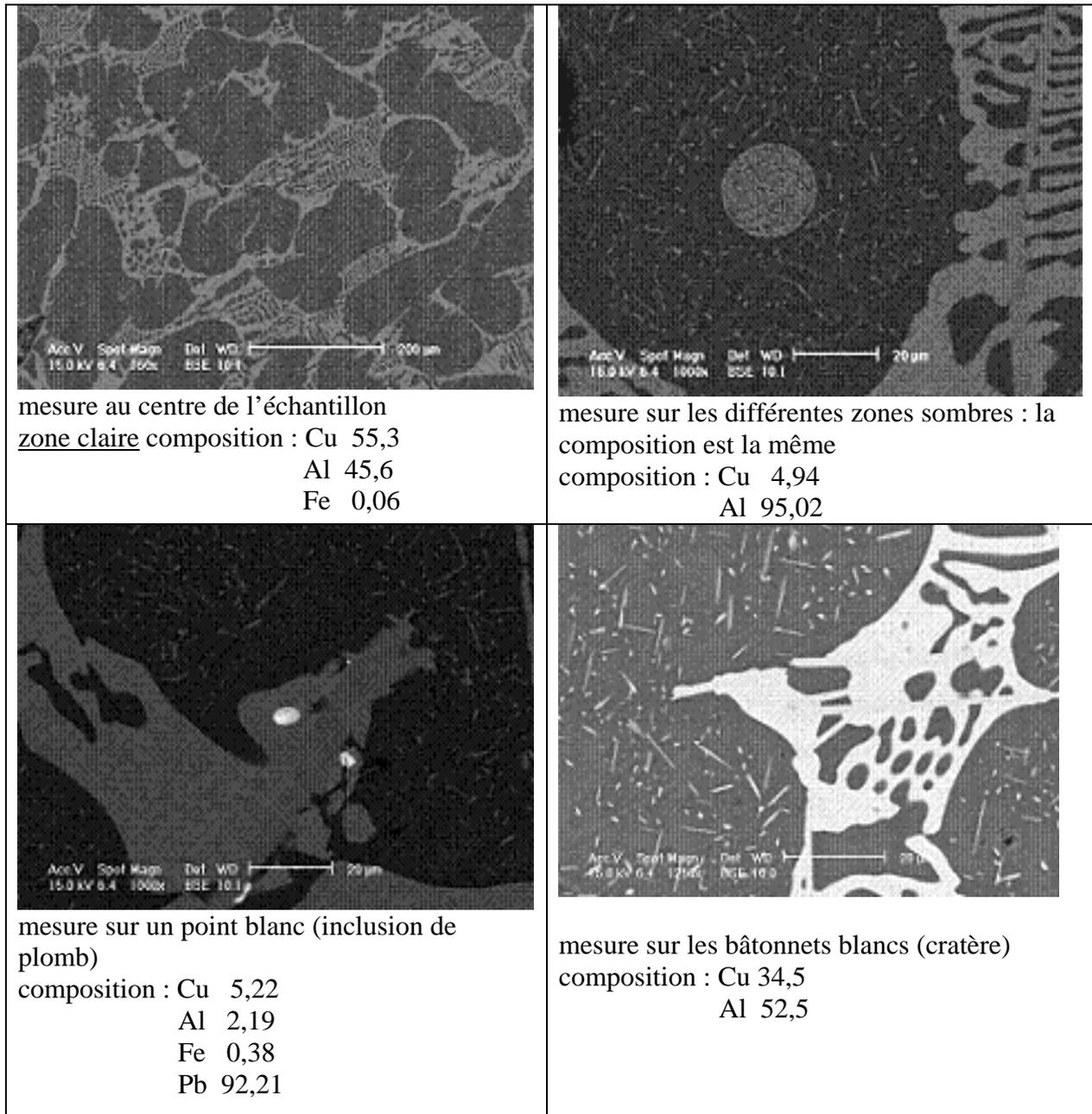
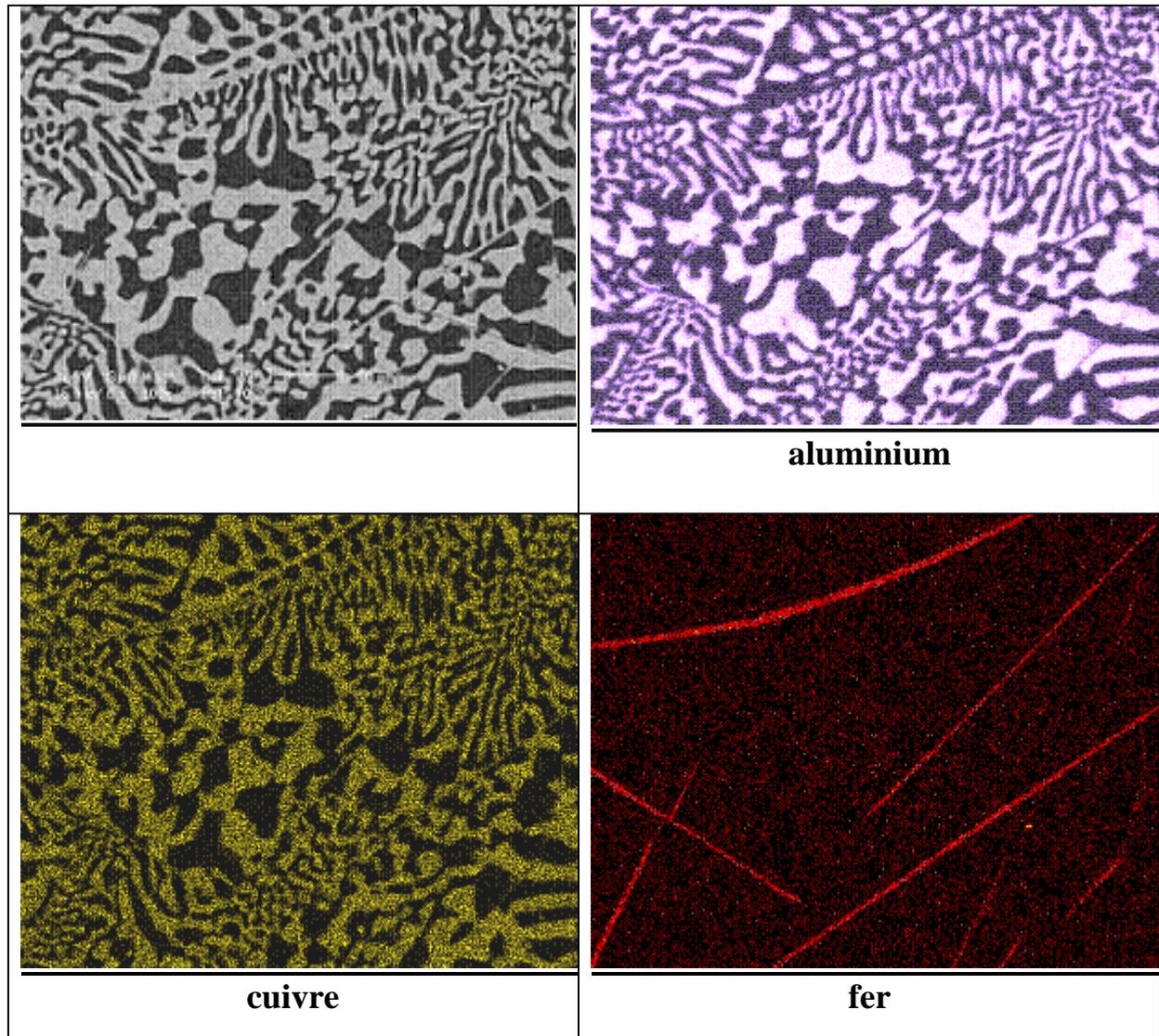


Figure III-5 Images électronique de l'échantillon Cu50Al50

**Echantillon Cu20Al80 observé par MEB****Cartographie de l'échantillon Cu20Al80**Figure III-6 Cartographie de l'échantillon Cu<sub>20</sub>Al<sub>80</sub>.

### **III-3 Pulvérisation ionique suivie par spectroscopie optique.**

Le laboratoire STIM (Spectroscopie par Translation des Interactions Moléculaires) (Paris Sud-Orsay) possède un appareil permettant de faire des analyses quantitatives très précises sur la composition de matériaux : l'ICP-OES (Emission Optique à Source Plasma Couplée par Induction).

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, soit Emission Optique à Source Plasma Couplée par Induction) est une technique basée sur la spectroscopie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par un couplage inductif.

Elle va nous permettre de connaître la concentration de chacun des éléments présents dans les différents alliages et de déterminer leur composition globale.

#### **III-3-1 Principe de fonctionnement de l'ICP.**

Un tel spectromètre possède une source est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif (ICP-OES). L'analyse ICP-OES s'effectue sur des solutions ce qui impose le prélèvement d'un échantillon qu'il faudra dissoudre : dix milligrammes de copeaux métalliques sont recueillis par un forage de un millimètre de diamètre dans l'objet à analyser. Le métal est mis en solution par attaque à l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés)

Figure III-7.



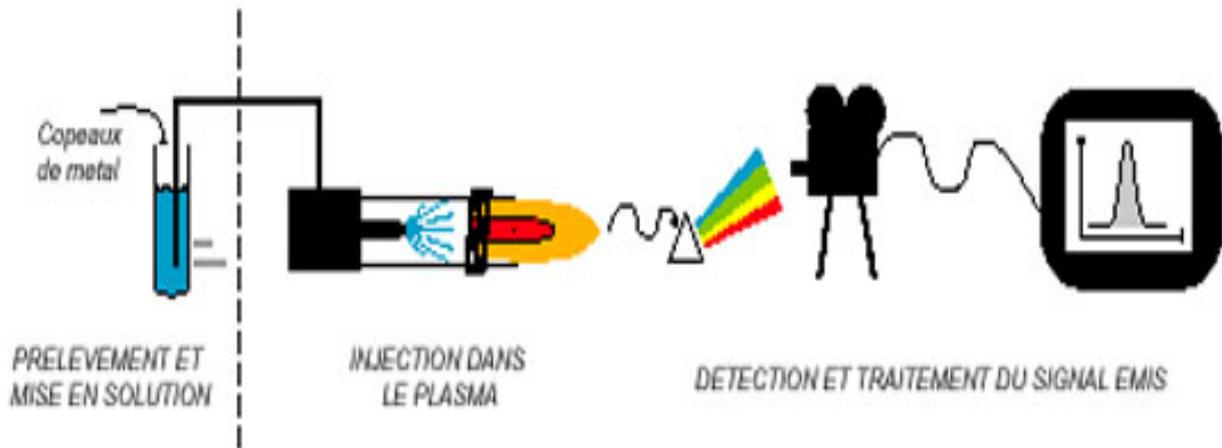


Figure III-8 Schéma de principe de l'appareil ICP.

L'appareillage comprend :

- Une source de nébulisation qui comprend un générateur haute fréquence, une torche à plasma et un nébuliseur
- Un dispositif dispersif qui se compose d'un monochromateur afin d'analyser le rayonnement émis par l'échantillon
- Un ensemble électronique et informatique servant à la gestion du spectromètre ainsi qu'à l'exploitation des données.

### 1) La source

La source se compose des éléments suivants :

- Le générateur de courant alternatif à haute fréquence
- Le solénoïde d'induction couplé à ce générateur
- La torche à plasma
- Le dispositif de nébulisation de la solution à analyser

#### a) Principe de fonctionnement de la torche à plasma

La torche à plasma est constituée de trois tubes : deux en quartz et un en alumine. Entre le tube intérieur et le tube extérieur, tous deux en quartz, circule le débit d'argon principal qu'on nomme le gaz plasmagène.

Au centre de la torche se trouve l'injecteur qui est un petit tube en alumine servant à introduire le nébulisât dans le plasma.

Le passage d'un courant alternatif haute fréquence dans la bobine d'induction va engendrer un champ magnétique dont les lignes de forces sont orientées suivant l'axe à l'intérieur du tube de la torche ainsi que des courants de Foucault induits qui circulent dans les plans perpendiculaires à l'axe de la bobine.

L'argon, une fois ionisé, joue le rôle de conducteur et sa résistance aux courants induits va se traduire par un échauffement par effet Joule. Le plasma haute fréquence est alors constitué d'argon partiellement ionisé porté à très haute température (environ 6000°K).

La figure III-8 montre le principe de fonctionnement de la torche à plasma.

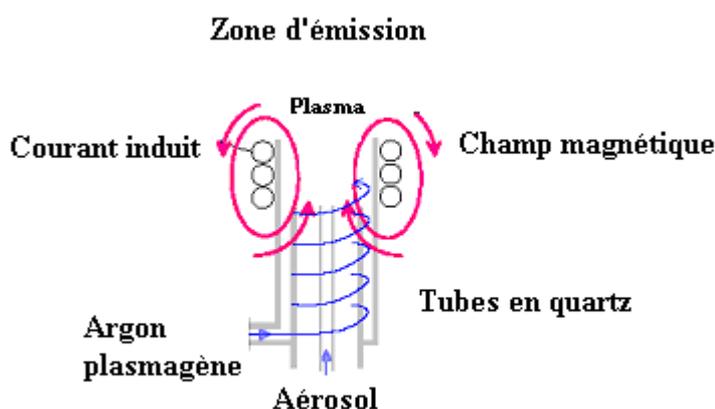


Figure III-9 Principe de fonctionnement de la torche à plasma

Le plasma, gaz ionisé électriquement neutre, est un milieu à très haute température qui sert d'une part à atomiser le nébulisât (suspension de très fines gouttelettes dans l'argon de nébulisation) et d'autre part à ioniser partiellement et exciter les atomes provenant de l'échantillon analysé. Les très hautes températures permettent de détruire complètement les liaisons moléculaires et de s'affranchir des interférences chimiques observées dans des sources moins chaudes.

**b) Le système de nébulisation**

Le nébulisât est produit par un ensemble comprenant :

- Une pompe péristaltique qui permet d'obtenir un débit constant de solution indépendant de sa viscosité
- Le nébuliseur
- La chambre de nébulisation qui sert à éliminer les grosses gouttes pour obtenir un aérosol fin et régulier
- Le gaineur d'aérosol qui a pour rôle de gainer l'aérosol par un courant d'argon avant son passage dans l'injecteur afin d'éviter que celui-ci garde l'échantillon précédent en mémoire.

Avant de passer dans le nébuliseur, l'argon va d'abord passer dans l'humidificateur d'argon (réservoir à moitié rempli d'eau ionisée) afin d'éviter une cristallisation de la solution à la sortie du nébuliseur. Ce phénomène de cristallisation est observé couramment lorsqu'on analyse une solution chargée en sel arrivant au contact de l'argon sec.

**2) Détection des éléments présents dans les échantillons**

Les atomes, excités par le plasma, vont émettre l'énergie qu'ils ont reçu sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons). La lumière émise entre dans un spectromètre qui va la disperser et séparer les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement.

Chaque élément possède son propre spectre optique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient.

Le spectromètre optique, Figure III-9, se compose de :

- Deux miroirs sphériques
- Une fente
- Un réseau de diffraction

- Une matrice de détecteurs composée d'une multitude de détecteurs élémentaires (pixels).

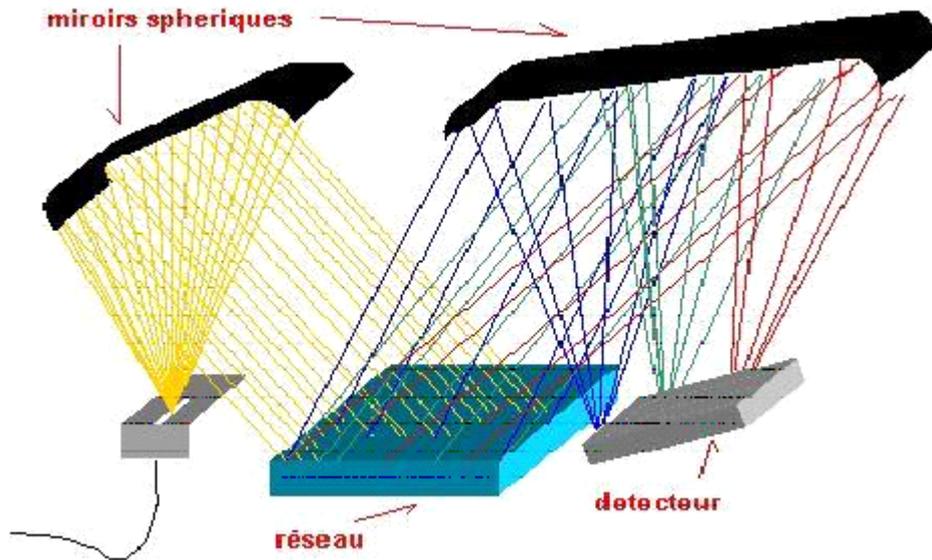


Figure III-10 Schéma de principe du spectromètre optique.

Le signal lumineux est envoyé contre la fente du spectromètre : la fente est un objet dont l'image se situera sur la matrice de photorécepteurs pour une longueur d'onde donnée.

Le faisceau issu de la fente est collimaté par un miroir sphérique et arrive sur le réseau qui va décomposer le spectre optique en réfléchissant chaque longueur d'onde avec un angle différent. Un deuxième miroir envoie la lumière sur les photorécepteurs.

### III-3-2 Description de la méthode ASSO

#### 1) Théorie sur le phénomène de pulvérisation

L'échantillon est bombardé par des ions krypton à 5 keV ce qui va provoquer l'éjection de particules de l'échantillon.

Le taux de pulvérisation est défini comme étant le nombre moyen d'atomes éjectés par particule incidente : il dépend de la nature de l'échantillon, de la nature et de l'énergie des ions incidents ainsi que de l'angle d'incidence.

### **Comment des atomes sont-ils éjectés de la surface de l'échantillon ?**

L'éjection d'atomes d'une surface est due au choc du faisceau d'ions incident. Lorsqu'un atome reçoit un tel choc, il transmet sa quantité de mouvement aux autres atomes. Lorsque l'énergie est suffisamment importante pour vaincre la barrière de potentiel de surface, des atomes peuvent être éjectés.

Il existe trois régimes de pulvérisation :

- Le régime de collisions simples
- Le régime de cascades linéaires
- Le régime des pointes thermiques

#### **\* Le régime de collisions simples :**

Ce régime nécessite des énergies de quelques centaines d'électrons volts.

Il va concerner les ions légers tels que l'hydrogène, l'hélium et le deutérium. L'atome qui est directement heurté par les ions acquiert suffisamment d'énergie pour parvenir à la surface et en être extrait mais pas assez pour provoquer des sous cascades de collisions (voir la figure III-10a).

#### **\* Le régime de cascades linéaires**

Ce régime nécessite des énergies de quelques keV.

Les atomes cibles vont alors acquérir assez d'énergie pour créer des sous cascades avec les autres atomes de l'échantillon (voir la figure III-10 b).

#### **\* Le régime des pointes thermiques**

Ce régime nécessite des énergies supérieures au MeV : cela engendre une très forte densité d'atomes mis en mouvement.

Lorsque ce volume d'atomes mis en mouvement est proche de la surface, il y a évaporation des atomes Figure III-11 c.

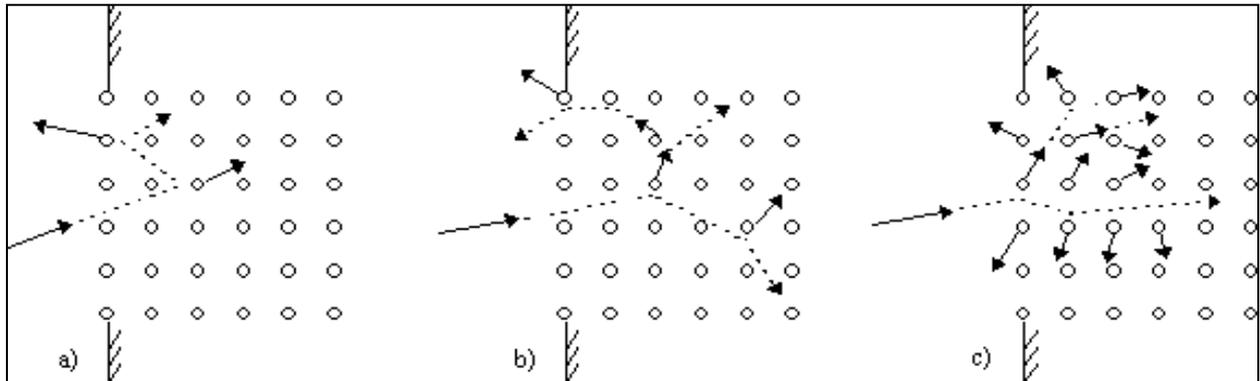


Figure III-11 Différents régimes de pulvérisation :

- a) Collisions simples : l'ion incident qui traverse l'échantillon extrait un atome par un choc ion/atome.
- b) Cascades linéaires : l'ion incident crée des sous cascades de collisions qui vont permettre d'extraire un atome par un choc atome/atome.
- c) Pointes thermiques : les atomes s'évaporent

La méthode ASSO utilise un régime de pulvérisation de cascades linéaires avec une énergie de 5 keV. La figure suivante illustre le phénomène de pulvérisation et les particules mises en jeu.

Lors du bombardement ionique, un ion vient heurter un atome de l'échantillon : cet ion lui communique une partie de son énergie. Figure III-11.

