HAL
open science

Étude métallurgique et optimisation de la fabrication d'alliages à base de cuivre coulés en continu : analyse de la ségrégation et des phénomènes de précipitation dans les alliages CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75

Valérie Lebreton

▶ **To cite this version:**

Valérie Lebreton. Étude métallurgique et optimisation de la fabrication d'alliages à base de cuivre coulés en continu : analyse de la ségrégation et des phénomènes de précipitation dans les alliages CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT : 2007ENMP1539 . pastel-00667453

HAL Id: pastel-00667453

https://pastel.hal.science/pastel-00667453

Submitted on 7 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MINES PARIS
Collège doctoral

ED n° 432 : Sciences des métiers de l'ingénieur

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par
Valérie LEBRETON

le 29 juin 2007

ETUDE METALLURGIQUE ET OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'ALLIAGES A BASE DE CUIVRE COULES EN CONTINU
Analyse de la ségrégation et des phénomènes de précipitation dans les alliages CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75

Directeur de thèse : Yves Bienvenu
Partenaire industriel : LE BRONZE INDUSTRIEL
Convention CIFRE

Mme. C.SERVANT	Présidente	Université PARIS XI
Mme. L.PRIESTER	Rapporteur	Université PARIS XI
Mr. A.DESCHAMPS	Rapporteur	ENSEEG
M. C.A.GANDIN	Examinateur	Ecole des Mines de Paris
M. F.BARBEAU	Examinateur	Société ROLEX
M. B.CAUWE	Examinateur	Société Le Bronze Industriel

« Enfin, songeons à cultiver le goût de l'étude, ce goût qui ne fait dépendre notre bonheur que de nous-mêmes. Préservons-nous de l'ambition, et surtout sachons bien ce que nous voulons être ; décidons-nous sur la route que nous voulons prendre pour passer notre vie, et tâchons de la semer de fleurs. »

Extrait du « Discours sur le bonheur » d'Emilie du Châtelet (1706-1749).

A ma famille,
A mon grand-père Marc

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. J.P.Trottier directeur du Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris jusqu'en 2005 et son successeur M. E.Busso de m'avoir accueillie et donné les moyens de réaliser ce travail.

Mes premiers remerciements sont destinés à M. Yves Bienvenu qui m'a accueillie au sein de son équipe et qui fut mon directeur de thèse durant ces quatre années de travaux de recherche.

Je remercie la société Le Bronze Industriel pour le soutien financier qu'elle a apporté et plus particulièrement M. Fabrice Barbeau qui fut non seulement l'initiateur de ce projet mais aussi le « maître d'œuvre » des opérations de filage des alliages de l'étude. Je tiens aussi à remercier M. Bruno Cauwe qui a veillé à la bonne poursuite des travaux de recherche, M. François Primaux et M. Jean Claude Aesbacher pour la qualité de nos échanges et enfin M. Christian Gandossi « seigneur » de la partie fonderie et qui s'est toujours arrangé pour réaliser les coulées des alliages dans les meilleurs délais.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme Colette Sewant qui m'a fait l'honneur de présider le jury ainsi qu'à Mme Louisette Priester et M. Alexis Deschamps qui ont bien voulu examiner en détail ce travail et en être les rapporteurs.

Je suis profondément reconnaissante envers M. Charles André Gandin pour notre échange sur la modélisation thermodynamique des diagrammes d'équilibre de phases et qui a accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement M. Loeïz Nazé, chef d'orchestre de la microscopie électronique en transmission, pour son implication lors de mes investigations microstructurales et pour son aide scientifique inestimable. Ses différentes suggestions et remarques m'ont été très précieuses pour ce travail et qu'il trouve en ces quelques mots l'assurance de toute ma gratitude.

Un grand merci aussi à tous ceux qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de cette thèse, à commencer par M. François Gillon pour la partie microscopie électronique à balayage, M. Gérard Frot pour les analyses par microsonde de Castaing, M. Daniel Pachoutinski pour la partie D.R.X, Mme Karine Vieillevigne qui m'a été de nombreuses fois d'un grand secours pour la partie technique et Mme Odile Adam dont la réputation n'est plus à faire: aucun article ou brevet n'étant capable de lui échapper.

Merci infiniment aussi pour les mots d'encouragement et la bonne humeur constante de l'équipe de l'atelier (Michel, Jean-Pierre, Christophe, Jojo et James), à l'aide technique de Jean-Chris et bien sûr de Sylvain qui a largement contribué au bon fonctionnement de la

« manip de trempe » et qui a surtout enduré ma présence durant les derniers mois de cette thèse (et pourtant…).

L'expérience d'une thèse est aussi un voyage qui nous mène parfois aux limites de nous-mêmes. Les vagues d'angoisse où seule la solitude rassure succèdent aux temps plus radieux où tout paraît possible dans un mécanisme sempiternel. Et lorsque dans cet univers le découragement commence à vouloir nous happer, les ailes rassurantes de nos anges de cœur se déploient et de leur présence, ils parviennent à ce que nous puissions retrouver et garder confiance en ce que nous sommes. L'aboutissement de ces travaux est donc un profond hommage que je rends à mes parents grâce auxquels j'ai obtenu cet ultime diplôme, à ma grand-mère Yvonne, à mon oncle Claude et ma tante Andréa qui se sont toujours intéressés à cette aventure en dépit de l'océan qui nous sépare, à mon « petit » frère pour la force de son soutien jusque dans nos silences complices et à ma petite Caro.

Je tiens aussi à remercier du plus profond de mon cœur ces quelques étoiles qui nous rappellent que l'amitié vraie est franche, fidèle, sans jugement et généreuse en tout instant même dans l'absence. Merci donc à ma belle Aurélaïe, à mon éternel Vinou, à mon petit Ericounet adoré, et à mon mentor Dorian.

Je terminerai ces quelques lignes par un hommage à mon grand-père Marc Lapeyre dont le souvenir est toujours aussi vivace dans mon cœur malgré les années… Etant enfant, je rêvais de réaliser une oeuvre qui soit suffisamment grande pour que tu puisses la voir par delà le néant. Aujourd'hui, mon ouvrage est plus humble en comparaison avec mes souhaits de petite fille mais je te le dédie avec tout mon amour en espérant que tu aurais été fière de moi…

Valérie Lebreton
06/2007

SOMMAIRE

INTRODUCTION : Des origines du cuivre et de ses alliages à la problématique industrielle 1

PARTIE A : QUEL(S) CANDIDATS POUR LE REMPLACEMENT DES Cu-Be /ETAT DE L'ART

TABLE DES MATIERES

I. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES ET REFLEXIONS SUR LES CANDIDATS POTENTIELS AUX ALLIAGES Cu-Be 11

I-1. INFLUENCE DE LA MICROSTRUTURE SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE 11
I-1.1. Décomposition spinodale 12
I-1.2. Durcissement structural par atome en solution solide 14
I-1.3. Durcissement structural par précipitation 15
I-1.4. Microstructures et évolution de la conductivité électrique 17

I-2. ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES DE SUBSTITUTION AUX ALLIAGES DE CUIVRE BERYLLIUM 19
I-2.1. Les alliages de la famille des Cu-Ni 20
I-2.2. Les alliages de la famille des Cu-Ti 21

I-3. CONCLUSION ET REFLEXIONS SUR LE CHOIX DES ALLIAGES 22

II. ANALYSES DES TRANSFORMATIONS DE PHASE DES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Si ET DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti RICHES EN CUIVRE 24

II-1. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn ET Cu-Ni-Si RICHES EN CUIVRE 24
II-1.1. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Sn 25
II-1.2. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Sn riches en cuivre 26
II-1.3. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Si 28
II-1.4. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si riches en cuivre 31
II-1.5. Rôle des éléments d'addition sur les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages ternaires Cu-Ni-Si. 33

II-2. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti 34
I-1.1. Etude thermodynamique à l'équilibre du système binaire Cu-Ti 34
I-1.2. Etude des cinétiques de transformation des alliages du système binaire Cu-Ti 35
I-1.3. Influence des éléments Al et Sn dans le système binaire Cu-Ti 36

III. CONCLUSION ET CHOIX DES MATERIAUX DE L'ETUDE 39

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 41

PARTIE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TABLE DES MATIERES

I. MATERIAUX ET TRAITEMENTS THERMIQUES 51

I-1. ELABORATION 51

I-2. TRAITEMENTS THERMIQUES 51

II. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES MULTI-ECHELLE 52

II-1. METALLOGRAPHIE ET MICROSCOPIE OPTIQUE 52

II-1.1. Caractéristiques du microscope optique et attaques métallographiques 52

II-1.2. Mesure de la taille moyenne des grains 53

II-2. MICROSCOPES ELECTRONIQUES A BALAYAGE ET CONDITIONS D'OBSERVATION 53

II-2.1. Principe de fonctionnement 54

II-2.2. Caractéristiques des microscopes électroniques à balayage 55

II-3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE A BALAYAGE 55

II-4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 56

II-4.1. Principe de fonctionnement 56

II-4.2. Caractéristiques du microscope 56

II-4.3. Préparation des lames minces 57

III. ANALYSES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAHIQUE DES PHASES 57

III-1. LA MICROANALYSE X 57

III-2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X 57

III-2.1. Principe de fonctionnement théorique 57

III-2.2. Caractéristiques du diffractomètre 58

III-3. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 59

IV. MESURES PHYSIQUES : ESSAIS MECANIQUES ET ELECTRIQUES 59

IV-1. ESSAIS DE DURETE VICKERS 59

IV-2. ESSAIS DE TRACTION 59

IV-3. RESISTIVIMETRIE ISOTHERME 60

V. SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ETAT SOLIDE 61

V-1. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFRENTIELLE (A.T.D) 61

V-1.1. Principe de fonctionnement 61

V-1.2. Appareillage et conditions expérimentales 61

V-1.3. Exploitation des thermogrammes d'A.T.D pour la détermination des températures de transition de phase 61

V-2. LA RESISTIVIMETRIE ANISOTHERME 62

PARTIE C : ETUDE DE LA SEGREGATION ET DE L'ETAT FILE TREMPE DES ALLIAGES CuNi15Sn8, CuNiSi1.8Cr, CuTi3Al2, CuTi3Sn2.75

TABLE DES MATIERES

I. MICROSTRUCTURE A L'ETAT BRUT DE COULEE ET ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION 69

I-1. QUELQUES GENERALITES SUR LES MICROSTRUCTURES DE SOLIDIFICATION 69

I-2. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi15Sn8 70
I-2.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification 70
I-2.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D 72

I-3. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 74
I-3.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification 74
I-3.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D 78

I-4. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DES ALLIAGES CuTi3Al2 ET CuTi3Sn2.75 88
I-4.1. Analogies et différences microstructurales 88
I-4.2. Identification des phases en présence 89
I-4.3. Etudes des transformations de phase par A.T.D 90
I-1.1. Discussion sur les chemins de solidification des alliages 92

I-5. CONCLUSION 93

II. CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES F.C.T ET DETERMINATION DE L'ETAT DE REFERENCE 94

II-1. MICROSTRUCTURE DES ETATS FILES A CHAUD ET TREMPES 94

II-2. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ETATS F.C.T ET APRES TRAITEMENT A T>900°C 97

II-3. LE CAS ATYPIQUE DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 98
II-3.1. Comportement électrique en température : Parallèle avec l'alliage CuNi15Sn8 98
II-3.2. Evolution de la dureté en fonction de la température 101

III. CONCLUSION 102

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 103

PARTIE D :
ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 ET CuTi3Sn2.75 LORS DES TRAITEMENTS DE REVENU. CORRELATION ENTRE LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES ET LA MICROSTRUCTURE.

PARTIE D-I : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE TERNAIRE CuNi15Sn8

TABLE DES MATIERES

I. L'ALLIAGE CuNi15Sn8 ET INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 111

II. ETUDE EXPERIMENTAL DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU 111

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR ESSAIS DE DURETE VICKERS 111

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE 115

II-3. LES PREMIERS INSTANTS DE DURCISSEMENT ET LA DECOMPOSITION SPINODALE 117

II-4. CONCLUSION 117

III. ETUDE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS L'ALLIAGE CuNi15Sn8 118

III-1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 118
III-1.1. Eléments d'addition et leur influence sur la précipitation cellulaire 118
III-1.2. Corrélation entre les éléments d'ajout et propriétés mécaniques 118

III-2. ETUDE METALLURGIQUE DU CuNi15Sn8MnMgNb 122
III-2.1. Elaboration du CuNi15Sn8MnMgNb et microstructure à l'état filé 123
III-2.2. Comportement mécanique et évolution microstructurale au cours des revenus 124
III-2.3. Elément d'addition et leur influence sur la microstructure au cours des revenus 127

III-3. ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES CuNi15Sn8 ET CuNi15Sn8MgMnNb AU COURS DES REVENUS 130

III-4. CONCLUSION 132

IV. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE MISE EN SOLUTION ET DE LA TREMPE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET MICROSTRUCTURAL AU COURS DE REVENU. 132

IV-1. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE MONOPHASE α POSTERIEURE AU FILAGE A CHAUD 133

IV-2. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE BIPHASE α+γ 136

IV-3. CONCLUSION 142

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 142

VI. ANNEXE : METHODE D'ELABORATION ET INFLUENCE SUR LA PRECIPITATION CELLULAIRE 143

VII. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 146

PARTIE D-II : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr

TABLE DES MATIERES

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 153

II. ETUDE EXPERIMENTALE DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU 153

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR DURETE VICKERS. 153

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE 160

II-3. INFLUENCE D'UN MAINTIEN A TEMPERATURE ELEVEE POSTERIEUR A L'OPERATION DE FILAGE A CHAUD 161

II-4. CONCLUSION 163

III. INFLUENCE D'UNE AUGMENTATION EN ELEMENTS DE SOLUTE Ni ET Si POUR UN RAPPORT ATOMIQUE Ni/Si FIXE: ETUDE DE L'ALLIAGE CuNi12Si3Cr. 163

III-1. ELABORATION ET MICROSTRUCTURE A L'ETAT FILE 163

III-2. SUR LA NECESSITE D'UN TRAITEMENT A TEMPERATURE ELEVEE AVANT LES ESSAIS DE REVENU. 165

III-3. COMPORTEMENT MECANIQUE ET ELECTRIQUE AU COURS DU REVENU 166

III-4. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES CuNi6Si1.8Cr ET CuNi12Si3Cr 169

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 171

PARTIE D-III : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES Cu-Ti-Al ET Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE

TABLE DES MATIERES

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS LES ALLIAGES Cu-Ti-Al ET Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE 177

II. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-Ti-Al RICHES EN CUIVRE 177

II-1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE CuTi3Al2 AU COURS DU VIEILLISSEMENT 177

II-2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE L'ALLIAGE CuTi3Al2 181

II-3. EVOLUTION DE LA MICROSTRCTURE EN FONCTION DU REVENU 183

II-4. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi4.5Al2 ET CuTi4.5Al4.5 AU COURS DES REVENUS. 184

II-4.1. Elaboration des alliages 185

II-4.2. Evolution de la dureté et de la microstructure des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours d'un revenu à 450°C 185

II-4.3. Influence des éléments Al et Ti sur les transformations de phase à l'état solide des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 189

II-4.4. Etude comparative de l'évolution de la dureté des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours des revenus 189

II-5. CONCLUSION 191

III. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE 191

III-1. EVOLUTION DE LA DURETE VICKERS ET DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU CuTi3Sn2.75 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE REVENU 191

III-2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CuTi3Sn2.75 EN FONCTION DU REVENU. 192

III-3. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi2Sn2.75 ET CuTi4Sn2.75 AU COURS DES REVENUS. 196

III-3.1. Elaboration et caractéristique chimique des nouveaux alliages 196

III-3.2. Effets du Ti sur la précipitation et les propriétés mécaniques et électriques 197

III-3.3. Effet de l'addition de chrome sur l'évolution de la dureté et de la précipitation de l'alliage CuTi4Sn2.75 203

III-4. CONCLUSION 206

IV. CONCLUSION 207

V. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 209

CONCLUSION: De nouvelles perspectives offertes par les alliages du système Cu-Ni-Si riche en cuivre ? 211

INTRODUCTION

Des origines du cuivre et de ses alliages à la problématique industrielle

I. L'EVOLUTION HISTORIQUE DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES EN QUELQUES DATES.

Etymologiquement, le mot cuivre est issu du latin *Aes Cyprium* qui signifie littéralement « métal de Chypre » et dont l'origine puise ses sources notamment durant l'Antiquité car la ville de Chypre faisait partie des principaux producteurs mondiaux de cuivre.

La quantité n'est pas à l'origine de l'engouement précoce de l'Homme pour ce métal qui est relativement rare (0.006% de la croûte terrestre) mais plutôt son existence à l'état natif dans la nature combinée à sa facilité d'extraction liée à une faible chaleur d'oxydation, à sa malléabilité ainsi qu'à sa tenue aux agents corrosifs naturels. Ainsi, progressivement l'Homme s'approprie le cuivre, le travaille, contribuant alors à l'émergence et au développement de la métallurgie dans la région du Proche Orient durant le IVème siècle avant J.C (Figure 1).

(a) *(b)*

Figure 1: (a) Hameçon de cuivre datant ~8000 avant J.C (b) Rouleau de cuivre de la mer Morte écrit entre 250 avant J.C et 68 après J.C

Puis, aux alentours de 3900 avant J.C, l'utilisation du cuivre prend une nouvelle dimension avec la naissance du bronze. En effet, l'addition d'une quantité appropriée d'étain dans le cuivre lui confère de nouvelles propriétés élargissant son champ d'application. Ainsi, en plus d'avoir une meilleure coulabilité, le bronze présente une plus grande résistance permettant la fabrication d'outils tranchants et résistants. D'autre part, l'étain a pour effet d'abaisser le point de fusion de cuivre diminuant ainsi la quantité de combustible nécessaire pour la fabrication de ce nouveau matériau.

Le bronze est donc le premier alliage élaboré par l'Homme, succédant à des ancêtres de pierre, de bois, ou encore d'os et marque les débuts de la métallurgie. L'âge du bronze s'étend sur près de deux millénaires et s'achève avec l'age de Fer.

Néanmoins, le cuivre et ses alliages ont continué à faire partie du quotidien de la civilisation que ce soit sous forme d'armes, d'accessoires de parure, d'objets de décoration, d'ustensiles culinaires, ou encore d'objets liturgiques.

Puis, au terme de quatre mille ans, le cuivre connaît un regain d'intérêt grâce à la découverte de l'électricité au cours du XIXème siècle. Cette science nouvelle exploite deux de ses principales caractéristiques : les conductivités électrique et thermique.

Après la seconde guerre mondiale, sa consommation explose grâce au développement de nombreux domaines industriels, dans lesquels les propriétés électrique et thermique sont des critères fonctionnels incontournables, tels que l'automobile, l'aéronautique, suivi plus tard de l'aérospatial, l'électronique et la téléphonie (Figure 2).

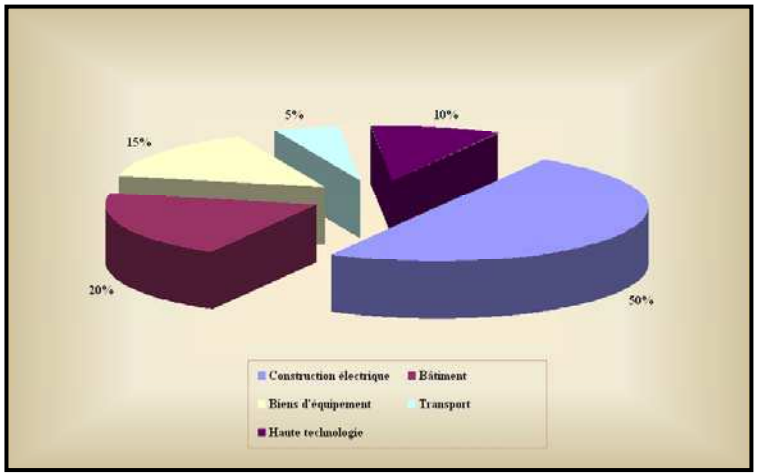


Figure 2: Les principaux domaines d'utilisation du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages ont donc été au cœur de tournants décisifs pour la civilisation ponctuant les débuts de la métallurgie et des applications électriques. Alors que le stade des grandes découvertes semble s'essouffler, le développement perdure, se caractérisant aujourd'hui par une volonté d'évolution technologique pour une civilisation aux besoins de plus en plus complexes où le coût et l'impact environnemental sont devenus des paramètres incontournables. Les alliages de cuivre ne dérogent pas à cette règle, comme l'illustre le cas des alliages basés sur le système binaire Cu-Be.

II. A LA RECHERCHE D'UN EQUILIBRE ENTRE LES BESOINS INDUSTRIELS ET L'ENVIRONNEMENT : LE CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Be

L'essor de la miniaturisation notamment dans le domaine de l'électronique dans le courant des années 70 a conduit à développer des alliages à base de cuivre présentant des propriétés mécaniques élevées, une bonne tenue à chaud tout en restant des conducteurs électriques attractifs. Les alliages du système binaire Cu-Be caractérisés par un durcissement structural se sont alors imposés tant pour leurs propriétés mécaniques que pour leur conductivité électrique. Ainsi, l'alliage le plus répandu, le CuBe2[1] possède une limite d'élasticité de 1230MPa, une résistance maximale à la traction de 1390MPa pour un allongement à rupture d'approximativement 2.5%, et une conductivité électrique de 22% I.A.C.S[2]. Cette combinaison de propriétés explique le choix des alliages de Cu-Be dans des secteurs très variés comme l'aéronautique (disque de frein, pièce moteur), l'électronique (contacts), l'horlogerie (ressorts) etc.

Cependant, et en en dépit des propriétés que le béryllium confère au cuivre, cet élément ainsi que ses composés (en particulier l'oxyde de béryllium) sont connus pour leur nocivité lorsqu'ils sont inhalés sous forme de poussière ou de fumée. Leur présence augmente les risques de contracter certaines pathologies pulmonaires, telle que la bérylliose qui est une pneumopathie chronique « retardée ». S'ajoute à ce risque sanitaire, le coût du béryllium, qui est considérablement augmenté par sa rareté à l'état naturel ainsi que par la difficulté de son extraction (prix du béryllium pur à 99.5 % : 4000 €.Kg^{-1}). La combinaison de ces différents paramètres expliquent pourquoi la cherche d'un substitut aux cupro-béryllium s'est imposée au cours de ces dernières années.

II-1. L'OBJECTIF DE L'ETUDE

La finalité de ce mémoire est de proposer des alliages à base de cuivre pouvant être élaborés par des méthodes conventionnelles (coulée continue ou semi continue verticale suivi d'un filage à chaud ponctué soit par une trempe à l'air ou à l'eau suivant la sensibilité de l'alliage au refroidissement) et dont les caractéristiques mécaniques et électriques sont similaires au CuBe2. Cette méthode d'élaboration a été conditionnée par celle employée au L.B.I (Le Bronze Industriel) qui a initié et participé à ces travaux de recherche.

Pour améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages, une étape d'écrouissage ou d'étirage préalable aurait pu être envisagée avant les revenus durcissants. Néanmoins, cette dernière possibilité a été exclue de l'étude, afin de distinguer au mieux les phénomènes physiques et chimiques impliqués dans le durcissement des matériaux soumis uniquement à des traitements thermiques et dont l'évolution microstructurale est souvent méconnue. Les principales thématiques de cette étude se sont donc axées sur l'analyse des transformations de phase à l'état solide des alliages à base de cuivre et sur l'évolution de leurs propriétés mécaniques et électriques en fonction de leur état microstructural.

Les paramètres d'élaboration des alliages retenus ainsi que les moyens d'investigations des microstructures et d'évaluation des propriétés mécaniques utilisés au cours de ces travaux de recherche sont décrits dans la deuxième partie de ce manuscrit (Partie B).

[1] CuBe2 : Alliage de cuivre composé de 2% en masse de béryllium. Sauf précision contraire, les valeurs attribuées aux constituants des alliages sont en % massique.
[2] Caractéristiques mécaniques et électriques données à partir d'un état trempé, écroui et revenu

II-2. LE PLAN DE LA THESE

Ce travail de recherche s'articule autour de trois principaux axes: le choix de la composition des alliages, la compréhension des phénomènes microstructuraux et leur influence sur les propriétés mécaniques voire électriques et par suite l'optimisation expérimentale de ces caractéristiques par le biais de l'optimisation des microstructures par traitement thermique adéquats.

Ainsi, la première partie de ce document (Partie A) est une revue bibliographique sur les alliages à base de cuivre se présentant comme des candidats potentiels au remplacement des Cu-Be. Après un rappel théorique sur les principaux mécanismes de durcissement ayant effet dans les cuivreux, deux familles d'alliages répondant le plus aux attentes de cette étude sont distinguées : les Cu-Ni-X (X=Sn, Si) et les Cu-Ti-X (X=Al, Sn) (Partie A §-I). Les transformations de phase à l'état solide de ces alliages ont ensuite été explorées dans le but de déterminer une première composition d'alliage pour chacune des familles retenues. Au terme de cette pré-étude, les nuances suivantes ont été sélectionnées : CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75.

Une expertise préalable de ces alliages a été réalisée à l'état brut de coulée afin d'appréhender les difficultés pouvant être rencontrées dans le cadre de leur élaboration (Partie C §-I). Cette analyse a été complétée par l'examen de leur microstructure après un filage à chaud (Partie C §-II) et soulève la question de l'influence des états multiphasés sur les propriétés mécaniques et électriques lors des revenus. Par ailleurs, cette étude a permis de révéler le comportement en température atypique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr caractérisé par un durcissement structural à température élevée, phénomène non recensé par la littérature pour cette composition de matériau.

Enfin, l'analyse du comportement microstructural des alliages aux cours des revenus et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques et électriques finalisent cette recherche expérimentale (Partie D). Les résultats des résistances mécaniques et de la ductilité à température ambiante des premiers alliages retenus (CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75) ont balisé la poursuite du projet. Ainsi, l'étude de l'impact des éléments d'addition a été privilégiée pour l'alliage CuNi15Sn8 afin d'améliorer sa ductilité (Partie D-I) tandis que l'affinement de la composition en éléments majeurs dans le cas des alliages CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 est apparu comme un choix plus judicieux. (Partie D-II et D-III).

PARTIE A

Quels candidats pour le remplacement des Cu-Be ? Etat de l'art

Les alliages de cuivre au béryllium présentent une combinaison de propriétés mécaniques et électriques qui les rend inégalables dans la catégorie des alliages cuivreux binaires. Afin de les remplacer, les recherches se sont focalisées sur la précipitation des alliages ternaires à base de cuivre. Les exemples les plus fameux sont les alliages basés sur le système Cu-Ni-Sn dans le coin riche en cuivre. Néanmoins, les difficultés lors de l'élaboration de ces alliages selon des procédés conventionnels ne leur permettent pas de remplacer les alliages basés sur le système Cu-Be. D'autres alliages à base de cuivre ont été explorés sans réel succès comme le montrera cette partie. Le manque de connaissance sur le comportement à l'équilibre et hors de l'équilibre thermodynamique des alliages à base de cuivre ternaires à l'état solide peut expliquer la difficulté d'élaborer un alliage cuivreux concurrençant les cupro-béryllium. En effet, la majorité des études consistent en une évaluation expérimentale des propriétés fonctionnelles des alliages occultant les explications physiques des phénomènes observés (corrélation entre microstructure et propriétés mécaniques et physiques, formation de phases stables ou métastables à l'origine du durcissement etc.).

Cette présente partie a pour vocation de déterminer les domaines de composition d'alliages à base de cuivre pouvant être des candidats potentiels au remplacement des cupro-beryllium. Pour atteindre cet objectif, deux étapes de réflexion se sont succédées. La première s'est fondée sur une synthèse des connaissances théoriques sur les mécanismes de durcissement appliqués aux alliages à base de cuivre (chapitre I) ainsi que sur le recensement des propriétés physiques et mécaniques de quelques alliages cuivreux (chapitre II). L'intérêt de ces deux premiers chapitres a été d'orienter le choix des familles d'alliage à base de cuivre susceptibles de développer des caractéristiques mécaniques et électriques équivalentes aux cupro-beryllium. La seconde étape est consacrée aux phénomènes de précipitation à l'état solide des familles d'alliage retenues pour cette étude afin de déterminer des compositions d'alliage intéressantes (chapitre III).

PARTIE A : QUEL(S) CANDIDATS POUR LE REMPLACEMENT DES Cu-Be /ETAT DE L'ART

TABLE DES MATIERES

I. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES ET REFLEXIONS SUR LES CANDIDATS POTENTIELS AUX ALLIAGES Cu-Be 11

I-1. INFLUENCE DE LA MICROSTRUTURE SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE 11
I-1.1. Décomposition spinodale 12
I-1.2. Durcissement structural par atome en solution solide 14
I-1.3. Durcissement structural par précipitation 15
I-1.4. Microstructures et évolution de la conductivité électrique 17

I-2. ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES DE SUBSTITUTION AUX ALLIAGES DE CUIVRE BERYLLIUM 19
I-2.1. Les alliages de la famille des Cu-Ni 20
I-2.2. Les alliages de la famille des Cu-Ti 21

I-3. CONCLUSION ET REFLEXIONS SUR LE CHOIX DES ALLIAGES 22

II. ANALYSES DES TRANSFORMATIONS DE PHASE DES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Si ET DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti RICHES EN CUIVRE 24

II-1. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn ET Cu-Ni-Si RICHES EN CUIVRE 24
II-1.1. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Sn 25
II-1.2. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Sn riches en cuivre 26
II-1.3. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Si 28
II-1.4. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si riches en cuivre 31
II-1.5. Rôle des éléments d'addition sur les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages ternaires Cu-Ni-Si. 33

II-2. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti 34
I-1.1. Etude thermodynamique à l'équilibre du système binaire Cu-Ti 34
I-1.2. Etude des cinétiques de transformation des alliages du système binaire Cu-Ti 35
I-1.3. Influence des éléments Al et Sn dans le système binaire Cu-Ti 36

III. CONCLUSION ET CHOIX DES MATERIAUX DE L'ETUDE 39

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 41

I. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES ET REFLEXIONS SUR LES CANDIDATS POTENTIELS AUX ALLIAGES Cu-Be

Déterminer la composition chimique d'un alliage pour répondre à des critères mécaniques et électriques spécifiques après traitements thermiques appropriés implique d'avoir une connaissance précise de l'évolution de sa microstructure à l'état solide. En effet, sans cet acquis, toute explication rigoureuse des mécanismes de durcissement ou d'adoucissement d'un matériau est exclue.

Cette partie a donc pour objectif de rappeler quelques notions fondamentales sur les transformations de phase à l'état solide et leur influence sur les caractéristiques mécaniques. Chacun des mécanismes de durcissement traités sont illustrés par des exemples pris dans le cas des alliages à base de cuivre. D'autre part comme la conductivité électrique a aussi conditionné le choix de la composition des alliages, la corrélation entre cette caractéristique physique et la composition des alliages (matériaux multiphasés, éléments d'ajout dans le cuivre) est paru incontournable.

Ces notions générales ne sont cependant pas suffisantes pour avoir une idée précise des familles d'alliages susceptibles de remplacer les cupro-beryllium. Ainsi, une synthèse des propriétés mécaniques et de la conductivité électrique d'alliages à base de cuivre ayant été l'objet d'étude scientifique ou actuellement sur le marché s'est imposée. L'analyse de ces références bibliographiques ont permis d'orienter le choix des familles d'alliages retenues pour cette étude.

Enfin, dans le but d'affiner la composition chimique des alliages appartenant à chacune de ces familles, une étude systématique de leur comportement à l'équilibre et hors de l'équilibre thermodynamique a été réalisée. Cette analyse a été complétée par l'influence des éléments d'addition sur les cinétiques de précipitation.

I-1. INFLUENCE DE LA MICROSTRUTURE SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE

A l'échelle microscopique, les caractéristiques mécaniques d'un alliage ont pour origine l'interaction entre le mouvement des dislocations et leur « environnement » microstructural (structure cristallographique, particules de secondes phases etc.). A titre d'exemple, la ductilité intrinsèque du cuivre s'explique par sa structure cristallographique cubique à face centrée (c.f.c) qui est celle qui possède le plus de directions denses et selon lesquelles le mouvement des dislocations est facilité. Ainsi, améliorer les caractéristiques mécaniques d'un alliage consiste à gêner le mouvement des dislocations sans totalement l'entraver au risque d'obtenir un alliage fragile. Pour y parvenir, deux techniques peuvent être employées. La première consiste à exploiter les mises en forme industrielles comme le corroyage qui ont pour résultat d'augmenter les performances mécaniques des alliages. En effet, cette transformation entrave le mouvement des dislocations soit en augmentant leur densité soit en introduisant des obstacles qui leur sont infranchissables (joints de grains, macles…). La seconde solution est d'utiliser les transformations de phase à l'état solide résultant des traitements thermiques appropriés afin de modifier la microstructure de l'alliage pour freiner le mouvement des dislocations. Dans un souci de clarté de ce présent document seuls ces mécanismes de durcissement ont été abordés en détail.

Ainsi, les deux mécanismes les plus fréquemment rencontrés en métallurgie physique sont les durcissements par atomes en solution solide et par précipitation d'une seconde phase. Un autre mécanisme plus rare mais qui a été observé dans le cas de certains alliages à base de cuivre (Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Fe etc.) est un durcissement par décomposition de la matrice : la décomposition spinodale. Le concept de ce dernier processus est, comme le mécanisme de germination et croissance, un processus thermodynamique d'initiation de formation de phase dans les alliages mais dans lequel la diffusion n'intervient qu'à courte distance. C'est la raison pour laquelle la décomposition spinodale est abordée dans ce présent chapitre avant les deux autres mécanismes de durcissement.

I-1.1. Décomposition spinodale

Les cinétiques de précipitation et de croissance de nouvelles phases lors des traitements de vieillissement peuvent être décrites selon le modèle de germination et croissance dit classique. Néanmoins, en fonction du système thermodynamique considéré, et sous certaines conditions de compositions chimiques et de températures, une autre approche est possible : la décomposition spinodale. Historiquement, ces deux modèles phénoménologiques ont été développés simultanément par Gibbs en 1877. Selon l'auteur, la spinodale est une limite de métastabilité dans le cas d'une séparation en phase liquide. Les travaux de Cahn au début des années soixante ont étendu ce modèle à l'état solide [1961CAH, 1962CAH, 1968CAH, 1966CAH, 1971CAH, 1971MOR].

Ce paragraphe a pour objectif d'expliquer succinctement le mécanisme de décomposition spinodale sous l'angle de la thermodynamique. Des modèles mathématiques de durcissement résultant de cette décomposition dans le cas des alliages à structure cristallographique cubique sont décrits à posteriori.

I-1.1.1. Le concept de la décomposition spinodale

Le mécanisme de la décomposition spinodale a été décrit par Gibbs en terme de limite de stabilité thermodynamique de phase. Sur les diagrammes ci-après représentants la variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition chimique, deux situations sont distinguées :

Le système est dans un état instable : L'évolution vers un état thermodynamiquement plus stable est favorisée. Pour y parvenir, de petites variations de composition autour de la composition d'équilibre X_0 se produisent spontanément et s'amplifient dans l'espace et en composition jusqu'à ce que le système atteigne son équilibre (Figure 1). Une mixture biphasée caractérisée par une alternance périodique de zones riches et pauvres en soluté apparaît alors. Ce type de transformation de phase correspond à la décomposition spinodale (Figure 2).

Le système est dans un état métastable : Par opposition au cas précédent, de petites variations de compositions autour de la composition d'équilibre X'_0 (Figure 1) augmente l'énergie libre. Afin d'atteindre sa stabilité thermodynamique par un processus continu, le système doit former une nouvelle phase dont la composition chimique est très éloignée de la composition initiale. En conséquence une barrière énergétique associée à la germination de cette phase doit être dépassée. Tant que la nouvelle phase n'a pas atteint la composition X_2, la transformation ne peut pas commencer. Ce dernier point explique ainsi les périodes d'incubation qui peuvent être constatées expérimentalement lors d'essais mécaniques ou électriques sur des alliages vieillis. Ce processus est caractéristique de la germination croissance classique selon laquelle les phases durcissantes naissent dans de nombreux alliages lors des traitements thermiques.

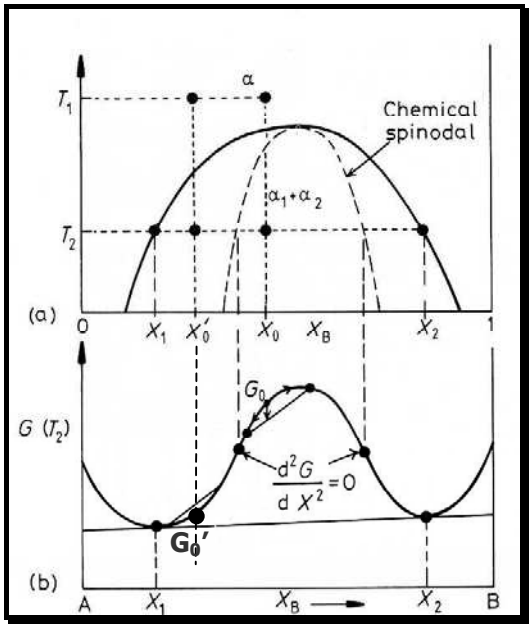


Figure 1: Les alliages dont la composition chimique se situe entre les points spinodaux sont instables et peuvent se décomposer en deux phases cohérentes $\alpha_1$et α_2 sans intervention d'une énergie d'activation (phénomène spontané). A l'inverse, les alliages dont la composition chimique se situe entre le gap de miscibilté cohérent et la frontière spinodale sont métastables et peuvent se décomposer seulement après la germination d'une autre phase [1991POR]

L'une des principales différences entre ces deux mécanismes est la direction selon laquelle les atomes migrent dans le gradient de concentration. Ainsi, une diffusion à contresens du gradient de concentration (coefficient de diffusion négatif) est une caractéristique dynamique de la décomposition spinodale.

Reste à savoir dans quel système peut se produire la décomposition spinodale. Selon Cahn [1971CAH], les systèmes présentant une lacune de miscibilité à l'état solide peuvent sous certaines conditions de composition et température présenter une décomposition de la matrice suivant le mécanisme spinodal tel que les systèmes Al-Zn ou Au-Ni.

S'attarder au concept de la décomposition spinodale n'a d'intérêt dans le cadre de cette étude que pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques susceptibles d'accompagner cette transformation de phase. En effet, à l'état solide, les fluctuations de compositions engendrent des distorsions du réseau cristallin. Aussi, pour maintenir la cohérence du réseau, un paramètre supplémentaire est pris en compte dans l'évaluation de l'enthalpie de mélange : l'énergie élastique. C'est cette énergie qui serait à l'origine du durcissement de l'alliage dans les premiers instants de revenu comme dans le cas du CuNi15Sn8 (§ II-1)

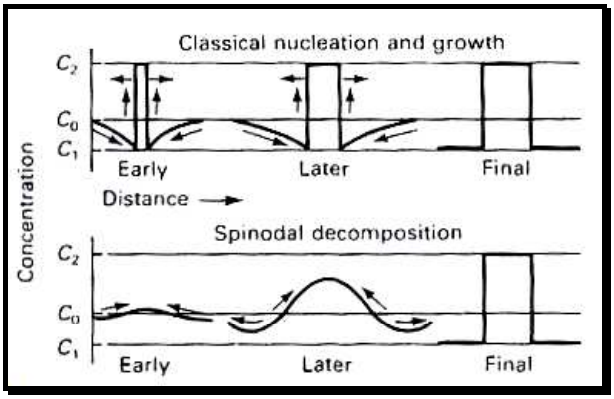


Figure 2: Schéma de la formation d'une mixture biphasée par des processus diffusionnels. Le schéma supérieur correspond à la formation de phase par germination et croissance classique et le schéma inférieur représente la décomposition spinodale [1968CAH]

I-1.1.2. Modèle de prédiction des caractéristiques mécaniques.

La conceptualisation de la décomposition spinodale à l'état solide n'est donc complète que si une énergie de contrainte élastique est prise en compte dans l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs du mélange. En effet, la contribution de cette dernière résulte des degrés d'incohérence cristallographique entre les régions riches et pauvres en soluté. A noter néanmoins que ces nouvelles phases qui se forment par un procédé continu sont cependant relativement cohérentes entre elles et le réseau initial reste continu.

Cette énergie élastique se manifeste par son influence sur la morphologie existante. En effet, dans le cas des cristaux cubiques les précipités résultants de la décomposition spinodale se développent suivant les directions [100] ou [111] (en fonction du facteur d'anisotropie).

Les fluctuations de composition induisent donc des contraintes internes cohérentes dans le réseau cristallin. C'est pour cette raison que la décomposition spinodale de la matrice se traduit par un premier stade de durcissement de l'alliage.

Un premier modèle de durcissement a été énoncé par J.W Cahn en 1963 [1963CAH] en se basant sur une modulation de composition cosinusoïdale de trois ondes ([100]) d'amplitude 3A :

$$C-C_0=A\,(\cos\beta x_1+\cos\beta x_2+\cos\beta x_3) \qquad (1.1)$$

L'auteur a résolu l'équation bilan des forces agissant sur une dislocation vis et coin sous une contrainte appliquée et l'action d'un champs de contrainte cohérent dans le cas de matériaux cubiques pour lesquels $C_{44}>(C_{11}-C_{12})/2$ (Equation 1.2).

$$\frac{\gamma\frac{d^2y}{dx^2}}{\left(1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right)^{3/2}}+\sqrt{\frac{2}{3}}A\eta Y b\sin\left(\frac{\beta}{\sqrt{2}}x\right)\sin\left(\frac{\beta}{\sqrt{6}}y\right)+\sigma b=0 \qquad (1.2)$$

Ainsi, le système de glissement (111) $[1\bar{1}0]$ présente un durcissement analogue au durcissement de Mott et Nabarro dans le cas de faibles espacements entre les obstacles (dans le cas d'une dislocation vis l'équation 1.3 est applicable alors que dans le cas d'une dislocation coin c'est l'équation 1.4), tandis que pour des espacements plus importants le durcissement est proportionnel à l'inverse de l'espacement affecté de la puissance 2/3 (Equation 1.5) :

$$\sigma=\frac{A^2\eta^2Y^2b}{3.6^{1/2}\beta\gamma} \qquad (1.3)$$

$$\sigma=\frac{A^2\eta^2Y^2b}{2^{1/2}\beta\gamma} \qquad (1.4)$$

$$\sigma=0.57\left(A\eta Y\right)^{1/3}\left(\frac{\gamma\beta}{b}\right)^{2/3} \qquad (1.5)$$

Les évaluations expérimentales de la limite élastique étant supérieures à celles prédites par J.W.Cahn, son modèle a été reconsidéré. D'autres mécanismes de durcissement impliquant les inhomogénéités élastiques ou l'effet de l'énergie interfaciale sont apparus, mais ils ont rapidement été remis en cause par les résultats d'expériences issus d'études menées sur les alliages CuTi5 [1971MIY] et CuNi10Sn6 [1974SCH ; 1979KAT]. En 1980, M.Kato a établi un autre modèle d'évaluation de la variation de la limite élastique dans le cas d'une structure c.f.c. A l'opposé du raisonnement de J.W.Cahn, sa démonstration se fonde sur l'hypothèse que le durcissement a pour principale origine une dislocation mixte qui reste dans les régions positives des contraintes internes. (Equation *1.6*)

$$\Delta\sigma_e = (1/6)^{1/2}.A.\eta.Y \qquad (1.6)$$

Selon l'auteur les valeurs expérimentales sont en accord avec ses prédictions théoriques ce qui a pu être également validé dans le cas des alliages CuNi45Cr10 et CuNi52Cr15 [1987PRA].

I-1.2. Durcissement structural par atome en solution solide

Le durcissement par atomes en solution solide est conditionné par la solubilité des éléments en présence, et s'appuie sur les différences dimensionnelles et de valence existant entre les atomes étrangers et ceux de la matrice. Ainsi, l'insertion d'atomes du soluté dans la maille de la matrice en solution solide induit des discontinuités ponctuelles qui freinent le mouvement des dislocations.

Selon le mode d'intégration des atomes des éléments alliés dans la maille de la matrice deux types de solution solide sont distingués :

Les solutions solides de substitution (un atome de l'élément d'alliage remplace un atome du matériau de base dans le réseau cristallin de celui-ci)

Les solutions solides d'insertion (insertion d'un atome entre les nœuds du réseau cristallins du métal de base)

Dans le cas des solutions solides de substitution deux cas peuvent apparaître selon la taille des atomes de soluté en comparaison avec ceux du métal solvant. En effet, des contraintes de compression ou de traction apparaissent autour de ces impuretés au sein du réseau cristallin (Figure 3 et Figure 4).

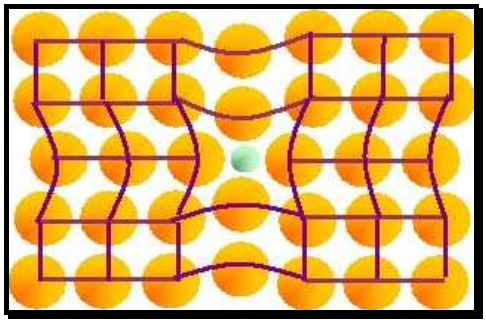


Figure 3: Représentation schématique des distorsions du réseau cristallin dans le cas de l'alliage Cu-Be

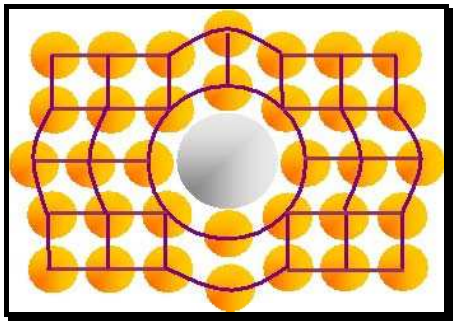


Figure 4: Représentation schématique des distorsions du réseau cristallin dans le cas de l'alliage Cu-Sn

Ces contraintes perturbent le mouvement des dislocations, durcissant de ce fait le matériau. Très souvent la limite élastique varie linéairement avec la concentration d'éléments d'addition (Figure 5).

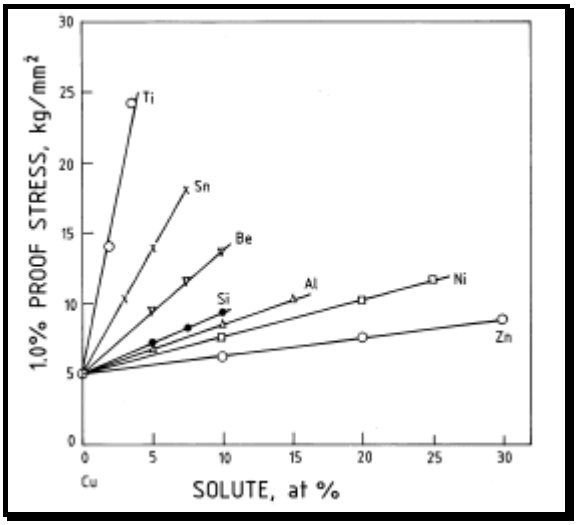


Figure 5: Graphique comparatif du durcissement en solution solide dans le cuivre pour différents éléments d'alliages [1968HAY].

Indépendamment du rôle remarquable du béryllium, le nickel, l'aluminium et le zinc ont eux aussi un rôle non négligeable. Bien qu'étant des durcisseurs modestes (Figure 5), leur grande solubilité et leur permet de durcir efficacement le cuivre. Ces raisons métallurgiques conjuguées à leur prix plus attractif que le cuivre explique le développement des laitons et maillechorts.

I-1.3. Durcissement structural par précipitation

Le durcissement structural par précipitation consiste à faire précipiter par des traitements thermiques adéquats des particules de seconde phase dans les grains de l'alliage de façon à faire obstacle au mouvement des dislocations dans le plan de glissement. Les principes fondamentaux de ce mécanisme [2001HOR] reposent sur la théorie élastique des dislocations (notion de champ de contrainte associé a une dislocation, de tension de ligne ...).

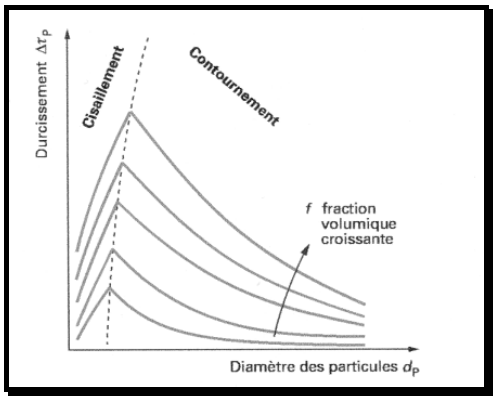


Figure 6 : Représentation schématique des effets de la taille et de la fractions précipitée des particules sur le type de mécanisme de durcissement et son amplitude. [2002THO]

Les particules qui entravent le mouvement des dislocations peuvent aussi bien être des inclusions formées lors de la solidification en raison de leur très faible solubilité dans le métal solide (oxyde, sulfure) que des précipités obtenus par un traitement thermique de mise en solution suivi d'un maintien à une température plus basse et pour laquelle la limite de solubilité est plus faible. Selon le degré de cohérence entre les précipités et la matrice, le durcissement de l'alliage résultera soit du cisaillement des précipités par les dislocations (précipités cohérents ou semi-cohérents), soit de leur contournement (précipités incohérents). Cette dernière possibilité est connue sous le nom de mécanisme d'Orowan. A noter que le mode de franchissement des particules est conditionné aussi par leur taille et leur répartition spatiale au sein du matériau comme l'illustre la figure ci-dessus.

Dans le cas d'un durcissement d'un alliage par précipitation d'une seconde phase, deux cas doivent être considérés. Le premier implique que le durcissement est réalisé par le contournement du précipité par la

dislocation : c'est le mécanisme d'Orowan. La seconde possibilité est que la dislocation cisaille le précipité (Figure 7).

- ✓ Le contournement des précipités par les dislocations : mécanisme d'Orowan .

La théorie du contournement d'Orowan pour des particules incohérentes prévoit une augmentation de la cission critique :

$$\tau_{Oro} = 2\,\Gamma/bL = 2\beta\mu b/L \qquad (1.7)$$

avec $\Gamma = \beta\mu b^2$, la tension de ligne où β est un paramètre proche de 0.5, μ le module de cisaillement de l'alliage à température ambiante, L la distance inter-particules dans le plan de glissement des dislocations et b le module du vecteur de Burgers ($2.86.10^{-10}$ m).

- ✓ Le cisaillement des précipités par les dislocations.

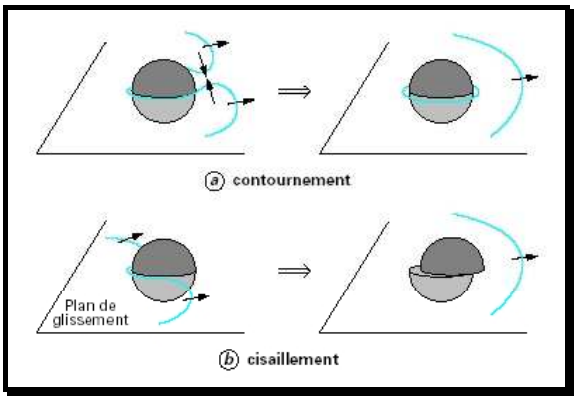


Figure 7: Franchissement des particules par les dislocations par le mécanisme de contournement (a) ou par cisaillement (b) [2002SCH]

Dans le cas des précipités pouvant être cisaillées par les dislocations, l'augmentation de la contrainte critique d'écoulement est fonction de leur fraction volumique f. Dans le cas où les particules sont cohérentes, l'augmentation de la contrainte critique d'écoulement s'exprime selon :

$$\Delta\tau_{ci} = K_{ci}\,(\gamma_p^{1/3}/\,\Gamma^{1/2}b)\,d_p^{1/2}\,f^{1/2} \qquad (1.8)$$

avec Γ la tension de ligne de la dislocation, γ_p l'énergie par unité de surface interne créée par le cisaillement des précipités, d_p le diamètre moyen de la section des particules dans le plan de glissement, K_{ci} coefficient numérique.

Dans le cas où les particules sont incohérentes avec la matrice, la contrainte critique d'écoulement est de la forme :

$$\Delta\tau_{ci} \cong (G_p/4\pi)\,f \qquad (1.9)$$

Avec G_p module de cisaillement de la particule

- ✓ Durcissement par précipitation d'une seconde phase dans le cas des alliages cuivreux.

B.Hutchinson *et al*. [1990HUT] ont montré que dans de nombreux cas d'alliage à base de cuivre durcis par des précipités, la contrainte d'écoulement pouvait s'exprimer sous la forme :

$$\Delta\tau = 6\,f^{1/2}/r \qquad (1.10)$$

Avec f la fraction volumique de seconde phase de rayon r. Le graphique ci-dessous illustre ce résultat pour quelques alliages cuivreux dilués. Ainsi, les alliages binaires contenant du zirconium, du chrome ou du fer sont des exemples de systèmes où la combinaison de la taille et de la densité des particules est suffisante pour inhiber totalement la recristallisation.

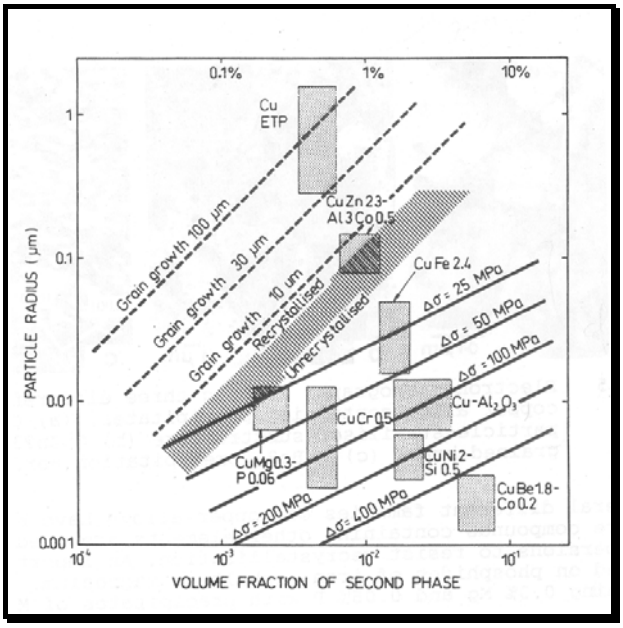


Figure 8 : Effet de la taille des particules sur la croissance des grains, la recristallisation et le durcissement par précipitation pour quelques alliages à base de cuivre [1990HUT]. Les lignes d'isodurcissement ont des pentes $r/f^{1/2}$ constantes

I-1.4. Microstructures et évolution de la conductivité électrique

La deuxième caractéristique physique qui a motivé le choix des alliages à base de cuivre retenus pour cette étude est la conductivité électrique. A l'instar des propriétés mécaniques, l'évolution de ce paramètre en fonction des traitements thermiques a permis de suivre et de décrire les séquences de transformation de phase dans certains des alliages étudiés.

Ce paragraphe rappelle les principaux modèles empiriques de quantification de la résistivité électrique dans le cas des métaux purs et des alliages.

I-1.4.1. Cas des corps purs et des solutions solides

La résistivité électrique d'un matériau a pour origine la diffusion des ondes associées aux défauts du réseau. Pour un matériau pur ceux-ci sont de deux types :

- ✓ La vibration coordonnée des ions sur leur site ou phonons. Cet effet introduit dans la résistivité un terme dépendant de la température appelé résistivité idéale ou intrinsèque ρ_i

- ✓ Les défauts chimiques (impuretés) ou physiques (lacunes, dislocations, fautes d'empilements, joints de grains etc.). Les interactions entre les électrons de conduction et ces défauts introduisent dans la résistivité un terme indépendant de la température ρ_r : la résistivité résiduelle.

En 1862, Matthiessen a montré que la résistivité électrique des corps purs ou des alliages diluées - moins de 3% atomique d'éléments alliés -pour une température donnée est le résultat de la somme de la résistivité intrinsèque ρ_i et de la résistivité résiduelle ρ_r:

$$\rho = \rho_i + \rho_r \qquad (1.11)$$

La figure ci-dessous illustre cette loi dans le cas de quelques alliages basés sur le système binaire Cu-Ni. D'autre part, ce graphique met en évidence l'augmentation de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration en impureté.

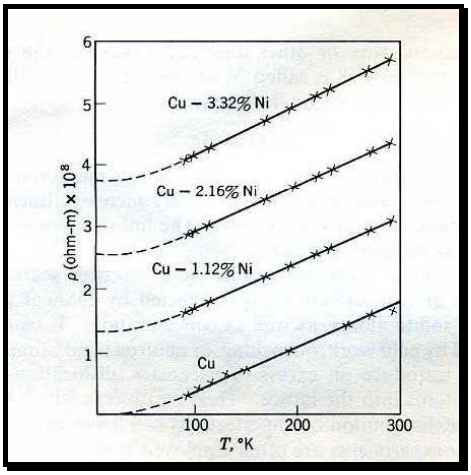


Figure 9: Résistivité électrique d'alliages du système binaire Cu-Ni en fonction de la température [1968ROS]

La règle de Nordheim exprime cette dépendance dans le cas d'alliages monophasés:

$$\rho_r(x)=A\ x(1-x) \tag{1.12}$$

où x est la fraction molaire du soluté et A est une constante qui dépend du métal de base et de l'impureté. La valeur de A augmente avec la valence, le rayon atomique ou les autres différences entre les deux matériaux. Pour les solutions diluées, x<<1, et l'équation (1.12) devient :

$$\rho_r(x) \cong A\ x \tag{1.13}$$

Ainsi, pour des alliages dilués, la résistivité électrique est une fonction linéaire de la concentration en impureté. Le graphique ci-dessous (Figure 10) représente l'influence de quelques éléments d'addition sur la résistivité électrique du cuivre. L'addition de silicium ($\rho_{Si/Cu}$ =3.95 μΩcm.at% $^{-1}$), de fer ($\rho_{Fe/Cu}$=9.66 μΩcm.at% $^{-1}$) ou de phosphore ($\rho_{P/Cu}$ =6.7 μΩcm.at% $^{-1}$) [1968ROS] diminue notablement la conductivité électrique du cuivre. L'un des éléments les plus néfastes est le titane avec une résistivité spécifique dans le cuivre de 10 μΩcm.at% $^{-1}$[1983BRU]. Cette caractéristique associée à la faible masse molaire du Ti explique les faibles conductivités électriques des alliages binaires Cu-Ti (§ I-2.2)

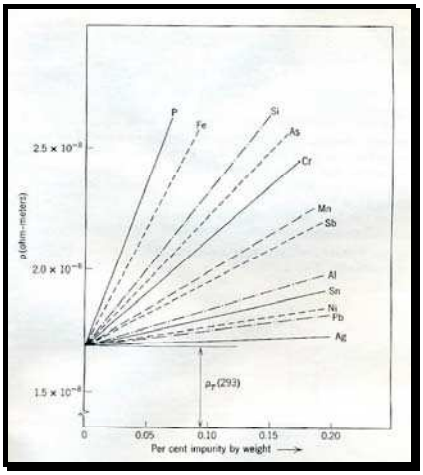


Figure 10: Effet de faibles additions de différents éléments sur la résistivité électrique du cuivre à la température ambiante [1968ROS]

En d'autre terme, plus la solubilité d'un élément est faible, plus la probabilité d'une bonne conductivité est élevée expliquant ainsi l'avantage électrique des Cu-Be sur les autres alliages cuivreux. Afin de préserver

cette propriété fonctionnelle, le(s) élément(s) d'ajouts seront donc choisis afin de privilégier ceux qui sont enclins à former des précipités.

I-1.4.2. Résistivité électrique dans les alliages multiphasés

La résistivité électrique dans le cas des alliages multiphasés peut être évaluée en considérant le matériau comme un circuit électrique constitué de résistances disposées en parallèle et en série. Ainsi dans le cas d'un alliage biphasé $\alpha + \beta$ schématisé par un barreau de section A et de longueur l (Figure 11) la résistance électrique s'exprime selon la relation :

$$R=\rho_e\, l / A \qquad (1.14)$$

Ce barreau peut être divisé en N fibres parallèles de longueur l et de section infinitésimale A/N comme l'illustre le schéma ci-dessous.

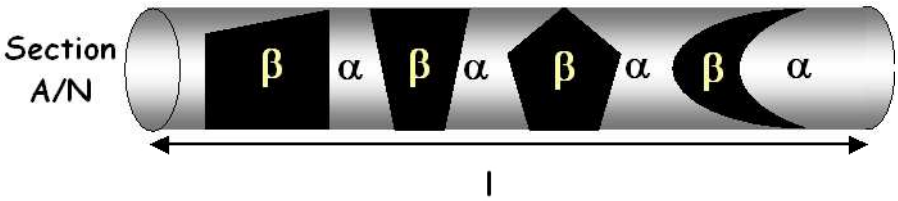


Figure 11: Schématisation d'une fibre biphasée $\alpha + \beta$ de section infinitésimale A/N et de longueur l d'après [1968ROS]

Dans chacune de ces fibres les phases sont assimilées à des résistances disposées en série et caractérisées par une résistivité ρ_i, de longueur $V_i\, l$, où V_i est la fraction volumique du composé i. Ainsi, dans la fibre la résistance est la somme des résistances associées à chacune des phases :

$$R_f=\rho_\alpha V_\alpha\, l/ (A / N)+ \rho_\beta V_\beta\, l /(A / N) \qquad (1.15)$$

Comme par hypothèse l'alliage est un circuit composé de N fibres montées en parallèle, leurs impédances s'additionnent pour donner l'impédance totale du matériau :

$$1/R=1/R1+1/R2+...+1/Rn=N/R_f=A /(\rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta)\, l \qquad (1.16)$$

En identifiant cette équation avec *(1.15)*, la résistivité électrique d'un alliage biphasé s'exprime par:

$$\rho_e= \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta \qquad (1.17)$$

Si les densités des phases en présence sont proches, les fractions massiques peuvent être utilisées au lieu des fractions volumiques intervenant dans l'équation (1.17).

I-2. ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES DE SUBSTITUTION AUX ALLIAGES DE CUIVRE BERYLLIUM

Depuis près de trente ans la succession des études se rapportant au remplacement des cupro béryllium rend compte de la difficulté d'obtenir des alliages possédant des propriétés comparables. Leurs caractéristiques mécaniques remarquables est le résultat d'un durcissement structural par insertion d'atomes de béryllium dans le réseau cristallin du cuivre. Par ce mécanisme, l'addition de 2% en masse de béryllium conduit à une augmentation d'un facteur 20 de la limite élastique du cuivre pur et d'un facteur 6 pour sa résistance mécanique maximale à la traction. Cependant, la solubilité du béryllium dans le cuivre aux alentours de 300°C ne permet pas d'obtenir une conductivité électrique supérieure à 20%. Néanmoins, aucun alliage à base de cuivre actuellement sur le marché ne présente une combinaison de propriétés mécaniques et électriques égalant celles développées par les cupro-beryllium. Ainsi, dans l'optique d'investir de nouveaux alliages susceptibles de présenter une telle combinaison de propriétés, un recensement de la conductivité électrique et des propriétés mécaniques d'alliages à base de cuivre actuellement sur le marché ou en l'état de prototype a été établi. Pour chacun d'entre eux, lorsque l'information était disponible, les phases durcissantes à l'origine du durcissement ont été précisées.

Les alliages à base de cuivre présentant les meilleures résistances mécaniques appartiennent à deux grandes classes d'alliages : les alliages basés sur les systèmes binaires Cu-Ni (cupro-nickel) et Cu-Ti (cupro-titane).

I-2.1. Les alliages de la famille des Cu-Ni

Les résistances mécaniques élevées des alliages appartenant à la catégorie des cupro-nickel, sont le résultat soit d'un mécanisme de durcissement structural ou solution solide par insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin de la matrice de cuivre soit de la précipitation d'une phase durcissante au cours des traitements de revenu *–comme dans le cas des alliages binaires Cu-Be-*, soit d'une combinaison des deux mécanismes de durcissement précédents. A titre d'exemple, les caractéristiques mécaniques atteintes par les alliages basés sur les systèmes ternaires Cu-Ni-Mn et Cu-Ni-Al riches en cuivre sont attribuées respectivement à la précipitation des phases cohérentes ordonnées Θ NiMn de structure $L1_0$ [1978RON] et γ'-Ni_3Al de structure $L1_2$ [1999SIE].

ALLIAGES	TRAITEMENT	CARACTERISTIQUES MECANIQUES				%I.A.C.S	AUTEURS
		Dureté	R_e	R_m	A%		
Cu-Be2	Trempe+Revenu	375	1060	1230	6.5	22	[1992CIC]
Cu-Ni20-Mn20	Trempe700°C+Revenu (400-480°C-15-24h)	380	900	1100	1	<6	[1978RON]
Cu-Ni10-Al3	Mise en solution à 900°C (Refroidissement lent)+Revenu à 500°C-166h	-	850	1000	7	-	[1999SIE]
Cu-Ni15-Sn8	Trempe+Revenu	310	795	930	10	8	**[1992CIC]**
Cu-Ni14-Al2	Trempe+Revenu	267	630	800	3	10	[1992CIC]
Cu-Ni[23-24]%at-Fe[6-6.5]%at + [Cr, Mn ; Cr, Ti, Mn ou Al, Cr, Ti, Mn][1]	Trempe+Revenu	-	550-800	750-900	7	<6	[1983BRU]
Cu-Ni3-Si	Trempe+revenu	-	580	680	8	35	[1992CIC]
Cu-Ni4.94-Ti2.4	Traitement préalable+1000°C-Trempe Eau+Revenu 575°C-1h	-	502	668	19	25.6	[1983LEE]

Tableau 1: Caractéristiques mécaniques et électriques d'alliages basés sur le système binaire Cu-Ni classées par valeur de résistance maximale à la traction décroissante

Les alliages basés sur les systèmes ternaires Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Si ou encore Cu-Ni-Cr riches en cuivre combinent les effets d'un durcissement par décomposition spinodale et par précipitation de phase cohérente à partir des zones riches en soluté de la structure modulée. Ce mécanisme de durcissement est également rencontré dans les alliages de la famille des Cu-Ti (cf.§ I-2.2).

Les caractéristiques mécaniques et électriques des maillechorts (alliages basés sur le système ternaire Cu-Ni-Zn riche en cuivre) se situent entre celles développées par les alliages du système binaire Cu-Ni et les laitons. Dans cette famille, deux catégories d'alliages peuvent être distinguées en fonction de leur composition chimique : les alliages monophasés α et les alliages biphasés α+β' qui se distinguent des premiers par leur aptitude à l'usinage rapide. Néanmoins, l'addition de plomb dans le cas les maillechorts monophasé α compense leur malléabilité [1992CIC].

A la frontière entre les alliages de la famille des cupro-nickel et cupro-titane, se situent les alliages basés sur le système Cu-Ni-Ti. A titre d'exemple, l'alliage CuNi5Ti2.5 dont les caractéristiques mécaniques sont équivalentes à celles de l'alliage CuTi2.5 mais qui ont une conductivité électrique apparemment supérieure [1983LEE]. Dans cet article, l'auteur ne mentionne pas le mécanisme de durcissement impliqué dans cet alliage. Néanmoins, des travaux de recherche antécédents menés sur un alliage CuNi70Ti sursaturé ont mis en évidence un durcissement par précipitation de la phase γ'-Ni_3Ti [1973KNI]. Cette dernière caractérisée

[1] *Précision de la nature des éléments d'addition entrant dans la composition des alliages du système ternaire Cu-Ni-Fe. Les teneurs de chacun des éléments n'excèdent pas 1.1% atomique.*

par une structure cubique à face centrée ($L1_2$) possède un paramètre de maille très proche de celui de la matrice (3.6 Å). La précipitation est observée pour des traitements thermiques allant jusqu'à des températures avoisinant 800°C, et se distingue par une morphologie sphérique.

I-2.2. Les alliages de la famille des Cu-Ti

Dans la catégorie des alliages basés sur le système binaire Cu-Ti, les résistances mécaniques élevées sont attribuées à la précipitation de la phase cohérente β'-Cu_4Ti (cf. § II-2). Néanmoins, leur principal inconvénient réside dans une conductivité électrique relativement faible en comparaison avec les cupro-béryllium. Ce problème est attribué au caractère résistif de l'élément titane (cf.§I-1.4). Afin d'y remédier l'élaboration d'alliages ternaires plus faiblement chargés en titane a été réalisé. Le principal intérêt de cette démarche était de compenser la perte des résistances mécaniques liée à la diminution de la fraction précipitée de β'-Cu_4Ti soit en favorisant la formation d'une nouvelle phase durcissante exempt de titane soit en exploitant l'aptitude au durcissement par atome en solution solide de l'élément ternaire choisi.

Ainsi, S.Nagarjuna *et al*. [2001NAG] ont étudié l'effet d'éléments d'addition tels que le cobalt, le chrome et le cadmium sur les propriétés mécaniques et électriques des alliages du système binaire Cu-Ti. Leurs études ont montré que l'ajout de 0.5% en masse de cobalt dans l'alliage binaire CuTi4.5 semble accélérer les cinétiques de précipitation de la phase durcissante β'-Cu_4Ti, et retarder la formation de la phase d'équilibre Cu_3Ti incohérente avec la matrice. Néanmoins, les caractéristiques mécaniques sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le cas du CuTi4.5 et la conductivité électrique n'est pas améliorée. Les auteurs expliquent la légère augmentation des résistances mécaniques par la présence d'intermétalliques du type Ti_2Co et TiCo qui ont été observés quel que soit le traitement thermomécanique appliqué. En effet, la formation de ces intermétalliques au détriment de la fraction précipitée de la phase durcissante β'-Cu_4Ti, combinée à leur croissance au cours des traitements de revenu seraient à l'origine de la diminution les caractéristiques mécaniques. D'autre part, les auteurs émettent l'hypothèse qu'une fraction des atomes de cobalt est restée en solution solide expliquant de ce fait que la conductivité électrique n'a pu être améliorée.

La légère amélioration des résistances mécaniques des alliages CuTi4Cr1 et CuTi4Cd1 est attribuée à l'action conjuguée la précipitation de la phase β'-Cu_4Ti et du mécanisme de durcissement par des atomes de chrome et cadmium qui restent en solution solide [2004MAR, 2005MAR].

Les alliages CuTi1.6Sn2.25 et CuTi1.6Sn2.25Cr0.5 [1961SAA] présentent une sensible augmentation aussi bien des caractéristiques mécaniques qu'électriques en comparaison avec son homologue CuTi1.5 après des traitements thermiques identiques. Néanmoins, les travaux de recherche concernant la précipitation de cette catégorie d'alliages ternaire Cu-Ti-Sn sont quasiment inexistants.

ALLIAGE	TRAITEMENT	CARACTERISTIQUES MECANIQUES				%I.A.C.S	AUTEURS
		Dureté Vickers	R_e	R_m	A%		
Cu-Be2	Trempe+Revenu	375	1060	1230	6.5	22	[1992CIC]
Cu-4Ti-1Cr	860°C-2h-Trempe eau +R450°C-40h	326	849	968	21	9	[2004MAR]
Cu-Ti4.5	900°C-2h-Trempe eau +R450°C-16h	340	700	890	20	11.3	[1999NAG]
Cu-4Ti-1Cd	860°C-2h-Trempe eau +R450°C-40h	318	751	894	18	10.1	[2004MAR]
Cu-4.5Ti-0.5Co	860°C-2h-Trempe eau +R400°C-16h	8	710	890	25	8	[2001NAG]
Cu-Ti2.7	900°C-2h-Trempe eau +R450°C-16h	275	460	680	22	17	[1999NAG]
Cu-1.6Ti-2.25Sn-0.5Cr	875°C-10h +R450°C-2h	-	551	675	16	46	[1961SAA]
Cu-1.6Ti-2.25Sn	875°C+450°C-8h	-	413	586	10	34	[1961SAA]
Cu-Ti1.5-Al-1 [at%]	Trempe+Revenu 400°C	240	-	-	-	20	[1983BRU]
Cu-Ti1.5	900°C-2h-Trempe eau +R450°C-16h	210	350	520	23	24.5	[1997NAG]

Tableau 2: Caractéristiques mécaniques et conductivité électrique d'alliages basés sur le système binaire Cu-Ti classées par valeur de résistance mécanique maximale à la traction décroissante

Si le durcissement prépondérant dans les alliages du système Cu-Ti-Al riches en cuivre est attribué la précipitation de la phase β'-Cu_4Ti, les atomes d'aluminium y contribuent en restant en solution solide [1983BRU]. Selon l'auteur, l'optimisation de la dureté de ces alliages serait atteinte pour une concentration en aluminium qui est fonction de la teneur initiale en titane. Cependant aucune étude microstructurale de la décomposition des solutions solides de ces alliages en fonction de la concentration en aluminium n'est à même de justifier l'assertion précédente.

I-3. CONCLUSION ET REFLEXIONS SUR LE CHOIX DES ALLIAGES

Si quelques alliages à base de cuivre ont des résistances mécaniques comparables aux cupro-béryllium, leur ductilité est néanmoins faible comme l'illustre le cas de l'alliage CuNi20Mn20 dont l'allongement à rupture n'excède pas 1% et qui possède une conductivité électrique inférieure à 6%. Néanmoins ces propriétés peuvent être améliorées en combinant l'effet de déformation à froid avant revenu d'opérations de type écrouissage (qui a pour effet de diminuer la taille des grains, d'augmenter la densité de dislocations et implicitement la densité de défauts, sites possibles de germination ultérieure) et l'effet des mécanismes internes de durcissement (atomes en insertion dans la matrice, précipitation de phases durcissantes etc.). Ainsi, une opération d'écrouissage avant un traitement de revenu de l'alliage CuNi15Sn8 peut augmenter sa limite élastique jusqu'à 1170 MPa, sa résistance mécanique maximale à la traction valant dans ces conditions 1240MPa pour un allongement de 3% et une conductivité électrique d'approximativement 8%I.A.C.S. L'amélioration des différentes propriétés physiques et mécaniques résultent essentiellement de leur comportement microstructural en température, dont l'importance peut conduire à modifier le procédé de fabrication.

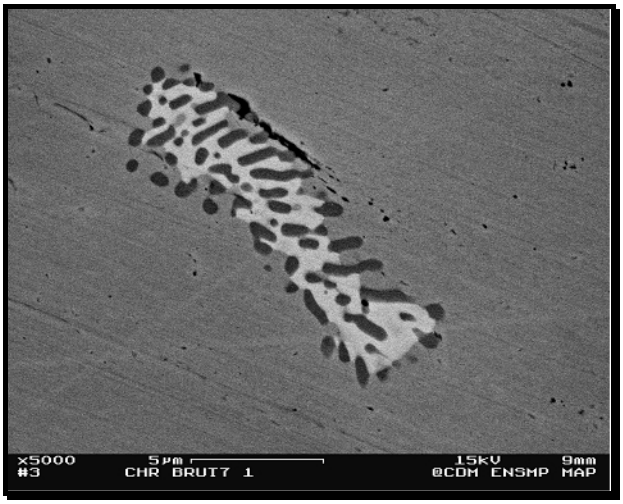


Figure 12: Illustration d'une amorce de fissure entre une phase riche en étain et la matrice de cuivre dans le cas du Chrysocale à l'état brut de fonderie. La phase apparaissant avec le contraste le plus foncé est la phase Cu_3P (Micrographie réalisée par M.E.B avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés)

Ainsi, l'élaboration des alliages basés sur le système ternaire Cu-Ni-Sn selon les procédés conventionnels en est une illustration par leur sensibilité à la ségrégation de phases riches en étain lors de la solidification (Figure 12). Ce phénomène métallurgique est à l'origine de la formation de fissures lors du laminage à chaud connu aussi dans le cas des bronzes à l'étain et qui amène à préférer la coulée horizontale de bandes de faible épaisseur à la coulée verticale. En effet, l'homogénéisation est d'autant plus facile que l'échelle de la structure dendritique est fine. En contre partie, la productivité de la coulée horizontale est plus faible que celle de la coulée verticale de lingots épais (Figure 13).

Cependant deux autres solutions sont possibles afin de remédier a ce phénomène de ségrégation : la première consiste à modifier la composition chimique de l'alliage, tandis que la seconde nécessite de changer le procédé d'élaboration. Le cas de l'alliage CuNi6Mn2Sn2Alx est un exemple de la première option. En effet, dans cet alliage, une quantité d'étain a été substituée par du manganèse dans le but de réduire les phénomènes de ségrégation. L'ajout d'aluminium a pour intérêt d'améliorer la résistance

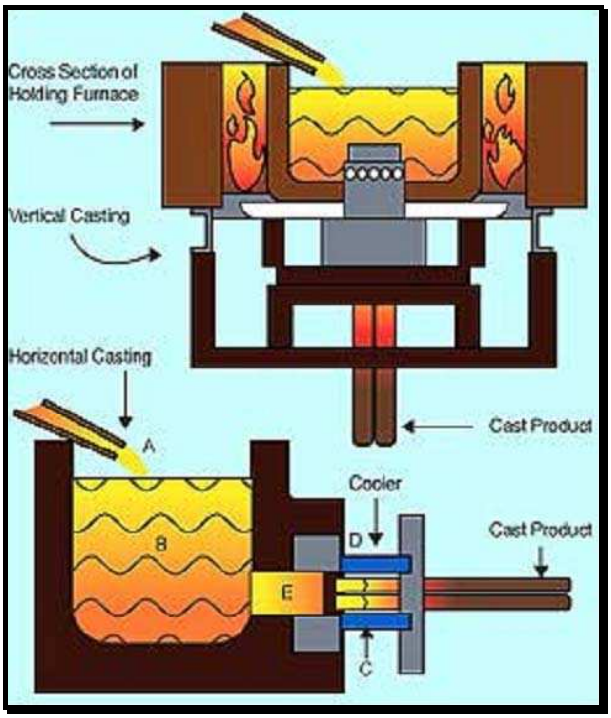


Figure 13: Elaboration par coulée verticale (schéma supérieur) et horizontale (schéma inférieur) [www.nbm-houston.com]

mécanique maximale à la traction sans détériorer sa ductilité. Les résultats révèlent que cet alliage possède des propriétés mécaniques proches de l'alliage ternaire CuNi7.5Sn5 obtenu par métallurgie des poudres [2000RHU]. Un autre exemple est illustré par l'alliage CuZn9Sn3 ou plus communément dénommé « bronze du pauvre »

La deuxième possibilité est de modifier le procédé d'élaboration pour permettre l'élaboration d'alliage dont la métallurgie rend l'utilisation d'un procédé d'élaboration conventionnel difficile. Ainsi, plusieurs études métallurgiques sur l'alliage CuNi15Sn8 élaboré par un procédé de dépôt par pulvérisation (technologie Osprey™ Figure 14) ont été menées [1994HER, 1997HER, 2003ZHA]. Cette méthode, proche de la métallurgie des poudres, consiste à atomiser par un gaz inerte un jet de métal liquide pour former des gouttelettes totalement ou partiellement fondues (Figure 14). Ces dernières sont accélérées vers un support où elles se fixent et se solidifient. Cette solidification rapide induit non seulement un affinement de la taille de grain, mais aussi l'élimination des phénomènes de macroségrégations [1999BUT, 1999LEA]. Néanmoins, l'inconvénient de cette technique indépendamment du coût de l'investissement initial et de son faible rendement matière (une partie de la poudre n'atteint pas la préforme et doit être recyclée) est qu'elle fabrique de la porosité (de l'ordre de 5%) qu'il faut éliminer par la suite (filage à chaud).

Le choix des alliages de cette étude s'est fondé non seulement sur l'investigation de nouvelles compositions chimiques d'alliage à base de cuivre en appréhendant les mécanismes de durcissement en dépit de références littéraires solides, mais aussi sur le procédé d'élaboration industriel qui était à disposition au Bronze Industriel (coulée continue ou semie continue verticale) et des équipements puissants de filage à chaud.

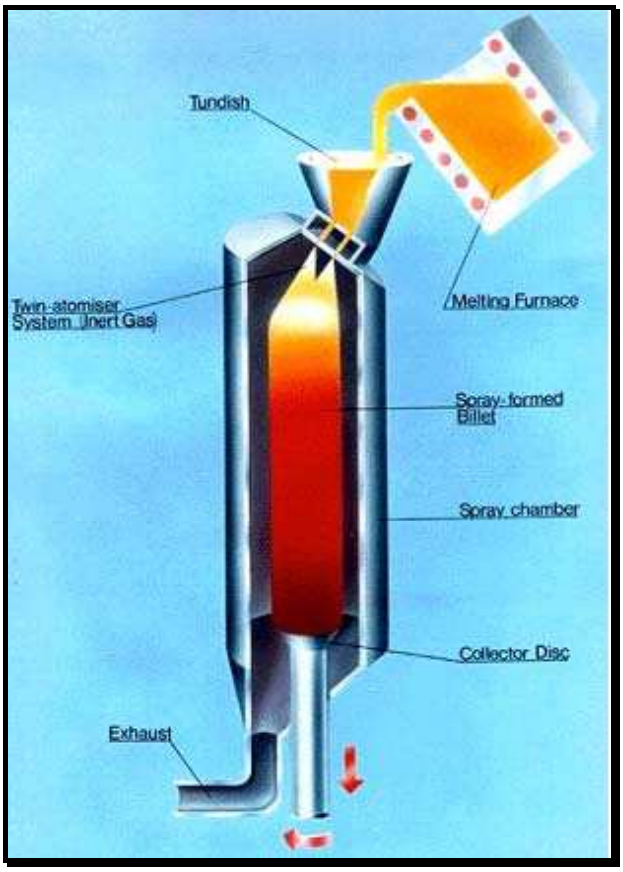


Figure 14: Schématisation du procédé Osprey™ vertical. [www.tms.org]

Ainsi, les alliages basés sur le système ternaire **Cu-Ni-Si** riches en cuivre sont apparus intéressants de par leur conductivité électrique. Bien que cette caractéristique s'explique par les faibles teneurs chimiques de l'alliage en nickel et silicium, l'idée d'augmenter ces teneurs pour améliorer les caractéristiques mécaniques parut être une piste intéressante. Cet intérêt était doublé par la volonté d'étudier le comportement en température de ces alliages auxquels la littérature ne fait peu, voire pas référence.

Autres systèmes intéressants : les alliages **Cu-Ti-Al** et **Cu-Ti-Sn** qui présentent des caractéristiques mécaniques et/ou électriques plus élevées que dans le cas des alliages binaires Cu-Ti. Comme dans le cas des alliages du système Cu-Ni-Si la modification de la composition de ces alliages a été ajustée en vue d'améliorer les propriétés mécaniques sans altérer significativement la conductivité électrique.

La première étape consistant à distinguer les familles d'alliages à base de cuivre prometteurs étant terminée, reste à affiner les compositions chimiques des alliages des différentes familles retenues. Pour y parvenir, l'étude de leur précipitation au travers de leur comportement thermodynamique à l'équilibre et hors d'équilibre est donc incontournable et est par conséquent le thème du chapitre suivant.

II. ANALYSES DES TRANSFORMATIONS DE PHASE DES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Si ET DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti RICHES EN CUIVRE

II-1. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DES SYSTEMES TERNAIRES Cu-Ni-Sn ET Cu-Ni-Si RICHES EN CUIVRE

L'addition de nickel dans le cuivre et ses alliages présente plusieurs intérêts. En effet, d'une part, il leur confère une très bonne résistance à la corrosion, et d'autre part, il augmente la fluidité (ou la coulabilité) de l'alliage à haute température. De plus, il permet d'affiner la taille des grains, ce qui a pour conséquence d'augmenter la dureté des alliages à base de cuivre (Loi de Hall et Petch) et de durcir le matériau par atome en solution solide (Figure 15). A titre indicatif, après un recuit la dureté Vickers du cuivre pur est de 50, alors qu'elle s'élève à 95 si l'alliage est composé de 30% en masse de nickel dans un état identique. Néanmoins, ce durcissement est encore loin de celui réalisé par insertion d'atomes de béryllium dans le cuivre.

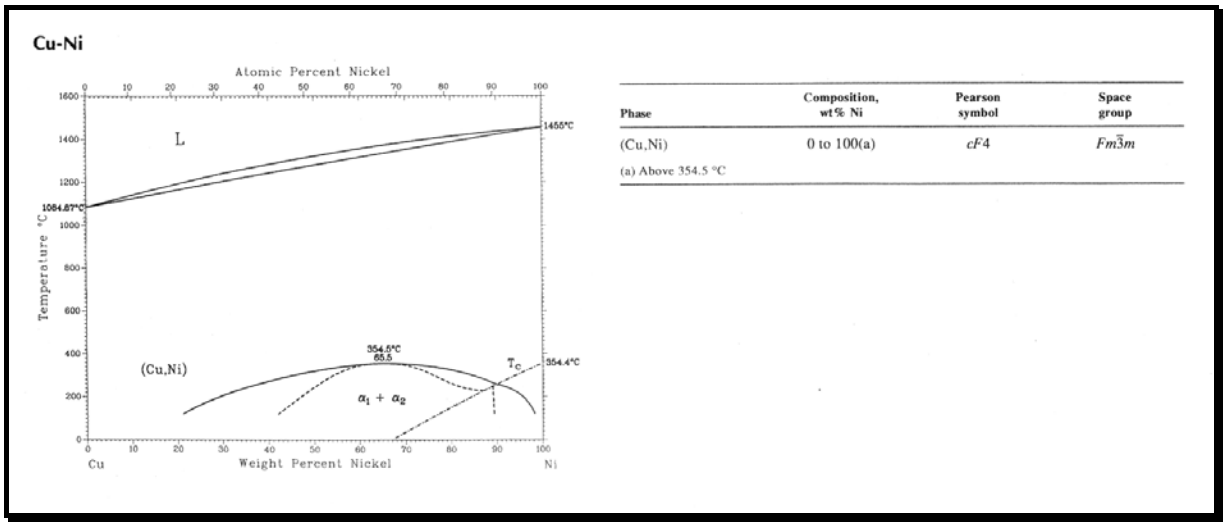


Figure 15 : Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Ni illustre la miscibilité de ces deux éléments à l'état solide [1992ASM].

Ainsi, les recherches se sont dirigées vers les alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre dont l'important durcissement lors des vieillissements s'avérait être prometteur. Ces alliages ont la particularité de présenter deux modes de durcissement : le premier étant lié à la décomposition spinodale (mode de durcissement caractéristique de certains alliages ternaires Cu-Ni-Sn), et le second dû à la précipitation de la phase métastable γ' de structure $D0_{22}$.

Les deux alliages de cette famille qui ont suscité le plus d'intérêt sont le CuNi15Sn8 et le CuNi9Sn6 qui présente le meilleur rapport contrainte à rupture/ductilité avec une résistance maximale à la traction avoisinant les 950MPa pour un allongement à rupture de l'ordre de 15%.

Autre famille d'alliages: les alliages basés sur le système Cu-Ni-Si riches en cuivre. Cette catégorie d'alliages se rencontre essentiellement en électronique de puissance compte tenu de leur limite en fatigue élevée (sous réserve d'avoir une taille moyenne de grain faible), de leur résistance à la corrosion, de leur tenue à chaud (jusqu'à 250°C) et de leur conductivité électrique (35 %I.A.C.S). Afin de conserver leurs caractéristiques électriques, seuls les alliages dilués *–dont la composition n'excède pas 3% en masse de nickel et 1% en masse de silicium* - sont commercialisés. Les études scientifiques d'alliages plus fortement alliés en vue d'augmenter leurs propriétés mécaniques à température ambiante sont quasiment inexistantes. Les alliages dilués durcissent par la précipitation de la phase d'équilibre δ-Ni_2Si cohérente avec la matrice lors des traitements de revenu.

Ainsi, dans l'objectif d'optimiser les compositions chimiques dans le cas des alliages riches en cuivre basés sur le système Cu-Ni-Sn et d'affiner celle des alliages basés sur le système Cu-Ni-Si, leur précipitation à l'état solide est étudiée au travers de leur comportement thermodynamique à l'équilibre et hors d'équilibre.

Une analyse succincte de l'influence des éléments d'addition dans ces alliages complète les données bibliographiques précédentes.

II-1.1. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Sn

Avant d'aborder les cinétiques de précipitation dans les alliages ternaires Cu-Ni-Sn, une brève étude bibliographique de leur comportement thermodynamique a été réalisée afin de définir les structures stables pouvant précipiter ainsi que les domaines de stabilité de la solution solide. Cette étude thermodynamique est consacrée aux alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn dans le coin riche en cuivre.

L'étude des sections isothermes et des isoplètes des alliages de Cu-Ni-Sn riches en cuivre présentent un domaine monophasé α de structure cristallographique c.f.c dont l'étendue et le domaine de stabilité en température est fonction de la teneur en nickel (Figure 16 à Figure 19). L'augmentation de la concentration en nickel a pour effet d'augmenter la solubilité de l'étain dans le cuivre à des températures inférieures à 600°C étendant ainsi le domaine biphasé α+γ au détriment du domaine monophasé α (Figure 15 à Figure 17)

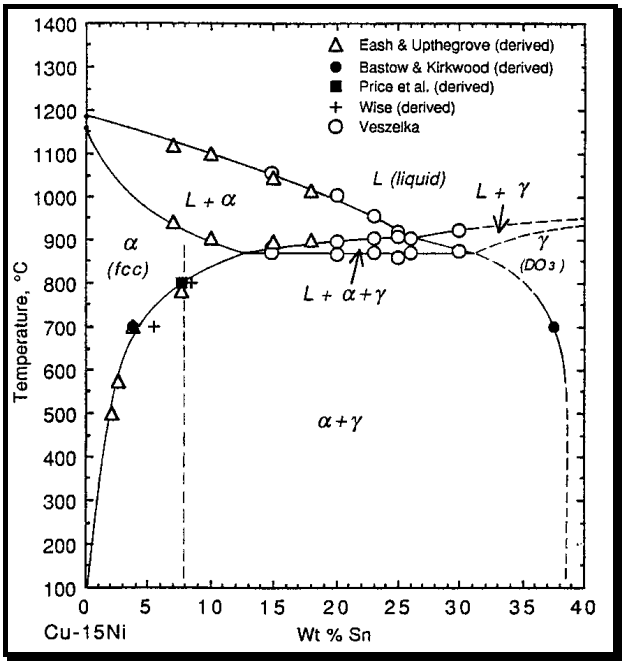


Figure 16: Isoplète à 15% en masse de nickel [1998ZHA]

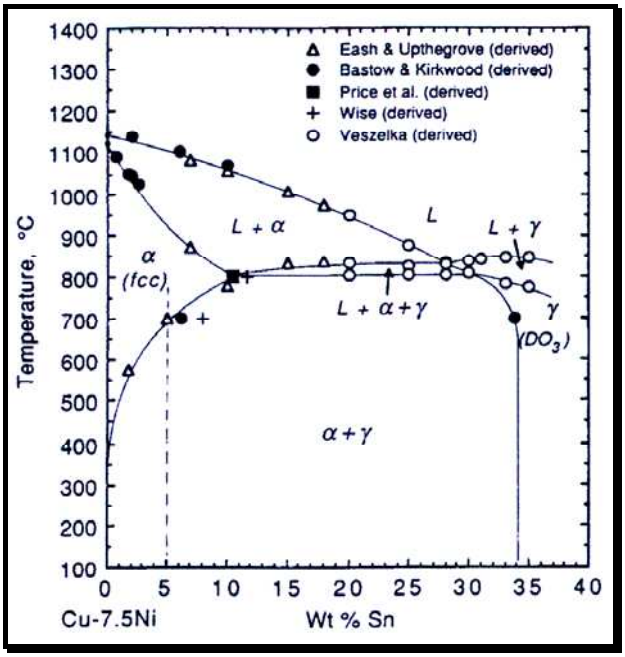


Figure 17: Isoplète à 7% en masse de nickel [1998ZHA]

La section isotherme du ternaire Cu-Ni-Sn à 700°C compilée par K.P.Gupta montre que la solubilité de l'étain dans la phase α s'élève à environ 5% en masse excepté pour une fraction massique en cuivre supérieure à $x_{Cu} = 0.9$ (Figure 18).

La phase d'équilibre γ-$(Cu_xNi_{1-x})_3Sn$ est une phase ordonnée de structure $D0_3$ (notation Strukturbericht) et dans laquelle les atomes de cuivre et de nickel sont interchangeables par substitution [1975PLE].

Le paramètre de maille de la phase Cu_3Sn (γ) de structure $D0_3$ est de 6.1166 Å et celui de la phase Ni_3Sn (γ) de structure $D0_3$ est de 5.98 Å [2000GUP].

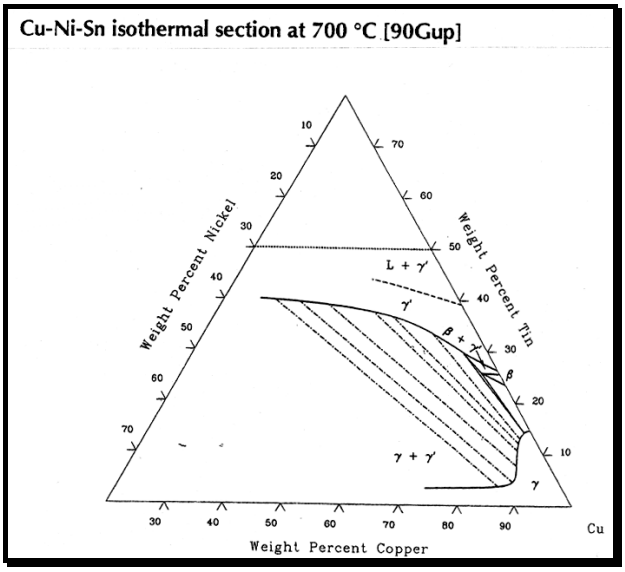


Figure 18: Section isotherme du système ternaire Cu-Ni-Sn à 700°C [1990GUP]

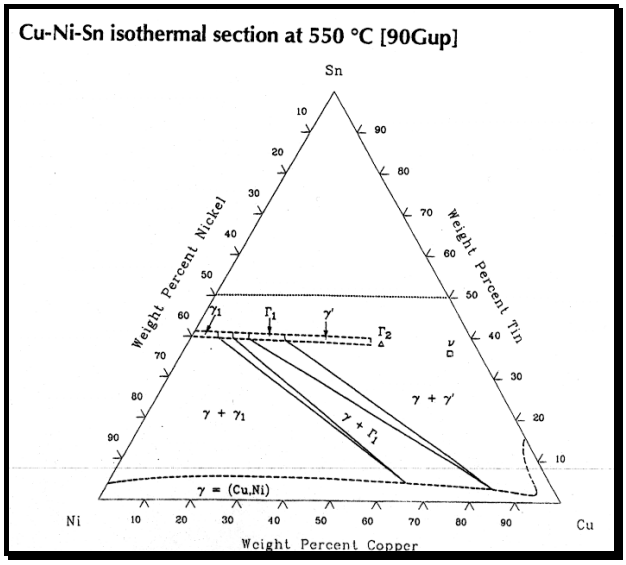


Figure 19: Section isotherme du système ternaire Cu-Ni-Sn à 550°C [1990GUP]

La section isotherme du ternaire Cu-Ni-Sn à 550°C comparée à la précédente établie par K.P Gupta, montre que la solubilité de l'étain dans la phase α diminue avec la température, mais est au minimum de l'ordre de 2% en masse d'étain pour une fraction massique en cuivre supérieure à x_{Cu}=0.9 (Figure 19).

Cette section fait aussi apparaître l'existence de deux phases ternaires Γ_1 et Γ_2. La première de structure orthorhombique et de composition $CuNi_5Sn_2$ (Γ_1). Ses paramètres de maille valent respectivement a = 4.513 Å, b =5.493 Å, c= 4.30 Å. La seconde de composition Cu_2NiSn (Γ_2) possède une structure cubique et son paramètre de maille est a = 3.615 Å[2] [2000GUP]. Cette phase a pour symbole de Pearson cF4 et elle appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Lorsque la teneur en cuivre augmente au détriment du nickel, le domaine biphasé $\alpha+\Gamma_1$ présente un rétrécissement.

II-1.2. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Sn riches en cuivre

Les cinétiques de précipitation décrites dans cette partie ne portent que sur les alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre et dont la teneur nominale en nickel est supérieure à celle de l'étain. Ce choix repose sur une volonté de synthèse concernant les alliages de Cu-Ni-Sn les plus fréquemment rencontrés sur le marché industriel et susceptibles d'être des alliages de substitution aux alliages de Cu-Be.

Après avoir décrit le comportement thermodynamique à l'équilibre des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre, leurs cinétiques de précipitation peuvent être étudiées afin de suivre leurs effets sur les propriétés des alliages et en particulier sur les résistances mécaniques (résistance mécanique maximale à la traction et limite d'élasticité), la ductilité et la conductivité électrique.

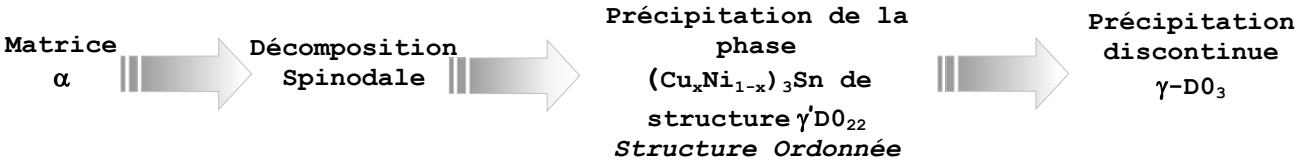
En synthétisant leurs données expérimentales et celles de la littérature, J.-C.Zhao et M.R Notis [1998ZHA] ont établi les diagrammes T.T.T des alliages ternaires CuNi15Sn8 et CuNi7.5Sn5, permettant ainsi de comprendre les cinétiques de précipitation en fonction de la température.

La première remarque en comparant les deux diagrammes T.T.T est que la diminution du rapport Ni/Sn modifie les cinétiques de précipitation (temps d'incubation avant transformation de phase plus long) et les intervalles de transformation de phase pour les différents domaines sont plus étroits. Néanmoins, les séquences de transformation de phase à l'état solide restent relativement similaires. Ainsi, sous le solidus de l'alliage trois mécanismes communs de transformation de phase ont été observés dans les alliages ternaires Cu-Ni-Sn en fonction de la température mettant en évidence la sensibilité de ces alliages lors des traitements de revenu (Figure 20 et Figure 21):

- ✓ Stade I (T>600°) : Précipitation de la phase γ -$D0_3$ aux joints de grain et dans la matrice : résultat du mécanisme classique de germination / croissance;

[2] *Ce paramètre de maille est proche de celui du cuivre qui s'élève à 3.62 Å*

- ✓ Stade II (500°C<T<600°C) : Précipitation discontinue de la phase γ -$D0_3$ (précipitation cellulaire) ;
- ✓ Stade III (T<500°C) : Séquence de transformation



Dans le cas de l'alliage le plus chargé en étain et en nickel une séquence supplémentaire a été observée au stade III : Il s'agit de l'apparition de la phase $L1_2$ après la phase $D0_{22}$ et l'existence d'un domaine $D0_{22}$ et $L1_2$.

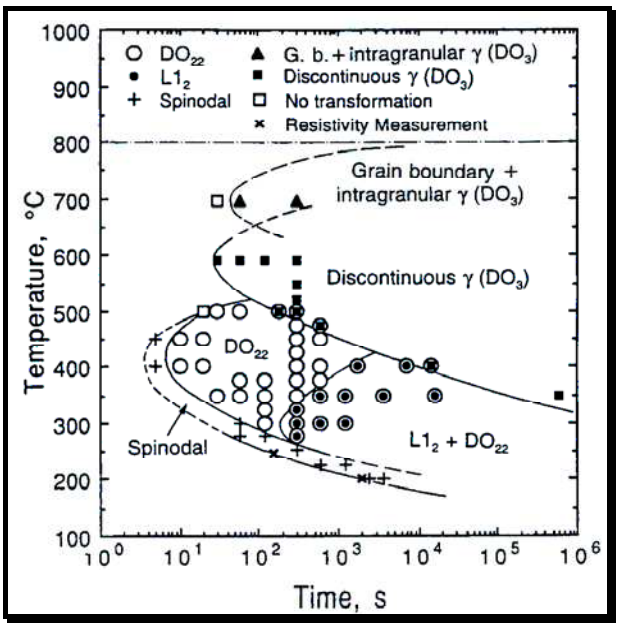


Figure 20 : Diagramme T.T.T du Cu-Ni15-Sn8 [1998ZHA]

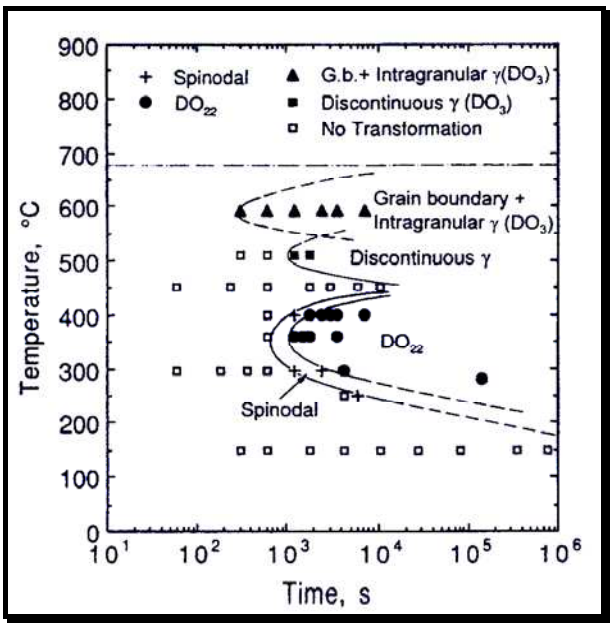


Figure 21 : Diagramme T.T.T du Cu-Ni7.5-Sn5 [1998 ZHA]

Au stade III, l'apparition de la phase ordonnée γ'-$D0_{22}$ suit deux mécanismes distincts en fonction de la température de revenu et de la composition de l'alliage. Le premier consiste en la transformation de la phase désordonnée α-c.f.c en une phase ordonnée métastable γ'-$D0_{22}$ de structure tétragonale qui a pour paramètres de maille a = 3.77 Å et c = 7.24 Å [1980SPO]. Elle est semi cohérente avec la matrice et se présente sous forme d'aiguille. Sa morphologie résulte de la minimisation de l'énergie élastique associée à la transformation de la phase α-c.f.c (a = 3.634Å) en γ'-$D0_{22}$ [1998ZHA].

Les relations d'orientation entre la matrice et la phase γ'-$D0_{22}$ dans le cas d'un alliage de CuNi9Sn6 sont [1997VIR] :

$$(111)_\alpha//(112)D0_{22}$$

$$[1\text{-}21]_\alpha//[111]D0_{22}$$

A plus faible température, la phase γ'-$D0_{22}$ prend naissance non plus à partir de la phase α-c.f.c, mais à partir des zones riches en étain de la structure modulée qui résulte de la décomposition spinodale de la solution solide sursaturée [1998ZHA]. Cette dernière transformation est de courte durée puisqu'elle ne dure que d'une dizaine de secondes à quelques minutes en fonction de la composition chimique de l'alliage et de la température de revenu (Figure 20 et Figure 21).

La phase γ-$D0_3$ est une phase d'équilibre du système ternaire Cu-Ni-Sn. Elle apparaît soit pour des températures de revenu correspondant à la limite du domaine biphasé α+γ, soit en prolongeant le temps de vieillissement du traitement, à partir de la phase discontinue γ'-$D0_{22}$ [1998ZHA]. Pour les températures du stade III, cette phase prend naissance aux joints de grain et se présente sous forme lamellaire. Son degré d'incohérente avec la matrice implique une perte de résistance mécanique [1979BAB]. Dans le cas de l'alliage de CuNi7.5Sn5, l'apparition de la phase γ-$D0_3$ à partir de la phase γ'-$D0_{22}$ n'a pas été observée

[1998ZHA-2]. Cependant en comparant les diagrammes T.T.T des alliages de CuNi15Sn8 et CuNi7.5Sn5, la diminution du rapport Ni/Sn semble ralentir les cinétiques de transformation de phase à l'état solide. Ainsi, un temps de revenu d'approximativement 11 jours, n'est peut être pas suffisant pour que la phase γ'-$D0_{22}$ se transforme en phase γ-$D0_3$ dans le cas de l'alliage de CuNi7.5Sn5.

La phase ordonnée γ'-$L1_2$ a été observée dans le cas de l'alliage de CuNi15Sn8. Cette dernière semble prendre naissance à l'interface γ'-$D0_{22}$ / α-c.f.c [1998ZHA]. Ainsi, un domaine biphasé de phases métastables se forme avant d'aboutir à l'apparition de la phase d'équilibre γ-$D0_3$. Néanmoins cette phase n'a pas été observée dans d'autres alliages de Cu-Ni-Sn riches en cuivre.

Une particularité observée dans le cas du CuNi15Sn8 est que la décomposition spinodale se produit avant l'apparition des phases ordonnées γ'-$D0_{22}$ et γ'-$L1_2$ ce qui va à l'encontre des cinétiques associées à chacune des deux types de transformation (les cinétiques de mise en ordre étant plus rapides). Néanmoins, J.C Zhao et M.R.Notis [1998ZHA] ont établi un modèle des variations d'énergie libre associées à chacune des deux transformations (Figure 22). L'alliage de composition uniforme C_0 commence par subir une décomposition spinodale donnant lieu à une périodicité de régions respectivement riches et pauvres en étain. Dès que les régions riches en étain atteignent une composition C_X, elles subissent une transformation d'ordre conduisant à la formation de la phase γ'-$D0_{22}$. La prolongation du temps de recuit induit de la même façon la transformation en γ'-$L1_2$. La dernière transformation étant la phase discontinue γ-$D0_3$ dont l'énergie libre est minimale.

D'autre part, la phase trétragonale ordonnée γ'-$D0_{22}$ se transforme en phase cubique ordonnée γ'-$L1_2$ alors qu'elle prend naissance à partir de la phase α-c.f.c. Cette séquence de transformation est inhabituelle (retour à une structure cubique).

Enfin, Virtanen a remarqué que la diminution de la teneur en nickel dans les alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn pour une concentration en étain fixée augmente rapidement les cinétiques de réaction de fragilisation [1997VIR].

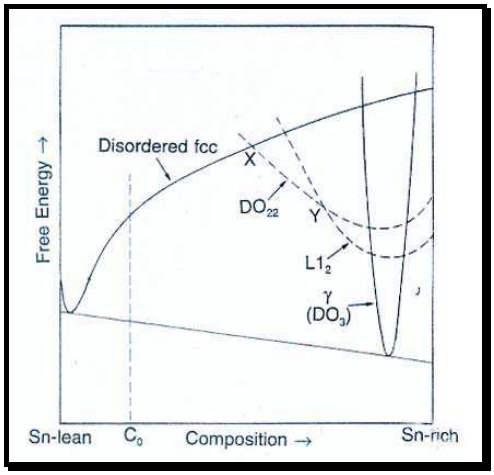


Figure 22: Représentation schématique de l'énergie libre en fonction de la composition de l'alliage avec les courbes d'énergie libre associées aux transformations d'ordre et à la phase d'équilibre γ-$D0_3$ discontinue [1998ZHA]

Les alliages ternaires Cu-Ni-Sn riches en cuivre présentent des séquences de transformation de phase à l'état solide assez complexes résultant d'une compétition entre thermodynamique et cinétique de précipitation. Si la phase γ'-$D0_{22}$ est souvent citée comme étant la phase durcissante des alliages ternaires Cu-Ni-Sn de par son degré de cohérence avec la matrice α, son action est accentuée par la contribution des contraintes internes générées par la décomposition spinodale qui se produit avant.

II-1.3. Comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Si

Comme dans le cas des alliages du système Cu-Ni-Sn, une brève étude bibliographique du comportement thermodynamique du système ternaire Cu-Ni-Si a été réalisée afin de définir les structures stables pouvant

précipiter ainsi que les domaines de stabilité de la solution solide. Cette étude thermodynamique est consacrée aux alliages riches en cuivre.

L'étude des isoplètes du système Cu-Ni-Si dans le coin riche en cuivre présentent un domaine monophasé α de structure cristallographique c.f.c dont l'étendue est fonction de la teneur en nickel et silicium. L'augmentation de la concentration en nickel à pour effet de diminuer la solubilité du silicium le cuivre étendant ainsi les domaines biphasé α+γ' et triphasé α+γ'+γ au détriment du domaine monophasé α et à moindre mesure du domaine biphasé α+γ (Figure 23 et Figure 24).

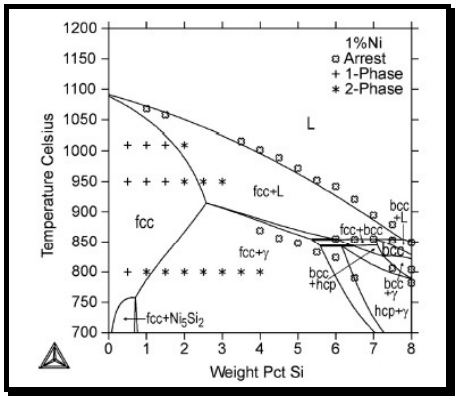


Figure 23: Isoplete calculée à 1% en masse de Ni dans le coin riche en cuivre du système Cu-Ni-Si, avec les données expérimentales [2005MIE]

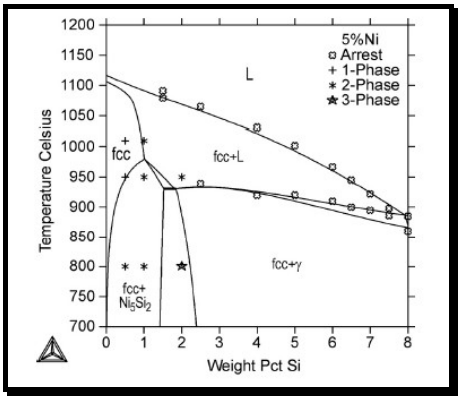
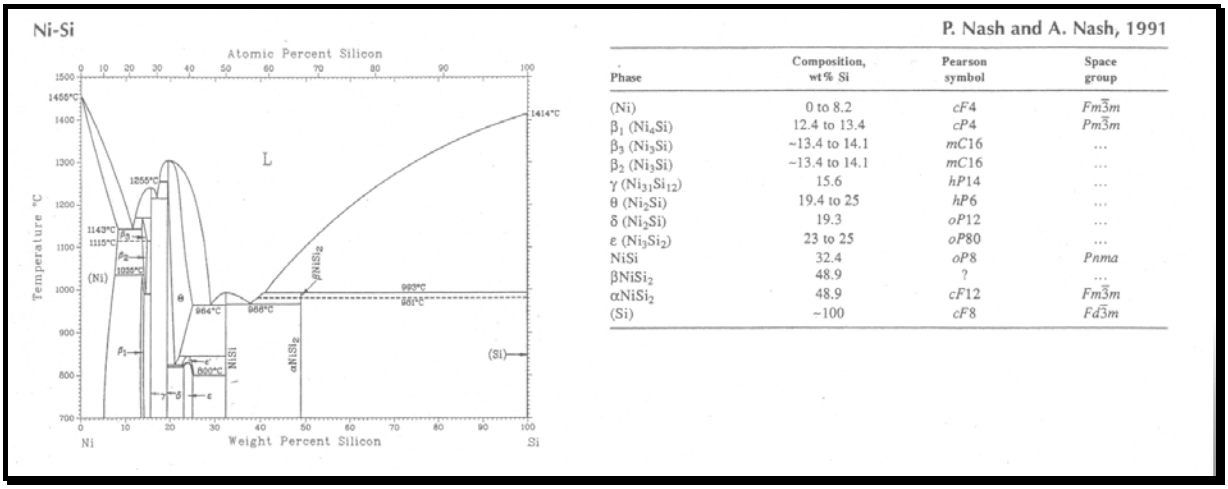


Figure 24: Isoplete calculée à 5% en masse de Ni dans le coin riche en cuivre du système Cu-Ni-Si, avec les données expérimentales [2005MIE]

La phase d'équilibre γ'-Ni_5Si_2 (ou encore désignée $Ni_{31}Si_{12}$) est caractérisée par une structure cristallographique de type hexagonal et a pour paramètres de maille a=0.66711nm, c=1.2282nm [1958PEA]. Cette phase se forme par la solidification du liquide, soit par réaction eutectique, soit par réaction péritectique comme l'illustre le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si (Figure 25).



Phase	Composition, wt% Si	Pearson symbol	Space group
(Ni)	0 to 8.2	*cF*4	$Fm\bar{3}m$
β_1 (Ni_4Si)	12.4 to 13.4	*cP*4	$Pm\bar{3}m$
β_3 (Ni_5Si)	~13.4 to 14.1	*mC*16	...
β_2 (Ni_3Si)	~13.4 to 14.1	*mC*16	...
γ ($Ni_{31}Si_{12}$)	15.6	*hP*14	...
θ (Ni_2Si)	19.4 to 25	*hP*6	...
δ (Ni_2Si)	19.3	*oP*12	...
ε (Ni_3Si_2)	23 to 25	*oP*80	...
NiSi	32.4	*oP*8	*Pnma*
β$NiSi_2$	48.9	?	...
α$NiSi_2$	48.9	*cF*12	$Fm\bar{3}m$
(Si)	~100	*cF*8	$Fd\bar{3}m$

Figure 25: Le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Ni-Si est caractérisé par de nombreux intermétalliques du côté riche en nickel [1992ASM]

La phase γ du système ternaire Cu-Ni-Si est décrite suivant les auteurs comme étant une solution solide de nickel dans la phase binaire γ-Cu_5Si (signifiant implicitement une conservation de la stœchiométrie) [1939OKA], ou un composé ternaire [1973NOV]. La phase γ-Cu_5Si du système binaire Cu-Si à l'équilibre thermodynamique est caractérisée par une structure cristallographique cubique de paramètre de maille s'élevant à 0.6223nm [1958PEA]. La diminution de la température abaisse les limites de solubilité des éléments nickel et silicium dans la solution solide ternaire α. Ainsi, la limite de solubilité du silicium dans la solution solide ternaire α est d'autant plus importante que la température est élevée et que la solution est riche en nickel passant par un minimum pour une teneur massique en nickel variant entre approximativement 3% à 10% en masse comme l'illustrent les sections isothermes calculées à 900°C et 800°C (Figure 26 et Figure 27).

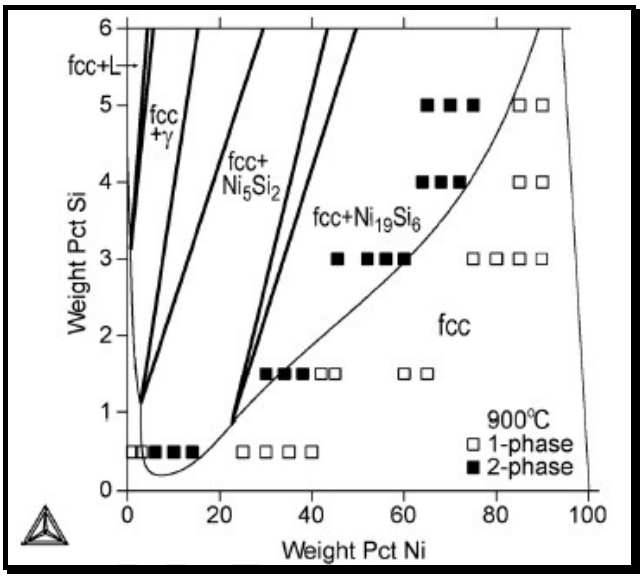


Figure 26: Section isotherme calculée dans le coin Cu-Ni du système ternaire Cu-Ni-Si à 900°C avec les données expérimentales [2005MIE]

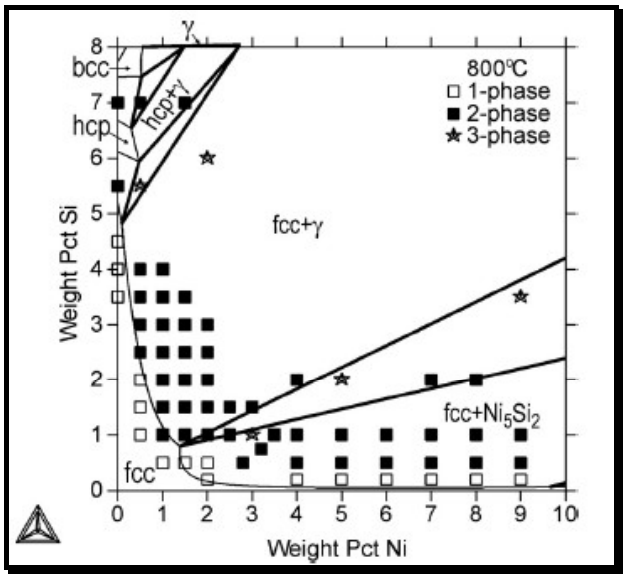


Figure 27: Section isotherme calculée dans le coin riche en cuivre du système ternaire Cu-Ni-Si à 800°C avec les données expérimentales [2005MIE]

Pour des températures inférieures à 700°C, les références expérimentales du système Cu-Ni-Si à l'équilibre sont peu nombreuses et les descriptions thermodynamiques sont discordantes. En effet, le modèle thermodynamique du système ternaire prédit un abaissement marqué des limites de solubilités des siliciures de nickel dans la solution solide ternaire α avec la diminution de la température [2005MIE], ce qui n'a pas été attesté par les rares résultats expérimentaux [1973SOK] (Figure 28 et Figure 29).

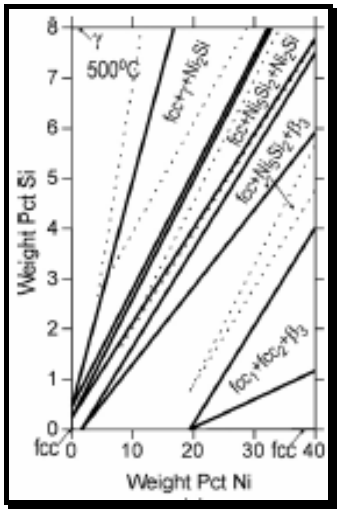


Figure 28: Section isotherme calculée à 500°C dans le coin riche en cuivre du système ternaire Cu-Ni-Si

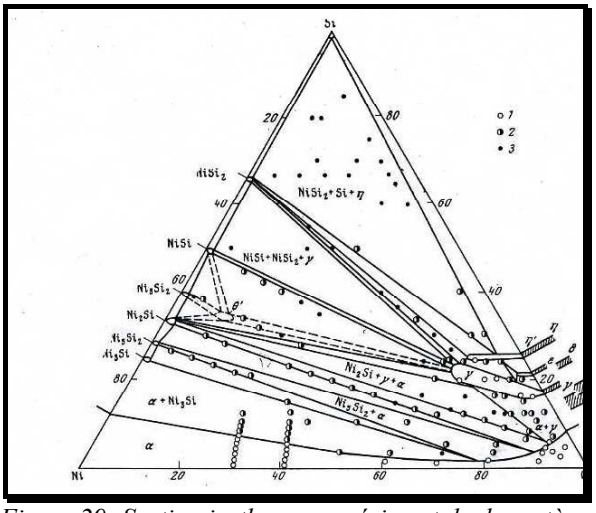


Figure 29: Section isotherme expérimentale du système ternaire Cu-Ni-Si à 500°C [1973SOK]

Cependant, les seules données expérimentales complètes pour des températures inférieures à 700°C, sont la section isotherme à 500°C établie par E.M.Sokolovskaya [1973SOK]. D'après cette dernière, la limite de solubilité de la solution solide α est moins importante dans le coin riche en cuivre que dans le coin riche en nickel, passant par un minimum à 1-2% atomique en silicium pour un intervalle de composition en cuivre variant de 60 à 80% atomique (Figure 29).

D'autre part, le coin riche en cuivre présente une succession de domaines biphasés et triphasés où la solution solide ternaire α est en équilibre avec des composés du système binaire Ni-Si. Ainsi, trois domaines biphasés sont distingués : deux larges, s'étendant jusque dans le coin riche en nickel et correspondant à l'équilibre entre la phase α et les composés Ni_5Si_2 ($Ni_{31}Si_{12}$), et Ni_2Si, respectivement et un domaine plus réduit où la phase α est en équilibre avec la phase ternaire γ dont la description qui en est donnée conforte celle d'Okamoto [1939OKA]. Ces domaines biphasés délimitent deux domaines triphasés où la solution solide ternaire α coexiste soit avec les phases Ni_5Si_2 ($Ni_{31}Si_{12}$) et Ni_2Si soit avec les phases γ et Ni_2Si.

Le composé Ni_2Si existe sous deux structures cristallographiques : la première est caractérisée par une structure hexagonale et a pour paramètre de maille a=0.38361nm, et c=0.49481nm [1958PEA], tandis que la seconde est caractérisée par une structure orthorhombique avec des paramètres de maille a=0.499nm, b=0.372nm, et c=0.706nm [1958PEA]. D'après le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si (Figure 25), la phase δ-Ni_2Si apparaît stable à des températures inférieures à 825°C, à la différence de la phase ϑ-Ni_2Si qui à partir de cette température se décompose par réaction eutectoïde en δ-Ni_2Si et ε-Ni_3Si.

La phase δ-Ni_2Si est importante pour le système Cu-Ni-Si du fait des propriétés mécaniques qu'elle semble conférer aux alliages riches en cuivre dilués basés sur le système ternaire Cu-Ni-Si. M.G.Corson [1927COR] a établi un diagramme d'équilibre pseudo binaire Cu-Ni_2Si (Figure 30) qui présente une réaction eutectique conduisant à l'équilibre de la solution solide α avec la phase ϑ-Ni_2Si et une réaction polymorphique de cette phase en δ-Ni_2Si à plus faible température (810°C), le cuivre stabilisant la phase ϑ-Ni_2Si à haute température.

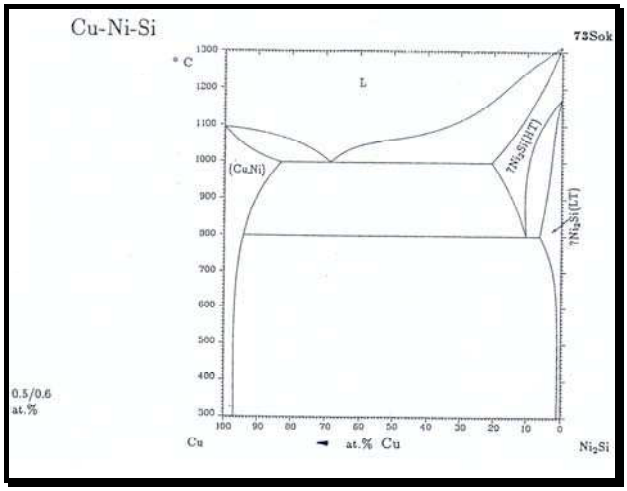


Figure 30: Digramme d'équilibre pseudo binaire Cu-Ni_2Si établi en 1927 par M.G.Corson [1927COR]

II-1.4. Cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-Ni-Si riches en cuivre

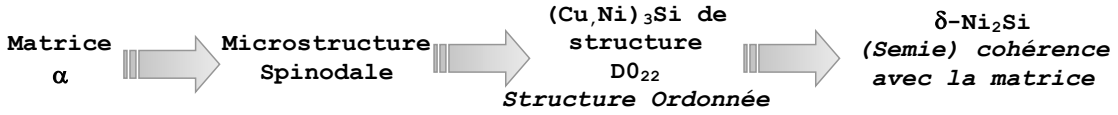
Si les études les plus approfondies concernant les cinétiques de précipitation des alliages du système ternaire Cu-Ni-Si dans le coin riche en cuivre datent des années 1990, les premières investigations de leurs mécanismes de durcissement datent du début du XXème siècle [1930COR]. Comme les phases d'équilibre du système Cu-Ni-Si dans le coin riche en cuivre semblent être à l'origine du durcissement des matériaux lors des traitements de vieillissement, l'étude des phénomènes régissant leur apparition importe moins que dans le cas des alliages du système Cu-Ni-Sn riche en cuivre pour lesquels les maxima de dureté n'ont pour origine que la formation des phases métastables (cf.§ II-1.2). Ainsi selon M.G.Corson [1927COR] qui a établi une section quasi binaire Cu-Ni_2Si, le durcissement d'alliages contenant au plus 15% en masse de nickel lors des traitements de revenu est attribué à la précipitation de la phase δ-Ni_2Si. Or, M.Okamoto [1939OKA] non seulement contesta cette section pseudo binaire Cu-Ni_2Si mais identifia la phase durcissante comme étant la phase γ-Ni_5Si_2 [1939OKA], tandis que Robertson *et al.* [1961ROB] ont trouvé à partir de répliques extractives réalisées sur des alliages vieillis des particules de β-Ni_3Si. Seuls Dies *et al* [1966DIE] ont mis en évidence la présence de phases constituées de nickel et silicium non prédites dans les diagrammes d'équilibre thermodynamique laissant présager l'existence un composé métastable. Cependant, les résultats issus des études menées dans les années 90 sur l'alliage CuNi2Si1 par S.A.Lockyer [1994LOC] corroborent les résultats de M.G. Corson [1927COR]. L'auteur précise que les paramètres de maille de la phase δ-Ni_2Si responsables du durcissement de cet alliage sont identiques à ceux du δ-Ni_2Si pur. D'autre part, les précipités forment des disques suivant les plans {110} de la matrice et les relations d'orientation cristallographique sont données par :

$$(100)_{Cu}//(001)_{ppt}$$

$$[011]_{Cu}//[010]_{ppt}$$

Si les études les plus récentes s'accordent sur le fait que les alliages riches en cuivre du système ternaire Cu-Ni-Si durcissent par précipitation de la phase d'équilibre δ-Ni_2Si cohérente avec la matrice, le mécanisme d'apparition de cette dernière ne semble pas totalement maîtrisé. Ainsi, D.M.Zhao *et al*. [2003ZHAO] ont

tenter d'établir une séquence de transformations de phase à l'état solide dans le cas de deux alliages riches en cuivre caractérisés par un rapport atomique Ni/Si égal à 2, et composés respectivement de 1 et 3.2% en masse de nickel. Ces alliages ont été mis en solution à 900°C durant 1 heure avant d'être trempés et vieillis à 500°C. D'après leur comportement mécanique, l'augmentation de la teneur en nickel semble influencer sur le mécanisme de formation de la phase durcissante δ-Ni_2Si. En effet, cette dernière semble apparaître par un processus de germination croissance classique dans l'alliage le plus faiblement chargé en nickel tandis qu'un mécanisme de décomposition spinodale semble se produire dans le second cas, impliquant l'apparition d'une phase métastable de structure ordonnée $D0_{22}$:



Selon les auteurs, des essais de microdureté suffisent à distinguer les deux mécanismes de formation de part l'observation ou non d'une période d'incubation avant l'augmentation de la microdureté (Figure 31). Ces observations corroborent une étude antérieure menée sur le même alliage et ayant subit un traitement thermique identique [1998FUJ] (Figure 32). Ainsi, plus la concentration en nickel est importante plus la période d'incubation avant l'augmentation de la dureté est courte, favorisant ainsi l'apparition de la phase durcissante δ-Ni_2Si à partir du mécanisme de décomposition spinodale.

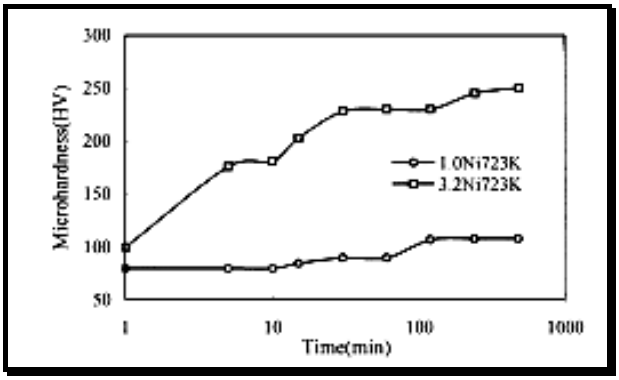


Figure 31: Essais de microdureté Vickers réalisés sur les alliages CuNi1Si et CuNi3.2Si revenu à 500°C. Une période d'incubation est observée avant qu'une augmentation de la dureté se produise dans l'alliage le plus dilués [2003ZHA]

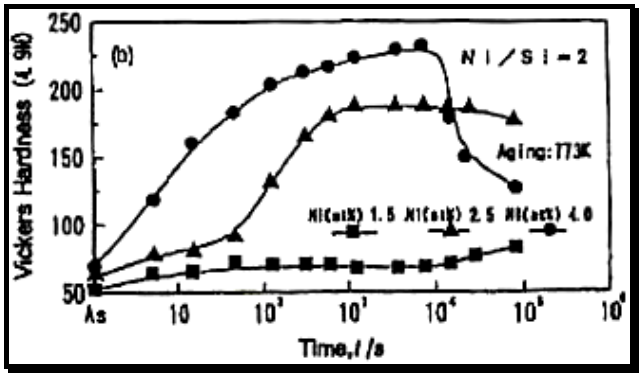


Figure 32: Essais de microdureté Vickers réalisé sur des alliages CuNiSi caractérisés par un rapport atomique égal à 2 [1998FUJ]. La période d'incubation semble apparaître en fonction de la teneur en nickel.

Cette hypothèse semble vérifiée dans le cas d'une étude microstructurale de l'alliage CuNi4Si qui a été vieilli à 500°C après une mise en solution à 950°C suivie d'une trempe [1998GRY] où une structure modulée résultant de la décomposition spinodale de la matrice a été observée. D'autre part, l'analyse de l'évolution avec le temps de recuit de la microdureté peut en effet laisser supposer l'existence d'un deuxième stade de durcissement (comme dans le cas des travaux de recherche précédents) bien que l'auteur n'en fasse pas état (Figure 33). Ce deuxième stade pourrait correspondre à l'apparition de la phase métastable $(Cu,Ni)_3Si$ de structure $D0_{22}$ bien qu'elle n'a pas été observée.

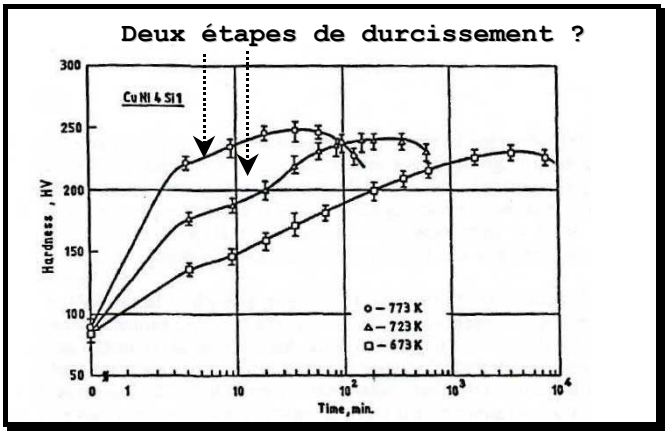
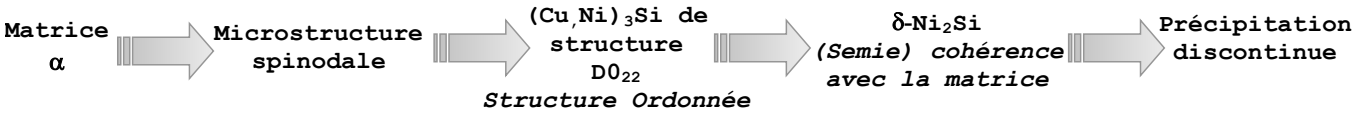


Figure 33: Dureté Vickers de l'alliage CuNi4Si1 vieilli à différentes températures [1998GRY]

D'autre part, le vieillissement prolongé de ces alliages conduit à une détérioration des propriétés mécaniques comme l'illustrent les résultats des essais de dureté ci-dessus. Ce résultat peut s'interpréter soit en terme de coalescence des précipités δ-Ni_2Si, soit par la formation d'une phase thermodynamiquement stable mais incohérente avec la matrice. Les observations métallurgiques réalisées sur l'alliage CuNi4Si vieilli à 450°C pendant 100 minutes après une mise en solution à 950°C suivie d'une trempe, présentent une précipitation discontinue à partir des joints de grains [1998GRY]. Cette précipitation cellulaire a aussi été observée dans le cas d'un alliage CuNi2.4Si0.6 revenu à 450°C et élaboré par atomisation dont les traitements thermiques et mécaniques initiaux comprenaient soit une mise en solution à 950°C suivie d'une trempe et d'un corroyage à froid (40%) soit uniquement d'un corroyage à froid [2004SRI]. La précipitation cellulaire débute au terme d'un traitement de vieillissement de 4 heures dans le premier cas, et se réduit à 2 heures dans le second. Cette précipitation discontinue a été analysée dans les alliages Cu-[10;20]Ni0.5Si comme étant la phase β_1-$(Cu,Ni)_3Si$ de structure cristallographique $L1_2$ ordonnée [1984MAS]. Ces auteurs ont remarqué que la morphologie de cette précipitation discontinue évoluait avec le temps de revenu passant d'une forme filaire à une forme lamellaire.

Ainsi, à partir de ces différentes données, une séquence possible de transformation de phase à l'état solide [450°C-500°C] uniquement valable pour des alliages riches en cuivre, dont le rapport atomique Ni/Si est égal à 2 et dont la composition en nickel n'excède pas 4% atomique peut être établie :



II-1.5. Rôle des éléments d'addition sur les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages ternaires Cu-Ni-Si.

Les éléments d'addition dans les alliages du système ternaire Cu-Ni-Si riches en cuivre ont pour principal intérêt d'améliorer leur tenue à chaud en vue d'une utilisation ultérieure en température de l'ordre de 500°C. Ainsi, dans le cas d'un alliage CuNi3.75Si0.90, trois éléments ont été testés: le chrome, le zirconium et le titane [1996POP]. Au delà de 0.5% en masse, le chrome a la particularité de précipiter depuis l'état liquide pour former l'intermétallique Cr_3Si aux joints de grain. Sa stabilité à haute température évite la croissance exagérée des grains lors de la mise en solution de l'alliage. D'autre part, la présence de cet intermétallique améliore non seulement la ductilité de l'alliage Cu-Ni4at%-Si2at%-Cr[0.2-0.36wt%] mais lui confère en plus des caractéristiques mécaniques à 500°C supérieures à celles de son homologue non allié. A température ambiante, les caractéristiques mécaniques des alliages de Cu-Ni-Si-Cr riches en cuivre peuvent être améliorées par l'addition de 0.01% à 0.02% en masse de zirconium ou de 0.05% à 0.27% en masse de titane sans qu'une sensible détérioration des caractéristiques mécaniques à chaud soit observée. L'optimisation des propriétés mécaniques à température ambiante et à 500°C de l'alliage CuNi3.75Si0.90 a été obtenue avec une teneur massique en élément d'addition de l'ordre de 0.36% en chrome, 0.02% en zirconium et 0.01% en titane. Les caractéristiques mécaniques de l'alliage à température ambiante et à 500°C sont regroupées dans le tableau suivant :

	CuNi3.75Si0.90Cr0.22		**CuNi3.75Si0.90Cr0.36Zr0.02Ti0.01**	
	20°C	**500°C**	**20°C**	**500°C**
Résistance maximale à la traction [MPa]	452	255	625	327
Limite élastique [MPa]	390	217	526	295

Tableau 3: Propriétés mécaniques de l'alliage CuNi3.75Si0.90Cr0.36Zr0.02Ti0.01 à température ambiante et à 500°C [1996POP]

L'addition de 0.01% en masse de phosphore dans l'alliage CuNi1Si0.2 induit un durcissement lors du vieillissement en deux étapes, résultant respectivement de la précipitation des phases Ni_3P et Ni_2Si [1986KIM]. Seule l'analyse des clichés de diffraction des alliages vieillis a permis de déterminer la phase Ni_3P d'après sa structure cristallographique centrée tétragonale et ses relations d'orientation avec la matrice :

$$(100)_{Cu}//(111)_{Ni3P}$$

$$[011]_{Cu}//[1\text{-}32]_{Ni3P}$$

Selon les auteurs, le temps pour atteindre les duretés maximales dues à la précipitation de la phase Ni_3P est d'autant plus court et le durcissement par la phase Ni_2Si d'autant plus long, que la température de mise en solution est importante [1986KIM]. D'autre part, l'addition de 0.05 % en masse de phosphore ou de bore dans les alliages CuNi10Si0.5 et CuNi20Si0.5 a pour effet d'inhiber la précipitation cellulaire [1984MIK] comme dans le cas des alliages du système Cu-Ni-Sn riches en cuivre (Cf. Partie D-I § III). Néanmoins, les auteurs ne font pas état d'une quelconque augmentation du durcissement par précipitation d'une seconde phase comme dans le cas des alliages du système Cu-Ni-Sn riches en cuivre.

II-2. PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES DU SYSTEME BINAIRE Cu-Ti

L'aptitude au durcissement structural des alliages basés sur le système binaire Cu-Ti riches en cuivre est connue depuis 1930. Néanmoins, ce n'est qu'aux alentours des années soixante que l'intérêt industriel et scientifique relatif à leurs comportements microstructuraux à l'état solide s'est manifesté, justifié leurs caractéristiques mécaniques qui élargissaient leurs perspectives d'application. A titre d'exemple, l'alliage CuTi5.4 dans un état trempé, écroui et revenu est caractérisé par une résistance mécanique maximale à la traction de l'ordre de 1450 MPa [1999NAG] et une limite élastique de 1400 MPa, concurrençant ainsi l'alliage CuNi15Sn8 après un traitement thermomécanique identique.

La précipitation de la phase métastable β'-Cu_4Ti cohérente avec la matrice lors des traitements de revenu est à l'origine de ces propriétés mécaniques. Néanmoins, comme dans le cas des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre, le principal inconvénient des alliages du système Cu-Ti est la valeur de leur conductivité électrique qui n'excède pas 8 %I.A.C.S.

L'ajout d'un élément d'addition est apparu comme pouvant être une solution pour augmenter la conductivité électrique des alliages du système Cu-Ti riches en cuivre tout en préservant des caractéristiques mécaniques remarquables. Le choix de l'élément ternaire a donc été motivé par son influence non seulement sur la conductivité électrique du cuivre, mais aussi sur la précipitation à l'état solide (formation de nouvelles phases). Or, le comportement thermodynamique à l'équilibre des systèmes ternaires basés sur le système binaire Cu-Ti, ainsi que leur cinétique de précipitation à l'état solide ou encore les corrélations entre les microstructures obtenues après des traitements thermomécaniques et les propriétés physiques et mécaniques sont des sujets qui ont rarement été traités de façon approfondie. Seuls les alliages basés sur le système ternaire Cu-Ti-Al riches en cuivre font partie des rares alliages de la famille des Cu-Ti possédant quelques références littéraires aussi bien sur leur comportement thermodynamique à l'équilibre qu'hors d'équilibre.

La première partie de ce nouveau chapitre consiste en l'étude de la précipitation des alliages de Cu-Ti riches en cuivre qui est traitée au travers de leur comportement thermodynamique à l'équilibre et de leurs cinétiques de précipitation. Cette partie érige les fondements de la compréhension des mécanismes de durcissement des alliages du système binaire Cu-Ti permettant d'établir l'influence d'éléments d'addition thème de la deuxième partie.

I-1.1. Etude thermodynamique à l'équilibre du système binaire Cu-Ti

Le système binaire Cu-Ti présente un domaine monophasé α de structure cristallographique c.f.c dont l'étendue est fonction de la température comme l'illustre le diagramme d'équilibre des phases Cu-Ti (Figure 34). Ainsi, la limite de solubilité du titane dans le cuivre apparaît d'autant plus faible que la température est basse donnant lieu à des divergences d'évaluation expérimentales depuis les années cinquante. Néanmoins les résultats obtenus depuis les travaux d'U.Zwicker [1962ZWI] ont été confirmés par des études plus récentes [1981NAG, 1983BRU] (Tableau 4). La limite de solubilité du titane dans le cuivre s'élève de 0.3% atomique pour une température de 400°C, à 2.5% atomique à 700°C.

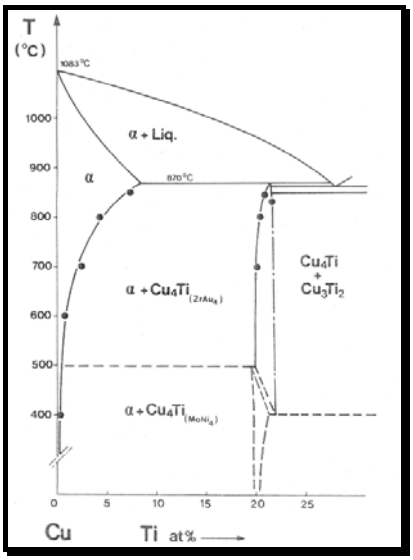


Figure 34: Diagramme d'équilibre du système binaire du côté riche en cuivre [1983BRU]

Phase	Structure Type	Paramètre de maille (Å)			Teneur en Ti (at%)
		a	b	c	
Cu_3Ti β'	CmC_{21}	2.585	4.527	4.351	
T<600°C β		5.15	4.52	4.33	
Cu_3Ti	Pmnm	5.45	4.42	4.30	
Cu_7Ti_2	Pnma	4.53	4.342	12.93	
Cu_4Ti HT	Pnma	4.53	4.35	12.7	20.7 à 21.5 à 800°C
T>600°C					
Cu_4Ti LT	D1a	5.84 6.00		3.62 3.65	

Tableau 4 : Paramètre de maille et composition de la phase Cu_4Ti [1983BRU]

La diminution de la température s'accompagne d'un rétrécissement du domaine monophasé α, en faveur du domaine biphasé où la solution solide binaire α est en équilibre avec la phase Cu_4Ti de symétrie orthorhombique (Figure 34). Le diagramme d'équilibre des phases révèle la modification de la structure cristallographique de la phase d'équilibre Cu_4Ti suivant la température à 500°C (Tableau 4). Ainsi, la phase d'équilibre Cu_4Ti est caractérisée par une structure cristallographique de type D1a (type $MoNi_4$) pour des températures inférieures à 500°C et admet pour paramètres de maille a = 0.60 nm, c = 0.365 nm [1983BRU, 1975LAU]. Pour des températures plus élevées, la phase d'équilibre Cu_4Ti présente une structure orthorhombique Pnma (type Au_4Zr) et a pour paramètre de maille a = 0.453 nm, b = 0.435 nm, c = 1.27 nm [1983BRU]. Les relations d'épitaxie des deux formes polymorphiques à haute et basse température sont données par [1983BRU]:

$$(011)_{Ni4Mo}//(220)_{ZrAu4}$$
$$(100)_{Ni4Mo}//(001)_{ZrAu4}$$

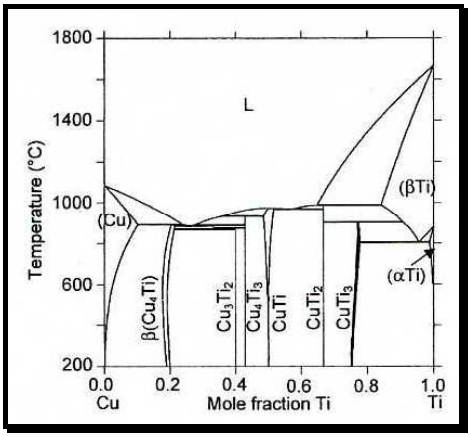


Figure 35: Modélisation thermodynamique du diagramme d'équilibre des phases du système Cu-Ti [2002CAN]

Lorsque la composition en titane est supérieure à 22% la phase Cu_4Ti est en équilibre avec la phase Cu_3Ti_2.

I-1.2. Etude des cinétiques de transformation des alliages du système binaire Cu-Ti

Les premiers stades de précipitation des alliages basés sur le système Cu-Ti sont encore sujets à controverse. En effet, si de nombreux auteurs s'accordent sur l'apparition d'une structure modulée dans les premiers instants de transformation de phase à l'état solide des alliages binaires Cu-Ti riches en cuivre, les divergences naissent quant à l'origine de cette fluctuation de composition. Ainsi, D.E.Laughlin [1975LAU] et A.Datta [1976DAT] défendent l'idée que cette structure résulte de la décomposition spinodale. Cette

dernière précède une transformation d'ordre dans les régions riches en titane dès qu'elles ont atteint une concentration en titane critique. Puis, les deux réactions se produisent simultanément. Cette séquence de transformation est approuvée par I.S.Batra *et al*. [2003BAT] qui dans une étude plus récente suggère en plus l'apparition d'une phase transitoire N_3M au terme de la décomposition de la matrice qui disparaît en prolongeant le temps de revenu en donnant lieu à la phase métastable Cu_4Ti (D1a). C.Borchers [1999BOR] s'appuyant sur l'étude d'un alliage Cu-Ti0.9%atomique suggère que la sursaturation lors de revenu à 350°C empêche le mécanisme de germination croissance classique et que le comportement de la précipitation aux premiers stades doit être interprété en terme de germination catastrophique ou de phénomène de germination « non classique ».

Si l'origine de la décomposition suscite des avis différents, les auteurs s'accordent sur le mécanisme général des transformations de phase à l'état solide qui suit la fluctuation de composition. Ainsi, les solutions solides sursaturées Cu-Ti composées de 1 à 5.5% atomique en titane se décomposent lors du vieillissement entre 350°C et 550°C suivant quatre principales étapes :

1. Développement d'une microstructure modulée caractérisée par des variations de composition le long des directions cristallographiques <100>. Cette microstructure s'accompagne de satellites ou « side band » en diffraction X ou électronique.
2. Formation d'une phase métastable β'-Cu_4Ti à partir de la structure modulée qui est cohérente avec la matrice. La structure de cette phase est quadratique centré du type D1a (Ni_4Mo, I4/m) avec a=0.584nm, c=0.362nm [1974LAU, 1975LAU]. La formation de cette phase s'accompagne des maxima de dureté de l'alliage. La relation d'orientation entre la matrice et les précipités β'-Cu_4Ti est :

$$(001)_\alpha // (001)_{\beta'}$$

$$[310]_\alpha // [100]_{\beta'}$$

3. Croissance des précipités β'-Cu_4Ti avec augmentation de la longueur d'onde de la fluctuation de la composition.
4. Formation de la phase d'équilibre avec perte de cohérence. La phase d'équilibre fréquemment rapportée par les auteurs est de composition Cu_3Ti et a une structure orthorhombique avec comme paramètres de maille a = 0.453 nm, b = 0.435 nm et c = 0.517 nm. R.C.Eco *et al* [1980ECO] ont trouvé des paramètres de maille de la phase d'équilibre légèrement différents :a = 0.453 nm, b= 0.434 nm et c=1.293 nm. D'autre part, selon ces mêmes auteurs la composition de la phase d'équilibre ne serait pas Cu_3Ti mais Cu_4Ti.

I-1.3. Influence des éléments Al et Sn dans le système binaire Cu-Ti

La majorité des études relatives à l'influence d'un élément ternaire dans le système Cu-Ti se limite à une caractérisation mécanique et/ou électrique sans faire état de l'influence de cet élément sur la microstructure de l'alliage aussi bien dans des conditions d'équilibre thermodynamique qu'hors de l'équilibre. Néanmoins, la synthèse de ces propriétés fonctionnelles en fonction de l'élément ternaire ont permis non seulement leur sélection pour cette étude mais aussi d'ajuster la composition chimique des alliages.

Ainsi, comme l'a illustré le tableau 2 du premier chapitre, l'addition d'au plus 1% en masse de Co ou Cd n'a qu'une influence limitée sur les propriétés mécaniques et électriques de l'alliage Cu-Ti. Inversement, le chrome améliore les caractéristiques mécaniques, mais diminue la conductivité électrique.

L'aluminium s'est présenté comme une autre alternative justifiée par son affinité chimique supposée plus grande pour le cuivre qu'avec le titane, résultant en la précipitation d'un composé constitué de cuivre et d'aluminium. Ainsi, en favorisant la précipitation de deux phases durcissantes indépendantes l'une de l'autre, les caractéristiques mécaniques et électriques sont supposées être améliorées.

Enfin, les alliages des systèmes Cu-Ti-Sn et Cu-Ti-Sn-Cr riches en cuivre développent de meilleures caractéristiques mécaniques et électriques en comparaison avec le binaire CuTi1.5, bien que l'étain comme le chrome soit des éléments plus « résistifs » que le cadmium dans le cuivre. Cependant les données thermodynamiques du système ternaire Cu-Ti-Sn sont quasiment inexistantes accentuant ainsi la difficulté de son étude.

Comme précédemment, cette partie a pour objectif de déterminer l'influence des éléments aluminium et étain dans le système thermodynamique binaire Cu-Ti. La première partie est consacrée à l'étude du système Cu-Ti-Al riche en cuivre à l'équilibre thermodynamique suivie de l'étude des cinétiques de précipitations à l'état solide. La deuxième partie en revanche ne porte que sur la formation des phases stables à température élevée du système Cu-Ti-Sn. En effet, le manque de références bibliographiques limite l'accès aux informations relatives aux phases présentes à l'équilibre thermodynamique et hors d'équilibre.

I-1.3.1. Etude thermodynamique à l'équilibre du système Cu-Ti-Al

Les premières études thermodynamiques du système ternaire Cu-Ti-Al sont apparues en 1965 avec les travaux de Raman *et al.* [1965RAM] complétées quelques années plus tard par les recherches de V.P.Virdis et U.Zwickers [1971VIR]. Ces derniers ont mis en évidence la complexité du système ternaire Cu-Ti-Al qui comportent 21 réactions invariantes ternaires indépendamment des équilibres binaires : 1 eutectique, 1 péritectique, 2 péritectoïdes, et 17 quasi-péritectiques.

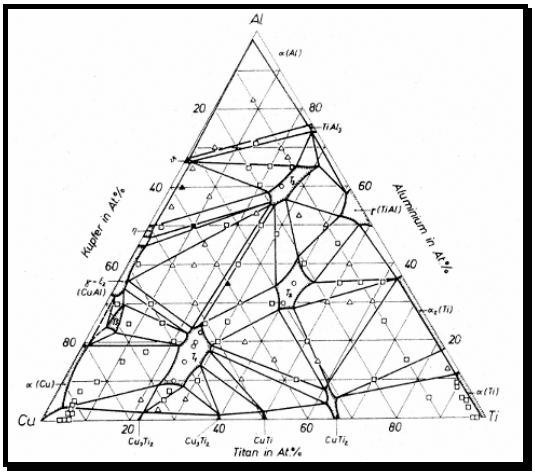


Figure 36: Section isotherme à 540°C du système ternaires Cu-Ti-Al

[1971VIR]

Trois phases ternaires sont recensées par V.P.Virdis et U.Zwickers à l'équilibre thermodynamique confirmant les observations et analyses réalisées à posteriori par Raman et *al*. (Figure 36):

1. Cu_2TiAl (T_1) de structure cristallographique cubique avec un paramètre de maille de a = 6.01 Å, et de symbole de Pearson $L2_1$,
2. CuTiAl (T_2) caractérisé par une structure cristallographique hexagonale avec pour paramètres de maille a = 5.00 Å, c/a = 1.62 et de symbole de Pearson C_{14},
3. $CuTi_2Al_5$ (T_3) de structure cristallographique cubique avec un paramètre de maille a = 3.927Å, et de symbole de Pearson $L1_2$;

En 1983, J.Y.Brun [1983BRU] complète les travaux réalisés sur le système ternaire Cu-Ti-Al dans le coin riche en cuivre et confirme certains résultats établis par V.P.Virdis et U.Zwickers. Ainsi, la superposition des sections isothermes du système ternaire Cu-Ti-Al à 600, 700, 750, 800°C respectivement montrent l'existence d'un domaine monophasé α, de deux domaines biphasés α+Cu_4Ti et α+Cu_2TiAl et d'un domaine triphasé dans lequel la solution solide α et les deux intermétalliques -Cu_4Ti, Cu_2TiAl- coexistent.

Pour des teneurs en aluminium n'excédant pas approximativement 2.7% atomique la solution solide α est en équilibre avec le composé Cu_4Ti, alors que pour une teneur en aluminium plus élevée, la solution solide est en équilibre avec la phase ternaire Cu_2TiAl.

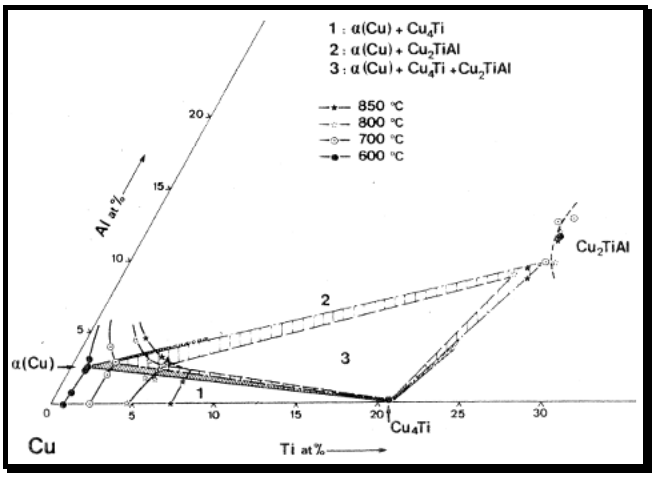


Figure 37:Sections isothermes du système ternaire Cu-Ti-Al dans le coin riche en cuivre 1983BRU]

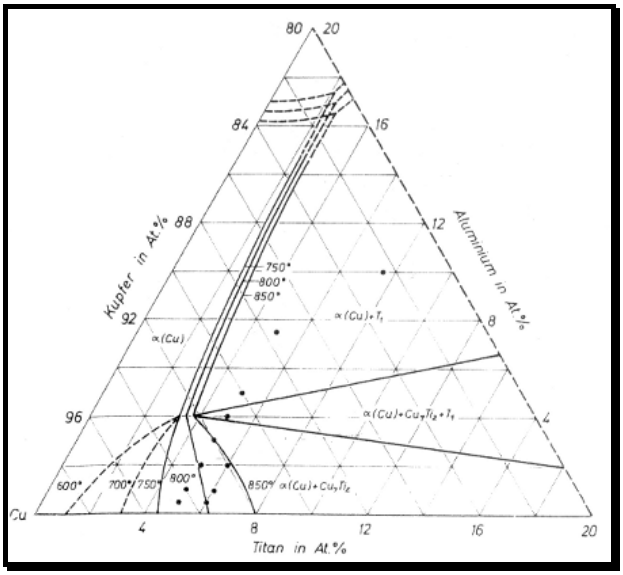


Figure 38:Evolution de la limite de solubilité solide du domaine monophasé a en fonction de la température *(T_1 : Cu_2TiAl) [1971VIR]*

Dans le domaine biphasé α+Cu_4Ti, la composition atomique en aluminium de la phase Cu_4Ti n'excède pas 0.5%. La présence d'aluminium induit une dilatation de la maille cristalline suivant les trois directions de l'espace de l'ordre de 0.3%. Comme dans le cas du système binaire Cu-Ti, la nature polymorphique de la phase Cu_4Ti dans le système ternaire Cu-Ti-Al a été mise en évidence et la solubilité du titane dans le cuivre augmente significativement avec la température.

Dans le domaine biphasé α+Cu_2TiAl, la teneur en titane dans la phase ternaire est de l'ordre de 24 à 26% atomique et de 9à 12% atomique pour l'aluminium. D'autre part, la limite de solubilité de l'élément titane dans le cuivre augmente significativement avec la température mais diminue lorsque la teneur en aluminium augmente.

L'évolution du domaine monophasé α est fortement dépendante de la température et des limites de solubilité solide du titane et de l'aluminium en équilibre avec la phase Cu_4Ti pour les faibles teneurs en aluminium. Lorsque la teneur en aluminium augmente, la solubilité du titane dans cuivre en équilibre avec Cu_4Ti décroît à température constante (T>750°C).

Entre 750°C et 850°C la limite de solubilité de la solution solide en équilibre avec Cu_2TiAl ne varie pas en fonction de la température.

I-1.3.2. Etude des cinétiques de transformation des alliages du système ternaire Cu-Ti-Al

Les références bibliographiques relatives aux cinétiques de précipitation de ces alliages sont peu nombreuses. Ainsi, T.K.Vaidyanathan et K.Muckherjee [1976VAI] ont étudié la décomposition des solutions solides CuTi4, Cu2.1TiAl2.4 et CuTi2.1Al5 par microscopie optique en transmission. Ces auteurs mentionnent la présence de précipités s'alignant suivant la direction <100> de la matrice dans le cas des alliages CuTi4 et Cu2.1TiAl2.4 sans donner d'information supplémentaire sur leur structure cristallographique ni sur leur composition chimique. Toutefois, les températures du solvus cohérent métastable de ces alliages ont été évaluées à approximativement 720, 620 et 490°C pour le CuTi4, Cu2.1TiAl2.4 et CuTi2.1Al5 respectivement. Selon ces auteurs, l'addition d'aluminium abaisserait la température du solvus cohérent métastable en diminuant l'énergie d'interaction soluté-lacunes et réduisant ainsi le domaine de la précipitation cohérente.

I-1.3.3. Etudes de quelques alliages basés sur le système Cu-Ti-Sn riche en cuivre.

Les premières recherches connues sur le système Cu-Ti-Sn riche en cuivre ont montré que les alliages CuTi1.5Sn2.5 et CuTi1.5Sn2.5Cr0.4 pouvaient atteindre des caractéristiques mécaniques supérieures aux alliages de Cu-Be-Co avec des traitements thermomécaniques appropriés [1961SAA]. Néanmoins, ces travaux ne se sont limités qu'à une étude des propriétés fonctionnelles de ces alliages, et aucune étude métallurgique plus approfondie n'y a succédé.

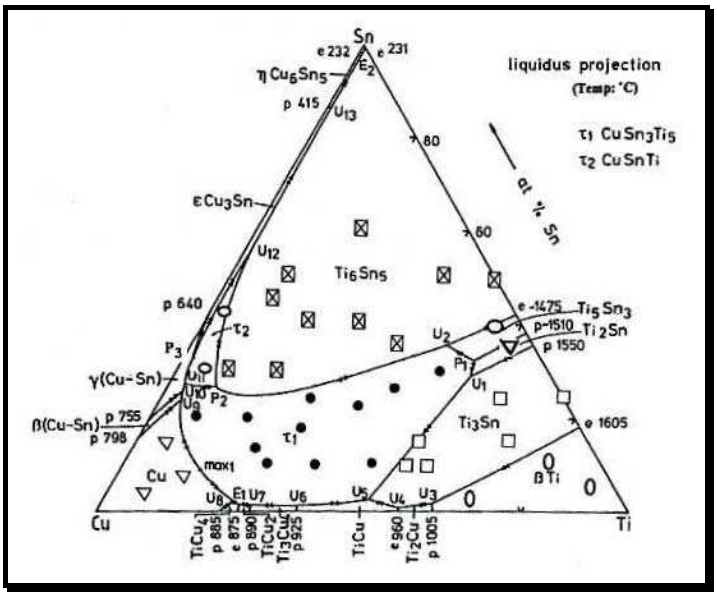


Figure 39: Projection des surfaces de liquidus du système ternaire Cu-Ti-Sn [2001NAK]

Les alliages composés de 20 à 30% en masse d'étain et de 10 à 20% en masse de titane sont principalement employés comme brasure réactive –*contenant souvent de l'argent*- pour l'assemblage des céramiques. Néanmoins, certains problèmes de dégradation des propriétés mécaniques du joint ont conduit à étudier le système a des températures élevées. En effet, à ces températures, la formation de la phase intermétallique $CuSn_3Ti_5$ semblerait être à l'origine de la diminution des caractéristiques mécaniques de certains joints d'assemblage [2000SCH ; 2000NAK]. Cette phase de structure hexagonale qui cristallise dans le groupe d'espace $P6_3$/mcm et qui a pour paramètres de maille a = 0.8162(1) nm, c = 0.5574(2) nm [2000SCH] se forme par réaction péritectique [2000NAK]. Les auteurs ont décrit cette phase comme étant soit de type ternaire Ti5Ga4 ou comme de type $D8_8$-Mn5Si3. Un an plus tard la première structure a été confirmée [2001HAM].

La projection des surfaces de liquidus du système Cu-Ti-Sn établit aussi la présence de deux autres intermétalliques : τ_2CuSnTi et Ti_6Sn_5. La phase ternaire se forme elle aussi par réaction péritectique alors que la phase binaire résulte d'un eutectique ternaire dans le coin riche en étain conduisant à L = (Sn)+n(Cu-Sn)+ Ti_6Sn_5

III. CONCLUSION ET CHOIX DES MATERIAUX DE L'ETUDE

La première partie de cette revue bibliographique à permis de distinguer deux catégories d'alliage présentant des propriétés mécaniques intéressantes pour le remplacement des cupro-béryllium : Les alliages basés sur le système Cu-Ni et ceux basés sur le système Cu-Ti.

Les mécanismes de durcissement des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre résultent d'un fort couplage entre thermodynamique et cinétique de précipitation. Les traitements thermiques favorisant la décomposition spinodale suivie de l'apparition de la phase ordonnée métastable γ'-$D0_{22}$ issue de la structure modulée engendre les maxima des résistances mécaniques. Les traitements de revenus prolongés s'accompagnent de l'apparition de la précipitation discontinue γ-$D0_3$ dont le fort degré d'incohérence avec la matrice se traduit par une perte de dureté de l'alliage.

Ainsi, une première expertise métallurgique a été menée afin d'évaluer non seulement l'allongement à rupture après recuit d'un alliage CuNi15Sn8 élaboré par coulée continue verticale au L.B.I mais aussi les difficultés de fabrication pouvant être rencontrées à l'échelle industrielle.

A conditions d'élaboration identiques, les alliages du système ternaire Cu-Ni-Si riches en cuivre peuvent avoisiner les caractéristiques mécaniques développées par certains alliages du système Cu-Ni-Sn, mais se distinguent de ces derniers par des conductivités électriques supérieures. L'étude de ces alliages est plus récente et a été réalisée pour une grande majorité sur des familles d'alliages faiblement chargés en élément nickel et silicium – *la concentration massique n'excèdant pas 3% en nickel et 1% en silicium*-. Néanmoins, les mécanismes de durcissement impliqués et à fortiori les séquences de transformation de phase à l'état

solide présentent de nombreuses similitudes avec ceux des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn. Ces alliages présentent un durcissement par précipitation de la phase d'équilibre δ-Ni_2Si cohérente avec la matrice lors des traitements de revenu. L'idée d'explorer un alliage plus fortement allié afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques sans trop altérer les conductivités électriques s'est donc imposée. L'absence de références thermodynamiques de ce système pour des températures inférieures à 700°C ont accentué les difficultés d'ajustement de la composition chimique de l'alliage, mais ont aiguisé la curiosité scientifique. Ainsi, dans un premier temps l'alliage CuNi6Si1.8Cr0.5 a été élaboré dans le cadre de ces recherches.

Enfin, dans la catégorie des alliages basés sur le système Cu-Ti, deux grandes familles se sont distinguées : celles appartenant aux systèmes Cu-Ti-Al et Cu-Ti-Sn respectivement.

Dans le cas des alliages Cu-Ti-Al le durcissement semble attribué à la précipitation de la phase durcissante β-Cu_4Ti, qui est aussi la phase durcissante des alliages du système binaire Cu-Ti riches en cuivre. Afin d'étudier si les caractéristiques mécaniques et électriques peuvent être améliorées par modification de la composition, des études microstructurales et mécanique prélimaires ont été réalisées sur le CuTi3Al2.

Enfin, en ce qui concerne les alliages du système Cu-Ti-Sn riches en cuivre, les données thermodynamiques sont quasiment inexistantes. Cependant, les alliages CuTi1.6Sn2.25 et CuTi1.6Sn2.25Cr0.6 présentent des caractéristiques mécaniques et électriques supérieures à l'alliage de CuTi1.5 à l'état trempé revenu. La présence de l'étain semblerait accélérer les cinétiques de précipitation et améliorer sensiblement la conductivité électrique de l'alliage qui est supérieure à 34 %I.A.C.S aussi bien à l'état trempé et revenu qu'à l'état trempé écroui et revenu. C'est pourquoi la perspective d'étudier plus finement l'alliage CuTi3Sn2.25 a aussi été retenue.

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE

[1927COR] M.G.Corson, *Rev.Metallurgie*, 27, (1927), p.265

[1938OKA] M.Okamoto, *J. Japan Inst.Met*.2 (1938) 211-232

[1939OKA] M.Okamoto, *J. Japan Inst.Met*.3 (1939) 305-402

[1939OKA] M.Okamoto, *J. Japan Inst.Met*.3 (1939) 411-420

[1958PEA] W.B.Pearson, *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon, (1958/1967)

[1961CAH] J.W.Cahn, *On spinodal decomposition*, Acta Metallurgica, 9, (1961), pp.795-801

[1961ROB] W.D.Robertson, E.G. Grenier, V.F.Noble, *The structure and associated properties of an age hardening copper alloy*, Transactions of the Metallurgical Society of AIM*E*, 221, (1961), p. 503-512

[1961SAA] M.J.Saarivirta, *Development of copper base high strength medium conductivity alloys-Cu-Ti-Sn and Cu-Ti-Sn-Cr*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221, (1961), pp. 596-606

[1962CAH] J.W.Cahn, *On spinodal decomposition in cubic crystals*, Acta Metallurgica, 10, (1962), pp.179-183

[1962ZWI] U.Zwicker, *Aushartung und mechanische Eigenschaften von Kupfer-Titan-Legierungen*, Zeitschrift für Metallkunde, 53, (1962), pp.709-714

[1963CAH] J.W.Cahn, *Hardening by spinodal decomposition*, Acta Metallurgica, 11, (1963), pp.1275-1282

[1965RAM] A.Raman, K.Schubert, *Uber den Aufbau einiger zu TiAl3 verwandter Legierungsreihen*, Zeitschrift für Metallkunde, 56, (1965), pp. 99-105

[1966CAH] J.W.Cahn, *The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening*, Acta Metallurgica, 14, (1966), pp.1685-1692

[1966DIE] K.Dies, U.Heubner, P.Wincierz, *Ausscheidungsvorgange in einer technischen Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung*, Zeitschrift für Metallkunde, 57, (1966), pp. 521-528

[1968CAH] J.W.Cahn, *Spinodal decomposition*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, (1966), pp.166-180

[1968HAY] H.W. Hayden, W.G. Moffatt, J. Wulff, *The structure and properties of materials, Mechanical behaviour*, Vol. III, Wiley, (1968), p. 171.

[1968ROS] R.M.Rose, L.A.Shepard,J. Wulff, *The structure and properties of materials : Electronics properties,* Vol. IV, Wiley (1968), p. 82

[1971CAH] J.W.Cahn, J.E. Hilliard, *Spinodal decomposition : a reprise*, Acta Metallurgica, 19, (1971), pp.151-161

[1971MIY] T.Miyazaki, E.Yajima, H.Suga, *Influence of structural modulation on the yield stress of Cu-R%Ti allo*y, Transactions of the Japan institute of metals, 12, (1971), pp.119-124

[1971MOR] J.E.Morral, J.W.Cahn, *Spinodal decomposition in ternary systems*, Acta Metallurgica, 19, (1971), pp.1037-1045

[1971VIR] V.P.Virdis, U.Zwicker, *Phasengleichgewichte im System Kufper-Titan-Aluminium*, Zeitschrift für Metallkunde, 62, (1971), pp. 46-51

[1973KNI] R.Knights, P.Wilkes, *The precipitation of titanium in copper and copper-nickel base alloys*, Acta Metallurgica, 21, (1973), pp.1503-1514

[1973SOK] E.M.Sokolovskaya, O.I.Chechernikova, E.I.Gladyshevskiy et al, *The Ni-Cu-Si system*, Russian Metallurgy, 6, (1973), pp. 114-118

[1974LAU] D.E.Laughlin, J.W.Cahn, T*he crystal structure of the metastable precipitate in copper-based copper titanium alloys*, Scripta Metallurgica, 8, (1974), pp.75-78

[1974SCH] L.H.Schwartz, J.T.Plewes, *Spinodal decomposition in a Cu-9wt%Ni-6wt%Sn*, Acta Metallurgica, 22, (1974), pp. 911-921

[1975LAU] D.E.Laughlin, J.W.Cahn, *Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys*, Acta Metallurgica, 23, (1975), pp. 329-339

[1975ZHA] J.C. Zhao, M.R. Notis, *Microstructure and precipitation kinetics in a Cu-7.5Ni-5Sn alloy*, Scripta Materialia, 39, (1975), pp. 1509-1516

[1976DAT] A.Datta, W.A Soffa, *The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys*, Acta Metallurgica, 24, (1976), pp. 987-1001

[1976PLE] J.T.Plewes, *Method for treating copper-nickel-tin alloy*, US Patent 3937638, February 10 1976

[1976VAI] T.K.Vaidyanathan, K.Muckherjee, *Precipitation in Cu-Ti and Cu-Ti-Al alloys ; discontinuous and localised precipitation*, Materials Science and Engineering, 24, (1976), pp. 143-152

[1978RON] D.Rondot, J.Mignot, *Etude du stage initial de la transformation structurale de l'alluage Cu-Ni-Mn60, 20, 20*, Acta Metallurgica, vol.26, (1978) pp. 217-222

[1979BAR] G.Barburaj, U.D.Kulkarni, E.S.K. Menon, et al., *Initial stages of decomposition in Cu-9Ni-6Sn*, Journal of applied crystallography, 12, (1979), pp. 476-480

[1979KAT] M.Kato, L.H.Schwartz, *The temperature dependence of yield stress and work hardening in spinodally decomposed Cu---10Ni---6Sn alloy,* Materials Science and Engineering, 41, (1979), pp. 137-142

[1980ECO] R.C.Ecob, J.V.Bee, B.Ralph, *The cellular reaction in dilute copper-titanium alloys*, Metallurgical Transactions A, 11A, (1980), pp. 1407-1414

[1980HAU] J.M.Haudin, F.Montheillet, *Notions fondamentales sur les matériaux. Déformation plastique et essais mécaniques*, Société Nouvelle de publications Médicales et Dentaires, Paris, (1989), Chapitre 8, p. 103 .

[1980SPO] S.Spooner, B.G.Lefevre, *The effect of prior deformation on spinodal age hardening in Cu-15Ni-8Sn alloy*, Metallurgical Transactions A, 11A, (1980), pp. 1085-1093

[1981NAG] K.Nagata, S.Nishikava, Report of Inst. Ind. Sc. Un Tokyo, 29, n°4, Serie 189, (1981)

[1983BRU] J.Y.Brun, *Equilibres de phases à l'état solide, résistivité électrique et dureté d'alliages Cu-Ti-Al riches en cuivre*, Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble (1983)

[1983BRU] J.Y.Brun, S.J. Hamar-Thibault, C.H.Allibert, *Cu-Ti and Cu-Ti-Al solid state phase equilibria in the Cu-Rich region*, Zeitschrift für Metallkunde, 74, (1983), pp. 525-529

[1983LEE] A.K.Lee, N.J.Grant, *Properties of two high strength, high temperature, high conductivity copper-base alloys*, Materials Science and Engineering, 60, (1983), pp. 213-223

[1984MAS] Masamachi Miki, Yoshikiyo Ogino, *Cellular precipitation in Cu-Ni-Si alloys and the effect of the addition of B and P on its precipitation*, Journal of the Japan Institute of Metals, 48, n°4 (1984), pp. 347-355

[1984MIK] M.Miki, Y.Ogino, *Precipitation in a Cu-20% Ni-8%Sn alloy and the phase diagram of the Cu--Ni rich Cu--Ni--Sn system*, Transactions of the Japan Institute of Metals, 25, (1984), pp. 593-602

[1986KIM] Y.G.Kim, T.Y.Seong, J.H.Han, A.J.Ardell, *Effect of heat treatment on precipitation behaviour in a Cu-Ni-Si-P alloy*, Journal of Materials Science, 21 (1986), pp. 1357-1362

[1987PRA] P.Prasad Rao, B.K.Agrawal, A.M.Rao, *Hardening mechanism in spinodal Cu-Ni-Cr alloys*, Materials Science and Engineering, 92, (1987), pp. 199-206

[1990GUP] K.P.Gupta, *Phase diagrams of ternary nickel alloys*, Indian Institute of Metals, 1990

[1990HUT] B.Hutchinson, R.Sundberg, M.Sundberg, *High strength-High conductivity copper alloys : a review of current status and future potential,*, Invited presentation for Copper'90 conference, Västeras, Sweden, October 1990, 16 p.

[1991POR] D.A.Porter, K.E.Easterling, *Phase transformation in metals and alloys*, Chapman & Hall, (1991) Chap5, p. 308

[1992ASM] ASM International, *Alloy phase diagrams*, ASM Handbook, vol 3, (1992)

[1992CIC], CICLA (Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages), *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*, (1992), Documentation technique

[1994HER] P.Hermann, D.G Morris, *Relationship between microstructure and mechanical properties of a spinodally decomposing Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by spray deposition*, Metallurgical and Materials transactions A, 25A, (1994), pp.1403-1412

[1994LOC] S.A.Lockyer, F.W.Noble, *Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy*, Journal of Materials Science, 29, (1994), pp. 218-226

[1996POP] A.Popa, S.Constantinescu, J.R.Groza, I.Bock, *New high-temperature copper alloys,* Journal of Materials Engineering and Performance, 5, 6 (1996), pp. 695-698

[1997HER] P.Hermann, C. Biselli, D.G Morris, *Influence of heat treatments on microstructure and mechanical properties of Cu-15Ni-8Sn prepared by spray forming,* Materials Science and Technology, 13, (1997), pp. 489-496

[1997NAG] S.Nagarjuna, K.Balasubramanian, D.S.Sarma, *Effect of prior cold work on mechanical properties and structure of an age-hardened Cu-1.5wt% Ti alloy*, Journal of Materials Science, 32, (1997), pp. 3375-3385

[1997VIR] P.Virtanen, T.Tiainen, *Effect of nickel content on the decomposition behaviour and properties of CuNiSn alloys*, Physica status solidi A, 159, (1997), pp. 305-316

[1998FUJ] H.Fujiwara, T.Sato, A.Kamio, *Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals, 62, 4 (1998), pp. 301-309

[1998GRY] J.Gryziecki, Z.Sierpinski, A.Latkowski, *The effect of the temperature of plastic deformation on the change in structure and mechanical properties of a supersatured CuNi4Si1 solid solution,* Archives of metallurgy, 43, 3 (1998), pp. 241-256

[1998ZHA] J.C. Zhao, M.R. Notis, *Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy*, Acta Materialia, 46, 12, (1998), pp. 4203-4218

[1999BOR] C.Borchers, *Catastrophic nucleation during decomposition of Cu-0.9at.% Ti,* Philosophical Magazine *A*, 79, 3, (1999), pp. 537-547

[1999BUT] G.A.Butzer, *The production-scale spray forming of superalloys for aerospace applications*, JOM-e, (1999)

[1999LEA] A.Leatham, *Spray forming : alloys, products, and markets*, JOM-e, (1999)

[1999NAG] S.Nagarjuna, K.Balasubramanian, D.S.Sarma, *Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys*, Journal of Materials Science, 34, (1999), pp. 2929-2942

[1999SIE] Z.Sierpinski, J.Gryziecki, *Phase transformations and strengthening during ageing of CuNi10Al13 alloy*, Materials Science and Engineering, A264, (1999), pp. 279-285

[2000GUP] K.P.Gupta, *An expanded Cu-Ni-Sn system (Copper-Nickel-Tin)*, Journal of Phase Equilibria, 21, 5, (2000), pp. 479-484

[2000RHU] J.C.Rhu, S.S.Kim, S.Z.Han et al., *Mechanical properties of Cu-6Ni-2Mn-2Sn-xAl alloys*, Scripta Materialia, 42, (2000), pp. 83-89

[2000SCH] J.C.Schuster, M.Naka, T.Shibayanagi, *Crystal structure of Cu-Sn3Ti5 and related phases*, Journal of Alloys and Coumpounds, 305, (2000), pp.L1-L3

[2001HAM] S.Hamar-Thibault, C.H.Allibert, *New phases in the ternary Cu-Ti-Sn system*, Journal of Alloys and Compounds, 317-318, (2001), pp. 363-366

[2001HOR] E.Hornborgen, *Hundred years of precipitation hardening*, Journal of Light Metals, 1, (2001), pp.127-132

[2001NAG] S.Nagarjuna, K.K.Sharma, I.Sudhakar, D.S.Sarma, *Age hardening studies in a Cu-4.5Ti-0.5Co alloy*, Materials Science and Engineering, A313, (2001), pp. 251-260

[2001NAK] M.Naka, J.C.Schuster, I.Nakade, S.Urai, *Determination of the liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti*, Journal of phase Equilibria, 22, 3 (2001), pp. 352-356

[2002CAN] P.Canale, C.Servant, *Thermodynamic assessment of the Cu-Ti system taking into account the new stable phase CuTi3*, Zeitschrift für Metallkunde, 93, 4, (2002), pp. 273-276

[2002THO] B.Thomas, J.H.Schmitt, *Durcissement des aciers, mécanismes*, Techniques de l'ingénieur, M 4340 (2002) 20 p.