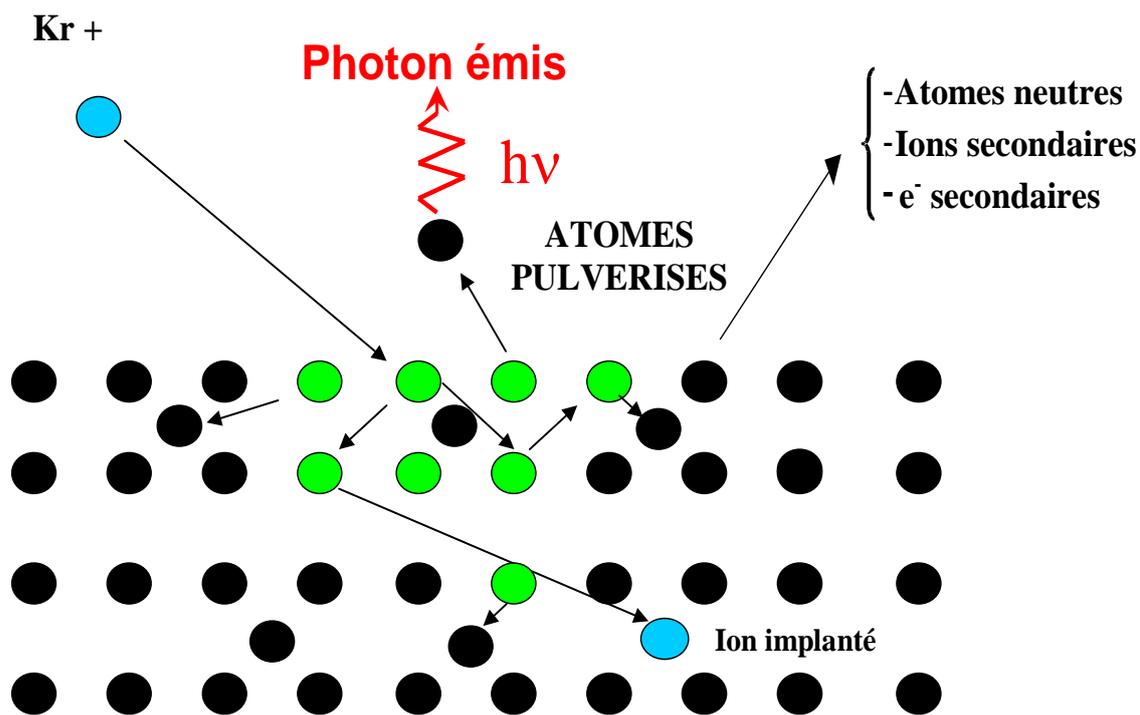


Figure III-12 Collisions atomiques lors du bombardement ionique

C'est ce transfert d'énergie entre l'ion et l'atome qui est à l'origine de l'éjection de l'atome.

L'atome ayant acquis une grande quantité d'énergie se trouve dans un état excité : il se désexcite en émettant un photon.

L'analyse de surface se base donc sur l'étude d'émission de photons : comme chaque photon est caractérisé par sa longueur d'onde et que chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément, on peut alors identifier les composants de l'échantillon.

## 2) Description de l'appareil ASSO

Cet appareil a été réalisé au laboratoire STIM (Spectroscopie de Translation des Interactions Moléculaires) entre 1989 et 1991, et il permet d'étudier les spectres d'émission optique de diverses surfaces. Figure III-12

Il est composé de trois parties :

- Le canon à ions

- Le système d'affinage du faisceau d'ions
- L'enceinte où se trouvent les échantillons
- Le système d'analyse et de détection de la lumière.

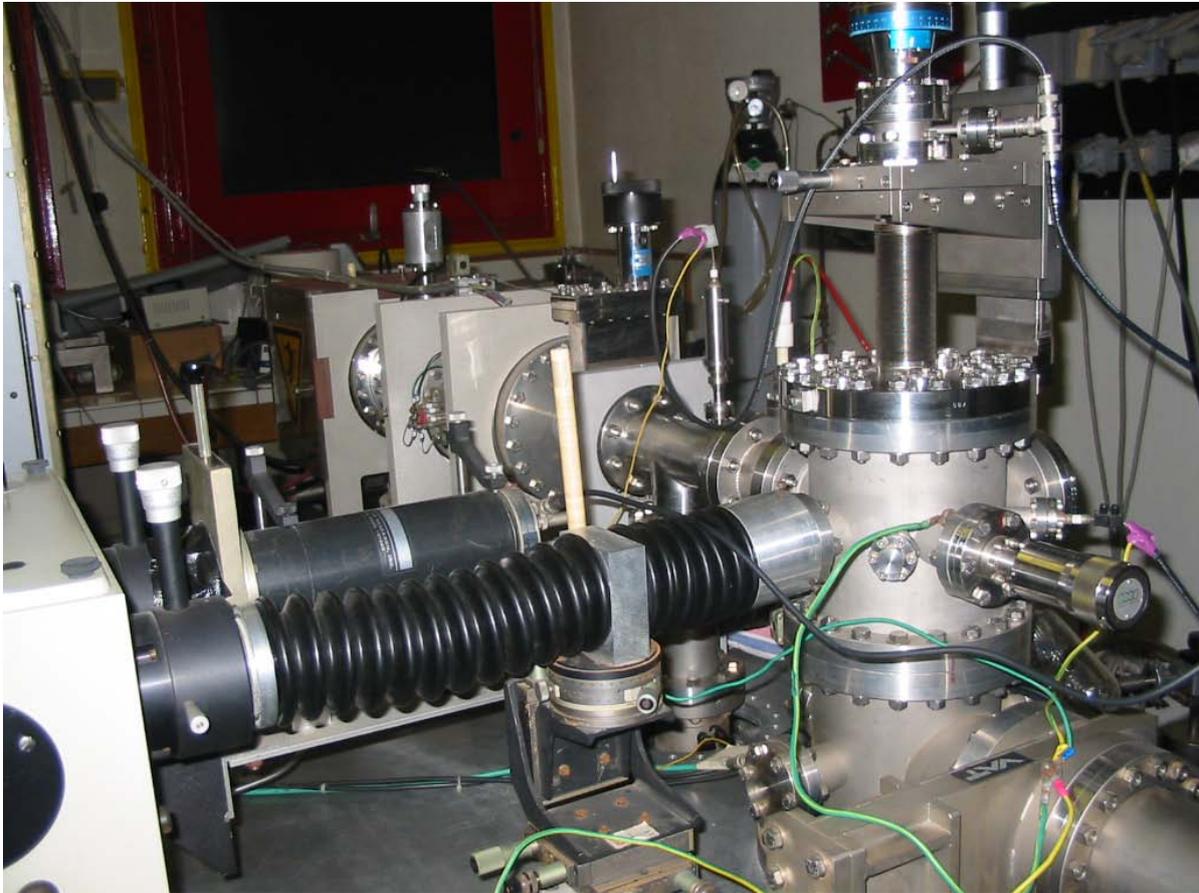


Figure III-13 Dispositif général de l'appareil ASSO.

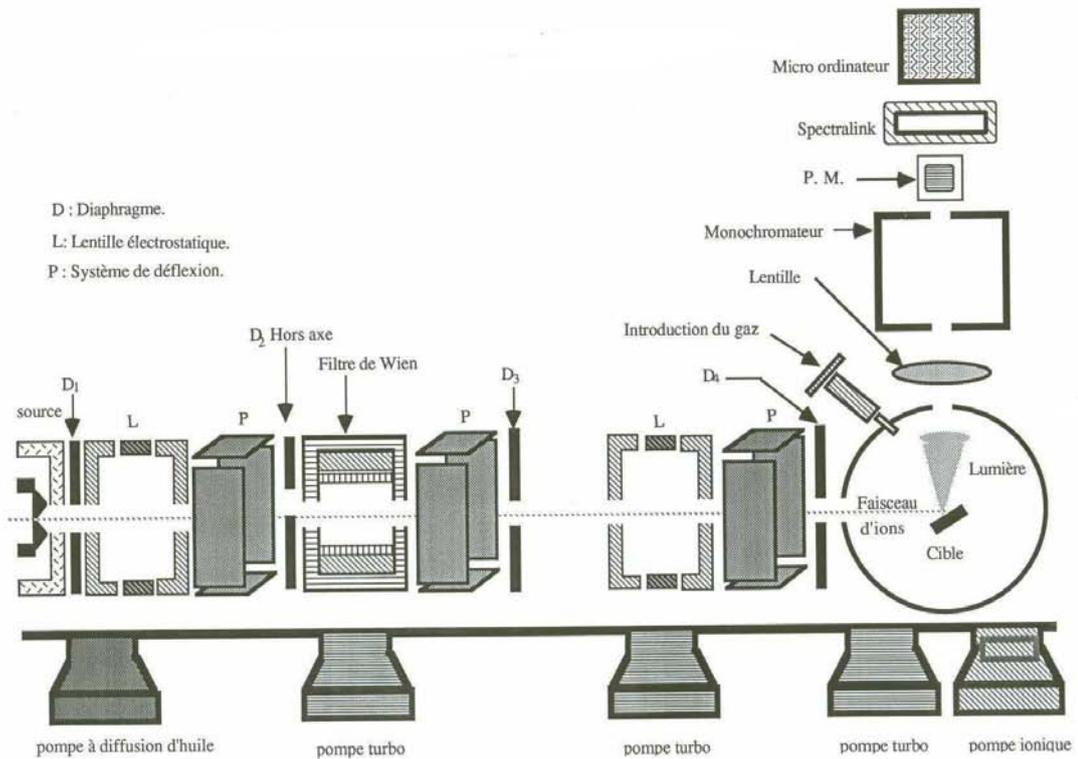


Figure III-14 Schéma de principe de l'appareil ASSO .

**a) Le canon à ions**

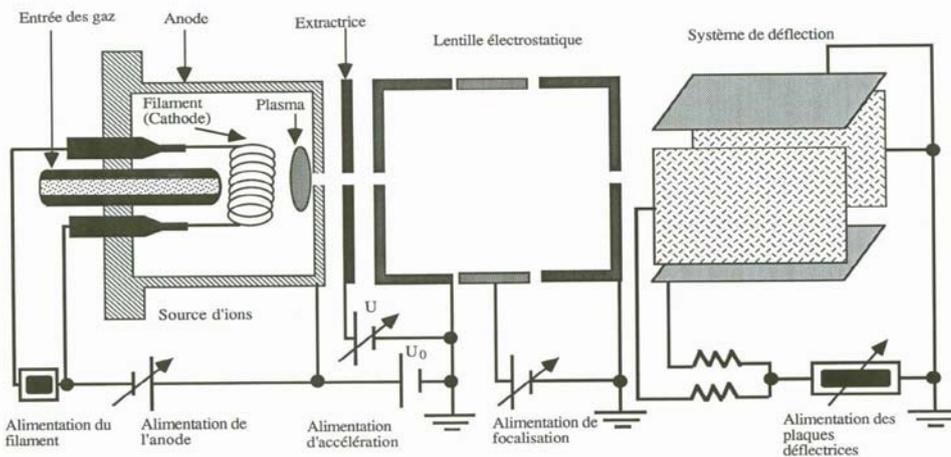


Figure III-15 Schéma du canon à ions

Après introduction du gaz dans la source (ici du krypton) à une pression de  $5.10^{-6}$  Torr, on augmente lentement l'intensité du courant dans le filament de tantale. Celui-ci est porté à incandescence et émet des électrons grâce à une différence de potentiel de 60V entre le filament et l'anode. Les électrons du filament vont alors ioniser les atomes du gaz introduit dans la source. Ces électrons sont ensuite accélérés par le gradient de potentiel et ionisent à leur tour les atomes du gaz : cette réaction en cascade se poursuit jusqu'à l'établissement d'une décharge de 100 mA.

Les ions ainsi formés sont extraits de la source et accélérés par une tension de 5keV.

L'extractrice, portée à un potentiel variable, induit un gradient de potentiel afin d'extraire les ions de la source : on optimise ainsi le point objet initial du système de focalisation.

A la sortie de la source, les ions passent dans une lentille électrostatique et le faisceau est dirigé grâce à un système de déflexion.

### **b) Le système d'affinage du faisceau d'ions**

Au centre il y a trois diaphragmes, un filtre de Wien, huit plaques déflexrices et une lentille de focalisation.

Les diaphragmes ont pour rôle de limiter la section du faisceau d'ions en faisant passer celui-ci par un trou. Le diaphragme  $D_2$  est positionné à 1 mm hors de l'axe de l'appareil afin d'éliminer toute lumière parasite émise par le filament : en effet ce rayonnement très intense affecterait les spectres et l'analyse serait faussée.

Les plaques déflexrices permettent de dévier le faisceau d'ions : en imposant une tension à celles-ci, on crée un champ électrique qui va dévier les particules. On peut alors optimiser notre réglage en jouant sur la tension.

Le filtre de Wien a pour rôle de sélectionner le faisceau d'ions incident en masse et en charge grâce à un champ magnétique vertical induit par les bobines

de Helmholtz. Ce champ magnétique va donner naissance à une force magnétique  $F$  perpendiculaire au champ  $B$  : ainsi, les particules n'ayant pas la masse désirée seront déviées et n'atteindront pas la cible. Cela nous permet d'être certains que le faisceau ne contient que des ions krypton. Ce filtre est réaligné sur l'axe de l'appareil grâce aux quatre plaques défectrices.

Le diaphragme  $D_3$ , situé avant la lentille électrostatique, permet de minimiser l'aberration de l'effet de sphéricité grâce à de faibles ouvertures : un compromis est à faire pour ne pas trop perdre en intensité.

Avant d'atteindre l'enceinte à échantillons, le faisceau traverse un système de déflexion puis un diaphragme  $D_4$  de 1 mm de diamètre afin de réduire la section du faisceau d'ions incident.

Enfin il y a un système de pompage primordial pour obtenir de bons résultats.

Les quatre diaphragmes permettent de réaliser des compartiments isolés les uns des autres : le pompage dans chacun de ces compartiments sera alors très efficace. En effet, la pression est de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr dans la source, et la pression doit être inférieure à  $10^{-8}$  Torr dans l'enceinte à échantillons : l'isolation de chaque compartiment permet de travailler indépendamment dans chacun des compartiments.

Le canon à ions, situé entre la source et le diaphragme  $D_2$ , est équipé d'une pompe secondaire à diffusion d'huile en série avec une pompe primaire : la mesure de la pression se fait à l'aide d'une jauge Penning.

Avant le diaphragme  $D_3$  il y a une vanne Riber à tiroir qui permet d'isoler la première partie de l'appareil (le canon à ions, la première lentille, les deux premiers systèmes de déflexion et le filtre de Wien) de la seconde partie (de la deuxième lentille à l'enceinte à échantillons).

L'appareil mesure 2,5 mètres de long et la qualité du vide a une importance capitale : le vide permet de s'affranchir des problèmes de diffusion et d'atténuation du faisceau. L'utilisation des deux pompes turbo moléculaires a

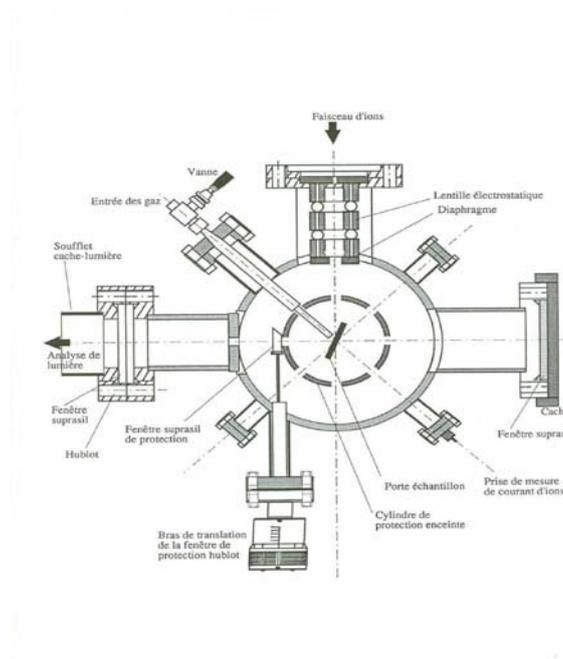
pour rôle de supprimer les vapeurs d'huile issues de la pompe à diffusion d'huile.

Le tableau III-2 suivant récapitule les différents éléments de pompage utilisés :

| Lieu de pompage   | Pompes secondaires        | Pompes primaires en série | Capteur de pression |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| Canon à ions (entre la source et $D_2$ )                                  | Pompe à diffusion d'huile | Pompe à palettes          | Jauge Penning       |
| Sous le filtre de Wien (entre $D_2$ et $D_3$ )                            | Pompe turbo moléculaire   | Pompe à palettes          |                     |
| Au niveau de la deuxième lentille électrostatique (entre $D_3$ et $D_4$ ) | Pompe turbo moléculaire   | Pompe à palettes          | Jauge Penning       |

Tableau III-2 Différents éléments de pompage utilisés.

### c) Enceinte à échantillons



### Figure III-16 Enceinte à échantillon

L'enceinte est un cylindre en acier inoxydable muni de huit ouvertures latérales. Elle est supportée par un autre cylindre en acier qui est raccordé à une pompe ionique.

Afin d'éviter la pollution de l'enceinte par les produits de pulvérisation, un cylindre amovible est inséré entre le porte-échantillons et l'enceinte : ce cylindre contient aussi 8 ouvertures placées en regard des ouvertures latérales de l'enceinte.

L'enceinte à échantillons contient aussi une vanne à introduction de gaz permettant ainsi d'étudier le comportement des émissions optiques en fonction de la nature et de la pression du gaz.

Le vide est assuré par une pompe turbo moléculaire montée en série avec une pompe ionique et contrôlé par une jauge ionique : on atteint ainsi un vide poussé de l'ordre de  $10^{-8}$  Torr dans l'enceinte.

Le porte-échantillons est en aluminium traité et usiné de façon à minimiser les effets d'impacts éventuels du faisceau d'ions incident ainsi que les effets secondaires de la pulvérisation (bombardement du porte-échantillons par les particules pulvérisées).

Il comprend quatre logements à échantillons, un trou d'alignement permettant le réglage du faisceau d'ions et une tige avec un module de rotation pour faire varier l'angle d'incidence du faisceau d'ions.

Il est monté sur une platine munie de trois vis micrométriques permettant les translations en x, y et z de sorte à bombarder l'échantillon en son centre ou aux extrémités.

Enfin un soufflet placé autour de la tige permet de maintenir les conditions de vide lors des translations.

La lumière émise par les particules éjectées est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur grâce à une lentille biconvexe de focale  $f=135$  mm placée à  $2f$  de l'échantillon et de la fente d'entrée (grandissement 1). Le monochromateur

est constitué de deux miroirs sphériques et d'un réseau holographique monté sur un goniomètre. Le réseau permet de diffracter la lumière incidente ce qui revient à séparer la lumière suivant les longueurs d'onde : c'est l'orientation du réseau (son angle) qui détermine la longueur d'onde.

On ne connaît pas le zéro du goniomètre avec précision : il faut donc le calibrer avant chaque manipulation.

Au niveau de la fente de sortie du monochromateur, les photons sont transmis à un photomultiplicateur qui est relié à une chaîne d'acquisition. Un micro-ordinateur assure la commande du monochromateur et le traitement des données par l'intermédiaire du logiciel PRISM. Une table traçante permet de sortir les spectres sur papier.

### **III-3-3 Etude expérimentale**

Le but a été de déterminer le pouvoir analytique de cette méthode en analysant des alliages de pourcentages massiques connus.

La différence avec l'ICP est que nous étudions les échantillons en surface et non en profondeur : en effet le diamètre du faisceau est de 2 mm et celui-ci décape de fines couches successives à la surface des échantillons.

#### **1) Paramètres indispensables aux mesures**

##### **a) Le temps d'intégration**

Le logiciel « PRISM » nous permet de sélectionner différents temps d'intégration : pourquoi fait-on cela ?

Plus le temps d'intégration est long, plus la mesure sur l'intensité est précise : cela va nous permettre d'obtenir de bons résultats au niveau des zones que l'on veut étudier précisément.

Le temps d'intégration est donc un élément essentiel pour l'étude de nos spectres: nous choisissons un temps court (1 s) pour les zones sans informations

importantes et nous choisissons un temps long pour les zones à analyser avec précision (5 ou 10 s).

Remarque : Nous ne choisissons pas de temps d'intégration plus long car l'acquisition des spectres se fait par pas de  $1,002 \text{ \AA}$  : on analysera des couches très différentes entre le début et la fin du spectre et le résultat n'aurait aucun sens. Pour améliorer les mesures il faudrait un capteur prenant toutes les mesures simultanément.

### **b) L'angle d'incidence**

Nous avons choisi un angle incident de  $70^\circ$  par rapport à la normale à la surface afin d'obtenir le maximum d'intensité : en effet, le maximum de pulvérisation est observé à  $70^\circ$ .

## Chapitre IV :

# Phases et Microstructures

## IV-1 Introduction

La solution solide primaire, ( $\alpha$ Al), le liquide (L) ainsi que la phase secondaire  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu de structure tetragonale centrée avec les paramètres cristallins :

$a = 0.606\text{nm}$  et  $c = 0.487\text{nm}$  [7], sont simultanément présents de 37at%Cu jusqu'à 77.79at%Cu Figure IV-1a-b-d, et Figure IV-3a-b, comme résultat de la transformation eutectique.