[2003BAT] I.S.Batra, G.K.Dey, U.D.Kulkarni, S.Banerjee, *On the sequence of clustering and ordering in a meltspun Cu-Ti alloy*, Materials Science and Engineering, A360, (2003), pp. 220-227

[2003ZHA] Jing Guo Zhang, Hai Sheng Shi, De Sheng Sun, *Research in spray forming technology and its applications in metallurgy*, Journal of Materials Processing Technology, 138 (2003) pp. 357-360

[2003ZHA] D.M.Zhao, Q.M.Dong, P.Liu, B.X.Kang, et al., *Structure and strength of the age hardened Cu-Ni-Si alloy*, Materials Chemistry and Physics, 79 (2003), pp. 81-86

[2003ZHA] Dongmei Zhao, Q.M.Dong, P.Liu, B.X.Kang, et al., *Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy*, Materials Science and Engineering, A361 (2003), pp. 93-99

[2004MAR] R.Markandeya, S.Nagarjuna, D.S.Sarma, *Precipitation hardening of CuTi-1Cd alloy*, Journal of Materials Science, 39, (2004), pp. 1579-1587

[2004MAR] R.Markandeya, S.Nagarjuna, D.S.Sarma, *Precipitation hardening of* Cu-Ti-Cr alloys, Materials Science and Engineering, A371, (2004), pp. 291-305

[2004SRI] V.C.Srivastava, A.Shneider, V.Uhlenwinckel et al., *Age-hardening characteristics of Cu–2.4Ni–0.6Si alloy produced by the spray forming process*, Journal of Materials Processing Technology, 147, (2004), pp. 174-180

[2005MAR] R.Markandeya, S.Nagarjuna, D.S.Sarma, *Characterization of prior cold worked and age hardened Cu–3Ti–1Cd alloy*, Materials Characterization, 54, (2005), pp. 360-369

[2005MIE] J.Miettinen, *Thermodynamic description of the Cu-Ni-Si system in the copper-rich corner above 700°C,* Computer Coupling of Phase diagrams and Thermochemistry, 29, (2005), pp. 212-221

PARTIE B

Techniques expérimentales

La première partie de ce manuscrit a mis en évidence quelques éléments concernant les corrélations entre la microstructure et les propriétés mécaniques et électriques dans les alliages à base de cuivre. A ce titre plusieurs outils d'observations ont été employés suivant les échelles requises pour l'obtention d'un examen microstructural abouti (chapitre II) pour chaque alliage étudié (chapitre I). Les observations de la microstructure ont été complétées par des analyses chimiques et cristallographiques des précipités obtenues essentiellement par analyses X et M.E.T (chapitre III). Les propriétés mécaniques et électriques de chaque alliage ont été déterminées par des essais adéquats (dureté Vickers, essais de traction en sollicitation uniaxiale à température ambiante, résistivimétrie électrique par la méthode des quatre points) afin d'établir une corrélation avec leur microstructure dans un état donné (chapitre IV).

Enfin, l'A.T.D ou encore la résistivimétrie électrique anisotherme sont des méthodes qui ont été utilisées pour suivre les transformations de phase à l'état solide dans chacun des matériaux, et accéder ainsi aux températures de transition de phase et permettre de distinguer les phases en présence ou susceptibles de l'être (chapitre V).

PARTIE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TABLE DES MATIERES

I. MATERIAUX ET TRAITEMENTS THERMIQUES 51

I-1. ELABORATION 51
I-2. TRAITEMENTS THERMIQUES 51

II. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES MULTI-ECHELLE 52

II-1. METALLOGRAPHIE ET MICROSCOPIE OPTIQUE 52
II-1.1. Caractéristiques du microscope optique et attaques métallographiques 52
II-1.2. Mesure de la taille moyenne des grains 53
II-2. MICROSCOPES ELECTRONIQUES A BALAYAGE ET CONDITIONS D'OBSERVATION 53
II-2.1. Principe de fonctionnement 54
II-2.2. Caractéristiques des microscopes électroniques à balayage 55
II-3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE A BALAYAGE 55
II-4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 56
II-4.1. Principe de fonctionnement 56
II-4.2. Caractéristiques du microscope 56
II-4.3. Préparation des lames minces 57

III. ANALYSES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAHIQUE DES PHASES 57

III-1. LA MICROANALYSE X 57
III-2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X 57
III-2.1. Principe de fonctionnement théorique 57
III-2.2. Caractéristiques du diffractomètre 58
III-3. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 59

IV. MESURES PHYSIQUES : ESSAIS MECANIQUES ET ELECTRIQUES 59

IV-1. ESSAIS DE DURETE VICKERS 59
IV-2. ESSAIS DE TRACTION 59
IV-3. RESISTIVIMETRIE ISOTHERME 60

V. SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ETAT SOLIDE 61

V-1. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFRENTIELLE (A.T.D) 61
V-1.1. Principe de fonctionnement 61
V-1.2. Appareillage et conditions expérimentales 61
V-1.3. Exploitation des thermogrammes d'A.T.D pour la détermination des températures de transition de phase 61
V-2. LA RESISTIVIMETRIE ANISOTHERME 62

I. MATERIAUX ET TRAITEMENTS THERMIQUES

I-1. ELABORATION

L'élaboration et la transformation des alliages par coulée continue voire semie continue verticale et filage à chaud ont été réalisée conformément aux méthodes employées par Le Bronze Indutriel.

La fusion et la coulée des alliages ont été réalisées soit au Bronze Industriel soit à la Cité Scolaire de Gustave Eiffel à Armentière, tandis que le filage à chaud a été réalisé soit au Bronze Industriel soit à ECKA Granulate Velden (Allemagne). Les paramètres des pré-traitements des alliages ainsi que ceux de leur filage à chaud sont regroupés dans le tableau suivant :

Alliages	Paramètres filages			
	Diamètre des billettes(mm)/Diamètre des filières (mm)	Température (°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)
CuNi15Sn8	173/80	889	270	50
CuNi6Si1.8Cr	173/80	901	190	50
CuTi3Al2	173/80	900	195	50
CuTi3Sn2.75	173/60	832	110	10

Tableau 1: Synthèse des paramètres d'élaboration des alliages reçus

Un médaillon a été prélevé dans chacun des alliages reçus et à chaque étape de leur élaboration afin de s'assurer de la faisabilité de fabrication à l'échelle industrielle -*absence de phénomène de retrait, de porosités, d'oxydation etc.*- et du respect des compositions chimiques des alliages. Ainsi, l'ajustement des paramètres d'élaboration a pu être réalisé quasiment en temps réel, permettant ainsi d'obtenir des alliages ayant une composition chimique proche voire identique à celle attendue, et affranchis -*lorsque l'alliage le permettait*- de défauts microstructuraux tels que des porosités, ou des oxydes.

Les compositions des alliages à l'état brut de fonderie ou à l'état filé trempé ont été déterminées par microsonde de Castaing et sont regroupés dans le tableau suivant :

Désignation des l'alliages	Composition nominale (% massique)					
CuNi15Sn8		**Cu**	**Ni**	**Sn**	**O**	**P**
	%Massique	78.43	14.46	7.49	0.11	<0.05
CuNi6Si1.8Cr		**Cu**	**Ni**	**Si**	**Cr**	**P**
	%Massique	90.53	5.99	1.58	0.6	<0.05
CuTi3Al2		**Cu**	**Ti**	**Al**	**O**	**P**	**Si**
	%Massique	93.32	3.21	2.16	0.29	<0.05	<0.05
CuTi3Sn2.75		**Cu**	**Ti**	**Sn**	**O**	**P**
	%Massique	92.29	2.82	3.22	0.16	<0.05

Tableau 2: Composition nominale des alliages reçus

I-2. TRAITEMENTS THERMIQUES

Les différents traitements thermiques ont été réalisés à partir de l'état filé trempé considéré comme l'état de référence pour tous les alliages. Expérimentalement, les traitements thermiques de mise en solution et de revenu ont été réalisés dans un four à résistance de marque HERAEUS sous atmosphère contrôlée. La procédure expérimentale pour les traitements thermiques s'est déroulée en trois étapes :

1. Introduction des échantillons dans le four stabilisé à la température souhaitée

2. Evacuation de l'air environnant par réalisation d'un vide primaire puis balayage d'un gaz neutre tel que l'argon ou l'azote
3. Trempe à l'eau

Dans le cas des traitements de courte de durée - *quelques minutes*- un montage adapté à des échantillons de forme cylindrique de diamètre ϕ=3 mm, et de longueur L=20 mm a été conçu (Figure 1).

L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est maintenu en zone froide -*70°C maximum*- par l'électro-aimant 1. Lorsque le four s'est stabilisé à la température souhaitée, l'électro-aimant 1 n'est plus alimenté entraînant la chute immédiate de l'échantillon dans la nacelle. Cette dernière est maintenue dans le four par l'électro-aimant 2, jusqu'à la fin du traitement thermique qui la libère. Dans sa chute, la nacelle brise le hublot en verre, et est immédiatement immergée dans un bac contenant de l'eau à 20°C.

Le temps de maintien en température de l'échantillon correspond donc à la différence de temps séparant les coupures de l'électro-aimant 1 et 2 respectivement. Pour gagner en précision, l'alimentation du second électroaimant est pilotée par un retardateur, programmable de 1 s à 30 min. Le processus est lancé dès que le premier électroaimant est coupé.

Les avantages cette expérience sont de porter un échantillon immédiatement à température et de le maintenir en l'état jusqu'à la trempe dans une atmosphère contrôlée puisque l'étanchéité de l'enceinte est préservée. L'échantillon est supposé être instantanément porté à température et de façon homogène au vu de ses faibles dimensions.

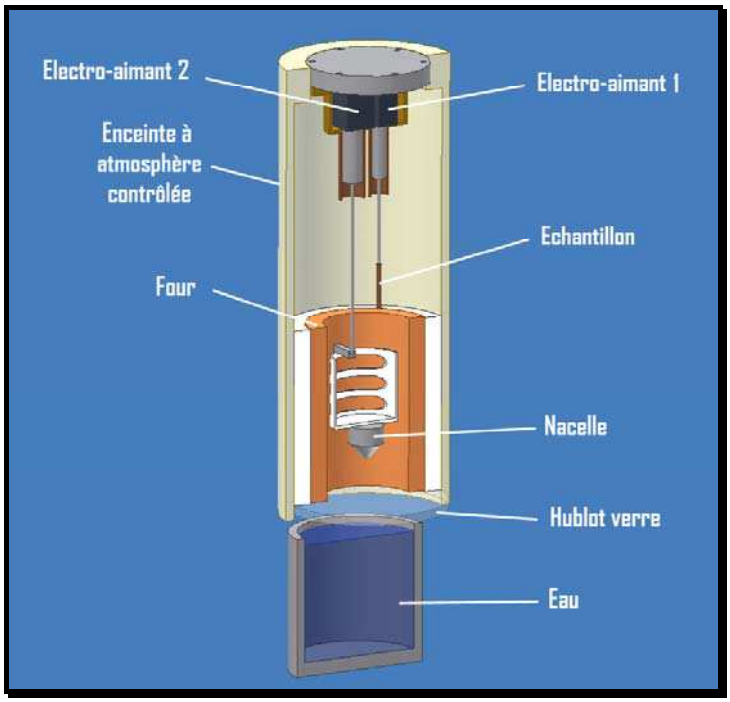


Figure 1: Schéma du montage réalisé dans le cas des traitements thermiques rapides -ordre de la minute-

II. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES MULTI-ECHELLE

II-1. METALLOGRAPHIE ET MICROSCOPIE OPTIQUE

II-1.1. Caractéristiques du microscope optique et attaques métallographiques

La microstructure générale des échantillons a été observée à l'aide d'un microscope inversé Axiovert 405M (ZEISS), en lumière directe, avec un grandissement d'au maximum x100. Selon les alliages observés, une attaque chimique s'est avérée nécessaire pour révéler les phénomènes de ségrégation, de précipitation et les joints de grains. Plusieurs attaques métallographiques ont été testées avant de déterminer celle qui était le plus adéquate en fonction de l'alliage étudié (Tableau 3)

Dans le cas des alliages cuivreux les attaques métallographiques (1) et (2) se sont avérées les plus efficaces bien que la troisième soit celle qui a été le plus fréquemment employée pour les examens optiques.

Les attaques chimiques des échantillons ont été réalisées à la température ambiante et le temps d'immersion nécessaire variait selon la composition chimique de l'alliage et le traitement thermique préalable. Typiquement, un temps de quelques secondes à une minute était requis. Ces observations préliminaires ont été affinées par l'utilisation de la microscopie à balayage et de la microscopie en transmission.

Attaque Métallographique	Composition chimique
(1) Réactif d'Alexandre	Acide acétique (CH_3-COOH) : 30mL Acide nitrique concentré (HNO_3): 20mL Acétone 3mL
(2)	Dichromate de potassuim ($K_2Cr_2O_7$) : 1g Acide sulfurique (H_2SO_4) : 4mL Eau : 50mL Acide chlorhydrique (HCl) : 2 gouttes avant usage
(3)	Chlorure ferrique (FeCl3) : 5g Acide chlorhydrique (HCl) : 50mL Eau : 100mL

Tableau 3: Composition chimique des attaques métallographiques pour les examens optiques des alliages à base de cuivre

II-1.2. Mesure de la taille moyenne des grains

Après les traitements de mise en solution et/ou de revenu, les grains ont été mis en évidence par une attaque métallographique spécifique. Leur taille a été estimée en utilisant la méthode 'par intersection' qui consiste à dénombrer le nombre de segments linéaires interceptés par les grains (Figure 2). La taille moyenne T_{mGi} des grains évaluée par rapport à la ligne de mesure L_i est donnée par la relation :

$$T_{mGi} = L_i / N_i$$

Où N_i est le nombre de segments interceptés. La taille moyenne finale des grains est obtenue en moyennant la dimension des grains sur le nombre total des lignes de mesure.

Lorsque la ligne de mesure se terminait à l'intérieur d'un grain, le segment a été compté comme ½ et les macles n'ont pas été comptabilisées.

Plusieurs micrographies ont été réalisées de façon à obtenir un échantillonnage de grains caractéristique de l'alliage étudié, ce qui représentait 300 à 500 grains en moyenne.

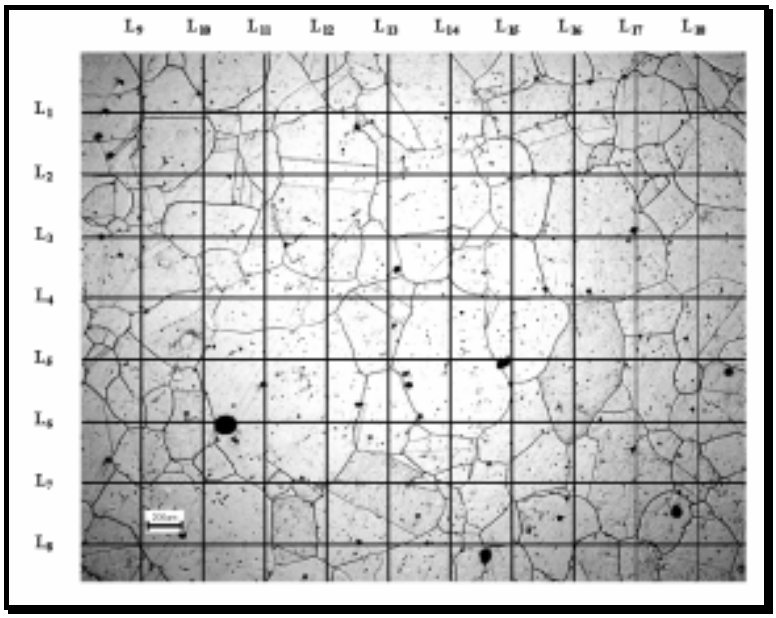


Figure 2: Observation par microscopie optique après attaque métallographique d'un échantillon de CuNi15Sn8 revu à 350°C après une mise en solution. Le quadrillage est constitué par les lignes de mesures permettant l'évaluation de la taille moyenne des grains

II-2. MICROSCOPES ELECTRONIQUES A BALAYAGE ET CONDITIONS D'OBSERVATION

En microscopie optique, le pouvoir séparateur est de l'ordre de 0.2 à 1µm limitant donc les observations microstructurales. Cette distance de résolution est réduite en utilisant des faisceaux d'électrons qui possèdent une longueur d'onde plus faible : c'est la base de la microscopie électronique. Dans le cadre de ces travaux de recherche deux types de microscope ont été employés suivant les spécificités de chacun : un microscope électronique à balayage et un microscope électronique en transmission. Leur principe de fonctionnement théorique est succinctement décrit avant d'aborder leur descriptif technique et les conditions générales d'utilisation.

II-2.1. Principe de fonctionnement

L'observation en microscopie électronique à balayage succède naturellement à l'observation par microscopie optique car elle présente une meilleure résolution. Cette particularité s'explique par son principe technique fondamental qui se fonde sur l'interaction électron-matière. Ainsi, comme le montre le schéma ci-dessous (Figure 3), un faisceau d'électrons incident –*ou faisceau primaire*- est généré par un canon à électron.

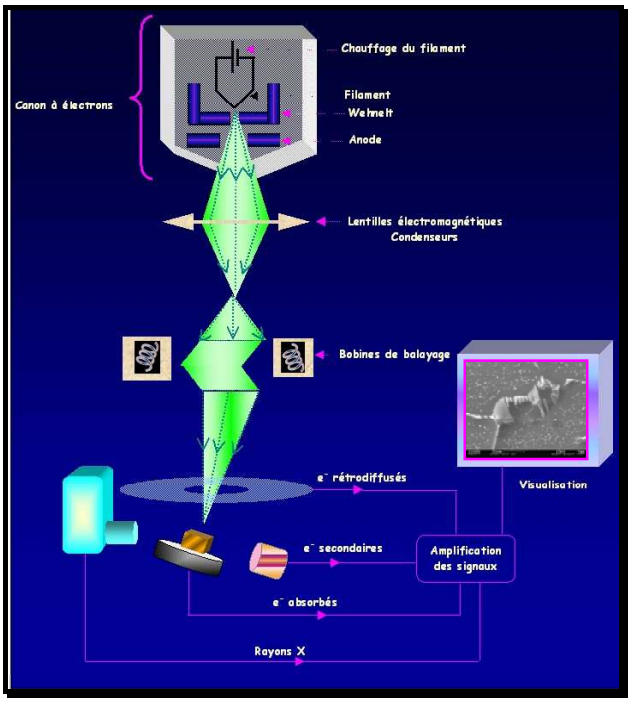


Figure 3: Schématisation du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage doté d'un canon thermoélectrique

Les déviations du faisceau sont corrigées par des lentilles électromagnétiques, et le balayage de l'échantillon ciblé est assuré par des bobines déflectrices. Dans la matière, l'impact du faisceau d'électrons conduit à deux types d'interaction qui sont de nature élastique ou inélastique en fonction de la distance de l'électron incident à l'atome. Diverses émissions électroniques en résultent conduisant-*en se restreignant à celles qui ont un intérêt dans le cadre de cette étude*[1]- à l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés, et X (Figure 4). De ces trois types d'interaction, plusieurs informations peuvent être recueillies :

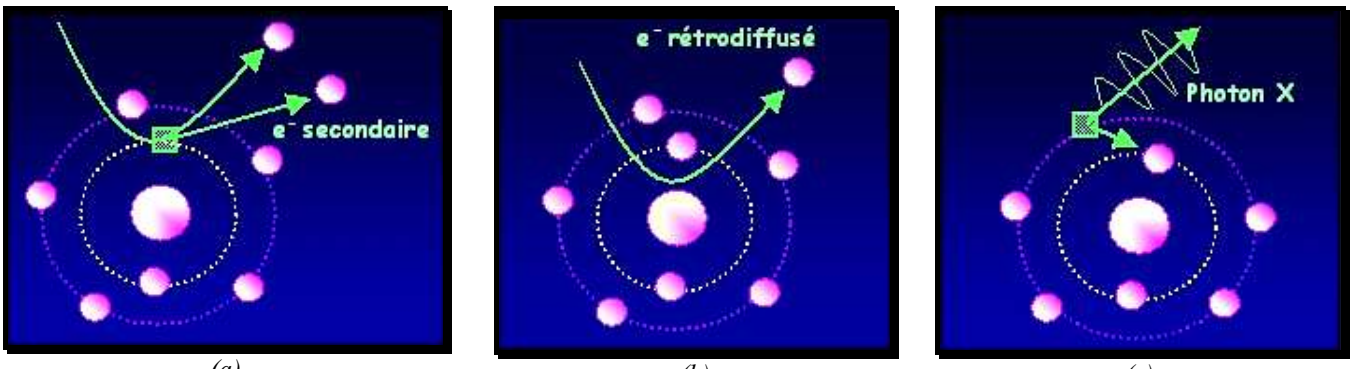
Les électrons secondaires issus de l'éjection d'un électron de l'atome possèdent une énergie cinétique assez faible (Figure 4 (a)). Ainsi, leurs sorties s'effectuent généralement près de la matière, permettant donc d'obtenir une information sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont constitués d'électrons primaires et leur énergie est proche de celle associée au faisceau incident (Figure 4 (b)). La diffusion des électrons rétrodiffusés résulte principalement de l'interaction coulombienne entre l'électron incident et le noyau, ce qui permet d'obtenir des nuances liées à la composition chimique de l'échantillon. Le signal est d'autant plus intense que l'atome ciblé est lourd se traduisant par un contraste chimique observable en imagerie électronique.

Enfin, l'excitation de l'atome peut conduire à son ionisation. Lors de son retour dans un état fondamental, un rayonnement X caractéristique est émis rendant par conséquent possible la microanalyse X (Figure 4 (c)).

Ainsi, selon la nature des électrons émis par l'échantillon cible et le détecteur utilisé, des informations relatives à la topographie de la surface des échantillons (joints de grains, macles, morphologie des phases dans le cas d'un matériau hétérogène) et à la composition chimique des hétérogénéités en présence peuvent être obtenues. Ces différents résultats et leur résolution dépendent des caractéristiques techniques du M.E.B utilisé.

[1] Ont été omis les électrons Auger qui sont expulsés par les rayons X (effet Compton) lors de l'interaction électrons incidents-matière. Les faibles énergies de ces électrons peuvent être analysées et permettent de caractériser la composition du métal (spectroscopie Auger).



(a) (b) (c)

Figure 4: Illustrations de trois résultats atomistiques résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière et utilisées pour l'imagerie et la microanalyse.

II-2.2. Caractéristiques des microscopes électroniques à balayage

Au cours de cette étude deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés : un M.E.B LEO 450 VP et un ZEISS DSM 982 (GEMINI) équipé d'un canon à effet de champ (FEG : Field Emission Gun). Le principe de ce canon se fonde sur la théorie quantique de l'effet tunnel. Les électrons sont extraits du filament par un champ électrique qui règne entre l'anode et la cathode. Schématiquement, le Wehnelt est substitué par une anode extractive (Figure 3). Le faisceau d'électrons à la sortie est focalisé, quasiment monochromatique. La dispersion d'énergie maximale est inférieure à 1 eV (≈0. 3eV), alors qu'elle est de 1 à 2eV pour les sources conventionnelles (canon à émission thermoélectronique).

La majorité des micrographies illustrant ce manuscrit a été réalisée avec ce microscope électronique caractérisé par une résolution nominale variant de 1nm à 20 kV à 4 nm à 1 kV, et par un grandissement maximal de l'ordre de 400000.

D'autre part, ce M.E.B est couplé avec un système de microanalyse X à sélection d'énergie (E.D.S: Energy Dispersive Spectrometer) doté d'un détecteur Extreme sur station Voyager IV de Noran. Des microanalyses semi-quantitatives ont ainsi pu être réalisées.

Outre les différentes informations citées ci-dessus, des analyses E.B.S.D (Electron Back Scattering Diffraction) étaient aussi possibles avec ce microscope –*bien que non utilisées dans le cadre de cette étude*- afin d'établir des cartographies cristallographiques pour des études de texture etc. cet appareil de première génération (1996) n'a pas la rapidité de traitement requise pour des mesures de taille de grains par exemple.

Les micrographies ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV et à une distance de travail variant de 8 à 9 mm.

II-3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les échantillons ont été prélevés sur les billettes à l'état filé (trempé) perpendiculairement au sens du filage afin d'éviter toute erreur d'interprétation ayant pour origine l'anisotropie microstructurale de l'alliage. Après chaque traitement thermique, les échantillons ont été polis afin de révéler et d'analyser leur microstructure. Suivant la spécificité des observations ou analyses souhaitées, les observations optiques et électronique à balayage ont été réalisées sur deux types de surface : une surface polie « miroir » obtenue par polissage mécanique, et une surface mettant significativement en évidence la morphologie des microstructures obtenue par un polissage électrolytique.

Le polissage mécanique a consisté en un pré-polissage de l'échantillon avec du papier abrasif dont la granulométrie variait successivement de 80 à 2500 suivi d'une étape de finition durant laquelle des disques feutrés ont été utilisés avec de la pâte diamantée de densité 7 à 1/4.

Le polissage électrolytique a été pratiqué sur des échantillons polis « miroir ». L'électrolyte employée ainsi que les conditions en température en densité de courant sont identiques à celles utilisées pour l'amincissement des lames en microscopie électronique en transmission (§ II-4.3)

II-4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

II-4.1. Principe de fonctionnement

Schématiquement, le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est analogue a celui d'un microscope optique à transmission. En effet, la lumière incidente est remplacée par un faisceau d'électrons primaires qui traverse l'échantillon et des bobines électromagnétiques déflectrices présentes pour focaliser et corriger les déviations du faisceau sont substituées aux lentilles optiques. Les deux principales applications de cette technique sont la caractérisation microstructurale fine d'un matériau (défauts, précipités) et la détermination des structures cristallines en présence. Les informations qui peuvent être recueillies dépendent d'une part de la manière dont les précipités sont imagés et d'autre part de la technique de préparation des échantillons: lames minces ou répliques d'extraction.

Les observations en M.E.T peuvent être réalisées soit en mode image soit en mode diffraction. Le premier mode peut être subdivisé en deux catégories: champ clair (Bright Field) ou champ sombre (Dark Field), le deuxième mode permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction électronique propres à une zone sélectionnée.

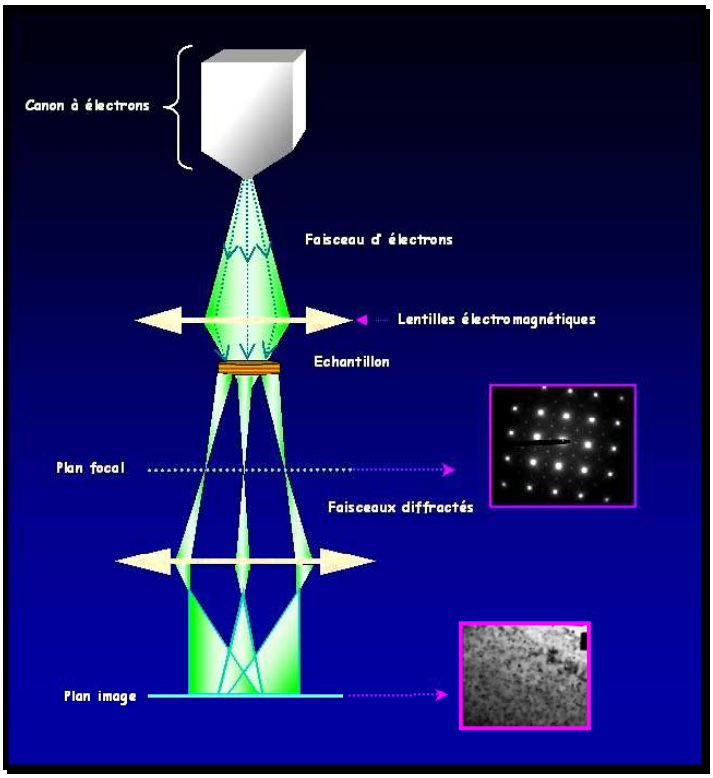


Figure 5: Illustration du principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

L'imagerie en champ clair fournit une image contrastée qui résulte du faisceau transmis et permet de recueillir des informations sur la morphologie des phases en présence. Néanmoins, l'interprétation de ces images par leur contraste reste délicate. Afin d'affiner les résultats, le microscope peut être employé pour faire de l'imagerie en champ sombre. Cette utilisation particulière nécessite d'imposer une condition de diffraction particulière afin de faire apparaître en contraste clair uniquement les zones de l'échantillon ayant le même critère de diffraction. Ce résultat est obtenu en sélectionnant une zone par l'intermédiaire d'un diaphragme dit de sélection d'aire dans le but d'obtenir un diagramme de diffraction. Un spot de ce diagramme est retenu de telle sorte à ne considérer qu'une famille de plan (i,j,k) du réseau cristallin. Le faisceau transmis et les autres faisceaux diffractés sont alors éliminés grâce à un diaphragme objectif, et en revenant au mode image, la zone issue du faisceau diffracté ainsi que les autres zones ayant les mêmes conditions d'observation apparaissent en contraste clair. Ainsi, l'utilisation du mode diffraction permet de déterminer la structure cristalline des phases en présence. D'autre part, l'analyse de la forme des spots des diagrammes obtenus peut renseigner sur les stades de décomposition de la matrice (apparition de traînées de diffusion) ou sur la formation des précipités. Enfin, en revenant au mode image, la distribution des précipités de même nature cristalline peut être évaluée tout comme leur aspect morphologique.

II-4.2. Caractéristiques du microscope

Les observations ont été réalisées en microscopie électronique en transmission conventionnelle avec un Philips EM 430 doté d'un canon thermoélectronique. Cette optique électronique offrait l'avantage de faire de la diffraction en aire sélectionnée ainsi que de l'imagerie en contraste de diffraction et en particulier de l'imagerie en champ sombre pour l'observation et l'analyse de la distribution des précipités.

La tension d'accélération utilisée au cours de ces études M.E.T était de 300 kV, tension qui convient pour un métal aussi absorbant que le cuivre.

II-4.3. Préparation des lames minces

Des lames d'environ 200 µm d'épaisseur ont été découpées à l'aide d'une microtronçonneuse à partir de barreaux cylindriques de 3 mm de diamètre et 4cm de long préalablement traités suivant la procédure décrite au paragraphe I-2. Les lames ont ensuite été polies mécaniquement avec du papier abrasif d'une granulométrie de 1200 µm jusqu'à obtenir une épaisseur d'approximativement 130 µm. L'amincissement s'est poursuit par un polissage électrolytique utilisant la méthode du double jet. L'électrolyte qui a été employé était composé de 30% d'acide nitrique (HNO_3) et de 70% de méthanol (CH_3OH). L'amincissement a été réalisé à une température de -40°C pour un courant de 31 mA et une tension de 12 V. Le temps d'immersion variait selon la nature de l'échantillon et son état (traitement thermomécanique préalable), mais n'excédait pas 5 min.

III. ANALYSES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAHIQUE DES PHASES

Les observations microstructurales ont été complétées par des analyses chimiques et cristallographiques de l'alliage et des phases en présence. Ces informations ont été obtenues par l'utilisation de la microanalyse X, de la diffraction X et de la microscopie électronique en transmission.

III-1. LA MICROANALYSE X

Les analyses quantitatives des différentes phases observées ont été réalisées par microsonde X. Le principe de cette technique est le traitement du spectre des rayons X émis par la cible sous l'impact du faisceau électronique incident, en dispersion de longueur d'onde ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Les photons arrivent parallèlement sur un cristal analyseur monocristallin courbé. La loi de Bragg permet ensuite de distinguer les longueurs d'onde des photons en faisant varier leur incidence. On obtient ainsi, le spectre d'intensité en fonction de la longueur d'onde qui est émis par l'échantillon. La détection des RX en WDS est assurée par quatre systèmes d'analyse équipés en tout de 12 cristaux. Une microsonde ou EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) SX 50 (CAMECA) a été utilisée pour obtenir des informations quantitatives précises (résolution spatiale de 1 μm^3 et composition à 1% près). Pour s'assurer de la précision des mesures, un étalonnage a été préalablement effectué avant chaque analyse chimique.

III-2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

L'utilisation de la diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases cristallines en présence dans les alliages étudiés. Dans quelques cas, ces résultats sont venus conforter les interprétations des clichés de diffraction obtenus en microscopie électronique en transmission. Les résultats d'identification de phases par leur structure sont recoupés avec l'analyse de la composition lorsque cela était possible.

III-2.1. Principe de fonctionnement théorique

Un alliage est assimilé à un polycristal constitué d'un ensemble de grains -*ou monocristaux*-. Chacun d'entre eux est constitué par un empilement de plans atomiques équidistants dont la séparation définie une distance interéticulaire d_{hkl} qui est propre à une phase donnée. Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg qui stipule que pour un faisceau incident faisant un angle θ avec la matière cible, de longueur d'onde λ, la famille de plan (h,k,l) diffractera si la condition suivante est réalisée :

$$n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$$

La diffraction des rayons X résulte de la diffusion cohérente des photons du faisceau incident par les électrons externes des atomes du réseau périodique qui composent l'échantillon analysé (cf.§. II-2).

Ainsi, l'utilisation de cette technique permet d'accéder à la position relative des atomes ou de la structure atomique.

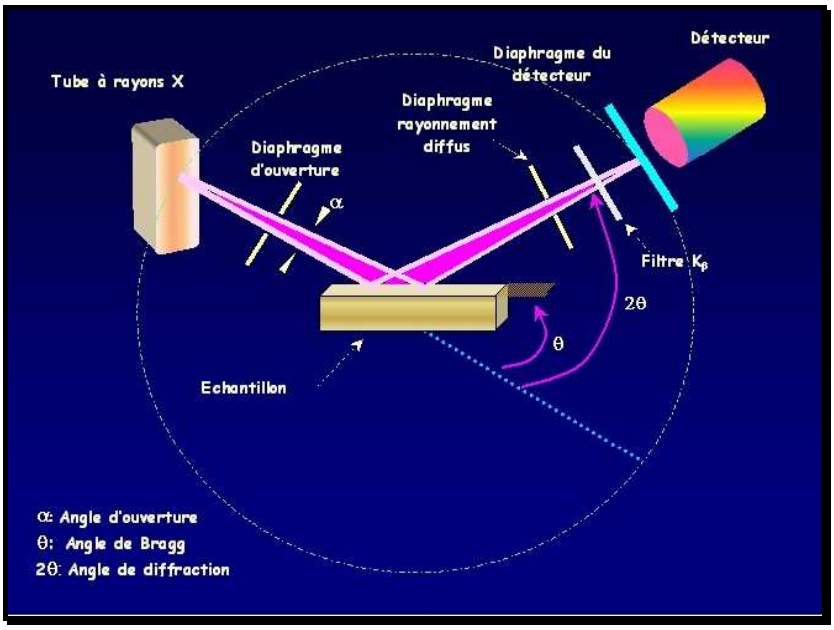


Figure 6: Schématisation de la configuration Bragg-Brentano "θ-2θ"

III-2.2. Caractéristiques du diffractomètre

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus en utilisant un goniomètre de marque Siemens (D500) avec une géométrie Bragg-Brentano «θ-2θ».

Dans cette configuration, le tube à rayon X est fixe et le porte échantillon est motorisé. L'angle de parcours du porte échantillon par rapport à la déviation est θ tandis que celui du détecteur est 2θ.

Un tube à rayons X caractérisé par une puissance maximale de 2 kW a été utilisé sous une tension de 40 kV et avec une intensité de 30mA. Le faisceau généré avait une dimension de 3 mm x 10 mm collimaté par deux fentes parallèles de 0.3 mm.

Une anticathode de cuivre ou de cobalt a été utilisée en fonction de la nature et de la répartition surfacique et volumique des phases en présence. Le choix de l'anticathode s'est imposé au fur et a mesure des expériences en comparant les interprétations des diffractogrammes et les observations en microscopie électronique suivant la profondeur de pénétration des rayons X permise par chacune d'elle (raie $K_{\alpha Cu}$, λ=1.540 Å, raie $K_{\alpha Co}$, λ=1.789 Å).

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un angle de balayage $10° \leq \theta \leq 65°$ *-précision de 1/1000-*, avec un pas en 2θ de 0.032° et un temps de comptage de 0.5 à 3 s suivant le degré d'hétérogénéité des alliages analysés.

Le détecteur des rayons X est un détecteur linéaire spatial permettant la mesure de l'intensité sur une plage angulaire (P.S.D : *Position Sensitive Detector*) de marque Elphyse. Suivant l'anticathode utilisée un filtre de nickel (anticathode de cuivre) ou de fer (anticathode de cobalt) a été placé en amont du détecteur afin de filtrer les raies K_β.

L'acquisition et le traitement des diffractogrammes ont été réalisés avec le logiciel EVA fourni par Siemens. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées ont été comparées aux fiches de référence contenues dans la base de données ICDD.

III-3. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Comme vu dans le paragraphe II-4.1, l'interprétation des clichés de diffraction permet de déterminer la structure cristallographique d'un précipité donné dans la mesure où le précipité est suffisamment abondant pour donner naissance à des pics de diffraction assez intenses par rapport au bruit de fond[2]. Pour y parvenir, plusieurs clichés de diffraction en sélection d'aire sont pris en différents points d'intersection des lignes de Kikuchi qui permettent d'orienter avec précision le cristal. Les clichés de diffraction peuvent alors être indicés et en les comparant la structure cristallographique de la phase -*ou du précipité*- étudié peut être définie.

IV. MESURES PHYSIQUES : ESSAIS MECANIQUES ET ELECTRIQUES

IV-1. ESSAIS DE DURETE VICKERS

Au terme de chaque traitement thermique, des mesures de dureté Vickers ont été réalisées sur des échantillons "'polis miroir"' avec un macroduromètre de marque Buehler Macromet® 5100. Les essais ont été réalisés en appliquant une charge de 2 kg durant approximativement 15 secondes sur des échantillons parallélépipédiques de 2 cm^3. Le choix de la charge s'est justifié au terme de deux campagnes d'essais.

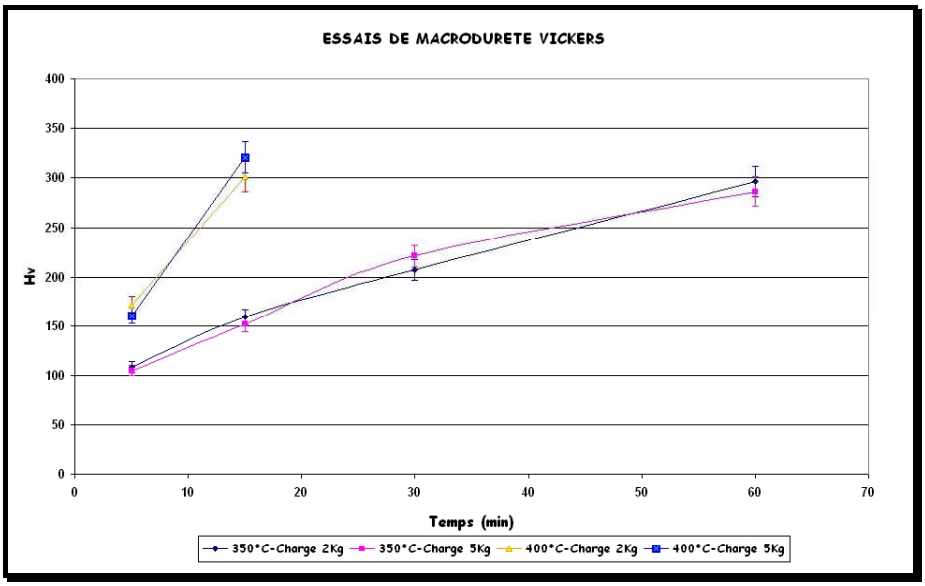


Figure 7: Comparaison d'essais de macrodureté réalisés sur l'alliage CuNi15Sn8 en fonction du temps de revenu et pour des charges de 2kg et 5kg appliquées pendant 15s. Les résultats ne présentent pas de dispersion significative et corroborent les résultats des essais de macrodureté issus du Bronze Industriel.

La première a consisté à mesurer les microdurétés Vickers des alliages retenus dans le cadre de cette étude sur des échantillons parallélépipédiques de 2 cm^3 en fonction des charges appliquées. Les résultats ont montré que pour des masses variant de 100 à 500 g avec un temps d'application de 5 s les résultats étaient trop dispersés pour être exploitables. A partir de 1 kg la dispersion des résultats étaient moins significatifs. Les hétérogénéités en présence dans les alliages sous forme d'intermétalliques de fin de solidification ou de particules de seconde phase sont à l'origine de la disparité des résultats. Pour des charges variant de 2 à 5 kg appliquée pendant 15 s toujours sur des échantillons de forme parallélépipédique de 2 cm^3, les résultats des campagnes d'essais de macrodureté Vickers s'est avérée concluante. Les résultats sont non seulement peu dispersés mais corroborent ceux obtenus par Le Bronze Industriel pour des alliages identiques.

IV-2. ESSAIS DE TRACTION

[2] Le seuil de détection classique est de 1% en fraction volumique d'une phase diffractant

Les essais de traction ont été mis en oeuvre en sollicitation uniaxiale à température ambiante avec une machine électromécanique (INSTRON) sur des éprouvettes axisymétriques de 3 mm de diamètre et de longueur utile 2 cm. Ce type d'éprouvette a été choisi de façon à s'affranchir des effets de bord.

Les essais ont été réalisés par contrôle de la vitesse de déformation qui était de $10^{-4}s^{-1}$ en accord avec la norme ASTM E8 sur les alliages à base de cuivre.

Les résultats d'essais de traction menées sur l'alliage CuNi15Sn8 ont révélés que pour des vitesses de déformation inférieures à 10^{-4} s^{-1}, les valeurs des caractéristiques mécaniques (limite élastique, résistance maximale à la traction en sollicitation uniaxiale) variaient peu, alors que pour des vitesses de déformation supérieures à 10^{-3} s^{-1} des différences d'approximativement 20 à 30 MPa étaient observées.

Un extensomètre de marque MTS ayant une plage de mesure de +/- 3 mm avec une précision de 0.1% a été utilisé pour la mesure des déformations.

IV-3. RESISTIVIMETRIE ISOTHERME

La méthode qui a été utilisée pour les mesures de résistivité électrique est la méthode dite des quatre points. Deux des quatre contacts permettent l'arrivée d'un courant continu constant de 6A tandis que les deux autres

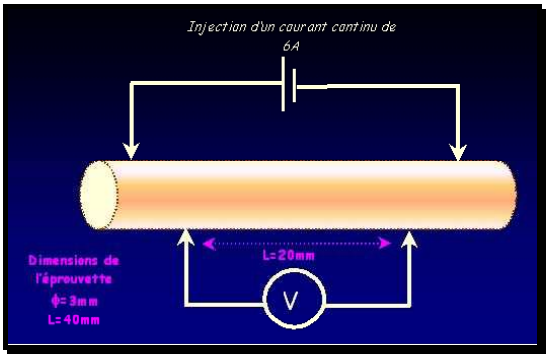


Figure 8: Mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points

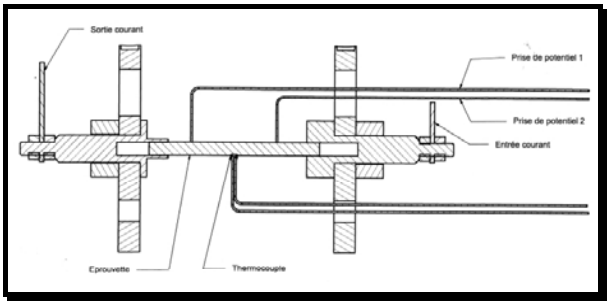


Figure 9: Schéma du montage électrique pour les mesures de résistance électriques des alliages

(à l'intérieur des deux précédents) servent pour mesurer de la différence de potentiel correspondante (Figure 8).

Les échantillons sur lesquels ont été effectuées les mesures se présentent sous forme cylindrique de 3 mm de diamètre et 4 cm de longueur. Leur géométrie permet une distribution du courant uniforme par des équipotentielles perpendiculaires à l'axe facilitant ainsi la prise de mesure.

Deux types d'essais ont été conduits. Le premier consistait à traiter thermiquement les échantillons suivant la procédure expérimentale décrite au paragraphe I-2 puis à mesurer leur résistance électrique grâce à un micro-ohmmètre préalablement étalonné.

Le deuxième essai consistait à suivre la variation de la résistivité électrique en fonction du temps de traitement dans des conditions isothermes (Figure 10). Dans cette expérience les arrivées de courant étaient assurées par des jonctions en laitons, et les prises de potentiel par des fils de chromel soudés par point et distants de 20 mm (Figure 8 et Figure 9). Le thermocouple (chromel/alumel) était soudé par point au centre de l'éprouvette et permettait l'asservissement d'un four à lampe dans lequel était placé le système. Tous les essais ont été réalisés sous atmosphère contrôlée après avoir effectué un vide primaire dans l'enceinte.

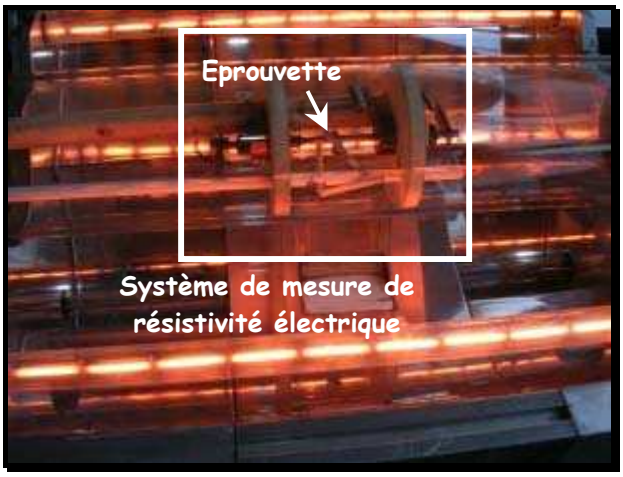


Figure 10: Photographie du montage de mesure de résistivité isotherme in-situ

V. SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ETAT SOLIDE

V-1. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFRENTIELLE (A.T.D)

L'utilisation de l'Analyse Thermique Différentielle a permis de déterminer les températures de transitions de phase à l'état solide des alliages retenus dans le cadre de cette étude et la nature de ces différentes transformations.

V-1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de l'A.T.D consiste à mesurer une différence de température entre un échantillon et un étalon qui ne présente pas de point de transformation dans la gamme de température étudiée. Chacun de ces deux éléments sont placés dans un four asservi, permettant ainsi de prédéfinir des cycles thermiques. Les signaux sont enregistrés par des thermocouples. En général, comme les mesures des variations de température sont faibles (de l'ordre de quelques µV), le signal est amplifié, contrairement à la mesure de la température (de l'ordre du mV) qui est directement enregistrée. Ainsi, le principal avantage d'utiliser l'A.T.D est de pouvoir mesurer de faibles effets thermiques.

V-1.2. Appareillage et conditions expérimentales

Tous les essais ont été réalisés avec un SETARAM de type TG-DTA 92-16, équipé de thermocouples Pt-10%Rh. Les échantillons et le témoin en alumine étaient placés dans des creusets en alumine de 3 mm de diamètre et d'approximativement 1 cm de hauteur. Les détecteurs thermiques situés en dessous des deux creusets étaient connectés en parallèle, chacun d'eux étant constitué de trois thermocouples afin d'augmenter la sensibilité du signal et le rapport signal/bruit. Les cycles thermiques ont été définis de telle sorte à avoir une unique vitesse de chauffe équivalente à 10°C.min^{-1}, les vitesses de refroidissement étant choisies à 5, 10, 20, 30 et 40°C.min^{-1} respectivement. Aucune stabilisation en température n'a été effectuée. Pour une consigne donnée, deux cycles thermiques ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité en température des transitions de phases observées sur les thermogrammes et relever des transformations irréversibles comme la recristallisation.

V-1.3. Exploitation des thermogrammes d'A.T.D pour la détermination des températures de transition de phase

L'estimation des températures de liquidus et de solidus des alliages a été déterminée à partir des thermogrammes d'A.T.D. La température de chacun de ces changements d'état a été relevée à partir de l'intersection des lignes de base et de front de pic d'A.T.D lors du refroidissement de l'échantillon (Figure 11). Le chauffage permet de mieux détecter le solidus.

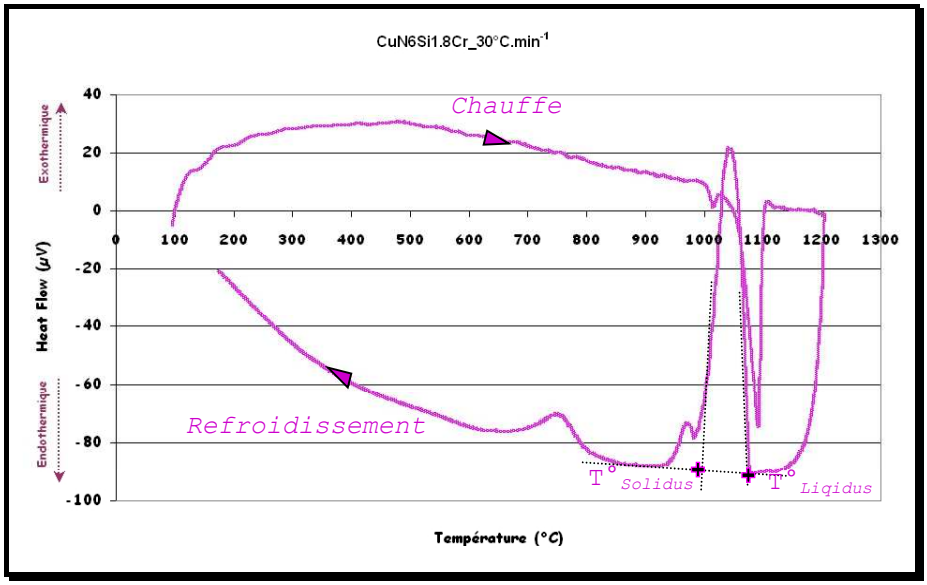


Figure 11: L'intersection de la ligne de base avec le prolongement des fronts des pics permet d'obtenir les températures de transition de phase. Exemple d'un thermogramme obtenu sur l'alliage CuNi6Si1.8Cr avec une rampe de chauffe de 10°C.min^{-1} et une rampe de refroidissement de 30°C.min^{-1}

Afin d'obtenir une mesure à l'équilibre thermodynamique, les températures du solidus et du liquidus ont été déterminées pour toutes les vitesses de refroidissement et reportées sur un graphes T(°C)=f(v[°C.min^{-1}]). Les températures de changement de phase à l'équilibre thermodynamique sont obtenues par extrapolation linéaire des températures relevées dans chaque cas (Figure 12).

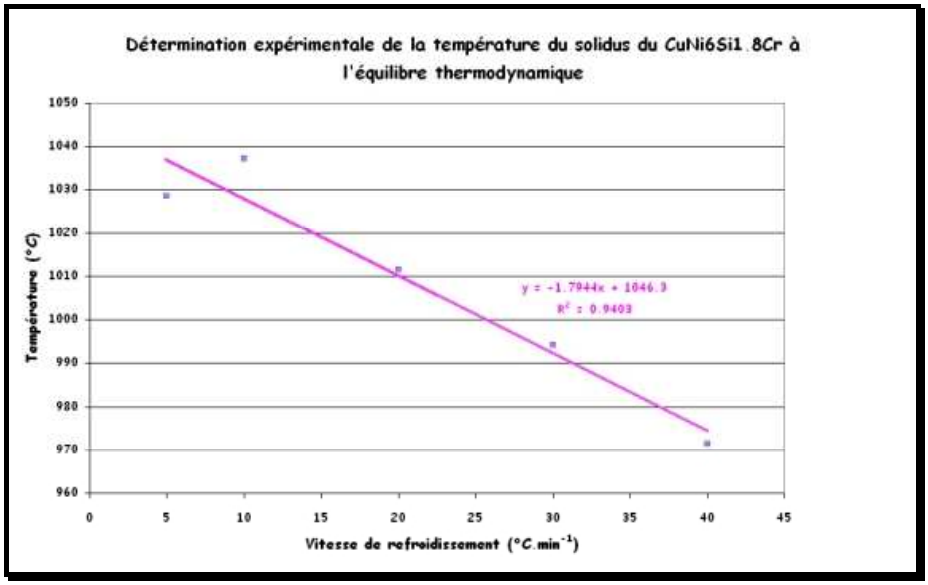


Figure 12: Obtention de la température du solidus à l'équilibre thermodynamique dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr par extrapolation linéaire

V-2. LA RESISTIVIMETRIE ANISOTHERME

Des mesures de résistivité en température ont été réalisées pour le suivi des transformations de phase à l'état solide afin de compléter les interprétations des résultats obtenus par A.T.D ou A.C.D. La machine qui a été employée à cette fin a été construite dans le but de suivre les transformations de phase à l'état solide de

l'alliage Zr-1%NbO[3]. La machine d'essai est constituée de vérins électromécaniques pouvant piloter à effort axial imposé et d'un four à radiations d'une puissance maximale de 6 kW (Figure 13).

Le four et l'éprouvette sont placés dans une enceinte sous vide dans laquelle un système de pompage (pompe à palettes et pompe turbomoléculaire) permet d'obtenir un vide allant de 10^{-3} à 10^{-4} Pa. Un thermocouple en platine/platine rhodié 10%, soudé par point au milieu de l'éprouvette assure le pilotage thermique. La lecture, la programmation et la régulation des rampes thermiques sont assurées par un eurotherm série 900.

L'utilisation de cet appareillage a permis de suivre deux paramètres en fonction de la température :

la résistivité électrique par la méthode des quatre points (cf.§IV-3). Les arrivées de courant sont assurées par les mors de serrage des éprouvettes (Figure 14). La distance entre les prises de potentiel était d'environ 20 mm. L'intensité du courant d'entrée est limitée à 1A pour éviter de perturber la mesure de la température.

l'allongement axial de l'éprouvette (dilatométrie) est mesuré par un extensomètre laser grâce aux rayons de courbure situé aux extrémités de la longueur utile de l'éprouvette. La distance initiale entre les deux têtes représente donc la base de mesure du laser qui était de 30 mm

Les essais de mesure de résistivité électrique et de dilatométrie ont été réalisés des vitesses de chauffe et de refroidissement identiques à celles appliquées dans le cas des essais d'A.T.D afin d'obtenir des résultats comparables.

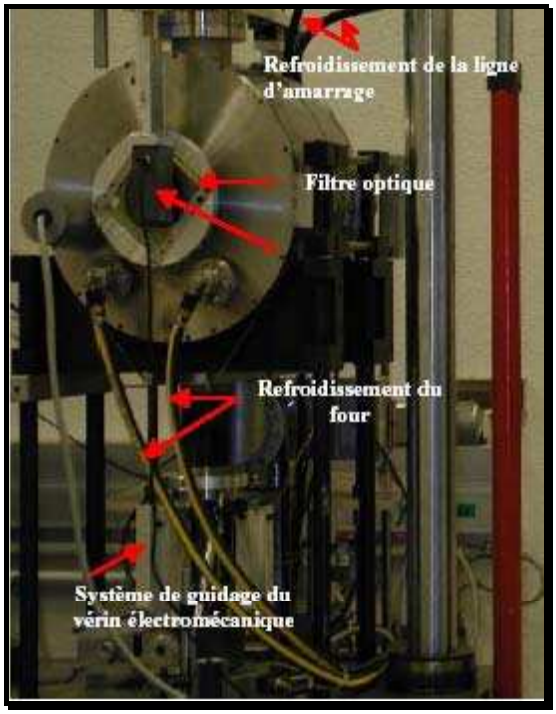


Figure 13: Montage expérimental utilisé pour les mesures de résistivité anisotherme et de dilatométrie[3].

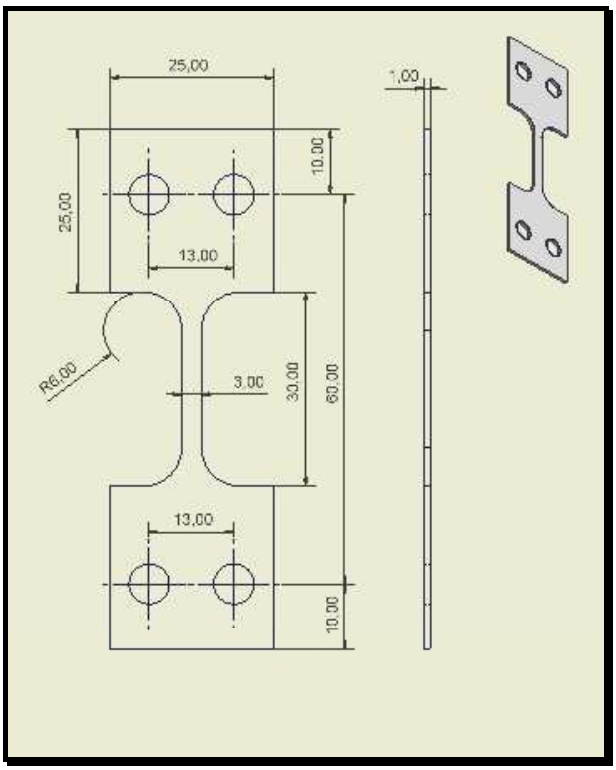


Figure 14: Plan des éprouvettes utilisées pour les mesures de résistivité électrique anisotherme

[3] Djillali Kaddour, « Fluage isotherme et anisotherme dans les domaines monophasés (α et β) et biphasé (α+β) d'un alliage Zr-1%NbO », Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2004)

PARTIE C

Etude de la ségrégation et de l'état filé trempé des alliages CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75.

L'élaboration d'un alliage consiste en une succession d'étapes métallurgiques dont l'efficacité est conditionnée par de nombreux paramètres. Une des principales variables est la composition du matériau. Ainsi, pour s'assurer de la faisabilité de chacun des alliages retenus dans le cadre de cette étude et pour définir un état initial à partir duquel se feront les traitements de revenu une analyse microstructurale des états brut de coulée (Chapitre I) et filé à chaud et trempé (chapitre II) s'est imposée.

Le chemin de solidification des alliages, la stabilité thermodynamique des phases formées lors de la coulée, l'effet du filage à chaud sur la microstructure et les propriétés mécaniques et électriques des alliages sont abordés dans ce chapitre par le biais d'observations et d'analyses de la microstructure (M.E.B, M.E.T, D.R.X) et de mesures physiques (dureté Vickers et mesure de résistivité électrique anisotherme).

PARTIE C : ETUDE DE LA SEGREGATION ET DE L'ETAT FILE TREMPE DES ALLIAGES CuNi15Sn8, CuNiSi1.8Cr, CuTi3Al2, CuTi3Sn2.75

TABLE DES MATIERES

I. MICROSTRUCTURE A L'ETAT BRUT DE COULEE ET ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION 69

I-1. QUELQUES GENERALITES SUR LES MICROSTRUCTURES DE SOLIDIFICATION 69

I-2. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi15Sn8 70
I-2.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification 70
I-2.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D 72

I-3. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 74
I-3.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification 74
I-3.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D 78

I-4. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DES ALLIAGES CuTi3Al2 ET CuTi3Sn2.75 88
I-4.1. Analogies et différences microstructurales 88
I-4.2. Identification des phases en présence 89
I-4.3. Etudes des transformations de phase par A.T.D 90
I-1.1. Discussion sur les chemins de solidification des alliages 92

I-5. CONCLUSION 93

II. CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES F.C.T ET DETERMINATION DE L'ETAT DE REFERENCE 94

II-1. MICROSTRUCTURE DES ETATS FILES A CHAUD ET TREMPES 94

II-2. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ETATS F.C.T ET APRES TRAITEMENT A T>900°C 97

II-3. LE CAS ATYPIQUE DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 98
II-3.1. Comportement électrique en température : Parallèle avec l'alliage CuNi15Sn8 98
II-3.2. Evolution de la dureté en fonction de la température 101

III. CONCLUSION 102

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 103

I. MICROSTRUCTURE A L'ETAT BRUT DE COULEE ET ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION

L'analyse de la microstructure des états bruts de fonderie a pour principal intérêt de déterminer le chemin réactionnel de la solidification de l'alliage et d'identifier les phases qui ont ségrégé. L'évaluation de la stabilité thermodynamique des phases en présence est un des critères majeurs puisqu'il permet d'estimer la stabilité mécanique du matériau dans la perspective de traitements thermomécaniques ultérieurs.

Comme la partie bibliographique l'a montré (Partie A), les alliages de l'étude ont une forte tendance à ségréger. Cette prédisposition a essentiellement pour origine leur large intervalle de solidification comme l'illustre le diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Sn ci-dessous (Figure 1) ou encore celui du système Ni-Si (Partie A-§ II-1.3 et § II-1.4).

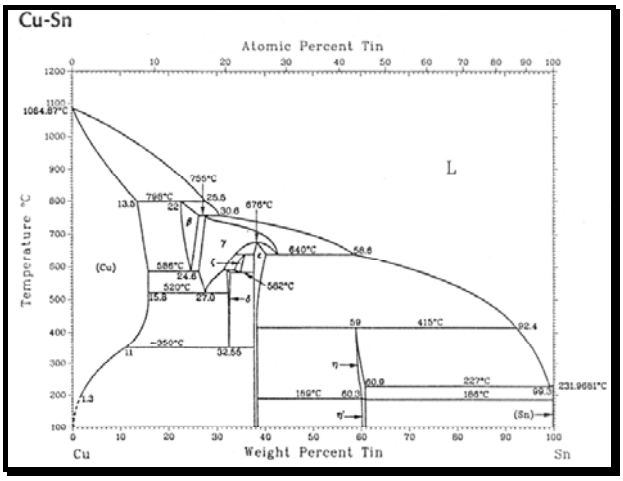


Figure 1: Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Sn [1992ASM]

En conséquence l'analyse des alliages à l'état brut de fonderie est incontournable et doit être complétée par une étude de leurs états d'équilibres thermodynamiques afin d'optimiser les traitements thermiques futurs.

Après une brève introduction sur les caractéristiques macro et microstructurales des alliages à l'état brut de fonderie, le chemin de solidification de chacun des matériaux est établi en confrontant les observations métallographiques aux transitions de phases qui apparaissent à l'équilibre thermodynamique à partir des résultats issus d'A.T.D.

I-1. QUELQUES GENERALITES SUR LES MICROSTRUCTURES DE SOLIDIFICATION

Comme les paragraphes suivants le montreront, chacun des alliages de l'étude présente une microstructure de solidification typique des alliages coulés constitués par la succession d'une zone de peau à proximité du bord des billettes qui est plus ou moins visible en microscopie optique, suivi d'une zone basaltique et enfin d'une zone centrale équiaxe grossière.

La zone de peau constituée de grains équiaxes fins est nettement marquée dans des alliages CuNi15Sn8 et CuNi6Si1.8Cr (§ I-2 et §I-3) et elle s'étend sur quelques millimètres depuis la surface des billettes. Cette zone est la première à se solidifier puisque la solidification s'amorce à l'interface existant entre le liquide et l'outillage de fonderie. Les parois de la lingotière fournissent donc les premiers germes (germination hétérogène) qui sous des conditions de stabilité résultant de leur taille et de la surfusion thermique existante, vont croître. La zone de peau présente une surfusion thermique relativement importante qui se traduit par une explosion de la germination homogène dont la croissance relativement importante donne lieu à une microstructure granulaire fine d'orientation cristallographique aléatoire.

La croissance des germes stables n'est réalisée qu'à condition que l'énergie libre du système germe/matrice diminue. Par conséquent, la chaleur latente de transformation doit être évacuée (la transformation liquide → solide étant exothermique). Or, l'extraction de chaleur entraîne une montée en température. La surfusion n'est alors plus suffisante pour que de nouveaux cristaux apparaissent en front de solidification. Seuls quelques germes vont se développer : ce sera la transition avec la solidification dite « basaltique »

Simultanément, le liquide résiduel s'enrichit en éléments de soluté et la température du liquidus diminue entraînant un retard de la croissance dendritique jusqu'à la suppression de la surfusion constitutionnelle.

La zone basaltique (ou colonnaire) quant à elle résulte d'un rejet de soluté induisant une surfusion constitutionnelle. Cette dernière survient car la vitesse d'avance du front de solidification est relativement grande et la chaleur s'évacue par conduction dans le solide vers la lingotière expliquant ainsi l'apparition de squelettes dendritiques bien marquées au sein des grains.

La vitesse de refroidissement dans cette région est cependant inférieure à celle de la zone de peau puisque la germination n'a plus lieu. L'orientation générale des grains et/ou des dendrites suit le gradient thermique moyen et est le plus souvent perpendiculaire à la surface des produits solidifiés. Ainsi, dans le cas des alliages de cuivre la direction cristallographique privilégiée est la direction <100>, qui s'aligne sur le gradient thermique. Ce phénomène se vérifie plus généralement dans le cas des alliages à symétrie cubique.

I-2. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi15Sn8

I-2.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification

La zone de peau qui s'étend sur approximativement 2 mm des extrémités de la billette est constituée de grains équiaxes ayant un diamètre moyen de 75 µm (Figure 2). Cette zone n'est marquée d'aucun phénomène de ségrégation et a une composition équivalente à celle de l'alliage.

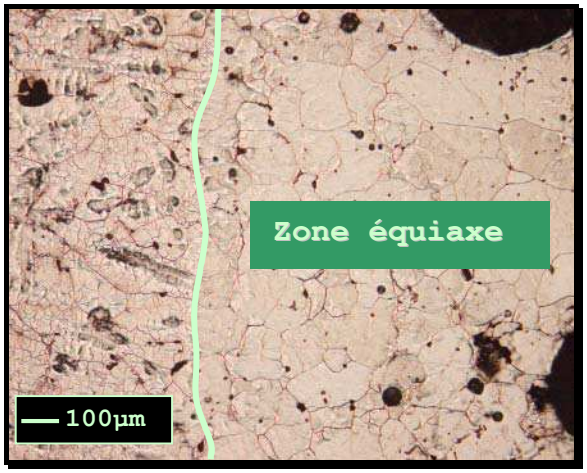


Figure 2: La zone de peau de l'alliage CuNi15Sn8 est constituée de grains équiaxes et de porosités résultant d'échange gazeux lors de la solidification de l'alliage. (Micrographie optique /Révélateur métallographique)

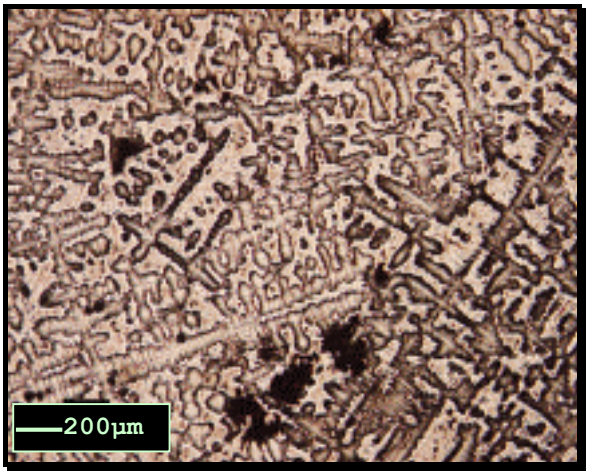


Figure 3: Dendrites de solidification de l'alliage CuNi15Sn8 dans la zone basaltique (Micrographie optique/Révélateur métallographique)

A contrario, la ségrégation des éléments de soluté est observée dans la zone basaltique, le cœur des dendrites étant plus riche en cuivre que les espaces interdendritiques (Figure 3 et Figure 4).

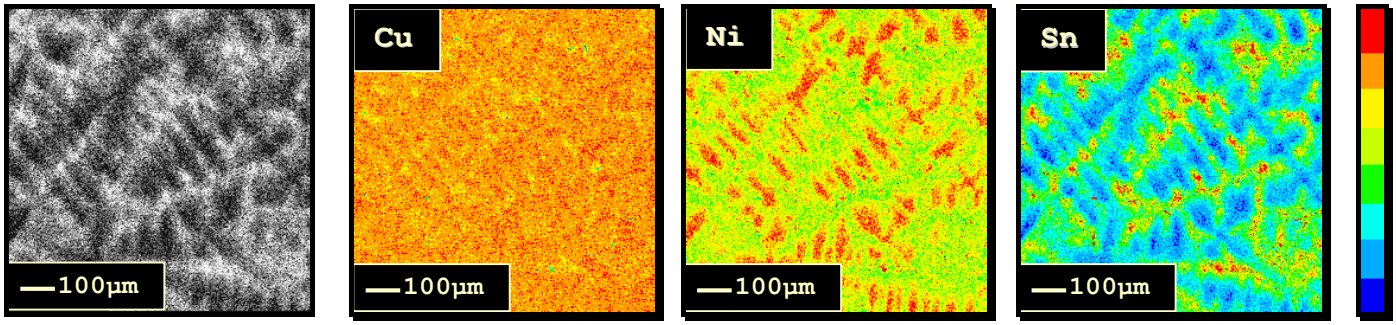


Figure 4: Cartographies X réalisées dans la zone basaltique de l'alliage CuNi15Sn8

Les observations par M.E.B en mode électrons rétrodiffusés montrent que les espacements interdendritiques sont essentiellement caractérisés par une modulation chimique en nickel et étain (Figure 5). Néanmoins, dans certaines régions de ces espaces des amas de seconde phase peuvent être observés. Leur présence s'explique par un excès local en éléments de soluté au cours du refroidissement qui a été suffisamment important pour qu'elles apparaissent dans l'ancien liquide interdendritique. Ce liquide est appauvri en nickel et enrichi en étain conformément au diagramme binaire Cu-Sn et Cu-Ni côté riche en cuivre (Figure 1 et Partie A-§ II-1).

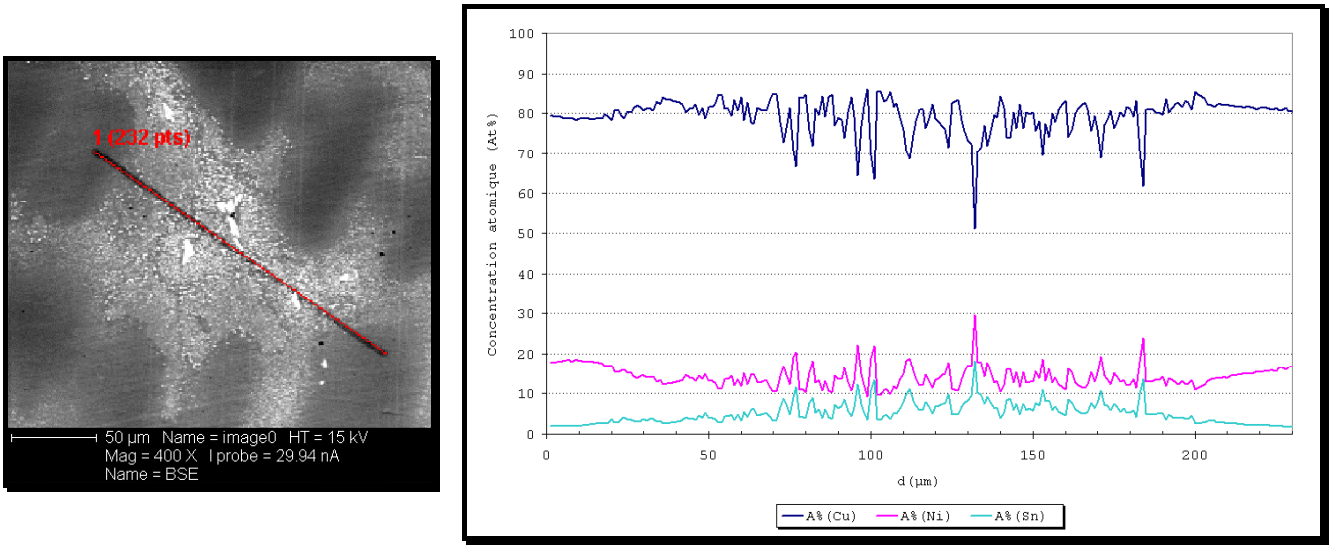


Figure 5: Profil des concentrations atomiques des éléments Cu, Ni et Sn obtenus dans un espacement interdendritique (Micrographie M.E.B/Polissage mécanique/e^- rétrodiffusés)

L'espacement des branches dendritiques secondaires permet d'évaluer localement la vitesse de solidification de l'alliage selon une loi puissance du type [1973BOW] :

$$\lambda_2 = K(dT/dt)^{-n}$$

Avec $n \in [0.33\text{-}0.5]$. L'application de cette loi ne permet d'accéder qu'à un temps de solidification local d'où l'importance de situer les mesures des espacements des branches dendritiques secondaires expérimentales par rapport à un repère comme la zone de peau. Ce phénomène se comprend aisément puisque la finesse de la structure dendritique est conditionnée par la vitesse d'extraction de la chaleur. En d'autres termes, la structure dendritique sera d'autant plus fine qu'elle sera proche de la lingotière.

Ainsi, à la frontière entre la zone de peau et la zone colonnaire, la distance interdendritique secondaire est estimée à 46 µm tandis qu'elle est de 240 µm près de la frontière avec la zone centrale équiaxe. Les vitesses de solidification varieraient donc d'environ 50 $K.min^{-1}$ à 1 $K.min^{-1}$

I-2.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D

I-2.2.1. Détermination des températures de liquidus et de solidus

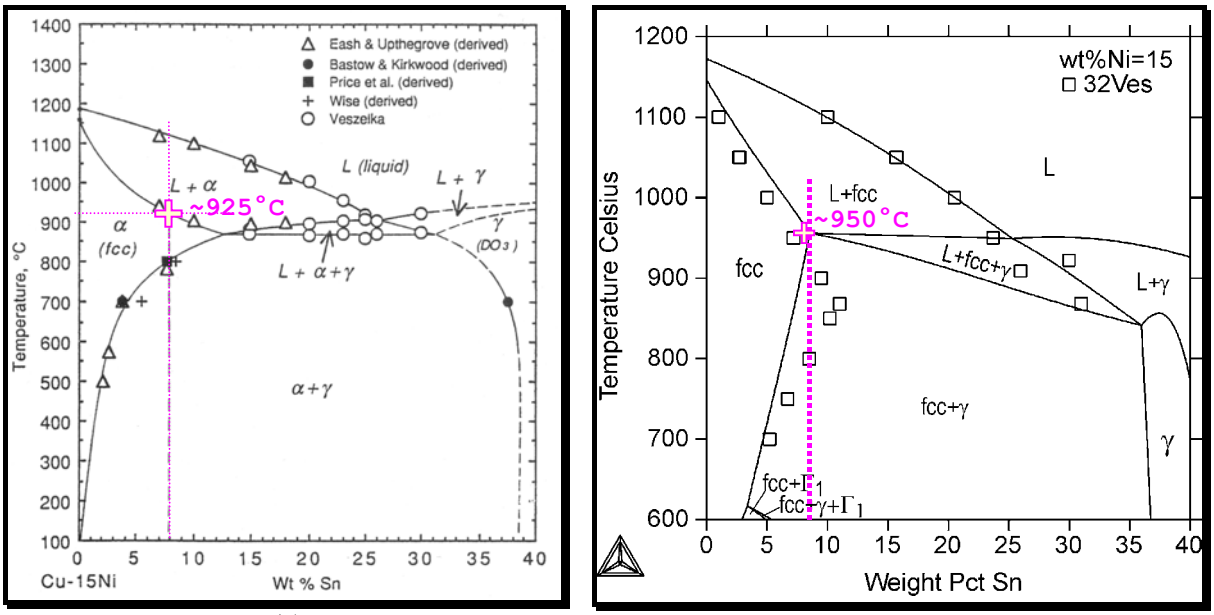
Les essais d'A.T.D ont été réalisés en portant des échantillons de l'alliage au delà de la température de fusion et en les soumettant à différentes vitesses de refroidissement. L'extrapolation à vitesse nulle des températures de transformation de phases relevées pour chaque essai permet de déterminer les températures de liquidus et de solidus à l'équilibre thermodynamique (Partie B-§ V-1). Le tableau ci-après (Tableau 1) recense les résultats ainsi obtenus et les confrontent avec ceux de la littérature.

Alliage	$T_{Liquidus}$ (°C)	$T_{Solidus}$ (°C)	Références
CuNi15Sn8	1098	1054	Présente étude
	1100	925	[1998ZHA]

Tableau 1: Températures de liquidus et de solidus évaluées à partir des diagrammes d'A.T.D obtenus sur l'alliage CuNi15Sn8 et confrontation des résultats avec la littérature

L'un des premiers réflexes pour comprendre la différence qui existe entre la température expérimentale du solidus CuNi15Sn8 et celle obtenu d'après l'isoplète à 15% en masse de nickel établie par J.-C. Zhao et M.R. Notis [1998ZHA] est de s'assurer que le matériau ne contienne pas une quantité d'impureté suffisante pour modifier le solidus de l'alliage. Or, le dosage de chacun des éléments de l'alliage qui a été réalisé par microsonde de Castaing n'a révélé aucun écart significatif par rapport à la composition visée (Partie B-§ I.1). La quantité d'oxygène est de 0.25% en masse et celle du phosphore est inférieure à 0.05% en masse. Donc, même si la présence d'oxyde d'étain ou de nickel n'est pas exclue, leur quantité n'est pas suffisante pour expliquer cet écart de température.

La synthèse des résultats expérimentaux établie par J.-C. Zhao et M.R. Notis [1998ZHA] (Figure 6 (a)) est cohérente avec le diagramme d'équilibre thermodynamique pseudo-binaire à 15% en masse de nickel simulé par le logiciel Thermocalc® [2003MIE] (Figure 6 (b)). A noter qu'une légère différence mais non sans conséquence apparaît entre ces deux diagrammes. En effet, selon J.Miettinen, l'alliage CuNi15Sn8 se situe à la stricte limite du domaine monophasé α et du domaine biphasé $\alpha+\gamma$ alors que selon le diagramme établi à partir des données expérimentales il est monophasé α dans l'intervalle de température [800-925]°C. En conséquence, l'estimation du solidus de l'alliage doit être réalisée avec précaution. En effet, l'écart observé dans le tableau ci-dessus (Tableau 1) traduit qu'à la température de 1054°C l'essentiel de la solidification de l'alliage est réalisé, mais n'est pas achevé. La détermination des températures de transformation de phase thème du paragraphe suivant et l'analyse du profil des thermogrammes obtenus par A.T.D confirmera d'ailleurs cette assertion.



(a) *(b)*

Figure 6: Position des solidus expérimentaux de l'alliage CuNi15Sn8 sur l'isoplète déduit de la synthèse de résultats expérimentaux à 15% en masse de nickel [1998ZHA] (a) et sur celui calculé par ThermoCalc[2003MIE].

I-2.2.2. Détermination des températures de transformation de phase

Les thermogrammes obtenus par A.T.D au refroidissement montrent un étalement significatif des pics de solidification de l'alliage CuNi15Sn8 qui est à l'origine de la difficulté de l'estimation de la température de solidus (Figure 7). Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 10°C.min^{-1} le passage de la solidification de l'alliage avec l'apparition d'une nouvelle phase caractérisée par une transformation exothermique est de moins en moins visible. A partir de 470°C la déviation de la ligne de base révèle la présence d'une seconde réaction exothermique.

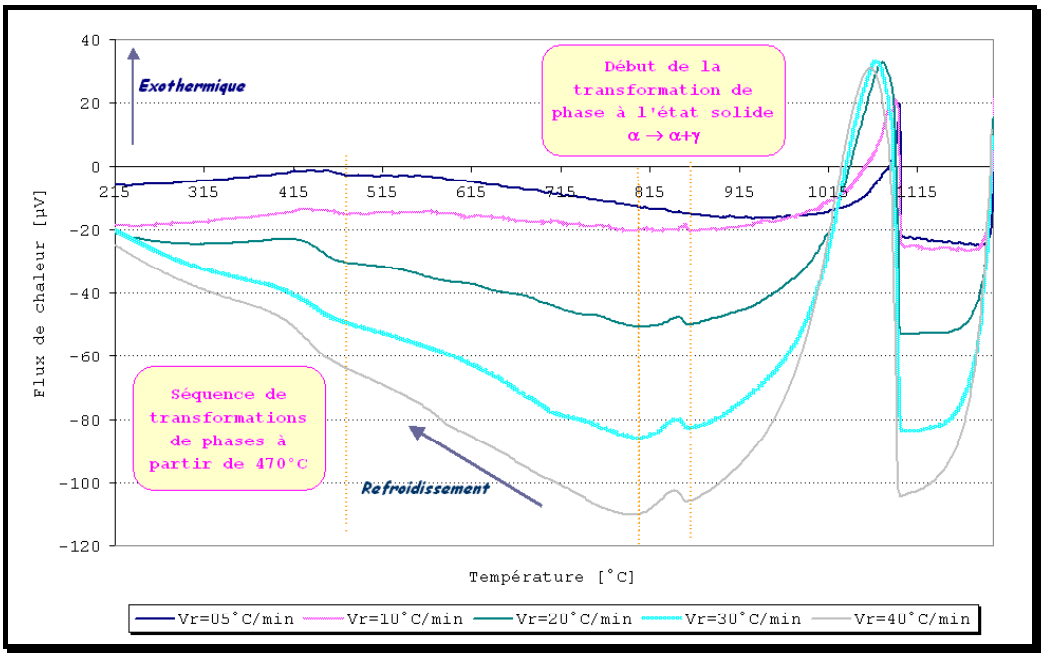


Figure 7: Thermogrammes obtenus pour différentes vitesses de refroidissement dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8.

La première transformation de phase qui apparaît au refroidissement a la particularité de se produire à une température constante de 850°C. Cette réaction qui est indépendante de la vitesse de refroidissement appliquée au système est caractéristique d'une transformation de nature eutectique ou eutectoïde.

D'autre part, un pic endothermique est observé lors de la montée en température et possède son symétrique lors du refroidissement signe que la réaction est réversible. La fusion de cette phase se produit aux environs de 850°C (Figure 8).

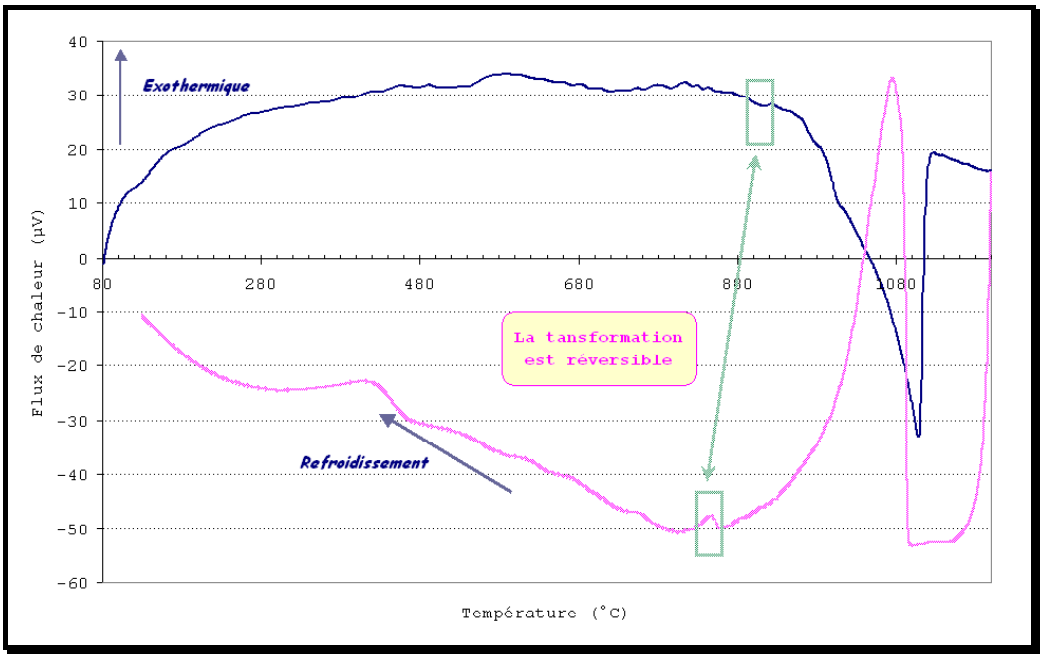


Figure 8: Thermogramme d'A.T.D obtenu pour l'alliage CuNi15Sn8. La vitesse de refroidissement est de 20°C.min^{-1}

Ces caractéristiques associées aux analyses des isoplètes à 15% en masse de nickel supposent qu'à cette transformation est associée l'apparition de la phase γ qui se forme par réaction péritectoïde depuis l'état monophasé α à partir de 800°C ou par réaction eutectique depuis le domaine triphasé L+α +γ (Figure 6 (a) et (b)) dans l'intervalle 900-850°C.

Les observations M.E.B des échantillons d'A.T.D montrent qu'à la différence de l'état brut de fonderie les espaces interdendritiques (de l'ordre de 60 µm) se caractérisent non seulement par une modulation des compositions chimiques en éléments de soluté mais aussi par la présence d'une seconde phase. Sa composition chimique a été évaluée par microsonde de Castaing à 43.68% atomique en cuivre, 30.27% en nickel et 25.19% en étain (Figure 9). Ce résultat n'est pas incompatible avec la composition de la phase γ de l'alliage ternaire CuNi15Sn8, $(Cu,Ni)_3Sn$.

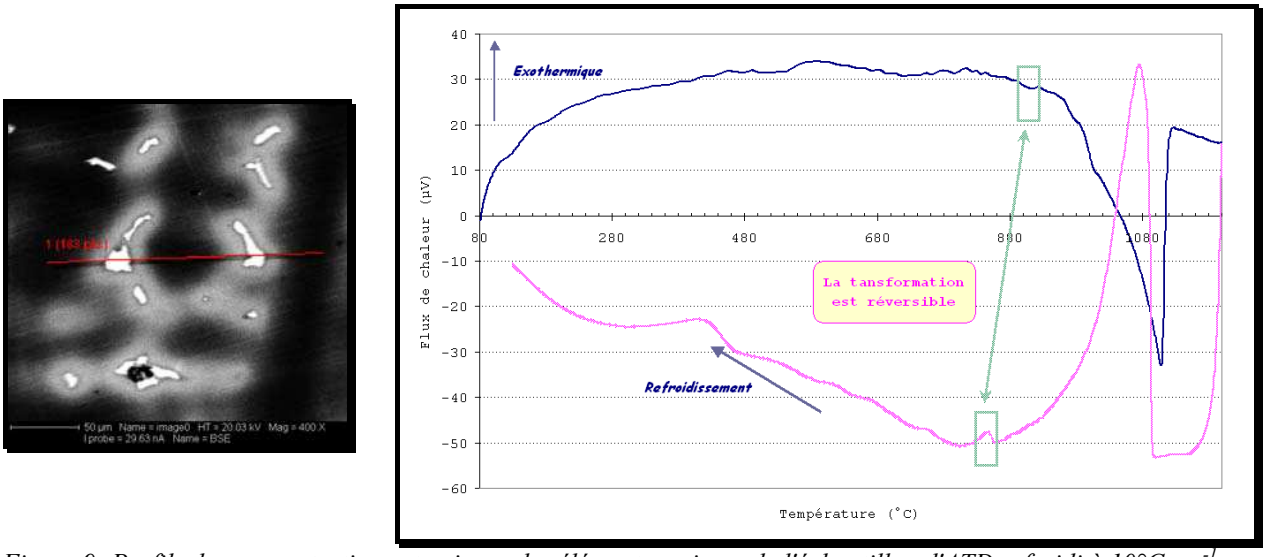


Figure 9: Profils des concentrations atomiques des éléments majeurs de l'échantillon d'ATD refroidi à 10°C.mn^{-1}

I-2.2.3. Mécanisme de solidification de l'alliage CuNi15Sn8

La microstructure de la zone colonnaire de l'alliage à l'état brut de fonderie est caractérisée par un enrichissement en solutés nickel et étain. Certaines zones présentent de fines particules de seconde phase supposées être la phase γ-$D0_3$ dont la présence est justifiée par le diagramme d'équilibre pseudo-binaire établi par J.Miettinen (Figure 6 (b)).