La phase  $\delta$  (Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>) se forme par réaction eutectoïde à 650°C Figure IV-2 (a-b) et apparaît à partir de 74atCu jusqu'à 77.9atCu. Quant à la phase Cu<sub>4</sub>Al, elle apparaît dans l'alliage Al-84.5at%Cu. Tableau IV-1.

| Composition | Al <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> | Al <sub>0.63</sub> Cu <sub>0.37</sub>           | Al <sub>0.47</sub> Cu <sub>0.53</sub> | Al <sub>0.26</sub> Cu <sub>0.74</sub>                                    | Al <sub>0.222</sub> Cu <sub>0.777</sub>                                  | Al <sub>0.155</sub> Cu <sub>0.845</sub> | Al <sub>0.096</sub> Cu <sub>0.903</sub> |
|-------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|---|---|
| Structure   | $\alpha$ Al +<br>Al <sub>2</sub> Cu | $\alpha$ Al +<br>Al <sub>2</sub> Cu + $\theta'$ | $\alpha$ Al +<br>Al <sub>2</sub> Cu   | $\alpha$ Al +<br>Al <sub>2</sub> Cu +<br>Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> | $\alpha$ Al +<br>Al <sub>2</sub> Cu +<br>Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> | $\alpha$ Cu + AlCu <sub>3</sub>         | $\alpha$ Cu + AlCu <sub>4</sub>         |

Tableau IV-1. Relation entre composition(% at.) et structure des alliages Al-Cu étudiés.

## IV-2 Identification de la phase thêta'

### IV-2-1 Modèle de passage

La structure cristalline de la phase thêta' est bien établie [8] comme tétragonale centrée (I4/mcm,  $a=0.404\text{nm}$  and  $c=580\text{nm}$ ), et apparaît comme des plaquettes de forme octogonale. La morphologie de ces précipités peut-être déterminée en utilisant l'analyse des groupes de symétrie ponctuelle [9].

Les relations d'orientation entre précipités et matrice requièrent que tous les éléments de symétrie de la phase thêta' soient communs à ceux m3m de la matrice  $\alpha$ Al, le groupe ponctuel d'intersection est le même que celui de la phase thêta' : 4/mmm. Parce que le groupe ponctuel de la matrice contient 48 éléments de symétrie et le groupe ponctuel d'intersection contient 16, l'indice du groupe ponctuel d'intersection dans la matrice  $\alpha$ Al est  $48/16 = 3$ . La symétrie exige dans ce cas, trois variantes cristallographiques équivalentes.

La forme cristalline compatible avec ce groupe ponctuel [10] inclut des pincoids perpendiculaires à l'axe d'ordre 4, et des prismes tetragonaux parallèles à l'axe d'ordre 2 possédant la symétrie miroir requise. La phase tétragonale  $\theta$  (I4/mcm,  $a=0.6066\text{nm}$ ,  $c=0.4874\text{nm}$ ) [11] apparait dans une variété d'orientations et de morphologies. Ceci a été systématiquement examiné par Vaughn et Silcok, qui ont montré qu'il existe 159 orientations connues pour une particule  $\theta$  par rapport à la matrice  $\alpha\text{-Al}$  [12].

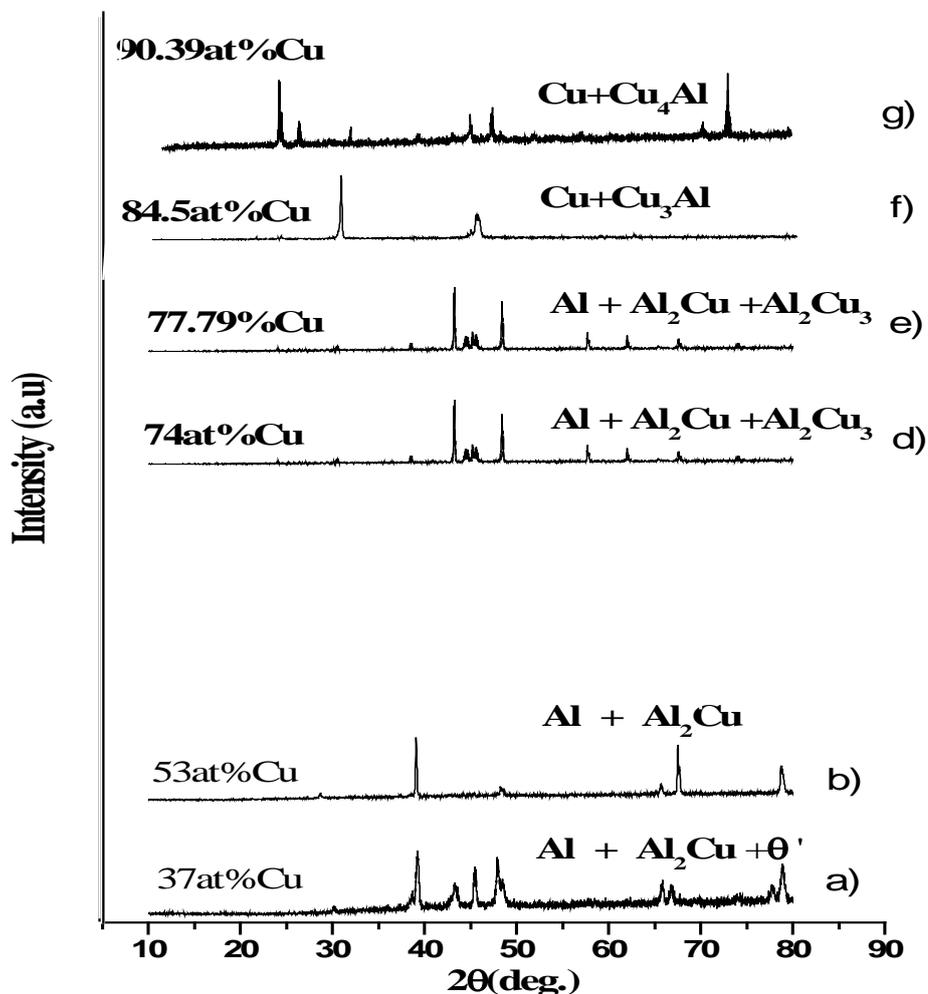
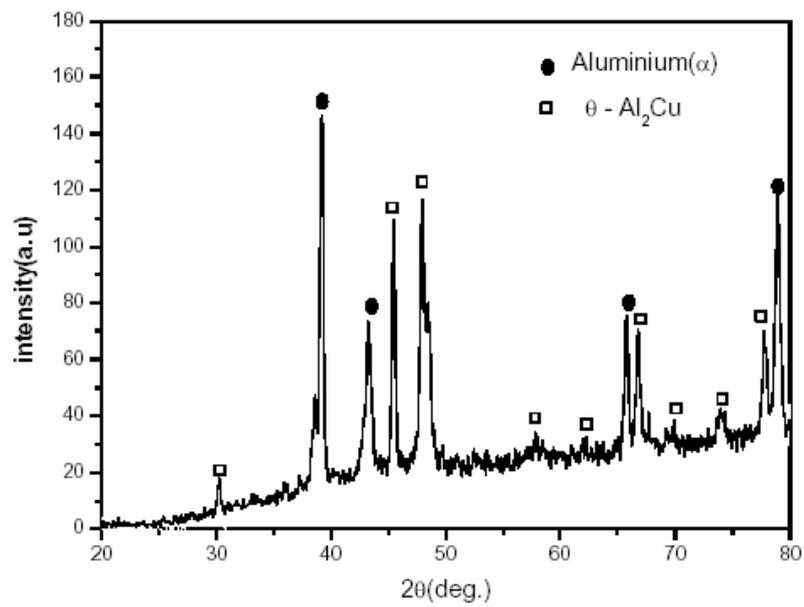


Figure IV-1 a- Diagramme de diffraction des rayons-x des alliages Al-Cu pour différentes compositions d'aluminium

b- Zoom à partir de l'alliage Al-37%atCu



| 2 theta      | d hkl | Al  | Al <sub>2</sub> Cu(θ) | θ'  |
|--------------|-------|-----|-----------------------|-----|
| 30.14        | 2.96  |     | 200                   | 002 |
| 34.55        | 2.59  |     |                       | 111 |
| 37.40        | 2.401 |     | 211                   |     |
| 38.70        | 2.33  | 111 |                       | 102 |
| 39.22        | 2.294 |     |                       |     |
| 40.19        | 2.41  |     |                       |     |
| 43.23        | 2.09  | 200 |                       | 200 |
| 45.44        | 1.993 |     | 310                   |     |
| 48.41        | 1.878 |     | 202                   |     |
| 49.71        | 1.831 |     |                       | 103 |
| 52.56        | 1.739 |     |                       |     |
| 65.78        | 1.417 | 220 | 411                   | 220 |
| 66.75        | 1.399 |     |                       |     |
| 69.86        | 1.344 |     | 420                   |     |
| 74.08        | 1.278 |     |                       | 114 |
| 77.83        | 1.225 | 311 |                       | 411 |
| <b>78.88</b> | 1.212 | 331 |                       |     |

Tableau IV-2 Liste des  $d_{hkl}$  des différentes phases dans l'alliage Al-37at%Cu.

Ces précipités ont probablement évolué par germination et croissance à l'intérieur de la matrice  $\alpha\text{Al}$ . Les précipités  $\theta'$  germent sur les dislocations de la matrice qui possèdent 6 vecteurs de Burgers possibles  $b = a/2\langle 110 \rangle$  Figure IV-2, Figure IV-3 et Figure IV-4a-b.

Le paramètre de  $\theta'$  le long des directions  $[100]$  peut être déduit de la relation suivante :  $c_{\theta'} = a_{\text{Al}} \langle 110 \rangle = 0.572 \text{ nm}$ ,  $a_{\theta'} = a_{\text{Al}}$ , la valeur  $c_{\theta'}$  obtenue à partir de [13] est  $0.580 \text{ nm}$ . La valeur mesurée par DRX est de  $c_{\theta} = 0.590 \text{ nm}$  et  $a_{\theta} = 0.418 \text{ nm}$  Tableau 2.

À partir de ces considérations on peut établir les relations d'orientation entre l'aluminium CFC et la phase  $\theta'$  comme suit :  $(001) \text{ Al} // (001) \text{ p}$  et  $\langle 100 \rangle \text{ Al} // \langle 100 \rangle \text{ p}$ .

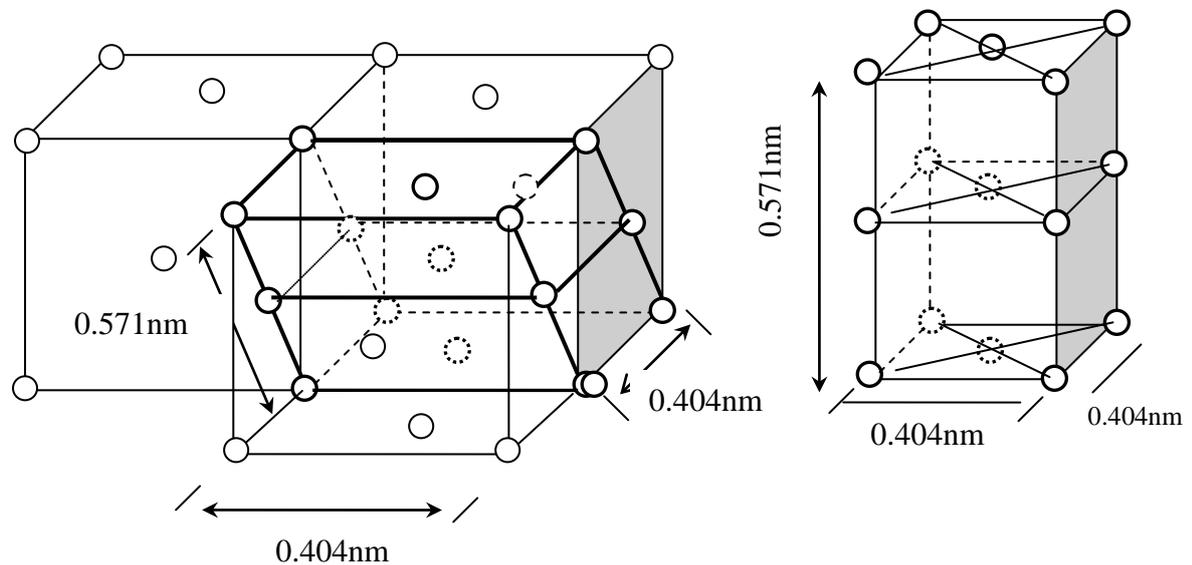


Figure IV-2 Modèle proposé de passage de la maille  $\alpha\text{Al}$  à la maille  $\theta'$ .

Les atomes incorporés de Cu dans le réseau d'aluminium pur remplacent les atomes d'aluminium seulement dans la direction c du précipité parce que  $c = 0.571 \text{ nm}$  et  $2 (r_{\text{Al}} + r_{\text{Cu}}) = 0.542 \text{ nm}$ .

Le long de la direction [001] des précipités, la couche pure de Cu et la couche pure d'Al s'empilent alternativement. En même temps, les couches remplies par des atomes de Cuivre, Cu (0.0, 1/2), ont les mêmes arrangements comparés aux couches remplies par des atomes d'aluminium, Al (0.0.0), (1.0.0), (0.1.0), (0.0.1). La disparité de réseau serait induite par la différence de taille entre les atomes d'Al et les atomes de Cu,  $\Delta r (\text{nm}) = (r_{\text{Al}} - r_{\text{Cu}}) = +0.015 \text{ nm}$ , l'atome de Cuivre est plus petit en taille que l'atome d'aluminium (~10%). Les précipités discrets de phase  $\theta'$  agissent comme des régions de concentration de contrainte, comme si de petits trous ont été faits dans l'alliage. Les dislocations peuvent passer directement par des zones de Guinier-Preston(GP), alors que les précipités discrets peuvent agir en tant que pièges pour des dislocations, concentrant l'effort localement et par la suite, menant à l'effondrement des particules de précipité.

La phase  $\theta'$  possède une structure tétragonale avec un paramètre différent de celui de la matrice, chaque particule est entourée par un réseau de dislocations. La taille de la phase  $\theta'$  dépend du temps et de la température et peut varier de 10 à 600 nm avec une épaisseur de 10-15 nm.

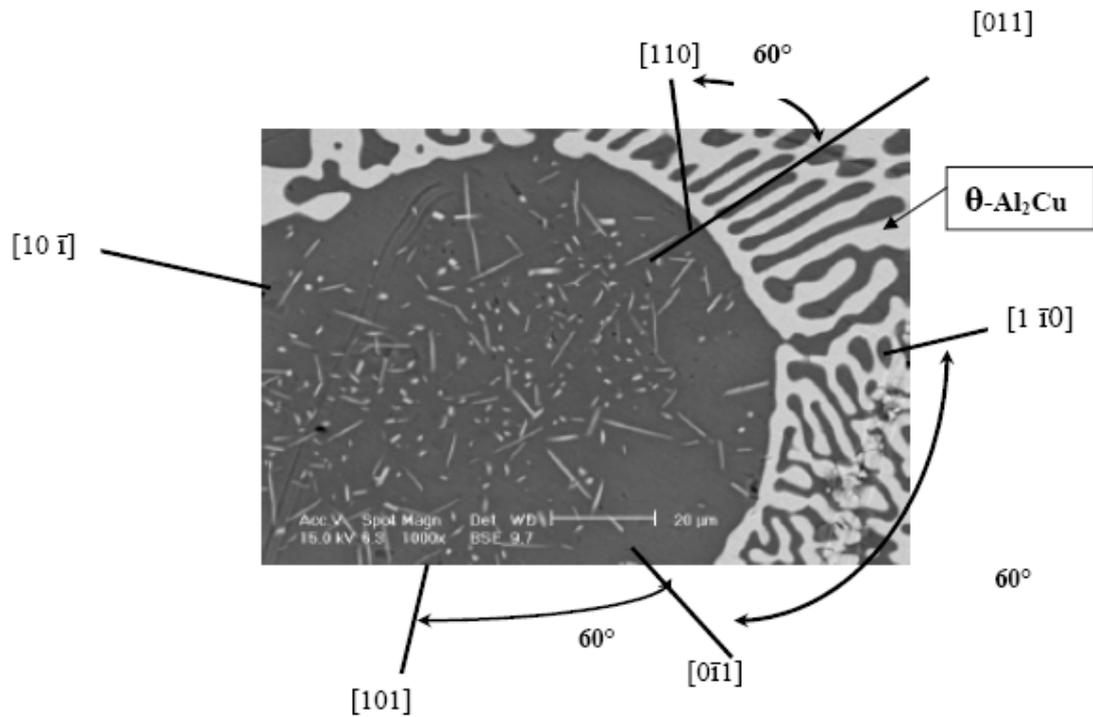
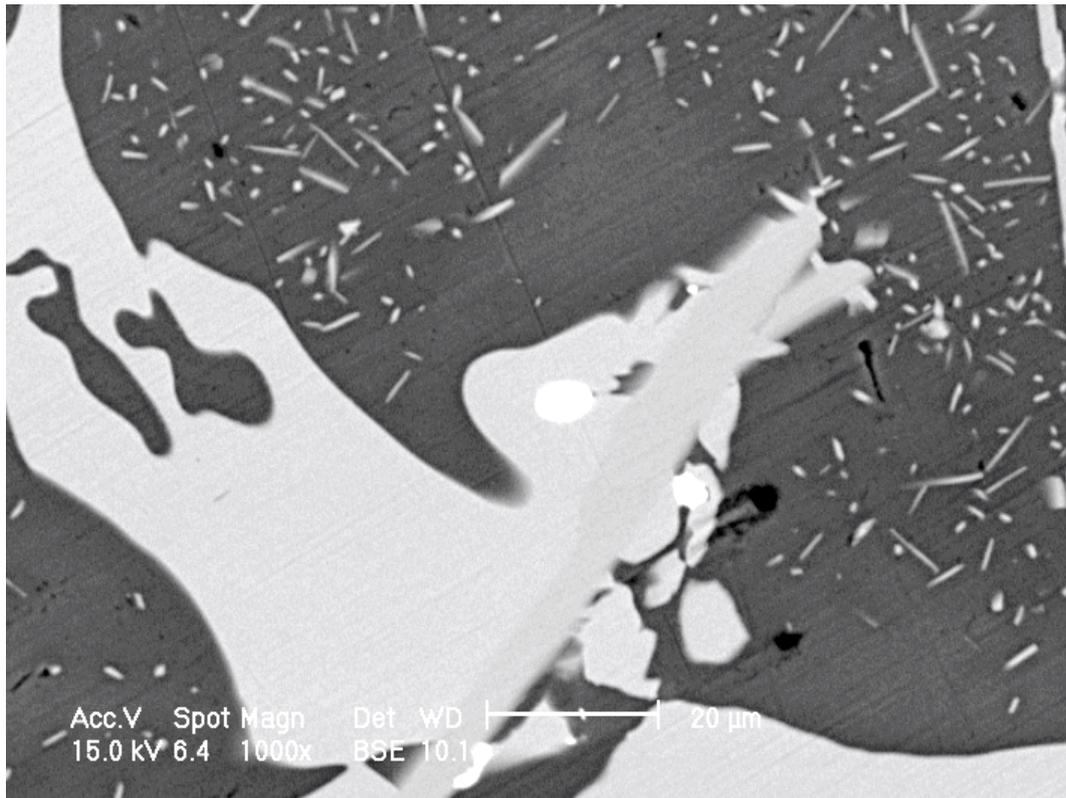


Figure IV-3. Micrographie de microscopie électronique à balayage montrant des précipités de phase thêta' à l'intérieur d'un grain dendritique et des lamelles de phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dans les espaces interdendritiques dans l'alliage Al-37at%Cu.



a)  
Figure IV-4 a) et b) Micrographie électronique à balayage montrant la morphologie des précipités de phase thêta'.



b)

#### **IV-2-2 Forme des précipités :**

Nous pouvons déduire que la nouvelle phase cristallise dans le système tetragonal et appartient au groupe ponctuel  $G_{II}=2/m2/m2/m$ . La morphologie de ces précipités est expliquée en utilisant l'analyse de groupe de symétrie de point d'intersection [11]. La forme des précipités est guidée par le groupe ponctuel H. Si un précipité de phase  $\theta'$  se développe dans la matrice Al avec une interface de normale  $n_1 = [10\bar{1}] // [100]_p$ , la symétrie  $2/m2/m2/m$  mène à la formation d'un volume étroit de parallélépipède dont les 6 surfaces sont parallèles deux à deux avec  $n_1$  normal à  $n_2$  et  $n_3$ .

$n_1$ , normale de  $n_2$  sont déduits de  $n_1$  par des éléments de symétrie de groupe de H et seront respectivement  $[010]_{Al} // [010]_p$  et  $[101]_{Al} // [001]_p$ , suivant les indications des figures IV-5 et IV-6.

Si l'interface n1 se développe par la symétrie 2/m, l'interface - n1 se développe avec la même symétrie. Les deux autres éléments de symétrie 2/m sont appliqués au pinacoid constitué par les interfaces avec n1 et - n1 mène au volume fermé par les pinacoids (n1, - n1), (n2, - n2), (n3, - n3). Le fait que les interfaces n'ont pas les mêmes dimensions peut être lié à la variation de cohérence et à la densité atomique. Ainsi le nouveau précipité de phase théta' se développe plus rapidement dans la direction  $[10-1]_{Al}$  (n2) que dans  $[101]_{Al}$  équivalente de direction (n1) qui est perpendiculaire et a la même densité atomique parce que la variation de cohérence est égale à celle dans la direction  $[10-1]$  de l'aluminium.

Le groupe ponctuel mcm et la cellule primitive représentés dans le tableau VI-3, nous permettent de proposer que le groupe d'espace de symétrie de la nouvelle phase soit  $I4/mcm$ . Les distances calculées de  $d_{hkl}$  sont en très bonne concordance avec le résultat expérimental. Le tableau VI-2.

|                 |                          |             |
|-----------------|--------------------------|-------------|
|                 | $G_{II} \longrightarrow$ | $2/m2/m2/m$ |
| $G_I$<br>↓      | $G_I \cap G_{II}$        |             |
| $4/m\bar{3}2/m$ |                          | <b>mmm</b>  |

Tableau IV-3. Orientation des éléments de symétrie entre les groupes ponctuels  $G_I = 4/m\bar{3}2/m$  et  $G_{II} = 2/m2/m2/m$ .

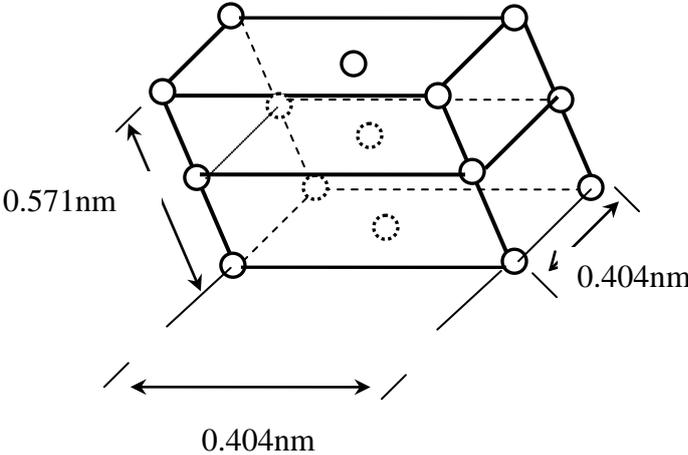


Figure IV-5 Maille primitive de la phase thêta' issue de  $\alpha$ -Al

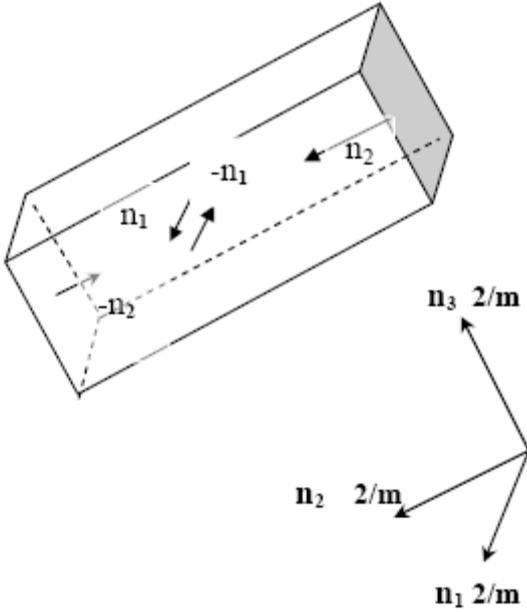


Figure IV-6 forme possible de précipité.

### IV. 3 Microdureté

La microindentation Vickers a été employée pour déterminer le durcissement mécanique intrinsèque des alliages Al-Cu. La charge appliquée était de 100g. La variation de la microdureté en fonction de la teneur en cuivre est montrée dans la figure VI-7a. Entre 10at%Cu de 53at%, la variation n'est pas sensible à la composition, la grosseur du grain est influencée seulement par le taux de refroidissement [16].

La grosseur du grain ( $d$ ) dépend également du taux de refroidissement et cette dépendance peut être écrite sous la forme  $D=Av^{-n}$  avec  $n$  constante proche de 0.5 et  $A$  un coefficient qui dépend fortement de la concentration de cuivre [17]. Il est important de noter que la grosseur du grain dépend également de la germination et de la croissance.

Pour des teneurs plus élevées en cuivre, la microdureté atteint une valeur maximum d'environ 1770 MPA correspondant à 85at%Cu où le composé intermétallique  $AlCu_3$  ( $\beta$ ) (bcc) est présent Figure VI-7b. La microdureté augmente selon une courbe en forme de S [18]. Le stade I de cette courbe (%Cu de 20at.% à 37at. %) présente peu de dépendance à l'égard de la composition de cuivre. A la différence du premier stade (I), la dureté est très sensible à la concentration de cuivre dans le deuxième stade (II) (%Cu de 37 at.% à 70 at. %). Figure IV-8a et b montrent respectivement la différence de grosseur du grain pour les alliages Al-37at%Cu et Al-70at%Cu. Une augmentation de la teneur de Cuivre des alliages Al-Cu est accompagnée d'une augmentation de dureté. En premier lieu, ceci procède à partir de la phase plus dure de  $\theta$ . Mondolfo, par exemple, indique une dureté quatre fois plus élevée pour des alliages Durals soumis à un traitement thermique que des alliages Al-Cu conventionnel [19]. L'augmentation de la quantité de la phase est accompagnée d'une augmentation de la fragilité. Dans les alliages cuivre- aluminium traités par laser et pour une concentration de cuivre dans la gamme 0- 40 % poids [20], on

constate qu'une dureté Vickers de 470 kgf/mm<sup>2</sup> peut être atteinte, qui est élevée une fois comparée à une valeur de 120 kgf/mm<sup>2</sup> pour un alliage Dural soumis à un traitement thermique.

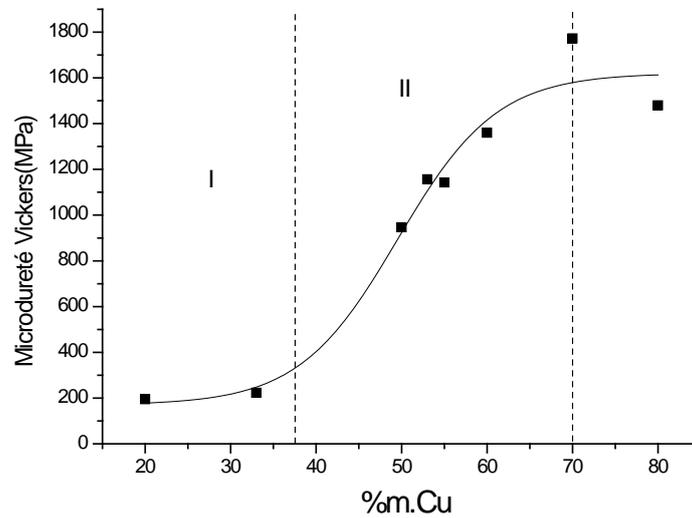


Figure VI- 7a Variation de la microdureté des alliages Al-Cu avec la teneur en cuivre (%Cu : 0-80% m).

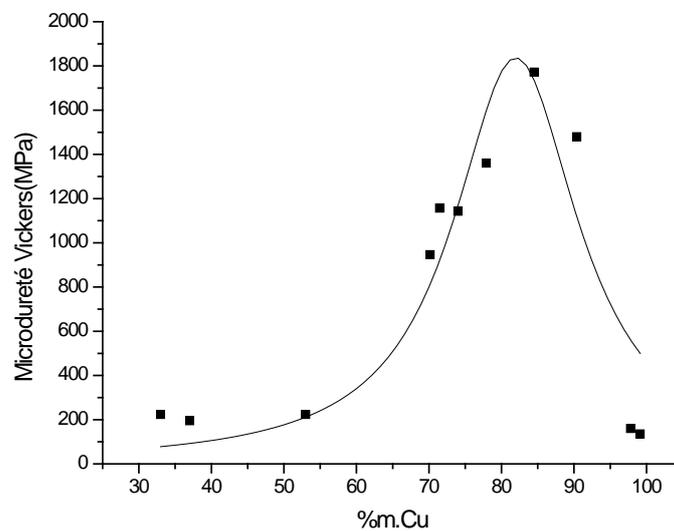
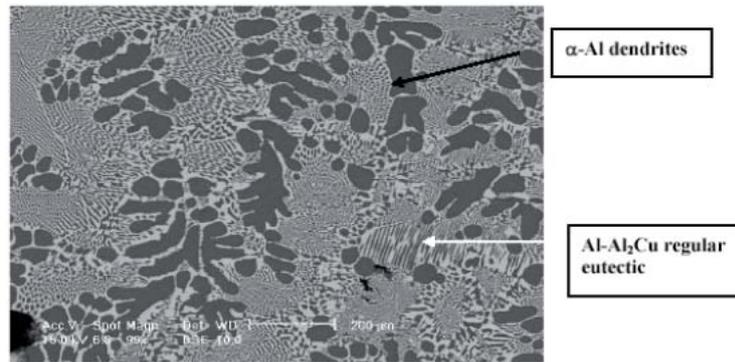
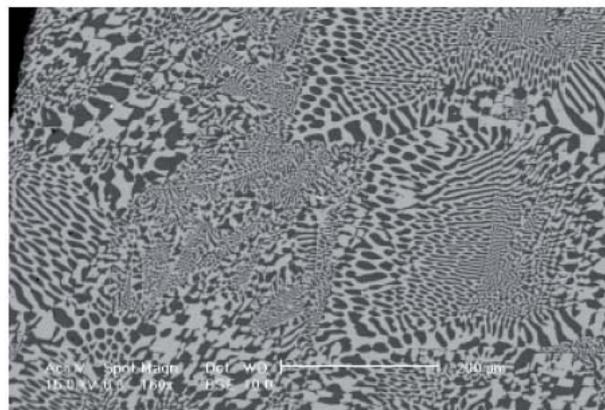


Figure VI-7b Variation de la microdureté Vickers sur tout le domaine de composition en cuivre des alliages étudiés (%at.).



(a)



(b)

Figure VI- 8 a- Alliages Al-37at%Cu (Mélange dendrites et eutectique)  
 b-Alliage Al-70at%Cu (Totalement eutectique).

Cependant, l'augmentation de la dureté due au traitement de laser devrait être expliquée par une combinaison des phénomènes suivants :

- Premièrement, une amélioration en structure se produit, entraînant une augmentation de la dureté [20-21]. Cette augmentation doit également être expliquée par le changement du type de structure que la phase riche de Cu offre : cellulaire à lamellaire [22].
- Deuxièmement, les degrés de surfusion, qui peuvent être atteints par le traitement laser, causera une plus grande fraction du Cuivre susceptible d'être maintenue dans la solution solide [23]. En outre, comme cité précédemment, la précipitation commence par la formation des zones G-P suivies de  $\theta''$  et de la phase  $\theta'$ . Dans cet ordre de précipitation, la dureté augmentera en raison de la perte de cohérence entre les précipités et la matrice d'aluminium causant à la matrice d'être fortement tendue.

D'une part, la dureté diminuera en raison de l'espacement plus grand entre les précipités. La dureté maximum en alliages conventionnels sera ainsi associée à une combinaison de  $\theta''$  et de  $\theta'$  [24]. Néanmoins, pendant la formation des zones G-P, comme la phase  $\theta''$  et la phase  $\theta'$  dans les alliages traités par faisceau laser, la distance entre ces précipités sera contrainte par la taille des cellules. En même temps que la solution solide durcissante, la taille décroissante de cellules contribuera à une augmentation de dureté.

#### IV-4 Vitesse de solidification

Dans le cas de l'alliage Al-37at%Cu, l'espacement secondaire de bras de dendrite a été évalué à environ 40 $\mu$ m Figure IV-8a. L'espacement entre les lamelles eutectiques Al-Al<sub>2</sub>Cu, ont été mesurés à partir des micrographies de microscopie électronique à balayage Figure IV-8a, et ont été estimés à 4 $\mu$ m, alors que pour Al-70at%Cu entièrement eutectique, l'espacement interlamellar eutectique a été estimé à environ 12.6 $\mu$ m Figure IV-8b.

La croissance des dendrites est un processus concurrentiel avec la croissance de l'eutectique. Quand le taux de refroidissement est bas, on forme plus d'eutectique et quand le taux de refroidissement est élevé, on forme plus de dendrites. La présence totale d'eutectique est à relier à une vitesse de refroidissement faible, par contre une vitesse de refroidissement plus élevée est responsable de l'apparition d'un mélange : dendrites-eutectique comme cela a été observé dans les alliages Al-Si binaire et La66Al14 (Cu, Ni) 20 [25], [26].

Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer la loi de croissance pour eutectiques et obtenir l'espacement [27-30]. Pour une interface non facettées, la théorie la plus réussie est celle de Jackson et Hunt [29] qui propose la loi de croissance suivante.  $\lambda^b V = c$  où c et b sont constants Figure VI-9a-b.

L'espacement entre lamelles d'eutectique Al-Al<sub>2</sub>Cu, Figure VI-8a-b et Figure VI-9a, a été mesuré à partir de micrographies MEB, et a été estimé à approximativement 4 $\mu$ m, qui permet, à l'aide de la loi empirique  $\lambda = 10^{-5} V^{-1/2}$ ,

Figure VI-10, d'estimer la vitesse de croissance de l'interface solide-liquide pendant la solidification à  $4.10^{-4}$  cm/s. Cette valeur pourrait être considéré relativement si on la compare aux vitesses de solidification obtenues généralement dans les alliages solidifiés rapidement et notamment les alliages Al-Cu [27]. Cette valeur de la vitesse de solidification est en très bon accord avec celles prévues par la courbe de stabilité issue du modèle de Mullins-Sekerka [31], supposant le gradient dans le liquide à  $G_L = 2.0.10^4$  K/m, Figure VI-11.

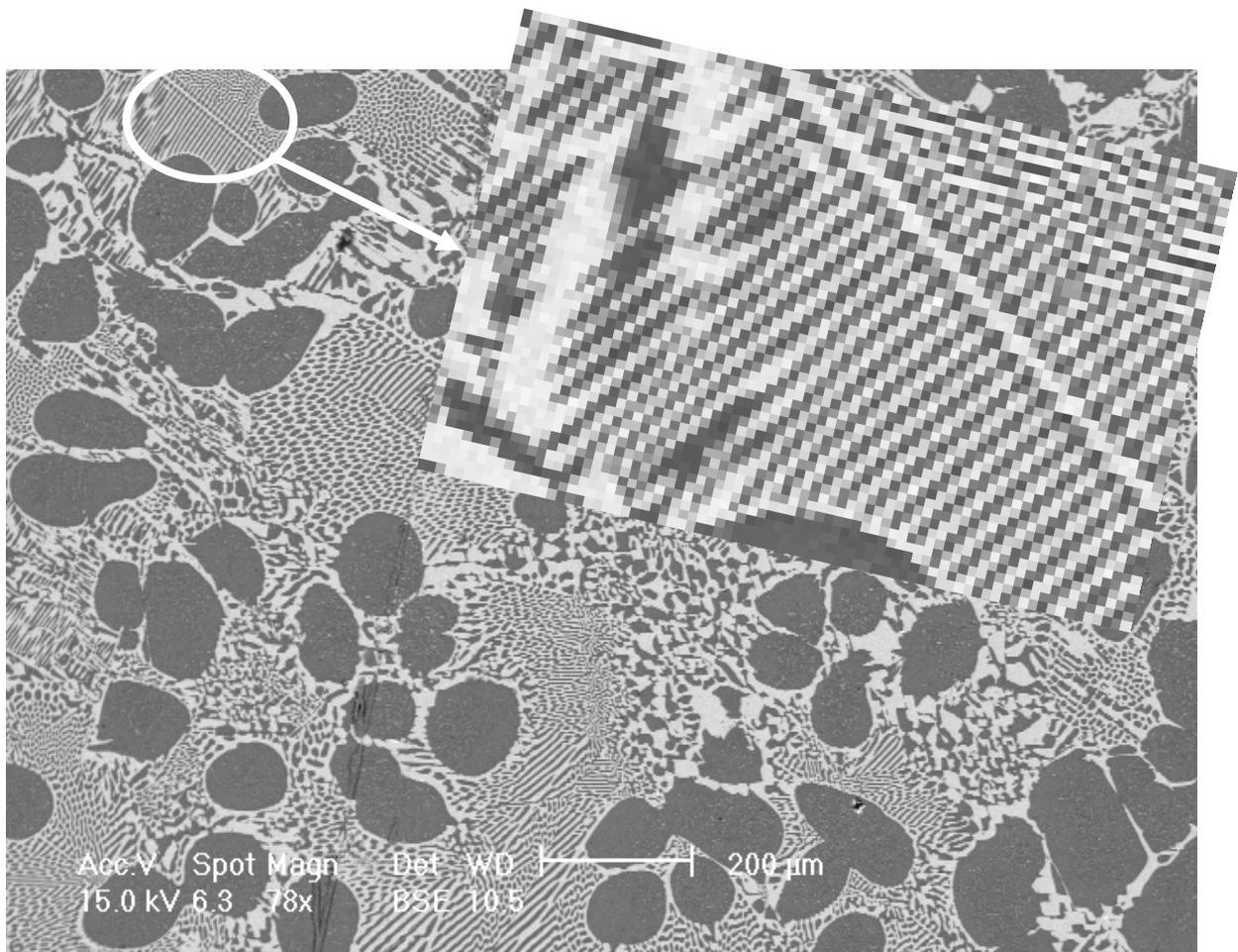


Figure VI-9-a Micrographie électronique à balayage d'un alliage Al-Cu montrant des lamelles d'eutectique lamellaire régulier. En médaillon le zoom d'une zone à eutectique lamellaire Al-Al<sub>2</sub>Cu.

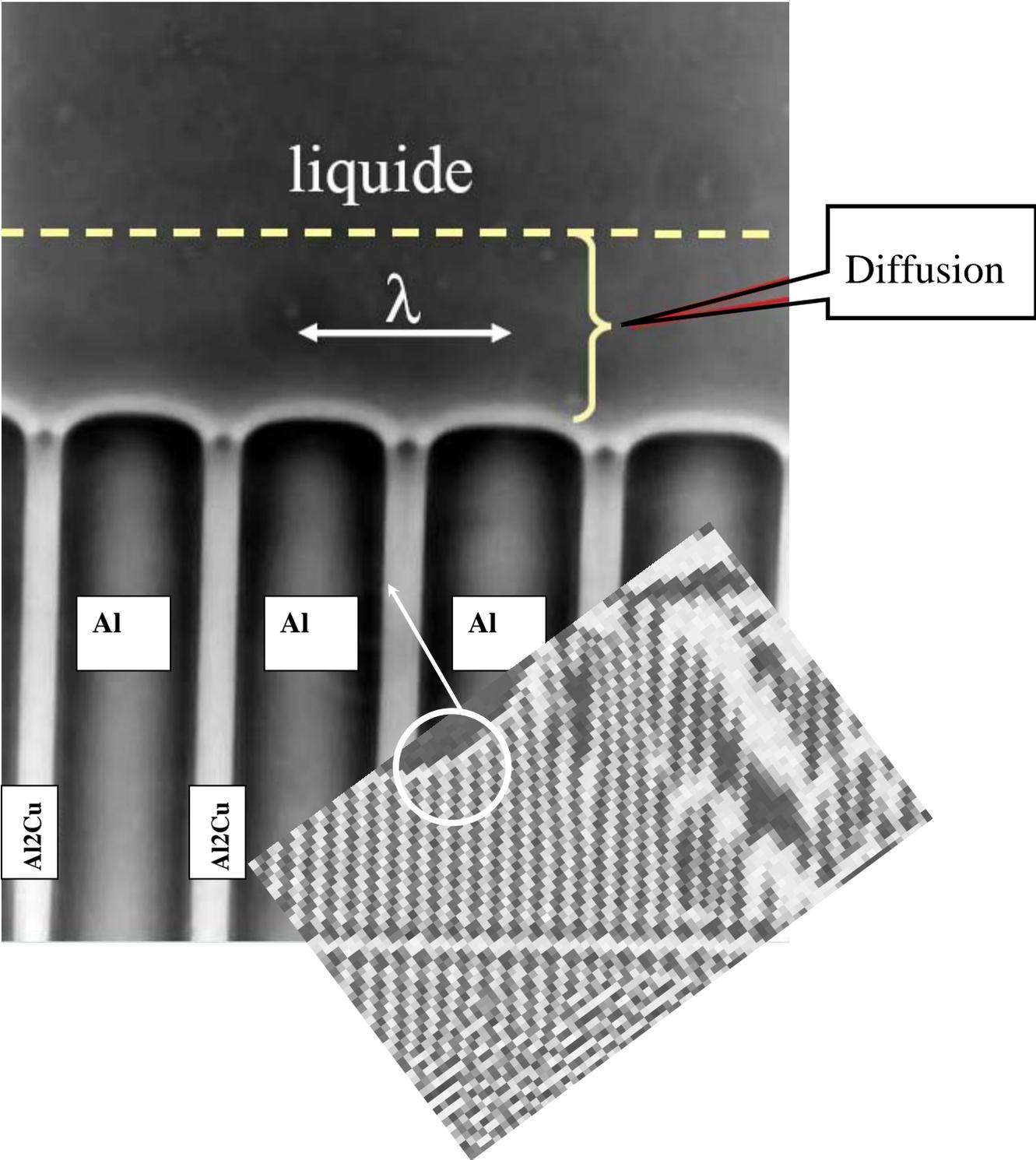


Figure VI-9-b Zoom sur l'eutectique lamellaire régulier Al-Al<sub>2</sub>Cu.