En conséquence, les traitements d'homogénéisation à une température supérieure à 850°C risquent de provoquer la fusion de l'eutectique.

Les températures de transition de phase à plus basses températures sont plus délicates à traiter du fait que les pics observés résultent probablement d'un enchaînement de transformation à l'état solide (Partie D-I).

I-3. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr

I-3.1. Microstructures et identification des phases à l'état brut de solidification

Comme dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8, la zone de peau de l'alliage CuNi6SiCr s'étend sur quelques millimètres depuis la surface de la billette (Figure 10), et ne présente pas de gradient de composition chimique. Néanmoins, à la différence du CuNi15Sn8 la microségrégation interdendritique est plus importante aussi bien dans la zone basaltique qu'équiaxe.

Les dendrites sont moins bien formées en comparaison avec l'alliage CuNi15Sn8, et leur morphologie ressemble à un réseau de cellules irrégulières (Figure 11). D'autre part, les branches dendritiques ne sont pas monophasées, mais sont constituées au contraire d'une fine précipitation.

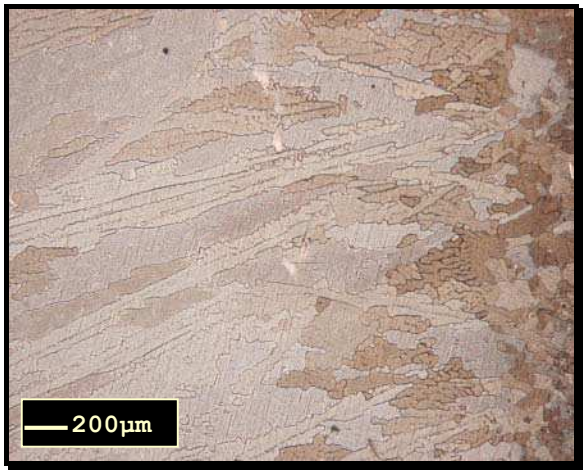


Figure 10: Observation par microscopie optique après attaque métallographique de la zone de peau et de la zone colonnaire de l'alliage CuNi6Si1.8Cr

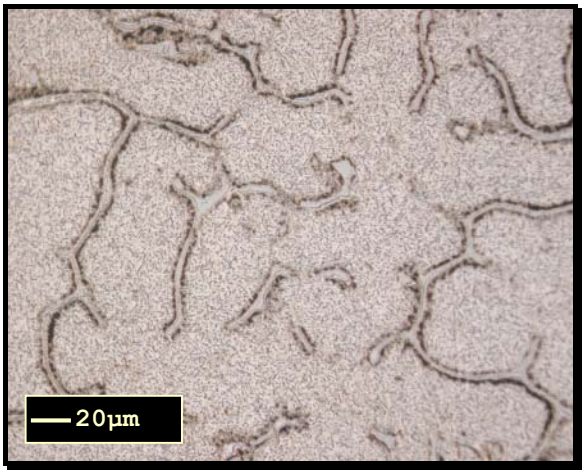


Figure 11: Les dendrites de solidification de l'alliage CuNi6Si1.8Cr sont moins bien formées que dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8. D'autre part, une fine précipitation intragranulaire peut être distinguée au cœur des dendrites (Micrographie optique/Révélateur métallographique)

L'observation par M.E.B en mode électrons rétrodiffusés révèle la présence de deux phases majoritaires distinctes aussi bien dans les espacements interdendritiques de la zone colonnaire qu'aux joints de grains de la zone équiaxe centrale (Figure 12 et Figure 13).

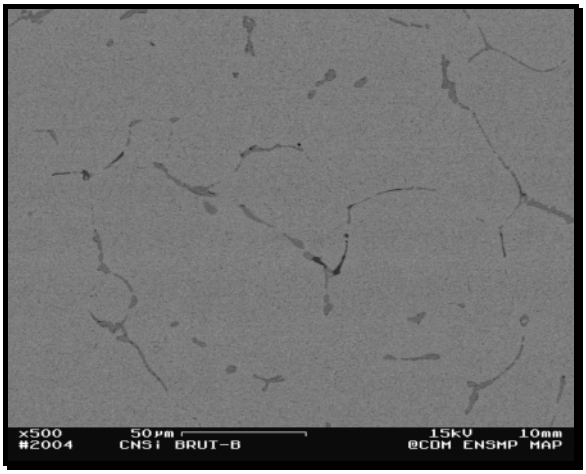


Figure 12: Les espacements interdendritiques de l'alliage CuNi6Si1.8Cr présentent deux phases distinctes: l'une riche en chrome et silicium (contraste gris foncé) et la seconde riche en nickel et silicium (contraste gris clair) (M.E.B/e^- rétrodiffusés/Polissage mécanique)

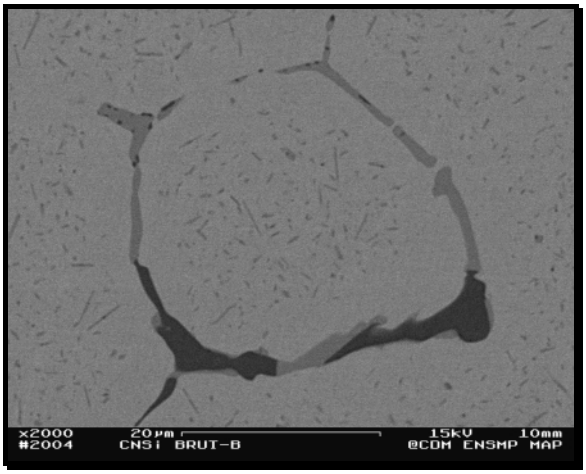


Figure 13: En plus de la ségrégation interdendritique, les branches dendritiques ou les grains de la zone équiaxe centrale présente une fine précipitation intragranulaire. (M.E.B/e^- rétrodiffusés/Polissage mécanique)

Les analyses chimiques réalisées par sonde E.D.X confortées avec les dosages chimiques quantitatifs obtenus par microsonde de Castaing ont permis d'identifier l'intermétallique Cr_3Si (Figure 14).

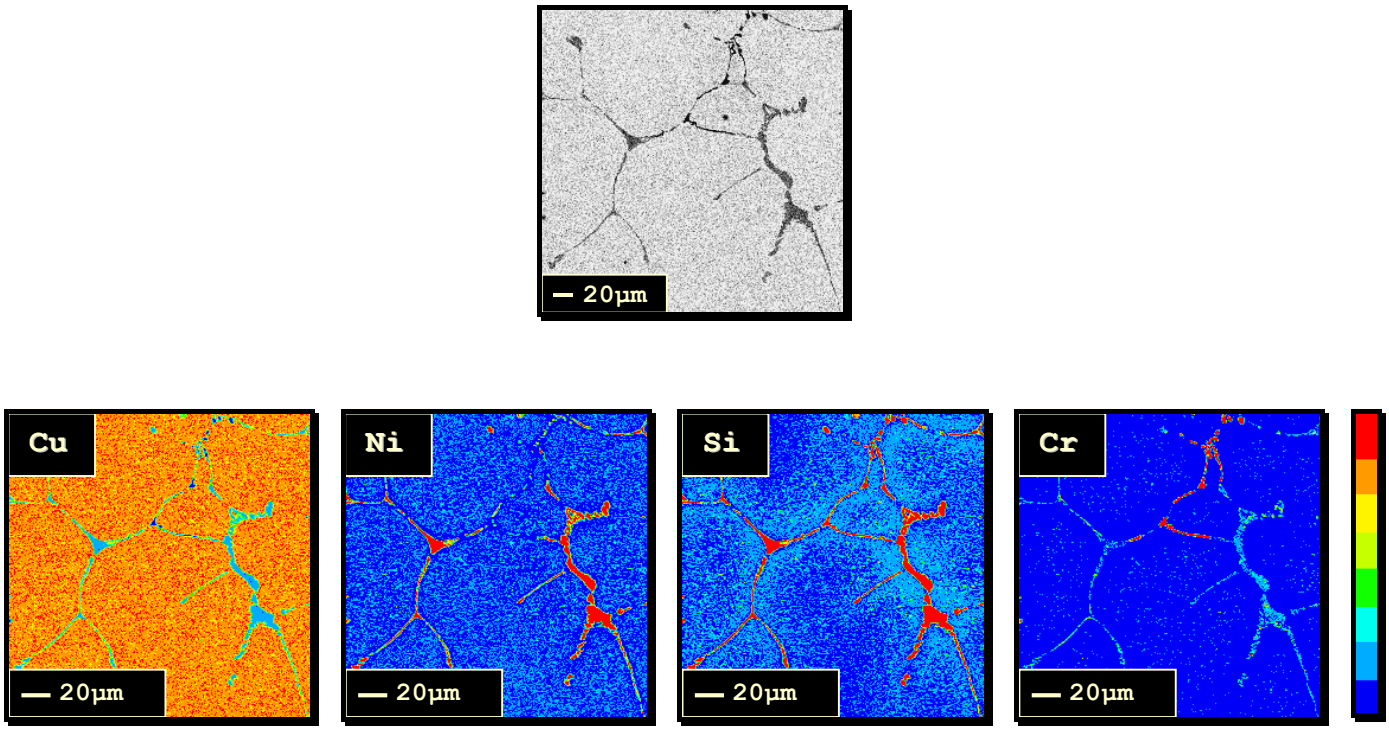


Figure 14: Cartographies X de l'alliage CuNi6Si1.8Cr à l'état brut de solidification. L'intermétallique Cr_3Si et la phase riche en nickel et silicium peuvent s'alterner aux joints de grains ou dans les espacements interdendritiques.

La seconde phase (contraste gris clair sur les clichés M.E.B en mode électrons rétrodiffusés) est composée des quatre éléments de l'alliage. Le rapport atomique Ni/Si qui varie de 1.5 à 3 ne permet pas une identification précise du composé (Tableau 2). En effet, cette phase pourrait être basée soit sur les composés binaires Ni_2Si ou Ni_5Si_2 avec du cuivre et du chrome en solution solide, soit sur la phase d'équilibre ternaire γ-$(Cu, Ni)_{56}Si_{11}$ avec du chrome en solution solide, soit sur une phase quaternaire non recensée par la littérature, soit encore sur une phase métastable produite par les vitesses de solidification élevées atteintes lors de la coulée de l'alliage.

Composition (%At)			
Cu	**Ni**	**Si**	**Cr**
19.0	50.9	27.9	1.9

Tableau 2: Composition moyenne de l'eutectique présent aux joints de grains de l'alliage CuNi6Si1.8Cr

Néanmoins, la morphologie caractéristique de cette phase laisse supposer qu'elle s'est formée à partir de l'état liquide par réaction eutectique (Figure 15).

A la lumière de la section du diagramme d'équilibre pseudo-binaire Cu-Ni-Si établi par J.Miettinen à 2% en masse de silicium [2005MIE], la phase $Ni_{31}Si_{12}$ (ou Ni_5Si_2) est supposée se former en dessous de 950°C. Comme le domaine diphasé α+$Ni_{31}Si_{12}$ couvre un large domaine de composition, cette phase a pu précipiter à une température supérieure à celle attendue à l'équilibre lors de la coulée de l'alliage puisque les vitesses de solidification sont de l'ordre de 200°C.min^{-1}.

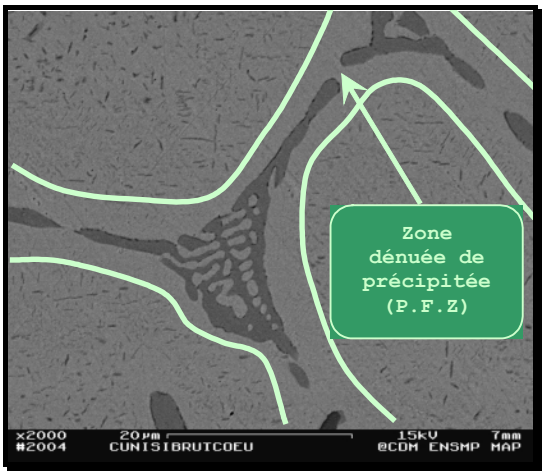


Figure 15: Observation de la phase riche en nickel et silicium à un point triple. La morphologie de la phase laisse supposer qu'elle s'est formée par réaction eutectique ou eutectoïde. (M.E.B /e⁻ rétrodiffusés/ Polissage mécanique)

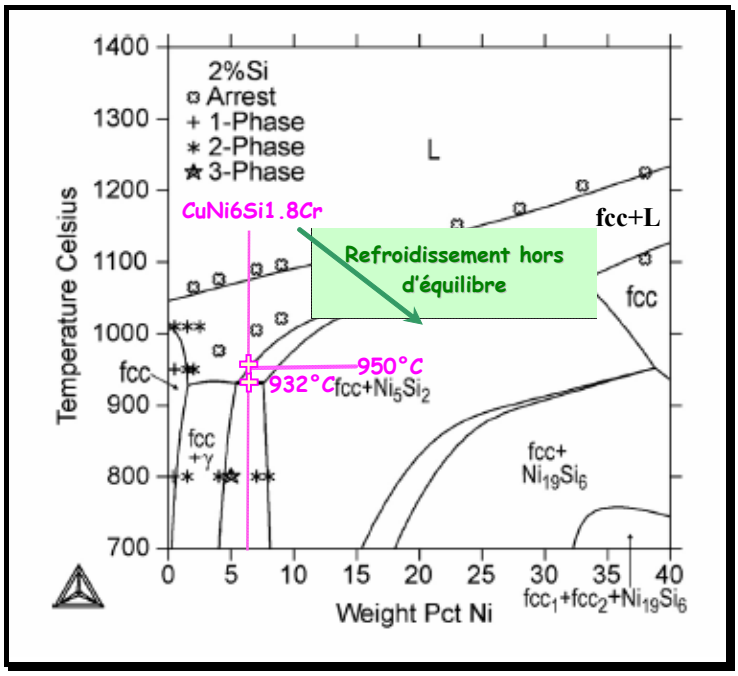


Figure 16: Section isoplète à 2% en masse de Si simulée par ThermoCalc [2005MIE].

La fine précipitation intradendritique se présente sous la forme de bâtonnet de 1 µm de long et semble croître suivant des directions cristallographiques privilégiées (Figure 17). Son contraste chimique révélé en M.E.B avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés est similaire à celui de la phase grise claire localisée aux joints de grains (Figure 15).

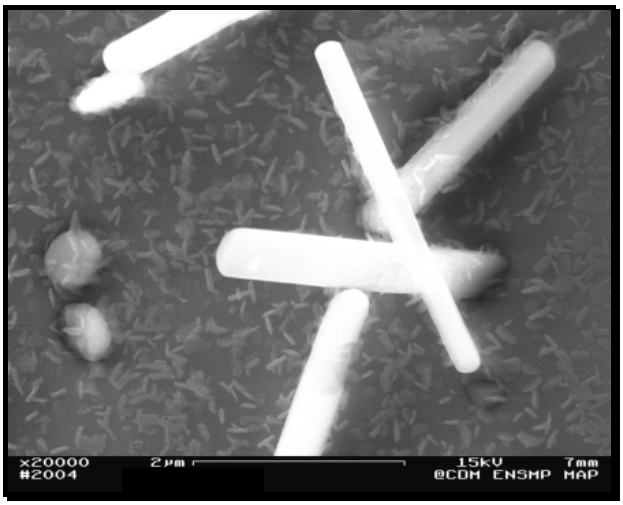


Figure 17: La fine précipitation intragranulaire se présente sous la forme de bâtonnet d'au plus 2µm de long et dont la croissance semble suivre des orientations cristallographique privilégiée. (M.E.B/ e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

Malgré la difficulté d'identification expérimentale de cette phase liée à sa faible dimension, trois possibilités apparaissent : la première est qu'à cette fine précipitation est associée la phase ternaire γ-$(Cu,Ni)_{56}Si_{11}$ qui dans des conditions d'équilibre thermodynamique se forme à partir de 932°C. La seconde est que cette phase résulte de la précipitation secondaire de la phase riche en nickel et silicium observée aux frontières des cellules dendritiques, et la troisième hypothèse est qu'à cette précipitation corresponde une phase métastable produite lors de la solidification de l'alliage.

D'autre part, les observations microscopiques révèlent la présence de zones dénuées de précipités (ou P.F.Z : Precipited Free Zone) s'étendant sur 3-4 µm depuis les joints de grains jusqu'à la précipitation intragranulaire (Figure 15).

I-3.2. Etude des transformations de phase à l'équilibre par A.T.D

I-3.2.1. Détermination des températures de liquidus et de solidus

Dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr, un écart de température de ΔT=55°C est observé entre l'évaluation expérimentale du solidus et celle estimée à partir des travaux de modélisation thermodynamique à l'équilibre du système Cu-Ni-Si de J..Miettinen [2005MIE] (Tableau 3).

Néanmoins, cette comparaison suppose implicitement que l'alliage de l'étude admet un équivalent ternaire Cu-Ni-Si. Or, comme l'analyse microstructurale de l'état brut de solidification l'a prouvé, l'ajout de l'élément chrome induit la formation du composé Cr_3Si depuis l'état liquide. Ainsi, le système peut être suffisamment modifié par le chrome pour justifier l'écart de température observé. D'autre part, l'étude de la solidification de l'alliage CuNi15Sn8 a montré qu'en fonction du profil des thermogrammes d'A.T.D l'estimation du solidus était plus ou moins délicate (§ I-2.1).

Alliages	$T_{Liquidus}$ (°C)	$T_{Solidus}$ (°C)	Références
CuNi6Si1.8Cr0.5	1080	1040	Présente étude
	1078	950	[2005MIE]

Tableau 3: Températures expérimentales des liquidus et solidus de l'alliage CuNi6Si1.8Cr. Comparaison avec les données de la littérature pour l'alliage CuNi6Si2.

I-3.2.2. Détermination des températures de changement de phase

La superposition des thermogrammes enregistrés montre deux réactions exothermiques successives au cours des différents cycles de refroidissement (Figure 18 et Tableau 4). Cependant, à la différence de l'alliage CuNi15Sn8, les réactions ne se produisent pas rigoureusement à température constante et les pics se décalent vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ce phénomène se comprend par l'expression théorique qui relie la surface du pic de réaction aux différents paramètres de l'échantillon et de l'appareillage. Ainsi, dans le cas d'une réaction endothermique, la température maximale du pic est la température pour laquelle l'incrément de chaleur fourni est égal à la vitesse de chaleur absorbée selon :

$$\Delta T_{max}=(dH/dt)_{max}.M/gk$$

Où *M* est la masse de l'échantillon, *g* est une constante géométrique de l'appareil et *k* est la conductivité thermique de l'échantillon.

L'augmentation de la vitesse de chauffe s'accompagne d'une augmentation du terme $(dH/dt)_{max}$. qui s'explique par le fait que pour un intervalle de temps identique, la 'quantité' de réaction produite sera plus importante et par conséquent, l'incrément de température sera plus grand.

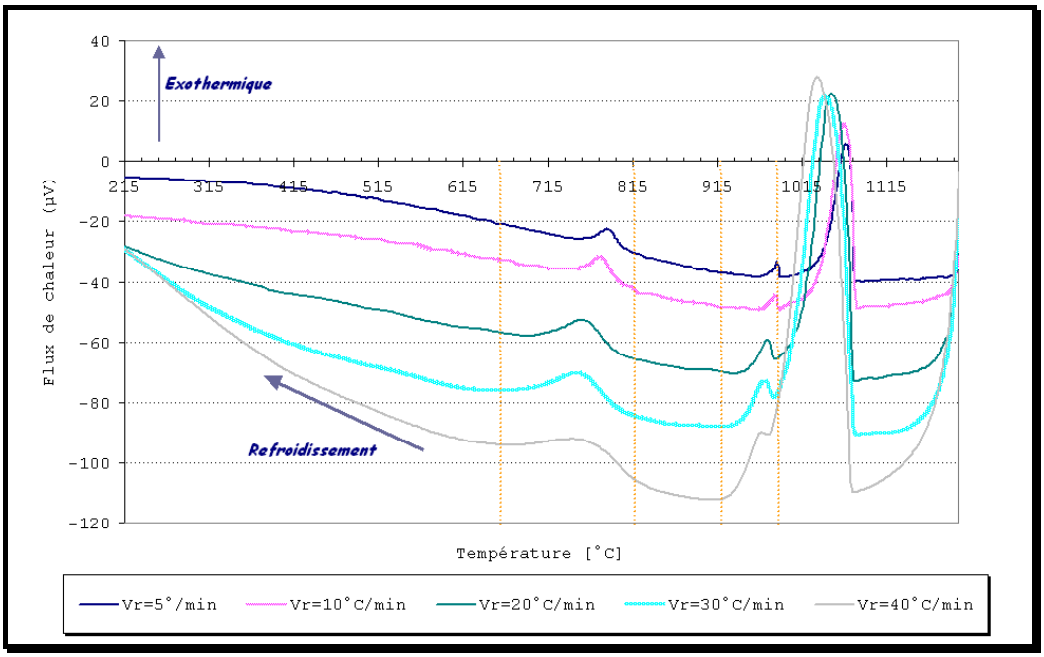


Figure 18: Thermogrammes obtenus pour différentes vitesses de refroidissement dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

La réaction exothermique se produisant à la température la plus élevée lors du refroidissement est globalement moins étendue que la seconde transformation.

	Phase 1 (Phase proche du solidus)			Phase 2		
Vitesse (°C.min^{-1})	**Début (°C)**	**Maximum (°C)**	**Fin (°C)**	**Début (°C)**	**Max (°C)**	**Fin (°C)**
5	989	968.3	960.6	808.7	785.7	758.7
10	988.8	984.1	966.6	806.4	776.5	743.9
20	983.3	974.9	951.6	972.1	756.1	703.6
30	981.2	970.3	943.7	805.1	752.1	665.4
40	974.1	964.5	928.8	821.9	755.7	649.8

Tableau 4 : Détermination des températures caractéristiques (début, maximum, fin de transition) associées aux deux réactions exothermiques observées au cours des différents cycles de refroidissement.

En supposant qu'à chaque pic de réaction est associé la formation d'une unique phase et que cette dernière soit une phase d'équilibre du système Cu-Ni-Si-Cr, les températures caractéristiques (début, maximum et fin de transformation) peuvent être déterminées à l'équilibre par extrapolation à vitesse nulle des données du tableau précédent (Tableau 5).

Phase 1 (réaction proche du solidus)			Phase 2		
Début (°C)	**Maximum (°C)**	**Fin (°C)**	**Début (°C)**	**Max (°C)**	**Fin (°C)**
993.4	989.3	978	840.8	784.2	773.2

Tableau 5: Détermination à l'équilibre thermodynamique des températures caractéristiques associées aux transformations de phase observées sur les thermogrammes d'A.T.D lors du refroidissement.

Lors de la montée en température une unique transformation endothermique est observée près du pic du solidus, alors que deux transformations de phase sont observées au cours de la solidification de l'alliage lors du refroidissement (Figure 19).

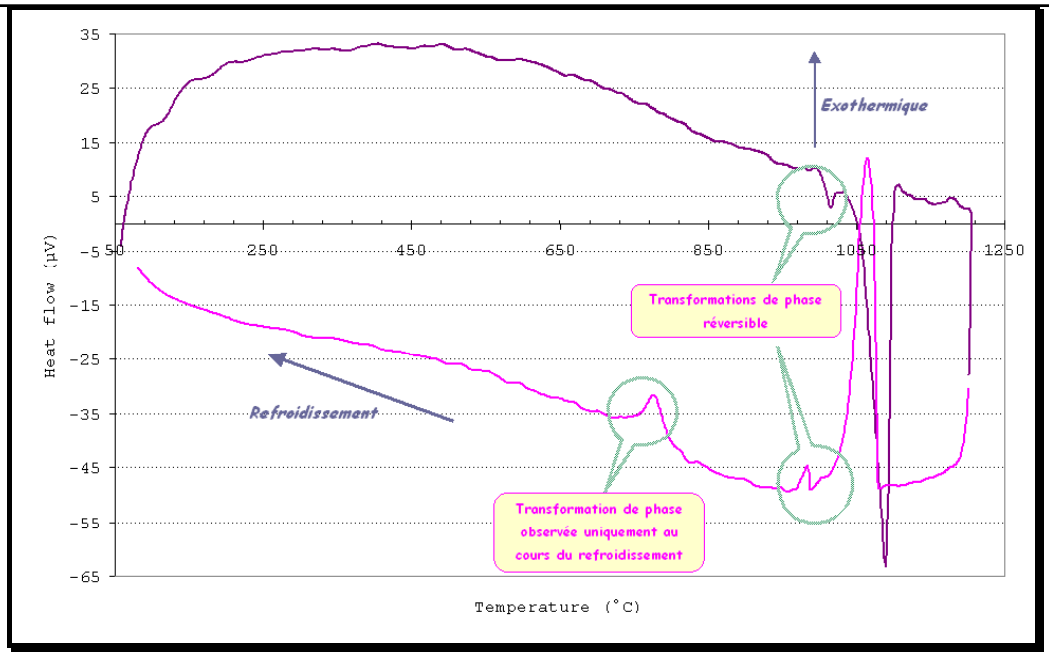


Figure 19: Thermogramme d'A.T.D obtenu pour l'alliage CuNi6Si1.8Cr. La vitesse de refroidissement est de 10°C.min^{-1}

La microstructure des échantillons refroidis à 5°C.min^{-1} et 40°C.min^{-1} est analogue à celle observée à l'état brut de solidification se caractérisant par une ségrégation interdendritique et une fine précipitation intragranulaire (Figure 20 et Figure 21).

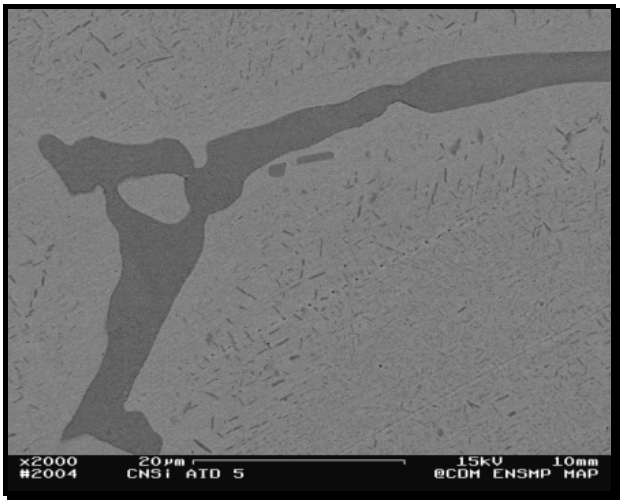


Figure 20: Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr après un refroidissement à 5°C.min^{-1} depuis l'état liquide (M.E.B/ e$^-$ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

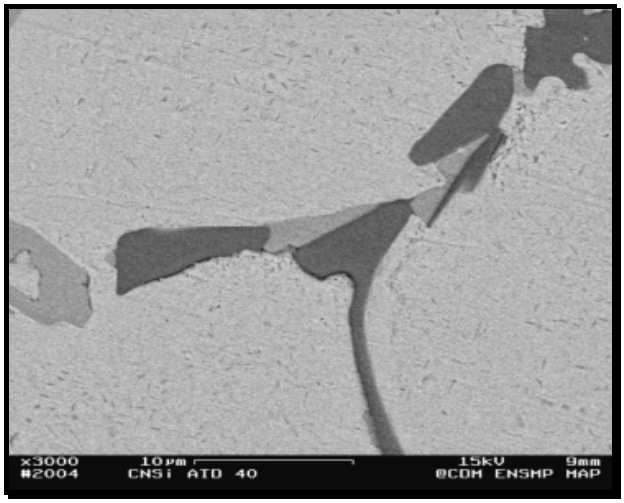


Figure 21: Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr après un refroidissement à 40°C.min^{-1} depuis l'état liquide (M.E.B/ e$^-$ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

Apparemment indépendante de la vitesse de refroidissement, la composition de la phase intergranulaire est de 15% atomique en cuivre et elle est caractérisée par un rapport atomique Ni/Si approximativement égal à 2 (Tableau 6). Néanmoins, la teneur en chrome est près de 6.5 fois plus faible.

	Composition (%At)			
	Cu	**Ni**	**Si**	**Cr**
Echantillon refroidi à 5°C.mn^{-1}	15.24	54.1	27.4	0.27
Echantillon refroidi à 40°C.mn^{-1}	16.43	51.6	27.2	0.31

Tableau 6: Détermination de la composition chimique atomique de la phase interdendritique

D'autre part, l'intérieur des branches dendritiques semble plus riche en nickel et a un rapport atomique Ni/Si supérieur à la valeur analysée en leur extrémité.

Le profil des concentrations atomiques au cœur des dendrites obtenu sur l'échantillon refroidi à 40°C.min^{-1} est moins « chaotique » que celui obtenu sur l'échantillon refroidi à 5°C.min^{-1}.

Pour la vitesse la plus lente, les espèces chimiques ont le temps de diffuser permettant la croissance de la fine précipitation à l'inverse de la vitesse la plus rapide. Néanmoins, une analyse quantitative de cette fine précipitation n'est pas possible. Les résultats mettent néanmoins en évidence que les teneurs en Ni et Si sont corrélées et que leur rapport atomique reste constant et égale à 2.5-3 (Figure 22 et Figure 23).

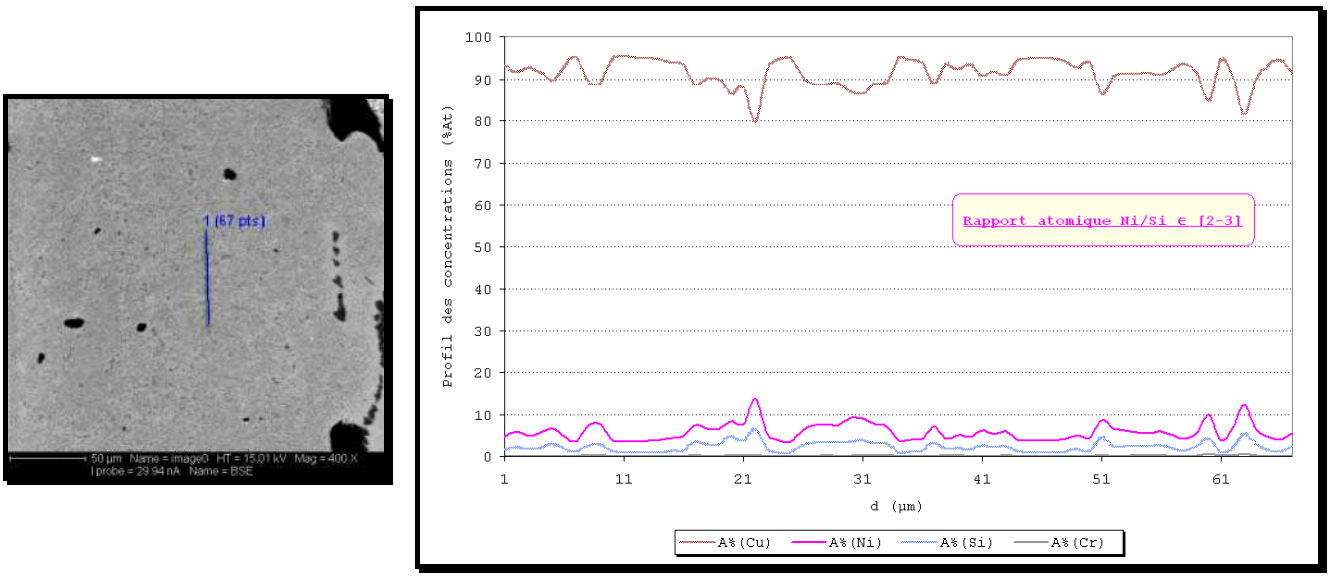


Figure 22: Profils des concentrations atomiques obtenus sur l'alliage CuNi6Si1.8Cr refroidi à 5°C.min^{-1}

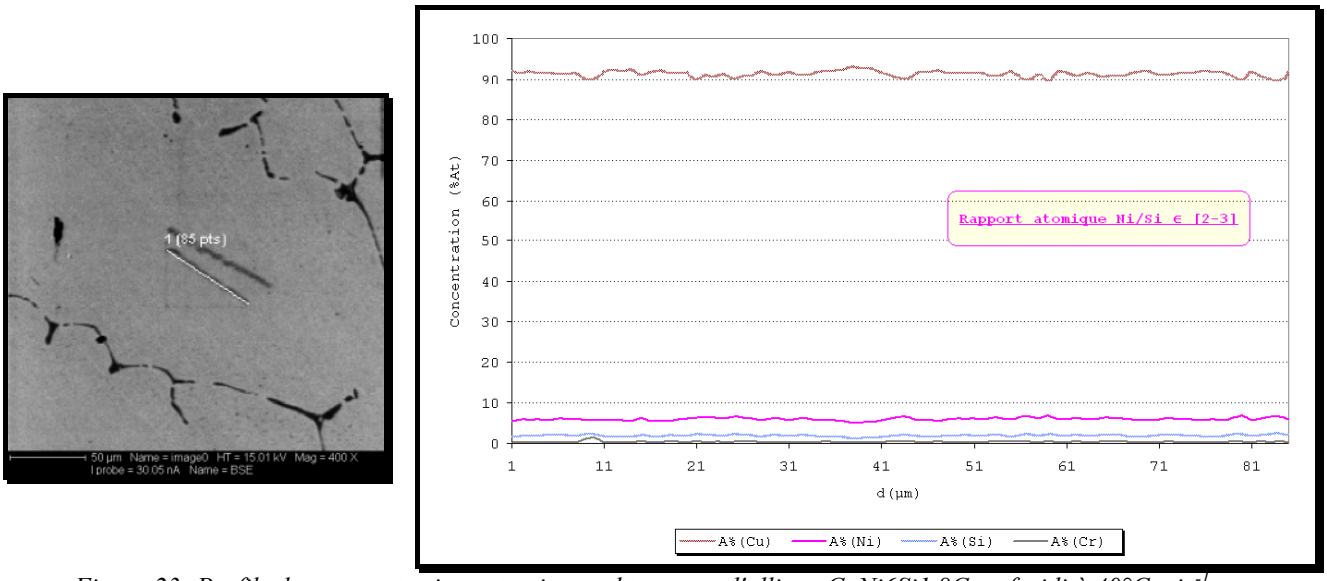


Figure 23: Profils des concentrations atomiques obtenus sur l'alliage CuNi6Si1.8Cr refroidi à 40°C.min^{-1}

Comme observé à l'état brut de solidification, l'alliage est multiphasé. Les thermogrammes ont permis de déceler deux transformations de phase à l'état solide au cours du refroidissement de l'alliage depuis l'état liquide. Afin de corréler ces domaines de transformation à l'apparition ou la dissolution de phase, l'évolution de la microstructure de l'alliage en température a été suivie.

I-3.2.3. Evolution microstructurale en fonction de la température pour T>800°C

Les échantillons à l'état brut de fonderie ont été traités à des températures supérieures à 800°C durant 1h à 10h. Une trempe à l'eau mettait un terme à chacun des traitements thermiques pour figer la microstructure correspondante. Chaque échantillon a été observé par M.E.B afin de suivre l'évolution microstructurale en fonction d'un traitement thermique spécifique.

Pour des traitements thermiques n'excédant pas 900°C, la microstructure de l'alliage est identique à celle observée à l'état brut de fonderie et sur les échantillons d'A.T.D (Figure 24 et Figure 25).

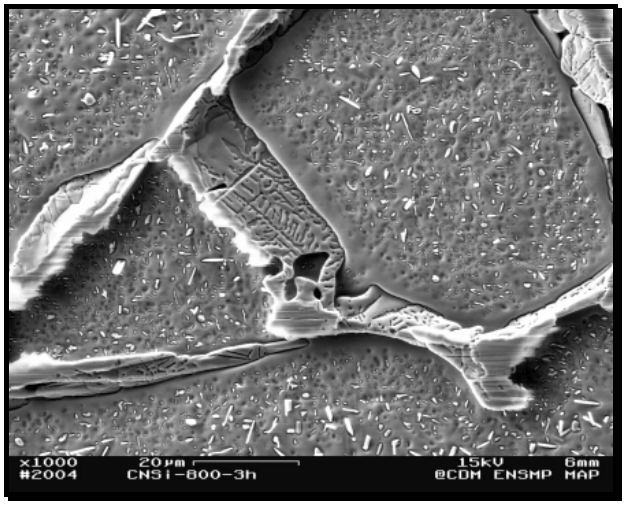


Figure 24: Après un traitement à 800°C pendant 3h la microstructure de l'alliage est identique à celle observée à l'état brut de fonderie (M.E.B/e⁻ secondaires/polissage électrolytique)

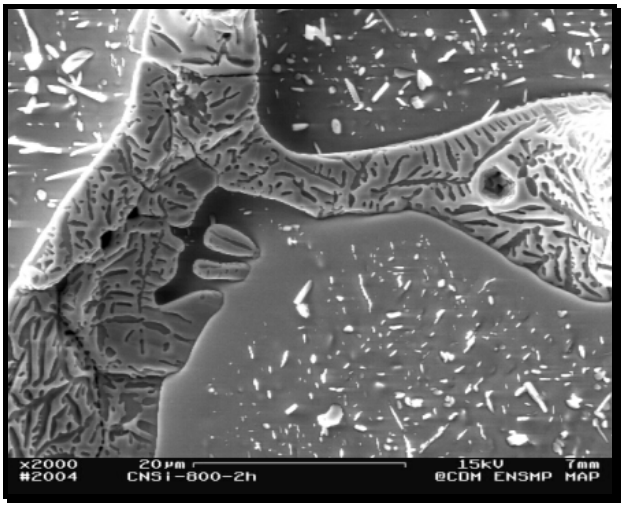


Figure 25: Les joints de grains sont décorés de l'eutectique de fin de solidification et la fine précipitation intragranulaire subsiste (M.E.B/e⁻ secondaire/polissage électrolytique)

Les premières modifications microstructurales de l'alliage commencent à être observées à partir de 900°C et se traduisent par une régression apparente de la fraction précipitée de la phase intragranulaire (Figure 26 et Figure 27).

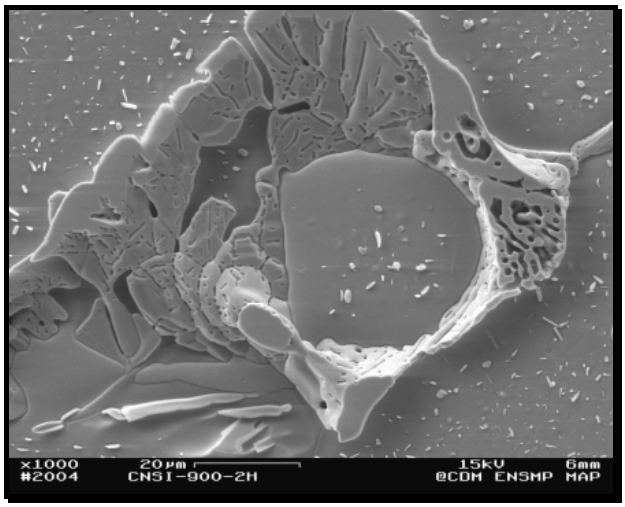


Figure 26: A partir de 900°C, la fine précipitation intragranulaire semble se dissoudre. (M.E.B/ e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

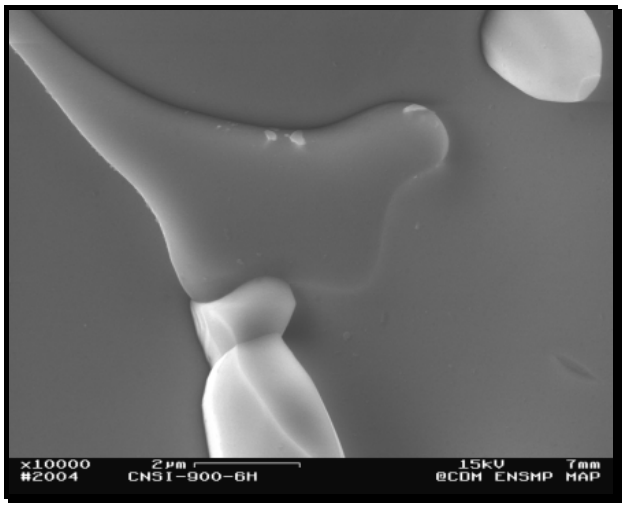


Figure 27: Interface entre l'intermétallique Cr_3Si et l'eutectique de fin de solidification. (M.E.B/ e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

La dissolution de la fine précipitation intragranulaire semble être achevée après un traitement à 1000°C durant 2h. Cependant, l'intermétallique Cr_3Si subsiste ainsi que l'eutectique de fin de solidification (Figure 28 à Figure 30).

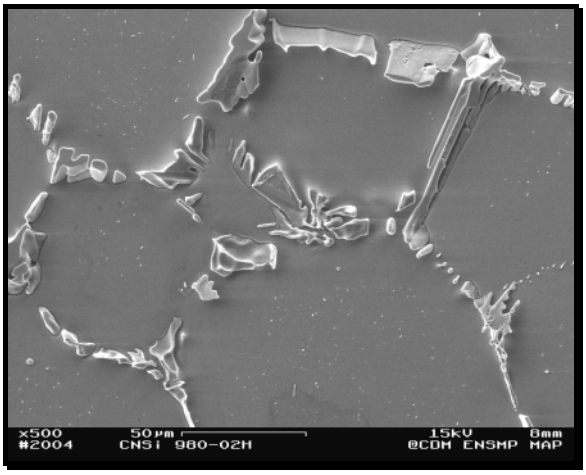


Figure 28: Après un traitement à 980°C pendant 2h la matrice s'épure totalement de la précipitation intragranulaire.
(M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

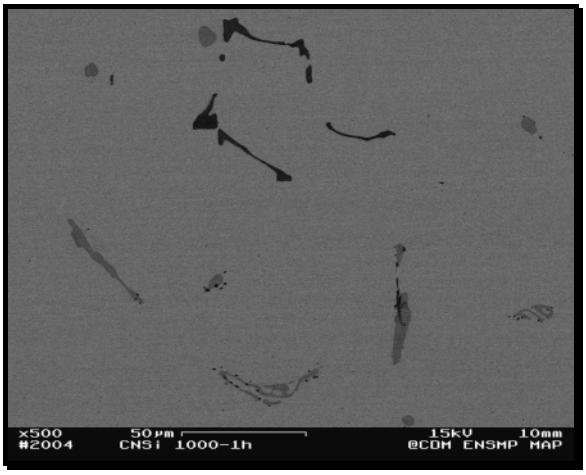


Figure 29: A 1000°C, la précipitation intragranulaire n'est plus observée à l'échelle de résolution du M.E.B. Seul subsiste l'intermétallique Cr_3Si et l'eutectique de fin de solidification.
(M.E.B/ e⁻ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

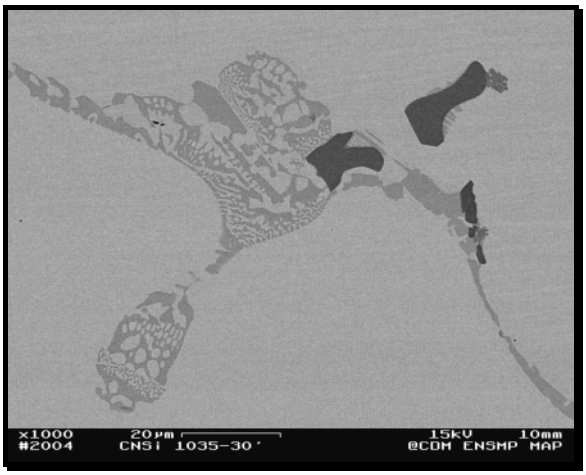


Figure 30: Pour un traitement effectué près de la température du solidus de l'alliage (1035°C-30 min), le composé Cr_3Si et l'eutectique sont encore observés. A noter qu'à cette température le risque de brûlure de l'alliage n'est pas exclu.
(M.E.B/ e⁻ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

L'observation en M.E.T d'une lame traitée à 1000°C durant 2h[1] confirme l'existence des phases Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ (Figure 31 à Figure 35).

[1] Lame réalisée à partir d'un état filé trempé

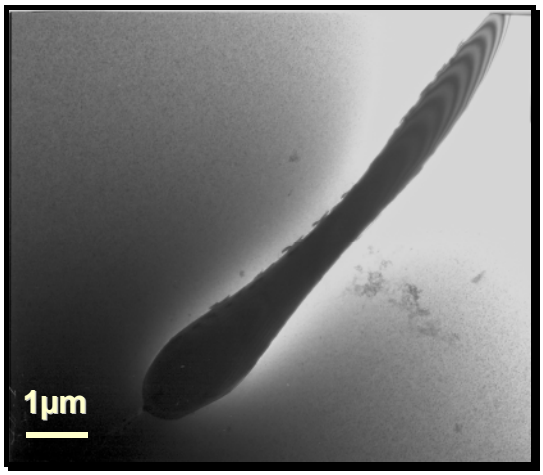


Figure 31: Cliché M.E.T en champ clair d'un précipité de Cr_3Si

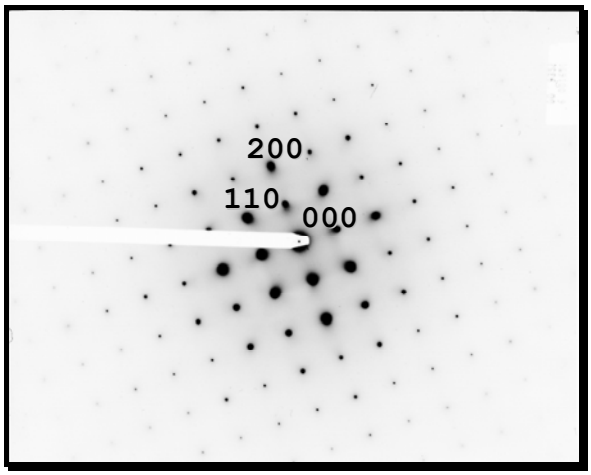


Figure 32: Cliché de diffraction du précipité Cr_3Si de groupe d'espace Pm3m avec un paramètre de maille expérimental estimé à 4.55 Å.
Cliché d'axe de zone [001]. <100> apparaît par double diffraction*

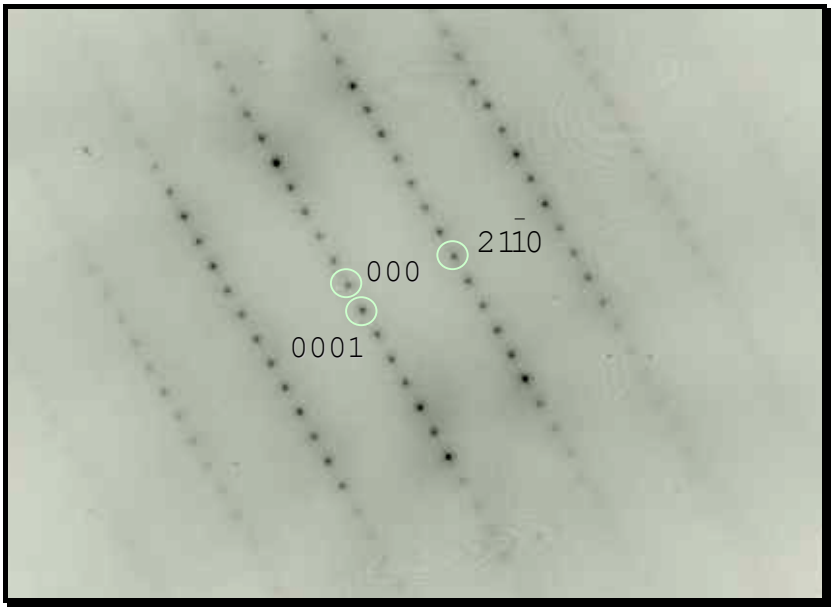


Figure 33: Cliché de diffraction d'axe de zone $[01\bar{1}0]$ de la phase $Ni_{31}Si_{12}$. Cette phase est caractérisée par le groupe d'espace P321 et ses paramètres de maille ont été évalués à a=6.67 Å et c=12.28 Å.

En revanche, une fine précipitation de troisième phase est observée dans ma matrice. Elle adopte une morphologie sphérique de 28 nm de diamètre et dont la structure cristallographique cubique est identique à la phase β_1-Ni_3Si avec un paramètre de maille expérimental estimé à 3.46 nm[2] (Figure 34 et Figure 35). En conséquence, le désaccord cristallographique entre cette phase et la matrice de cuivre est <3% impliquant un durcissement possible de l'alliage. Cette fine précipitation peut s'être formée au cours de la trempe de l'alliage ou résulter de la dissolution de la phase intragranulaire. Les paragraphes suivant ont pour objectif d'apporter des éléments justifiant son apparition dans le matériau.

[2] Le paramètre de maille de la phase β_1-Ni_3Si est évalué à 3.50 nm.

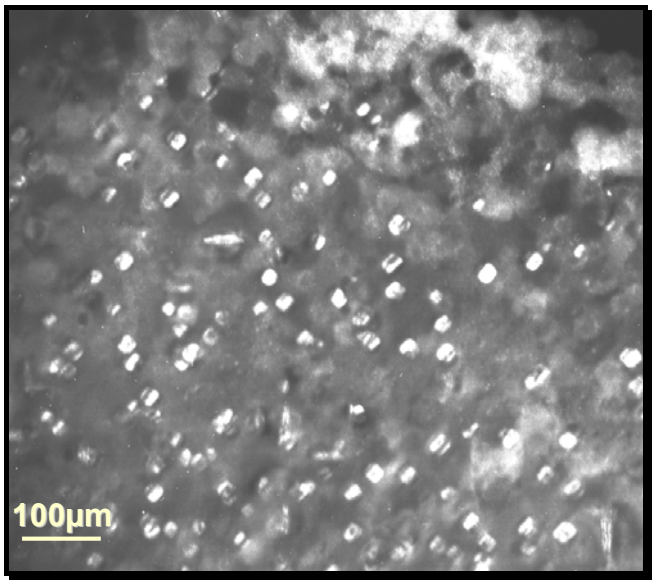


Figure 34: Cliché M.E.T en champ sombre de la fine précipitation dans la matrice de cuivre.

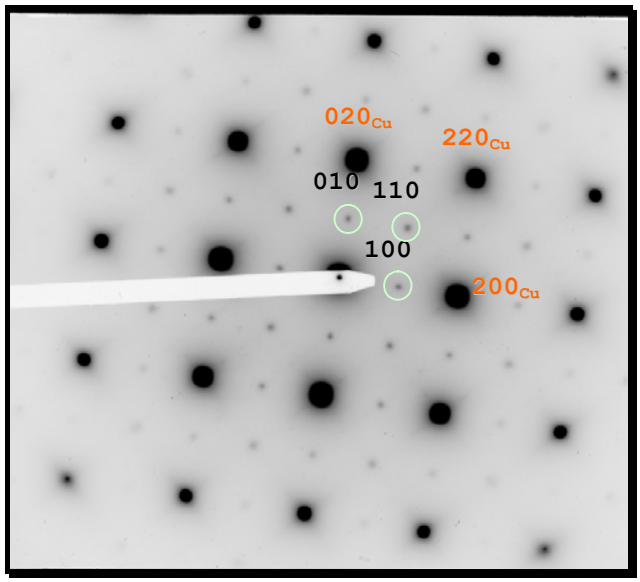


Figure 35: Cliché de diffraction d'axe de zone [001]. La fine précipitation est caractérisée par le groupe d'espace $P\bar{m}\bar{3}m$ avec un paramètre de maille proche du réseau c.f.c du cuivre.

I-3.2.4. Sur les transformations de phase à l'état solide pour T>700°C.

Deux principales modifications microstructurales sont distinguées pour des températures supérieures à 800°C. La première est la dissolution de la fine précipitation intragranulaire par traitement thermique depuis l'état brut de fonderie et la seconde est l'observation de particules sphériques de troisième phase dont la structure cristallographique est identique à la phase β_1-Ni_3Si. Or, à la chauffe, un unique pic endothermique est observé sur les thermogrammes d'A.T.D. En conséquence, la probabilité pour que ces deux modifications microstructurales soient liées semble non nulle.

Cependant, l'analyse du diagramme d'équilibre des phases établi par J.Miettinen [2005MIE] ne permet pas d'établir cette relation bien qu'à ces températures la mobilité atomique soit suffisamment grande pour que la réalité expérimentale soit en général bien décrite par les diagrammes d'équilibre des phases. Dans des conditions d'équilibre thermodynamique l'alliage devrait être triphasé α+$Ni_{31}Si_{12}$+γ-$(Cu, Ni)_{56}Si_{11}$. Si effectivement la structure cristallographique de la phase $Ni_{31}Si_{12}$ a bien été identifiée, la phase ternaire quant à elle n'a pas été observée.

D'autre part, selon le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si (Figure 36), la phase β_1-Ni_3Si qui n'a pas de point de fusion congruente naît d'une transformation polymorphique à partir de la phase β_2-Ni_3Si. A partir de 990°C, le composé β_2-Ni_3Si peut se décomposer en formant la phase γ-$Ni_{31}Si_{12}$ par réaction eutectoïde. En conséquence, ce diagramme d'équilibre n'est pas suffisant pour expliquer et justifier l'évolution microstructurale observée à partir de 850°C.

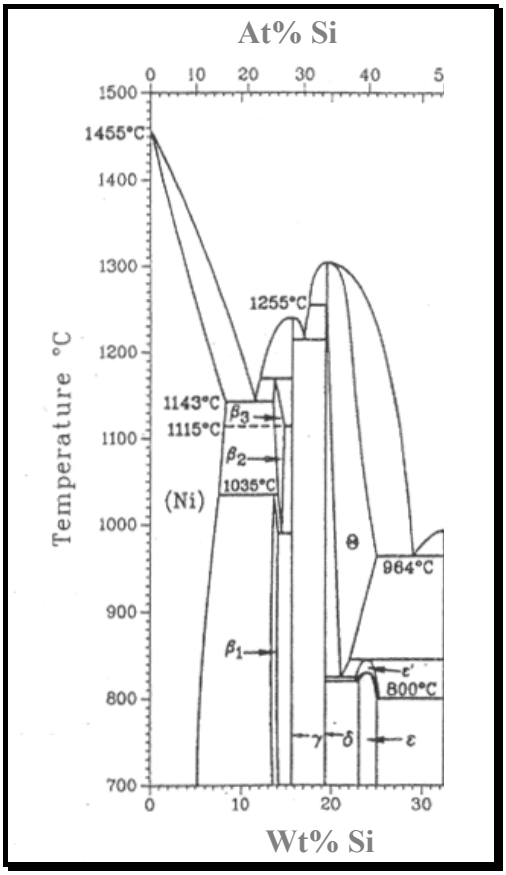
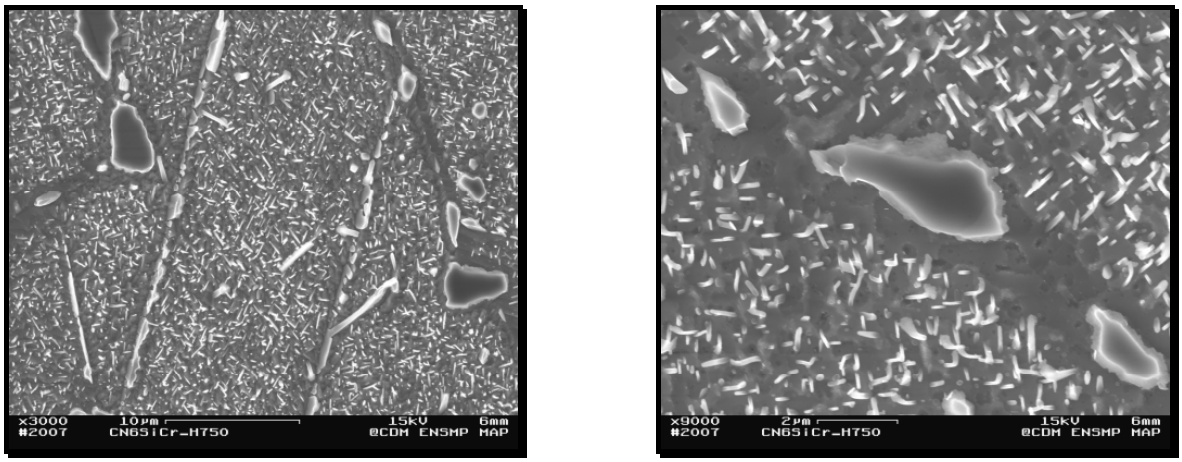


Figure 36: Diagramme d'équilibre des phases Ni-Si dans le coin riche en nickel [1992ASM]

En revanche, des études menées sur l'évolution microstructurale en fonction de la température de poudres de siliciures élaborées par H.I.P ont révélées la formation des phases Ni_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ à partir de la décomposition de phases hors d'équilibre et métastables [1996VAN, 1997VAN]. En particulier une phase métastable proche de la phase $Ni_{31}Si_{12}$ caractérisée par une solubilité étendue vers le côté riche en nickel du diagramme de phase serait à l'origine des décompositions et des réactions à l'état solide observées.

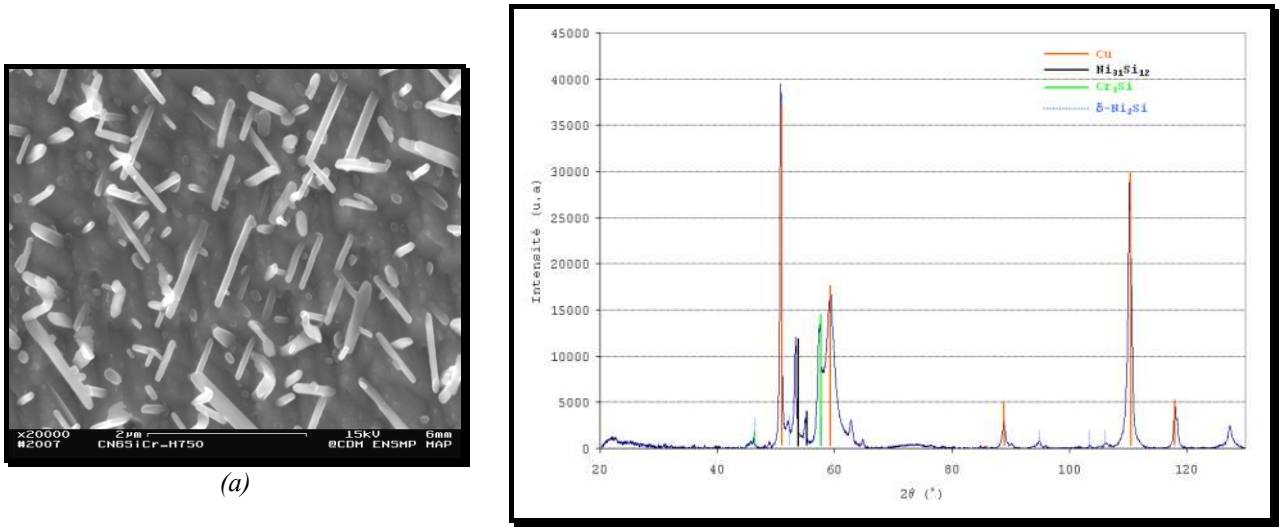
A partir de ces informations, la fine précipitation intragranulaire observée dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr pourrait donc être composée d'une phase métastable « variant » de la phase $Ni_{31}Si_{12}$ qui s'est formée durant la solidification dû aux vitesses de refroidissement élevées atteintes. L'augmentation de la température permettrait sa décomposition complète ou partielle aux alentours de 900°C pour former la phase qui a une structure cristallographique proche du composé β_1-Ni_3Si. Cette transformation est supposée réversible permettant ainsi de justifier la présence des deux pics symétriques sur les diagrammes d'A.T.D lors des cycles de chauffe et de refroidissement.

La réaction irréversible apparaissant sur les diagrammes d'A.T.D lors du refroidissement est plus délicate à identifier. En effet, en considérant un échantillon d'alliage traité à 750°C durant 1h à partir d'un état de référence pour lequel la précipitation intragranulaire n'est plus observée à l'échelle du M.E.B (1000°C-2h, trempe à l'eau), la matrice de l'alliage est dans un état complètement précipitée (Figure 37). L'analyse du spectre de diffraction révèle la présence d'une phase de structure orthorhombique similaire à la phase δ-Ni_2Si en plus des intermétalliques Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$. La morphologie de cette fine précipitation n'est pas sans rappeler celle de la précipitation γ-$D0_3$ qui se développe dans l'alliage CuNi15Sn8 (Cf. Partie D.I-4). Un examen supplémentaire par M.E.T serait néanmoins nécessaire pour une identification complète de cette phase et pour comprendre les raisons pour lesquelles cette transformation apparaît comme étant irréversible sur les diagrammes d'A.T.D.



(a) *(b)*

Figure 37 (a) et (b) : Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr après un traitement à 1000°C-2h suivi d'un maintien à 750°C durant 1h (Micrographie M.E.B en mode e⁻ secondaires)



(a) *(b)*

Figure 38: (a) Observation de la matrice de l'alliage après un traitement à 750°C durant 1h et (b) spectre de diffraction X associé révèlant la présence d'une phase dont la structure cristallographique orthorhombique est similaire à la phase δ-Ni_2Si.

I-3.2.5. Mécanisme de solidification de l'alliage

Lors de la solidification de l'alliage CuNi6Si1.8Cr, l'intermétallique Cr_3Si est supposé être le premier à précipiter depuis l'état liquide après la matrice c.f.c α, suivi par la formation de la phase de structure eutectique $Ni_{31}Si_{12}$ aux joints de grains.

Certaines régions observées en microscopie électronique sont caractérisées par une alternance apparemment régulière des intermétalliques Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de l'intermétallique Cr_3Si aux joints de grains qui collecte les solutés (chrome et silicium) et rejette l'excès de nickel et cuivre. A mesure que la phase Cr_3Si croit le long du joint de grains, l'excédent en silicium est rejeté à l'interface du front de formation de l'intermétallique Cr_3Si pour former à son tour la phase $Ni_{31}Si_{12}$. Le phénomène se poursuit en produisant la microstructure lamellaire finale (Figure 39).

La croissance de la précipitation intergranulaire est assurée par les joints de grains qui collectent les solutés depuis l'intérieur des grains entraînant un appauvrissement en ces éléments dans les régions avoisinantes. Comme la précipitation dans ces zones n'est plus possible, une zone affranchie en soluté apparaît (P.F.Z).

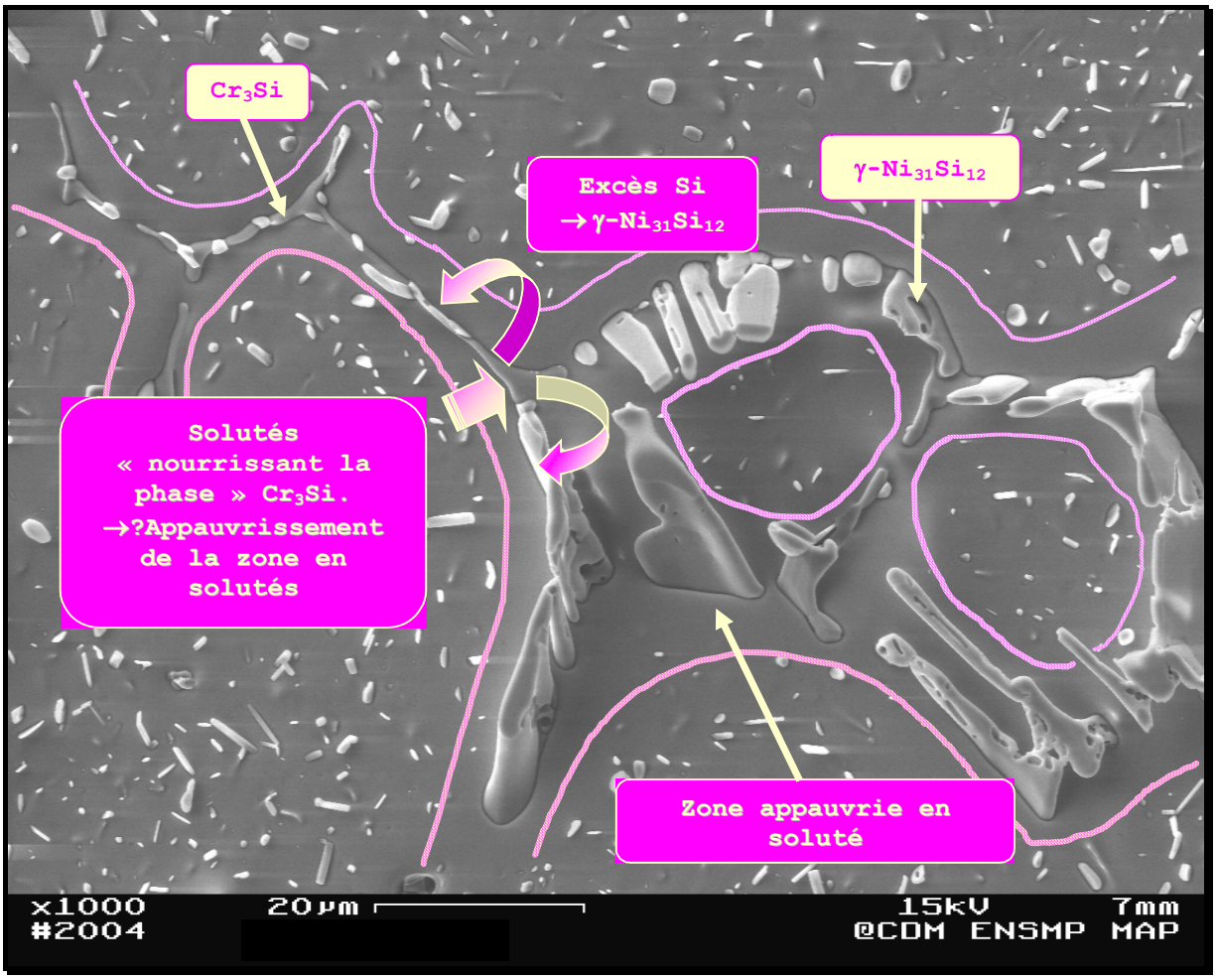


Figure 39: Schématisation des mécanismes de précipitation des phases $Ni_{31}Si_{12}$ et Cr_3Si (M.E.B/e^- secondaires/Polissage électrolytique)

La fine précipitation intragranulaire aurait donc pour origine la formation à plus basse température d'une phase métastable proche de la phase d'équilibre $Ni_{31}Si_{12}$. Sa décomposition partielle ou totale à T>850°C entraînerait la formation d'une phase de morphologie sphérique et possédant une structure cristallographique proche de la phase β_1-Ni_3Si.

La réaction endothermique irréversible observée sur les thermogrammes d'A.T.D au refroidissement (Figure 18) est plus délicate à interpréter du fait du peu de références littéraires récentes sur les réactions de précipitation en dessous de 700°C. Cependant, les premières analyses obtenues par D.R.X suggèrent qu'elle serait associée à la phase δ-Ni_2Si. En conséquence, la fine précipitation intragranulaire pourrait être composée de deux populations de phases distinctes à l'origine de la formation de la phase possédant une

structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si (γ'-$Ni_{31}Si_{12}$ est dans ce cas supposé être en cause) lors de la montée en température et de δ-Ni_2Si au refroidissement. La question de l'irréversibilité de cette dernière transformation reste néanmoins en suspend. Des informations supplémentaires pourraient être apportées en confrontant les microstructures deux échantillons issus d'essai d'A.T.D interrompus durant les cycles de chauffe et de refroidissement lorsque la température atteint 700°C.

I-4. ETUDE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION DES ALLIAGES CuTi3Al2 ET CuTi3Sn2.75

I-4.1. Analogies et différences microstructurales

Une observation microstructurale globale des deux alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 à l'état brut de solidification (Figure 40 et Figure 41) met en évidence trois caractéristiques communes : La première est l'absence d'une zone de peau à la différence des deux alliages basés sur le système binaire Cu-Ni. La seconde est que la microstructure dendritique apparaît plus clairement que dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

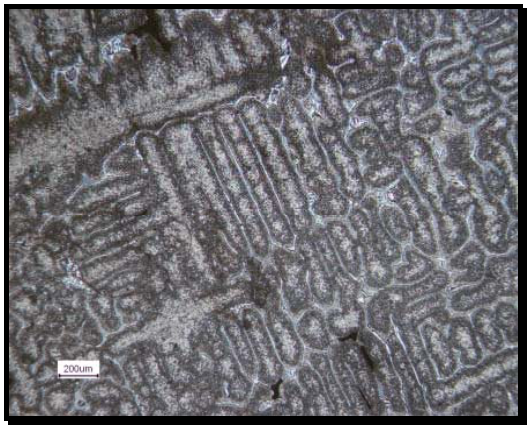


Figure 40 : Le squelette dendritique de l'alliage CuTi3Sn2.75 est mieux formé que dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr. Dans certaines régions, l'enrichissement en soluté a été suffisant pour engendrer la formation de phases supplémentaires.
(Micrographie optique/Révélateur métallographique)

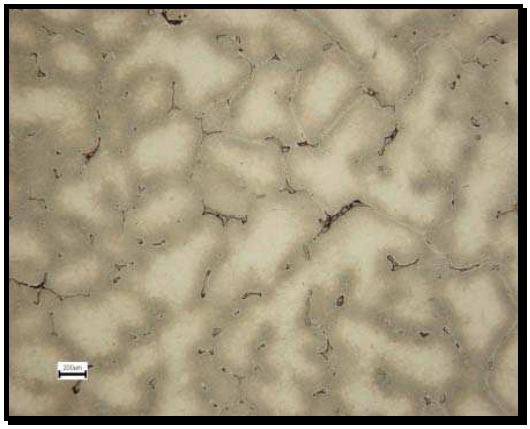


Figure 41 Comme dans le cas de l'alliage CuTi3Sn2.75, l'aspect microstructural de l'alliage CuTi3Al2 révèle la présence de phase intergranulaire en relief sur les micrographies.
(Micrographie optique/Révélateur métallographique)

Enfin, la troisième et dernière caractéristique microstructurale commune à ces deux alliages est que la microségrégation dans les espaces interdendritiques a provoqué la formation de plusieurs phases et que les branches dendritiques sont décorées d'une fine précipitation comme dans le cas du CuNi6i1.8Cr (Figure 42 et Figure 43).

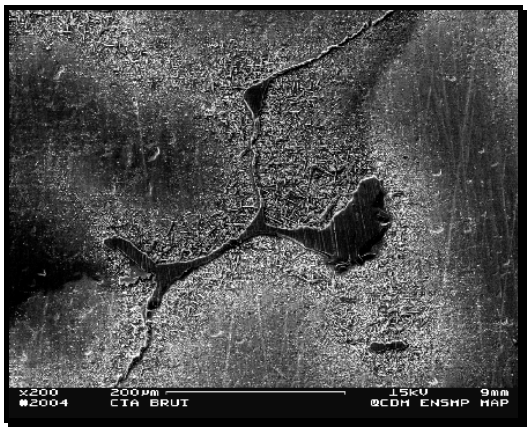


Figure 42: En plus de la formation de phase dans les espaces interdendritiques, les extrémités des dendrites sont caractérisées par une fine précipitation.
(MEB/e-secondaires/Polissage électrolytique)

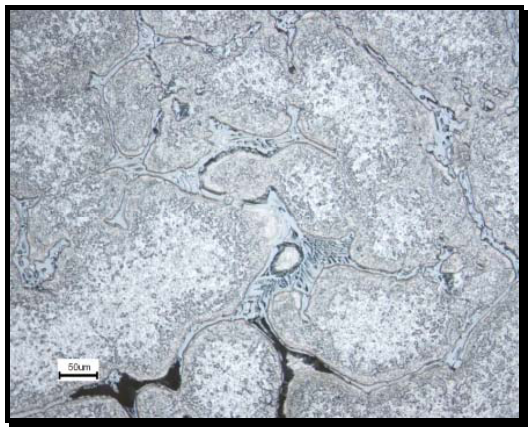
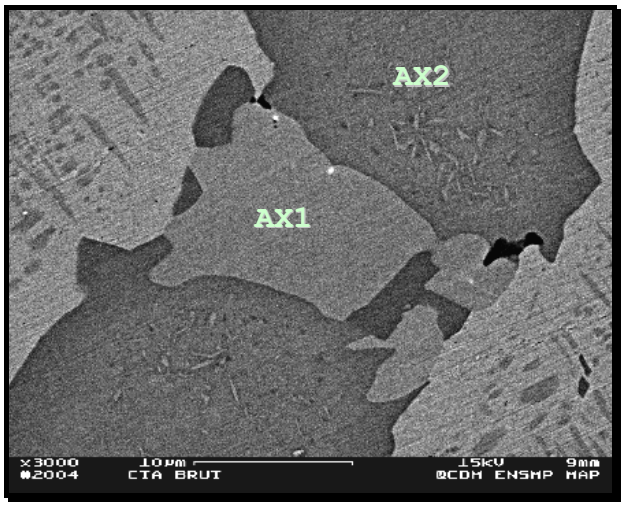


Figure 43: L'aspect microstructural de l'alliage CuTi3Sn2.75 est identique à l'alliage CuTi3Al2.
(Micrographie optique/Révélateur métallographique)

I-4.2. Identification des phases en présence

Le dosage des phases par sonde E.D.X ou par microsonde de Castaing dans les alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 a permis d'identifier les composés intergranulaires et interdendritiques majoritaires comme étant respectivement les phases Cu_2TiAl et $CuTi_3Sn_5$ (Figure 44 (a) et (b), Figure 45)[3].



(a)

	Cu (At%)	Ti (At%)	Al (At%)
AX1	79.24	20.05	0.46
AX2	69.57	24.79	5.64

(b)

Figure 44: (a) Positions relatives des pointés E.D.X réalisés sur les deux phases imbriquée Cu_2TiAl (contraste gris foncé) et Cu_4Ti (contraste gris clair)(M.E.B/e^- rétrodiffusés/Polissage miroir). (b) Résultats quantitatifs des dosages chimiques réalisés par sonde E.D.X

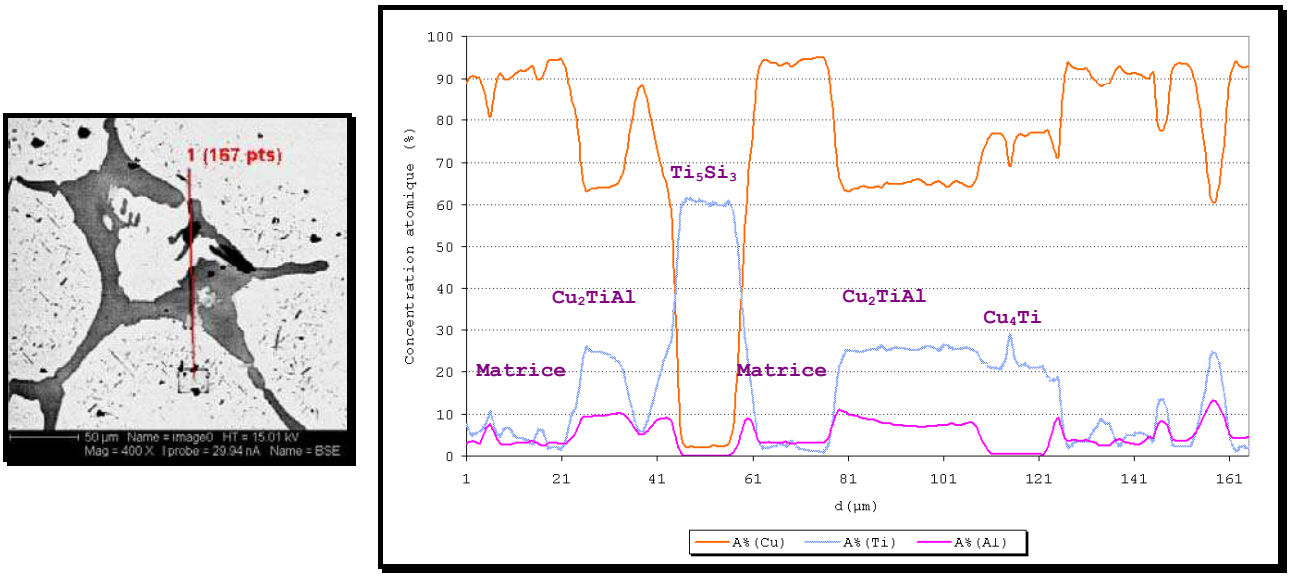


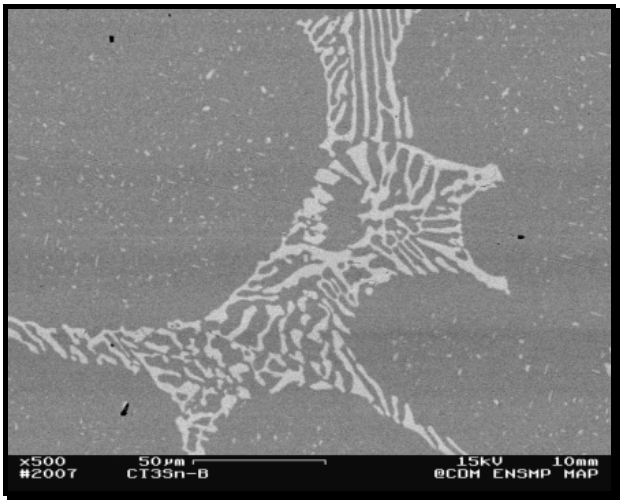
Figure 45: Profils des concentrations atomiques dans l'alliage CuTi3Al2

Le composé Cu_2TiAl est insensible au polissage électrolytique. Il cristallise dans une structure cubique et il est imbriqué avec la phase Cu_4Ti. Ce résultat est une caractéristique récurrente des alliages Cu-Ti-Al riche en cuivre si leur composition chimique appartient au domaine triphasé [1983BRU].

La précipitation localisée aux extrémités des cellules bien que trop fine pour être analysée possède un contraste chimique proche de la phase Cu_4Ti laissant supposer qu'elle est de nature identique (Figure 44 (a)).

Dans le cas de l'alliage CuTi3Sn2.75, le polissage électrolytique a révélé que la fine précipitation était dispersée dans tout le matériau avec comme dans le cas des alliages CuNi6Si1.8Cr et CuTi3Al2 la présence d'une zone dénuée de précipité. Cette précipitation est trop fine pour déterminer sa composition. Néanmoins, son contraste chimique révélé par M.E.B en mode électrons rétrodiffusés laisse supposer qu'elle contient de l'étain (Figure 46 à Figure 48).

[3] *La faible quantité de Ti_5Si_3 analysée dans l'alliage résulte de la nature des creusets employés lors de la coulée*



Composition de l'eutectique		
Cu (At%)	Ti (At%)	Sn (At%)
74.28	15.40	9.69

Figure 46: Eutectique "divorcé" de l'alliage CuTi3Sn2.75 dans les espaces interdendritiques. Une fine précipitation peut être observée au cœur des dendrites. (M.E.B/e⁻ rétrodiffusés/Polissage miroir)

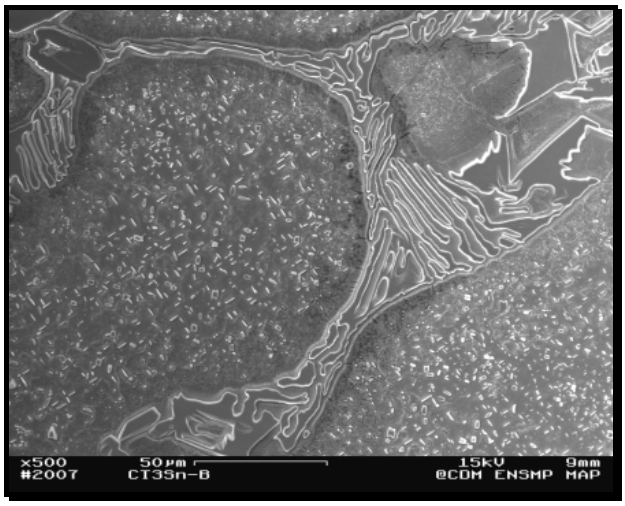


Figure 47: Vue globale d'une cellule dendritique de l'alliage CuTi3Sn2.75 .
(M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

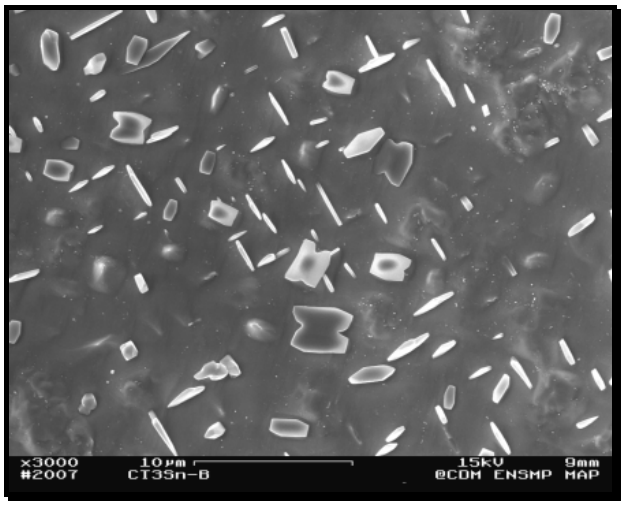


Figure 48: La fine précipitation intradendritique croit selon des directions privilégiées. Sa morphologie diffère de celle observée dans l'alliage CuTi3Al2
(M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

I-4.3. Etudes des transformations de phase par A.T.D

La comparaison des températures du solidus des alliages CuTi3Sn2.75 et CuTi3Al2 avec l'alliage binaire CuTi3 semble indiquer que l'ajout des éléments Sn ou Al peut entraîner une augmentation de ces températures caractéristiques (Tableau 7).

Alliages	$T_{Liquidus}$ (°C)	$T_{Solidus}$ (°C)	Références
CuTi3Sn2.75	1047	1013	Présente étude
CuTi3Al2	1054	1017	Présente étude
CuTi3	1051	985	Partie A-§ II-2
CuTi2	1062	1018	Partie A-§ II-2

Tableau 7: Estimation expérimentale des températures de solidus et de liquidus des alliages et comparaison avec les alliages binaires CuTi3 et CuTi2

Pour chacun de ces deux alliages, la superposition des thermogrammes enregistrés lors des essais d'A.T.D pour différentes vitesses de refroidissement met en évidence une unique transformation de phase à l'état solide (Figure 49 et Figure 50).

D'autre part, l'estimation de la température d'équilibre associée à la formation de cette phase par extrapolation à vitesse nulle montre qu'elle diffère d'au plus 10°C pour les deux alliages (Tableau 8). En conséquence, la possibilité que cette réaction soit commune aux deux alliages n'est pas exclue.

Enfin, la réversibilité de cette réaction apparaît sur les diagrammes d'A.T.D réalisés pour les deux alliages considérés (Figure 51 et Figure 52) et a été confirmée pour tous les cycles thermiques, indépendamment des vitesse de rampes en température appliquées.

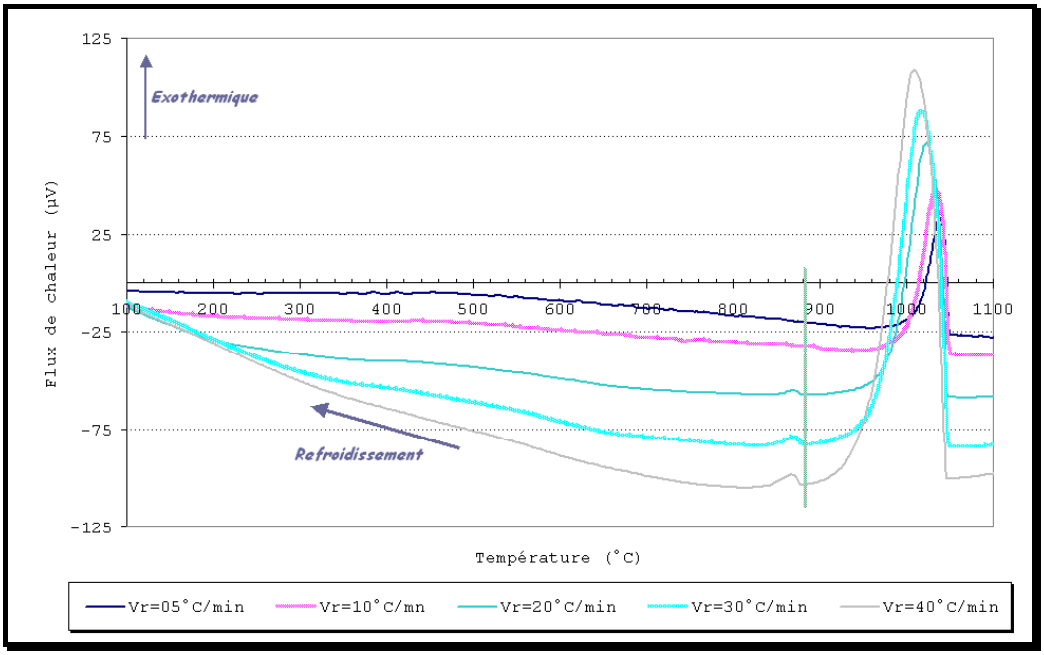


Figure 49: Thermogrammes obtenus pour différentes vitesses de refroidissement dans le cas de l'alliage CuTi3Al2

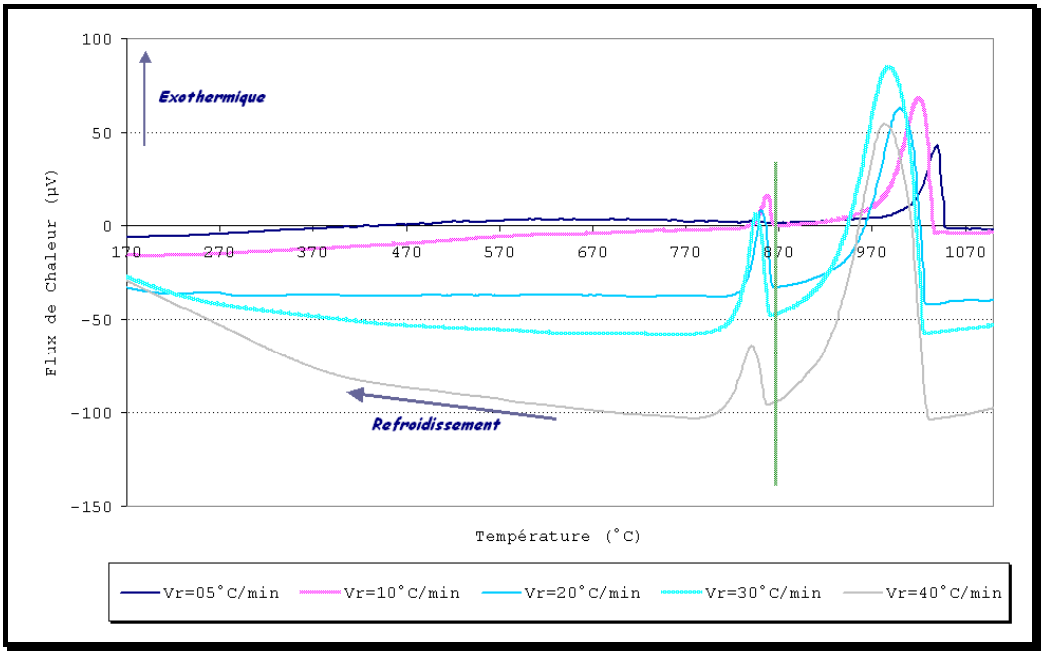


Figure 50: Thermogrammes obtenus pour différentes vitesses de refroidissement dans le cas de l'alliage CuTi3Sn2.75

Alliages	$T_{Transus}$ (°C) Début	$T_{Transus}$ (°C) Max	$T_{Transus}$ (°C) Fin
CuTi3Sn2.75	868	863	845
CuTi3Al2	878	871	848-866

Tableau 8: En supposant qu'à chaque pic est associé la formation d'une unique phase qui est une phase d'équilibre du système Cu-Ti-Al ou Cu-Ti-Sn, les températures caractéristiques peuvent être déterminées à l'équilibre par extrapolation à vitesse nulle

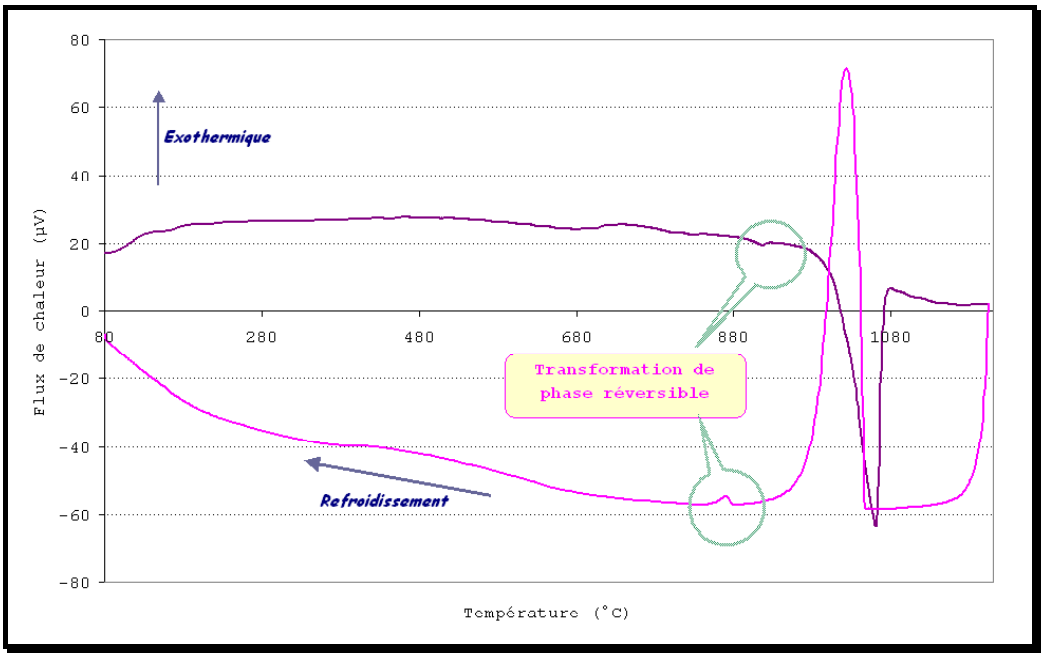


Figure 51: Thermogramme d'A.T.D obtenu pour l'alliage CuTi3Al2. La vitesse de refroidissement est de 10°C.min^{-1}

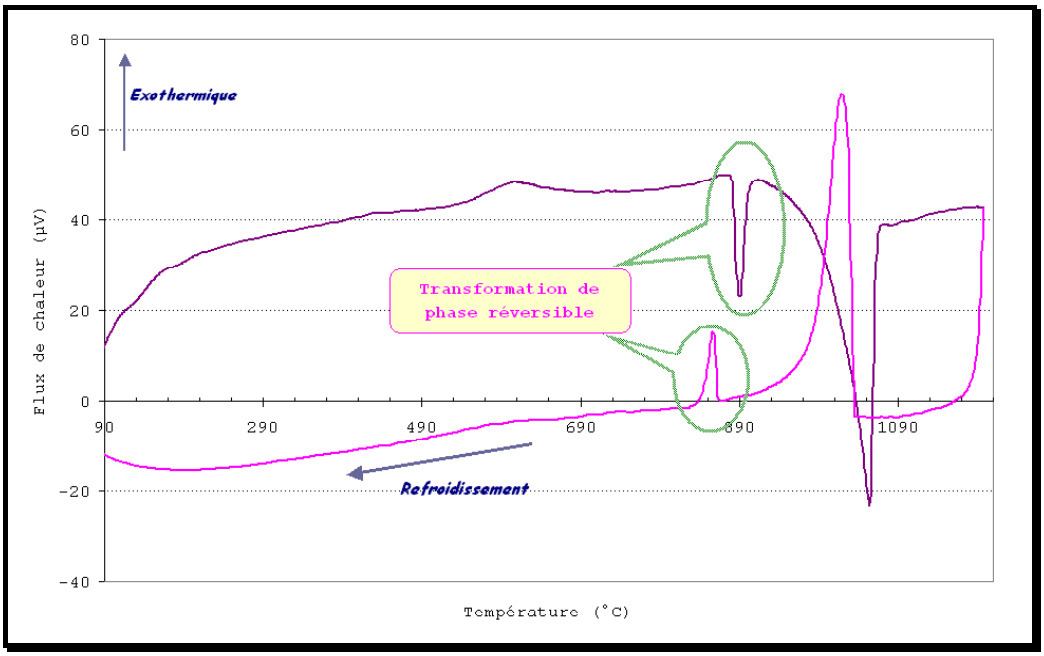


Figure 52: Thermogramme d'A.T.D obtenu pour l'alliage CuTi3Sn2.75. La vitesse de refroidissement est de 10°C.min^{-1}

Dans les deux cas, le pic de réaction est attribué au transus $\alpha \rightarrow \alpha + Cu_4Ti$ (H.T) des alliages binaires Cu-Ti riches en cuivre (Partie A-§ II-2). La différence des aires sous les pics associés à cette transformation doit essentiellement résulter de la différence de fraction de phase précipitée dans les deux alliages.

I-1.1. Discussion sur les chemins de solidification des alliages

A l'état brut de solidification les deux alliages ont une microstructure multiphasée où les espaces interdendritiques sont constitués d'eutectiques et d'une fine précipitation distribuée soit préférentiellement aux extrémités des dendrites dans le cas de l'alliage CuTi3Al2 soit homogènement dans la matrice pour le CuTi3Sn2.75 (Figure 53 et Figure 54).

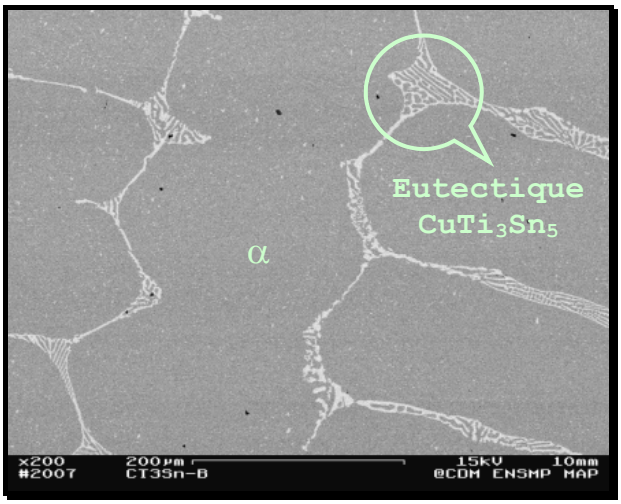


Figure 53: Micrographie représentative de la microstructure de solidification caractéristique de l'alliage ternaire CuTi3Sn2.75. (M.E.B/e⁻ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

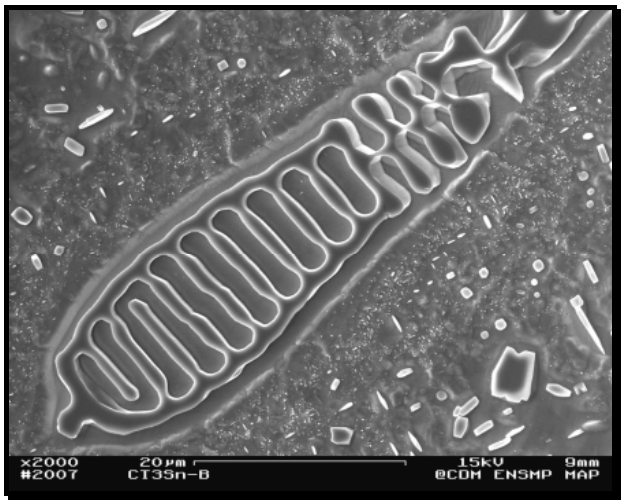


Figure 54: Environnement microstructural à proximité de l'eutectique $CuTi_3Sn_5$ (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage mécanique)

Lors de la solidification de l'alliage, la croissance de la phase α s'accompagne de l'enrichissement du liquide en soluté jusqu'à atteindre la composition eutectique où il se solidifie. Dans le cas des deux alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 la phase ternaire qui se forme par réaction eutectique est caractérisée par un large domaine de composition comme l'atteste les projections des nappes de liquidus ci-dessous (Figure 55 et Figure 56).

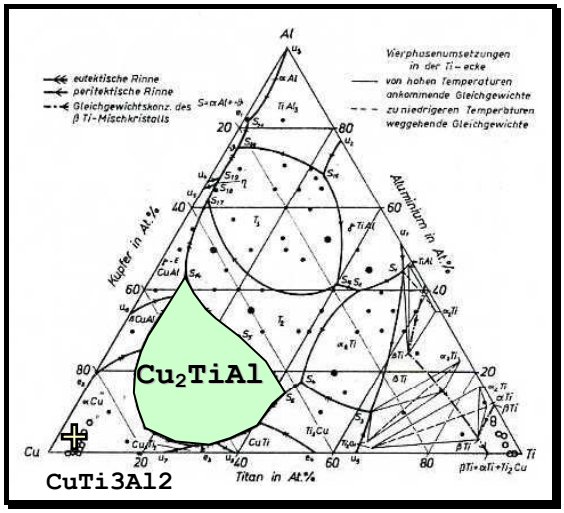


Figure 55:Positions relatives de l'alliage CuTi3Al2 et du domaine d'existence de l'eutectique Cu_2TiAl sur la projection des surfaces de liquidus du système ternaire Cu-Ti-Al [1971VIR]

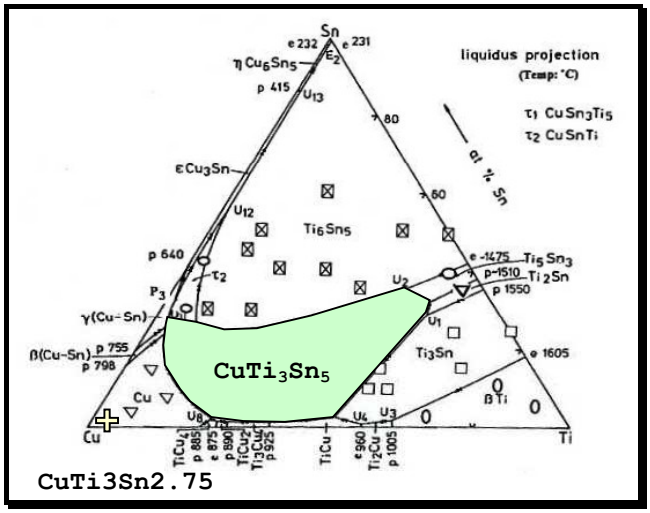


Figure 56 : Positions relatives de l'alliage CuTi3Sn2.75 et du domaine d'existence de l'eutectique CuT_3Sn_5 sur la projection des surfaces de liquidus du système ternaire Cu-Ti-Sn [2001NAK]

Une fois les eutectiques de fin de solidification formés, la température de l'alliage continue à diminuer en permettant la formation de la phase d'équilibre Cu_4Ti (H.T) à l'état solide aux alentours de 870°C.

La solubilité de l'aluminium dans cette phase n'excède pas 0.5% atomique [1983BRU] et son contraste chimique dans l'alliage CuTi3Sn2.75 (Figure 53) indique que la solubilité de l'étain dans cette phase est non nulle. Néanmoins, les faibles dimensions de ce composé n'ont pas permis de s'en assurer par dosage chimique.

I-5. CONCLUSION

L'étude des états bruts de fonderie a permis non seulement de comprendre les mécanismes de solidification propre à chaque alliage mais aussi d'identifier les phases susceptibles de se former. Ce dernier point a d'autant plus d'intérêt qu'il permet d'estimer le degré de stabilité thermodynamique des phases en présence

même si la fragilité mécanique de l'alliage liée à leur présence ne peut être uniquement évaluée par des observations et des analyses microstructurales.

Tous les alliages observés présentent une microstructure de solidification multiphasée caractérisée par la présence d'eutectiques aux joints de grains et la possibilité qu'une seconde phase soit distribuée dans les dendrites comme dans le cas des alliages CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Sn2.75, CuTi3Al2.

Si dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 un traitement d'homogénéisation est possible pour s'affranchir de la phase γ-$D0_3$ ségrégée dans les espacements interdendritiques, le problème est tout autre concernant les alliages CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Sn2.75 et CuTi3Al2.

Ainsi, dans le cas des alliages basés sur le système binaire Cu-Ti, les eutectiques de fin de solidification sont caractérisés par une température de fusion trop proche de celle de l'alliage pour permettre de les dissoudre. D'autre part, leur présence peuvent être à l'origine de la fragilité de l'alliage comme le cas de l'eutectique de structure hexagonale $CuSn_3Ti_5$ [2000SCH, 2001NAK].

Concernant l'alliage CuNi6Si1.8Cr, la présence de chrome ne semble pas être à l'origine de la fragilité de l'alliage, sa formation étant d'ailleurs recherchée afin d'éviter la croissance exagéré des grains [1996POP]. Cependant la fragilité de l'alliage par la présence de la phase hexagonale $Ni_{31}Si_{12}$ n'est pas exclue. La précipitation pour une température supérieure à 900°C de la fine phase de structure cristallographique cubique primitive est supposée durcir le matériau en considérant son faible degré d'incohérence avec la matrice (<3%).

Le paramètre crucial et manquant dans cette partie est donc l'influence de ces intermétalliques sur le degré de fragilité de chacun de ces alliages qui n'est accessible qu'après des essais mécaniques adéquates. Leur réalisation est inutile à l'état brut de fonderie à cause de l'hétérogénéité chimique des matériaux. Dans le processus de fabrication, L.B.I inclus le filage à chaud, étape qui leur permet d'élaborer un plus grand nombre d'alliage à base de cuivre.

Ainsi, à partir des données microstructurales de l'état brut de fonderie, les conséquences d'un filage à chaud suivi d'une trempe (F.C.T) peut être abordé dans le but de déterminer pour chacun des alliages retenus si un maintien à température élevée est préconisé avant le vieillissement ou s'il peut être effectué directement après l'opération de filage à chaud et trempe.

II. CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES F.C.T ET DETERMINATION DE L'ETAT DE REFERENCE.

L'opération de filage à chaud a pour intérêt d'effacer les microstructures de coulées, de combler les porosités ou encore de fragmenter les eutectiques.

Au cours de ce procédé, l'alliage subit des phénomènes de restauration et de recristallisation dynamiques qui se traduisent par la formation de grains équiaxes et l'annihilation de dislocations.

Tous les alliages ont été filés à chaud puis trempés à l'eau (F.C.T) afin d'obtenir un état de référence le plus sain possible en vue de l'optimisation des caractéristiques mécaniques et électrique lors de vieillissements ultérieurs (Partie D).

Cette partie décrit la microstructure de chacun des alliages induite par l'opération de filage et elle est complétée par leurs caractéristiques mécaniques et électriques. Ce dernier point a pour principal intérêt de s'assurer que les alliages F.C.T peuvent être pris comme état de référence ou si un traitement thermique supplémentaire est à envisager.

II-1. MICROSTRUCTURE DES ETATS FILES A CHAUD ET TREMPES

La microstructure de tous les alliages de l'étude est caractérisée par une population de grains équiaxes dont l'homogénéité morphologique est fonction de l'alliage étudié. Ainsi, des chapelets de grains caractéristiques d'une recristallisation en cours peuvent facilement être observés dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr en microscopie optique après une attaque métallographique appropriée à la différence des alliages CuNi15Sn8, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 (Figure 57 à Figure 60).

Cependant, aucun gradient microstructural significatif entre la surface et le cœur des billettes de chacun des alliages n'a pu être mis en évidence. Les paramètres du filage à chaud choisis ont donc apparemment permis d'aboutir à une recristallisation dynamique efficace de la microstructure granulaire.

Indépendamment de leur structure granulaire, deux catégories d'alliages peuvent être distinguées selon que l'opération de filage à chaud ait engendré une mise en solution totale ou partielle des phases présentes dans les alliages à l'état brut de fonderie.

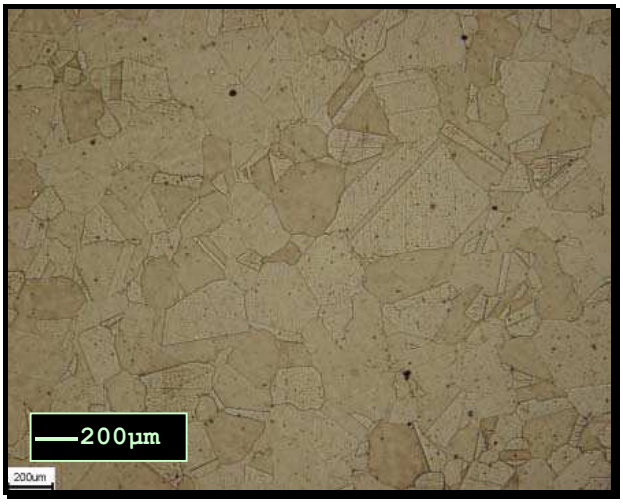


Figure 57: La microstructure de l'alliage CuNi15Sn8 après un filage à chaud suivi d'une trempe reste relativement homogène.
(Microscopie optique/Révélateur métallographique)

Figure 58:L'observation en microscopie optique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr à l'état F.C.T met en évidence une forte ségrégation.
(Microscopie optique/Révélateur métallographique)

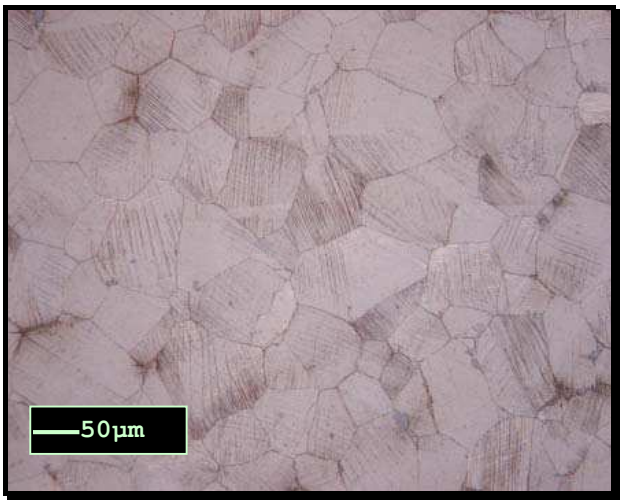


Figure 59: La microstructure de l'alliage CuTi3Al2 parait plus homogène que dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr. Des figures de plans de glissements sont observées.
(Microscopie optique/Révélateur métallographique)

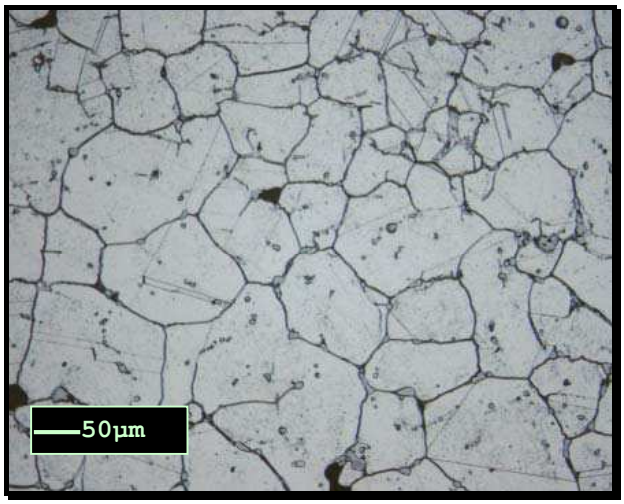


Figure 60: A microstructure granulaire identique, les eutectiques de fin de solidification sont plus facilement observables aux joints de grains du CuTi3Sn2.75 F.C.T que dans le CuTi3Al2 F.C.T.
(Microscopie optique/Révélateur métallographique)

Ainsi, seul l'alliage CuNi15Sn8 présente une microstructure exempte de ségrégation à l'inverse des trois autres CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75. Ces derniers alliages étaient d'ailleurs dans un état au minimum biphasé et dont l'essentiel des constituants se formait depuis l'état liquide (Cr_3Si ou eutectiques de fin de solidification).

Dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8 F.C.T, les deux phases majoritaires de l'état brut de solidification sont observées dans la matrice. Leur morphologie est différente selon leur emplacement dans l'alliage. Ainsi, une forme circulaire (ou sphérique) est privilégiée à proximité du bord de la billette (zone la plus contrainte lors de l'élaboration) alors qu'à cœur la morphologie parait plus aléatoire (Figure 61 et Figure 62).

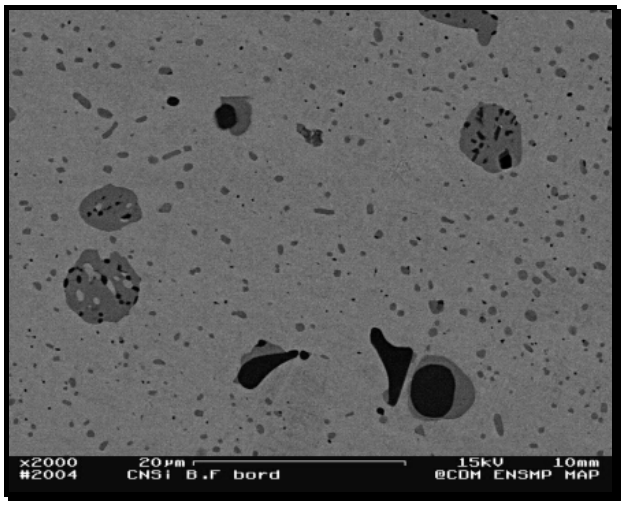


Figure 61: L'opération de filage à chaud suivi d'une trempe à l'eau a induit une morphologie sphérique des phases au bord de la billette de l'alliage CuNi6Si1.8Cr. (M.E.B/e⁻ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

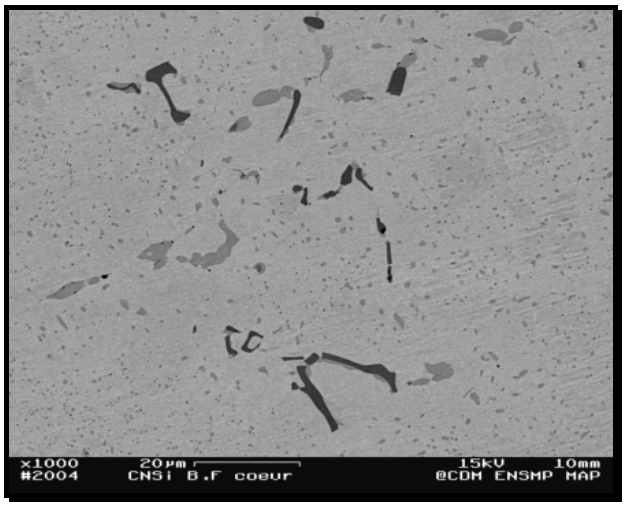


Figure 62: A cœur la morphologie des phases est plus aléatoire. (M.E.B/e⁻ rétrodiffusés/polissage mécanique)

Les eutectiques de fin de solidification des alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 subsistent aux joints de grains après l'opération de filage à chaud (Figure 63 à Figure 67).

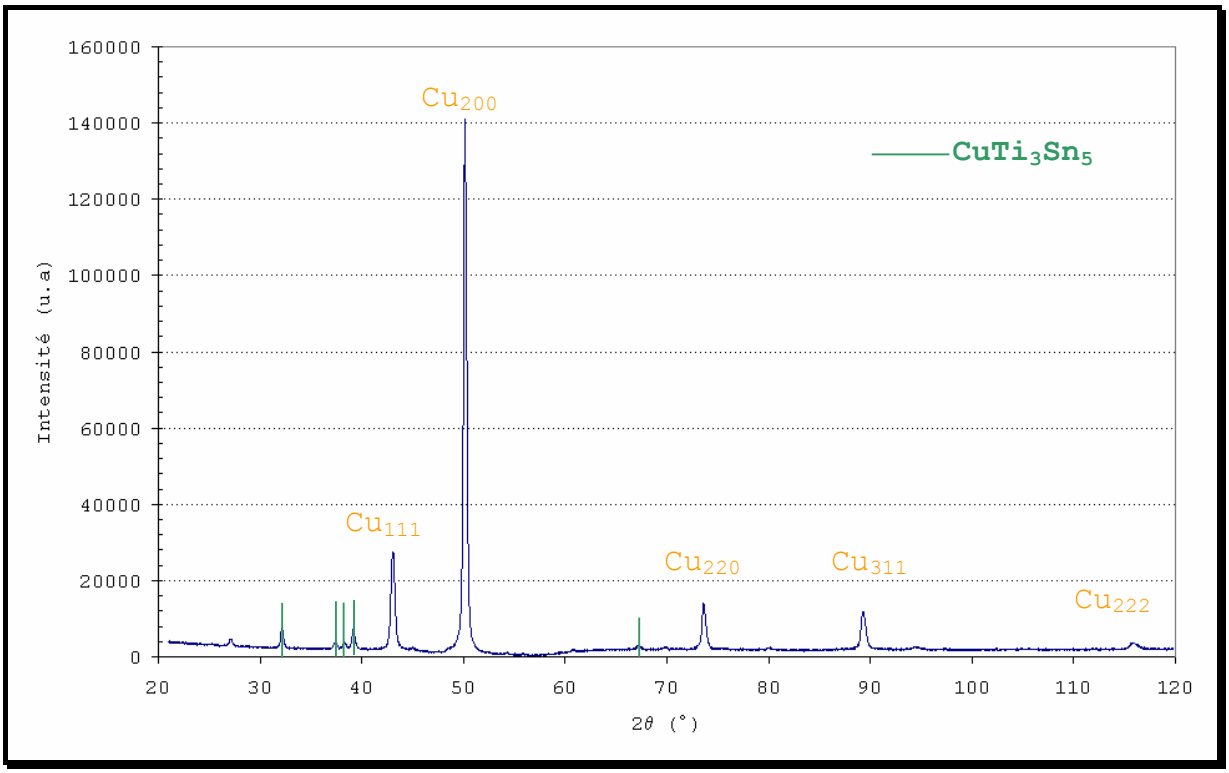


Figure 63: Spectre de diffraction X obtenu sur l'alliage CuTi3Sn2.75 à l'état F.C.T révélant la présence de l'eutectique de structure hexagonale $CuTi_3Sn_5$

D'autre part, l'eutectique $CuSn_3Ti_5$ semble moins sensible à l'opération de filage à chaud que l'eutectique Cu_2TiAl qui est caractérisé par une morphologie complètement fragmentée. (Figure 64 à Figure 67).

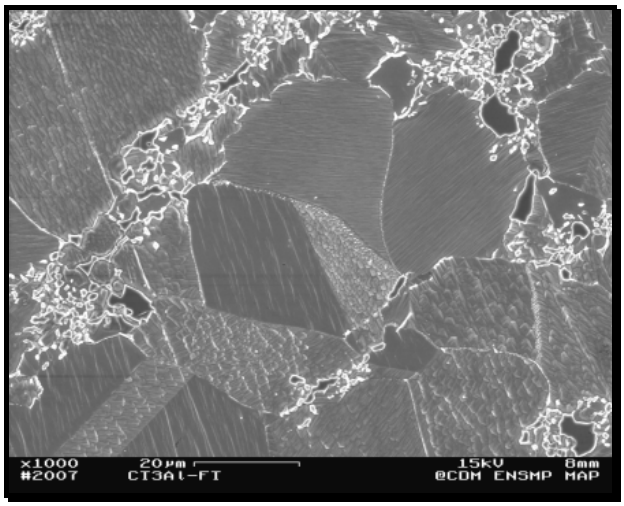


Figure 64: La structure dendritique de l'alliage CuTi3Al2 a été effacée et la fine précipitation intragranulaire de l'état brut a apparemment été dissoute. (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

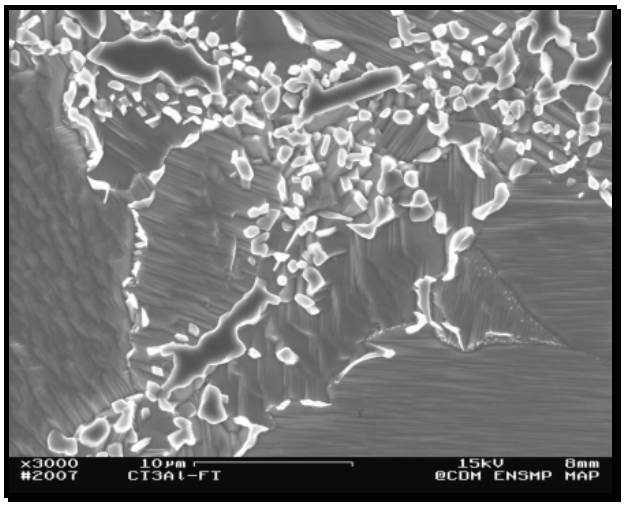


Figure 65: L'opération de filage à chaud suivi d'une trempe a provoqué le fractionnement de l'eutectique Cu_2TiAl de l'alliage CuTi3Al. (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

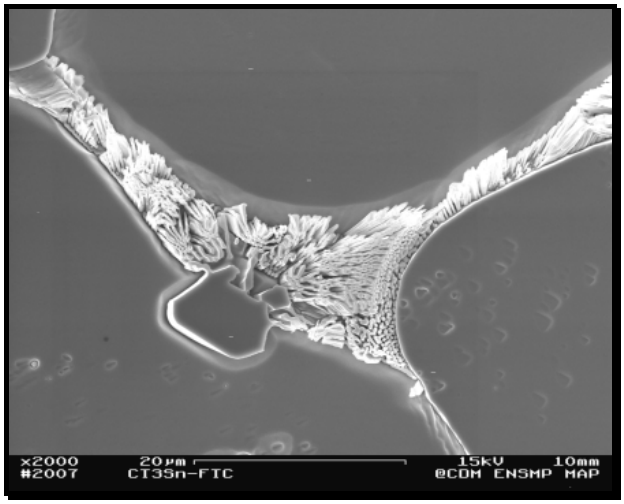


Figure 66: Comme dans le cas de l'alliage CuTi3Al2, l'alliage CuTi3Sn2.75 présente une microstructure exemptée de la précipitation intragranulaire observée à l'état brut de solidification. (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

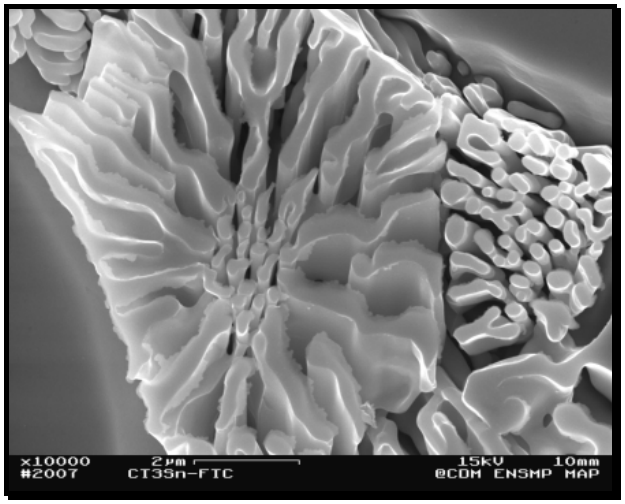


Figure 67: Le filage à chaud de l'alliage CuTi3Sn2.75 n'a pas induit le fractionnement de l'eutectique CuTiSn à la différence de l'alliage CuTi3Al2 (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

II-2. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ETATS F.C.T ET APRES TRAITEMENT A T>900°C

A partir des données précédentes, les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages à l'état filé trempé ont été comparées à celles obtenues à partir d'échantillons ayant subi une mise en solution (Tableau 9).

L'intérêt de cette comparaison est d'évaluer l'efficacité du filage, la nécessité d'un traitement thermique à température élevée ultérieur ou encore de pouvoir surligner les difficultés pouvant être rencontrés quant à l'obtention d'un matériau homogène.

Le cas de l'alliage CuNi15Sn8 paraît comme étant le plus trivial. En effet, en confrontant ses caractéristiques mécaniques et électriques à l'état filé trempé et après une mise en solution, aucun changement n'apparaît. La trempe de l'alliage suivant le filage à chaud a été suffisamment efficace pour éviter la précipitation de la phase γ-$D0_3$ et obtenir une matrice en solution solide sursaturée. Les essais de revenu pourront donc être effectués à partir de cet état.

Les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 évoluent si un traitement de mise en solution est réalisé après le filage à chaud et la trempe. La taille de grain augmente

tandis que la dureté de Vickers et la conductivité électrique diminuent prouvant l'instabilité du système. Néanmoins, ce comportement est logique et il implique que les essais de revenus pourront être pratiqués à partir de l'état F.C.T pour profiter du durcissement généré par l'opération de filage.

Alliages	Etat	Taille des grains (µm)	%I.A.C.S	Dureté Vickers (HV2)
CuNi15Sn8	FT	220	9	115
	MS (900°C-1h)	220	8	115
CuNi6Si1.8Cr	FT	20	27	106
	MS (1000°C-1h)	130	16	178
CuTi3Sn2.75	FT	74	7	215
	MS (950°C-3h)	131	5	93
CuTi3Al2	FT	76	14	203
	MS (950°C-3h)	134	15	87

Tableau 9: Caractéristiques mécaniques et électriques des alliages de l'étude à l'état F.C.T et après une mise en solution.

Le cas le plus atypique est l'alliage CuNi6Si1.8Cr dont la mise en solution à partir de l'état filé trempé provoque une augmentation de la dureté Vickers malgré l'augmentation de la taille moyenne des grains. En d'autres termes, la phase possédant un structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si et qui a été observée dans l'alliage après un traitement à 1000°C pendant 2 heures augmente la dureté de l'alliage. Ce résultat avait d'ailleurs été pressenti au cours de l'analyse des phases en présence dans l'alliage dû à son fort degré de cohérence avec la matrice de cuivre (§ I-3.2.3)

L'hypothèse de la formation de cette phase à partir d'une phase métastable γ'-$Ni_{31}Si_{12}$ a été soutenue lors de l'étude du mécanisme de solidification de l'alliage (§ I-3.2.4). Néanmoins, sa formation lors de la trempe n'est pas exclue.

L'influence incontestable de la phase possédant une structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si sur l'augmentation de la dureté du CuNi6Si1.8Cr sans qu'une altération significative de sa conductivité électrique soit perceptible a motivé une étude plus approfondie. Le principal intérêt de cette démarche est de comprendre les origines de sa formation et de déterminer les traitements thermiques les plus favorables à son apparition. L'étude de la précipitation dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr traitée dans la partie D-II abordera la question de son efficacité sur les propriétés électriques et mécaniques du matériau lors des revenus et donc de la nécessité de favoriser ou non sa présence par des traitements thermiques adéquates.

II-3. LE CAS ATYPIQUE DE L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr

Pour suivre avec précision les transformations de phase à l'état solide des essais de résistivité électrique anisotherme ont été réalisés avec différentes vitesses de chauffe et de refroidissement. Afin de valider ces essais et de comprendre les mécanismes de transformation susceptibles d'opérer dans le CuNi6Si1.8Cr, l'alliage CuNi15Sn8 a été pris comme référence.

II-3.1. Comportement électrique en température : Parallèle avec l'alliage CuNi15Sn8

La résistivité électrique est conditionnée par une mobilité plus ou moins aisée des électrons. La vibration thermique du réseau (ou diffusion due aux phonons) comme la présence de défauts cristallins (atome de soluté, lacunes, dislocations, joints de grains) sont à l'origine d'une modification de la conductivité électrique de l'alliage (Partie A-§ I-1.4).

Le suivi de l'évolution de la résistivité électrique en température permet d'être informé sur les modifications microstructurales du matériau. Ainsi, dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 F.C.T, la variation de la résistivité électrique en fonction de la température à partir d'un état filé trempé présente trois étapes distinctes(Figure 68).

Lors de la montée en température depuis l'ambiante (stade I), la résistivité électrique varie proportionnellement avec la température jusqu'aux environ de 400°C. Cette évolution s'explique par la prédominance du terme dû aux phonons exprimée dans la loi de Matthiessen :

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_{imp}$$

Où ρ_{imp} et ρ_{ph} sont les influences imputées respectivement aux phonons et aux impuretés sur la résistivité électrique.

Au delà de 780°C (stade III), la résistivité électrique évolue de façon similaire en fonction de la température et quasiment parallèlement à la courbe du premier stade. L'évolution de la résistivité électrique liée à la présence de nouveaux défauts cristallins générée par la précipitation ou la dissolution de phase n'a donc plus court. Ce résultat est cohérent avec la littérature puisque selon le digramme pseudo binaire CuNi15Sn, l'alliage de l'étude pourrait bien être monophasé α à partir de 800°C (§ I-1.2 et Partie A-§ II-1).

Entre ces deux étapes, une dérive par rapport au comportement linéaire de la résistivité électrique en fonction de la température est observée. Les changements de pente observés sont attribués à la mise en solution ou à la dissolution des phases en présence.

Lors du refroidissement de l'alliage, la résistivité électrique a un comportement identique à celui observé lors de la chauffe (stade III) jusqu'à 780°C. A partir de cette température (stade II), des changements de pente plus significatifs qu'à la chauffe sont observés. La diminution de la résistivité électrique est étagée, et à chaque palier peut être associé une transition de phase à l'état solide. Ainsi, la séquence de transformation $\alpha \rightarrow \gamma\text{-}D0_3 \rightarrow \gamma\text{-}D0_3$ (discontinue) $\rightarrow L1_2 + D0_{22}$ peut être décrite à partir du suivi de la résistivité électrique lors du refroidissement avec des écarts de températures de transition n'excédant pas 10°C en comparaison avec les données de la littérature.

La superposition de la courbe du suivi de la résistivité électrique avec le signal d'A.T.D enregistré avec une rampe de vitesse identique révèle qu'aux sensibles modifications de la conductivité électrique ne sont associés qu'une légère déviation du signal de base du signal d'A.T.D. De cette dernière technique aucune séquence de transformation précise ne peut donc être établie dans le cadre de l'étude de l'alliage CuNi15Sn8.

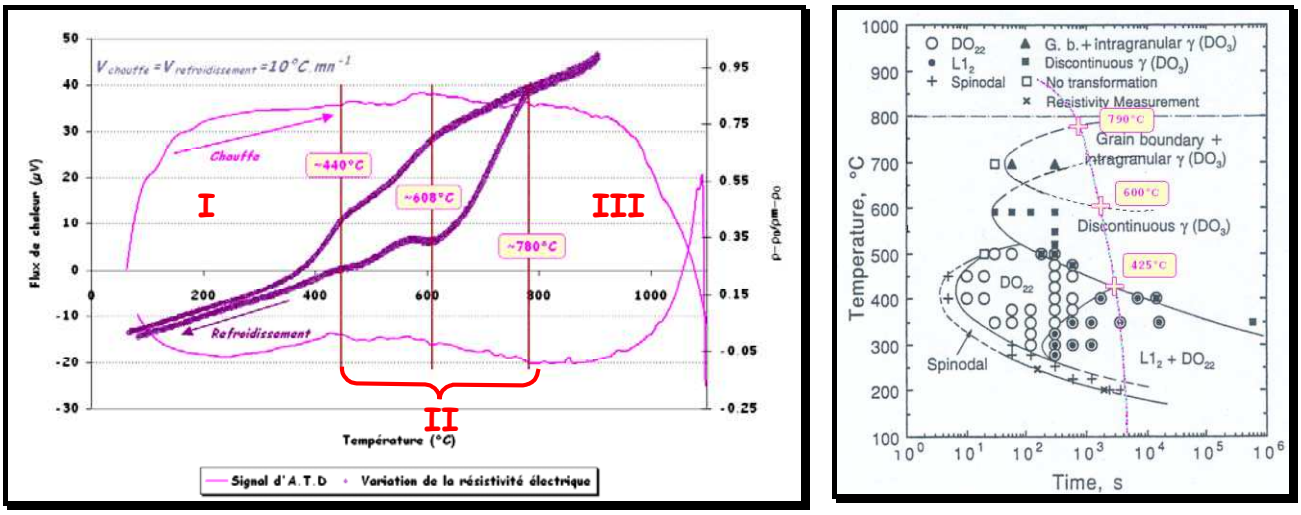


Figure 68: Superposition de la courbe de résistivité électrique anisotherme et du signal d'A.T.D obtenus sur l'alliage CuNi15Sn8 (enregistrements réalisés pour une rampe de chauffe et de refroidissement de 10°C.min^{-1}). Distinction des transformations de phase à l'état solide à partir du diagramme T.T.T du CuNi15Sn8 [1998ZHA].

En conséquence, le suivi de la résistivité électrique est une puissante technique d'étude de la décomposition d'une solution solide sursaturée.

Ainsi, après avoir testé son efficacité sur l'alliage CuNi15Sn8, la même expérience a été menée dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr pour tenter de déterminer les conditions d'apparition de la phase possédant une structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si. Afin de gagner en clarté cette dernière phase sera dénommée β'_1-Ni_3Si dans tout le reste du document.

L'allure générale de la courbe de la résistivité électrique du CuNi6Si1.8Cr à partir d'un état traité à 1000°C pendant deux heures se caractérise comme dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 par une augmentation linéaire de la résistivité électrique en fonction de température entre 25°C et 440°C (Figure 69). Jusqu'aux environs

de 980°C, la courbe de la résistivité électrique s'écarte légèrement de la linéarité en température signe d'une réaction de dissolution.

A partir de 980°C, la pente de la résistivité électrique change brutalement jusqu'à la température de consigne maximale où un maintien en température de quelque minutes a été programmé. A cette température correspond le pic endothermique observé sur la courbe d'A.T.D lors d'une chauffe à 10°C.min^{-1}.

Par contre, au refroidissement, l'évolution de la résistivité électrique du CuNi6Si1.8Cr diffère significativement de celui observé à la chauffe (Figure 70). En effet, avant qu'un comportement linéaire et parallèle ne s'instaure comme dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8, deux décrochements successifs sont observés. Le premier correspond à une diminution de la résistivité électrique par rapport à une ligne de base tracée parallèlement à celle obtenue à la chauffe et le second à une augmentation. Ce phénomène a été observé non seulement au cours de deux cycles d'essais identiques mais aussi au cours de cycle dont la vitesse de chauffe et de refroidissement était quatre fois plus rapide (Figure 71).

La diminution excessive de la résistivité électrique au cours du refroidissement peut être attribuée à la précipitation de la phase β'_1-Ni_3Si. L'augmentation de la résistivité électrique qui suit peut alors être associée à sa dissolution. Le signal d'A.T.D ne semble mettre en évidence que la réaction de précipitation à haute température.

En poursuivant le refroidissement, la nouvelle chute de la résistivité électrique aux environs de 806°C peut être interprétée comme résultant d'une réaction de précipitation. D'autre part, cette variation est corrélée à la transformation irréversible qui est observée sur les thermogrammes lors des refroidissements de l'alliage. L'irréversibilité du phénomène peut d'ailleurs être confirmée en considérant que le comportement de la résistivité électrique est antisymétrique dans cet intervalle de température pour un cycle de chauffe et de refroidissement. Néanmoins, l'étude précédente réalisée sur le CuNi15Sn8 a montré que les réactions semblaient moins accentuées durant la chauffe que lors du refroidissement. La possibilité qu'à cette fluctuation soit associée la précipitation de la phase δ-Ni_2Si, phénomène réversible n'est donc pas exclue, bien qu'une étude plus minutieuse soit nécessaire pour confirmer cette hypothèse. A noter d'autre part, que l'apparition de cette phase induit un comportement électrique très similaire à celui associé à la précipitation de la phase γ-$D0_3$ de l'alliage CuNi15Sn8.

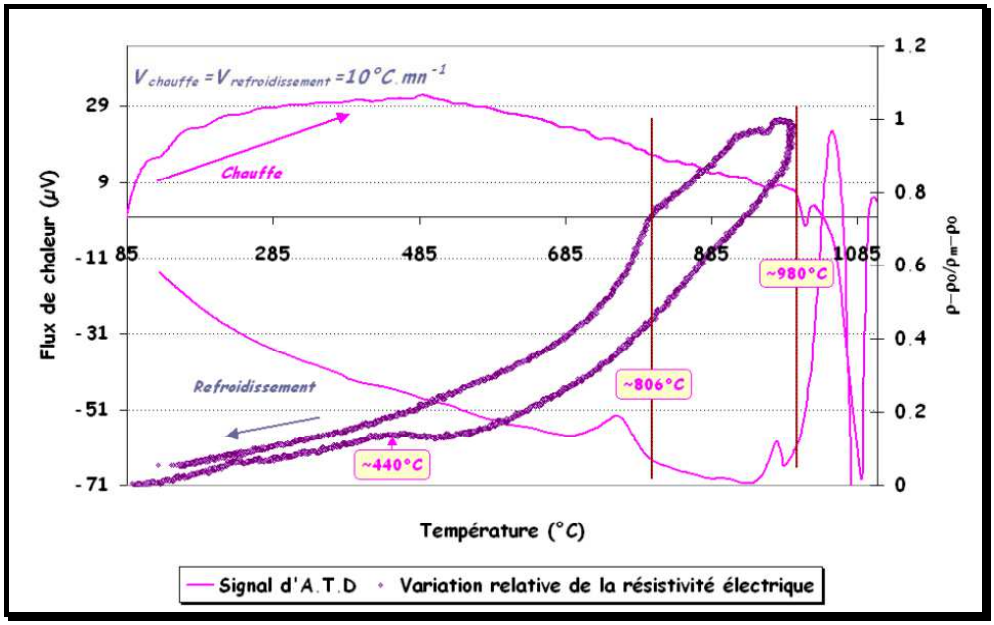


Figure 69: Superposition des signaux d'A.T.D et de résistivité électrique en condition anisotherme pour une rampe fixée à 10°C.min^{-1} et un maintien en température de 10 min dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8.

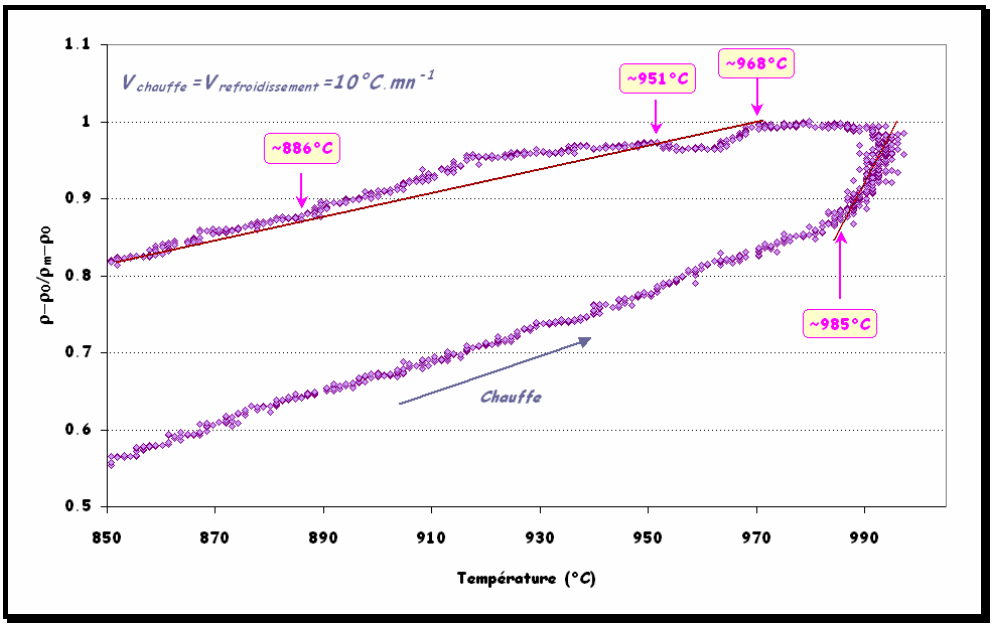


Figure 70: Au refroidissement le comportement de la résistivité électrique du CuNi6Si1.8Cr est différent de celui observé à la chauffe. Un retour linéaire n'est pas observé comme dans le cas du CuNi15Sn8. Deux décrochements apparaissent par rapport à une ligne de base théorique, caractéristiques d'une modification structurale. La formation et la dissolution de la phase β'_1- Ni_3Si pourrait à l'origine de ce phénomène.

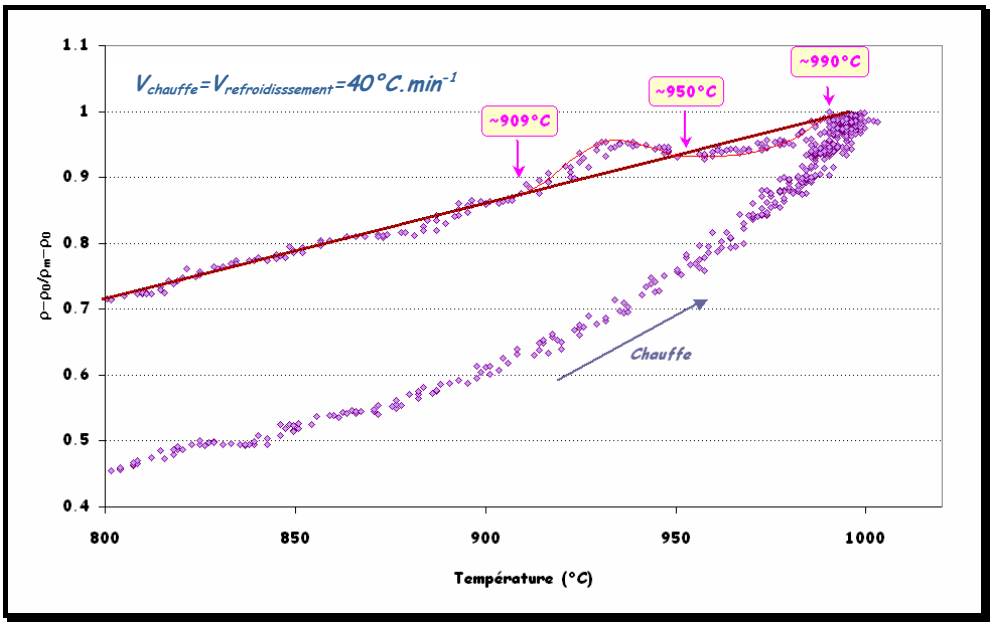


Figure 71: Le phénomène de double décrochement ne semble pas être attribué à un artefact expérimental. Ici est représentée la variation de la résistivité électrique anisotherme pour une rampe de chauffe et de refroidissement fixée à 40°C.min^{-1} avec un palier de 5 minutes à 1000°C dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

II-3.2. Evolution de la dureté en fonction de la température

Si le suivi de la résistivité en fonction de la température a permis de justifier l'hypothèse de la formation de la phase β'_1-Ni_3Si lors des traitements thermiques (à partir de la phase métastable $Ni_{31}Si_{12}$?) plutôt que lors de la trempe, reste à savoir comment évolue la dureté en fonction de la température afin de cibler les traitements thermiques favorisant son apparition.

L'augmentation de la dureté est significative à partir d'un traitement à 950°C pendant deux heures (Figure 72). L'incrément de la dureté Vickers est de 80 HV2 et l'augmentation de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% d'environ 200 MPa. Au delà d'un traitement de 1000°C, la dureté ne subit plus de variation notable.

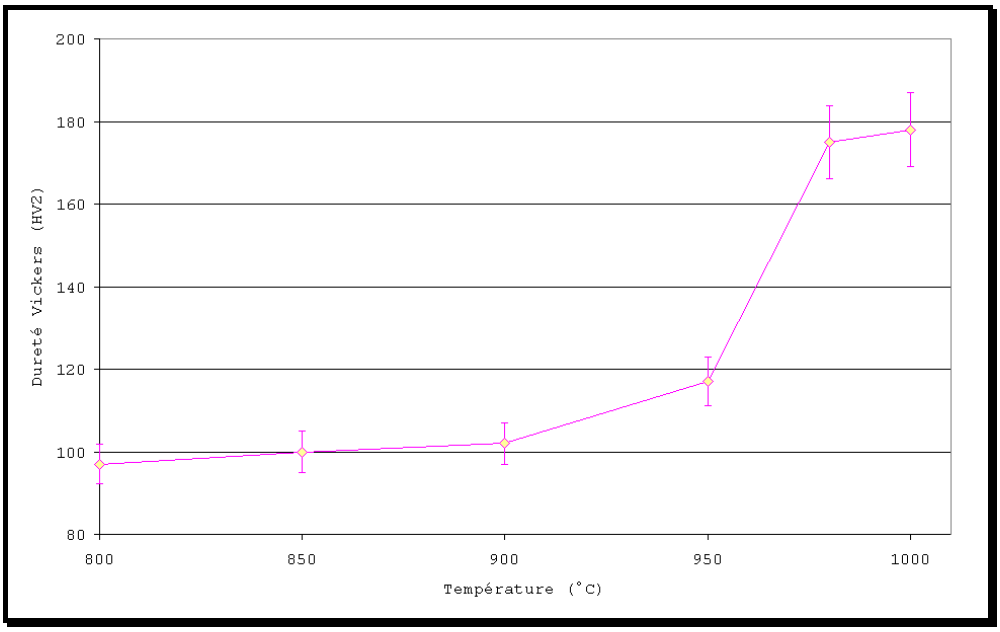


Figure 72: Variation de la dureté Vickers (HV2) en fonction de la température pour un temps de maintien fixé à 2h.

Le diamètre moyen des précipités après un traitement à 1000°C pendant deux heures a été estimé à 30 nm (§ I-3.2.3), et la fraction surfacique précipitée de l'ordre de 16.6%. En égalant la fraction surfacique à la fraction volumique précipitée, l'incrément de la contrainte d'écoulement selon B.Hutchinson *et al.* [1990HUT] s'élèverait à $\Delta\tau = 6\ f^{1/2}/r = 180$ MPa soit environ 60 HV, ce qui est bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

III. CONCLUSION

Parmi les quatre alliages choisis dans le cadre de cette étude seul le CuNi15Sn8 présente un état monophasé α dans des conditions d'élaboration industrielle bien qu'il semble être à la stricte limite du domaine biphasé $\alpha+\gamma$. L'opération de filage à chaud a provoqué une recristallisation et restauration dynamique efficace permettant de choisir cet état de référence (ou état initial) pour l'étude de la précipitation au cours de revenu thème de la quatrième partie de ce document.

Les alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.74 présentent chacun un eutectique de fin de solidification dont la dissolution est impossible à l'état solide. D'autre part, si dans le cas de l'alliage CuTi3Al2 le filage à chaud conduit à une fragmentation de l'eutectique Cu_2TiAl, le $CuTi_5Sn_3$ semble insensible à cette opération. Néanmoins, la fine précipitation observée à l'état brut de fonderie et supposée être la phase d'équilibre Cu_4Ti n'est plus observée. En conséquence comme dans le cas du CuNi15Sn8 l'état F.C.T peut être conservé pour ces deux alliages pour la poursuite de l'étude.

Enfin, le cas le plus atypique est celui de l'alliage multiphasé CuNi6Si1.8Cr qui à l'état brut présente essentiellement deux phases majoritaires dans la matrice c.f.c α, Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ certainement formées depuis l'état liquide ainsi qu'une fine dispersion dans les branches dendritiques. La dissolution de cette fine précipitation associée à l'observation M.E.T d'une phase de structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si pour un traitement thermique supérieur à 950°C, laisse supposer qu'une partie de la fine précipitation est une phase métastable proche de $Ni_{31}Si_{12}$ à partir de laquelle se forme la seconde phase. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par le suivi de la résistivité électrique anisotherme. La formation de cette phase cohérente avec la matrice de cuivre induit une augmentation de près de 180 MPa de la limite d'élasticité conventionnelle soit approximativement 60 HV. La poursuite de l'étude sur la précipitation induite par les vieillissements s'articulera donc autour des propriétés mécaniques à partir d'un état F.C.T et elles seront comparées à un état F.C.T suivi par un traitement à 1000°C pendant 2 heures avant revenus.

IV. 🕮 BIBLIOGRAPHIE

[1971VIR] V.P.Virdis, U.Zwicker, *Phasengleichgewichte im System Kufper-Titan-Aluminium*, Zeitschrift für Metallkunde, 62, (1971), pp. 46-51

[1973BOW] T.F.Bower, D.A.Granger, *Metals Handbook*, vol.8, 8th edition, ASM, Metals Park.

[1983BRU] J.Y.Brun, *Equilibres de phases à l'état solide, résistivité électrique et dureté d'alliages Cu-Ti-Al riches en cuivre*, Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble (1983)

[1990HUT] B.Hutchinson, R.Sundberg, M.Sundberg, *High strength-High conductivity copper alloys : a review of current status and future potential,*, Invited presentation for Copper'90 conference, Västeras, Sweden, October 1990, 16 p.

[1992ASM] ASM International, *Alloy phase diagrams*, ASM Handbook, vol 3, (1992)

[1996POP] A.Popa, S.Constantinescu, J.R.Groza, I.Bock, *New high-temperature copper alloys,* Journal of Materials Engineering and Performance, 5, 6 (1996), pp. 695-698

[1996VAN] S.Van Dyck, L.Delaey, L.Froyen, L.Buekenhout, *Microstructural evolution and its influence on the mechanical properties of a nickel silicide based intermetallic alloy*, Intermetallics, 5, (1997), pp. 137-145

[1997VAN] S.Van Dyck, L.Delaey, L.Froyen, L.Buekenhout, *Microstructural evolution during powder metallurgical processing of a Ni3Si-based intermetallic alloy*, Materials Characterization, 38, (1997), pp.1-12

[1998ZHA] J.C.Zhao, M.R.Notis, *Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy*, Acta Materialia, 46, 12, (1998), pp. 4203-4218

[2000SCH] J.C.Schuster, M.Naka, T.Shibayanagi, *Crystal structure of Cu-Sn3Ti5 and related phases*, Journal of Alloys and Coumpounds, 305, (2000), pp.L1-L3

[2001NAK] M.Naka, J.C. Schuster, I.Nakade, S.Urai, *Determination of the liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti*, Journal of phase Equilibria, 22, 3 (2001), pp. 352-356

[2003MIE] J.Miettinen, *Thermodynamic description of the Cu-Ni-Sn system at the Cu-Ni side*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 27, (2003), pp. 309-318

[2005MIE] J.Miettinen, *Thermodynamic description of the Cu-Ni-Si system in the copper-rich corner above 700°C,* Computer Coupling of Phase diagrams and Thermochemistry, 29, (2005), pp. 212-221

PARTIE D

Etude de la précipitation dans les alliages CuNi15Sn8, CuNi6Si1.8Cr, CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 lors des traitements de revenu. Corrélation entre les propriétés mécaniques et électriques et la microstructure.

PARTIE D-I

Etude de la précipitation dans l'alliage ternaire CuNi15Sn8 et du rôle d'éléments d'addition sur ses propriétés mécaniques.

Depuis les années 1970, les alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn riches en cuivre sont l'objet de nombreuses études du fait que sous certaines conditions de composition et d'élaboration, les caractéristiques mécaniques concurrencent celles développées par les alliages Cu-Be (partie A). Néanmoins, cette famille d'alliages dont fait partie le CuNi15Sn8 est d'autant plus sensible aux phénomènes de macros et microségrégation que la teneur en étain est importante. En conséquence les alliages de substitution les plus prometteurs comme le CuNi15Sn8 sont aussi les plus difficiles à élaborer par les méthodes traditionnelles. D'autre part, la faible ductilité de l'alliage est un problème supplémentaire qui se répercute essentiellement sur ses possibilités de mise en forme.

Le premier chapitre de cette partie consiste en une analyse métallurgique du CuNi15Sn8 où les propriétés mécaniques développées par l'alliage ont été corrélées aux mécanismes de précipitation. A partir de ces résultats qui ont confirmés la faible ductilité de l'alliage, l'effet des éléments d'addition est abordé dans une seconde partie en procédant à une étude microstructurale (M.O, M.E.B, microsonde de Castaing, sonde E.D.X) et mécanique de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb.

PARTIE D-I : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE TERNAIRE CuNi15Sn8

TABLE DES MATIERES

I. L'ALLIAGE CuNi15Sn8 ET INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 111

II. ETUDE EXPERIMENTAL DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU 111

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR ESSAIS DE DURETE VICKERS 111

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE 115

II-3. LES PREMIERS INSTANTS DE DURCISSEMENT ET LA DECOMPOSITION SPINODALE 117

II-4. CONCLUSION 117

III. ETUDE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS L'ALLIAGE CuNi15Sn8 118

III-1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 118
III-1.1. Eléments d'addition et leur influence sur la précipitation cellulaire 118
III-1.2. Corrélation entre les éléments d'ajout et propriétés mécaniques 118

III-2. ETUDE METALLURGIQUE DU CuNi15Sn8MnMgNb 122
III-2.1. Elaboration du CuNi15Sn8MnMgNb et microstructure à l'état filé 123
III-2.2. Comportement mécanique et évolution microstructurale au cours des revenus 124
III-2.3. Elément d'addition et leur influence sur la microstructure au cours des revenus 127

III-3. ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES CuNi15Sn8 ET CuNi15Sn8MgMnNb AU COURS DES REVENUS 130

III-4. CONCLUSION 132

IV. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE MISE EN SOLUTION ET DE LA TREMPE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET MICROSTRUCTURAL AU COURS DE REVENU. 132

IV-1. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE MONOPHASE α POSTERIEURE AU FILAGE A CHAUD 133

IV-2. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE BIPHASE α+γ 136

IV-3. CONCLUSION 142

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 142

VI. ANNEXE : METHODE D'ELABORATION ET INFLUENCE SUR LA PRECIPITATION CELLULAIRE 143

VII. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 146

I. L'ALLIAGE CuNi15Sn8 ET INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Si les caractéristiques mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8 lui permettent d'accéder au rang des meilleurs substituts au CuBe2, son élaboration par des méthodes conventionnelles (coulées continue ou semie continue) demeure délicate. La forte ségrégation de l'étain dans l'alliage, tout comme l'affinité chimique du cuivre avec l'oxygène environnant sont des facteurs qui nuisent fortement à la fabrication du matériau. D'autre part, cet alliage possède une faible conductivité électrique (de l'ordre de 8 %I.A.C.S) en comparaison avec celle du CuBe2 (22 %I.A.C.S) après un traitement thermomécanique similaire[1].

Fondamentalement, la corrélation entre les séquences de précipitation de phase à l'état solide et les propriétés mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8 est connue depuis les années 70. Néanmoins, l'optimisation de l'élaboration de l'alliage en terme de réduction voire de suppression d'inclusion dans l'alliage ou d'augmentation de la ductilité restent des sujets peu abordés par la littérature.

Cette partie se consacre donc aux méthodes pouvant être employées pour optimiser l'élaboration du CuNi15Sn8 en se basant uniquement sur l'ajout d'éléments d'addition ou sur des traitements thermiques spécifiques.

Un examen préalable du durcissement structural du CuNi15Sn8 élaboré au L.B.I a tout d'abord été établi (chapitre II). Les résultats expérimentaux ont révélé des problèmes d'oxydation « interne » et de ductilité anormalement faible conjuguée à des résistances mécaniques inférieures à celles attendues. Pour remédier à ces difficultés, deux stratégies de recherche ont été suivies : la première a tenté d'évaluer l'efficacité des éléments Mn, Mg, et Nb sur l'amélioration des propriétés mécaniques (Chapitre III), tandis que la seconde s'est focalisée sur l'influence de l'état initial de l'alliage avant les revenus et en particulier dans le cas d'un traitement préliminaire dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ (Chapitre IV).

II. ETUDE EXPERIMENTAL DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU

Les essais de revenu ont été réalisés dans la gamme de température [350-500]°C conformément à la littérature avec un temps de maintien n'excédant pas 24h. Ces expériences ont été réalisées sur l'alliage FT remis en solution à 900°C durant 1h et trempé à l'eau afin de profiter de la diffusion des atomes de soluté et d'obtenir un matériau homogène chimiquement.

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR ESSAIS DE DURETE VICKERS

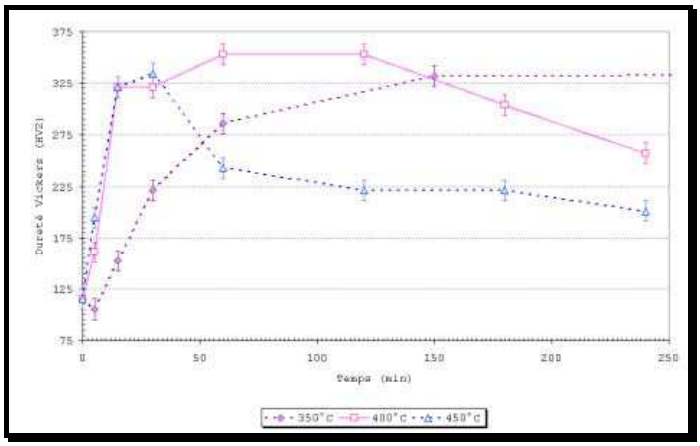
Les cinétiques de précipitation de l'alliage CuNi15Sn8 sont relativement rapides puisqu'en moins d'1h l'alliage atteint un état de durcissement maximal qui est optimal pour un revenu à 450°C avec une dureté Vickers de 350 HV2 (Figure 1).

Pris au cas par cas, les différences de comportement des courbes de dureté Vickers en fonction du revenu s'explique par l'influence de la température sur l'enchaînement des séquences de transformation de phase à l'état solide (Figure 1 (a) et Partie A-§II-1.2).

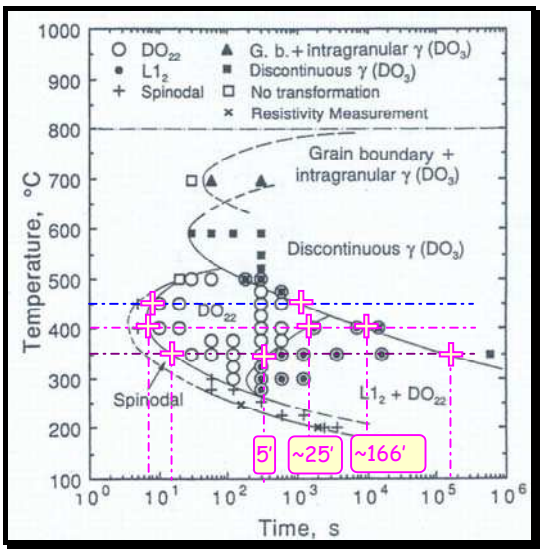
Ainsi, la variation de la dureté Vickers en fonction du temps obtenue pour un revenu à 350°C montre une stabilisation du durcissement de l'alliage à partir de 2 h de traitement (~330 HV2).

Au bout de 30h aucune variation significative de la dureté n'a pu être mise en évidence malgré l'émergence de la précipitation discontinue γ-$D0_3$ aux joints de grains (Figure 2 (b)). A noter qu'entre 20h et 30h de traitement la croissance de la précipitation discontinue n'est pas significative dans la matrice (Figure 2 (a) et (b)).

[1] Etat trempé écroui et revenu conduisant à l'optimisation des résistances mécaniques

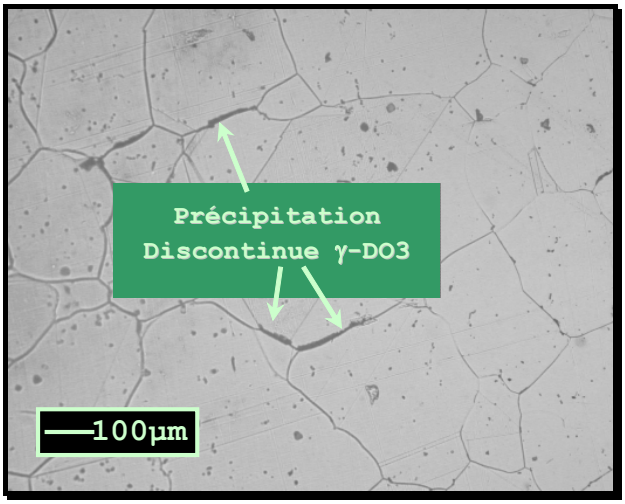


(a)

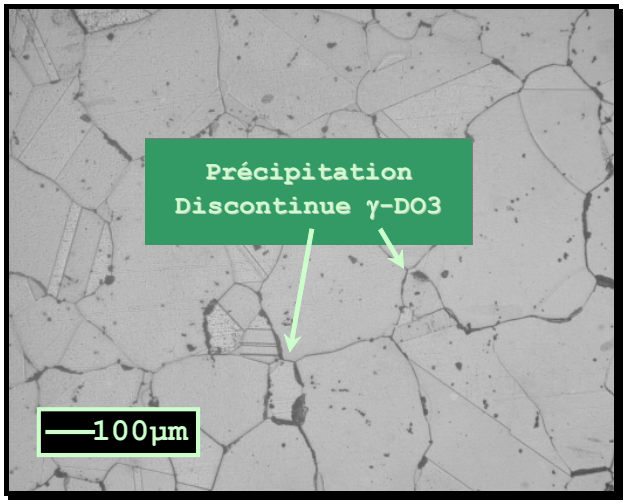


(b)

Figure 1: Le graphe de droite (a) illustre la variation expérimentale de la microdureté Vickers du CuNi15Sn8 en fonction de la température et du temps de revenu à partir d'un état remis en solution à 900°C-1h depuis un état FT. La dureté de l'alliage évolue suivant les séquences de transformation de phases du diagramme TTT (b) établi par Zhao [1998ZHA].



(a)

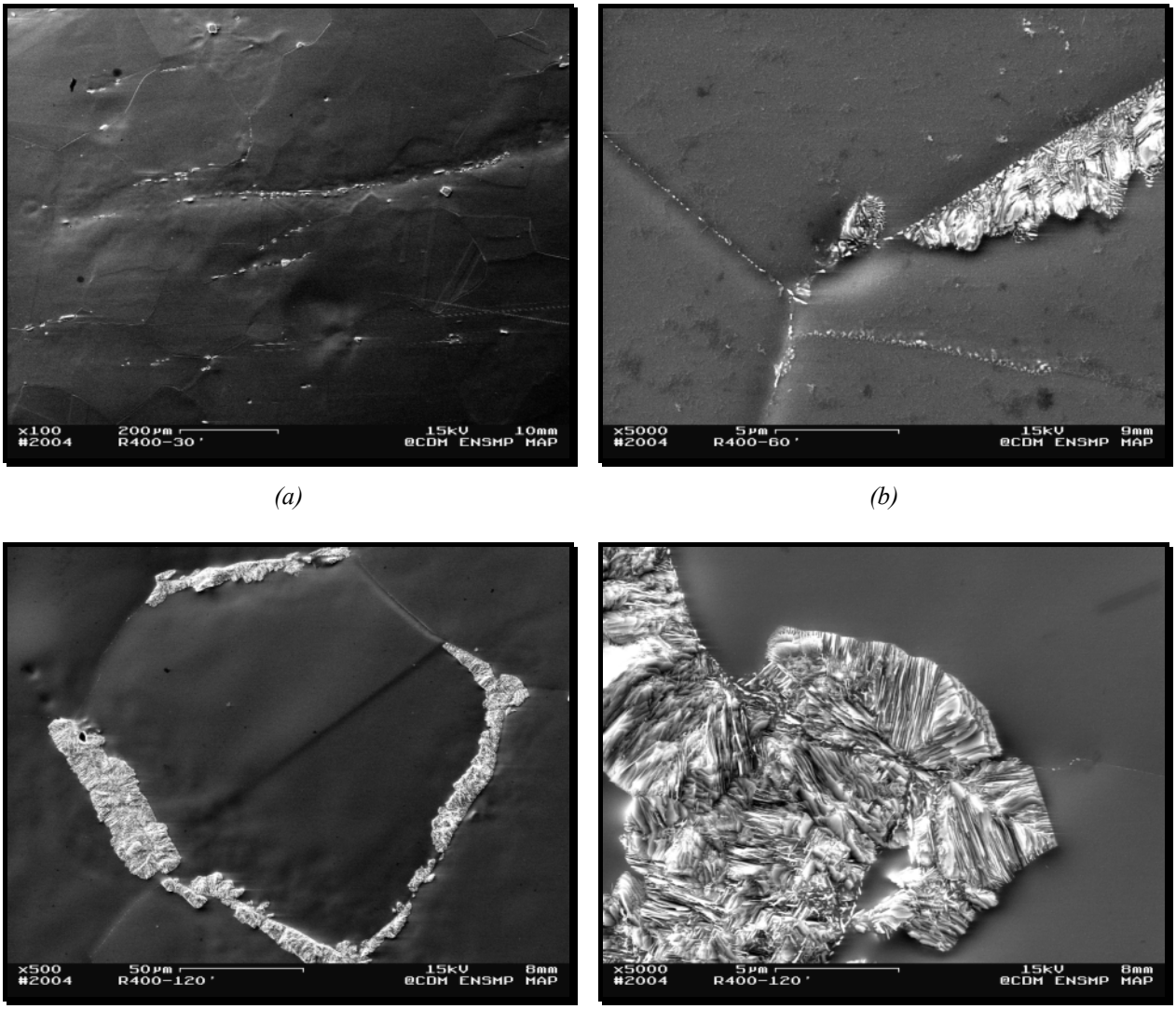


(b)

Figure 2: Emergence de la précipitation discontinue à partir des joints de grains pour un revenu à 350°C durant 20h (a) et 30h (b)(Microscopie optique /Révélateur métallographique)

La transition de phase $L1_2$+$D0_{22}$ → γ-$D0_3$ supposée débuter aux environs de 55h de traitement (Figure 1 (b)) semble donc avoir une cinétique plus rapide dans cet alliage puisqu'elle est observée dès 20h de traitement. Néanmoins, sa présence dans ces conditions ne semble pas affecter la dureté du CuNi15Sn8.

A la différence de l'alliage revenu à 350°C, un maintien à 400°C conduit non seulement à deux stades de durcissement mais aussi à une chute de la dureté à partir de 2h de traitement (Figure 1 (a)). La concordance entre les micrographies M.E.B et les essais de dureté Vickers conforte l'idée selon laquelle la croissance de la précipitation discontinue plus que son initiation est à l'origine de l'adoucissement de l'alliage (Figure 3 (a) à (d)).

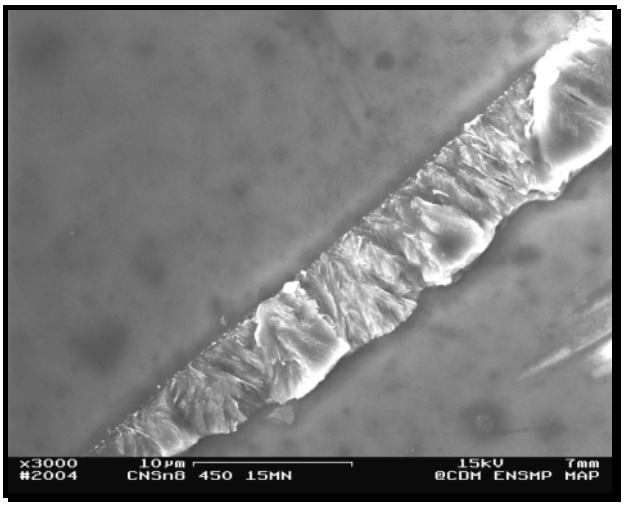


(a) *(b)*

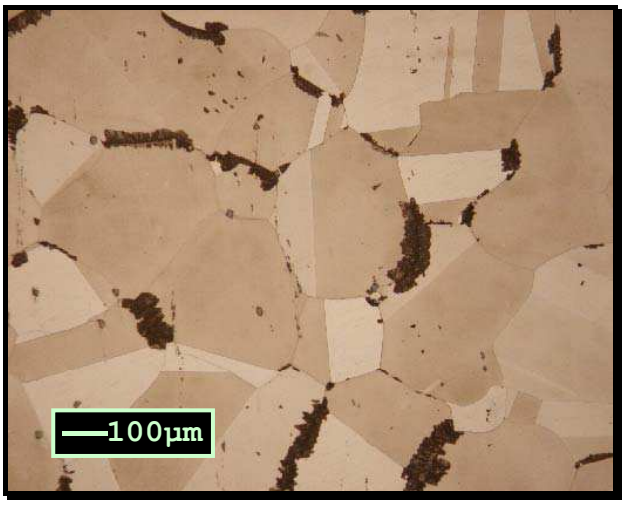
(c) *(d)*

Figure 3 : Evolution de la précipitation discontinue γ-$D0_3$ au cours d'un revenu à 400°C (M.E.B/e^-secondaires/Polissage électrolytique). A partir de 30 min de traitement la précipitation discontinue est observée aux joints de grains suivant une morphologie du type simple couture (b). Après 2h de traitement la précipitation discontinue se propage mais la matrice n'est pas encore totalement consommée (c)et (d). Les traînées de précipités observées sur l'échantillon traité à 400°C pendant 30 min correspondent aux oxydes de nickel et d'étain (a).

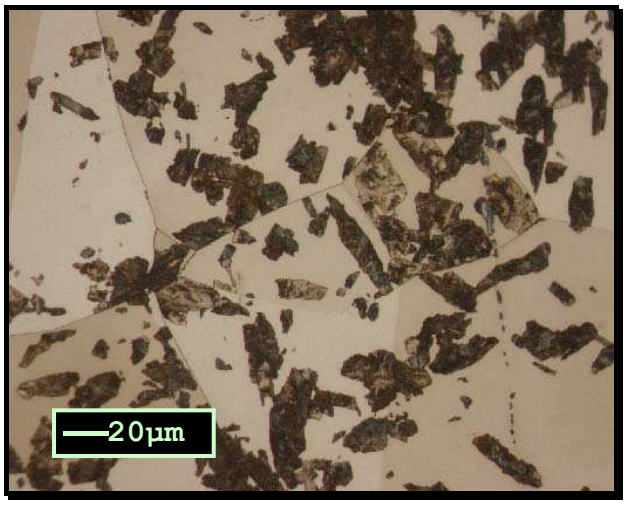
La variation de la dureté Vickers obtenue à partir d'échantillons maintenus à 450°C ne présente qu'un seul stade de durcissement durant la première heure de traitement similaire à celui observé pour un maintien à 400°C. Néanmoins, l'adoucissement de l'alliage est plus rapide puisqu'il intervient dès 30 min de traitement, caractéristique d'une augmentation des cinétiques de précipitation et de croissance avec la température. Comme dans le cas d'un maintien à 400°C, la précipitation discontinue s'initie aux joints de grains et se propage dans la matrice au cours du temps (Figure 4 (a) à (e)).



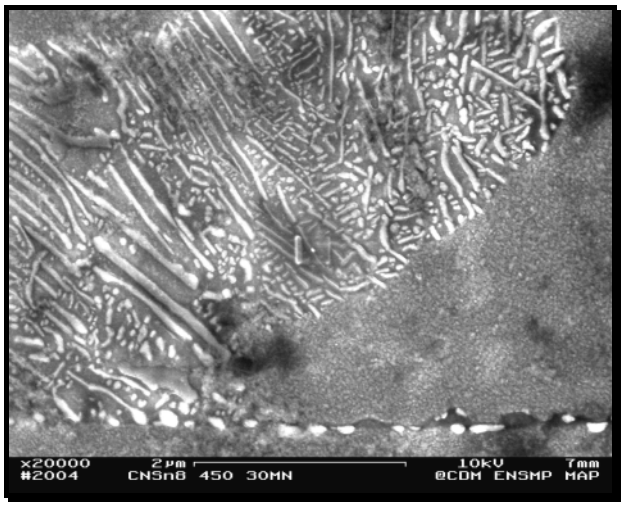
(a)



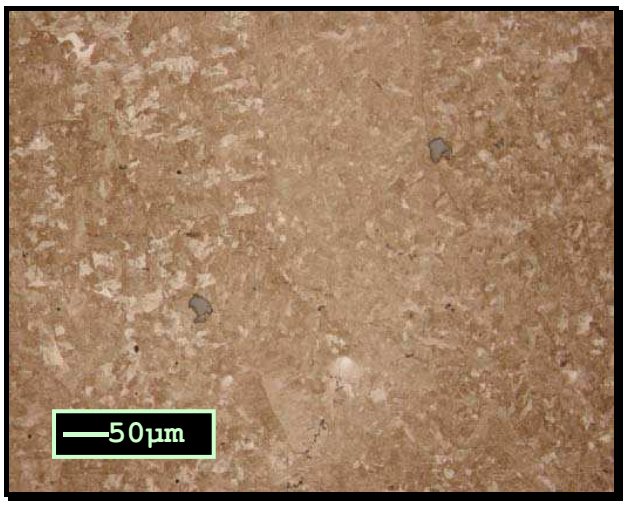
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4: Evolution de la précipitation discontinue au cours d'un revenu à 450°C. Dès 15 min de traitement la phase discontinue émerge aux joints de grains (a), puis continue sa croissance vers l'intérieur des grains (b) et (c) jusqu'à ce que la matrice soit totalement consommée au terme d'1h de traitement (e)

(Microscopie optique/M.E.B/e⁻ secondaires/Révélateur métallographique/Polissage électrolytique)

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE

L'analyse de l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps et de la température de revenu bien qu'étant un bon indicateur du durcissement de l'alliage ne permet d'accéder qu'à une information partielle de la réponse mécanique de l'alliage lors des revenus. En effet, les essais de dureté n'informent que sur un durcissement (ou un adoucissement) local mais ne rendent pas compte des effets d'hétérogénéité de la microstructure de l'alliage aussi bien sur sa résistance maximale à la traction que sur sa ductilité, un des critères de sélection du matériau. Pour accéder à ce paramètre, des essais de traction en sollicitation uniaxiale ont été réalisés à température ambiante.

La variation de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% et de la résistance maximale à la traction en fonction de la température de revenu et du temps de maintien montrent un comportement similaire à la variation de la dureté Vickers (Figure 5et Figure 6).

Ainsi, pour un maintien à 350°C, les résistances mécaniques augmentent continûment jusqu'à atteindre un palier à partir d'1h de traitement. A 400°C deux étapes de durcissement apparaissent conformément à la variation de la dureté Vickers en fonction du temps et enfin pour un traitement à 450°C une unique étape de durcissement est observée avant que n'intervienne l'adoucissement de l'alliage dès 30 min de traitement.

Comme observé sur les graphiques représentant la variation de la dureté Vickers en fonction du temps, le palier observé entre 15 et 30 min de maintien à 400°C subsiste tout comme la diminution de dureté observée durant les cinq premières minutes de traitement à 350°C. A ce décrochement ou palier est associé un temps d'existence voire d'évolution de la phase ordonnée métastable $D0_{22}$ vers la transition $D0_{22} \rightarrow L1_2+D0_{22}$

Le traitement thermique conduisant à l'optimisation des résistances mécaniques est obtenu pour un maintien à 400°C durant 2h. Ce revenu favorise la précipitation dans le domaine biphasé $D0_{22}+L1_2$. Néanmoins, la ductilité de l'alliage reste anormalement faible (<1%) (Figure 7), et la conductivité électrique n'excède pas 8%I.A.C.S.

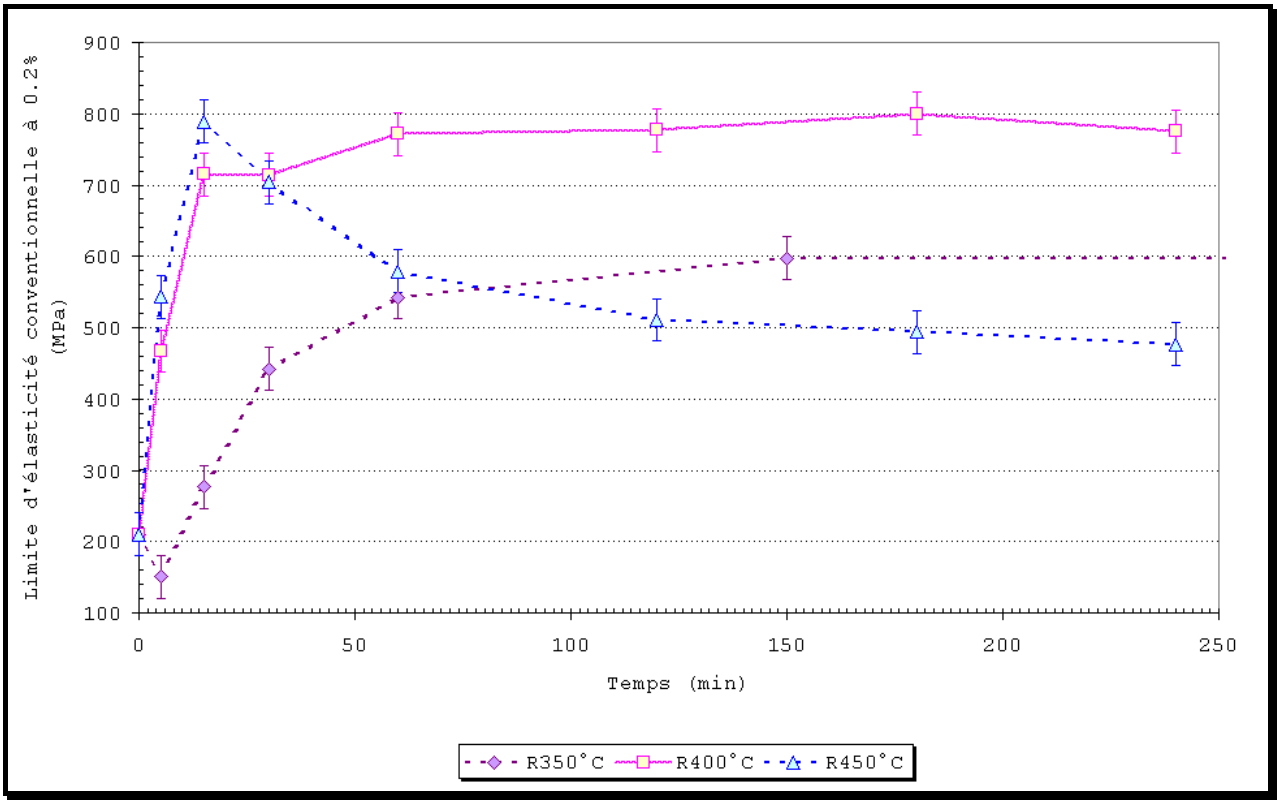


Figure 5: Variation de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% en fonction de la température et du temps de revenu

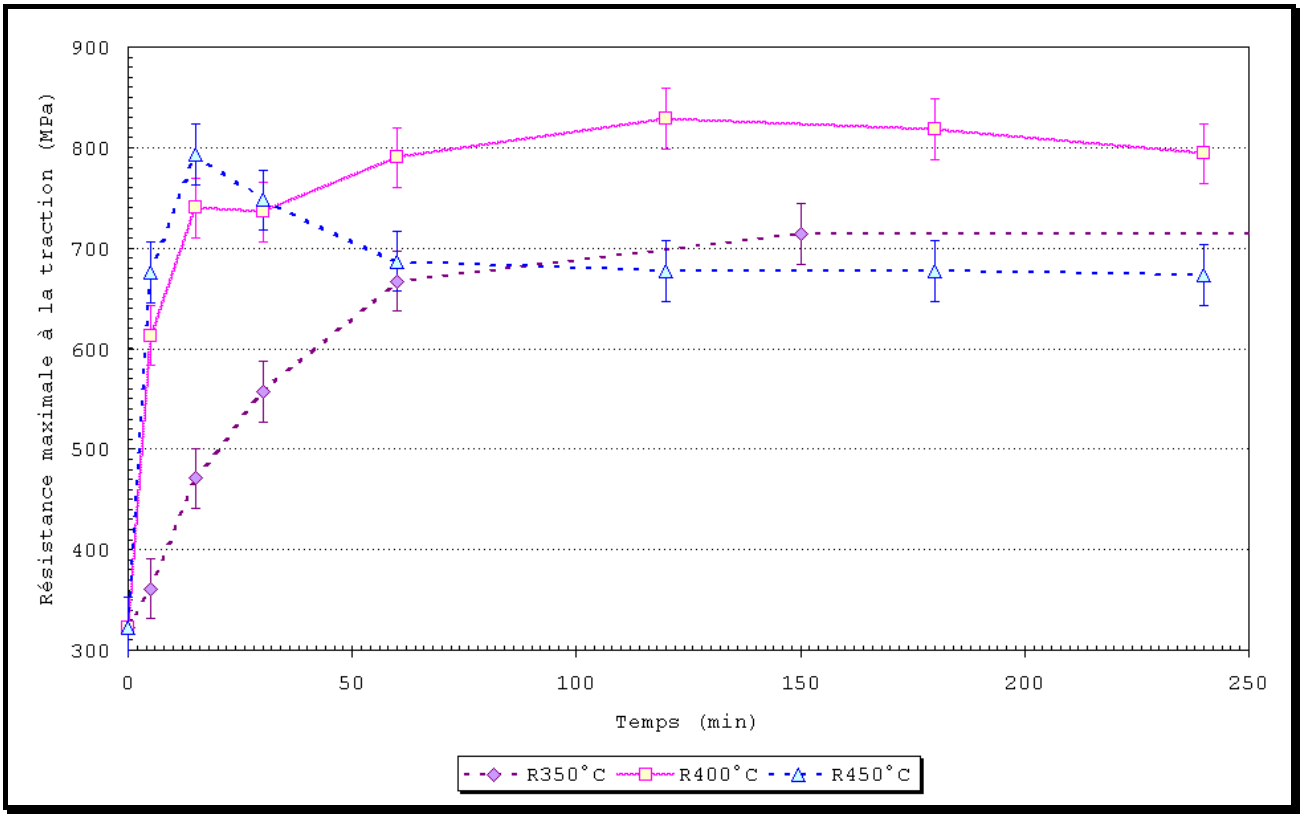


Figure 6: Variation de la résistance maximale à la traction en fonction de la température du temps de revenu

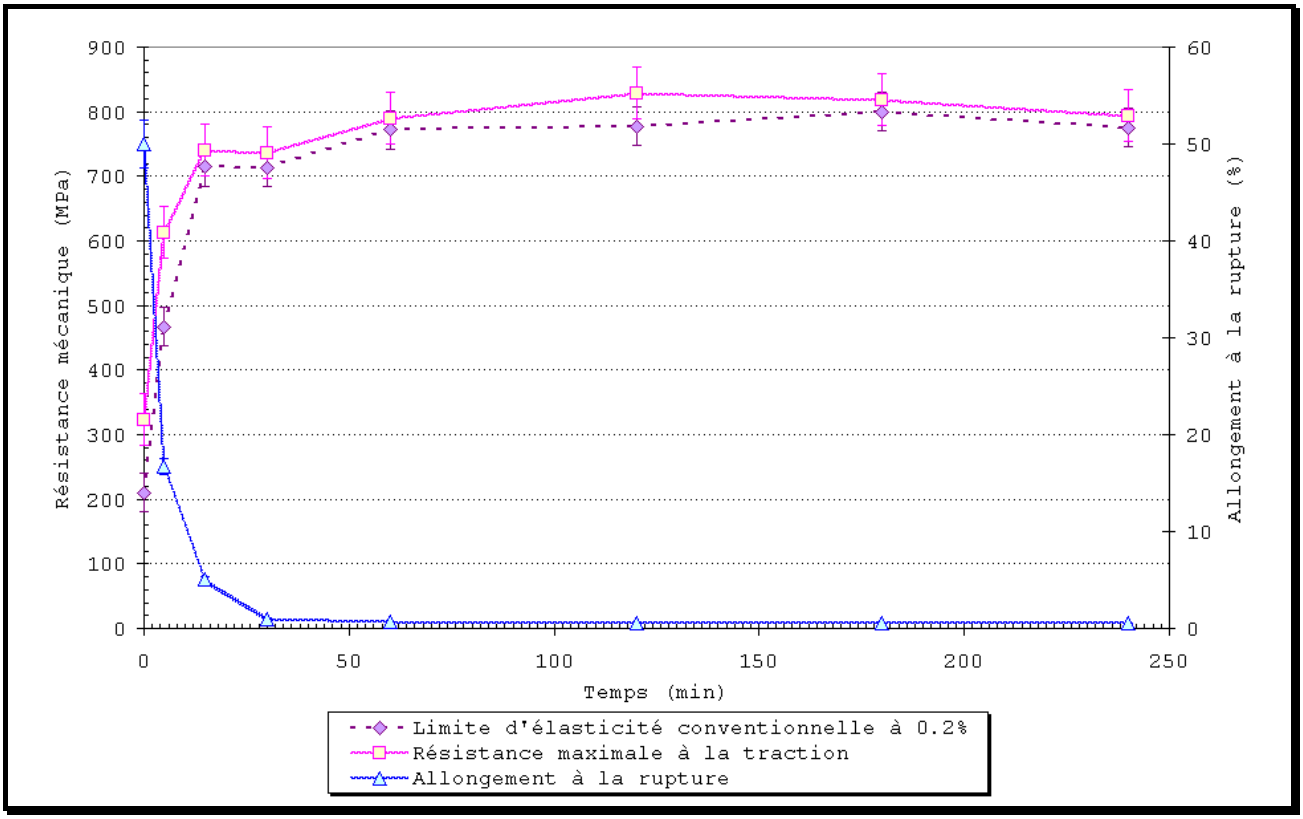


Figure 7: Caractéristiques mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8 en fonction du temps de maintien pour un revenu à 400°C

II-3. LES PREMIERS INSTANTS DE DURCISSEMENT ET LA DECOMPOSITION SPINODALE

L'allure générale des courbes des résistances mécaniques en fonction du temps et de la température de revenu diffère durant les cinq premières minutes de traitement. En effet, pour un maintien à 400°C ou à 450°C, les résistances mécaniques comme la dureté Vickers augmentent significativement à la différence du traitement à 350°C qui présente un décrochement de 10 HV2 correspondant à une diminution de la limite d'élasticité de 30 MPa. Ce résultat qui est de l'ordre de grandeur de la précision des mesures peut être interprété comme étant un palier ou une période d'incubation.