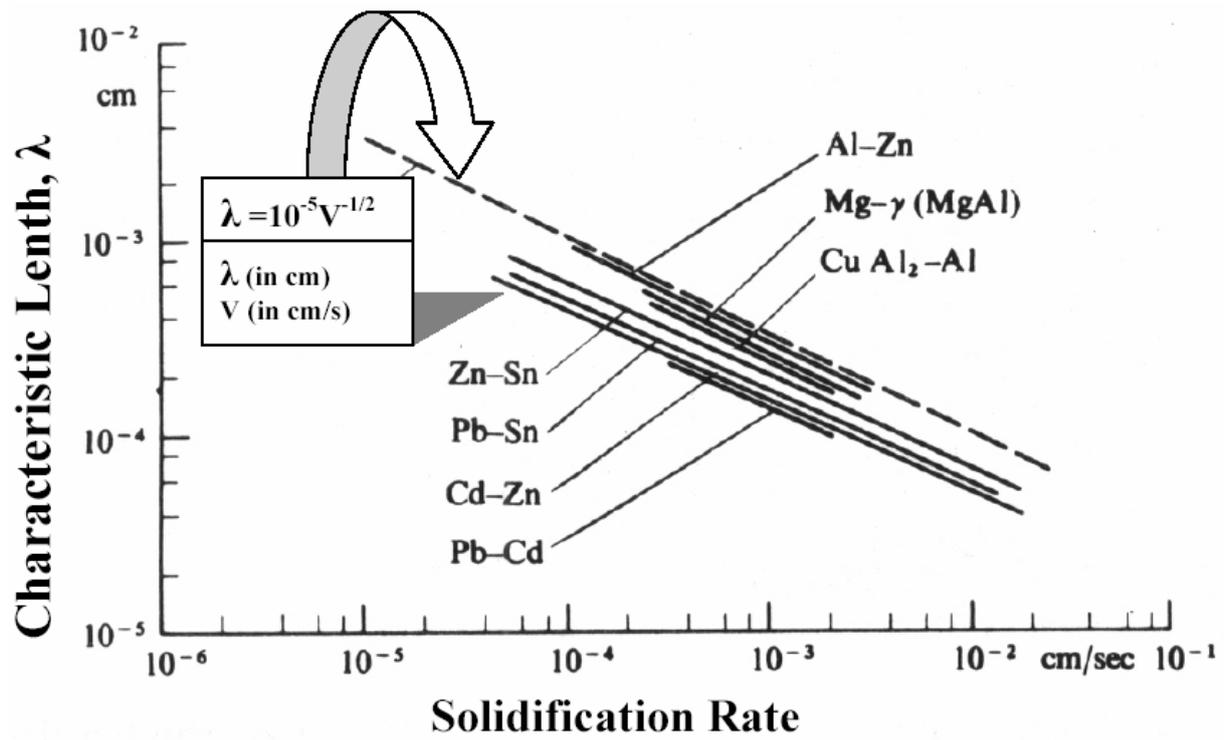


Figure VI-10 Relation Espacement interlamellaire d'eutectique- Vitesse de solidification.

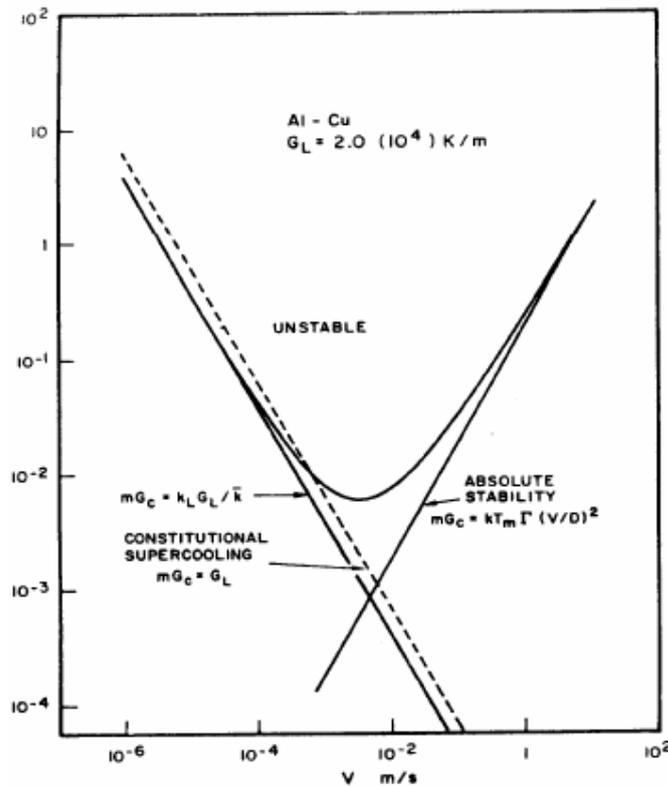


Figure VI-11 Courbe de stabilité/ instabilité selon le modèle morphologique de Mullins et Sekerka [31].

#### IV-5 Séparation par induction électromagnétique :

En métallurgie, un milieu hautement conducteur (alliage liquide en surfusion), contient de petites inclusions solides dont la taille est de l'ordre de 5-50 $\mu\text{m}$  [32]. Par exemple, un bain fondu d'aluminium contient un grand nombre (500 à 10 000 particules par kilogramme) de petites inclusions non métalliques (50 $\mu\text{m}$  de taille) cf. : Oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , spinels ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), carbures ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) avec des points de fusion très élevés.

Ces inclusions peuvent altérer les propriétés mécaniques du matériau ou être responsables de sa dégradation (Corrosion).

La séparation des inclusions peut être réalisée par plusieurs méthodes :

Sédimentation par gravité, flottaison, filtration, ou séparation électromagnétique [32].

Ce type de séparation, a été étudié par El-Kaddah et al. [33–34]. Considérons un inducteur hélicoïdal, l'alliage liquide se trouve dans un creuset à l'intérieur de l'inducteur où le champ magnétique est donné approximativement par :

$$B_z = \mu_0 NI/L, B_r = 0, B_\theta = 0$$

*N* : Nombre de spires de l'inducteur, *L* : Longueur,  $I = I_0 \cos \omega t$  (Courant alternatif appliqué au solénoïde).

La figure IV-12 montre une inclusion de forme parfaitement sphérique à l'intérieur d'un grain dendritique de phase  $\alpha$  dans l'alliage Al-37%at.Cu.

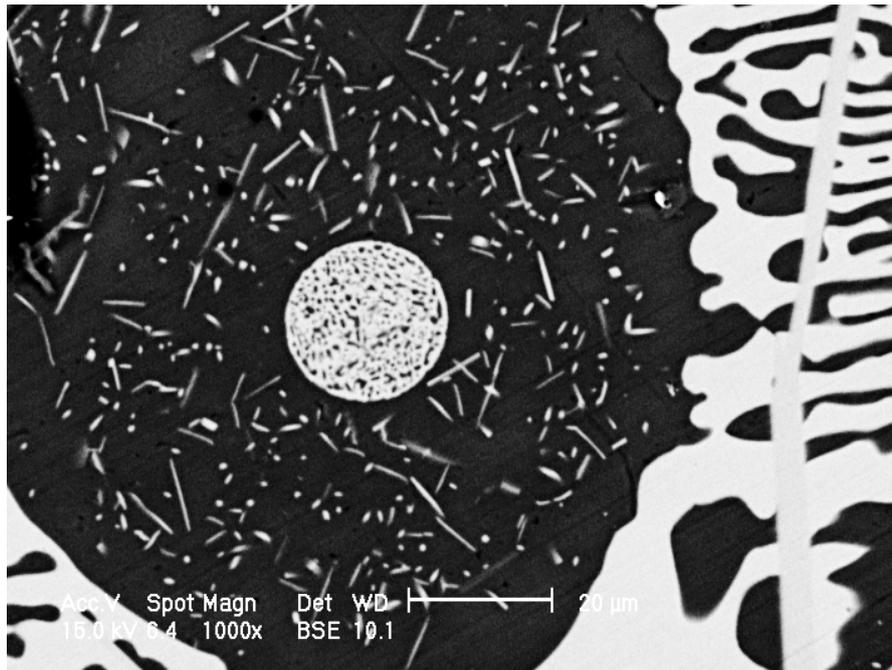


Figure IV-12 Micrographie électronique à balayage montrant une inclusion d'une phase non conductrice à l'intérieur du grain aux cotés des précipités de phase thêta'.

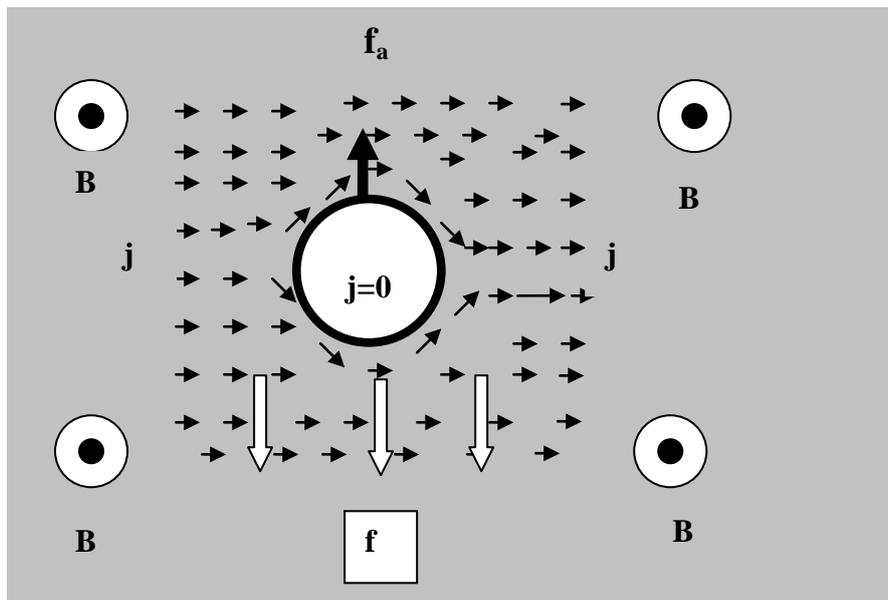


Figure IV-13 Schéma montrant la force d'Archimède électromagnétique responsable de la séparation.

La séparation électromagnétique implique une flottaison des inclusions dans un fluide conducteur (alliage en fusion) par la force d'Archimède électromagnétique Figure IV-13.

Une force électromagnétique (de Lorentz) extérieure agit sur le bain fondu, en revanche, comme réaction à cette force extérieure (3<sup>ème</sup> loi de Newton), les inclusions se déplacent dans la direction opposée et subissent une séparation Figure IV-14.

La densité de courant  $\mathbf{j}$  traverse le liquide de gauche à droite, comme indiqué par les flèches. Idéalement, il n'y'a pas de courant dans l'inclusion parce que cette dernière n'est pas conductrice ( $\mathbf{j} = 0$ ).

Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de la figure, et la force résultante de Lorentz est appliquée dans la direction sud par rapport au plan de la figure  $\mathbf{f} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$ . Les inclusions exercent une force opposée à cette direction.

La force appliquée  $f_a$  sur l'inclusion s'appelle force d'Archimède électromagnétique. Plus précisément, la force d'Archimède électromagnétique  $f_a$  est reliée à la force de Lorentz  $f$  par la relation  $f_a = -\psi f$  où  $\psi$  est un facteur de forme égal à 3/4 pour une particule sphérique [33].

#### **VI-4 Conclusion :**

Comme nous pouvons en déduire de notre discussion, l'approche cristallographique et le modèle de structure que nous proposons semble être très réaliste puisqu'ils mettent en évidence, effectivement, les six variantes de phase  $\theta$  avec la structure tétragonale centrée et déterminent les six directions  $\langle 110 \rangle$  le long desquels ces précipités se développent dans la matrice f.c.c (aluminium) avec une forme du cristal compatible. Encore d'autres investigations complémentaires sur cette nouvelle phase, par T.E.M et H.R.E.M seraient complémentaires et confirmeraient notre modèle.

La précipitation de la phase métastable  $\theta$  est la preuve de l'efficacité du procédé HF. Par ailleurs la microdureté des alliages Al-Cu peut être "boostée" par l'incorporation de cuivre et l'apparition des zones de Guinier-Preston(GP).

Le procédé de fusion HF que nous avons utilisé s'avère très efficace dans le cas de la séparation électromagnétique d'inclusions non conductrices.

#### **IV-6 References**

1. M.F. Ashby, DRH. Jones, Matériaux 2.microstructure et mise en œuvre, Dunod 1991, Paris.
2. O Hall, Proc. Phys. Soc., London, 1951, p. 747.
3. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., London, Vol. 173 (1953), p. 25.
4. R.D. Arnell, R.I. Bates, Vacuum, 43 (1992), p. 105.
5. F.Sanchette, Tran Huu Loi, C. Frantz, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995), p. 903.
6. T.Uesugi , Y. Takigawa , K.Higashi Materials Science Forum Vols.561-565 (2007) p997 .
7. E.L. Rooy, Metals Handbook, vol. 15, ASM International, Materials Park,Ohio, 1988.
8. J.E. Spinelli, D.M. Rosa, I.L. Ferreira, A. Garcia, Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct . Process . 383 (2004) 271.
9. A. J. Bradley and P. Jones: An X-ray investigation of the Cu–Al alloys. J. Inst. Met. 51:131–162 (1933).
10. T.Z. Kattamis, J.C. Coughlin, M.C.Flemings .Transactions of the metallurgical society of AIME 239 (10): pp 1504- 1967
11. J. W. Cahn and G. Kalonji: Symmetry. In Proc. Intl. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, Aug. 10–14, 1981.
12. J. M. Silcock, T. J. Heal and H.IC Hardy, J. Inst. Metals, 82, 239 (1953-1954).
13. C.Laird , HI.Aaronson . Trans Metall Soc AIME 1968; 242:1393.
14. U. Dahmen and K.H. Westmacott, Ledge structure and the mechanism of  $\theta'$  precipitate growth in Al-Cu. Physica

Status Solidi A, 1983. **80**(1): p. 249-62.

15. J.F. Nie and B.C. Muddle, Lattice correspondence and diffusional-displacive phase transformations. *Materials Forum*, 1999. **23**: p. 23-40.

16. L. Arnberg, L. Backerud, G. Chai, vol. 3, American Foundry men's Society, Des Plaines, USA, 1996.

17. Suyitno, D.G. Eskin, V.I. Savran, L. Katgerman, *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 3551–3561.

18. M. Takeda, Y. Maeda, A. Yoshida, K. Yabuta, S. Konuma and T. Endo, *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 6, pp. 643–649, 1999.

19. L. F. Mondolfo, Butterworth, London (1976).

20. J. L. De Mol van Otterloo, D. Bagnoli, J. Th. M. De Hosson *Acta metall. mater.* Vol. 43. No. 7, pp. 2649–2656, 1995

21. E. O. Hall, *Proc. Inst. Phys. Soc. B*, 64, 742 (1951); W.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*

173, 25 (1953).

22. H. J. Hegge and J. Th. M. De Hosson, *Acta Metall.* 38, 2471 (1990).

23. J. Noordhuis and J. Th. M. De Hosson, *Acta Metall.* 41, 1989 (1993).

24. J. M. Silcock, T. J. Heal and H. C. Hardy, *J. Inst. Metals*, 82, 239 (1953-1954).

25. Y. Zhang, I. Mei-Ling Lee, H. Tan, Q. Jing, Y. Li, *Intermetallics* 12, no.10, pp 1279-1283 Oct . 2004 pp 1279-1283

26. H. Tan, Y. Zhang, D. Ma, Y. P. Feng, and Y. Li, *Acta Mater.*, 51, no. 15, pp. 4551-4561, Sep. 2003.

27. K.A. Jackson and J.D. Hunt: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, 236 (1966), p. 1129.

28. P. Magnin and W. Kurz: *Acta Metall.*, 35 (1987), pp. 1119-1128

29. T. Sato and Y. Sayama: *J. Crystal Growth*, 22 (1974), p.259.

30. M.Y. Debili, C.Frantz, N.Boukhris, M.Draissia, T.Berchi, International conference on research trends in Science and technology, RTST 2000, March 6-8, 2000 Beirut and Bibles, Lebanon.
31. R.Mehrabian, Rapid solidification processing, Principle and technologies, I(1978).
32. S. Makarov, R. Ludwig, and D. Apelian, "Inclusion removal in molten aluminum: Mechanical, electromagnetic, and acoustic techniques," *Trans. Am. Foundrymen's Soc.*, vol. 107, pp. 727–735, 1999.
33. N. El-Kaddah, "A comprehensive mathematical model of electromagnetic separation of inclusions in molten metal," in *Conf. Records IEEE Ind. Applicat.*, 1988, pp. 1162–1167.
34. A. D. Patel and N. El-Kaddah, "Kinetics of inclusion removal from molten aluminum under an applied alternating magnetic field," *Light Metals*, pp. 1013–1018, 1997.

## Chapitre V :

# PULVERISATION PAR BOMBARDEMENT IONIQUE DES ALLIAGES Al-Cu

## V-1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier la possibilité de développements des alliages Al-Cu élaborés par fusion HF en tant que cibles destinées à la pulvérisation cathodique (Sputtering), après laminage à froid et usinage. L'utilisation du bombardement ionique va nous permettre de suivre la stabilité de ces alliages du point de vue de la composition nominale.

Le bombardement par faisceau d'ions est un moyen qui permet de sonder la surface d'un matériau dans un but analytique, qui identifie les particules éjectées par leur masse. (Voir chapitre III).

La spectroscopie optique [1-7], qui emploie la lumière émise par les particules excitées, a d'autres avantages. Le signal faible est affecté par des problèmes de charges spatiales dans le cas des cibles isolantes. La technique est relativement bon marché et facile à utiliser. Géométriquement, un microrelief se développe pendant le bombardement si la zone d'impact et la direction de l'incidence sont laissées inchangées et si l'échantillon est polycristallin. Chimiquement, les changements extérieurs de composition sont dus aux différences de rendements de pulvérisation et aux déplacements atomiques à l'extérieur et vers l'intérieur.

Le but de ce chapitre est d'évaluer certains de ces effets et de discuter leurs implications par l'usage de la spectroscopie optique de faisceau d'ions dans l'analyse extérieure. Plusieurs exemples sont considérés : l'aluminium oxydé, le cuivre oxydé, l'alliage monophasé  $\text{Cu}_4\text{Al}$  et les alliages Al 71.4 Cu 28.6 et Al 78.4 Cu 21.6 hypoeutectiques.

## V-1 Résultats expérimentaux

Nous avons travaillé sur des alliages de cuivre et nous avons aussi étudié un échantillon d'aluminium pur ainsi qu'un échantillon de cuivre pur.

Les alliages préparés sont de compositions massiques suivantes : Cu20 Al80, Cu33 Al67, Cu90 Al10.

### 1) Etalonnage de l'appareil

Nous étalonnons l'appareil avec deux solutions étalon : QC7 et QC21.

Après avoir vérifié que l'ICP reconnaissait les longueurs d'ondes des différents éléments des étalons QC7 et QC21, nous avons analysé nos différents échantillons d'alliage cuivre aluminium.

Le tableau V-1 suivant donne les divers éléments reconnus par chacune des deux solutions étalon.

| Solutions étalon | QC7 | QC21 |
|------------------|-----|------|
| Eléments         |     |      |
| Potassium (K)    | *   |      |
| Aluminium (Al)   | *   |      |
| Baryum (Ba)      | *   |      |
| Bore (B)         | *   |      |
| Argent (Ag)      | *   |      |
| Sodium (Na)      | *   |      |
| Silicium (Si)    | *   | *    |
| Arsenic (As)     |     | *    |
| Béryllium (Be)   |     | *    |
| Calcium (Ca)     |     | *    |
| Cadmium (Cd)     |     | *    |
| Cobalt (Co)      |     | *    |
| Chrome (Cr)      |     | *    |
| Cuivre (Cu)      |     | *    |
| Fer (Fe)         |     | *    |
| Lithium (Li)     |     | *    |
| Magnésium (Mg)   |     | *    |

|                |  |   |
|----------------|--|---|
| Manganèse (Mn) |  | * |
| Molybdène (Mo) |  | * |
| Nickel (Ni)    |  | * |
| Plomb (Pb)     |  | * |
| Antimoine (sb) |  | * |
| Sélénium (Se)  |  | * |
| Strontium (Sr) |  | * |
| Titane (Ti)    |  | * |
| Thallium (Tl)  |  | * |
| Vanadium (V)   |  | * |
| Zinc (Zn)      |  | * |

Tableau V-1 Divers éléments reconnus par chacune des deux solutions étalon.

Le but de cette analyse est de connaître avec précision les concentrations massiques du cuivre et de l'aluminium dans chacun des échantillons et de déterminer s'il y a des impuretés.

Nous obtenons deux séries de mesures car l'ICP reconnaît deux raies de l'aluminium : les raies 3082,14 Å et 3961,52 Å (voir les tableaux V-2 et V-3).

**Rapports Cu/Al de différents alliages Cu-Al mesurés à l'ICP pour la raie  
3082,14 Å de Al**

| Echantillons préparés | Concentration en cuivre (dilution de 20 000 ml)* (en µg/l) | Concentration en aluminium (dilution de 20 000 ml)* (en µg/l) | Rapport de Cu/Al** | Rapport Cu/Al mesuré*** | Echantillons obtenus |
|-----------------------|--|---|--------------------|-------------------------|----------------------|
| Cu20 Al80             | 995,6  | 3663,9  | 0,25               | 0,27                    | Cu21 Al79            |
| Cu33 Al67             | 1702,8   | 4352,3  | 0,49               | 0,39                    | Cu28 Al72            |
| Cu90 Al10             | 4673,9   | 498,9   | 9,00               | 9,56                    | Cu91 Al9             |

TableauV-2 : Composition en cuivre et aluminium de trois alliages analysés par ICP.