A l'opposé, l'augmentation de la dureté de l'alliage pour les traitements thermiques réalisés à 400°C et 450°C est rapide et ne présente pas de période d'incubation. Cette observation peut être un indice du durcissement de l'alliage par décomposition spontanée de la matrice. En effet, en se référant à la séquence de transformation de phase pour un traitement à 400°C, le décrochement ou palier a été interprété comme étant associée à la transition de phase $D0_{22} \rightarrow L1_2+D0_{22}$. Or, la phase $D0_{22}$ naît à partir des zones riches en étain de la microstructure spinodale impliquant qu'aucune différence de comportement mécanique n'est susceptible d'apparaître entre un revenu à 350°C et à 400°C si la décomposition spinodale est effectivement existante. Comme les résultats expérimentaux vont à l'encontre de cette proposition deux hypothèses peuvent être avancées. La première est que la décomposition spinodale n'a pas lieu à 350°C. En d'autres termes la transition microstructurale vers la phase métastable $D0_{22}$ s'effectue directement à partir de la matrice α. La seconde hypothèse est que la décomposition spinodale se produit simultanément avec la formation de la phase $D0_{22}$ en un temps suffisamment court pour ne pas être distinguée à partir des essais mécaniques réalisés. Le « nez » du diagramme TTT est dans ce cas supposé être décalé vers de plus basses températures expliquant ainsi la rapidité des cinétiques de transformation à l'état solide.

II-4. CONCLUSION

Les séquences de transformation de phase de l'alliage CuNi15Sn8 à l'état solide entre 350°C et 450°C sont bien établies. Les variations de dureté Vickers ou des résistances mécaniques en fonction de la température du revenu sont conformes à la littérature. Néanmoins, deux particularités expérimentales ont été révélées par ces essais.

En premier lieu, la précipitation discontinue émerge plus rapidement qu'attendue. D'autre part, son initiation aux joints de grains ne s'accompagne pas immédiatement d'un adoucissement du matériau. Une fraction minimale de la matrice semble devoir être consommée pour que la chute de la dureté soit observée.

La seconde particularité concerne la présence ou non de la décomposition spinodale à 350°C. En effet, les résultats des essais de dureté Vickers durant les premiers instants de revenu et les essais de traction en sollicitation uniaxiale révèlent que la réponse mécanique de l'alliage diffère des résultats attendus lorsque qu'une décomposition spontanée de la matrice se produit. Une période d'incubation est observée à 350°C à la différence des résultats des essais mécaniques réalisés à 400°C et 450°C qui sont caractérisée par une réponse immédiate de l'alliage. Néanmoins ces résultats ne sont pas suffisants pour trancher quant à la présence ou non de la décomposition spinodale dans la séquence de transformation de phase à l'état solide pour un revenu à 350°C. Ces résultats pourraient être complétés par des analyses microstructurales plus fines par M.E.T pour pouvoir établir la présence effective ou non de la décomposition spinodale.

Les propriétés mécaniques optimales sont obtenues pour un traitement à 400°C durant 2h. La résistance mécanique maximale à la traction est de 829 MPa pour une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 777 MPa, mais un allongement à rupture inférieur à 1%. Cette faible ductilité a conduit à envisager une solution favorisant une modification de la composition de l'alliage par l'ajout d'éléments mineurs. Ainsi, une étude bibliographique traitant l'influence des éléments d'addition sur le comportement mécanique des alliages ternaires Cu-Ni-Sn a été réalisée afin de sélectionner les éléments apparaissant comme étant les plus efficaces pour améliorer l'allongement à rupture tout en veillant à préserver les propriétés mécaniques développées à température ambiante.

III. ETUDE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS L'ALLIAGE CuNi15Sn8

III-1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude des cinétiques de précipitation dans les alliages ternaires Cu-Ni-Sn a mis en évidence que le durcissement de ces alliages est lié à la décomposition spinodale dont l'action est accentuée par la phase γ'-$D0_{22}$ qui prend naissance à partir de cette structure modulée dans les zones riches en étain pour des températures de revenu compris entre 250°C et 500°C (Partie A-§ II-1.2).

D'après Schwartz [1974SCH], la perte de ductilité dans l'alliage de CuNi9Sn6 semble être due à la formation de la phase discontinue γ-$D0_3$ aux joints de grains. La majorité des études sur l'influence des éléments d'addition dans les alliages ternaires Cu-Ni-Sn recherche donc le retard ou l'inhibition de la formation de la phase discontinue γ-$D0_3$ tout en préservant les résistances mécaniques optimales et en améliorant la ductilité de l'alliage.

III-1.1. Eléments d'addition et leur influence sur la précipitation cellulaire

Peu de données bibliographiques sont disponibles concernant l'effet des éléments d'addition dans les alliages ternaires Cu-Ni-Sn. La littérature met en exergue leur influence sur l'affinement de la taille moyenne des grains ainsi que sur le retard (voire la suppression) de la germination et des cinétiques de croissance des précipités cellulaires [1994HER]. Trois mécanismes impliqués dans ces phénomènes peuvent être distingués:

(1) Les éléments d'addition favorisent la précipitation intragranulaire et diminuent la force motrice chimique disponible pour la croissance cellulaire.

(2) Les éléments d'addition entravent les mécanismes de germination et de croissance de la précipitation discontinue en ségrégeant aux joints de grains.

(3) La croissance des cellules est bloquée par modification de la distribution des lacunes aux frontières de ces dernières grâce à l'ajout d'éléments d'addition

Si les différents mécanismes ont pu être mis en évidence, néanmoins leur degré d'importance et la quantification de leurs effets n'ont pas été déterminés [1984MIK].

Les éléments d'addition (mineurs) dans les alliages industriels sont majoritairement sélectionnés en fonction des propriétés qu'ils confèrent aux matériaux : caractère anti-oxydant (P, Mn), amélioration de l'usinabilité (Pb), affinement de la taille moyenne des grains, influence sur les cinétiques de précipitation (Mn) etc. Leur teneur est en général définie de façon à ne pas altérer les propriétés principales de l'alliage (résistances mécaniques, conductivité électrique, etc.), voire même les améliorer. Généralement, la quantité totale des éléments d'addition n'excède pas 5% en masse.

M.Miki, Y.Ogino, et J.T.Plewes font partie des rares auteurs ayant étudié le rôle des éléments d'addition sur les différentes propriétés physico mécaniques des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn. M.Miki et Y.Ogino ont orienté leurs travaux sur l'influence de quelques éléments d'addition sur la précipitation cellulaire dans un alliage de CuNi10Sn8 (Ti, Si, Al, etc.). Quant à J.T.Plewes, il a principalement cherché à sélectionner les éléments d'addition conduisant aux meilleures performances mécaniques des alliages CuNi15Sn8 et CuNi10Sn8 uniquement par traitements thermiques.

III-1.2. Corrélation entre les éléments d'ajout et propriétés mécaniques

Dans le cas de l'alliage CuNi10Sn8, M.Miki et Y.Ogino ont montré qu'une grande majorité des éléments d'addition étudiés (Ti, Al, Si, Cr, Fe, Co, Mn, In, B, P) influaient sur la taille de grain et que tous modifiaient les cinétiques de précipitation et de croissance de la phase discontinue γ-$D0_3$. Ainsi, l'ajout de titane affine la taille des grains (Figure 8) et retarde la formation et la croissance de la phase γ-$D0_3$ (Figure 9) sans modifier les maxima de dureté de l'alliage ternaire CuNi10Sn8 (Figure 10).

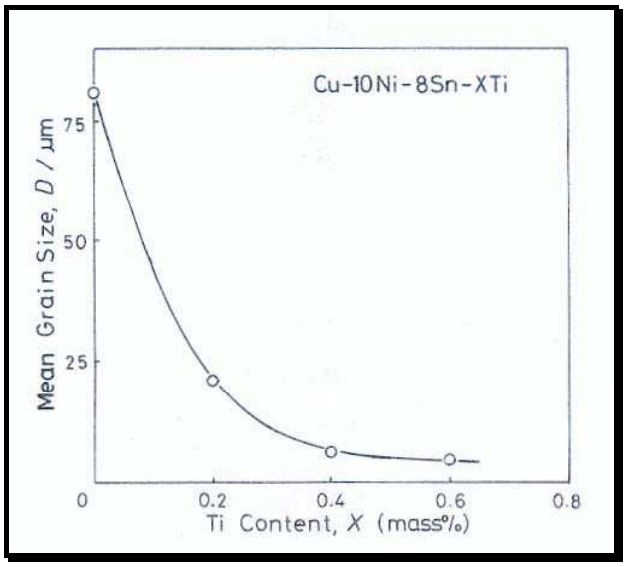


Figure 8: Variation de la taille moyenne des grains d'un alliage CuNi10Sn8TiX trempé en fonction de la concentration massique en Ti [1994MIK]

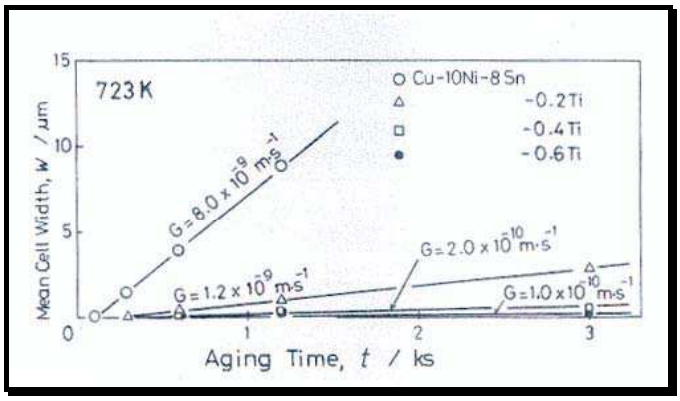


Figure 9 : Variation de la taille moyenne des cellules s en fonction du temps de revenu à 723 K d'un alliage de CuNi10Sn8TiX [1994MIK]

Les mêmes observations ont été réalisées dans le cas d'ajout des éléments silicium, chrome, aluminium, cobalt, fer et manganèse avec des résultats plus ou moins significatifs selon le cas (Figure 11 et Figure 12).

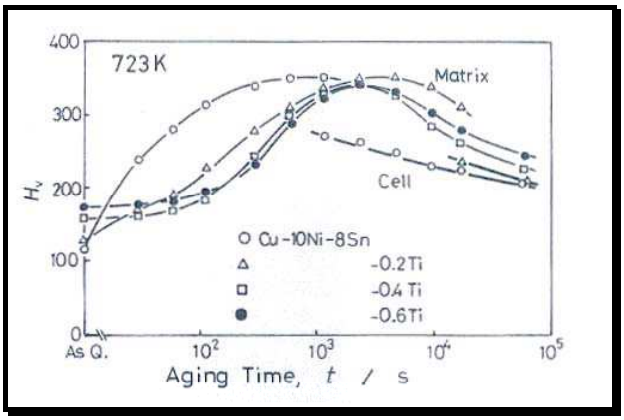


Figure 10 : Variation de la dureté Vickers d'un alliage CuNi10Sn8TiX en fonction du temps pour un traitement de revenu à 72 3K après une trempe à 1123 K et de la concentration massique en Ti [1994MIK]

A l'exception de l'alliage ayant l'élément manganèse pour additif, de fins précipités ont été observés dans la matrice pour les différents alliages à l'état trempé et à l'état revenu. En fonction de l'élément d'addition, trois intermétalliques ont été identifiés : Ni_3Ti, Ni_3Al, $Ni_{31}Si_{12}$. Dans le cas du chrome, les fines particules insolubles ne seraient constituées que de chrome pur. Selon M.Miki *et al*. ces dernières sont à l'origine du retard voire de la suppression de la formation de la phase discontinue γ-$D0_3$. Leur principe d'action repose sur l'effet Zener. En d'autres termes, les fines particules insolubles sont supposées supprimer la germination des cellules de la phase γ-$D0_3$ et entraver la migration du front de croissance des cellules par effet d'ancrage.

A noter que si la présence de l'intermétallique Ni_3Ti est à l'origine du retard de la croissance cellulaire, en toute logique, plus la fraction précipitée est importante, plus le retard (voire l'inhibition) de la précipitation discontinue devrait être accentué. En conséquence, la diminution de dureté devrait être plus rapide dans le cas de l'alliage le plus faiblement chargé en titane. Or, ce résultat semble infirmé au regard de l'évolution de la dureté des échantillons revenus. D'autre part, si l'ajout de titane entraîne une diminution significative de la taille de grains, l'alliage le plus chargé en titane devrait être celui qui présente les valeurs maximales de dureté (loi de Hall et Petch). Or, les résultats expérimentaux associés à ce phénomène sont en désaccord pour des temps de revenu supérieurs à 100 secondes (Figure 10). Néanmoins, ce dernier résultat peut aussi

signifier que la contribution au durcissement de l'alliage par réduction de la taille des grains est insuffisante en comparaison avec le(s) autre(s) mode(s) de durcissement impliqué(s).

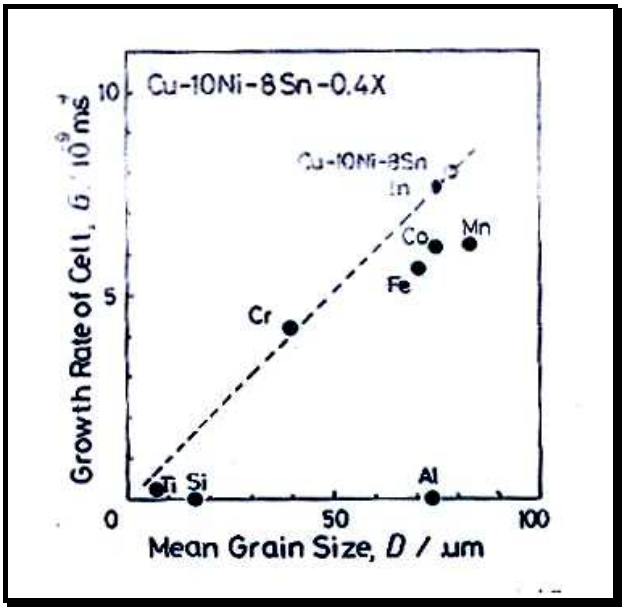


Figure 11 : Relation entre la taille moyenne des grains d'un alliage CuNi10Sn8X0.4 à l'état trempé et la vitesse de croissance cellulaire [1994MIK]

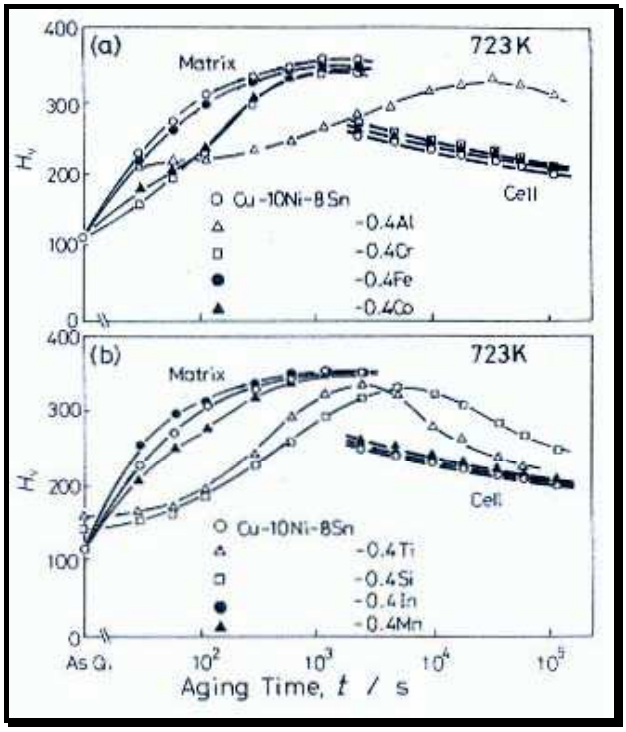


Figure 12 : Variation de la dureté Vickers d'un alliage CuNi10Sn8X0.4 en fonction du temps de revenu à 723K après une trempe depuis 1123 K [1994MIK]

Si le mécanisme d'effet d'ancrage Zener semble être une explication au retard voire à l'inhibition de la formation de la phase γ-$D0_3$ dans de nombreux cas, il peut être combiné à d'autres processus qui augmentent son efficacité. Ainsi, l'introduction d'aluminium permet en plus de diminuer la force motrice nécessaire à la croissance cellulaire. Une des hypothèses avancées par M.Miki *et al.* pour expliquer ce phénomène est que le paramètre de maille de la matrice α augmente du fait que l'atome d'aluminium est plus gros que celui du cuivre et du nickel. En conséquence, la différence des paramètres de maille entre la matrice α et les précipités γ-$D0_3$ diminue par l'addition d'aluminium et la force motrice nécessaire pour la croissance cellulaire qui est due à la différence d'énergie élastique entre la matrice et la cellule s'amoindrit. A noter d'autre part que l'addition d'aluminium a pour effet de retarder la deuxième étape de durcissement (formation de la phase γ'-$D0_{22}$), mais son mécanisme d'action reste encore obscur (Figure 12).

L'augmentation de la taille de grains observée dans le cas de l'alliage de CuNi10Sn8Mn0.4 peut s'expliquer par le caractère désoxydant du manganèse. En effet, sa présence implique une diminution de la fraction volumique des particules fines d'oxyde tels que le Cu_2O présents dans la matrice et aux joints de grains impliquant de ce fait une augmentation de la taille des grains. En effet, les particules d'oxyde ont pour effet de retarder la migration des joints de grains (Figure 11). D'autre part, le manganèse retarde le commencement de la précipitation cellulaire ainsi que sa cinétique de croissance mais le mécanisme associé n'a pas été déterminé (Figure 11). A noter qu'une étude menée sur un alliage de CuNi6Sn6 a montré que l'addition de manganèse affecte les séquences de transformation à l'état solide, notamment en supprimant la décomposition spinodale. De plus, le durcissement du matériau s'accompagne de la formation de la phase $MnNi_2Sn$ [1998LEE].

Enfin, si dans le cas du bore et du phosphore, M.Miki *et al.* n'ont pas fait état de leur influence sur la taille des grains, néanmoins, leur impact sur les cinétiques de précipitation semble incontestable (Figure 13 et Figure 14).

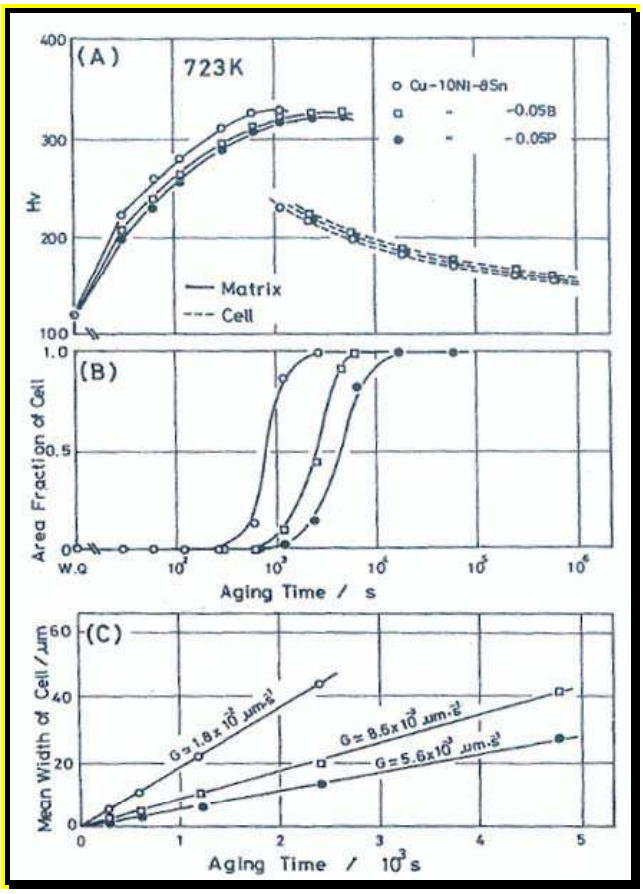


Figure 13 : Variation de la dureté, de la fraction surfacique associée à la précipitation cellulaire et la taille moyenne des cellules en fonction du temps de vieillissement à 723K dans le cas d'un alliage de Cu-Ni10-Sn8-X [1984MIK]

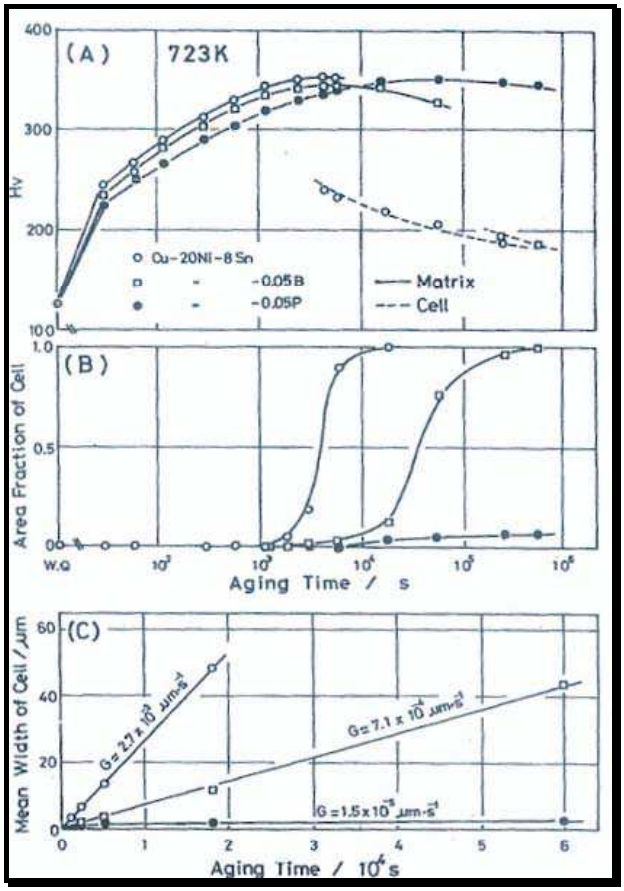


Figure 14 : Variation de la dureté, de la fraction surfacique associée à la précipitation cellulaire et la taille moyenne des cellules en fonction du temps de vieillissement à 723K dans le cas d'un alliage de Cu-Ni20-Sn8-X [1984MIK]

A quantité égale, l'effet du phosphore sur la vitesse de la croissance cellulaire est plus important que celui du bore. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la teneur en nickel est élevée. En effet, dans le cas d'un alliage de CuNi10Sn8P0.05 la vitesse de croissance cellulaire est de l'ordre de $5.6.10^{-3}$ µm.s^{-1} alors que dans le cas d'un alliage de CuNi20Sn8P0.05 elle s'élève à $1.5.10^{-3}$ µm.s^{-1}. Le bore et le phosphore sont connus pour ségréger aux joints de grains. Ainsi, leur effet sur la suppression de la germination et de la croissance des cellules peut s'expliquer de deux manières [1984MIK] :

(1) le bore et le phosphore retardent la formation des cellules en occupant des sites « stratégiques » de germination aux joints de grains.

(2) le bore et le phosphore suppriment la croissance cellulaire par diminution de la vitesse de diffusion des atomes du soluté et du solvant et par effet de drainage.

Si les travaux de M.Miki *et al.* ont mis en évidence le fait que l'addition des éléments titane, aluminium, silicium, cobalt, chrome, manganèse, fer, phosphore et bore n'altère pas les résistances mécaniques maximales obtenues pour des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn non dopés, néanmoins aucune donnée concernant leur influence sur la ductilité du matériau n'a été rapportée. L'un des brevets déposé par J.T.Plewes permet toutefois d'accéder à ce paramètre mais dans le cas des alliages CuNi15Sn8 et CuNi10Sn8 dopés avec des éléments réfractaires du type niobium, vanadium ou molybdène. Néanmoins, l'explication des mécanismes impliqués dans l'amélioration des caractéristiques mécaniques par les éléments d'addition est inexistante.

J.T.Plewes explicite cependant les méthodes d'élaboration de ces alliages [1981PLE]. Ainsi, l'ajout de ces éléments réfractaires du fait de leur forte affinité chimique avec l'oxygène nécessite que la fusion soit réalisée sous atmosphère contrôlée (balayage d'argon…). Une alternative à ce type d'équipement relativement contraignant est que les éléments réfractaires soient introduits lors de la fusion soit par le biais de fils fourrés soit en utilisant des alliages mères (Ni-Nb50, Ni-Ta35, Ni-V47, Ni-Mo46).

Les quantités d'éléments d'ajout préconisées sont fonction de la teneur nominale en nickel et ont été définies de façon à éviter la formation d'intermétalliques à base de nickel qui selon J.T.Plewes, seraient

responsables d'une perte de ductilité des alliages de Cu-Ni-Sn. Pour des concentrations massiques en nickel comprises entre 3% et 20%, les quantités d'éléments d'addition correspondantes sont obtenues par extrapolation (Tableau 1).

Teneur en nickel (%massique)	Limites de la teneur massique en élément Mo	Limites de la teneur massique en élément Nb	Limites de la teneur massique en élément Ta	Limites de la teneur massique en élément V	Limites de la teneur massique en éléments Fe
3	[0.02-0.07]	[0.05-0.30]	[0.02-0.10]	[0.10-0.50]	[1-5]
20	[0.05-0.10]	[0.08-0.35]	[0.05-0.30]	[0.20-0.50]	[2-7]

Tableau 1: Limites des concentrations massiques des éléments d'addition de molybdène, niobium, tantale vanadium et fer en fonction de la concentration nominale en nickel. [1981PLE]

D'autre part, l'addition d'une quantité de magnésium de l'ordre de 0.05 à 0.10% massique est préconisée pour son effet désoxydant lors de la fusion et il est préférablement introduit sous forme de CuMg. De même concernant l'ajout d'une quantité de manganèse de l'ordre de 0.1 à 0.3% massique de façon à éliminer le soufre résiduel. Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques mécaniques des alliages CuNi15Sn8 et CuNi10Sn8 en fonction des éléments d'addition de molybdène, niobium, tantale, vanadium, et fer :

Composition (%massique)	T°de mise en solution (°C)	T°de revenu (°C)	Durée de revenu (h)	$R_{e0.01}$ (MPa)	R_m (MPa)	All(%)
Cu-Ni15-Sn8	825	400	0.5	600	827	1.7
Cu-Ni15-Sn8	825	400	2	717	717	0.02
Cu-Ni15-Sn8-Nb0.195	825	400	1	855	1082	14
Cu-Ni15-Sn8-Nb0.195	825	400	0.25	930	1130	6
Cu-Ni15-Sn8-V0.4	825	400	2	896	1117	9
Cu-Ni15-Sn8-V0.4	825	400	7	965	1124	4.5
Cu-Ni15-Sn8-V0.4	825	375	15	937	1130	12
Cu-Ni15-Sn8-Ta0.05	825	400	1	841	1076	6
Cu-Ni15-Sn8-Ta0.05	825	400	4	945	1082	2.5
Cu-Ni15-Sn8-Mo0.06	825	400	2	827	1076	6
Cu-Ni15-Sn8-Fe2	900	400	17	793	951	14
Cu-Ni15-Sn8-Fe2	900	400	4	689	945	19
Cu-Ni15-Sn8-Fe5	900	400	17	696	910	10
Cu-Ni10-Sn8-Fe2	900	400	2	745	889	7
Cu-Ni10-Sn8-Nb0.25	850	400	0.2	800	1069	15
Cu-Ni10-Sn8-Nb0.25	850	400	0.5	931	1138	4.5
Cu-Ni10-Sn8-Nb0.25	850	350	3	924	1138	7.5
Cu-Ni10-Sn8-Nb0.25	850	300	17	848	1089	15

Tableau 2 : Propriétés mécaniques d'alliage de Cu-Ni15/10Sn8X (X=Nb, V, Ta, Mo, Fe) [1981PLE]

L'ajout de 0.195% en masse de niobium ou de 0.4% en masse de vanadium dans l'alliage CuNi15Sn8 permet d'obtenir des résistances maximales de l'ordre de 1100 MPa pour des allongements à rupture d'approximativement 8 à 10% [1981PLE].

Ainsi, si l'ajout d'éléments d'addition permet d'obtenir des résultats de contraintes maximales et d'allongement à rupture très prometteurs, les méthodes de production de ces alliages s'avèrent très strictes au niveau industriel (atmosphère contrôlée, introduction d'éléments réfractaires). Ainsi, un autre axe de recherche s'est développé autour des méthodes d'élaboration de ces alliages indépendamment de leur composition chimique (Annexe 1).

III-2. ETUDE METALLURGIQUE DU CuNi15Sn8MnMgNb

En confrontant l'étude bibliographique précédente aux problèmes de formation d'inclusion d'oxyde rencontrés lors de l'élaboration de l'alliage CuNi15Sn8, les éléments d'addition manganèse et magnésium

ont été choisis essentiellement pour leur propriété désoxydante. D'autre part, l'élément niobium a été sélectionné en considérant l'augmentation des propriétés mécaniques qu'il semble conférer au matériau tout en préservant voire en améliorant la ductilité de l'alliage (§ III-1.2).

III-2.1. Elaboration du CuNi15Sn8MnMgNb et microstructure à l'état filé

La seule spécificité de l'élaboration de l'alliage dopé est l'introduction du Nb dans le bain liquide qui a été effectué sous la forme d'un alliage mère Cu-Nb ;

L'analyse des éléments d'addition par microsonde de Castaing a révélé que si la teneur visée en Mn a été respectée, en revanche celle des éléments Mg et Nb est plus faible que celle escomptée (Tableau 3).

	Ni	Sn	Mg	Nb	Mn	Cu
Teneur visée (%massique)	15	8	0.1	0.1	0.5	Balance
Expérimental (%massique)	14.3	8.4	0.07	0.06	0.5	Balance

Tableau 3: Comparaison entre la composition chimique massique visée et réelle de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb

Les paramètres de filage utilisés ont été fixés de façon à conserver ceux appliqués lors de l'élaboration de l'alliage CuNi15Sn8 (Tableau 4).

	Paramètres du filage					T_{mG} (µm)	Dureté Vickers (HV2)	$Re_{0.2}$ (MPa)
	Ø billettes/ Ø filières (mm)	T(°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)	Trempe			
CuNi15Sn8	244/83.3	831/829	254	20	Eau	220	115	210
CuNi15Sn8 AJT	82/31	830	250-300	20	Air	20	241	436

Tableau 4: Paramètres de filage des alliages CuNi15Sn8 et CuNi15Sn8MnMgNb. (T_{mG} :Taille moyenne de grain)

Ainsi, pour une opération de filage équivalente la taille des grains parait près de 10 fois plus faible en comparaison avec l'alliage exempt d'éléments d'addition (Figure 15 et Figure 16)) et il possède une dureté deux fois plus grande (Tableau 4).

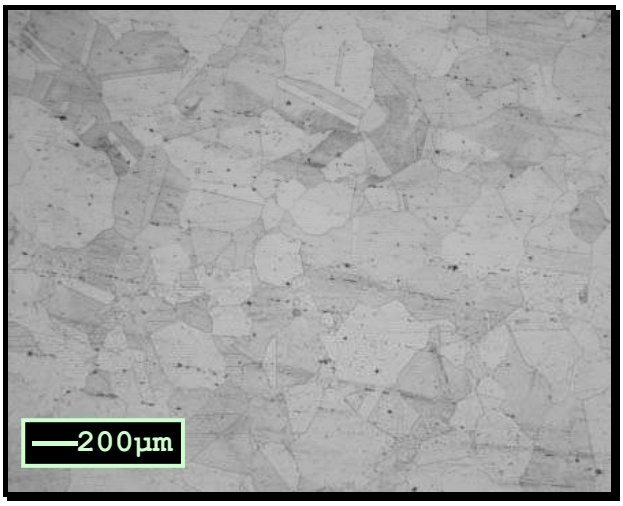


Figure 15 : Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi15Sn8 à l'état filé trempé (MO/Révélateur métallographique)

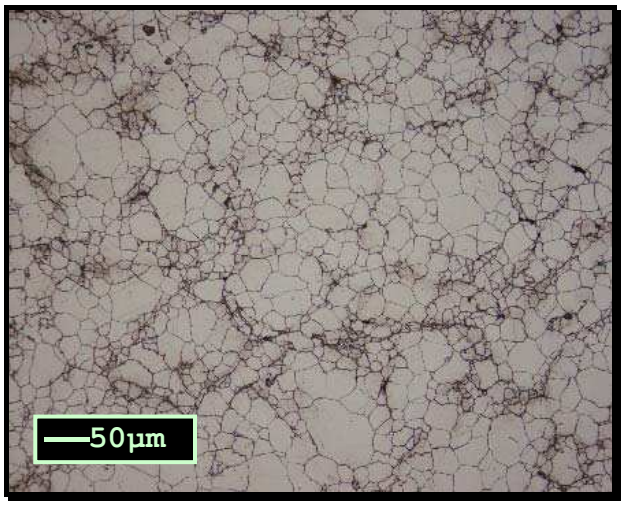


Figure 16: Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb à l'état filé trempé (MO/Révélateur métallographique)

Cette différence significative de dureté Vickers ne peut pas être uniquement attribuée à un phénomène de durcissement par diminution de la taille de grain. En effet, en exprimant l'effet de la variation de la taille de

grain selon la relation de Hall et Petch et en affectant une constante de proportionnalité de l'ordre de 8 $MPa.mm^{-2}$ (cas des matériaux c.f.c), la variation de la limite d'élasticité induite s'élève alors à approximativement 40 MPa (ou 13 HV). Cette estimation ne justifie donc pas à elle seule l'écart observé. L'explication la plus probable réside dans le mode d'élaboration de chacun des deux alliages. En effet, l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb à été filé et trempé à l'air à la différence du CuNi15Sn8 pour lequel le filage s'est achevé par une trempe eau. En conséquence, dans le premier cas, la matrice a eu le temps de se décomposer partiellement contribuant donc au durcissement du matériau. Les observations par microscopie optique et électronique à balayage confirme cette hypothèse en révélant notamment la présence de la précipitation discontinue γ-$D0_3$ qui a pu se produire après la précipitation d'une phase durcissante comme la phase ordonnée métastable γ'-$D0_{22}$. (Figure 17 et Figure 18).

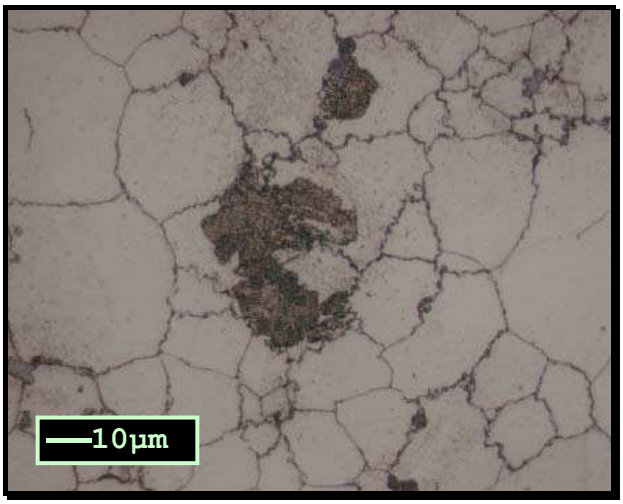


Figure 17: Observation par micrographie optique de l'émergence de la précipitation discontinue à partir des joints de grains dans l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb à l'état filé

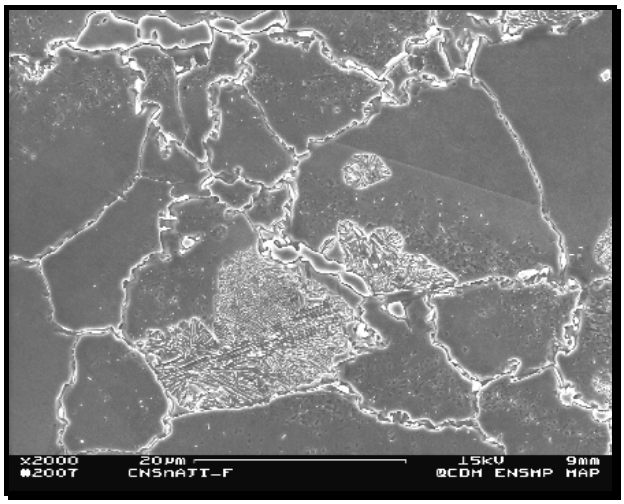


Figure 18: Le refroidissement n'a pas permis une propagation de la précipitation discontinue dans toute la matrice de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb.

III-2.2. Comportement mécanique et évolution microstructurale au cours des revenus

Les traitements thermiques optimisant les résistances mécaniques ont été déterminés à partir des variations des essais de dureté Vickers qui ont été mesurées sur l'alliage filé et après des revenus à 400°C et 450°C. (Figure 19).

Globalement, l'évolution de la dureté Vickers de l'alliage présente deux étapes de durcissement pour les deux températures de revenu (Figure 19). Ainsi, à 400°C les pics de dureté sont observés à 15 min et 3h et pour le revenu à 450°C ils apparaissent au terme de 30 min et 1h30 de traitement. En parallèle avec l'alliage CuNi15Sn8, la première étape de durcissement est attribuée à la transition $\alpha \rightarrow$spinodale$\rightarrow \gamma'$-$D0_{22}$, tandis que la seconde est associée à la transition γ'-$D0_{22} \rightarrow L1_2$+$D0_{22}$ .Si les transformations de phase à l'état solide et les cinétiques associées sont cohérentes avec la littérature pour le revenu à 400°C, en revanche le second pic de durcissement qui apparaît pour un revenu à 450°C est imprévu. En effet en confrontant ces résultats avec le diagramme T.T.T de l'alliage CuNi15Sn8 (Figure 1), la transition de phase γ'-$D0_{22} \rightarrow L1_2$+$D0_{22}$ n'est pas supposée se produire dans ces conditions. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit le domaine d'existence des phases métastables $L1_2$+$D0_{22}$ s'est étendu vers des températures plus élevées grâce à la présence des éléments d'addition, soit un durcissement structural supplémentaire par précipitation d'intermétalliques composés d'un ou de plusieurs éléments d'addition est réalisé dans ces conditions.

L'adoucissement de l'alliage est observé dès 90 min de traitement pour l'alliage revenu à 450°C tandis qu'il ne s'amorce qu'au bout de 3h de traitement à 400°C.

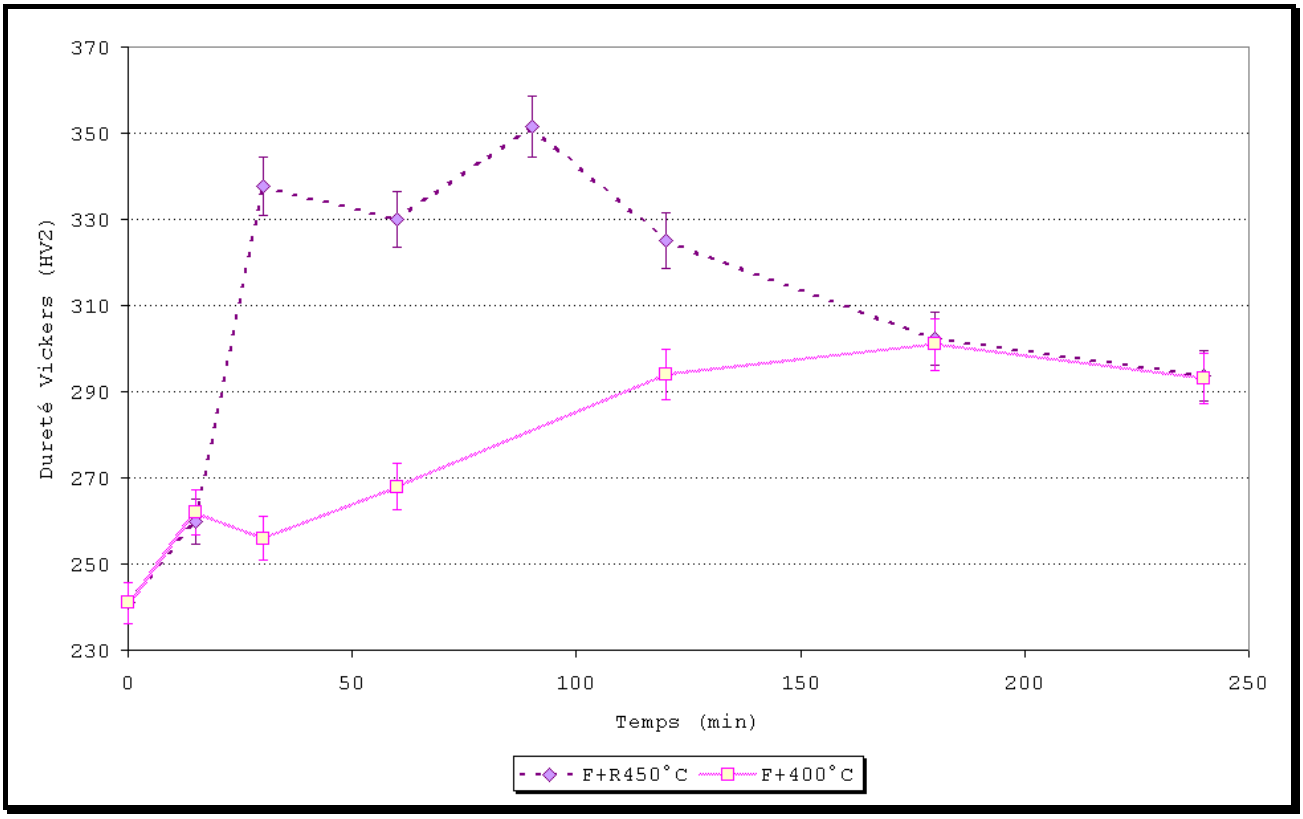


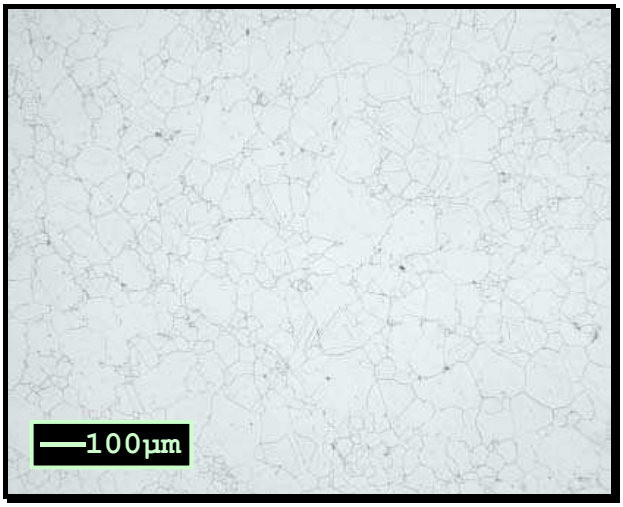
Figure 19: Evolution de la dureté Vickers de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb en fonction de la durée du traitement pour des revenus à 400°C et 450°C.

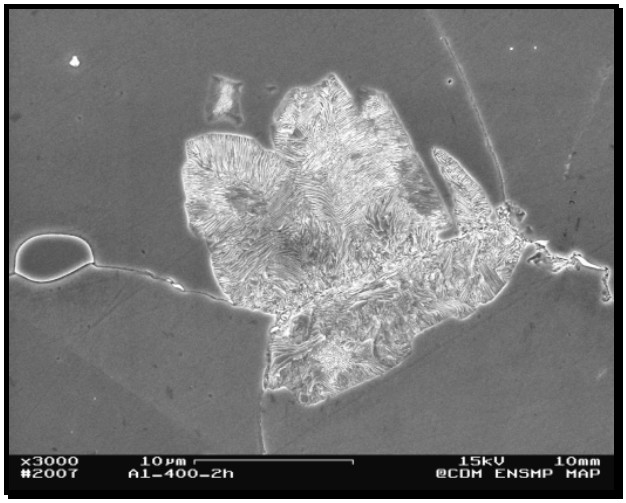
La précipitation discontinue bien qu'existant dans l'alliage traité à 400°C semble avoir une cinétique de précipitation plus lente que dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 puisqu'entre 2h et 4h de temps de maintien aucune évolution microstructurale significative n'a pu être mise en évidence. A noter que la précipitation discontinue existe dans les deux cas préférentiellement aux joints de grains et que la principale différence est l'émergence de la phase γ-$D0_3$ discontinue au cœur des échantillons qu'à partir de 4h de traitement (Figure 20 (a) à (d)).

Dans le cas de l'alliage traité à 450°C durant 2h la fraction précipitée de la phase discontinue parait plus importante et elle est préférentiellement localisée aux bords des billettes (Figure 20 (e)). La prolongation du temps de revenu provoque comme dans le cas du traitement à 400°C non seulement sa croissance au bord des billettes mais aussi son initiation et sa croissance dans toute la matrice (Figure 20 (f)).

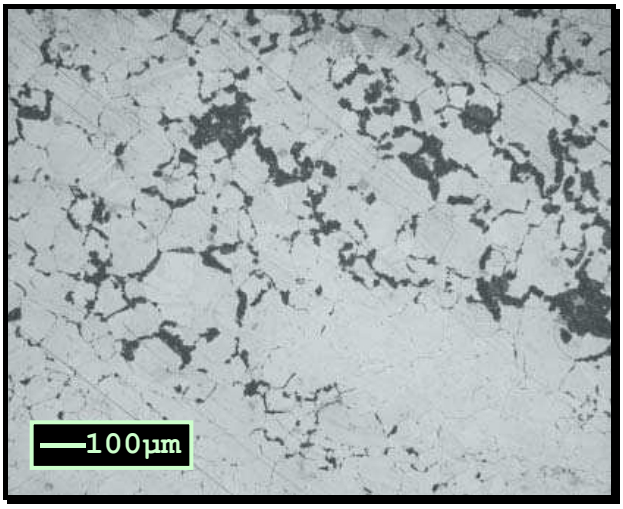
A partir de ces premiers résultats, les essais de traction sous sollicitation uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes revenues directement à partir de l'état filé à 450°C afin de profiter du durcissement provoqué par la décomposition partielle de la matrice lors du refroidissement de l'alliage après l'opération de filage.

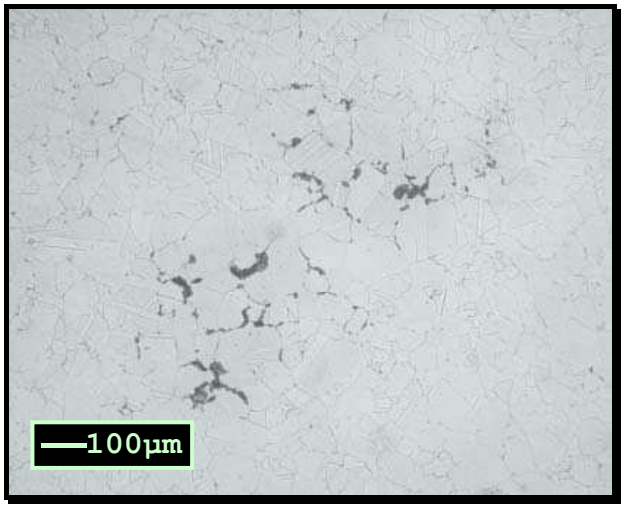
La variation des résistances mécaniques de l'alliage est conforme à celle observée pour les duretés Vickers (Figure 21). Ainsi, les graphes des résistances mécaniques montre l'existence de deux pics de dureté pour des durées de traitement de 30 min et de 60 min respectivement. A noter qu'au minimum local des résistances mécaniques (30 min) la variation de la conductivité électrique n'est pas significative. En conséquence, l'existence d'un palier entre 15 min et 1h de traitement n'est pas exclue. En d'autre terme, la phase métastable γ'-$D0_{22}$ aurait un temps d'existence plus long que celui avancé par le diagramme T.T.T du CuNi15Sn8 (Figure 1 (b)) ou plus simplement que la cinétique de croissance de la précipitation discontinue est ralentie.



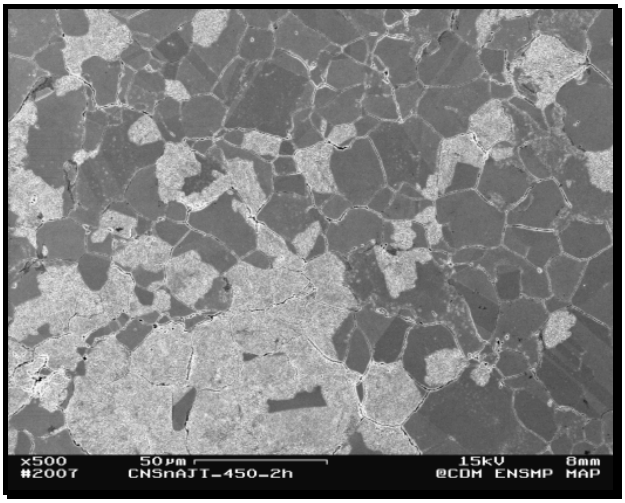


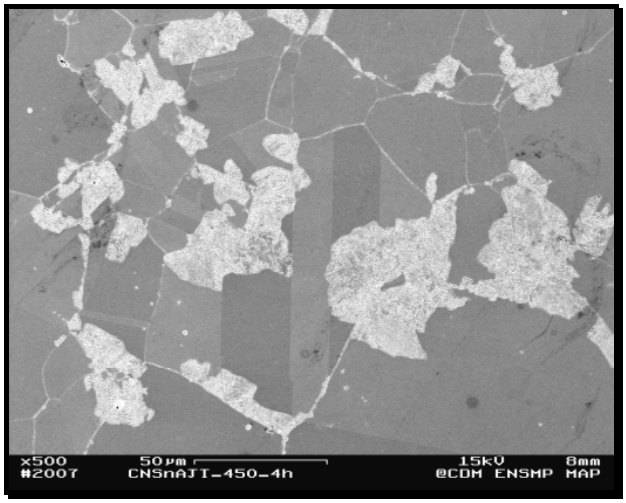
(a) (b)





(c) (d)





(e) (f)

Figure 20: Evolution de la précipitation discontinue γ-D0$_3$ lors des revenus à 400°C et 450°C de l'alliage CuNi15Sn8mgMnNb. Au terme de 2h de traitement à 400°C la précipitation discontinue n'apparaît qu'exceptionnellement aux joints de grains (a) et (b).Après 4h de traitement la proportion de phase discontinue semble légèrement plus importante et préférentiellement localisée en bord de billette (c) mais pouvant aussi s'initier plus à cœur (d). A 450°C, les remarques précédentes sont valables. Ainsi, au terme de 2h de traitement la précipitation discontinue se concentre en bord de billette (e) la prolongation du temps de maintien provoquant sa formation dans toute la matrice.

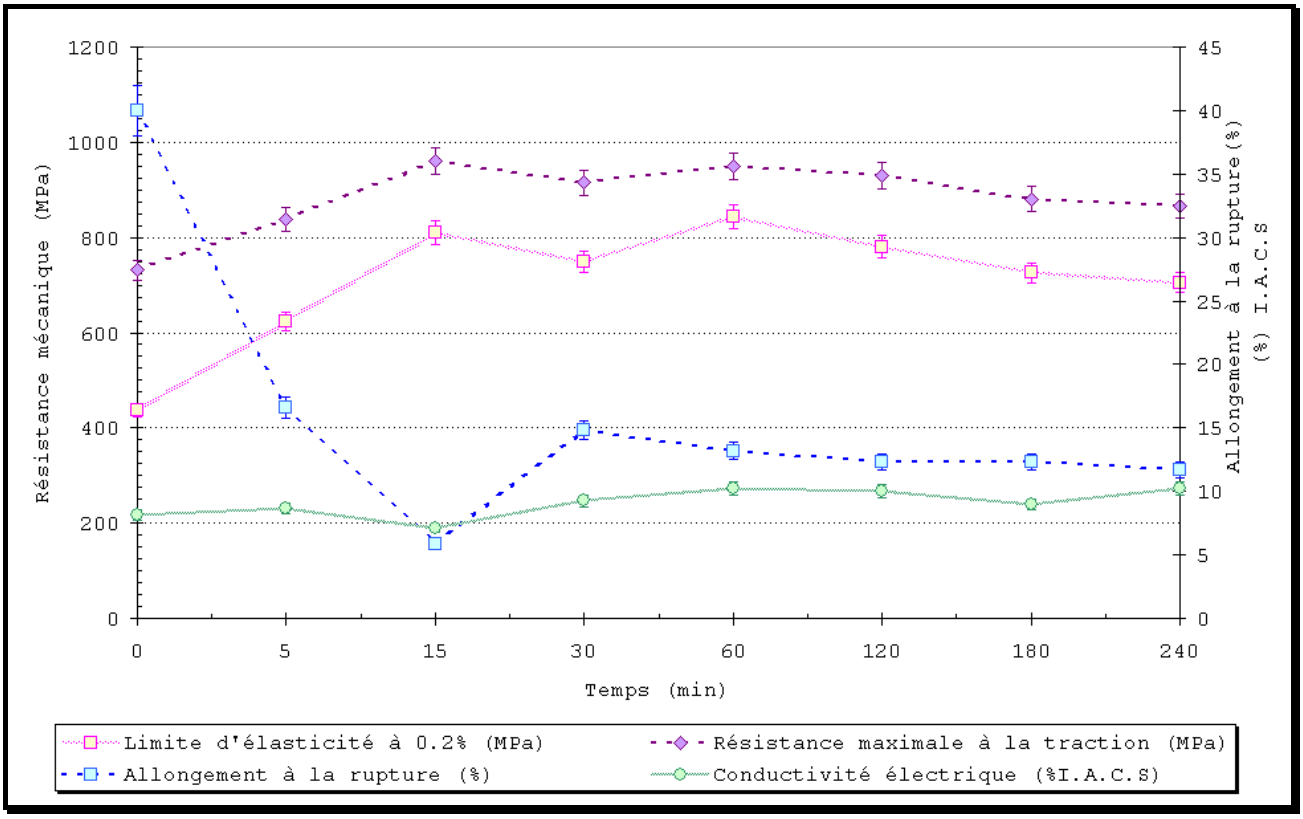


Figure 21: Caractéristiques mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb après un revenu à 450°C depuis l'état filé

Un traitement de 30 min à 450°C est suffisant pour obtenir les caractéristiques mécaniques maximales avec une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 810 MPa, une résistance mécanique maximale à la traction de 960 MPa et un allongement à rupture de 5.8%.

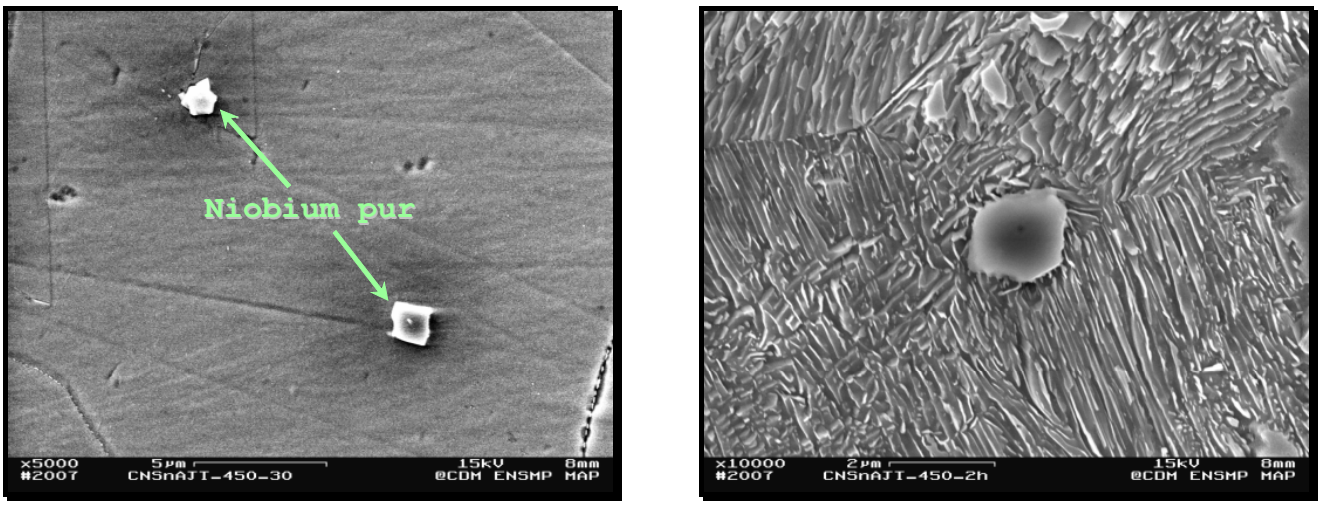
Enfin l'amélioration de la ductilité (A% = 5.8) en comparaison avec le CuNi15Sn8 peut être expliquée par la contribution de l'effet de taille de grains. Néanmoins, ce seul mécanisme ne permet pas d'expliquer les écarts mesurés entre les résistances mécaniques qui s'élèvent à près de 200 MPa entre les deux alliages. Deux hypothèses peuvent être émises : la première est le rôle effectif des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques et la seconde suppose que le filage à l'air a généré une pré-précipitation aux joints de grains diminuant ainsi la force chimique motrice nécessaire pour la précipitation discontinue.

Pour tenter d'estimer l'influence des éléments d'addition Mg, Mn et Nb une étude de l'évolution microstructurale de l'alliage en fonction du revenu a été réalisée.

III-2.3. Elément d'addition et leur influence sur la microstructure au cours des revenus

Le dosage chimique de l'élément Mg par microsonde de Castaing a révélé que sa présence dans l'alliage était 30% inférieure au titre massique visé. Des pointés de microanalyse X réalisés aléatoirement sur des échantillons de matériaux ayant subi différents revenus n'ont pas permis de le déceler ni dans la matrice en solution solide, ni aux joints de grains. Son absence dans l'alliage peut s'expliquer par sa nature évanescente et son pouvoir désoxydant. Sa contribution pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques ne peut donc que se révéler qu'au travers de la réduction de la fraction d'inclusions d'oxyde qu'il génère.

Le cas de l'élément niobium est intéressant de par le fait qu'il serait à l'origine non seulement de l'augmentation de la dureté mais aussi de l'amélioration de la ductilité de l'alliage CuNi15Sn8 sous réserve de ne pas dépasser une teneur de 0.35% en masse afin d'éviter la formation d'intermétallique à base de nickel (§ III-1). Une teneur supérieure à 0.05% en masse est cependant prérequise pour que l'ajout de l'élément Nb soit efficace. L'alliage CuNi15Sn8MgMnNb de l'étude qui contient 0.06% en masse de Nb se situe donc à un seuil très proche de la teneur minimale effective en Nb. Cependant et malgré la faible quantité en Nb dans l'alliage, les observations M.E.B révèle la présence de précipités de Nb pur répartis aléatoirement dans tout le matériau (Figure 22).

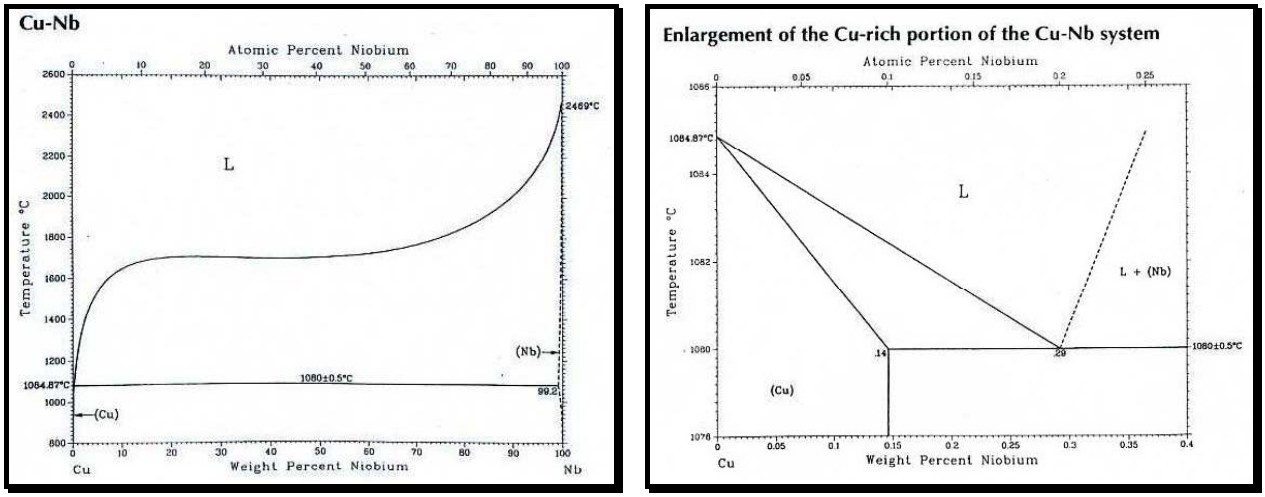


(a) (b)

Figure 22: Précipités de niobium pur aussi bien dans la matrice de cuivre de l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb (a) que dans les régions où se propage la précipitation discontinue γ-D0$_3$(b).

La faible solubilité du Nb dans le Cu qui n'excède pas 0.15% en masse conjuguée à la différence de point de fusion de ces deux éléments (Figure 23) constituent les raisons les plus probables de ce phénomène de rejet dans la matrice.

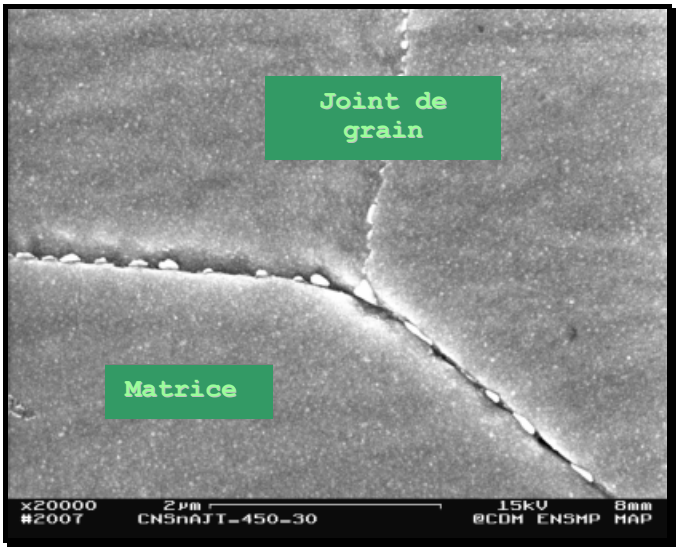
En conséquence, l'introduction de Nb sous forme d'alliage mère basé sur le système Cu-Nb dans le métal liquide ne permettrait pas d'obtenir une solution solide sursaturée où le Nb précipiterait ensuite sous la forme de très fines particules insolubles dans la matrice. Néanmoins, pour confirmer cette hypothèse, des observations complémentaires par M.E.T devraient être menées.



(a) (b)

Figure 23: Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Nb (a) avec agrandissement dans le coin riche en cuivre (b) [1992ASM].

A la différence des deux autres éléments précédemment cités, la teneur en Mn dans l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb a été respectée. Si l'élément a pu être dosé aux joints de grains (Figure 24) la quantité des analyses chimiques réalisées est insuffisante pour tirer une conclusion définitive sur une localisation préférentielle ou non du Mn dans la matrice. Néanmoins, le dosage de l'élément Mn est quasi systématique dans les zones envahies par la précipitation discontinue. D'autre part, les observations par M.E.B et sonde E.D.X n'ont pas révélé la présence de l'intermétallique $MnNi_2Sn$ (§ III-1.2).



(a)

Matrice

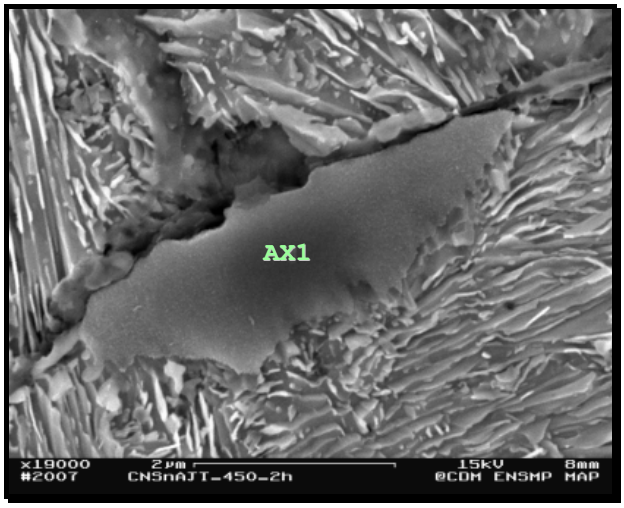
Elément	%Massique	%Atomique
Cu	77.95	79.39
Ni	15.41	16.99
Sn	6.65	3.62
Mn	0	0

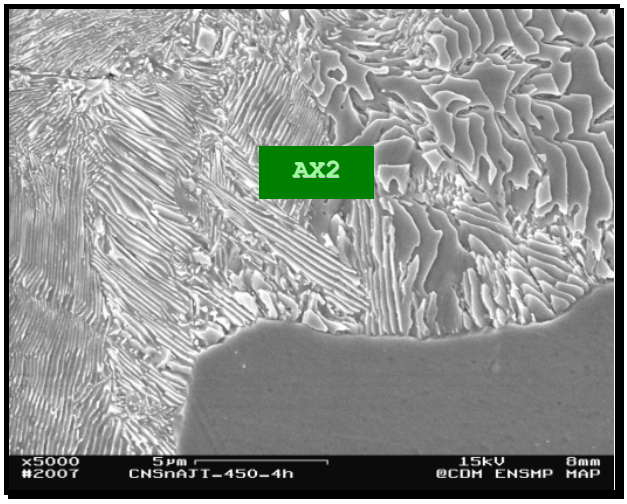
Joint de grain

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	68.21	70.71
Ni	20.20	22.66
Sn	11.30	6.27
Mn	0.30	0.36

(b)

Figure 24: Micrographie M.E.B (e⁻secondaires/Polissage électrolytique) et positions relatives des dosages effectués par E.D.X des éléments majeurs de l'alliage et du Mn dans la matrice et aux joints de grains (b)





AX1

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	75.22	77.14
Ni	16.13	17.91
Sn	8.32	4.57
Mn	0.33	0.39

AX2

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	75.89	77.57
Ni	15.91	17.60
Sn	7.65	4.19
Mn	0.54	0.64

Figure 25: Micrographies M.E.B (e⁻secondaires/Polissage électrolytique) et positions relatives des dosages effectués par E.D.X des éléments majeurs de l'alliage et du Mn dans les zones où la matrice est consommée par la phase γ-$D0_3$ discontinue.

L'élément Mn qui est usuellement introduit dans les alliages de fonderie riches en cuivre en qualité de désoxydant au même titre que le Mg pourrait donc avoir un rôle supplémentaire. En effet, sa présence sur des sites stratégiques comme les joints de grains ou les zones d'initiation de la précipitation discontinue étayent cette idée. Néanmoins un complément d'analyse microstructurale plus fines par M.E.T serait nécessaire.

III-3. ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES CuNi15Sn8 et CuNi15Sn8MgMnNb AU COURS DES REVENUS

Pour une température de revenu fixée à 450°C, la variation des résistances mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8 dopé en élément Mn, Mg et Nb se différencie de celle de l'alliage non dopé. La cinétique de précipitation est moins rapide et la perte de dureté significative dès 30 min de traitement n'est plus observée (Figure 26 et Figure 27).

Néanmoins, l'évolution du comportement mécanique de l'alliage non dopé revenu à 400°C se rapproche de celle de l'alliage CuNi15Sn8 revenu à 450°C en étant essentiellement marquée par deux étapes de durcissement. D'autre part, les cinétiques de réaction sont apparemment plus rapides dans le cas de l'alliage non dopé en comparaison avec l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb bien que l'effet propre à chaque élément d'addition soit difficile à distinguer. D'autre part, la différence d'élaboration des alliages peut être à l'origine de cette différence. En effet, le paragraphe IV-1 de cette présente partie montrera qu'une remise en solution dans le domaine monophasé α à une température supérieure à la température de filage accélère les cinétiques de précipitation. Ce résultat peut justifier que pour un revenu fixé à 450°C, l'adoucissement de l'alliage CuNi15Sn8 soit observé dès 30 min alors qu'il n'intervient qu'à partir de 90 min de traitement pour l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb. D'autre part, le filage à l'air a pu engendrer un état pré-précipité qui peut être à l'origine d'un ralentissement des cinétiques de précipitation comme dans le cas d'une remise en solution depuis un état biphasé (§ IV-2).

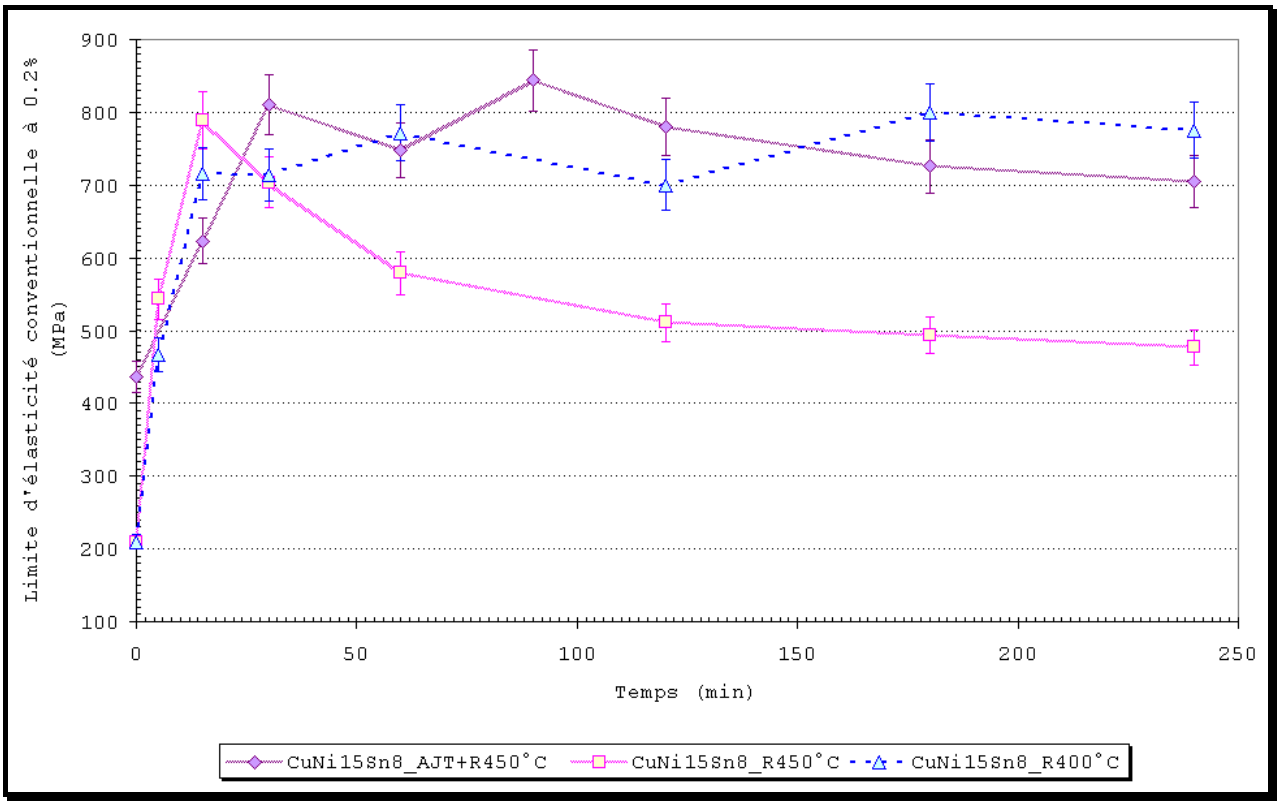


Figure 26: Evolution de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 avec ou sans éléments d'ajout pour des revenus réalisés à 400°C et 450°C.

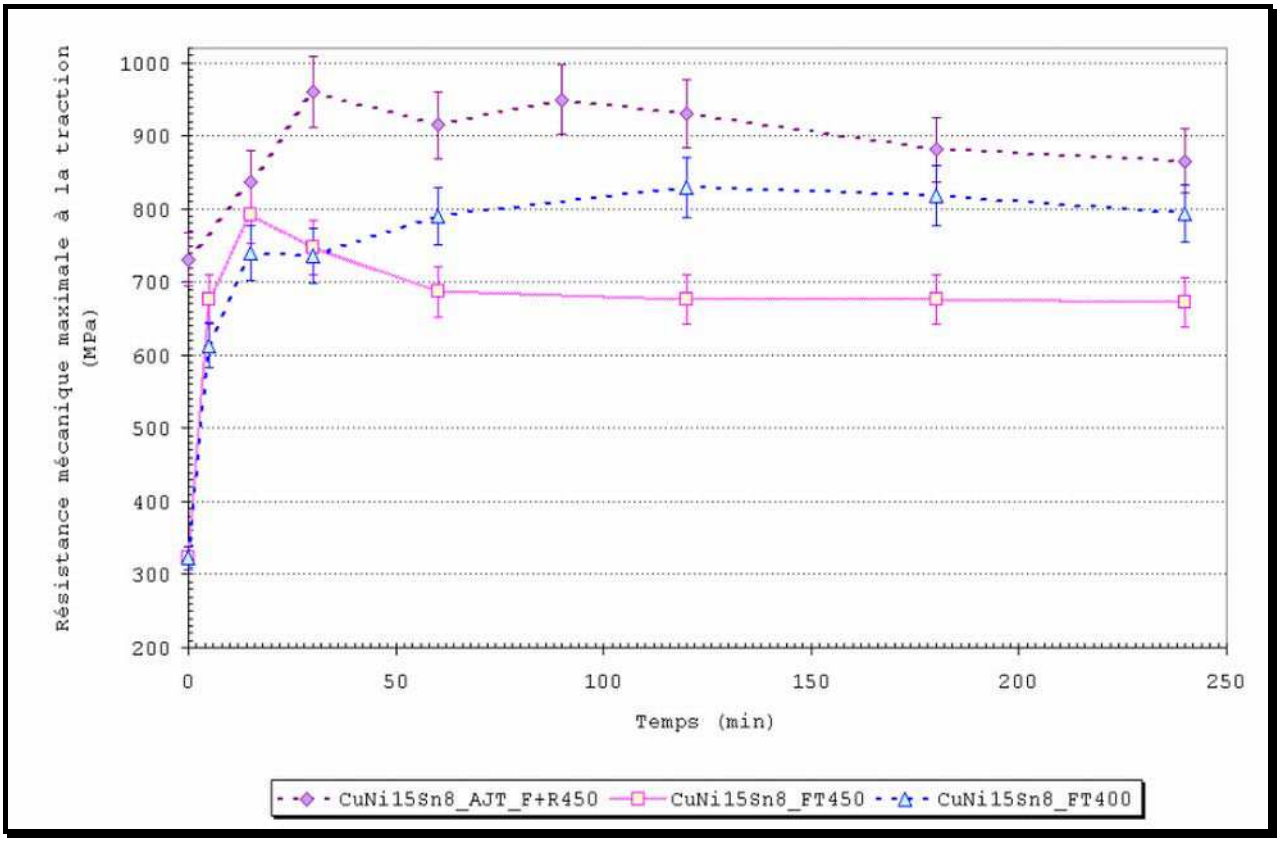


Figure 27: Variation de la résistance mécanique maximale en fonction de la durée de revenu et de la température de maintien pour l'alliage CuNi15Sn8 avec ou sans élément d'addition.

Par contre, l'augmentation des résistances mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb ainsi qu'à une moindre mesure le ralentissement de l'adoucissement en comparaison avec l'alliage CuNi15Sn8 pour une même température de revenu (§ II-1) supposent une influence non négligeable des éléments d'addition. D'après les analyses chimiques locales réalisées sur des échantillons traités, leur intervention sur les cinétiques de croissance de la précipitation discontinue n'est pas totalement exclue tout comme leur influence sur les températures de transition de phase à l'état solide qui pourrait justifier l'évolution de la dureté de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb revenu à 450°C. Pour confirmer ce dernier point des A.T.D ont été réalisées. Les résultats montrent qu'effectivement l'ajout des éléments d'addition semble non seulement diminuer le domaine biphasé α+L mais aussi élever les températures de transition de phase. Ainsi, la température de transformation eutectoïde $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma\text{-}D0_3$ est supérieure de 20°C (Figure 28). L'apparition de la phase $\gamma\text{-}D0_3$ discontinue apparaît sur le signal d'A.T.D de l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb à partir d'une température de 690°C. A cette température aucune transformation n'est révélée sur le signal d'A.T.D du CuNi15Sn8 bien que la transformation de phase $\gamma\text{-}D0_3$ discontinue a été estimée à 608°C à partir des résultats issus du suivi des résistivités électriques in-situ (Partie C-§ II-3.1). A plus basse température, le signal d'A.T.D de l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb ne fournit plus d'autre information alors qu'au contraire le signal d'A.T.D de l'alliage CuNi15Sn8 est marqué par une réaction exothermique à partir de 470°C. Cette réaction est supposée être corrélée à la transition de phase $D0_{22}$+$L1_2$.

Les informations recueillies par la comparaison des signaux A.T.D entre les deux alliages ne sont donc pas suffisantes pour justifier l'influence des éléments d'addition sur les températures de transitions de phases et en particulier sur l'élévation des températures de transformation. L'éclaircissement de ce point pourrait aider à la compréhension du comportement mécanique de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb revenu à 450°C. Des essais de résistivité électrique anisotherme pourraient donc être réalisés en vue de conclure quant à l'influence effective des éléments d'addition sur les transformations de phase à l'état solide de l'alliage CuNi15Sn8.

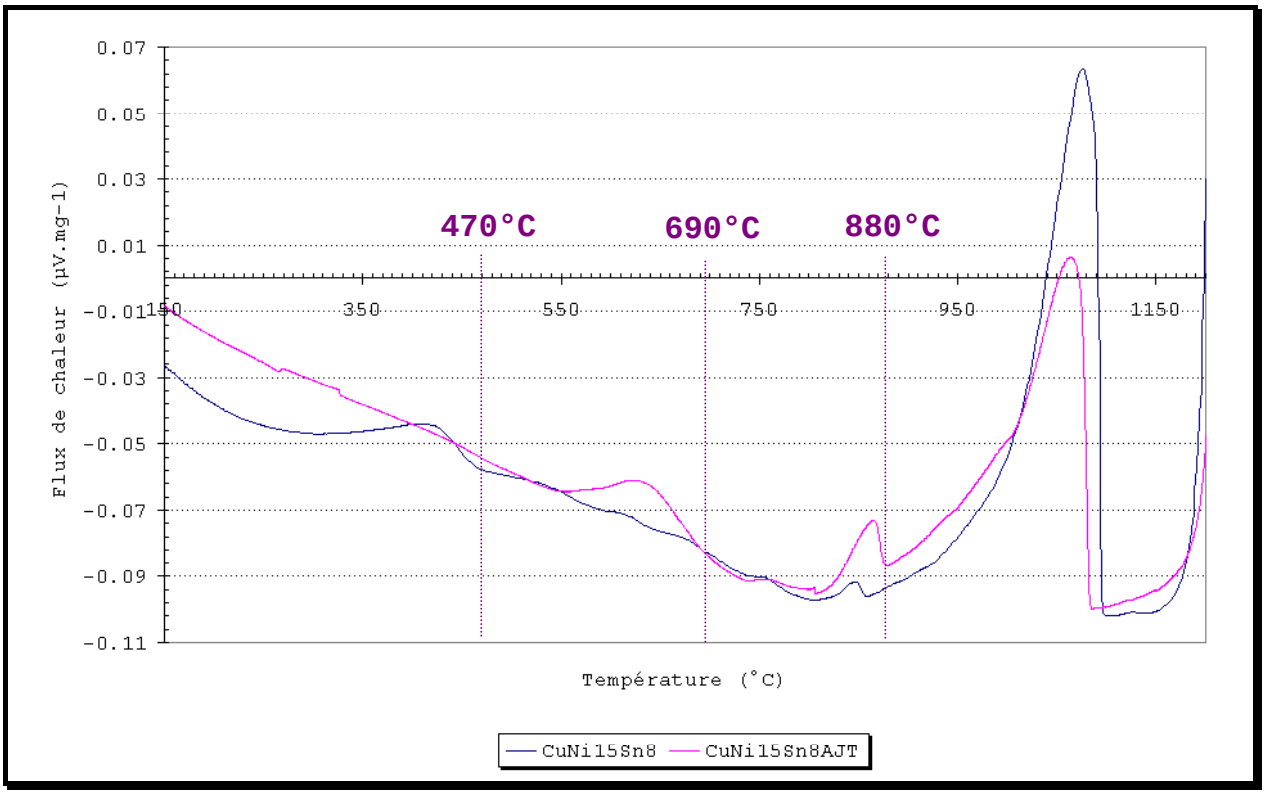


Figure 28: Superposition des signaux d'A.T.D au refroidissement réalisés sur les alliages CuNi15Sn8 et CuNi15Sn8AJT lors d'un refroidissement à 20°C.min^{-1}. Les éléments d'addition semblent augmenter les températures de transition de phase.

III-4. CONCLUSION

Bien que l'alliage CuNi15Sn8MgMnNb présente des propriétés mécaniques supérieures à l'alliage non dopé, l'influence des éléments d'addition est moins évidente. En effet, l'état pré-précipité de l'alliage lié au filage à l'air a pu contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques en diminuant la force chimique nécessaire pour la croissance de la précipitation discontinue γ-$D0_3$. Néanmoins, la présence du Mn aux joints de grains ou plus fréquemment dans les zones où la précipitation discontinue est observée laisse supposer qu'il peut participer localement au ralentissement de la cinétique de croissance de cette dernière en occupant des sites stratégiques. D'autre part, l'absence d'oxydation interne liée aussi bien à la présence du Mn que du Mg ne peut être que favorable pour les caractéristiques mécaniques de l'alliage. D'autre part, le rôle du Nb supposé être à l'origine d'une amélioration significative des propriétés mécaniques de l'alliage est contestable puisqu'il n'a été observé que sous la forme d'amas pur de l'ordre de 1 µm de diamètre. Une analyse plus fine par M.E.T permettrait de savoir s'il existe sous une forme de fins précipités dans la matrice pouvant ainsi effectivement favoriser l'augmentation des résistances mécaniques.

Un traitement de 30 min à 450°C est suffisant pour obtenir les caractéristiques mécaniques maximales du CuNi15Sn8MgMnNb depuis l'état filé avec une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 810 MPa, une résistance mécanique maximale à la traction de 960MPa et un allongement à rupture de 5.8%.

IV. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE MISE EN SOLUTION ET DE LA TREMPE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET MICROSTRUCTURAL AU COURS DE REVENU.

Les conclusions de la troisième partie de manuscrit (Partie C) ont conduit à considérer l'état filé trempé comme l'état initial à partir duquel pouvaient être effectués les traitements de revenu. La température de filage est choisie dans le domaine monophasé α afin d'obtenir une homogénéisation chimique totale des éléments alliées dans le cuivre. La trempe à l'eau qui termine l'opération de filage à chaud a pour intérêt de figer la microstructure de l'état monophasé. Pourtant la nécessité de cette dernière étape peut être discutable

puisqu'elle dépend uniquement de la sensibilité de l'alliage au refroidissement et plus spécifiquement des cinétiques de précipitation à l'état solide comme a pu l'attester l'étude de l'alliage CuNi15Sn8MnMgNb. Ainsi, les séquences de transformation de phase lors des traitements de revenu peuvent en être modifiées engendrant soit une amélioration des caractéristiques mécaniques par l'effet conjugué de la présence de plusieurs phases durcissantes soit au contraire en les détériorant.