**Rapports de Cu/Al de différents alliages Cu-Al mesurés par ICP pour la raie  
3961,52 Å de Al**

| Echantillons préparés | Concentration en cuivre (dilution de 20 000 ml)* (en µg/l) | Concentration en aluminium (dilution de 20 000 ml)* (en µg/l) | Rapport de Cu/Al** | Rapport Cu/Al mesuré*** | Echantillons obtenus |
|-----------------------|--|---|--------------------|-------------------------|----------------------|
| Cu20 Al80             | 995,6  | 3605,3  | 0,25               | 0,28                    | Cu22 Al78            |
| Cu33 Al67             | 1702,8   | 4251 ,5   | 0,49               | 0,40                    | Cu29 Al71            |
| Cu90 Al10             | 4673,9   | 492,8   | 9,00               | 9,48                    | Cu90 Al10            |

TableauV-3 : Composition en cuivre et aluminium de trois alliages analysés par ICP.

Grâce à ces résultats, nous avons pu déterminer la composition exacte en cuivre et en aluminium de chacun des échantillons.

L'échantillon Cu90Al10 à la composition en cuivre et en aluminium attendue pour la raie 3961,52 Å, et l'échantillon Cu29Al71 a la composition en cuivre et en aluminium la plus éloignée de ce que l'on avait estimé.

Après cela, nous avons détecté la présence d'impuretés dans tous les échantillons. Lors de l'analyse des résultats, il faut tenir compte de la limite de détection de l'appareil pour chacun des éléments.

Le tableau V-4 donne les limites de détection de l'ICP pour chacun des éléments :

| <b>Elément</b> | <b>Limite de détection de l'ICP (en µg/L)</b> |
|----------------|---|
| Sélénium (Se)  | 37  |
| Antimoine (Sb) | 18  |
| Thallium (Tl)  | 16  |
| Plomb (Pb)     | 14  |
| Arsenic (As)   | 12  |
| Potassium (K)  | 10  |
| Nickel (Ni)    | 5,5   |
| Cobalt (Co)    | 5   |
| Silicium (Si)  | 5   |
| Chrome (Cr)    | 4   |
| Molybdène (Mo) | 4   |
| Argent (Ag)    | 3   |
| Cuivre (Cu)    | 2   |
| Vanadium (V)   | 2   |
| Aluminium (Al) | 1,5   |
| Bore (B)       | 1,5   |
| Fer (Fe)       | 1,5   |
| Cadmium (Cd)   | 1,5   |
| Sodium (Na)    | 1   |
| Zinc (Zn)      | 0,9   |
| Titane (Ti)    | 0,6   |
| Lithium (Li)   | 0,6   |
| Manganèse (Mn) | 0,3   |
| Béryllium (Be) | 0,2   |
| Magnésium (Mg) | 0,1   |
| Baryum (Ba)    | 0,07  |
| Calcium (Ca)   | 0,03  |
| Strontium (Sr) | 0,02  |

Tableau V-4 : Limite de détection de l'ICP pour les divers éléments analysés .

**Mesures d'impuretés par ICP sur trois alliages cuivre-aluminium**

| <b>Echantillons</b><br><b>Impuretés</b><br><b>(en ppm**)</b> | <b>Cu20 Al80</b> | <b>Cu33 Al67</b> | <b>Cu90 Al10</b> |
|--|------------------|------------------|------------------|
| As   | 170              | 190              | 50               |
| Tl   | 230              | *                | *                |
| Zn   | 1 000            | 1 200            | 2 500            |
| Pb   | *                | *                | 180              |
| Ni   | 30               | 40               | 10               |
| Mn   | 80               | 10               | 9                |
| Fe   | 560              | 1 200            | 650              |
| Cr   | 20               | 20               | *                |
| Mg   | 100              | 40               | 20               |
| V  | 40               | 160              | *                |
| Sr   | 120              | 1                | 1                |
| Si   | 1 300            | 590              | 320              |
| Ag   | 30               | 40               | 140              |
| Ba   | 20               | 4                | 3                |
| Ca   | 11 000           | 630              | 470              |
| Be   | 0,5              | 1                | 1                |
| Somme des impuretés (ppm)                                    | 14 700           | 4 126            | 4 354            |
| Poids des échantillons (mg)                                  | 108,4            | 118,1            | 98,44            |
| Poids des impuretés (mg)                                     | 1,59             | 0,49             | 0,43             |
| Pourcentage d'impuretés                                      | 1,47             | 0,41             | 0,44             |

Tableau V- 5: Ce tableau donne toutes les impuretés présentes dans les différents alliages par la méthode ICP.

\* absence de l'élément

\*\* le ppm (partie par million) est équivalent au mg/kg

Après la prise en compte de ce paramètre, nous obtenons alors les résultats récapitulés dans le tableau V-4.

On remarque alors que l'échantillon qui contient le plus d'impuretés est Cu21 Al79. Les impuretés présentes en grandes quantités sont le zinc, le calcium, le fer et le silicium. Cependant le pourcentage en impureté reste inférieur à 1,5 %, ce qui est relativement faible.

La présence de ces impuretés peut s'expliquer par deux phénomènes :

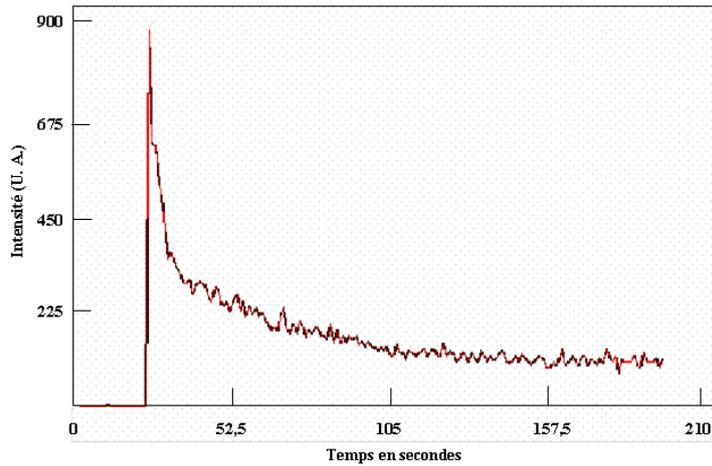
- la pollution des échantillons à l'air libre
- la pollution des échantillons lors de leur préparation.

Les compositions en cuivre et en aluminium vont nous être essentielles pour déterminer, dans la deuxième partie, le pouvoir analytique de la méthode ASSO : nous utiliserons les compositions en cuivre et aluminium obtenus à l'ICP pour la raie 3961,52 Å de l'aluminium car cette raie est la plus intense et est mieux reconnue lors de l'étalonnage de l'ICP.

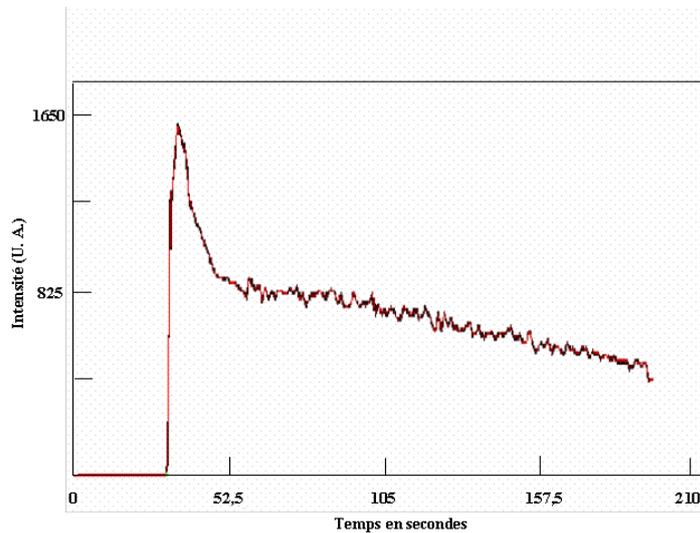
## V-2 Effet de la couche d'oxyde

Nous avons étudié la décroissance du signal qui correspond au décapage de la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons.

Cela nous permet de déterminer le moment à partir duquel on peut analyser les spectres. La couche d'oxyde est plus longue à décaper pour l'aluminium que pour le cuivre. Figure V-1 (Cas de l'alliage Cu 33Al67).



Décroissance de la raie du cuivre ( $\lambda = 3247,5\text{\AA}$ ) dans l'alliage  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$



Décroissance de la raie de l'aluminium ( $\lambda = 3092,5\text{\AA}$ ) dans l'alliage  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$

Figure V-1 Décroissance du signal correspondant à la couche d'oxyde

L'intensité d'une ligne atomique indiquée, 309.3 nanomètre pour Al et 324.8 nanomètre pour Cu, a été suivie jusqu'à ce que l'évolution soit masquée par le bruit. Figure V-2.

Pour l'aluminium, le maximum est atteint 7 secondes après le début du bombardement. A ce moment-là on a éliminé les couches adsorbées et la majeure partie de la couche est un oxyde et le signal est (environ 15 fois la valeur finale).

Considérant que les signaux d'Al et de Cu varient fortement, leur rapport  $I_{\text{Al}}/I_{\text{Cu}}$  se comporte beaucoup plus modérément. Dans l'intervalle  $4\text{ s} < t < 3\text{ mn}$ , la déviation

de la valeur médiane ne dépasse pas 22 %. Cependant cette valeur médiane est 70 % au-dessus de la valeur finale et n'est pas entièrement représentative du rapport « vrai » d'intensité.

### V-3 Alliages Cu-Al

Trois alliages ont été étudiés :

- Al 9.4Cu 90.6, très proche du domaine monophasé  $\text{Cu}_4\text{Al}$ , Al71.4Cu 28.6 de composition hypoeutectique et Al 78.4Cu 21.6. Un alliage hypoeutectique est fait de zones pures d'aluminium mélangées à des zones eutectiques avec un espacement typique de 10-100  $\mu\text{m}$ . L'eutectique (Al67Cu 33) est fait de lamelles alternées de  $\text{CuAl}_2$  et d'aluminium avec un espacement typique de 1-10  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont donc non homogènes, mais les inhomogénéités sont beaucoup plus petites que la zone d'impact. Leur structure a été décrite ailleurs [8].

Les lignes atomiques observées étaient 324.8 nanomètre pour le Cu et 396.2 nanomètre pour Al. Leur évolution générale ressemble à celle des métaux « purs » comme décrit avant. Plus intéressant est le rapport des intensités d'Al et de Cu, suivant les indications de la figure V-3, qui montre des variations bien au-dessus des incertitudes possibles analysées avant. Puisque l'appareil ne permet pas à deux lignes atomiques d'être suivies simultanément, des points d'impact distincts ont été employés pour les deux intensités. Plusieurs balayages ont été également effectués, jusqu'à quatre heures après le début du bombardement.

Pour l'alliage monophasé, le rapport d'intensité est vu pour être pratiquement constant. Les balayages supplémentaires n'ont montré aucun changement crucial.

Pour les alliages hypoeutectiques, le rapport initial d'intensité est presque le même que pour l'alliage monophasé, tandis que le nombre d'atomes d'Aluminium par atome de Cuivre dans le volume est 24 ou 34 fois plus grand.

Pendant les trois premières minutes, le rapport d'intensité ne dépasse pas 3 ou 5, suivant les indications de la figure V-2. Plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre des valeurs de plusieurs dizaines.

L'intensité des espèces indiquées dépend du rendement de pulvérisation et de la probabilité d'excitation pendant l'éjection. Pour toutes les compositions microscopiques appropriées,  $\text{Cu}_4\text{Al}$ ,  $\text{CuAl}_2$  et Aluminium pur, des simulations numériques utilisant le logiciel de SRIM [9] avec des paramètres de défaut prévoient que le rapport du rendement de pulvérisation au-dessus de la concentration atomique dans la cible est environ 17 pour Al et 20 pour Cu. La différence doit produire un enrichissement léger de la surface en aluminium pendant la pulvérisation. Elle ne peut pas expliquer la faiblesse relative  $I_{\text{Al}}/I_{\text{Cu}}$  pendant les premières minutes pour les alliages hypoeutectiques.

L'explication est susceptible de résider dans les différents environnements des particules éjectées, le soi-disant effet de matrice. Les états électroniques initiaux sont différents, les ordres de collision sont différents, qui affecte les probabilités d'excitation des 20 atomes environ éjectés par ion incident, le rôle de l'oxygène est différent. Les simulations numériques devraient inclure tous ces aspects.

Après les premières minutes, le rapport d'intensité continue à évoluer pendant plusieurs heures. Ce comportement à long terme est probablement lié à la formation d'un microrelief, un phénomène précédemment observé pour les cibles [10, 11]. C'est le sujet des investigations postérieures.

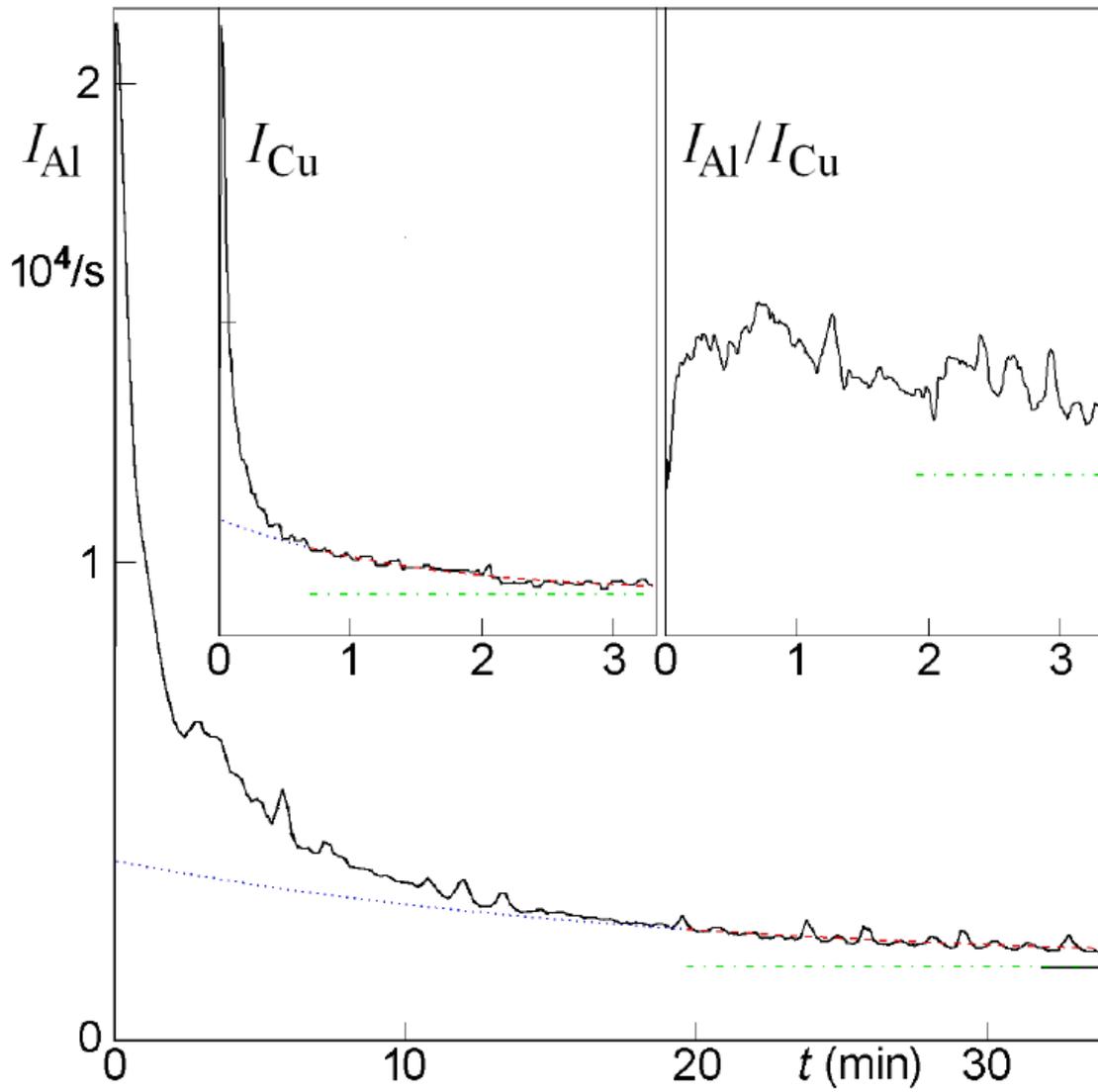


Figure V- 2 - Graphique principal : Intensité de la ligne Al 309.3 nm pendant le bombardement d'une cible en aluminium.

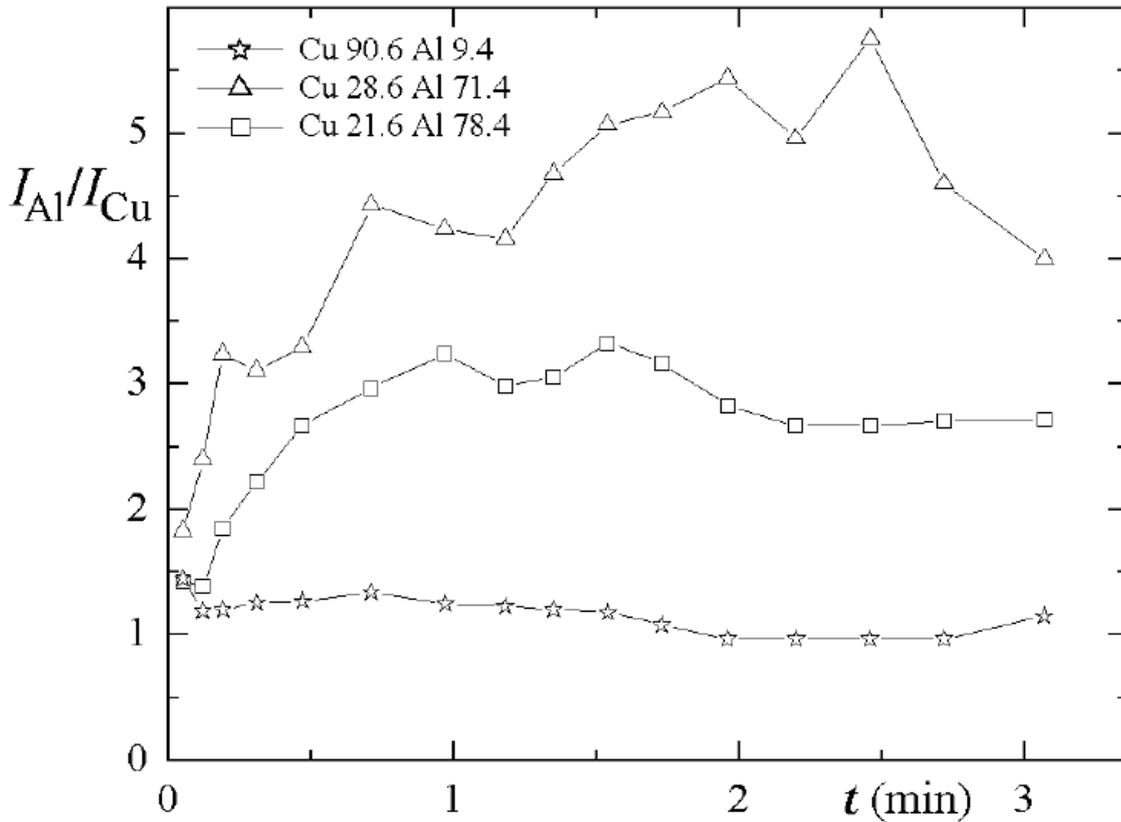


Figure V- 3 - Rapport d'intensité Al 396.2 nm et Cu 324.8 nm pendant les trois premiers enregistrements du bombardement de divers alliages Cu-Al.

La spectroscopie optique de faisceau d'ions est un outil pour analyser la surface d'un matériau localement. L'analyse peut devenir quantitative si le calibrage est effectué. Cependant la question : quand le signal peut-il être représentatif de la composition ? est posée.

Quand le bombardement commence, la plupart de contaminants extérieurs sont éliminés. Ceci donne un signal transitoire court qui est facilement identifié. Leur influence sur le signal est évidente jusqu'à ce qu'une couche plutôt épaisse soit érodée, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  dans la matrice d'aluminium. L'analyse submicronique est impossible si le problème n'est pas évité. La solution est d'apporter l'oxygène d'un chemin commandé, d'une deuxième source d'ions, de sorte que la concentration extérieure demeure approximativement constante.

Le calibrage est fait en employant des cibles de composition connue. Cependant l'effet de matrice est parfois subtil et l'interpolation ou l'extrapolation ne sont pas franches. Quand la cible est un alliage polyphasé, l'interprétation peut devenir très compliquée. Pour analyser l'effet du bombardement sur les diverses phases, des techniques complémentaires telles que la microscopie électronique peuvent être utiles.

Quand le bombardement est poursuivi pendant longtemps, par exemple pour une plus grande profondeur, un microrelief se développe. Figure V-4. Une conséquence évidente est que l'endroit de la zone sondée devient incertain. En outre, en raison des différences dans les rendements de pulvérisation, on observe des changements de composition accompagnés les changements de morphologie. L'effet peut être réduit au minimum en variant la direction de l'incidence pendant le bombardement.