Pour tenter de répondre à cette interrogation, une analyse du comportement microstructural en fonction des températures de mise en solution préalable a été menée suivant deux approches. La première est d'étudier l'influence effective de la température de mise en solution à partir d'un état filé trempé dans le domaine monophasé α et d'estimer l'influence d'une trempe à l'eau. La seconde approche consiste en une brève analyse microstructurale et mécanique (essais de dureté Vickers) de l'effet d'une remise en solution dans le domaine biphasé α+γ et ses conséquences sur la microstructure et la dureté du CuNi15Sn8 lors d'essais de revenu.

IV-1. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE MONOPHASE α POSTERIEURE AU FILAGE A CHAUD

L'opération de filage à chaud du CuNi15Sn8 a été réalisée à 889°C (Partie B-§ I-1) suivi d'une trempe à l'eau (état FT). Afin de comparer l'influence de la température de trempe dans le domaine monophasé α le traitement de remise en solution a été fixé 900°C durant une 1h (état FT+H900).

Les premiers résultats confrontant les deux états FT et FT+H900 n'ont révélé aucune modification microstructurale significative, la taille moyenne des grains étant identique et leur dureté Vickers très proche (Partie C-§ II-2).

A partir de ces deux états initiaux, les échantillons ont été vieillis à 400°C pour des durées variant de 5 min à 4h. Les graphiques de dureté révèlent que la remise en solution à 900°C suivi d'une trempe à l'eau affecte peu le maximum pouvant être atteint. Ainsi, il est de 346 HV2 pour l'état FT contre 352 HV2 pour l'état FT+H900 (Figure 29).

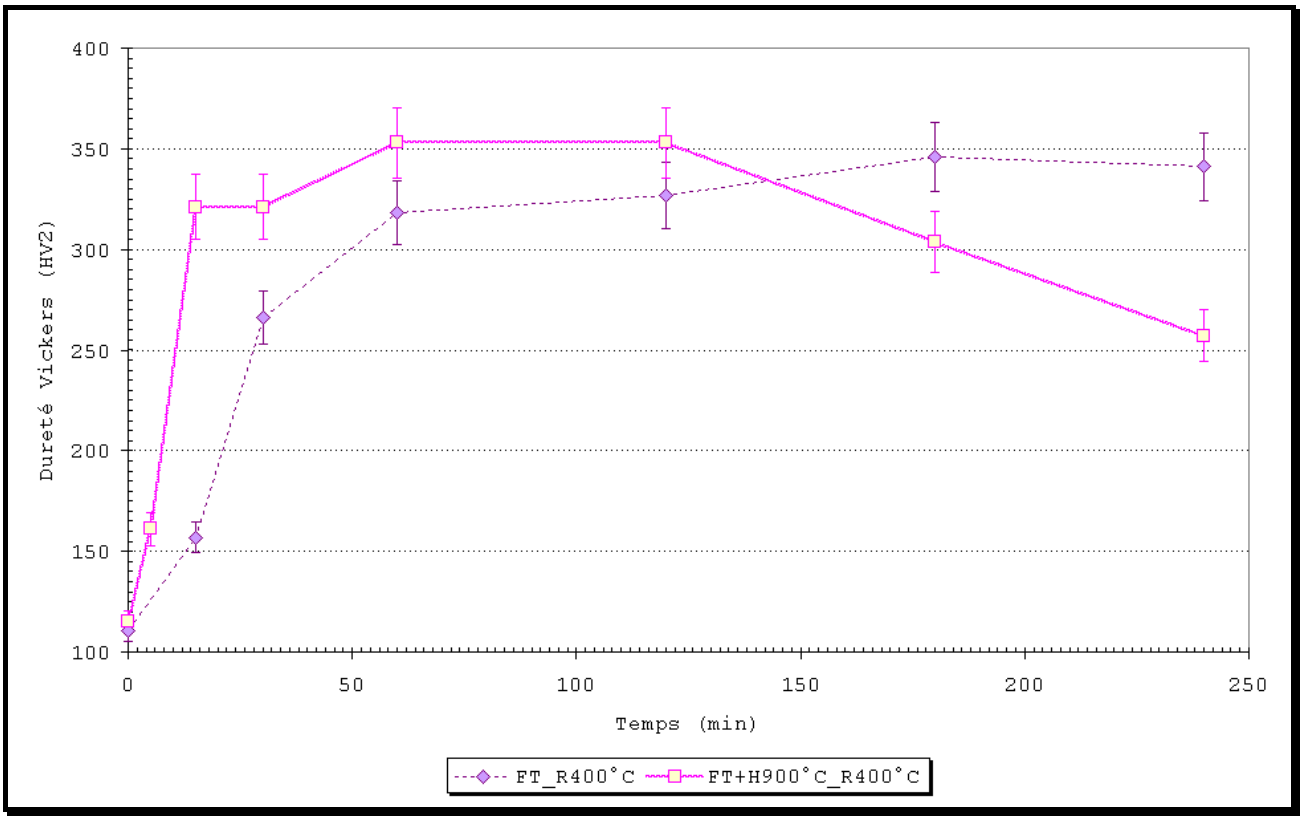


Figure 29: Effet d'une remise en solution à 900°C suivie d'une trempe à l'eau sur les séquences de transformation de phase à l'état solide de l'alliage CuNi15Sn8. Comparaison avec un revenu réalisé directement depuis l'état filé trempé

Si la trempe ne semble pas affecter les maxima de dureté, son influence est ressentie sur les cinétiques de précipitation de l'alliage lors des traitements de revenu. En effet, le temps nécessaire pour obtenir la dureté maximale de l'alliage FT lors d'un revenu à 400°C est de 3h, alors qu'il n'est plus que d'1h dans le cas de l'alliage ayant subi une remise en solution préalable.

Une des explications à cette accélération des séquences de transformation de phase peut se comprendre en terme de migration de solutés par diffusion lacunaire. En effet, la remise en solution effectuée a une température supérieure à la température de filage suivie d'une trempe eau a dû introduire dans le matériau un excès de lacune plus important qu'après l'opération de filage à chaud et trempe eau seule. En conséquence, ces lacunes sont supposées accélérer la diffusion des atomes de solutés dans l'alliage expliquant ainsi l'augmentation des cinétiques de précipitation observée.

Au terme de 4h de traitement, la microstructure de l'alliage revenu à 400°C depuis l'état FT n'est caractérisée que par l'émergence de la précipitation discontinue aux joints de grains, mais aucune propagation significative n'a été observée dans la matrice (Figure 30)

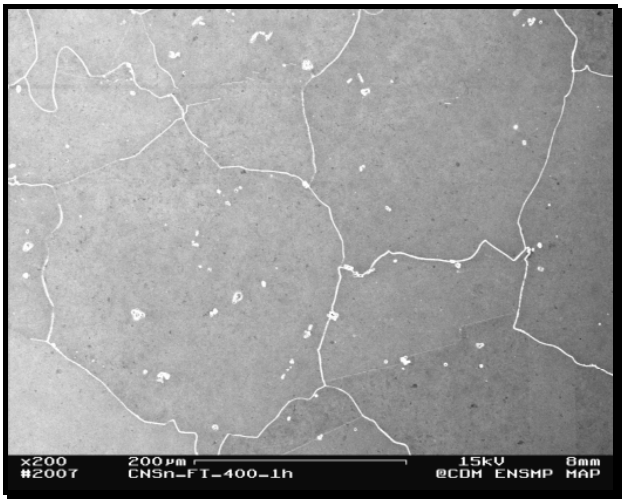
Lors des premiers stades de durcissement, la courbe de dureté de l'alliage revenu à partir de l'état FT présente un comportement révélateur d'un mécanisme de germination croissance à la différence de l'alliage remis en solution pour lequel l'augmentation de la dureté est immédiate. En supposant que la décomposition spinodale soit effective dès les premiers instants du traitement, l'excès de lacunes semble favoriser ce mécanisme. Pourtant, le lien entre une diffusion par migration de lacunes et la décomposition spinodale de la matrice ne semble pas fondamentalement ni expérimentalement évident. Ce résultat est d'ailleurs assez surprenant puisque d'après la littérature, l'évolution des structures modulées développées par décomposition spinodale est contrôlée par un mécanisme diffusionnel. Ceci implique en toute logique que la concentration en lacunes devrait avoir un impact significatif sur les vitesses de croissance.

Pour tenter d'établir ce lien entre concentration en lacunes et décomposition spinodale, des expériences de diffraction X menées sur un binaire Au-Pt80 ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de la concentration de lacune sur la longueur d'onde spinodale lors de revenu [1975KEI]. Or, l'évaluation de la périodicité de la modulation en fonction du temps de vieillissement s'est confrontée à deux problèmes. Le premier est l'existence d'un gradient de concentration de lacune dans les grains. Ainsi, la densité de lacunes serait plus importante aux joints de grains qu'en leur centre. D'autre part, la concentration en lacunes varie en fonction du temps. En conséquence les paramètres expérimentaux sont trop complexes pour établir avec certitude l'impact d'un excès de lacunes sur la décomposition spinodale.

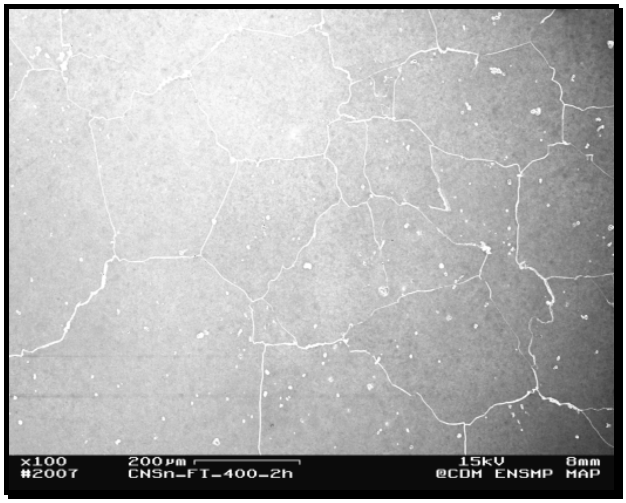
Plus récemment, des modèles numériques ont été développés s'appuyant soit sur un algorithme Monte Carlo soit en employant une autre méthode numérique nommée « Cluster Activation Method » (C.A.M) qui est décrite par un jeu de fonctions de distribution de particules ou de probabilités d'agrégats [1994GEN]. Les deux méthodes aboutissent néanmoins à des résultats contradictoires concernant la ségrégation de lacunes dans un polycristal. Ainsi, selon la méthode C.A.M, la décomposition spinodale s'accompagnerait d'une ségrégation de lacunes aux joints de grains alors qu'elle est inexistante si l'algorithme de Monte Carlo est employé. Les résultats de la simulation C.A.M vont néanmoins dans le sens des conclusions expérimentales réalisées sur le binaire Au-Pt80. D'autre part, les résultats numériques obtenus par C.A.M confirment l'hypothèse selon laquelle un mécanisme lacunaire augmente les cinétiques associée à la décomposition spinodale et un second mécanisme qui lui succède : la maturation d'Ostwald.

La germination et la croissance de la précipitation discontinue obéissent aussi à un mécanisme contrôlé par la diffusion [2001MAN]. En conséquence, comme dans le cas de la décomposition spinodale l'excès de lacunes doit favoriser la croissance de la phase γ-$D0_3$ discontinue. D'autre part, l'initiation de la précipitation discontinue préférentiellement aux bords des billettes suggère que ces zones contraintes ont emmagasiné suffisamment d'énergie pour compléter la force motrice nécessaire à la germination et croissance de la précipitation discontinue.

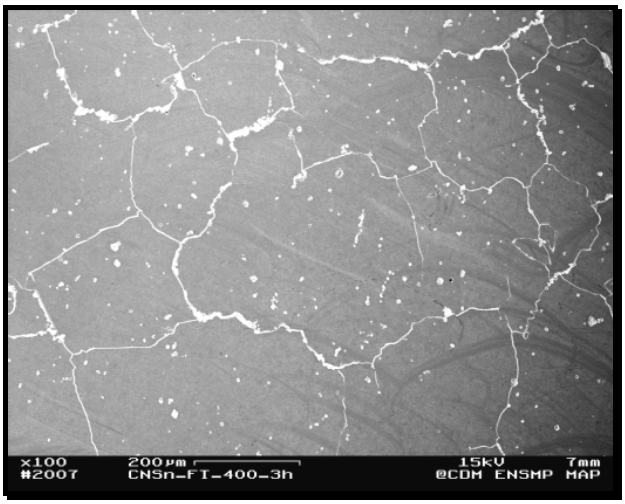
En conséquence, une trempe à l'eau effectuée depuis des températures de mise en solution de plus en plus importante accélère les cinétiques de précipitation de phase à l'état solide sans modifier les maxima de dureté. Le principal inconvénient est sa répercussion sur la cinétique de croissance de la précipitation discontinue impliquant donc qu'une attention particulière doit être apportée au temps de vieillissement de l'alliage lors de son élaboration.



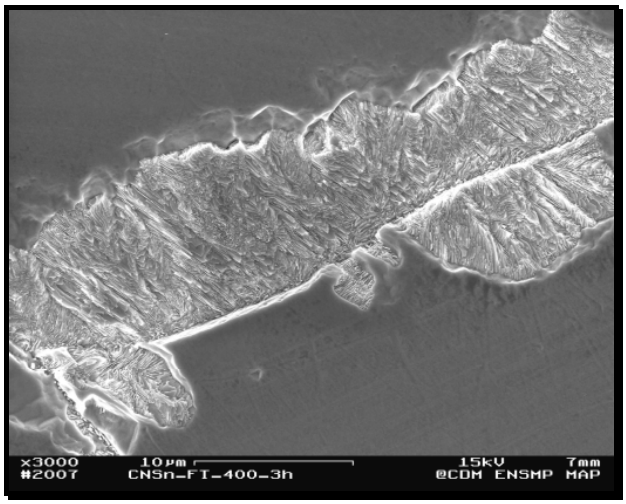
(a)



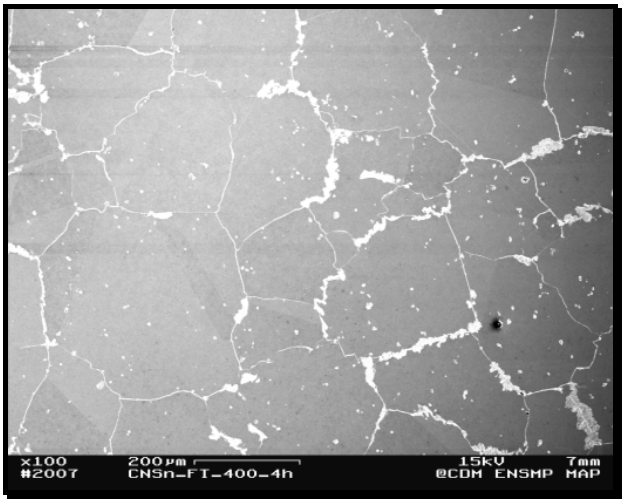
(b)



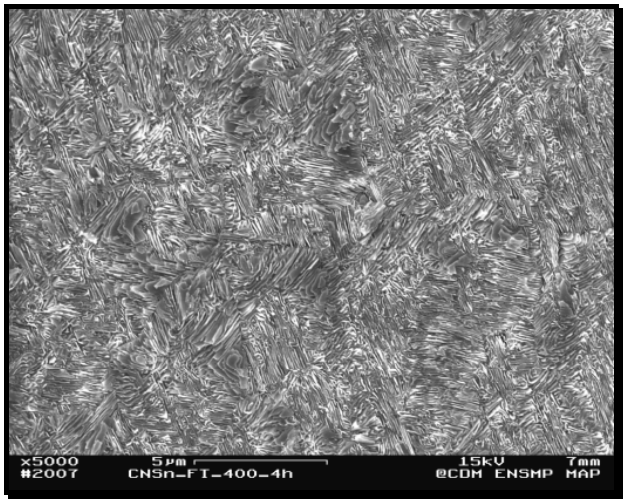
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 30: Evolution microstructurale de l'alliage CuNi15Sn8 revenu à 400°C à partir de l'état FT pour différents temps de traitement. Un maintien d'1h (a) ou de 2h (b) n'est pas suffisant pour observer la précipitation discontinue. Ce n'est qu'au terme de 3h de traitement que la précipitation discontinue s'initie à partir des joints de grain ((c) et (d)) sans toutefois qu'elle se poursuive par une croissance rapide dans la matrice ((e) et (f)) (M.E.B/e⁻secondaires/Polissage électrolytique)

IV-2. INFLUENCE D'UNE REMISE EN SOLUTION DANS LE DOMAINE BIPHASE α+γ .

Les analyses expérimentales précédentes ont mis en évidence que la croissance de la précipitation discontinue s'accompagnait d'une chute de la dureté de l'alliage. L'ajout des éléments Mn voire Nb est supposé contribuer au retard voire à l'inhibition de la germination et croissance de la précipitation discontinue et par voie de conséquence à l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage. La question est donc de savoir si l'ajout d'élément d'addition est une condition sine qua non pour améliorer les résistances mécaniques et la ductilité de l'alliage ou si une autre solution est possible.

Dans ce contexte et en s'inspirant de l'article de T.L.Louzon traitant de l'influence d'un traitement dans le domaine biphasé α+γ avant les revenus [1982LOU], des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur des échantillons revenus à 400°C depuis un état de référence réalisé à 700°C durant 1h (FT+H700).

Au terme du traitement thermique de référence, l'alliage est dans un état totalement précipité (Figure 31 (a) à (e)). La microstructure de la matrice est essentiellement caractérisée par une fine précipitation adoptant une morphologie cylindrique d'environ 2 µm de long et semblant s'orienter les unes par rapport aux autres avec un angle de 90° (Figure 31 (e)).

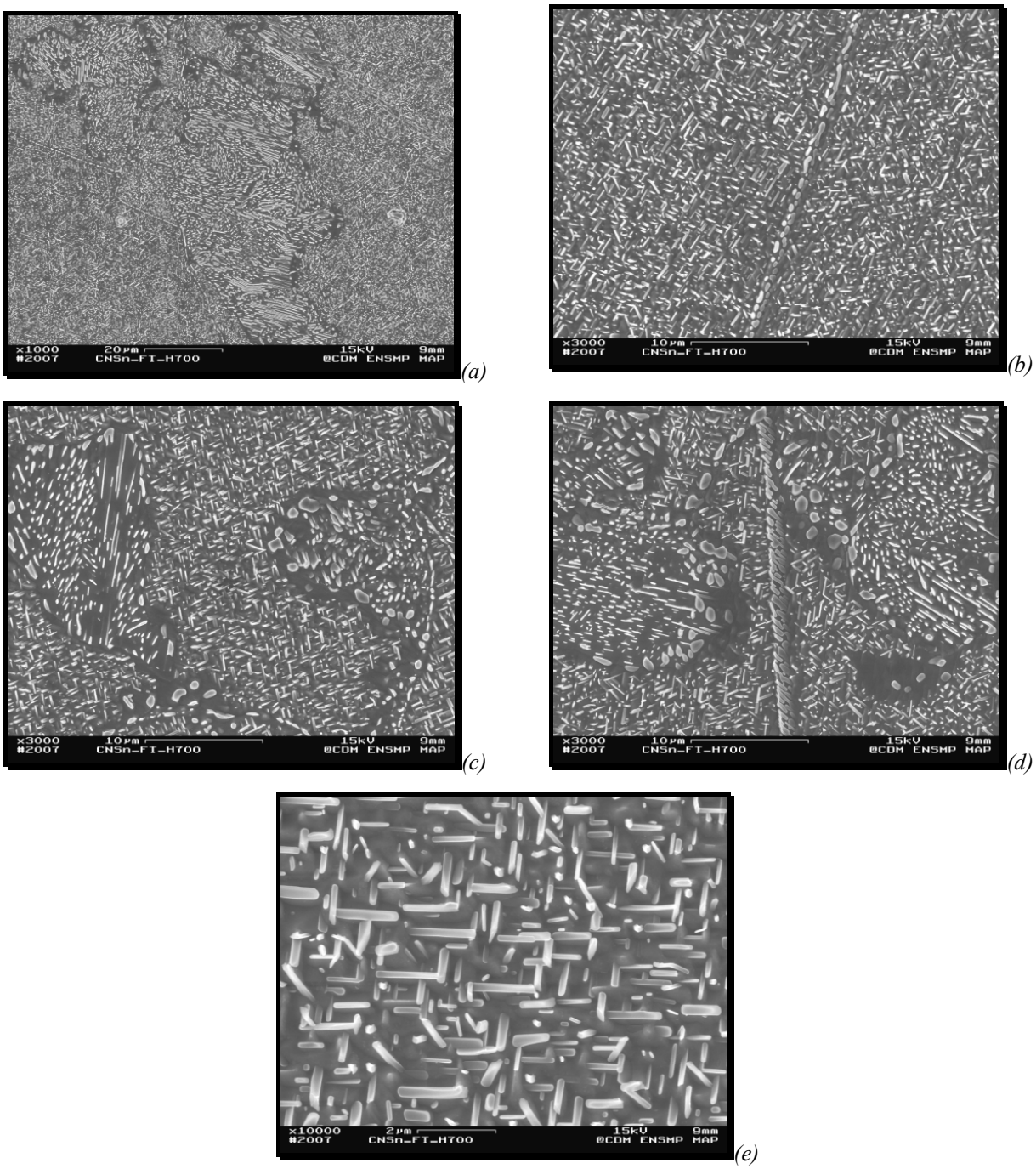


Figure 31: Microstructures caractéristiques de l'alliage FT puis remis en solution à 700°C durant 1h. Le traitement s'est achevé par une trempe à l'eau. (M.E.B/Polissage électrolytique)

A partir de cet état de référence des revenus ont été réalisés à 400°C. A la différence des états initiaux FT et FT+H900, le durcissement de l'alliage s'accompagne d'une période d'incubation de 15 min à 30 min (Figure 32). Au bout de 4h l'alliage atteint un durcissement équivalent aux alliages FT et FT+H900.

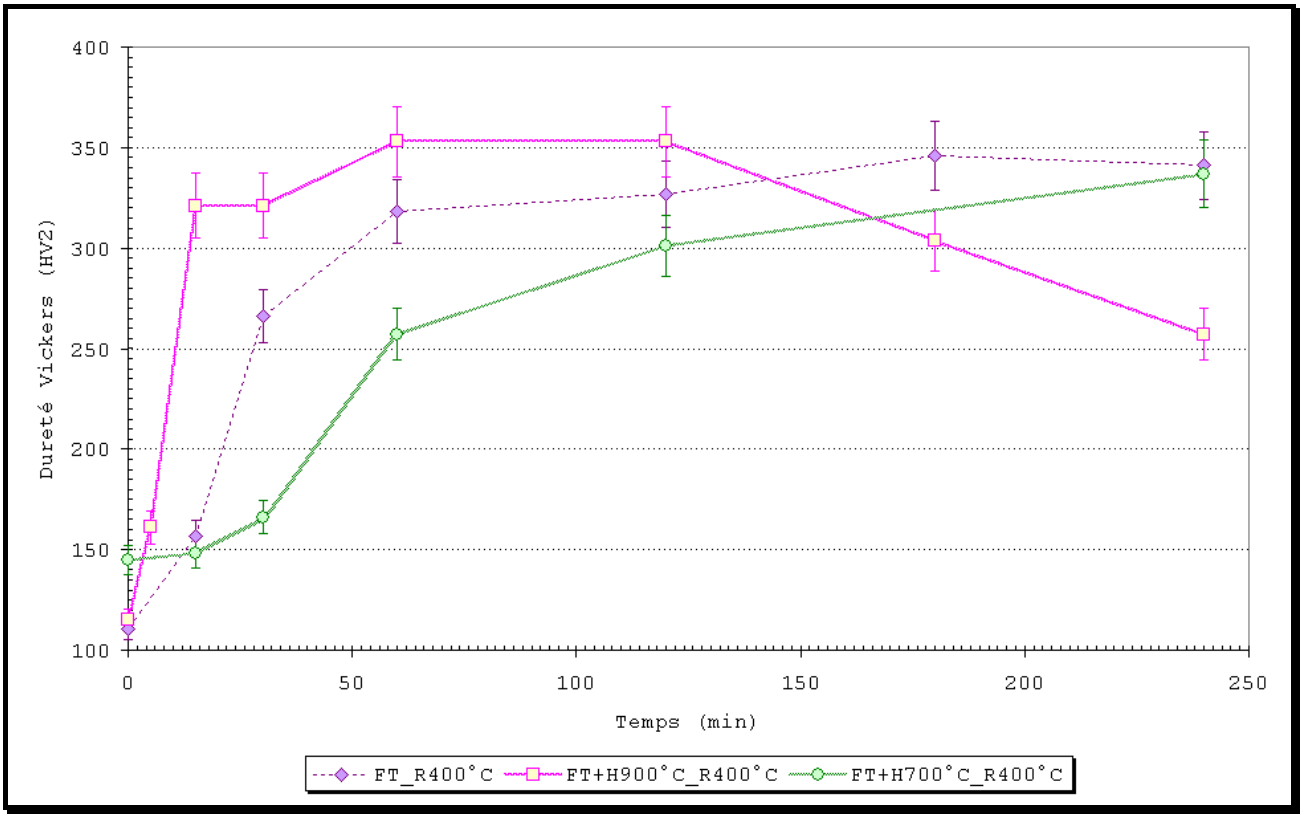


Figure 32: Effet d'une remise en solution dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ sur les séquences de précipitation lors d'un revenu à 400°C

La microstructure de l'alliage observée en microscopie électronique à balayage pour différents revenus n'a pas révélé de différences significatives. La fine précipitation dans la matrice subsiste (Figure 33).

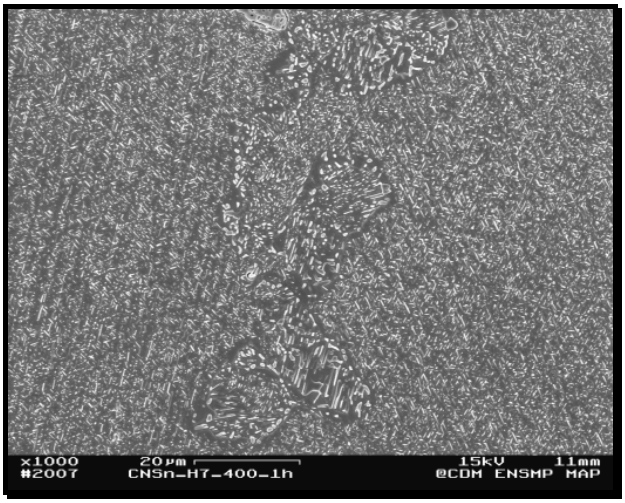
Néanmoins, si la morphologie de la fine précipitation est identique à celle de l'état de référence, elle semble s'être allongée avec une taille moyenne de 5 µm au lieu de 2 µm.

L'observation microstructurale de l'alliage par M.E.B ne permettant pas de distinguer une quelconque évolution de la précipitation et par conséquent de comprendre les mécanismes régissant l'augmentation de la dureté de l'alliage, les échantillons ont été analysés par D.R.X

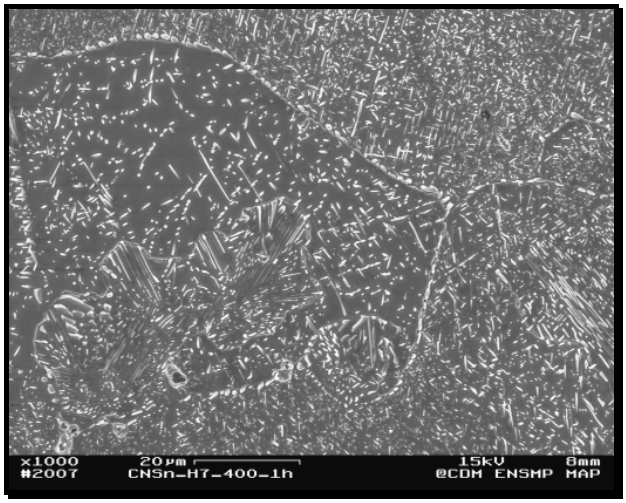
Ainsi, le spectre de diffraction X de l'alliage traité à 700°C durant 1h révèle la présence de la phase d'équilibre cubique face centrée γ-$D0_3$ (Figure 35 (a)). Son paramètre de maille est estimé à 5.93 Å, valeur identique à celle recensée dans la littérature (Partie A-§ II-1.2). Cette phase d'équilibre est toujours présente dans l'alliage et ne semble pas évoluer au cours des différents revenus appliqués (Figure 35 (a) à (c)).

En confrontant ces résultats aux observations microstructurales réalisées par M.E.B, cette phase d'équilibre serait donc associée à la fine précipitation de morphologie cylindrique répartie dans toute la matrice.

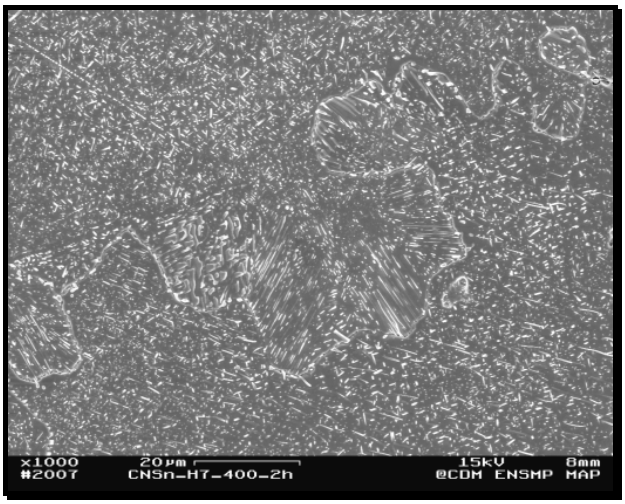
Le spectre de diffraction X obtenu pour l'état revenu à 15 min est quasiment identique à celui de l'état de référence la matrice α avec un paramètre de maille expérimental de l'ordre de 3.629 Å. Ce n'est qu'à partir d'un maintien de 30 min à 400°C que le spectre de diffraction se modifie. En effet, des dissymétries à la base des pics (111) et (200) du cuivre apparaissent (Figure 34).



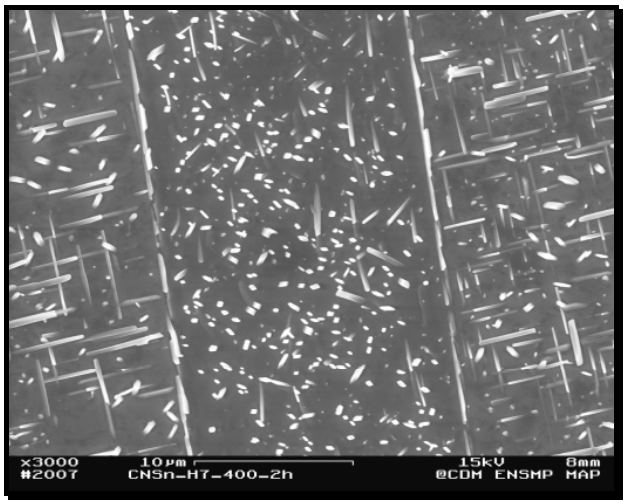
(a)



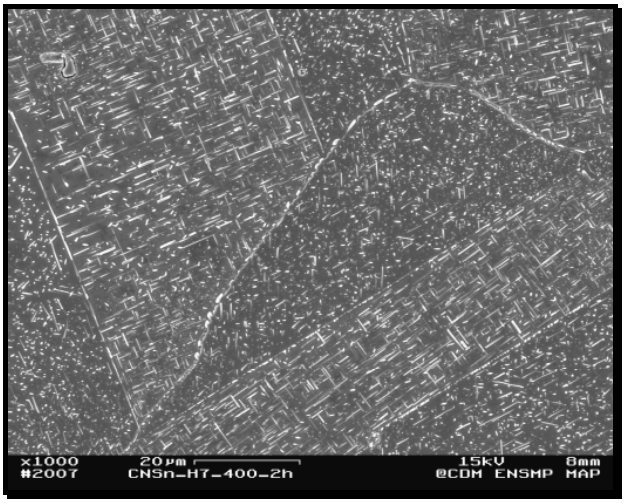
(b)



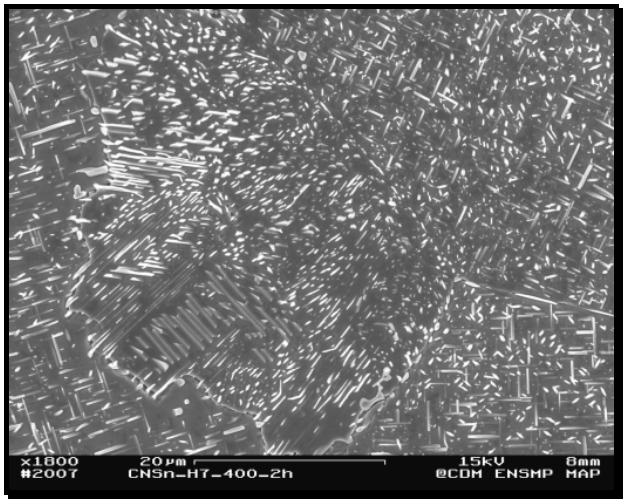
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 33: Micrographies caractéristiques de l'alliage CuNi15Sn8 après un revenu à 400°C de 1 h ((a) et (b)) et de 2h ((c), (d) (e) et (f)).

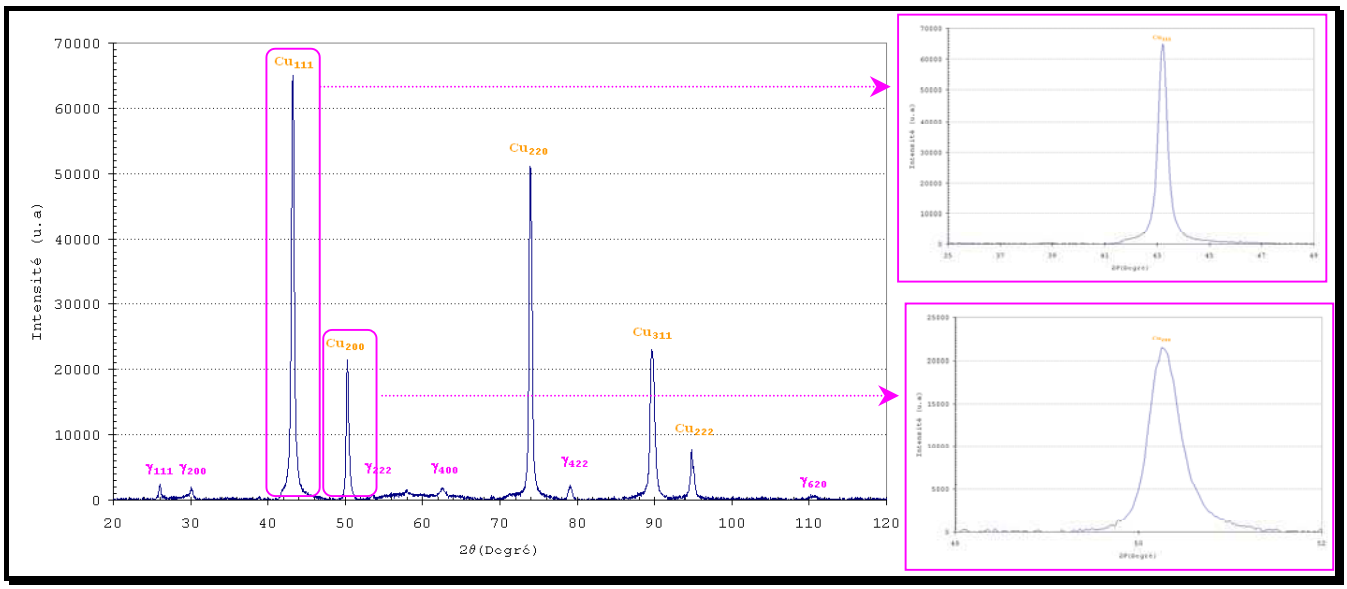


Figure 34: Spectres de diffraction X de l'alliage CuNi15Sn8 FT+H700 après un revenu de 30mn à 400°C. Des dissymétries à la base des pics (111) et (200) du cuivre apparaissent.

Ce phénomène s'accentue pour un traitement d'1h à 400°C où deux pics satellites apparaissent autour du pic (200) du cuivre et qu'une forte déformation des pics (220) et (311) du cuivre est observée. (Figure 35 (b)). Au terme de 4h de traitement, les deux pics satellites subsistent et un pic à gauche du (311) du cuivre apparaît sous la forme d'un épaulement. Le paramètre de la matrice ne subit pas de modification significative au cours de ces revenus.

A partir de ces résultats qualitatifs, reste à comprendre l'évolution des spectres de diffraction X expérimentaux et par voie de conséquence le(s) mécanisme(s) microstructural(aux) à l'origine du durcissement de l'alliage.

En s'appuyant sur les données de la littérature, la stratégie employée a été de vérifier si l'évolution des pics des spectres de diffraction pouvait être corrélée à l'apparition de la phase métastable γ'-$D0_{22}$ en confrontant les valeurs des distances réticulaires théoriques à celles mesurées sur les spectres de diffraction.

Les valeurs d_{hkl} dites théoriques ont été obtenues par une méthode graphique à partir de l'abaque de Bunn établi pour un réseau tétragonal [1964GUI]. Le rapport c/a a été calculé d'après les paramètres trouvés dans la littérature et tracé sur cet abaque. L'intersection de cette droite avec les faisceaux de courbes permettent de déterminer les plans susceptibles de diffracter (Figure 36 (a)).

Ces résultats « théoriques » ont été confrontés aux résultats expérimentaux après avoir déconvolué les régions des spectres marquées par des déformations de pics. L'intérêt de cette opération étant de pouvoir estimer avec le plus d'exactitude possible les distances réticulaires expérimentales (Figure 36 (b), (c) et (d)).

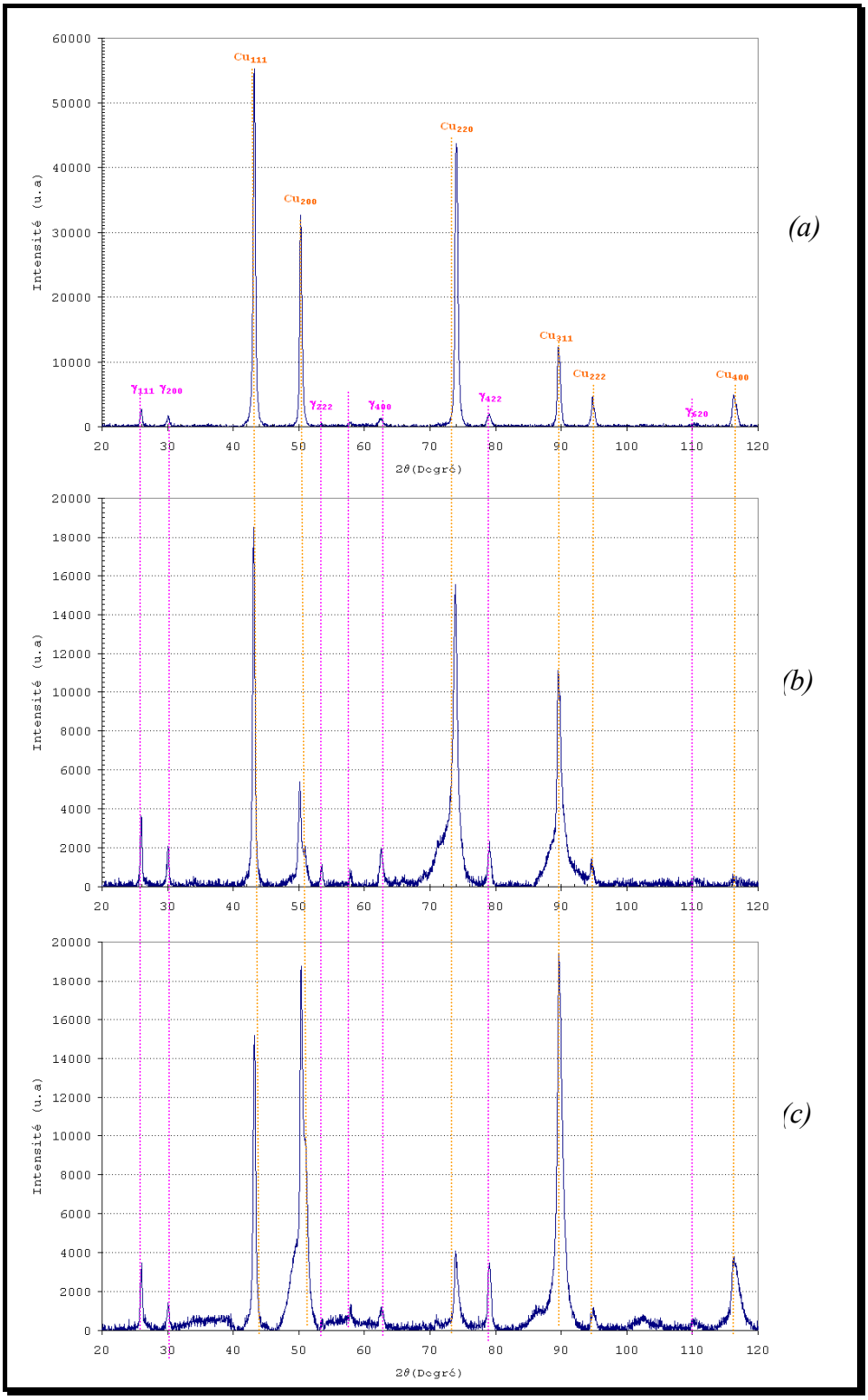
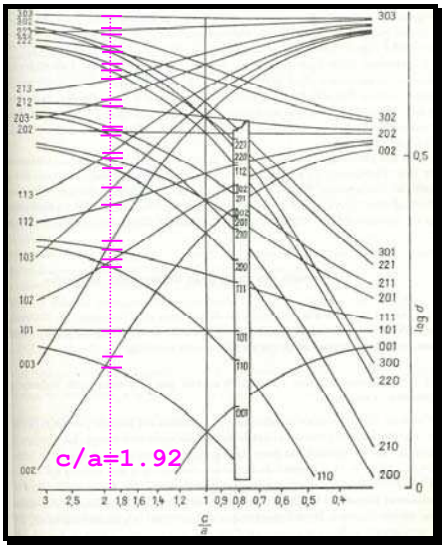
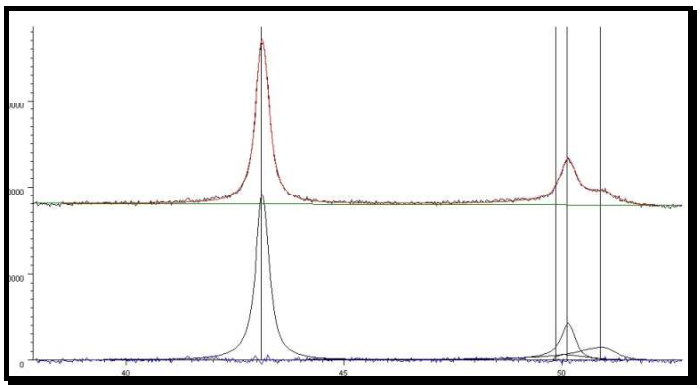


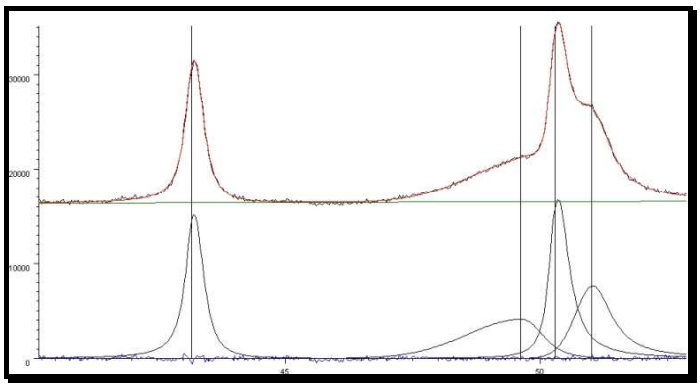
Figure 35: Evolution des spectres de diffraction X au cours d'un revenu à 400°C depuis l'état biphasé α+γ. (a) Spectre de diffraction X de l'état FT+700°C-1h (Etat de référence), (b) Après 1h de traitement (c) Après 2h de traitement.



(a)



(b)



(c)

hkl	d_{hkl}
100	3.770
002	3.620
101	3.344
110	2.666
102	2.611
111	2.502
003	2.413
112	2.146
103	2.032
200	1.885
201	1.824
113	1.789
210	1.686
222	1.251
211	1.642
212	1.528
213	1.382

(a')

Traitement	d_{hkl} mesuré
R400°C-30mn	2.144
	1.801
R400°C-1h	1.827
	1.792
R400°C-2h	1.838
	1.789
	1.124

(d)

Figure 36: Les plans de diffraction théorique de la phase tétragonale ont été estimés avec le diagramme de Bunn (a) les résultats obtenus (a') ont été confrontés à ceux mesurés (d) à partir de la déconvolution des pics asymétriques des spectres de diffraction. (b) et (c) : exemples de déconvolution de spectre de diffraction obtenus pour des traitements réalisés respectivement à 400°C-1h et400°C-2h.

La confrontation des d_{hkl} théoriques et expérimentaux a permis de conclure que la phase qui naît et qui est responsable du durcissement de l'alliage est bien la phase métastable tétragonale γ'-$D0_{22}$. La présence de pic satellite autour du (220) du cuivre laisse supposer que cette dernière prend naissance à partir d'une structure modulée résultant de la décomposition spinodale de la matrice. Néanmoins, des observations complémentaires par M.E.T permettraient de confirmer cette hypothèse. D'autre part, des traitements plus

longs pourraient être réalisés afin de déterminer les duretés pouvant être atteintes par ce traitement complété par des essais de traction afin d'estimer les résistances mécaniques et l'allongement à rupture pouvant être atteint par ce traitement. Selon T.L.Louzon [1982LOU] la limite d'élasticité conventionnelle à 0.01% est de 889 MPa pour un allongement à rupture de l'ordre de 4.5%. Apparemment, cette limite d'élasticité peut atteindre 1048 MPa si du Nb est additionné à hauteur de 0.29% en masse.

IV-3. CONCLUSION

La sensibilité de l'alliage à la trempe à l'eau se traduit par une accélération des cinétiques de précipitation lors des revenus. Une des explications est la migration des atomes de solutés par un mécanisme lacunaire qui est d'autant plus facilité que la population de lacunes en excès est important. Dans un contexte industriel, un maintien à une température plus élevée que la température de filage mais en restant dans le domaine monophasé α permettra donc un durcissement (et un adoucissement) plus rapide.

Ainsi, à l'état filé trempé l'alliage CuNi15Sn8 atteint un durcissement maximal pour un traitement à 400°C durant 3h, aucune chute significative de la dureté n'apparaissant au terme de 4h de traitement. Après une remise en solution à 900°C durant 1h suivi d'une trempe à l'eau la dureté maximale est observée pour un traitement de 1h et sa chute au terme de 2h de traitement.

Une remise en solution à partir d'un état biphasé $\alpha+\gamma$ ne semble pas détériorer la réponse de l'alliage au vieillissement. En effet, pour des courtes durées de traitements l'alliage présente une dureté avoisinant les duretés des alliages traités dans le domaine monophasé α. La précipitation de la phase métastable $D0_{22}$ est à l'origine du durcissement par contre il est délicat de se prononcer sur l'existence préliminaire (ou simultanée) de la décomposition spinodale.

Les principaux avantages d'une remise en solution dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ est que la précipitation discontinue semble inhibée et que la réponse mécanique de l'alliage lors des traitements de revenu ne semble pas être modifiée. Des essais mécaniques complémentaires de traction pourraient être réalisés afin d'évaluer la ductilité de l'alliage.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La combinaison des propriétés mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8 élaboré au L.B.I inférieures à celles attendues et la présence d'une population d'oxyde trop abondante ont conduit à vouloir optimiser l'élaboration de l'alliage en suivant deux stratégies. La première s'est focalisée sur le rôle des éléments d'addition et la seconde sur la sensibilité de l'alliage aux traitements thermiques et à la trempe.

Ainsi, un alliage CuNi15Sn8 dopé en éléments Mn, Mg et Nb a été élaboré et expertisé. Les résultats des analyses chimiques ont confirmé l'absence d'oxyde d'étain et de nickel et les caractéristiques mécaniques se sont avérées effectivement supérieures à l'alliage non dopé avec une résistance maximale à la traction pouvant atteindre 1000 MPa pour un allongement à rupture de 5.8%. Si la qualité de l'oxydation est imputable aux éléments Mn et Mg, le rôle du Nb sur les caractéristiques mécaniques est discutable. En effet, bien que la teneur visée soit inférieure à celle de l'alliage, le Nb n'a été observé qu'en précipité de Nb pur et parfois en amas dans la matrice adoptant une morphologie étoilé ou cubique. Sous cette forme, son efficacité dans l'alliage parait discréditée. Par opposition l'élément Mn n'a été révélé que par des analyses chimiques locales par sonde E.D.X où un enrichissement de l'élément était détectable préférentiellement aux joints de grains et dans les régions marquées par l'initiation de la précipitation discontinue. Le Mn pourrait donc contribuer efficacement au retard de la croissance de la précipitation discontinue par effet d'ancrage. Afin de vérifier ces hypothèses des observations plus fines par M.E.T pourraient être envisagées.

La trempe à l'eau depuis une température supérieure à la température de filage a pour effet d'accélérer les cinétiques de précipitation de l'alliage lors de traitements de revenu, la présence de lacunes en excès favorisant la mobilité des solutés dans l'alliage. Néanmoins, cette étape n'a pas de réel intérêt puisque les cinétiques de précipitations de l'alliage sont initialement rapides et ne serait qu'une contrainte industrielle supplémentaire.

Enfin, la recherche de l'inhibition de la précipitation discontinue voire d'un retard de sa croissance a donc semblé être l'unique solution pour optimiser les caractéristiques mécaniques de l'alliage CuNi15Sn8. Dans cette perspective, une autre solution que l'ajout d'éléments d'addition a été envisagée. En effet, un maintien préliminaire dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ semblerait effectivement inhiber la précipitation discontinue par

la présence de la phase d'équilibre γ-$D0_3$ sans toutefois détériorer la dureté du matériau. Des revenus à plus long terme combinés à des essais mécaniques de traction pourrait être menés afin de juger de l'efficacité de ce traitement préliminaire.

VI. ANNEXE : METHODE D'ELABORATION ET INFLUENCE SUR LA PRECIPITATION CELLULAIRE

Les paragraphes précédents ont mis en évidence la sensibilité de la réponse des alliages ternaires Cu-Ni-Sn lors des traitements de vieillissement. L'ajout d'éléments d'addition ne fait qu'accroître la complexité des mécanismes physico-chimiques impliqués alors puisqu'ils restent encore indéterminés. En conséquence, bien que leur influence soit indéniable, le contrôle de leur effet est encore mal maîtrisé. Face à cette difficulté, l'idée fut donc d'améliorer les caractéristiques mécaniques en optimisant les méthodes d'élaboration. Ainsi, en 1976, J.T.Plewes a proposé une méthode d'élaboration des alliages de Cu-Ni-Sn[2] en introduisant une déformation de l'alliage à froid entre une étape de prétraitement[3] du matériau et l'étape des traitements de revenu (Figure 37).

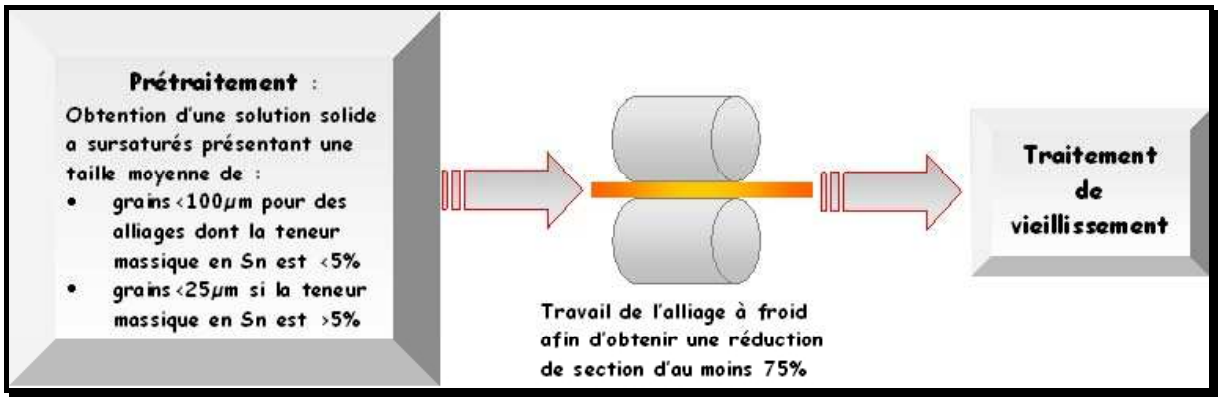


Figure 37 : Principales étapes de l'élaboration des ternaires de CuNiSn selon J.T.Plewes [1976PLE]

Selon J.T.Plewes [1976PLE] , l'intérêt d'introduire une déformation à froid lors de l'élaboration est non seulement d'inhiber la formation et la germination de la phase γ-$D0_3$, mais aussi d'accélérer les cinétiques de transformation spinodale. Néanmoins, l'effet d'une forte déformation à froid sur la réponse du matériau lors des traitements de revenu est sujet à controverse. Deux principales hypothèses semblent émerger. La première suppose que la forte densité de dislocations introduite par déformation à froid doit accélérer la fine précipitation ordonnée plutôt que la décomposition spinodale impliquant de ce fait une amélioration des caractéristiques mécaniques [1982RAY]. La deuxième hypothèse défend l'idée qu'une forte déformation à froid améliore plutôt la décomposition spinodale [1978LEF, 1999RHU]. S.Spooner *et al.* suggèrent quant à eux que la structure spinodale et celle des dislocations interagissent de façon complémentaire pouvant expliquer l'accélération du durcissement. En effet, les dislocations doivent être attirées vers l'interface $D0_{22}$/matrice cuivre émergente pour diminuer l'énergie de déformation élastique totale. Une configuration si stable de dislocations serait une barrière efficace au glissement des dislocations et une source moins efficace de dislocations mobiles [1980SPO].

D'autre part, quelles que soient les températures des traitements de revenu ultérieurs, l'augmentation du taux de déformation à froid conduit à une diminution du temps nécessaire pour l'obtention des optima des propriétés mécaniques (Tableau 5)

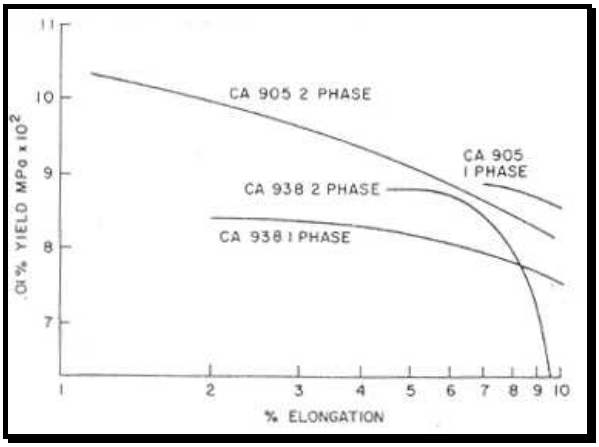
[2] Cette méthode d'élaboration s'applique pour des alliages ternaires CuNiSn constitués de 2.5 à 8% en masse d'étain pour 2% massique de nickel, 3 à 8% massique d'étain pour 4% en masse de nickel, 2.5 à 12% massique d'étain pour 40% en masse de nickel, et de 3 à 12% en masse d'étain pour 40% massique en nickel.

[3] Le prétraitement peut inclure des déformations à froid ou à chaud et doit permettre d'effacer la structure de cœur de l'alliage acquis durant la coulée ainsi que d'obtenir une taille de grain relativement fine (idéalement 12µm)

Etat de l'alliage de Cu-Ni9-Sn6	Durée de revenu (min)	Limite d'élasticité à 0.01% (Mpa) (+/- 15MPa)	Limite d'élasticité à 0.2% (Mpa) (+/- 15MPa)	Résistance mécanique maximale (MPa) (+/- 15MPa)	RA (%)
Prétraitement +Recuit à 800°C suivi d'une trempe eau	-	69	276	455	84
Prétraitement +Recuit +Revenu à 350°C	4800	586	841	931	6
Prétraitement +Recuit +Déformation à froid (95%) +Revenu à 350°C	60	1186	1317	1317	58
Prétraitement +Recuit +Déformation à froid (99.75%) +Revenu à 350°C	2	1275	1400	1400	57

Tableau 5 : Propriétés mécaniques de l'alliage de CuNi9Sn6 en fonction des différentes étapes d'élaboration. [1976PLE]

Si l'étape de déformation à froid avant les traitements de revenu semblent être prometteuse en considérant les propriétés mécaniques obtenues, néanmoins elle implique certaines limitations notamment concernant la forme et les dimensions géométriques du matériau. L'idée de J.T.Louzon fut donc d'optimiser le traitement de mise en solution avant les traitements de revenu dans le cas de deux alliages de CuNi15Sn8[4] l'un dopé à 0.29% massique en niobium et l'autre affranchi de cet élément d'ajout. Ainsi, pour les deux alliages étudiés, un traitement de mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$[5] au lieu du traitement usuel dans le domaine monophasé α, entraîne une amélioration de la charge maximale et de la ductilité (Figure 38). T.J.Louzon explique ce phénomène par la diminution de l'énergie des joints de grains lors du traitement de mise en solution dans le domaine biphasé augmentant ainsi la difficulté de germination et de croissance de la phase discontinue γ-$D0_3$.



Composition de l'alliage (%massique)	Traitement thermique	Limite d'élasticité à 0.01% (Mpa)
CuNi15Sn8	α	834
	$\alpha+\gamma$	889
CuNi15Sn8Nb0.29	α	910
	$\alpha+\gamma$	1048

Figure 38 : Relation entre la limite d'élasticité et l'allongement à rupture pour les alliages CuNi15Sn8 (CA938) et CuNi15Sn8Nb0.29 (CA905) vieillis à 425°C après un traitement dans le domaine monophasé α ou biphasé $\alpha+\gamma$ [1982LOU]

Cependant, l'introduction d'une déformation à froid entre l'étape de la mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ et les traitements de vieillissement au cours de ce procédé n'améliore pas les caractéristiques mécaniques. Selon T.J.Louzon la déformation à froid a pour effet de d'augmenter l'énergie des joints de grains diminuant de ce fait l'effet du traitement dans le domaine biphasé [1982LOU].

[4] Teneur massique en manganèse et magnésium constituant l'alliage de CuNi15Sn8 : Mn=0.187%, Mg=0.006%
Teneur massique en manganèse et magnésium constituant l'alliage de CuNi15Sn8Nb0.29 : Mn=0.191%, Mg=0.011%
[5] Le traitement optimum a été réalisé à 725°C durant 1 heure, car présentant la plus petite taille moyenne des grains (# 3µm) ainsi que les plus fines particule de phase γ.

A noter brièvement que l'étape de déformation à froid (opération de laminage, etc.) est susceptible d'entraîner un matériau texturé engendrant par conséquent un phénomène d'anisotropie des propriétés mécaniques de l'alliage. Une modification des différentes étapes lors de l'élaboration de l'alliage permet néanmoins de s'affranchir de ce phénomène. La déformation à froid (nécessaire pour améliorer les caractéristiques mécaniques) est réalisée en deux temps de façon non seulement à préserver son effet, mais aussi pour permettre d'introduire une texture de recristallisation (développement de grains équiaxes) (Figure 39) [1992PLE]

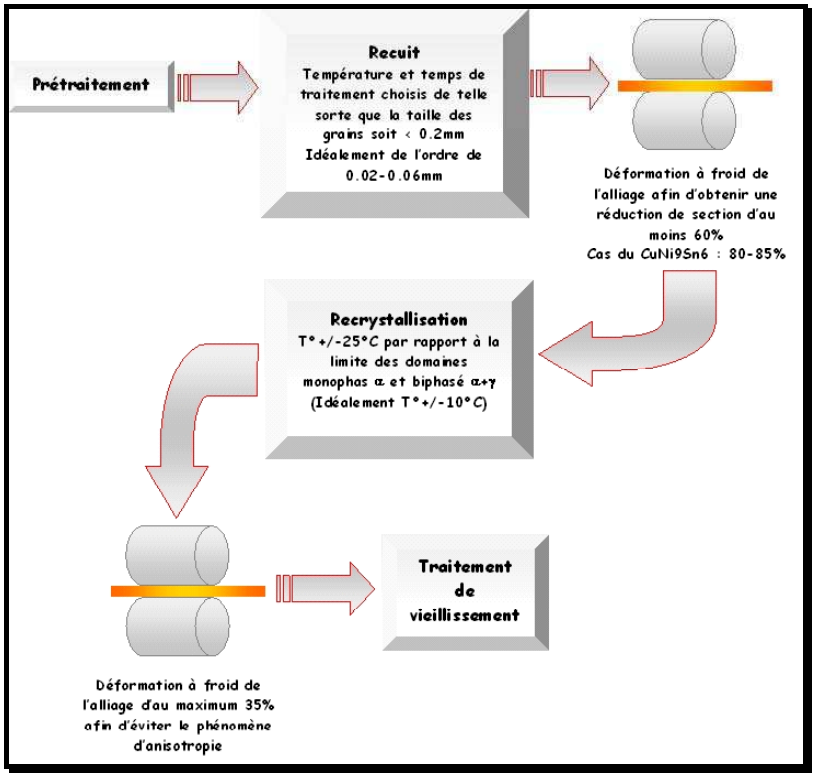


Figure 39 : Procédé d'élaboration d'alliage de CuNiSn pour l'obtention d'un alliage isotrope tout en conservant ses hautes propriétés mécaniques [1992PLE]

VII. 🕮 BIBLIOGRAPHIE

[1964GUI] A.Guiner, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 3ème éd., 1964, pp.231

[1974SCH] L.H.Schwartz, S.Mahajan, J.T.Plewes, *Spinodal decomposition in a Cu-9wt% Ni-6wt%Sn alloy*, Acta Metallurgica, 22, (1974), pp. 601-609

[1975KEI] Th.H. De Keijser, *The role of quenched-in excess vacancies in the coarsening of structures developed by spinodal decomposition*, Scripta Metallurgica, 9, (1975), pp.193-198

[1976PLE] J.T.Plewes, *Method for treating copper-nickel-tin alloy*, US Patent 3 937 638, February 10 1976

[1978LEF] B.G.Lefevre, A.T.D'Annessa, D.Kalish, *Age hardening in Cu-15Ni-8Sn alloy*, *Metallurgical Transactions A*, 9A, (1978) pp.577-586

[1979BAR] G.Barburaj, U.D.Kulkarni, E.S.K. Menon, et al., *Initial stages of decomposition in Cu-9Ni-6Sn*, Journal of applied crystallography, 12, (1979), pp. 476-480

[1980SPO] S.Spooner, B.G.Lefevre, *The effect of prior deformation on spinodal age hardening in Cu-15Ni-8Sn alloy*, Metallurgical Transactions A, 11A, (1980), pp. 1085-1093

[1981PLE] J.T. Plewes, *Method for producing copper based spinodal alloys,* US Patent 4 260 432, April 07 1981.

[1982LOU] T.J.Louzon, *Tensile property improvements of spinodal Cu-15Ni-8Sn by two phase heat treatment*, Journal of engineering materials and technology, 104, (1982), pp. 234-240

[1982RAY] R.K.Ray, S.C. Narayanan, *Combined recrystallization and precipitation in a Cu-9Ni-6Sn alloy*, Metallurgical Transactions A, 13A, (1982), pp. 565-753

[1984MIK] M.Miki, Y.Ogino, *Effects of addition of B and P on the cellular precipitation in Ni-Sn and Cu-Ni-Sn alloys*, Transactions of the Japan Institute of Metals, 25, 9, (1984), pp.611-619

[1992ASM] ASM International, *Alloy phase diagrams*, ASM Handbook, vol 3, (1992)

[1992PLE] J.T.Plewes, Method for treating copper-based alloys and articles produced thereform, US Patent 5 089 057, February 18 1992

[1994GEN] Chengwei Geng, L.Q. Chen *Computer simulation of vacancy segregation during sprinodal decomposition and ostwald ripening*, Scripta Metallurgica et Materiala, 31, n°11, (1994), pp.1507-1012

[1994HER] P.Hermann, D.G Morris, *Relationship between microstructure and mechanical properties of a spinodally decomposing Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by spray deposition*, Metallurgical and Materials transactions A, 25A, (1994), pp.1403-1412

[1994MIK] M.Miki, Y.Ogino, *Effects of doped elements on the cellular precipitation in Cu-10Ni-8Sn alloy*, Materials Transactions JIM, 35, 5, (1994) pp.313-318

[1998LEE] J.M.Lee, Y.C.Jung, S.Z.Han, C.J.Kim, *Effects of Mn additions on age hardening behaviour in Cu-6Ni-6Sn*, Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 36, 8, (1998), pp.1215-1221

[1998ZHA] J.C. Zhao, M.R. Notis, *Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy*, Acta Materialia, 46, 12, (1998), pp. 4203-4218

[1999RHU] J.C.RHU, S.S.KIM, Y.C.KIM, and C.J.KIM, *J. Kor. Inst. Met*., 37, (1999), pp.19-26

[2001MAN] I.Manna, S.K.Pabi, and W.Gust, *Discontinuous reactions in solids*, International Materials Reviews,.46, 2, pp. 53-91

PARTIE D-II

Etude de la précipitation dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr

A conditions d'élaboration identiques, les alliages du système ternaire Cu-Ni-Si peuvent présenter des caractéristiques mécaniques proches de celles développées par certains alliages du système Cu-Ni-Sn, mais se distinguent de ces derniers par des conductivités électriques supérieures. L'étude de ces alliages est plus récente et a été réalisée pour une grande majorité sur des familles d'alliages faiblement chargés en élément nickel et silicium (concentration massique n'excédant pas 3% en nickel et 1% en silicium). Néanmoins, les mécanismes de durcissement impliqués et à fortiori les séquences de transformation de phase à l'état solide présentent de nombreuses similitudes avec ceux des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn.

Le premier chapitre de cette nouvelle partie consiste en une étude métallurgique du CuNi6Si1.8Cr où les propriétés mécaniques développées par l'alliage ont tenté d'être corrélées aux mécanismes de précipitation. A partir de ces résultats, l'effet d'une augmentation de la teneur des éléments majeurs Ni et Si tout en conservant le ratio atomique Ni/Si du CuNi6Si1.8Cr est abordé dans la seconde partie en procédant à une étude microstructurale (Microscopie optique, M.E.B, Microsonde de Castaing) et mécanique de l'alliage CuNi12Si3Cr.

PARTIE D-II : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr

TABLE DES MATIERES

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr 153

II. ETUDE EXPERIMENTALE DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU 153

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR DURETE VICKERS. 153

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE 160

II-3. INFLUENCE D'UN MAINTIEN A TEMPERATURE ELEVEE POSTERIEUR A L'OPERATION DE FILAGE A CHAUD 161

II-4. CONCLUSION 163

III. INFLUENCE D'UNE AUGMENTATION EN ELEMENTS DE SOLUTE Ni ET Si POUR UN RAPPORT ATOMIQUE Ni/Si FIXE: ETUDE DE L'ALLIAGE CuNi12Si3Cr. 163

III-1. ELABORATION ET MICROSTRUCTURE A L'ETAT FILE 163

III-2. SUR LA NECESSITE D'UN TRAITEMENT A TEMPERATURE ELEVEE AVANT LES ESSAIS DE REVENU. 165

III-3. COMPORTEMENT MECANIQUE ET ELECTRIQUE AU COURS DU REVENU 166

III-4. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES CuNi6Si1.8Cr ET CuNi12Si3Cr 169

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 171

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS L'ALLIAGE CuNi6Si1.8Cr

A l'état brut de solidification l'alliage CuNi6Si1.8Cr0.5 est dans un état multiphasé constitué essentiellement des eutectiques Cr_3Si aux joints de grains et $Ni_{31}Si_{12}$ dans toute la matrice. L'opération de filage à chaud suivie d'une trempe ne parvenant pas à s'affranchir de l'hétérogénéité microstructurale, des campagnes d'essais de traitements thermiques à températures élevées [800-1000]°C combinées à des A.T.D et des mesures de résistivités in-situ ont été réalisées.

Les résultats de ces essais ont mis en évidence la stabilité des phases intergranulaires pour des températures élevées et la dissolution (partielle ou complète) de la fine précipitation intragranulaire $Ni_{31}Si_{12}$ à partir de 950-980°C au profit d'une nouvelle phase possédant une structure cristallographique proche de la phase β_1-Ni_3Si. Les traitements thermiques à températures élevées provoquent donc une précipitation semi-cohérente avec la matrice de cuivre ce qui a pour conséquence d'induire un durcissement structural de l'alliage. Reste à déterminer si cet état microstructural particulier peut être profitable pour les caractéristiques mécaniques du matériau après vieillissement, axe de recherche principal de cette présente étude.

Le premier chapitre expérimental de cette partie analyse les mécanismes de durcissement lors des revenus de l'alliage CuNi6Si1.8Cr0.5 à la lumière d'essais de dureté Vickers et de son aspect microstructural (Chapitre II). Les performances mécaniques et électriques qui ont été obtenues au terme de ce travail ont incité à tenter d'améliorer les performances mécaniques de l'alliage à température ambiante en augmentant le rapport atomique Ni/Si. Les résultats des essais mécaniques et électriques sont présentés dans le dernier chapitre (Chapitre III).

II. ETUDE EXPERIMENTALE DU DURCISSEMENT STRUCTURAL AU COURS DU REVENU

Les essais de revenu ont été réalisés dans la gamme de température [350-600] °C avec un temps de maintien n'excédant pas 6h. Ces expériences ont été d'abord été réalisées sur l'alliage F.C.T[1] remis en solution à 1000°C durant 2h et trempé à l'eau afin de profiter du durcissement structural induit par la précipitation à température élevée de la phase cristallographiquement proche de l'intermétallique β_1-Ni_3Si (Cf. Partie C-§ I-3.2.3 et § II-2.3).

Après avoir abordé le durcissement structural de l'alliage sous l'angle de ses propriétés mécaniques et électriques et de l'évolution de sa microstructure au cours des revenus, la nécessité d'un maintien à température élevée avant les traitements de vieillissement pour améliorer les performances mécaniques de l'alliage est analysée à partir des résultats d'essais mécaniques et d'observations microstructurales.

II-1. SUIVI DES SEQUENCES DE PRECIPITATION PAR DURETE VICKERS.

Comme dans le cas de l'alliage CuNi15Sn8 les cinétiques de précipitation de l'alliage CuNi6Si1.8Cr0.5 sont relativement rapides puisqu'en en moins d'une heure l'alliage atteint un état de durcissement maximal pour un revenu à 450°C ou à 500°C avec une dureté Vickers de 320 HV2 (Figure 1)

[1] F.C.T : Filé à Chaud et Trempé

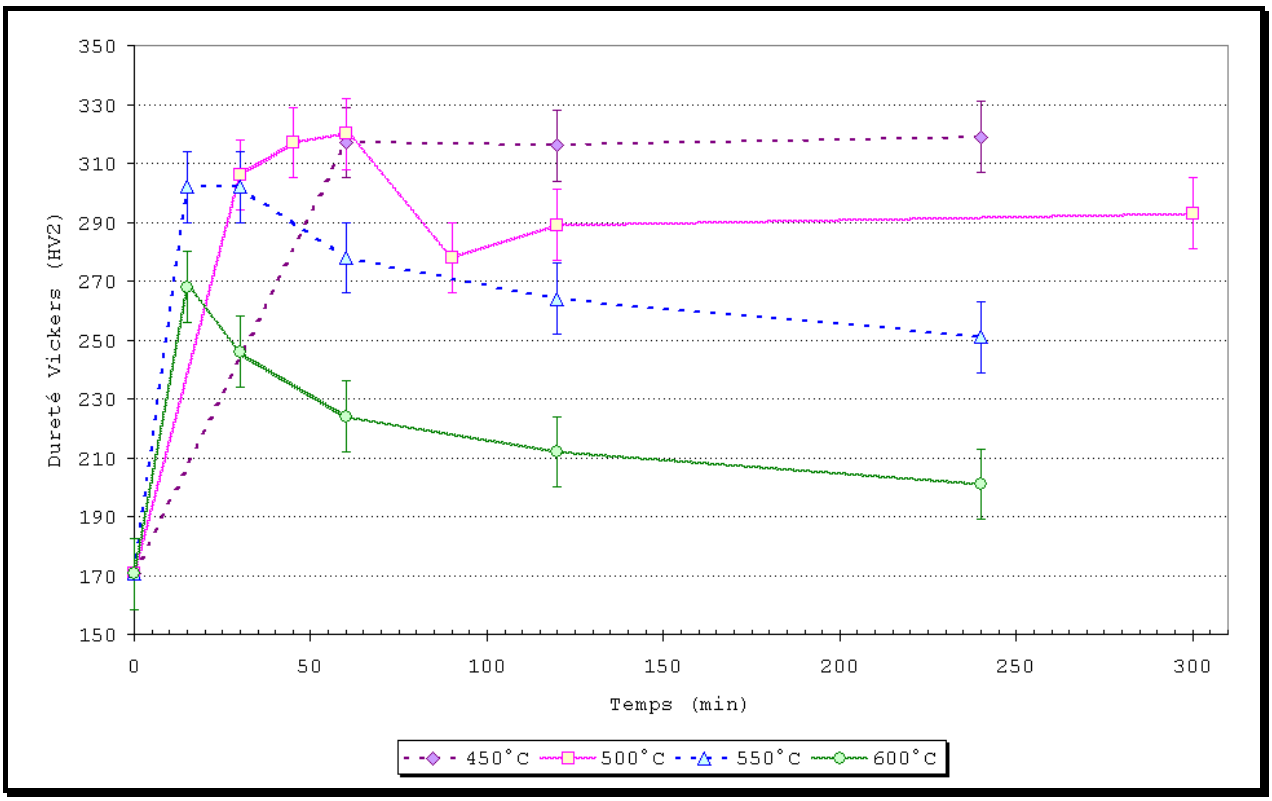


Figure 1: Evolution expérimentale de la microdureté Vickers en fonction de la température et du temps de revenu à partir d'un état remis en solution à 1000°C-2h depuis un état F.T.C

Pour les revenus à 450°C et 500°C la dureté se stabilise au terme d'1h et de 2h de traitement respectivement. La principale différence entre ces deux traitements est la réponse de la dureté du matériau qui est caractérisée par une unique étape de durcissement à 450°C alors que deux stades peuvent être distingués à 500°C.

D'après la littérature, la séquence de transformation de phase d'alliages du système ternaire Cu-Ni-Si dans le coin riche en cuivre lors d'un revenu à 500°C suit l'enchaînement suivant (Partie A-§ II-1.4) :

$$\alpha \rightarrow \text{décomposition spinodale} \rightarrow (Cu,Ni)_3Si \rightarrow \delta\text{-}Ni_2Si.$$

Si effectivement à 500°C l'alliage CuNi6Si1.8Cr présente deux étapes de durcissement qui pourrait être attribuées à la formation de la phase métastable $(Cu,Ni)_3Si$ suivie de la précipitation de la phase δ-Ni_2Si, la question est de savoir si cette succession de transformation est aussi valable pour l'alliage CuNi6Si1.8Cr alors qu'il est dans un état pré-précipité impliquant donc une faible sursaturation de la matrice.

Afin de répondre à cette interrogation des analyses et des observations plus fines ont été réalisées pour des temps de revenus de l'ordre de l'heure. Comme à l'état initial, les phases Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ sont des constantes du matériau, révélant leur caractère thermodynamiquement stable indépendamment de la température et du temps de revenu appliqués (Figure 2 et Figure 3). Néanmoins, ni les observations par M.E.T ni les analyses des spectres de diffraction X réalisés sur des échantillons revenu à 500°C pour des temps n'excédant pas 1h de traitement n'ont permis d'identifier les premiers stades de transformations microstructurales. Cependant, pour des temps de revenu supérieurs à 2h, la phase δ-Ni_2Si est bien observée dans la matrice, alors que celle des températures élevées caractérisée par une structure cristallographique proche de la phase β_1-Ni_3Si ne l'est apparemment plus (Figure 4).

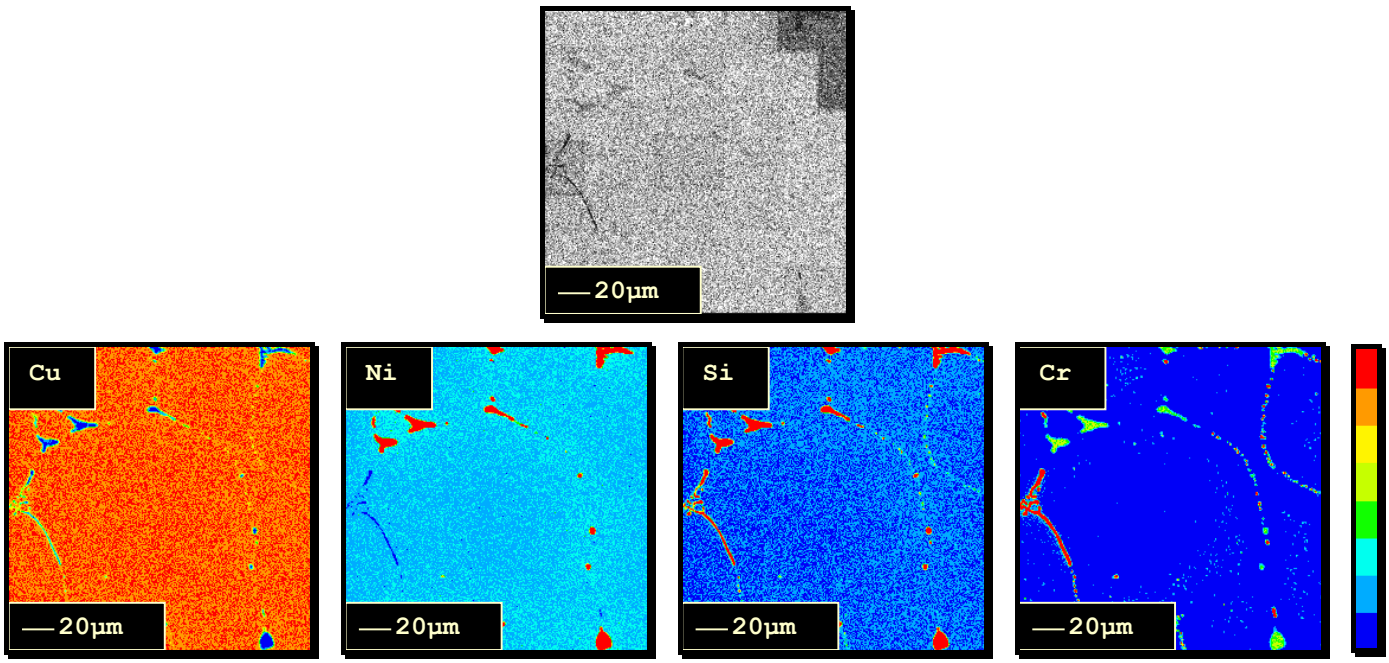
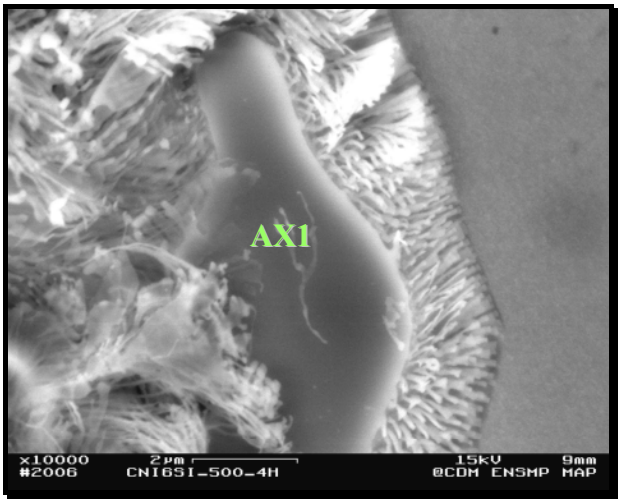


Figure 2: Cartographies X réalisées sur l'alliage CuNi6Si1.8Cr revenu à 500°C durant 30min.



(a)

Matrice

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	90.32	87.55
Ni	7.38	7.74
Si	1.96	4.31
Cr	0.33	0.40

AX1

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	5.20	3.88
Ni	1.69	1.36
Si	12.75	21.52
Cr	80.36	73.24

(b)

Figure 3: Micrographie M.E.B (a) et positions relatives des dosages effectués par E.D.X des éléments majeurs de l'alliage CuNi6Si1.8Cr dans la matrice et dans le précipité Cr_3Si (b)

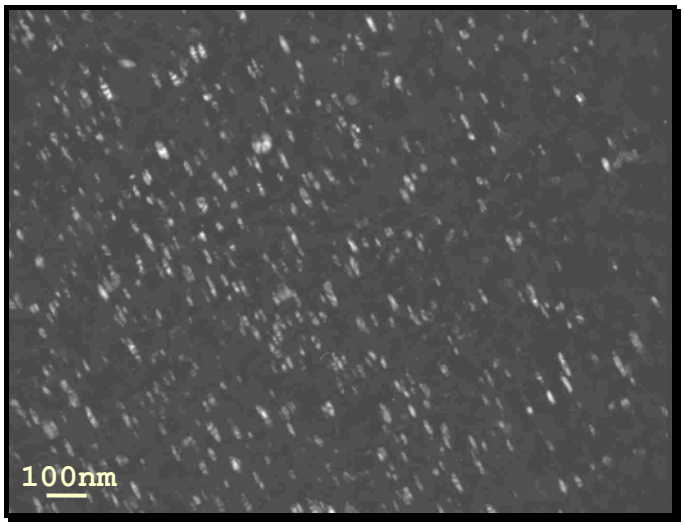
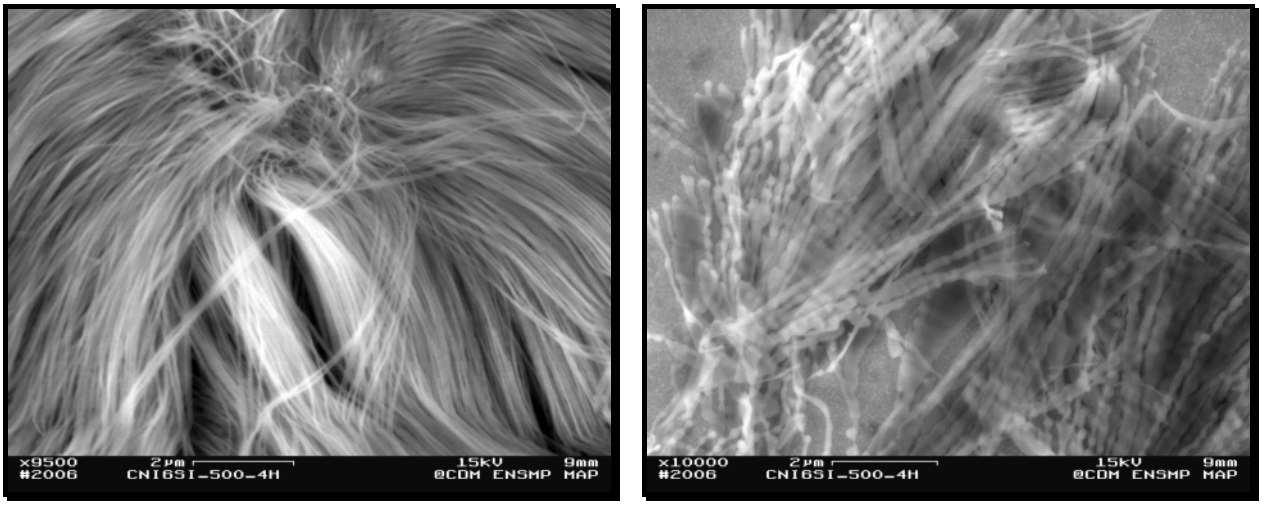


Figure 4: Précipitation de la phase δ-Ni_2Si dans la matrice de l'alliage CuNi6S1.8Cr après un revenu à 500°C durant 4h (Cliché M.E.T réalisée en mode champ sombre)

L'absence de la phase β'_1-Ni_3Si[2] suggère qu'elle a dû se décomposer durant la première heure du revenu à 500°C en faveur de la phase δ-Ni_2Si. Son instabilité thermodynamique a pu être accentuée par l'évolution microstructurale de la matrice au cours du traitement bien que ce lien ne soit pas clairement établi théoriquement.

D'autre part, les contraintes internes auxquelles peut être soumis un matériau ne sont pas supposées avoir d'influence sur la décomposition spinodale de la matrice. Ce qui signifie par extrapolation que si ce mécanisme est effectif dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr, les contraintes internes générées par le degré de cohérence entre la phase β'_1-Ni_3Si et la matrice ne doivent donc avoir aucun effet sur son déroulement. Par contre la littérature n'aborde pas l'influence d'une faible sursaturation de la matrice sur le processus de la décomposition spinodale. La question qui peut alors être soulevée est de savoir si le degré de sursaturation de la matrice de l'alliage CuNi6Si1.8Cr est suffisant pour que la décomposition spinodale se produise. Or, les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour établir avec exactitude la séquence de transformation de phase de l'alliage CuNi6Si1.8Cr durant les premiers instants de revenu entre 450 et 600°C. De plus, les calculs thermodynamiques en dessous de 700°C sont rendus difficiles par le manque de données expérimentales concernant les limites de solubilité des composés Ni-Si dans la phase c.f.c.

Une des particularités de l'alliage revenu à 500°C pour les plus longues durées est la présence de deux types de microstructure dont la morphologie est proche de la précipitation discontinue observée dans l'alliage CuNi15Sn8. Ainsi, les micrographies M.E.B révèlent une phase caractérisée par une forme lamellaire tandis que la seconde adopte plutôt un aspect filaire (Figure 5 (a) et (b)). Le caractère monocristallin de la première phase combinée à ses dimensions ont permis de caractériser sa structure cristalline par M.E.T qui est identique à la phase δ-Ni_2Si.



(a) *(b)*

Figure 5: Evolution morphologique de la phase δ-Ni_2Si en prolongeant le temps de revenu ou présence simultanée des phases d'équilibre δ-Ni_2Si et ε-Ni_3Si_2 ?

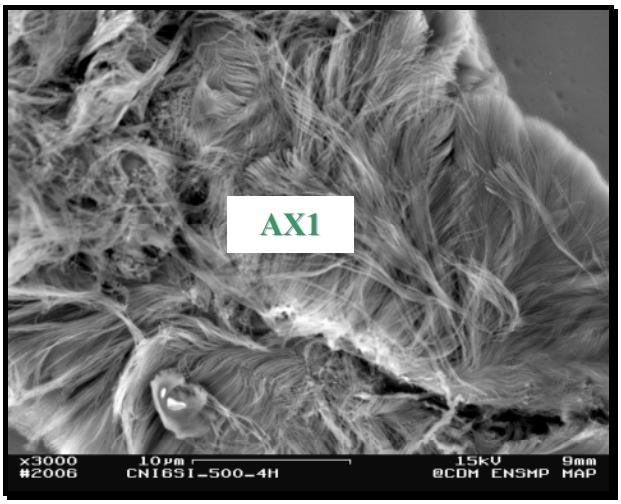
L'identification cristallographique de la phase filaire reste encore incertaine à cause non seulement de ses faibles dimensions mais aussi de son caractère polycristallin qui accentue les difficultés d'interprétation des clichés de diffraction. Ces données expérimentales ne permettent donc pas de conclure quant à l'existence d'un quelconque lien entre ces deux phases. A noter cependant qu'en 1984, les travaux de M.Miki *et al*[3]. [1984MIK] sur les alliages CuNi10Si0.5 et CuNi20Si0.5 dopés au B et P révèlent une observation similaire. Selon les auteurs qui ont étudié l'influence de ces éléments d'addition sur les cinétiques de la précipitation cellulaire, cette dernière subirait une évolution morphologique au cours du temps de revenu où la forme lamellaire succéderait à la forme filaire. L'unique point de divergence avec ces auteurs consiste en la caractérisation de cette précipitation « discontinue » qui selon eux a été identifiée par D.R.X comme étant β_1-$(Cu, Ni)_3Si$ doté d'une structure ordonnée de type $L1_2$. Si le doute peut subsister concernant l'identification de la précipitation filaire, la phase lamellaire a incontestablement la structure cristallographique de δ-Ni_2Si. La forme filaire de cette phase pourrait donc correspondre à son l'état initial. En prolongeant le temps de vieillissement, elle adopterait une morphologie qui aurait pour origine un grossissement discontinu selon l'équation :

[2] Phase qui possède une structure cristallographique proche de la phase β_1-Ni_3Si (Partie C § I-3). Pour alléger l'écriture, elle est nommée β_1'-Ni_3Si.
[3] M.MIKI, Y.OGINO, *Transaction of the Japan Institut of Metals*, Vol.25, n°9, (1984), p.611

$$(\alpha_{matrice}+\beta_{précipité})_{fin} \rightarrow (\alpha_{matrice}+\beta_{précipité})_{gros}$$

La principale force motrice de cette évolution est la réduction de l'énergie interfaciale du système et elle est caractérisée par la conservation de la structure cristallographique. Ce qui pourrait d'ailleurs justifier les microstructures observées à 550°C et 600°C pour des temps de revenus n'excédant pas 30 min (Figure 7 à Figure 10).