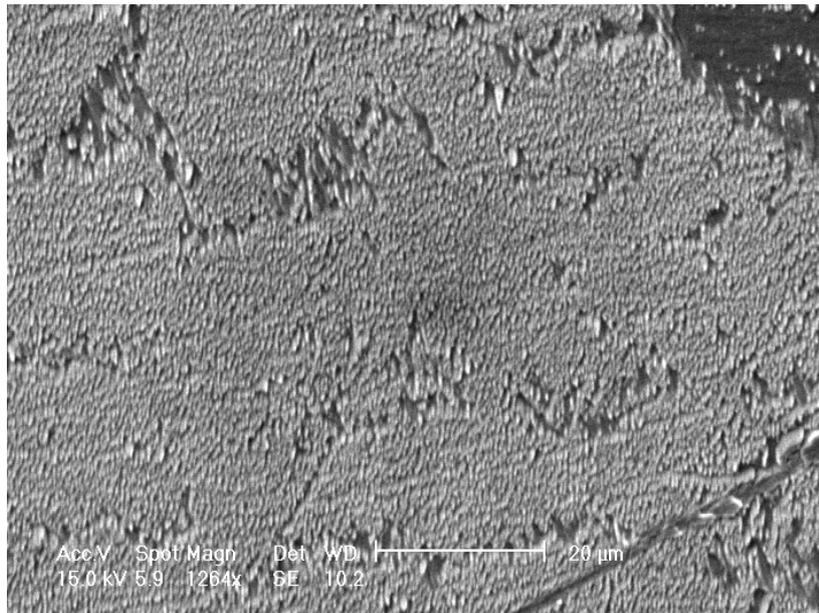


Figure V-4 Microrelief observé à la surface d'une cible Al10Cu90 bombardée.

Une surface érodée par bombardement ionique peut présenter des reliefs variés, certains caractérisés par une rugosité aléatoire avec invariance d'échelle (*kinetic roughening*), d'autres au contraire par une structure périodique dans une ou deux

directions de la surface. La possibilité de créer des structures périodiques à l'aide d'un bombardement uniforme est une des raisons du vif intérêt actuel pour ce phénomène. Théoriquement, l'apparition des différents types de relief est à peu près comprise sur la base de modèles dans lesquels le solide est traité comme un milieu continu. Mais on sait aussi qu'une explication complète doit faire intervenir la structure cristallographique du substrat et celle du microrelief. Celle-ci n'est pas le simple résidu de la structure sous-jacente, du fait du remaniement opéré par le bombardement. De plus, dans le cas où la cible a plusieurs composants (alliages) ou reçoit des particules réactives (oxygène), la structure est affectée localement par des phénomènes d'enrichissement et de ségrégation. Notre espoir est que la cristallographie les révèle et permette de les relier au relief observé.

### **V-3 Etude du pouvoir analytique de la méthode ASSO.**

#### **V-3-1 Etude du rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en fonction du temps.**

Nous avons cherché à déterminer le pouvoir quantitatif de cette méthode à partir d'alliages de cuivre aluminium de compositions massiques connues.

Nous avons alors étudié le rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre au début du bombardement et après un bombardement de 6 heures.

Nous avons choisi trois zones pour étudier le début du bombardement des différents échantillons : 3077-3099 Å pour voir les raies 3082,1 Å et 3092,8 Å de l'aluminium 3240-3280 Å pour voir la raie 3247,5 Å et 3273,9 Å du cuivre 3938-3968 Å pour voir les raies 3944 Å et 3961,5 Å de l'aluminium.

Nous avons ensuite fait un scan total c'est-à-dire que nous avons scanné la zone 1900-5900 Å : en effet cette méthode nous permet de travailler dans le domaine du proche infrarouge au proche ultraviolet.

Cela nous permet de voir les raies vues dans les scans 3 zones, mais de voir aussi les raies ioniques de l'aluminium notamment les raies 3586,5 Å (Al II), 3601,6 Å (Al III), 3612,3 Å (Al III) et 3650 Å (Al II).

Remarque :

Al II : aluminium ionisé une fois

Al III : aluminium ionisé deux fois

Nous obtenons donc six spectres, soit deux spectres par alliage (nous ne montrerons pas les spectres du cuivre et de l'aluminium : nous avons seulement utilisé l'intensité des raies 3247,5 Å du cuivre et 3961,5 Å de l'aluminium pour les utiliser comme références pour nos alliages dans l'étude du pouvoir absolu de la méthode présentée ci-après).

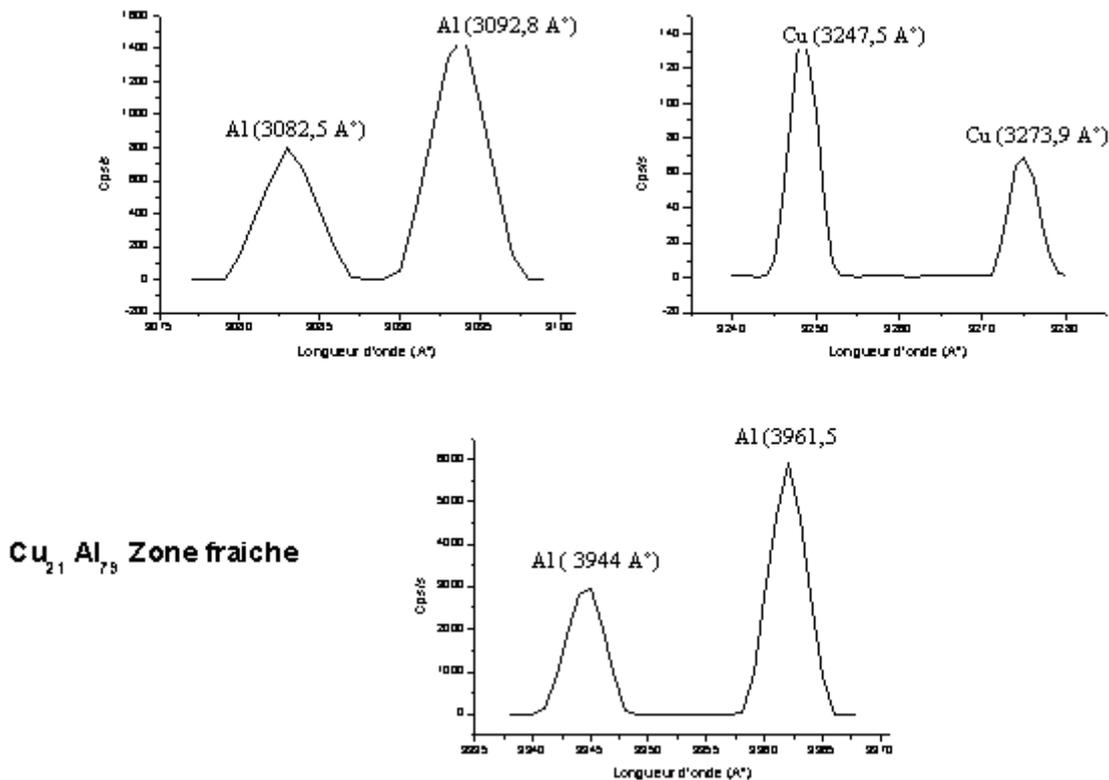
**V-3-1 -1 Echantillon Cu<sub>21</sub> Al<sub>79</sub>**

Figure V-5a Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>21</sub>Al<sub>79</sub>.

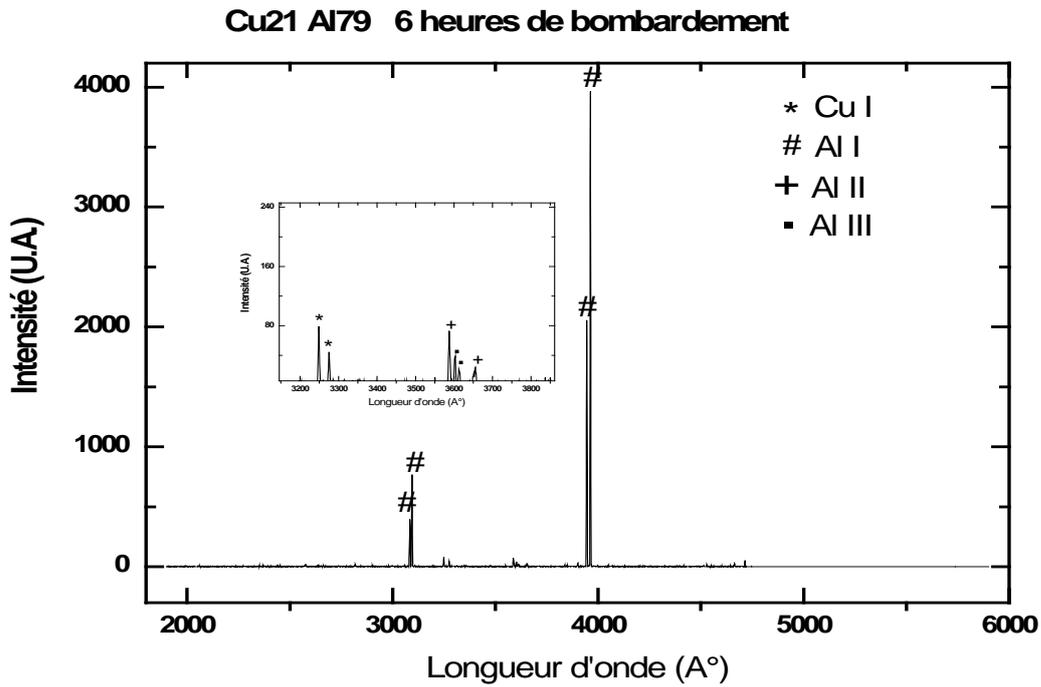


Figure V-5b Après 6heures de bombardement.

**V-3-1 -2 Echantillon Cu<sub>29</sub> Al<sub>71</sub>**

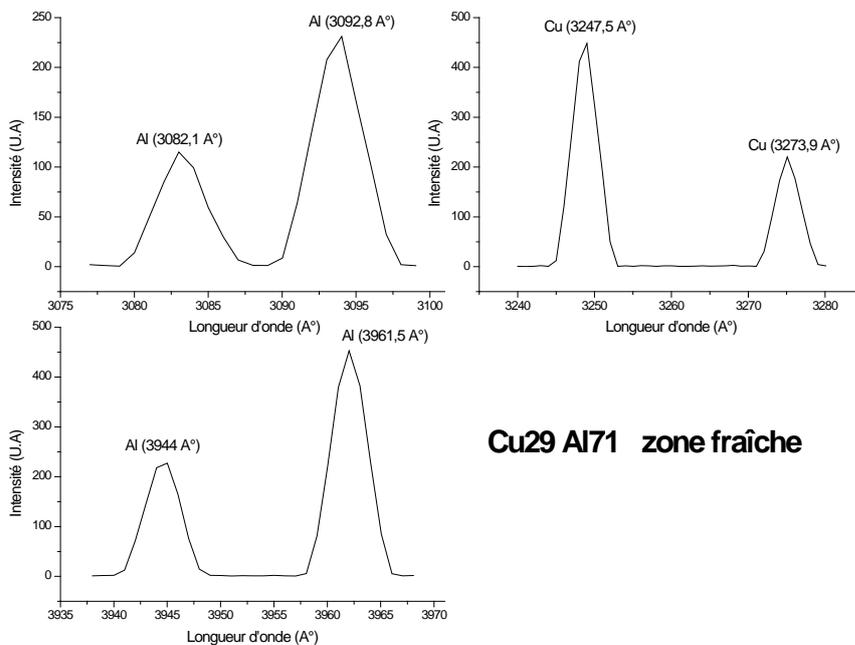


Figure V-6a Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>29</sub>Al<sub>71</sub>.

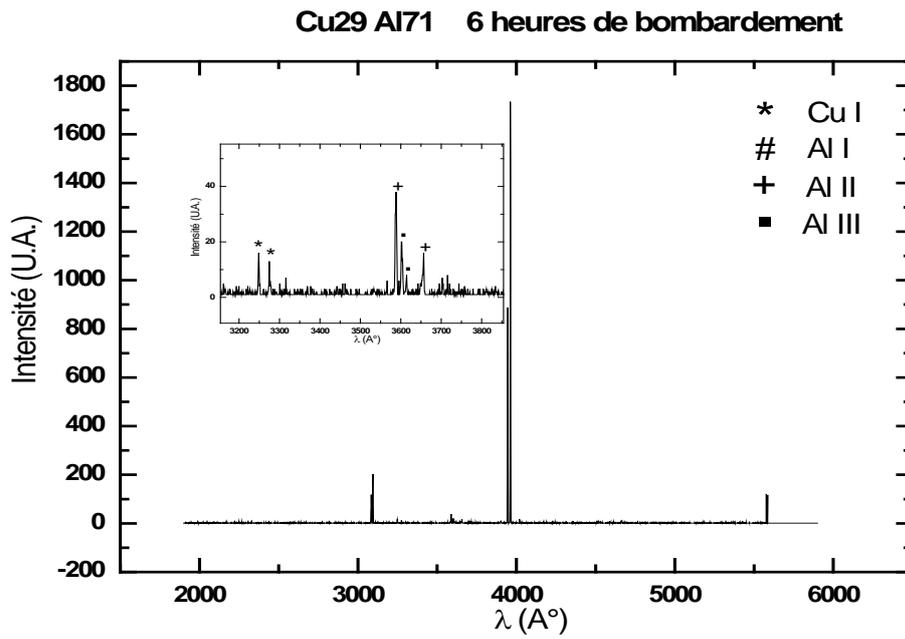


Figure V-6b Après 6heures de bombardement.

**V-3-1 -3 Echantillon Cu<sub>90</sub> Al<sub>10</sub>**

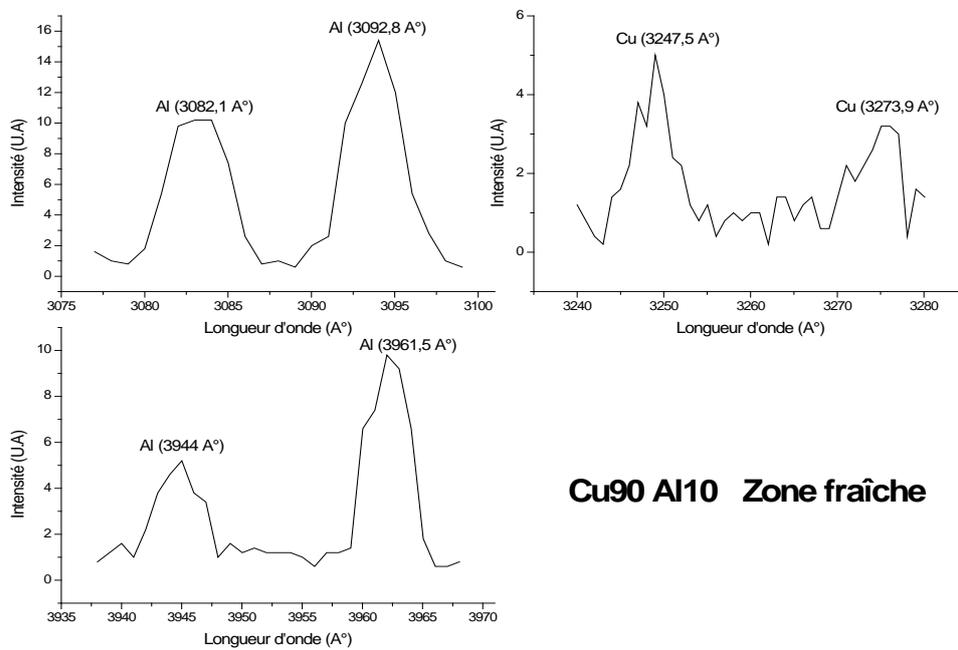


Figure V-7a Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>90</sub>Al<sub>10</sub>.

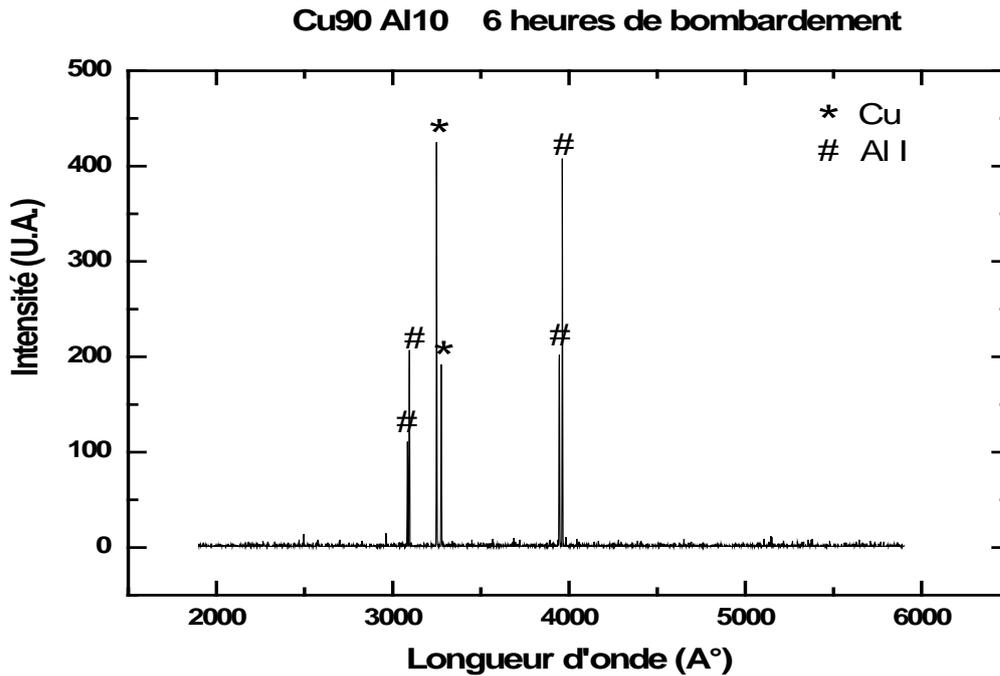


Figure V-7b Après 6heures de bombardement.

Remarque : l'intensité des raies de Al II et Al III ont une trop faible intensité ici pour que l'on puisse les voir. De plus le bruit de fond se confond avec les raies à très faible intensité.

Grâce à ces résultats, nous avons pu déterminer le pouvoir analytique de cette méthode.

Nous avons cherché à savoir si le rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre mesurées est proportionnel au rapport des concentrations de l'aluminium sur le cuivre nominal (de l'échantillon massif).

Tout d'abord nous avons procédé à une étude du pouvoir absolu de la méthode.

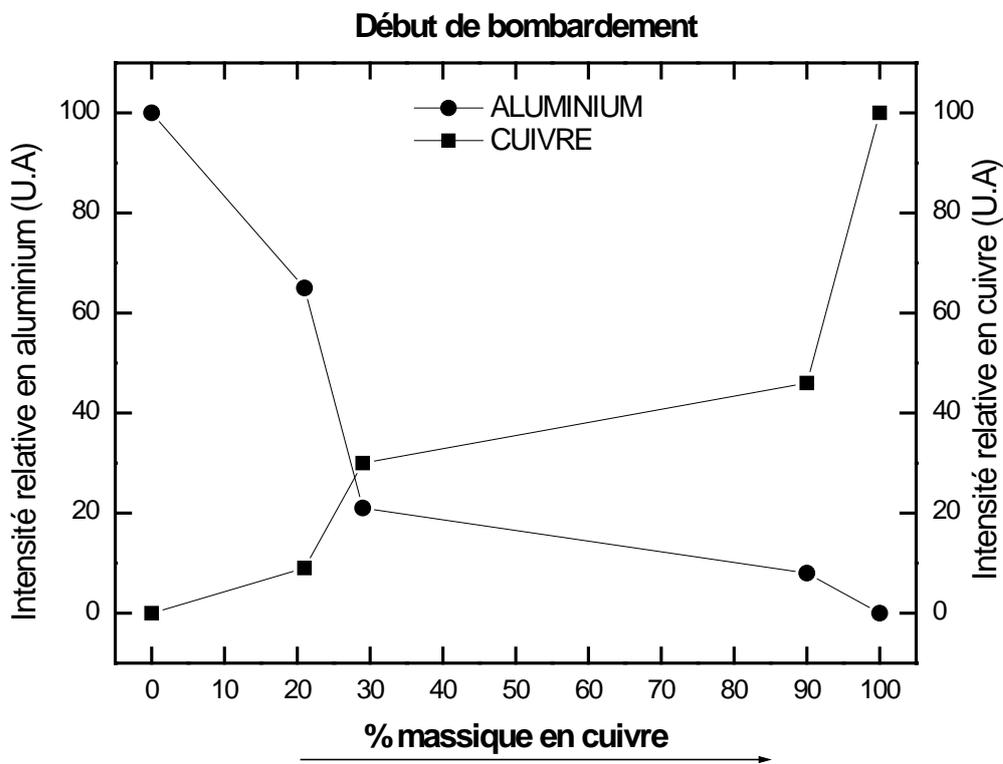
Pour cela nous choisissons la raie 3247,5 Å du cuivre et la raie 3961,5 Å de l'aluminium car ce sont les raies les plus intenses.

La raie 3247,5 Å du cuivre dans l'échantillon de cuivre pur aura l'intensité la plus grande de toutes les intensités de la raie du cuivre dans les alliages Cu21 Al79, Cu29 Al71 et Cu90 Al10. Donc cette raie représentera le 100% d'intensité de la

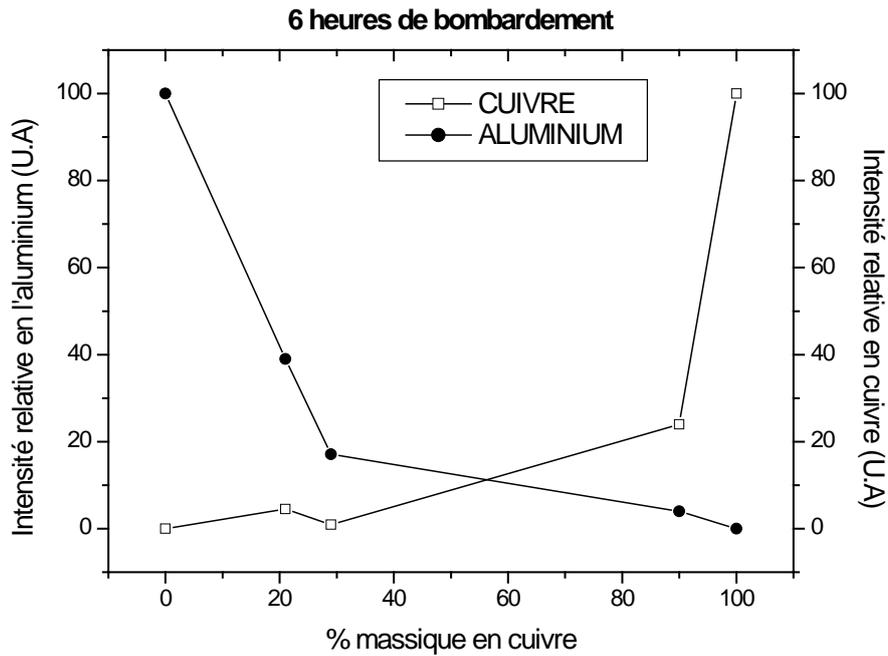
raie du cuivre. Puis les intensités de cette même raie dans les différents alliages seront calculées par rapport à la référence de la raie du cuivre dans l'échantillon de cuivre pur.

Nous procédons de même pour la raie 3961,5 Å de l'aluminium : l'intensité de cette raie dans l'échantillon d'aluminium pur représentera le 100% d'intensité.

Nous obtenons deux graphes : un graphe en début de bombardement et un graphe après six heures de bombardement, présentés ci-après. Figure V-8a-b



a)



b)

Figure V-8 a) Début de bombardement.

b) Après 6 heures de bombardement.

Les courbes obtenues nous montrent bien qu'il n'existe aucune relation de proportionnalité entre l'intensité relative du cuivre (et de l'aluminium) et le pourcentage massique en cuivre (et de l'aluminium) : ceci est dû au fait que nous décavons localement les échantillons à leur surface et non pas sur toute leur profondeur (on ne mesure pas une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon comme à l'ICP).

On observe des différences entre les deux graphes car la couche analysée au début du bombardement n'est pas la même que celle analysée au bout de six heures de bombardement : chaque couche va avoir ses propres propriétés.

Après cela, nous avons étudié le pouvoir relatif de cette méthode afin de déterminer le pouvoir quantitatif de cette méthode d'analyse.

Pour cela, nous ne prenons plus les échantillons de cuivre et d'aluminium purs comme références : nous étudions uniquement le rapport des intensités de

l'aluminium sur le cuivre dans les trois alliages en fonction du rapport des concentrations de l'aluminium sur le cuivre.

Nous obtenons alors, comme précédemment, une courbe pour le début du bombardement ainsi qu'une courbe pour six heures de bombardement présentées ci-après. Figure V-9

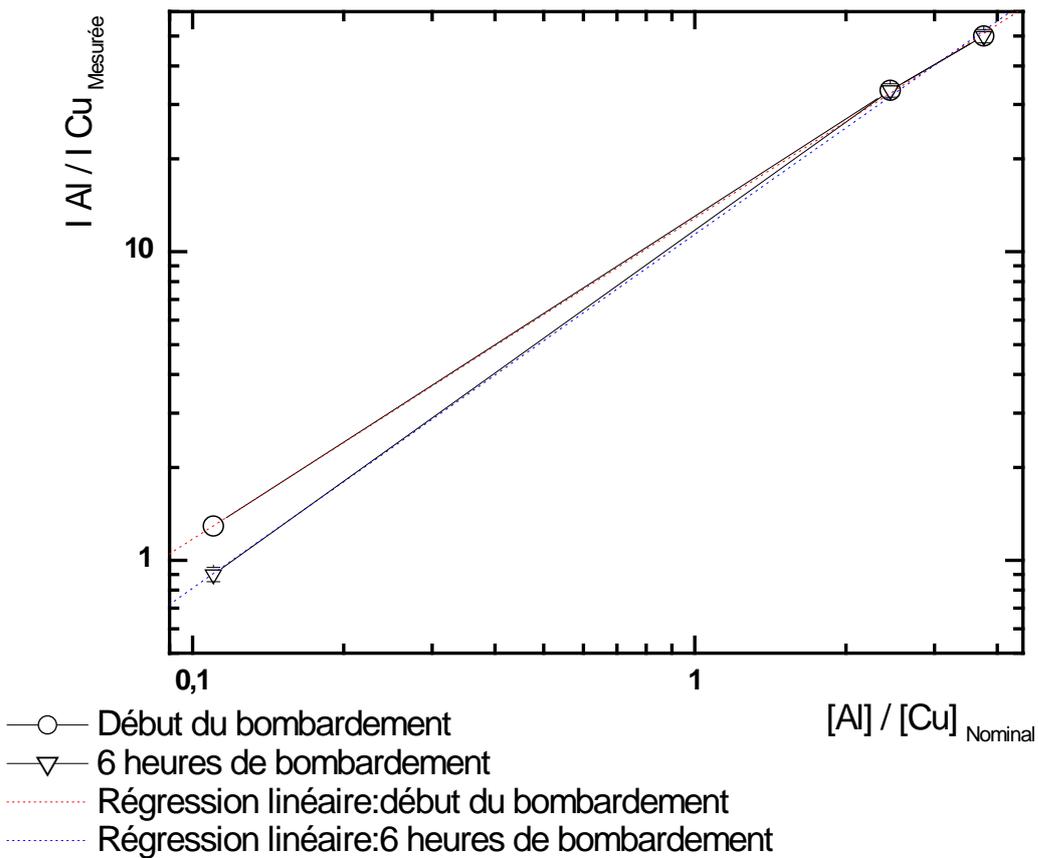


Figure V-9 Rapport Al /Cu de début de bombardement et après 6h.

Les deux courbes obtenues sont quasiment identiques et presque linéaires. Cela implique qu'il n'y a pas de dérive au cours du temps et que le rapport des intensités est proportionnel au rapport des concentrations.

\* Etude du rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en présence d'oxygène.

Le but est de déterminer si, en présence d'oxygène, l'aspect analytique de la méthode est toujours vérifié.

Nous introduisons de l'oxygène dans l'enceinte à échantillons grâce à la vanne à introduction de gaz. Nous allons alors exalter le signal grâce à la présence d'oxygène.

Nous étudions les trois zones comme pour les expériences décrites dans l'étude du rapport des intensités en fonction du temps.

Nous faisons un seul spectre sur chacun des échantillons en début de bombardement. L'oxygène va uniquement servir à augmenter le signal afin de voir si l'exaltation des raies influe sur la capacité analytique de la méthode ASSO.

Nous abordons uniquement le pouvoir relatif de la méthode. Ci-après se trouvent les spectres des trois alliages étudiés.

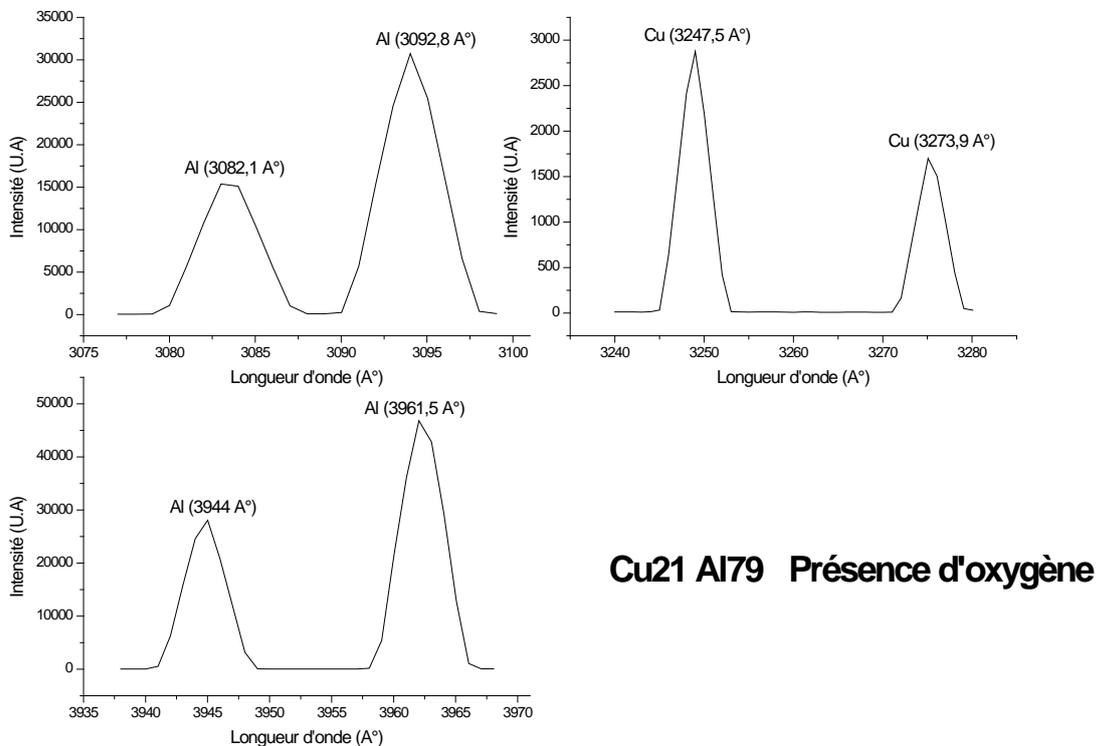


Figure V-10 Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>21</sub>Al<sub>79</sub> en présence d'oxygène.

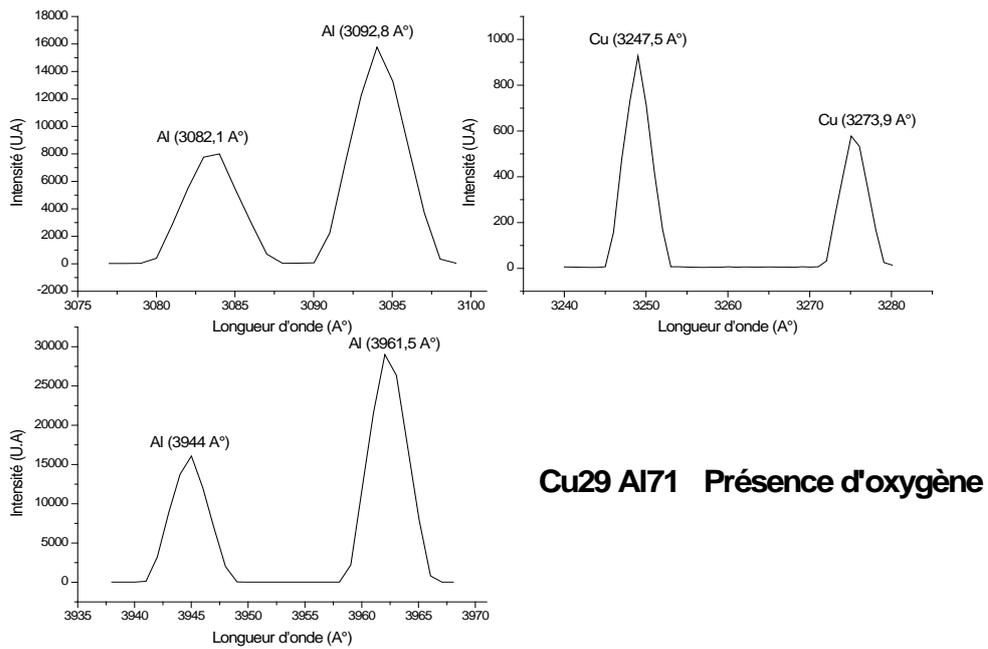


Figure V-11 Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>29</sub>Al<sub>71</sub> en présence d'oxygène.

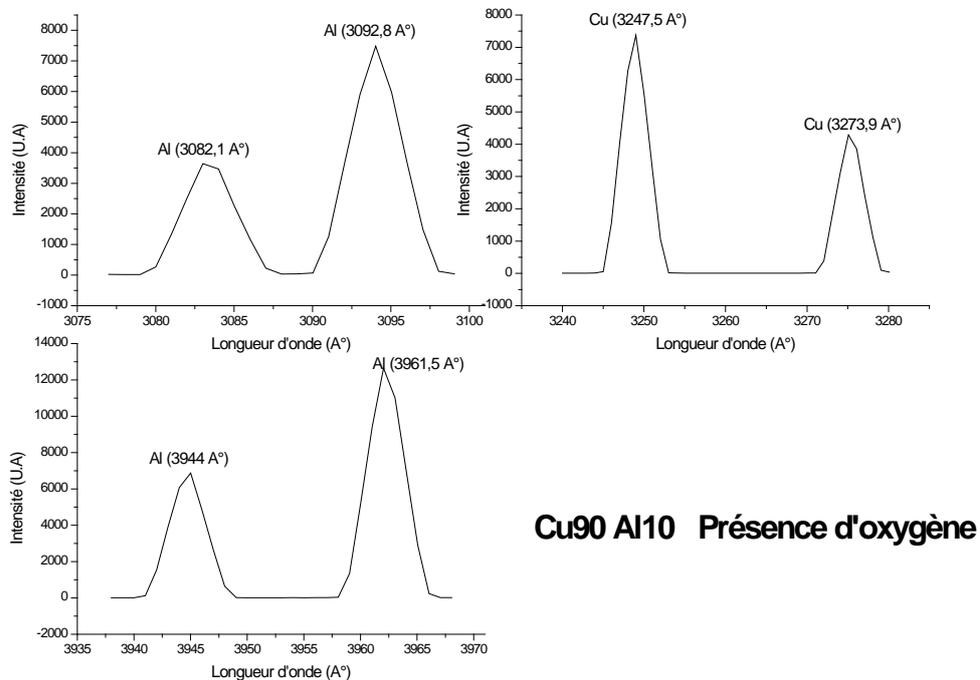


Figure V-12 Rapport des intensités de l'alliage Cu<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> en présence d'oxygène.

Grâce à ces spectres, nous traçons la courbe du rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en fonction du rapport des concentrations de l'aluminium sur le cuivre en présence d'oxygène. Figure V-13.

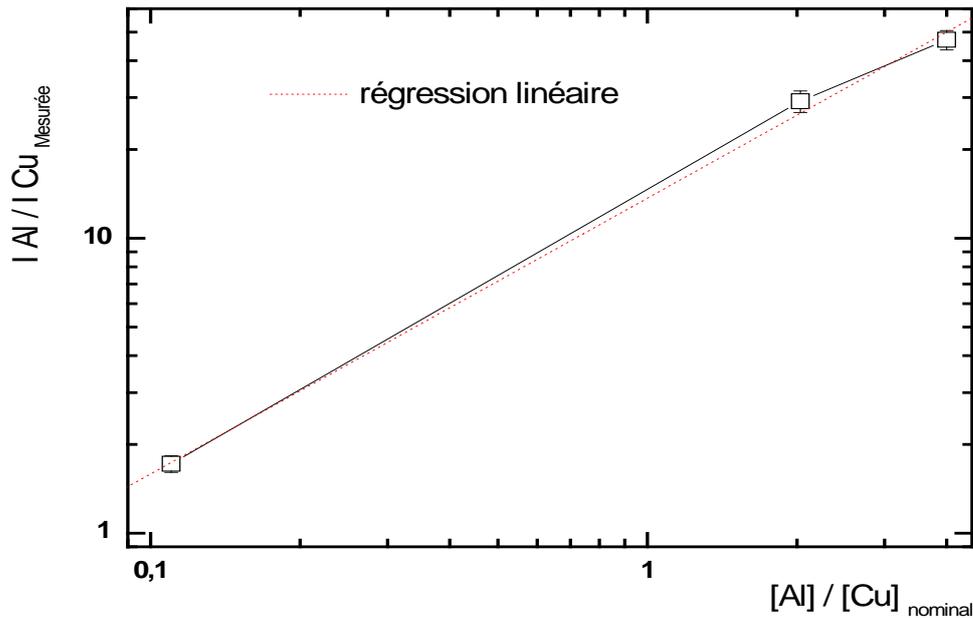


Figure V-13 Rapport des intensités de l'aluminium sur le cuivre en fonction du rapport des concentrations de l'aluminium sur le cuivre en présence d'oxygène.

Nous obtenons quasiment une droite donc le rapport des intensités mesurées est proportionnel au rapport des concentrations calculées. Figure V-13.

Donc en présence d'oxygène le pouvoir analytique de la méthode est toujours vérifié.

#### V-4 Conclusion

Les mesures faites à l'ICP nous ont permis de déterminer la composition globale de chacun des trois alliages : les compositions en cuivre et en aluminium ne sont pas identiques à ce que nous pensions, et il y a la présence de nombreuses impuretés.

L'étude du pouvoir relatif et absolu en fonction du temps ainsi que l'étude du pouvoir relatif en présence d'oxygène nous permettent de conclure sur le pouvoir analytique de cette méthode.

L'étude du pouvoir absolu nous a permis de comprendre la notion du bombardement de surface local qui montre bien la différence avec la méthode ICP-OES qui permet de faire des mesures moyennes sur l'ensemble des échantillons.

L'étude du pouvoir relatif nous a permis de voir qu'il y a proportionnalité entre le rapport des intensités mesurées et le rapport des concentrations nominales. Elle nous a aussi permis de constater qu'il n'y a pas de dérive ni au cours du temps ni avec l'introduction d'oxygène.

La méthode ASSO est donc une méthode analytique locale très fiable.

#### V-5 References

- [1] C.W. White, Nucl. Instrum. Meth. 149 (1978) 497
- [2] G.E. Thomas, Surface Sci. 90 (1979) 381
- [3] E.W. Thomas, Vacuum 34 (1984) 1031
- [4] G. Betz, Nucl. Instrum. Meth. B27 (1987) 104
- [5] M.L. Yu, Top. Appl. Phys. 64 (1991) 91
- [6] M. Suchanska, Prog. Surface Sci. 54 (1997) 165
- [7] A. Cortona, W. Husinsky, G. Betz, Phys. Rev. B 59 (1999) 15495

- [8] N. Boukhris, M. Y. Debili, P. G. Fournier, M. Draïssia, Morphological Stability of Liquid-Solid Interface in some Copper-Aluminium Alloys, in Copper, ed. by J.-M. Welter, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co
- [9] [www.srim.org](http://www.srim.org), maintenu par J. F. Ziegler
- [10] P.-G. Fournier, A. Nourtier, V.I. Shulga, Phys. Chem. News, 19 (2004) 60
- [11] P.-G. Fournier, A. Nourtier, V. I. Shulga, M. Ait El Fqih, Nucl. Instrum. Meth. B230 (2005) 577

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Comme nous pouvons en déduire de l'ensemble des résultats, l'approche cristallographique et le modèle de structure que nous proposons semble être très réaliste puisqu'ils permettent de mettre en évidence, effectivement, les six variantes de phase  $\theta$ ' avec une structure tétragonale centrée et déterminent les six directions  $\langle 110 \rangle$  le long desquels ces précipités se développent dans la matrice c.f.c (aluminium) avec une forme du cristal compatible. Encore d'autres investigations complémentaires sur cette nouvelle phase, par T.E.M et H.R.E.M seraient complémentaires et confirmeraient notre modèle.

La précipitation de la phase métastable  $\theta$ ' est la preuve de l'efficacité du procédé HF. Par ailleurs la microdureté des alliages Al-Cu peut être « boostée » par l'effet combiné de l'incorporation de cuivre dans l'aluminium et l'apparition des zones de Guinier-Preston(GP).

La croissance des dendrites est un processus concurrentiel avec la croissance de l'eutectique. Quand le taux de refroidissement est bas, on forme plus d'eutectique et quand le taux de refroidissement est élevé, on forme plus de dendrites. La présence totale d'eutectique est à relier à une vitesse de refroidissement faible, par contre une vitesse de refroidissement plus élevée est responsable de l'apparition d'un mélange : dendrites-eutectique.

D'autre part, la spectroscopie optique offre un moyen simple qui permet de suivre l'évolution de la composition d'une surface au cours d'un bombardement ionique. Plusieurs exemples l'illustrent : de l'aluminium et du cuivre oxydés à l'air, l'alliage monophasé  $\text{Cu}_4\text{Al}$  et les alliages hypoeutectiques  $\text{Cu } 28.6 \text{ Al } 71.4$  et  $\text{Cu } 21.6 \text{ Al } 78.4$ . On observe des évolutions à plusieurs échelles de temps, des secondes aux heures, dues à une diversité de processus : abrasion de la couche de surface, élimination et incorporation d'impuretés, formation d'un microrelief.

Des questions restent ouvertes quant à l'utilisation de la spectroscopie sous bombardement ionique en analyse de surface.

Comme perspective, il serait très intéressant de produire directement des cibles massives élaborées par fusion HF et laminage à froid pour une utilisation en sputtering (PVD) et qui seraient certainement compétitives voire alternatives aux cibles composites ou frittées.