A noter aussi que l'analyse chimique par E.D.X d'une région envahie par la phase filaire révèle que le rapport atomique Ni/Si s'élève à approximativement 1.56 contre 1.93 dans une région où la phase prend une apparence plutôt lamellaire. Ces résultats, sans s'attacher à leur aspect quantitatif, permettent de dégager une tendance et une autre hypothèse. En effet, le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si révèle que la phase θ-Ni_2Si peut se décomposer par réaction eutectoïde en δ-Ni_2Si et ε-Ni_3Si_2 (Partie A § II-1.3). Ce dernier intermétallique qui est une phase d'équilibre du système Ni-Si possède une composition stœchiométrique et chimique très proches de celles obtenues expérimentalement. En conséquence, sa présence n'est pas exclue pour des traitements de revenu adéquats. Dans ce cas, les phases lamellaires et filaires observées seraient donc distinctes.



(a)

AX1

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	9.19	6.93
Ni	69.10	56.45
Si	21.12	36.07
Cr	0.59	0.54

(b)

Figure 6: Micrographie M.E.B (a) et positions relatives des dosages effectués par E.D.X des éléments majeurs dans la précipitation discontinue de l'alliage CuNi6Si1.8Cr (b)

Les alliages revenu à 550°C et 600°C ont une microstructure caractéristique similaire aux alliages précédents où les phases Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ ornent les joints de grains. Néanmoins, à la différence des deux traitements précédents, la précipitation filaire ou lamellaire est observée dès 30 min de traitement (Figure 7, et Figure 8).

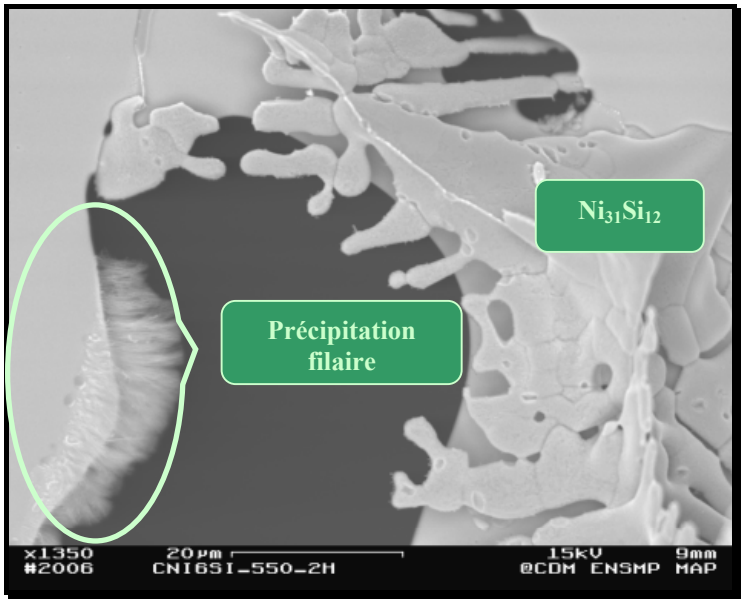
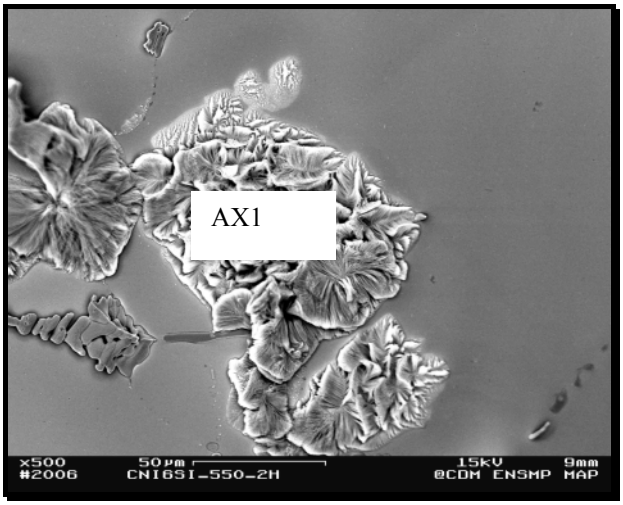


Figure 7: Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr constituée de la phase $Ni_{31}Si_{12}$ (en forme d'« Alien » sur la micrographie) et de la précipitation filaire composée de fibres polycristallines (Revenu à 550°C durant 2h)



(a)

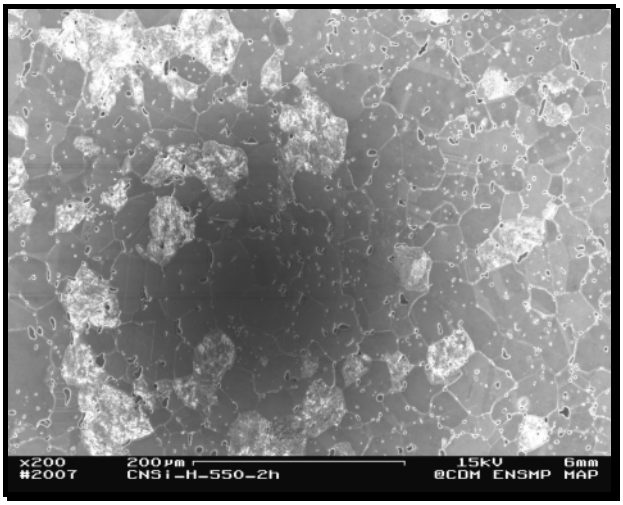
AX1

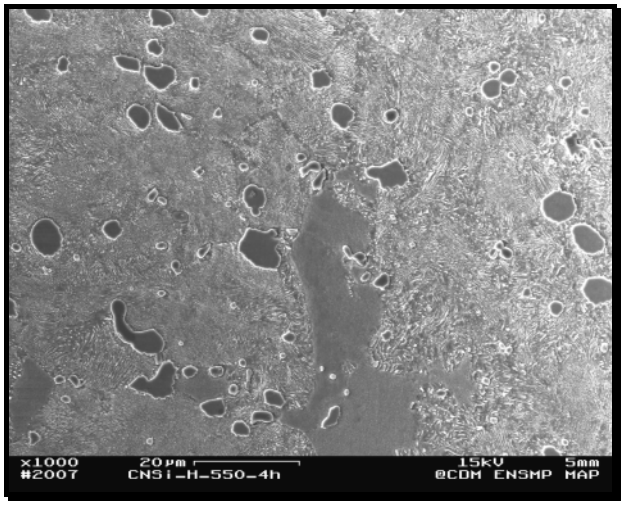
Elément	%Massique	%Atomique
Cu	15.20	11.99
Ni	67.51	57.64
Si	16.70	29.81
Cr	0.58	0.56

(b)

Figure 8:Micrographie M.E.B (a) et positions relatives des dosages effectués par E.D.X des éléments majeurs dans la précipitation discontinue de l'alliage CuNi6Si1.8Cr (b)

Cette microstructure est un indice pouvant expliquer l'évolution rapide de la dureté et se justifie par les différences de cinétique de précipitation ou de vitesse de diffusion qui sont d'autant plus rapides que la température est élevée. La chute de la dureté semble pouvoir s'expliquer par la présence et la croissance de la précipitation lamellaire (Figure 9) par analogie avec le CuNi15Sn8 (Partie D-I).

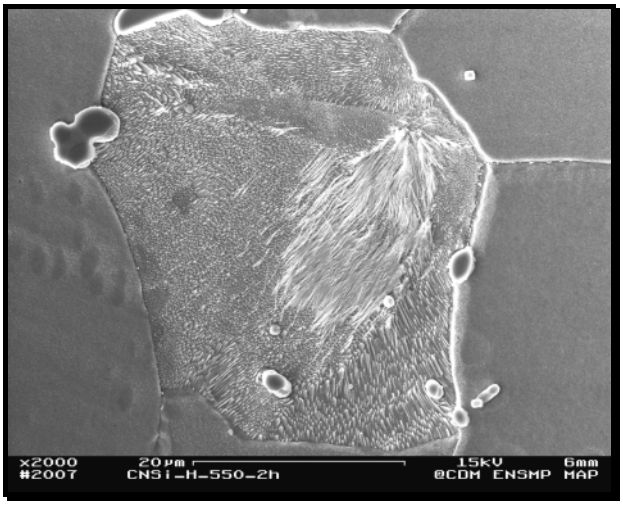




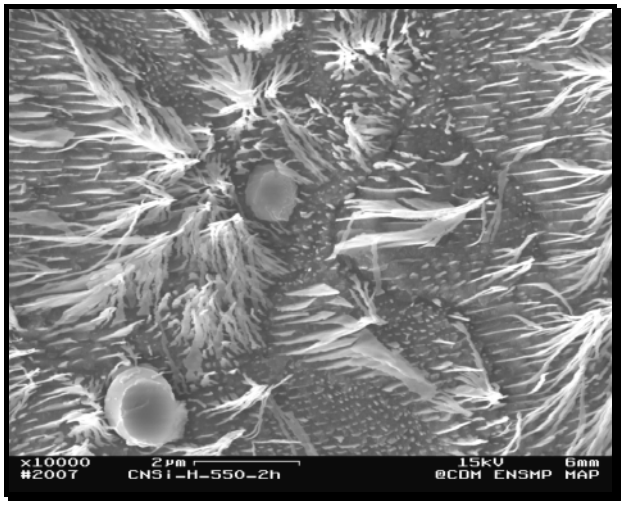
(a) (b)

Figure 9: Evolution de la précipitation discontinue dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr vieilli à 550°C durant (a) 2h ; (b) 5h

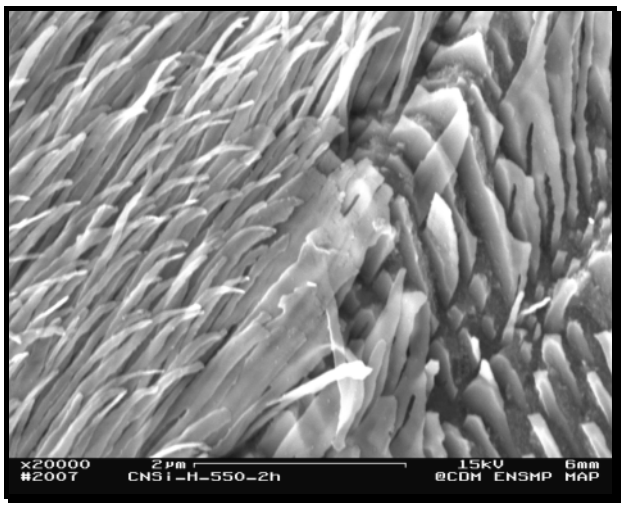
Comme pour les traitements de revenu réalisés à 450 et 500°C, la phase δ-Ni_2Si est observée sous sa forme lamellaire (Figure 10 (a) à (f)). La présence de la précipitation filaire a pu aussi être constatée bien que le phénomène semble moins fréquent pour des revenus supérieurs à 500°C.



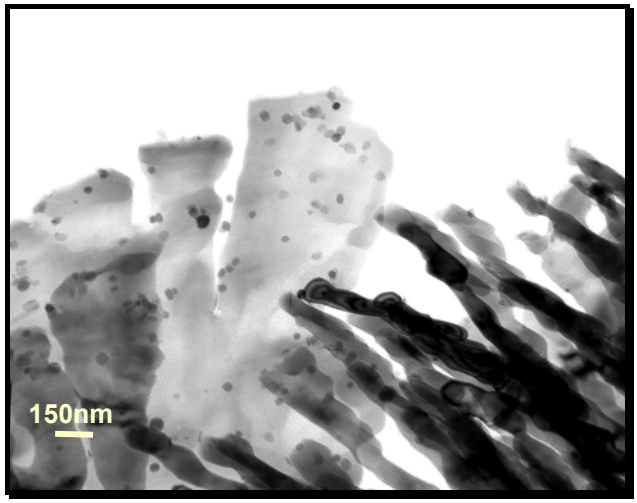
(a)



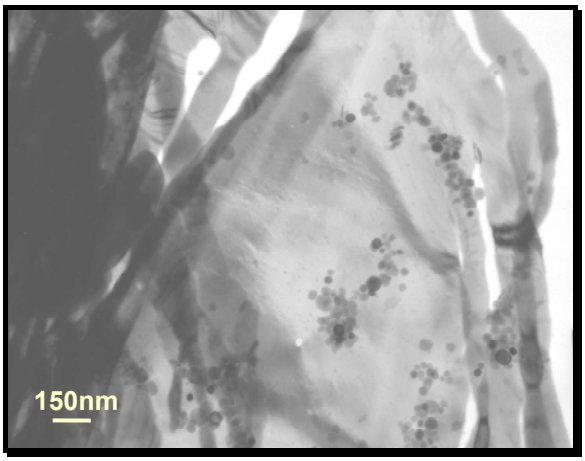
(b)



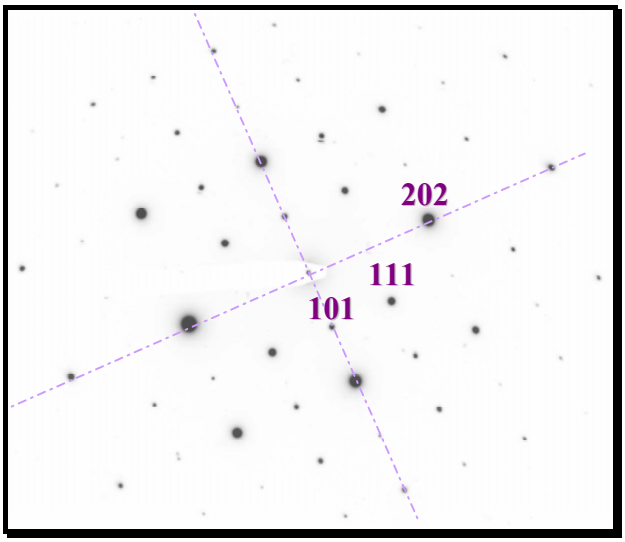
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 10: Clichés M.E.B ((a), (b), (c)) et M.E.T en champ clair ((c), (d)) de la précipitation lamellaire identifiée comme étant la phase δ-Ni_2Si ((f) : cliché de diffraction d'axe de zone $[1\ 0\ \bar{1}]$).

II-2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE

Comme dans le cas de l'étude du CuNi15Sn8 les essais de dureté Vickers ont été complétés par des essais de traction en sollicitation uniaxiale réalisés à température ambiante.

Les variations de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% et de la résistance maximale à la traction en fonction de la température de revenu et du temps de maintien ont un comportement similaire à la variation de la dureté Vickers (Figure 11 et Figure 12).

Ainsi, au delà d'un revenu à 500°C les résistances mécaniques atteignent leurs maxima durant la première demi heure de traitement puis chutent après 1h de maintien. Les valeurs des résistances mécaniques pour ces traitements sont inférieures à celles obtenues après un traitement à 450°C ou 500°C.

D'autre part, le durcissement de l'alliage pour un revenu à 450°C est rapide et atteint quasiment son maximum dès 1h de traitement pour lequel la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% vaut 828 MPa et la résistance mécanique maximale à la traction 852 MPa, conformément à l'analyse du comportement de la dureté Vickers pour une même température de revenu en fonction du temps. La prolongation du temps de maintien influe peu sur les résistances mécaniques et comme dans le cas de l'analyse des duretés Vickers, l'alliage semble avoir atteint un état d'équilibre. Cet état peut être interprété comme résultant d'une période d'incubation pendant laquelle les précipités de phase durcissante δ-Ni_2Si coalescent avant qu'une chute de la dureté n'intervienne (croissance de la phase δ-Ni_2Si sous sa forme lamellaire).

A 500°C, les deux pics de durcissement apparaissent mais moins significativement que sur la courbe des essais de dureté Vickers. Les résistances mécaniques maximales atteintes pour ce revenu sont $R_{e0.2}$=859 MPa, R_m=896 MPa au bout de 45 min, et $R_{e0.2}$=857 MPa, R_m=88 7MPa au bout de 90 min. La différence des résistances mécaniques pour les deux traitements est trop peu significative pour conclure assurément quant à l'existence de deux étapes de durcissement. Néanmoins, l'existence d'un palier n'est pas exclu et permettrait de justifier celui observé à 450°C à partir d'1h de traitement et ceux devinés à 550°C et 600°C entre 30 min et 45 min de traitement avant la chute abrupte de la dureté.

Le traitement thermique conduisant à l'optimisation des résistances mécaniques est obtenu pour un maintien à 500°C durant 45 min ou 1h30. A la différence du CuNi15Sn8, la ductilité de l'alliage est de l'ordre de 5 à 6% et la conductivité électrique est supérieure à 30%I.A.C.S (Figure 13).

A noter que le durcissement de l'alliage à 450°C qui est supposé être dans un état transitoire apparaît intéressant car les duretés maximales atteintes avoisinent celles obtenues pour un revenu à 500°C avec l'avantage de présenter une gamme de temps de traitement plus grande facilitant ainsi la mise en œuvre industrielle.

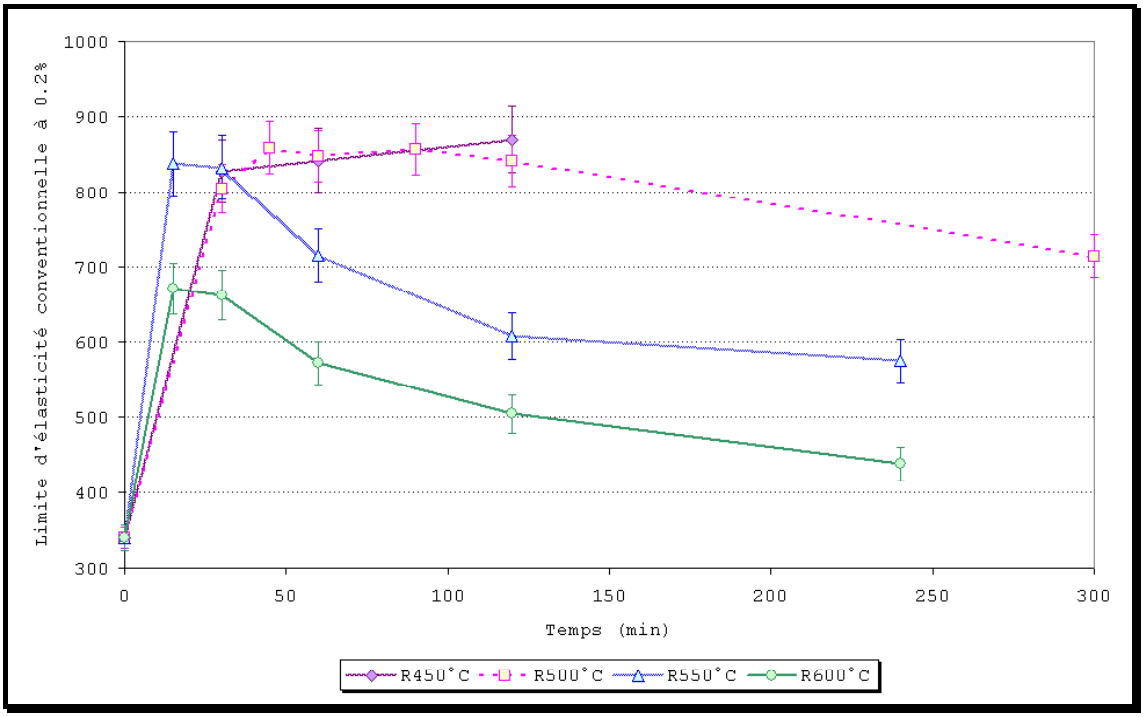


Figure 11: Variation de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% en fonction de la température et du temps de revenu

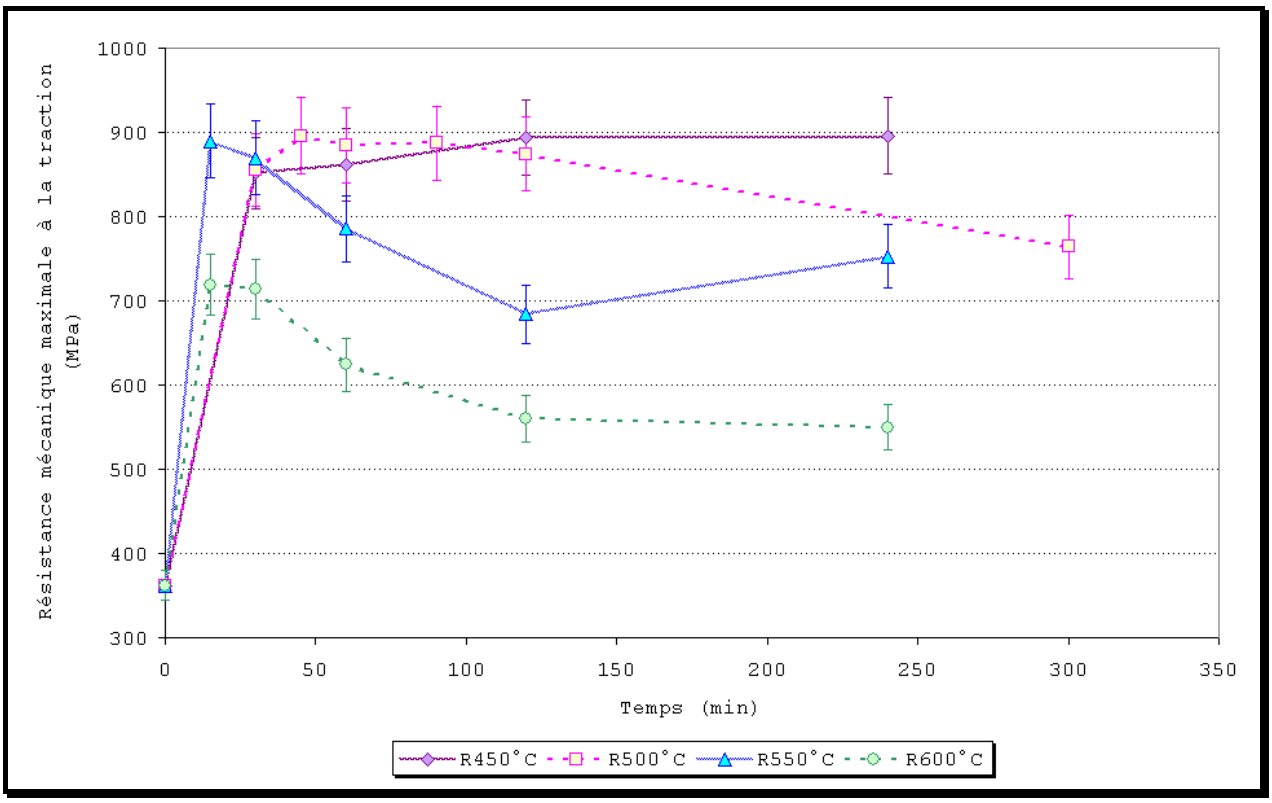


Figure 12: Variation de la résistance maximale à la traction en fonction de la température du temps de revenu

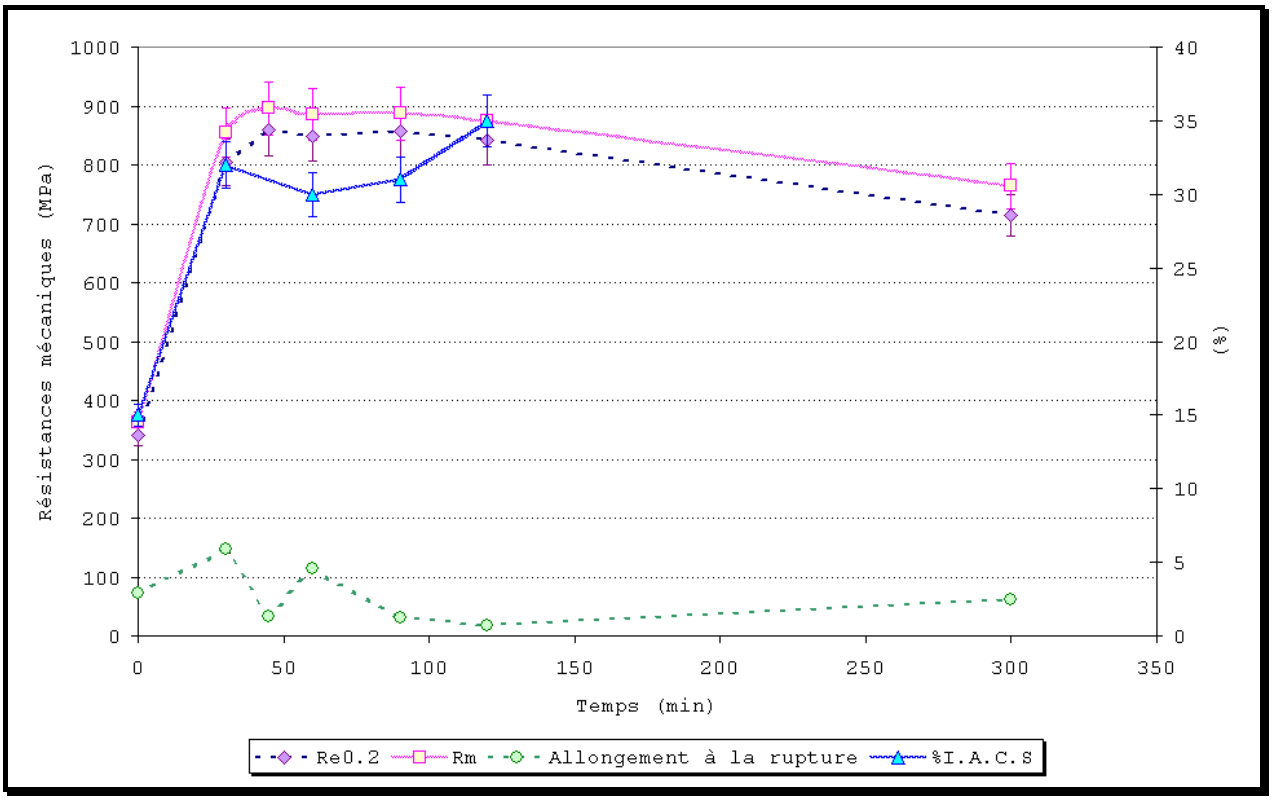


Figure 13: Caractéristiques mécaniques et conductivité électrique de l'alliage CuNi6Si1.8Cr en fonction du temps de maintien pour un revenu à 500°C

II-3. INFLUENCE D'UN MAINTIEN A TEMPERATURE ELEVEE POSTERIEUR A L'OPERATION DE FILAGE A CHAUD

Les paramètres temps et température des traitements précédents ont été essentiellement conditionnés par la présence de la phase β'_1-Ni_3Si cohérente avec la matrice. En conséquence, un maintien à température élevée permettant sa précipitation suivi d'une trempe à l'eau pour la figer à plus basse température a été préconisé

avant les revenus dans l'optique d'apporter un durcissement supplémentaire. Reste à savoir si le gain de dureté est suffisamment significatif pour justifier ce traitement lors de l'élaboration de l'alliage.

Pour évaluer la nécessité de ce traitement thermique intermédiaire, des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur des échantillons vieillis à 500°C à partir de trois états initiaux : l'état F.C.T, F.C.T avec un maintien à 900°C durant 2h supposé exempt de β'_1-Ni_3Si et enfin l'état F.C.T avec un maintien à 1000°C durant 2h qui est au contraire dans un état pré-précipité (Partie C-§ I-3.2 et Figure 14 ci-dessous).

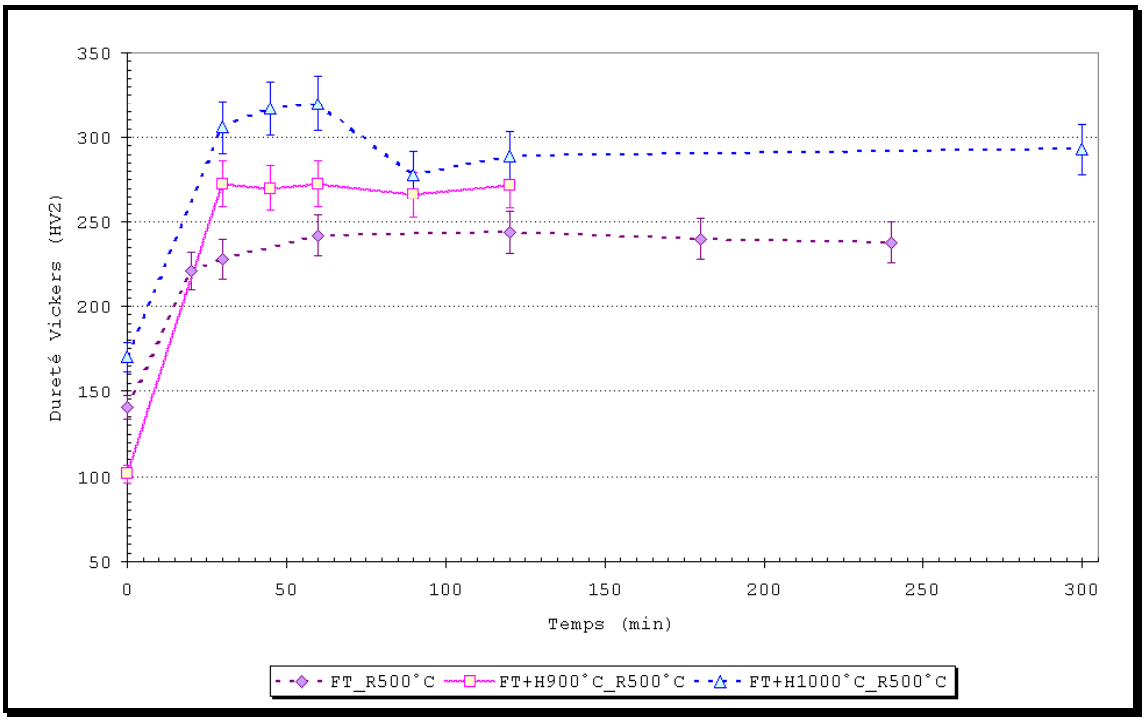


Figure 14: Effet d'une remise en solution à 900°C et 1000°C suivie d'une trempe à l'eau sur les séquences de transformation de phase à l'état solide de l'alliage CuNi6Si1.8C revenu à 500°C. Comparaison avec un revenu réalisé directement depuis l'état filé trempé

Deux principaux aspects se dégagent de l'observation de l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps de maintien. Le premier est que dans tous les cas de figure le durcissement a quasiment atteint son maximum dès 1h de traitement. Le second aspect est que les alliages initialement maintenus à 900°C et 1000°C ont un comportement similaire caractérisé par un incrément optimal de la dureté durant les trente premières minutes de traitement. De faibles fluctuations voire une stabilisation de la dureté est observée durant les trente minutes suivantes, puis entre 1h et 2h de revenu une chute et une nouvelle augmentation de la dureté sont constatées. Cette dernière évolution est plus marquée pour l'alliage traité initialement à 1000°C bien que les résultats de l'évolution des résistances mécaniques soient significativement moins marqués (Figure 12 et Figure 13).

Le comportement quasiment identique de la dureté des deux alliages remis en solution à 900°C et 1000°C suggère que la précipitation de la phase β'_1-Ni_3Si n'affecte pas les séquences de transformation de phase à l'état solide durant les premiers instants de revenu. La sursaturation de l'alliage est donc suffisante pour qu'un durcissement structural supplémentaire se produise lors des revenus malgré la présence de la phase β'_1-Ni_3Si. L'augmentation de la densité de lacunes en fonction de la température de maintien n'a que peu d'effet dans l'alliage revenu à 1000°C à la différence de l'alliage CuNi15Sn8. L'une des raisons peut être attribuée à la précipitation de la phase métastable β'_1-Ni_3Si dont l'interface avec la matrice pourrait faire office de puits de lacunes. La formation de β'_1-Ni_3Si induirait donc une annihilation partielle des lacunes expliquant que les cinétiques de transformations de phase entre les deux alliages CuNi6Si1.8Cr remis en solution soient identiques.

En prolongeant le temps de revenu, la chute de la dureté observée entre 1h et 1h30 dans le cas de l'alliage revenu à 500°C peut traduire une transformation de phase brutale liée non seulement à la dissolution de la phase métastable β'_1-Ni_3Si mais également la formation[4] et croissance de la phase δ-Ni_2Si. A noter que ce phénomène est moins marqué dans le cas de l'évolution des résistances mécaniques en fonction de la température et du temps de revenu. L'augmentation de la dureté de l'alliage revenu à partir de l'état F.C.T

[4] Le terme de « formation » a été préféré à « germination » car dans le cas des alliages Cu-Ni-Si riches en cuivre la phase δ-Ni_2Si est supposée prendre naissance à partir de structure modulée résultant de la décomposition spinodale

est moins marquée que dans le cas de l'alliage qui a été remis en solution à 900°C en raison de sa plus faible sursaturation après le filage à chaud et la trempe. La précipitation hétérogène qui en résulte explique non seulement qu'à l'état initial l'alliage possède une dureté supérieure à l'alliage remis en solution à 900°C mais aussi que les capacités au durcissement structural de l'alliage sont diminuées lors des revenus. Entre ces deux états l'écart maximal de dureté est observé pour 1/2h de traitement et s'élève à 44 HV2 soit approximativement 130 MPa. La prolongation du revenu réduit ces écarts et à partir d'1h de traitement elle n'est plus que de 28 HV2 soit environ 84 MPa.

II-4. CONCLUSION

Les séquences de transformation de phase de l'alliage CuNi6Si1.8Cr lors des revenus semblent peu affectées par les traitements thermiques préalables. En effet, malgré la présence de la phase métastable β'_1-Ni_3Si, la matrice reste suffisamment sursaturée pour qu'un durcissement structural supplémentaire se produise au cours des revenus. L'augmentation de la dureté Vickers sans qu'une période d'incubation ne soit observée peut conforter l'hypothèse selon laquelle les premiers stade de durcissement sont induits par la décomposition spinodale suivie de la formation d'une phase durcissante $(Cu,Ni)_3Si$ conformément à la littérature. Néanmoins, des analyses plus fines par M.E.T devraient permettre de s'en assurer.

Dans le cas de l'alliage pré-précipité, la séquence de précipitation de phase se produit en incluant la dissolution de la phase métastable β'_1-Ni_3Si et la formation de la seconde phase durcissante δ-Ni_2Si. Le mécanisme à l'origine de cette transition n'est pas encore cerné.

La prolongation du temps de revenu s'accompagne d'une modification morphologique de la phase δ-Ni_2Si qui tend alors vers une structure lamellaire similaire à celle qu'adopte la précipitation discontinue de l'alliage CuNi15Sn8 et de façon analogue, sa croissance dans la matrice semble induire un adoucissement significatif de l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

La phase polycristalline qui adopte un aspect filaire a été observée essentiellement pour les revenus réalisés aux plus basses températures. Ses dimensions n'ont pas permis de caractériser sa structure cristallographique par M.E.T et plusieurs hypothèses ont été avancées pour tenter de l'identifier et d'expliquer sa présence. Seule des analyses plus fines permettront de savoir si elle correspond effectivement à la phase δ-Ni_2Si, la morphologie filaire étant alors supposée être la forme originelle ou si elle coïncide avec une autre phase.

Les propriétés mécaniques optimales sont obtenues pour un traitement à 400°C durant 45 min ou 1h30. La résistance mécanique maximale à la traction est de 896 MPa pour une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 859 MPa, un allongement à rupture de l'ordre de 5-6% et une conductivité de 30% I.A.C.S.

Pour améliorer encore ces caractéristiques, l'idée a été d'augmenter la teneur des éléments majeurs Ni et Si tout en conservant le ratio atomique Ni/Si du CuNi6Si1.8Cr afin de d'augmenter la fraction précipitée de la phase durcissante δ-Ni_2Si.

III. INFLUENCE D'UNE AUGMENTATION EN ELEMENTS DE SOLUTE Ni ET Si POUR UN RAPPORT ATOMIQUE Ni/Si FIXE: ETUDE DE L'ALLIAGE CuNi12Si3Cr.

III-1. ELABORATION ET MICROSTRUCTURE A L'ETAT FILE

Le dosage chimique des éléments d'addition par microsonde de Castaing a révélé que les teneurs des éléments majeurs Ni et Si sont légèrement inférieures à celle escomptée (Tableau 1). Néanmoins, le rapport atomique Ni/Si qui a été fixé dans l'alliage CuNi6Si1.8 afin de favoriser la précipitation de la phase durcissante δ-Ni_2Si est conservé.

	Ni	Si	Cr	Cu
Teneur visée (%massique)	12	3	0.5	Balance
Expérimental (%massique)	10.72	2.87	0.93	Balance

Tableau 1: Comparaison entre la composition chimique massique visée et réelle de l'alliage CuNi6Si1.8Cr

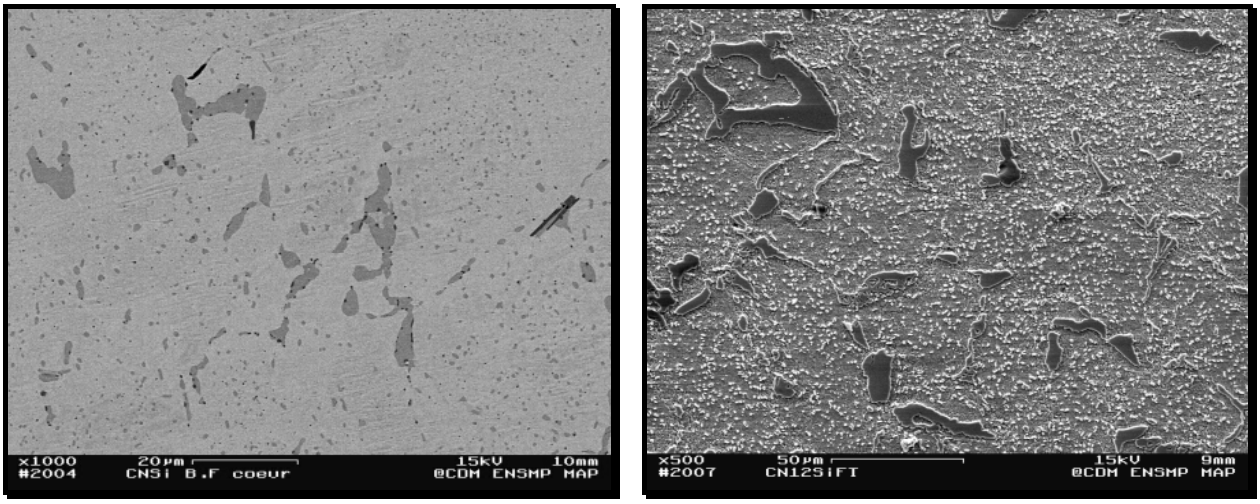
Les paramètres de filage utilisés ont été fixés de façon à se rapprocher au maximum de ceux appliqués lors de l'élaboration de l'alliage CuNi6Si1.8Cr avec un rapport de surface de billette préservé (Tableau 2)

	Paramètres du filage					T_{mG} (µm)	Dureté Vickers (HV2)
	Ø billettes/ Ø filières (mm)	T(°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)	Trempe		
CuNi6Si1.8Cr	173/80	901	190	50	Eau	20	106
CuNi12Si3Cr	82/31	910	150	20	Air	24	190

Tableau 2: Paramètres de filage des alliages CuNi6Si1.8Cr et CuNi12Si3Cr (T_{mG} :Taille moyenne de grain)

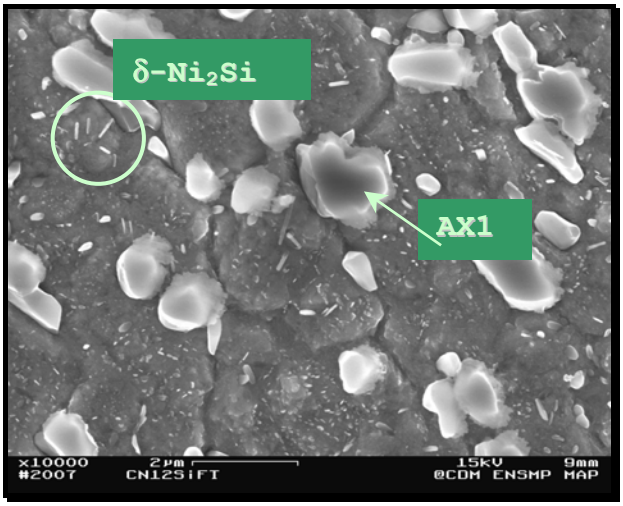
La différence de dureté entre les deux alliages peut être attribuée à la décomposition partielle de la matrice lors du refroidissement qui a sûrement produit une fraction de phase durcissante plus importante que dans le cas de l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

Les micrographies réalisées sur les alliages CuNi6Si1.8Cr et CuNi12Si3Cr attestent d'ailleurs ce résultat avec une fraction de phase intragranulaire qui semble plus importante dans le second alliage (Figure 15). De plus, des bâtonnets supposés caractéristiques de la phase δ-Ni_2Si de l'ordre du µm sont observés dans la matrice de l'alliage CuNi12Si3Cr. Leur présence résulte du refroidissement à l'air qui a été suffisamment lent pour permettre leur formation (Figure 16).



(a) *(b)*

Figure 15: Microstructure caractéristique des alliages CuNi6si1.8Crà l'état filé trempé (a) et CuNi12Si3Cr après un filage à l'air(b)



(a)

AX1

Elément	%Massique	%Atomique
Cu	15.89	12.86
Ni	66.86	58.56
Si	13.69	25.26
Cr	3.56	3.52

(b)

Figure 16 : Microstructure caractéristique de l'alliage CuNi12Si3Cr après un filage à chaud et un refroidissement à l'air (a). Les précipités les plus grossiers aux joints de grains correspondent à la phase γ-$Ni_{31}Si_{12}$ (b) .Dans la matrice des fins bâtonnets de δ-Ni_2Si sont observés.

En complétant ces observations issues de la microscopie électronique par des analyses chimiques par microsonde de Castaing, les résultats confortent les premières constatations. La microstructure du CuNi12SiCr se révèle être identique au CuNi6Si1.8Cr, composée des intermétalliques γ-$Ni_{31}Si_{12}$ et Cr_3Si aux joints de grains et d'une fine précipitation intragranulaire (Figure 17).

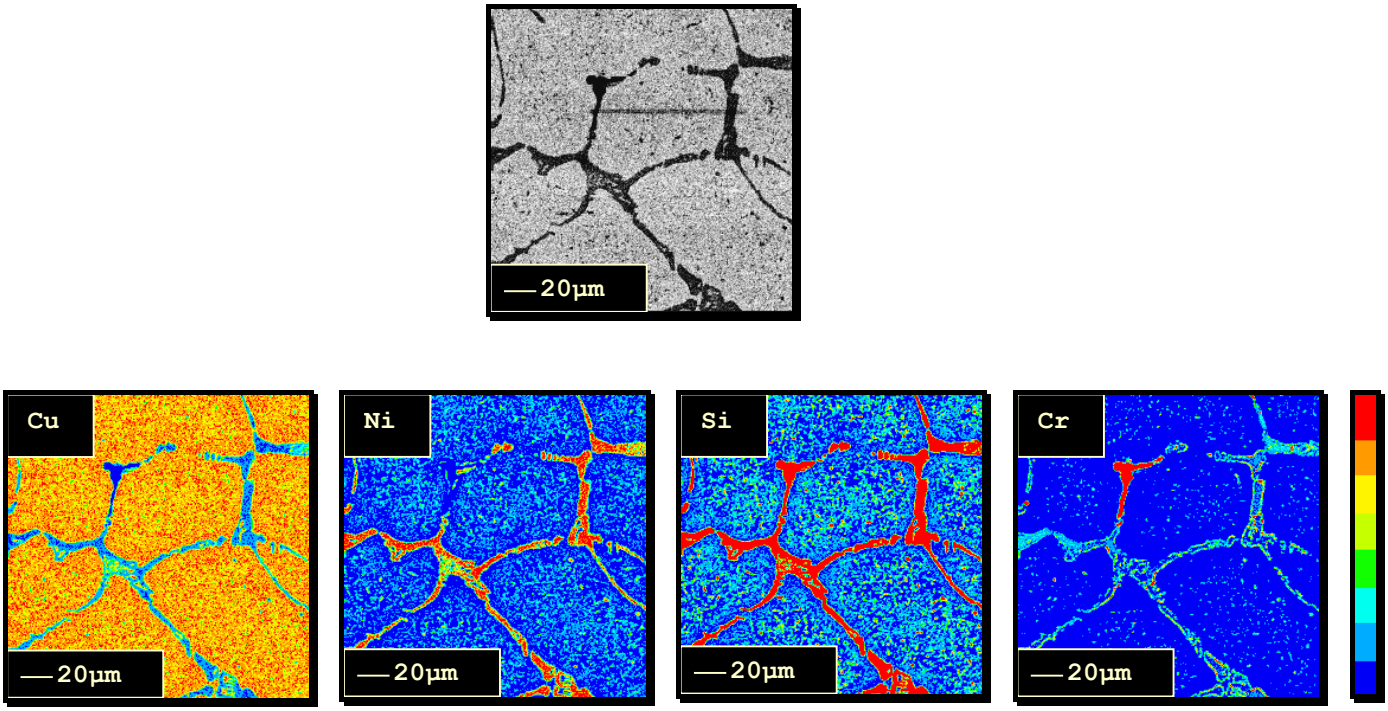


Figure 17: Cartographies X réalisées sur l'alliage CuNi12Si3Cr après un filage à chaud et un refroidissement à l'air.

III-2. SUR LA NECESSITE D'UN TRAITEMENT A TEMPERATURE ELEVEE AVANT LES ESSAIS DE REVENU.

Les propriétés mécaniques maximales de l'alliage CuNi6Si1.8Cr au cours des revenus sont obtenues sous réserve de pratiquer un traitement thermique préalable favorisant la précipitation de la phase métastable β'_1-Ni_3Si.

L'une des premières questions est donc de savoir si la modification du rapport atomique Ni/Si induit une modification du comportement microstructural de l'alliage à température élevée et en particulier si cette composition est adéquate pour que la phase β'_1-Ni_3Si précipite.

Une campagne d'essais de dureté Vickers a en conséquence été menée sur des échantillons initialement F.C[5] et retraités thermiquement dans une gamme de température variant de 900°C à 1020°C pour des durées n'excédant pas 2h. Chacun des traitements a été interrompu par une trempe à l'eau afin de figer la microstructure des températures élevées.

Entre 900°C et 950°C le traitement thermique induit un adoucissement de l'alliage résultant d'une dissolution partielle des phases qui se sont formées lors du refroidissement lent de l'alliage après l'opération de filage (Figure 18). Au delà de 950°C et jusqu'à 1010°C l'alliage durcit significativement avec un incrément de dureté avoisinant 120 HV2 soit approximativement 360 MPa sur la résistance en traction. Au delà de 1010°C, l'adoucissement de l'alliage est perceptible et se caractérise microscopiquement par des zones brûlées (Figure 19 et Figure 20).

Le comportement mécanique de l'alliage à température élevée est donc identique à celui du CuNi6Si1.8Cr suggérant la possibilité que la phase métastable β'_1-Ni_3Si précipite pour cette composition d'alliage et dans cette gamme de température. En conséquence, les traitements de revenus peuvent donc être réalisés depuis cet état de référence dans l'optique d'apporter un durcissement supplémentaire durant les premières heures des revenus par analogie avec l'alliage CuNi6Si1.8Cr.

[5] F.C : Filé à Chaud

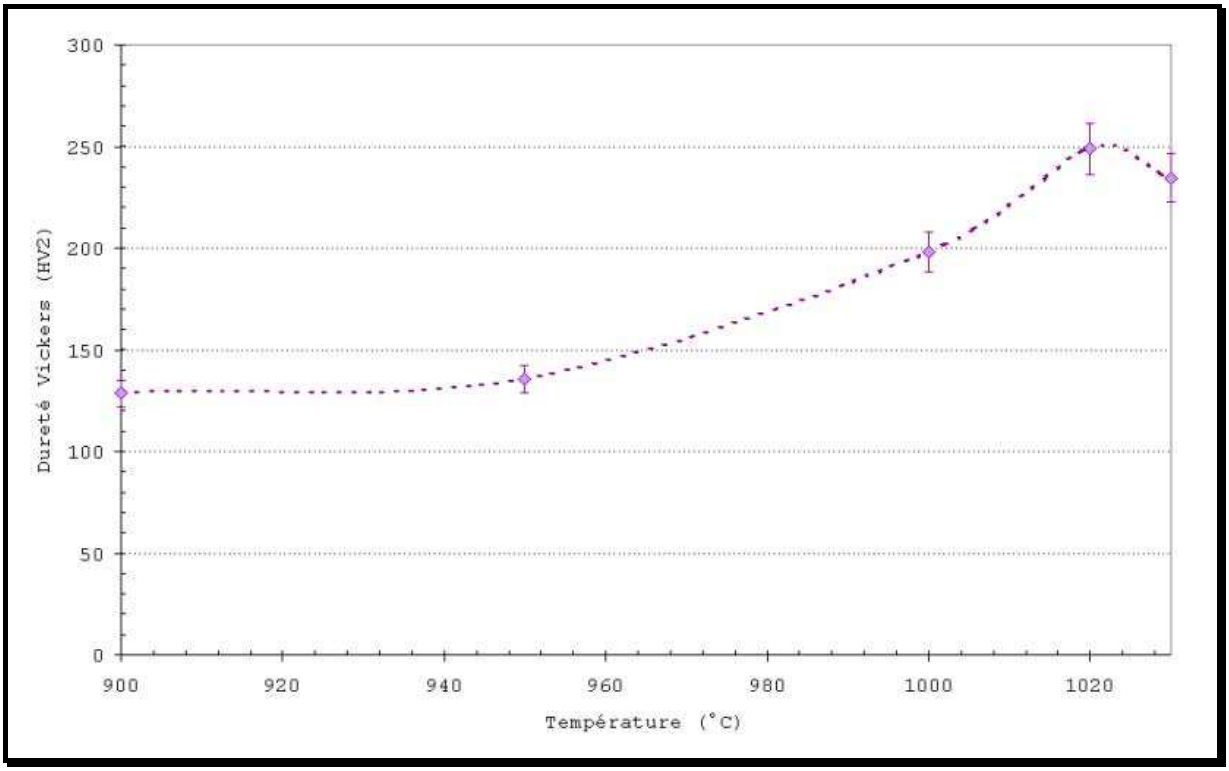


Figure 18: Effet de la température de remise en solution sur la dureté Vickers de l'alliage CuNi12SiCr.

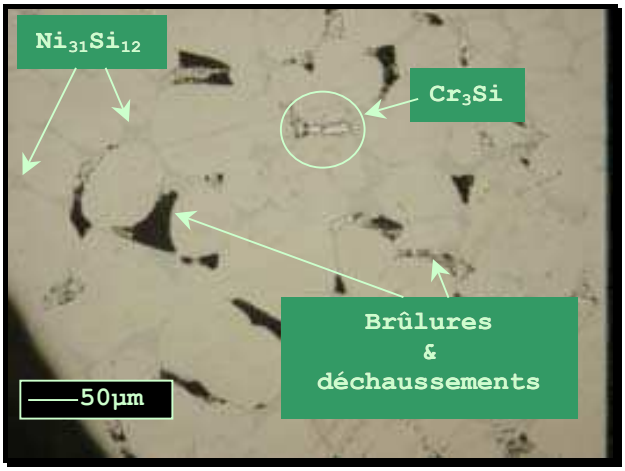


Figure 19: Observation par microscopie optique de l'alliage CuNi12Si3Cr après une remise solution à 1020°C durant 2h. La zone d'observation se situe en bord de billette. Les joints de grains sont enrichis en $Ni_{31}Si_{12}$ et Cr_3Si.

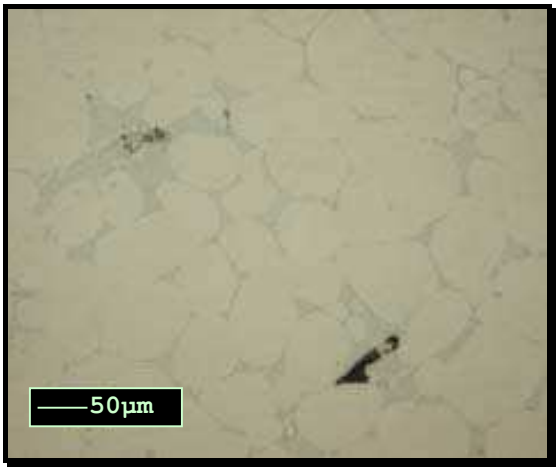


Figure 20: Micrographie réalisée en M.O de l'alliage CuNi12Si3Cr après une remise solution à 1020°C durant 2h. La zone d'observation se situe au cœur des billettes (Pas de révélateur métallographique).

III-3. COMPORTEMENT MECANIQUE ET ELECTRIQUE AU COURS DU REVENU

Les résultats précédents ont conduit à fixer le traitement préalable des échantillons à 1010°C durant 1h suivi d'une trempe à l'eau afin de figer la microstructure des températures élevées. La gamme de température qui a été retenue pour les revenus a été déterminée à partir d'essais de dureté Vickers préalables et elle s'étend de 450°C et 500°C avec des durées de maintien n'excédant pas 5h.

Suivant la température de revenu, la variation des résistances mécaniques en fonction du temps présente un à trois pics de durcissement. Le maximum est atteint pour un traitement à 475°C durant 4h.

Pris au cas par cas, les variations des résistances mécaniques présentent quelques différences. Ainsi, à 450°C, deux pics locaux sont observés au terme de 30 min et de 2h30 de traitement. Dans les deux cas les valeurs des résistances mécaniques sont relativement proches avec une résistance mécanique maximale à la traction de R_m=852 MPa et 884 MPa respectivement et une limite d'élasticité conventionnelle de $R_{e0.2}$= 784 MPa et 785 MPa. Au delà de 2h30 de traitement, la dureté Vickers chute progressivement.

La microstructure de l'alliage revenu à 450°C durant 1h est caractérisée par une matrice de cuivre modulée constituée de fins précipités sphériques qui paraissent coalescer au fur et à mesure du temps et dont les localisations préférentielles sont les joints de grains (Figure 23 (a) et (b)). L'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction confirme d'ailleurs une fragilité intragranulaire (Figure 24 (a) et (b)).

La courbe la dureté établie pour un revenu à 475°C présente apparemment trois maxima locaux dont la valeur est d'autant plus importante que la durée de revenu est longue. Ainsi, au bout de 30 min de traitement la résistance maximale à la traction et la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% valent respectivement R_m=837 MPa, $R_{e0.2}$=748 MPa. Au terme de 1h30, R_m=923 MPa et $R_{e0.2}$=810 MPa et au bout de 4h de traitement, R_m#$R_{e0.2}$=982 MPa. A noter que dans ce dernier cas, l'allongement à rupture est inférieur à 1%. Des essais complémentaires pour des durées de maintien supérieures à 4h pourraient être réalisés afin de connaître l'évolution de la dureté Vickers.

Enfin, pour un revenu à 500°C, la dureté augmente progressivement sans que ne soient observées de variations significatives. Comme précédemment des traitements prolongés devraient être réalisés afin de pouvoir appréhender plus justement le comportement de la dureté Vickers de l'alliage.

L'observation des deux pics de durcissement lors du revenu à 450°C au lieu des trois observés à 475°C suggère soit que le troisième mode de durcissement de l'alliage n'existe pas pour un revenu à plus basse température (séquence de transformation de phase différente) soit que les cinétiques de précipitation sont moins rapides à 450°C qu'à 475°C. Cette dernière hypothèse justifierait ainsi non seulement le troisième pic de durcissement pour le revenu à 475°C mais aussi la progression continue et rapide de la dureté Vickers pour un traitement à 500°C.

A la différence de l'alliage CuNi6Si1.8Cr, la chute de la dureté ne semble pas s'accompagner de l'initiation et de la croissance d'une précipitation discontinue aux joints de grains. La coalescence des précipités de la phase δ-Ni_2Si serait donc dans ce cas à l'origine de l'adoucissement de l'alliage bien qu'une étude plus fine par M.E.T serait conseillée pour confirmer cette hypothèse. L'augmentation de la quantité de Ni de telle sorte qu'il soit en excès dans la matrice de l'alliage CuNi12Si3Cr pourrait donc être un facteur de retard voir d'inhibition de la précipitation discontinue.

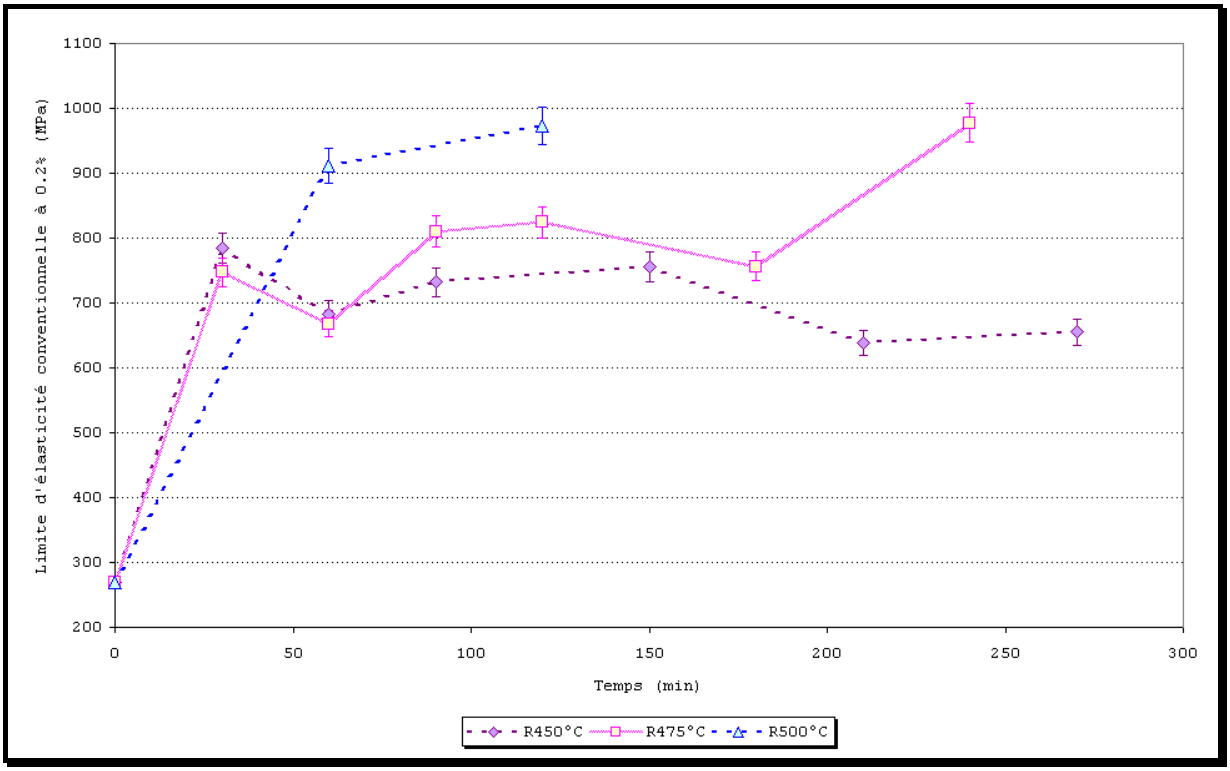


Figure 21: Variation de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% en fonction de la température et du temps de revenu

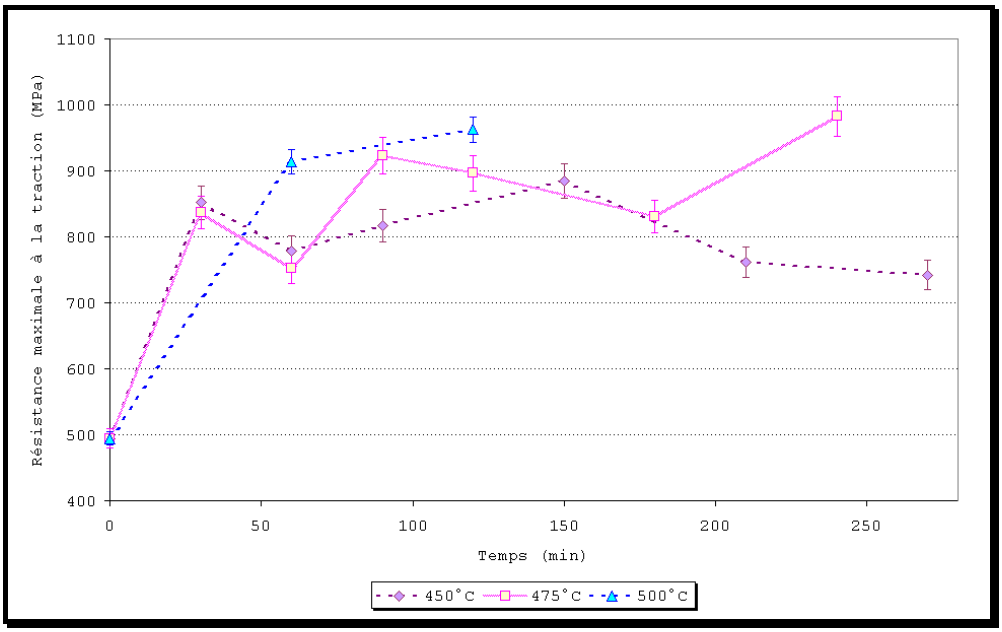
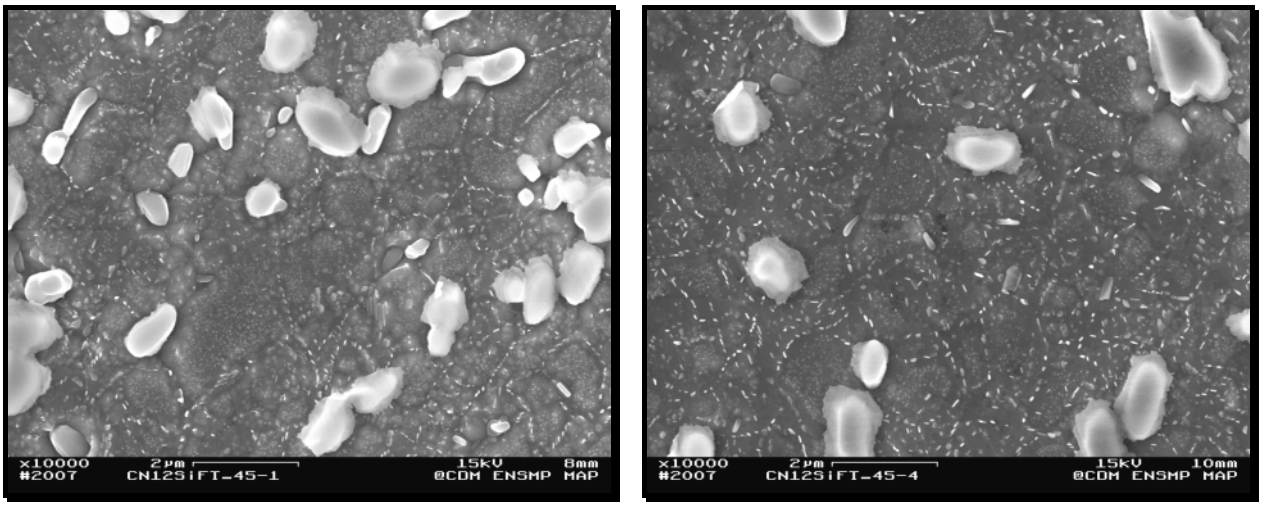
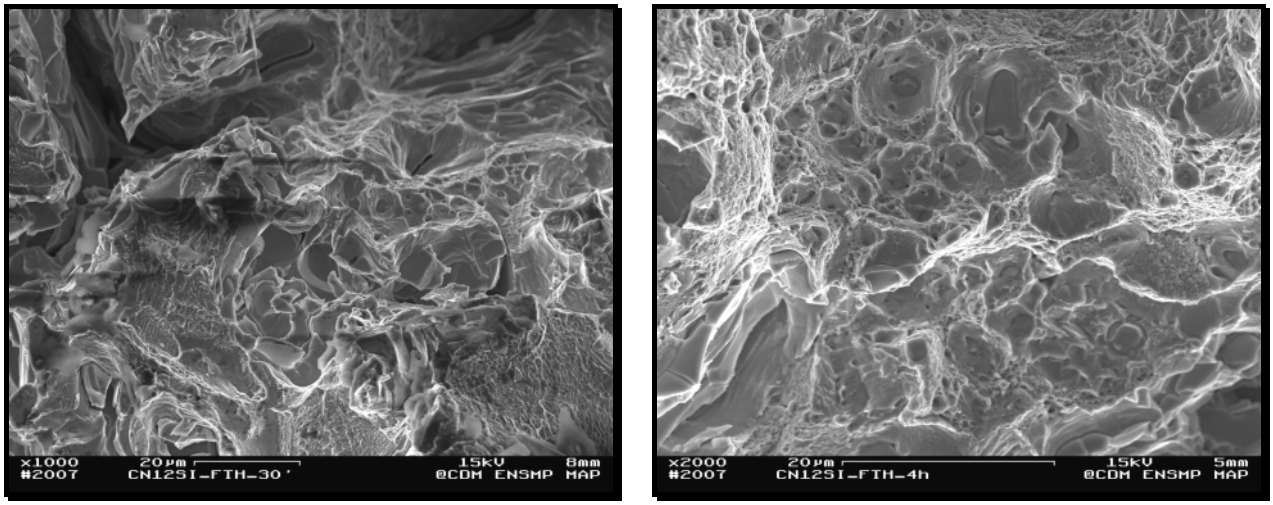


Figure 22: Variation de la résistance maximale à la traction en fonction de la température du temps de revenu



(a) *(b)*

Figure 23 : Evolution de la matrice d'un alliage revenu à 450°C depuis l'état FC durant (a) 1h et (b) 4h



(a) *(b)*

Figure 24: Evolution des faciès de rupture du CuNi12SiCr revenu à 450°C durant (a) 30min et (b) 4h

Un traitement de 4h à 475°C permet d'obtenir les caractéristiques mécaniques maximales (Figure 25) avec une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 982 MPa et une résistance mécanique maximale à la traction équivalente, mais un allongement à rupture de 0.8%.

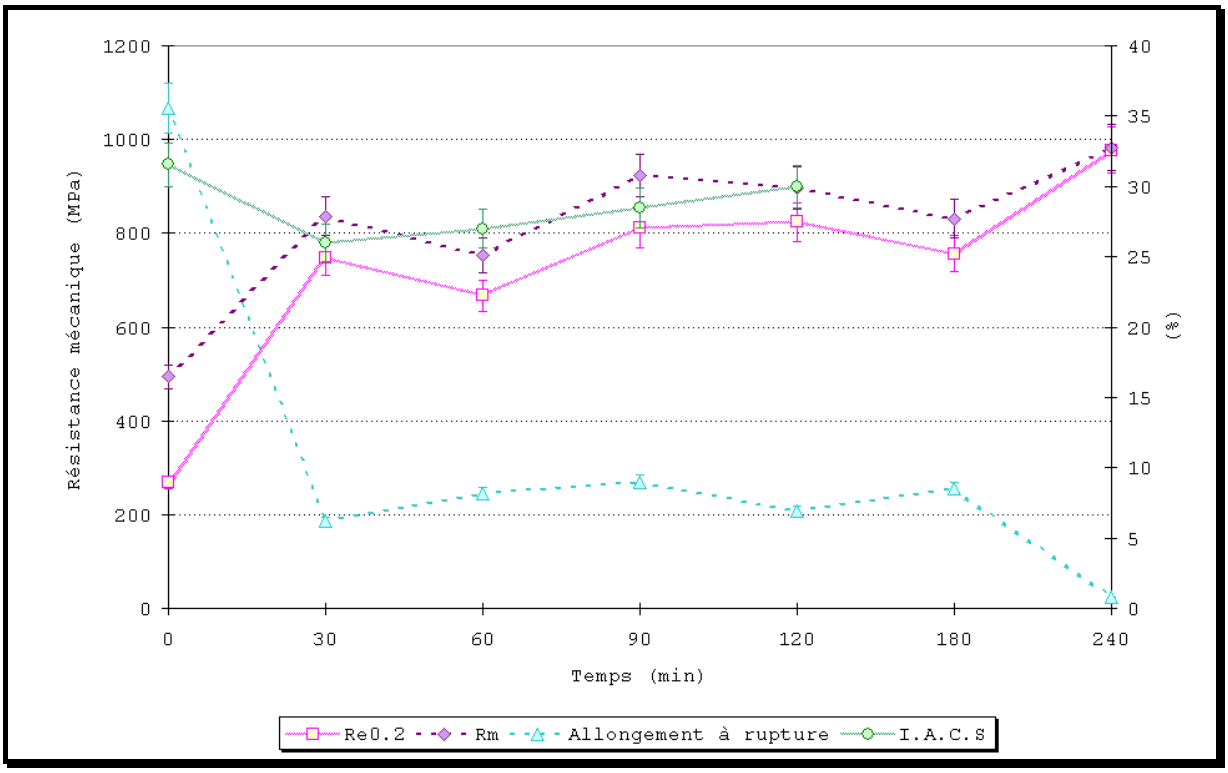


Figure 25: Caractéristiques mécaniques en fonction du temps de l'alliage CuNi12Si3Cr au cours d'un revenu à 475°C après un traitement préalable à 1010°C durant 1h suivie d'une trempe à l'eau

Cette faible ductilité n'est pas sans rappeler celle obtenue sur l'alliage CuNi15Sn8 après des traitements thermiques conduisant aussi à l'optimisation des résistances mécaniques. Néanmoins, et à la différence de ce dernier alliage, le CuNi12Si1.8Cr conserve une conductivité électrique supérieure à 25%I.A.C.S qui correspond à trois fois celle développée par le CuNi15Sn8 dans des conditions similaires. Pour conserver une ductilité suffisante, le revenu doit être limité à 475°C durant 3h.

III-4. ANALYSE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES CuNi6Si1.8Cr et CuNi12Si3Cr

Pour une température de revenu fixée à 500°C, le comportement des alliages CuNi6Si1.8Cr et CuNi12Si3Cr est significativement différent. Si dans le premier cas deux stades de durcissement peuvent être observés avant l'adoucissement du matériau, le second se caractérise uniquement par une augmentation continue de la dureté. Comme remarqué dans les paragraphes précédents, des essais réalisés pour des temps plus longs seraient nécessaires pour savoir si l'accroissement de la dureté de l'alliage se poursuit avec ou sans variation ou si l'alliage a atteint son durcissement maximal et que la prolongation du temps de maintien se traduirait par une chute de la dureté.

Si ces deux traitements sont différents, la comparaison des courbes des résistances mécaniques pour l'alliage CuNi6Si1.8Cr revenu à 500°C et CuNi12Si3Cr revenu à 475°C ont un comportement similaire durant les deux premières heures (Figure 26). En effet, la variation de la résistance mécanique maximale à la traction parait spontanée jusqu'aux environs de 30 min de traitement, suivie d'un adoucissement pour l'alliage CuNi12Si3Cr ou d'une période d'incubation pour l'alliage CuNi6Si1.8Cr avant qu'un second pic de dureté n'apparaisse au terme d'un revenu de 90 min. En prolongeant le temps du vieillissement, le comportement mécanique des deux alliages diffère, le plus chargé en éléments de soluté entamant un troisième stade de durcissement tandis que le second s'adoucit.

La question est donc de savoir si d'une part les séquences de précipitation qui sont impliquées lors des revenus dans les deux alliages sont identiques et d'autre part quelle est l'influence de l'augmentation du ratio atomique Ni/Si sur ces dernières.

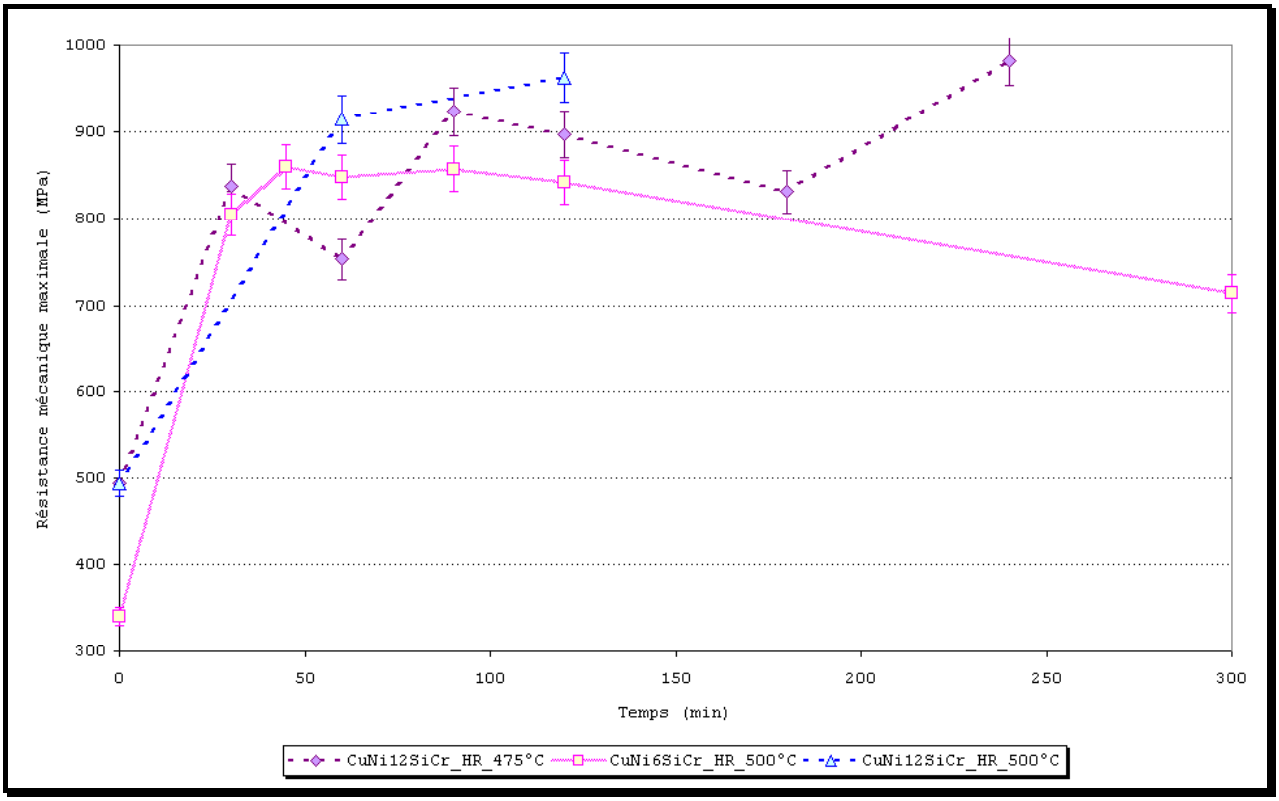


Figure 26: Superposition des courbes des résistances maximales à la traction pour l'alliage CuNi6Si1.8Cr revenu à 500°C et CuNi12Si3Cr revenu à 475°C et 500°C à partir d'un état pré-précipité

La superposition des thermogrammes d'A.T.D réalisés sur les alliages CuNi6Si1.8Cr et CuNi12Si3Cr (Figure 27) révèle deux réactions exothermiques lors du refroidissement qui ont été identifiées comme étant respectivement associées à la transition eutectoïde $\alpha+\beta'_1\text{-}Ni_3Si \rightarrow \alpha+\gamma'\text{-}Ni_{31}Si_{12}$ et à la réaction supposée $\alpha+\theta\text{-}Ni_2Si \rightarrow \alpha+\delta\text{-}Ni_2Si$ (Cf. Partie C-§ I-3.2). L'aire sous le pic associé à la première réaction est plus importante dans le cas de l'alliage CuNi12Si1.8Cr que dans l'alliage CuNi6Si1.8Cr laissant supposer que la quantité de phase précipitée est proportionnelle à la composition de l'alliage. Ce phénomène n'est pas observé pour la seconde réaction pour laquelle la surface de pic semble identique pour les deux alliages. La quantité de phase $\delta\text{-}Ni_2Si$ résultant de la décomposition de la matrice semble donc être invariante.

D'autre part, ces transformations de phase semblent se produire à une température d'autant plus élevée que le ratio atomique Ni/Si est grand. Néanmoins, rien n'indique que ce résultat s'applique à plus basse température d'autant plus que les thermogrammes ne présentent aucun autre pic dans la gamme de température choisie pour les revenus.

Enfin, dans l'hypothèse que l'augmentation du ratio atomique Ni/Si induit effectivement une augmentation de la température des transitions de phase, le comportement mécanique de l'alliage CuNi6SiCr lors d'un revenu à 500°C devrait être proche de celui du CuNi12Si3Cr revenu à une température plus élevée. Or, l'analyse de l'évolution des courbes des résistances mécaniques dans ces deux cas ne conforte pas cette hypothèse. L'accroissement du ratio atomique Ni/Si pourrait donc se traduire soit par un abaissement des températures de transition de phase produite aux températures de revenu soit en retardant ou inhibant ces mêmes transitions. Par ailleurs, cette dernière supposition pourrait justifier l'apparition plus lente des pics de dureté observée sur les courbes de variation des résistances mécaniques (Figure 26) et l'absence de la précipitation discontinue malgré la prolongation du temps de maintien.

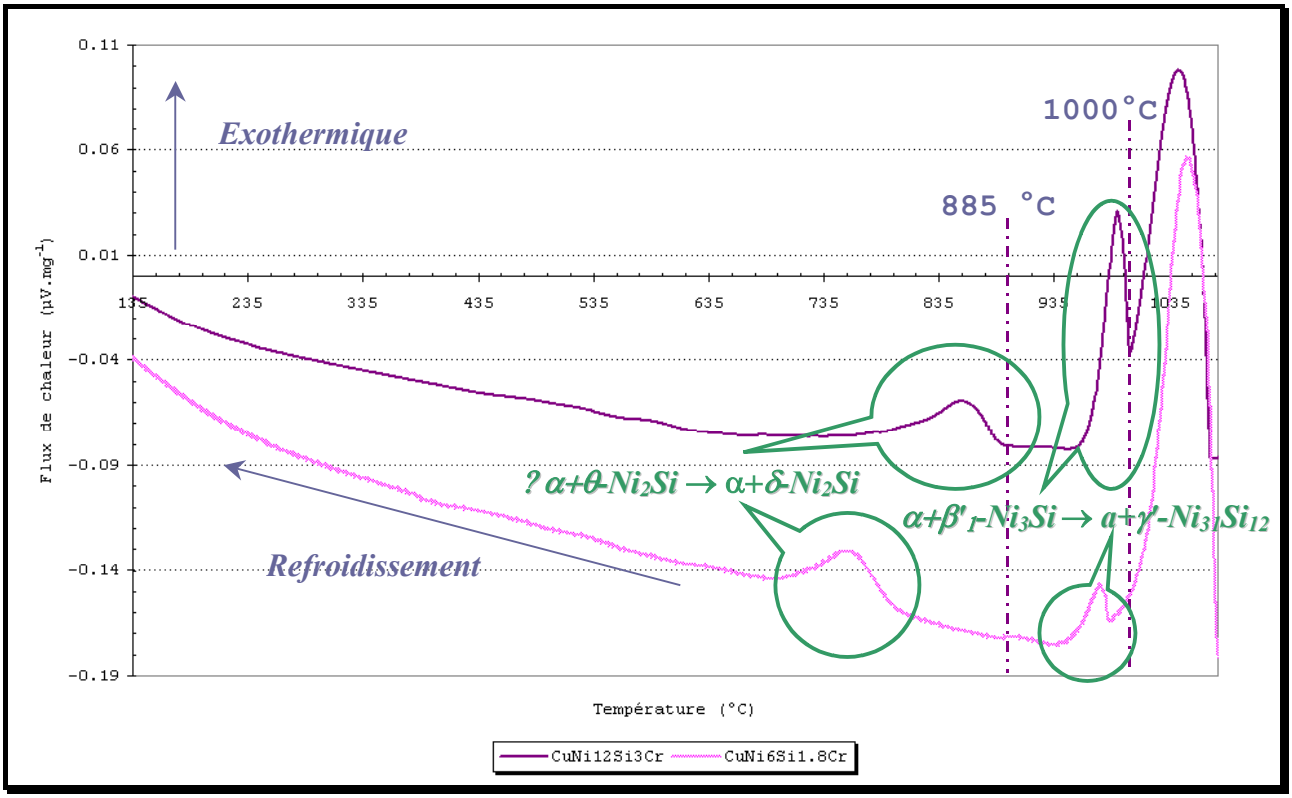


Figure 27: Superposition des signaux d'A.T.D réalisés sur les alliages CuNi12Si3Cr et CuNi6Si1.8Cr lors d'un refroidissement à 20°C.min^{-1}. L'augmentation du rapport atomique Ni/Si semble rehausser les températures de transition de phase

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A la différence de l'alliage CuNi15Sn8, le CuNi6Si1.8 ne présente pas de domaine monophasé et il est caractérisé par un état multiphasé constitué essentiellement des eutectiques contenant Cr_3Si aux joints de grains et $Ni_{31}Si_{12}$ dans toute la matrice α. Les traitements à températures élevées ne permettent pas de les dissoudre complètement mais induit un durcissement structural par la précipitation d'une phase dont la structure cristallographique est proche de l'intermétallique β_1-Ni_3Si.

Le comportement mécanique de l'alliage à partir de cet état pré-précipité permet d'obtenir les meilleures duretés durant les deux premières heures de revenu. D'autre part, ses caractéristiques mécaniques sont proches de celles du CuNi15Sn8 pour une conductivité électrique supérieure.

Pour améliorer ces performances mécaniques, un nouvel alliage plus chargé en élément Ni et Si avec un rapport atomique Ni/Si équivalent à l'alliage CuNi6Si1.8Cr a été élaboré. Malgré une composition réelle différente de celle escomptée, l'alliage possède des propriétés mécaniques concurrençant l'alliage CuNi15Sn8 avec une conductivité électrique meilleure puisqu'elle a été évaluée à 30%I.A.C.S dans les conditions optimales. Cet état est d'ailleurs atteint pour un traitement à 475°C durant 4h avec une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% de 982 MPa, une résistance mécanique maximale à la traction de 982 MPa mais un allongement à rupture de 0.8% (27% I.A.C.S). A noter cependant, que l'obtention d'un allongement à rupture de 3% ne sacrifierait que 50MPa dans le compromis ductilité/résistance.

Si l'allongement à rupture reste encore le point faible de cet alliage l'analyse d'éléments dopants ou de traitements préliminaires dans le domaine biphasé (α+δ-Ni_2Si (?)) comme dans le cadre de l'étude réalisé sur l'alliage CuNi15Sn8 pourraient offrir des perspectives intéressantes.

PARTIE D-III

Etude de la précipitation dans les alliages ternaires Cu-Ti-Al et Cu-Ti-Sn riches en cuivre

Les alliages basés sur le système binaire Cu-Ti riche en cuivre développent des propriétés mécaniques et électriques équivalentes aux alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn également dans le coin riche en cuivre (Partie A). Afin d'affiner les études métallurgiques réalisées sur cette famille d'alliage et d'optimiser leurs caractéristiques mécaniques, deux stratégies d'étude ont été suivies.

La première a consisté à déterminer les traitements thermiques conduisant à l'optimisation des propriétés mécaniques et électriques des alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 et de les corréler aux mécanismes de précipitation.

A partir de ces résultats la seconde étape s'est axée sur l'affinement des compositions des alliages en procédant à une étude microstructurale (Microscopie optique, M.E.B, microsonde de Castaing, sonde E.D.X) et mécanique des alliages CuTi4.5Al4.5, CuTi4.5Al4.5, CuTi2Sn2.75, CuTi4Sn2.75, et CuTi4Sn2.75Cr.

PARTIE D-III : ETUDE DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES Cu-Ti-Al ET Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE

TABLE DES MATIERES

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS LES ALLIAGES Cu-Ti-Al ET Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE 177

II. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-Ti-Al RICHES EN CUIVRE 177

II-1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE CuTi3Al2 AU COURS DU VIEILLISSEMENT 177

II-2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE L'ALLIAGE CuTi3Al2 181

II-3. EVOLUTION DE LA MICROSTRCTURE EN FONCTION DU REVENU 183

II-4. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi4.5AL2 ET CuTi4.5Al4.5 AU COURS DES REVENUS. 184

II-4.1. Elaboration des alliages 185

II-4.2. Evolution de la dureté et de la microstructure des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours d'un revenu à 450°C 185

II-4.3. Influence des éléments Al et Ti sur les transformations de phase à l'état solide des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 189

II-4.4. Etude comparative de l'évolution de la dureté des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours des revenus 189

II-5. CONCLUSION 191

III. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-TI-SN RICHES EN CUIVRE 191

III-1. EVOLUTION DE LA DURETE VICKERS ET DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU CuTi3Sn2.75 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE REVENU 191

III-2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CUTI3SN2.75 EN FONCTION DU REVENU. 192

III-3. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi2Sn2.75 ET CuTi4Sn2.75 AU COURS DES REVENUS. 196

III-3.1. Elaboration et caractéristique chimique des nouveaux alliages 196

III-3.2. Effets du Ti sur la précipitation et les propriétés mécaniques et électriques 197

III-3.3. Effet de l'addition de chrome sur l'évolution de la dureté et de la précipitation de l'alliage CuTi4Sn2.75 202

III-4. CONCLUSION 205

IV. CONCLUSION 206

V. 🕮 BIBLIOGRAPHIE 208

I. PRECIPITATION ET PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DANS LES ALLIAGES Cu-Ti-Al ET Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE

Dans l'objectif de remplacer les alliages du système binaire Cu-Be, la famille des alliages de Cu-Ti s'est imposée pour leurs caractéristiques mécaniques remarquables attribuées essentiellement à la précipitation de la phase métastable β'-Cu_4Ti lors des revenus durcissants. Ainsi, l'alliage CuTi5.4 peut développer une résistance mécanique maximale à la traction de l'ordre de 1450 MPa à l'état trempé écroui et revenu [1999NAG]. Bien que l'aptitude au durcissement structural des alliages de Cu-Ti est connue depuis 1930, l'intérêt industriel ne s'est manifesté qu'aux alentours des années 1960. Leur principal inconvénient réside dans leur faible conductivité électrique (< 5%I.A.C.S) comparée à celle des alliages du système ternaire Cu-Ni-Sn voire des alliages du système binaire Cu-Be pour des caractéristiques mécaniques identiques.

Dans la perspective d'améliorer la conductivité électrique de ces alliages tout en préservant leurs propriétés mécaniques, l'idée a été d'introduire un troisième élément. Les critères de choix se sont quasiment exclusivement reposés sur l'aptitude de l'élément à former des précipités pour augmenter la conductivité électrique des alliages Cu-Ti et pour provoquer un durcissement structural suffisant pour pouvoir à terme le substituer à l'élément titane qui est très résistif dans le cuivre.

Après avoir traité le comportement thermodynamique des alliages Cu-Ti et l'influence des éléments d'addition Al et Sn (Partie A-§ II-2), cette partie aborde les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75. Pour chacun d'eux, l'évolution des propriétés fonctionnelles en fonction des traitements thermiques est corrélée à la microstructure à la lumière des observations réalisées en microscopie optique et électronique à balayage combinées à des analyses chimiques par E.D.X ou par microsonde de Castaing et cristallographiques par D.R.X. Ces analyses sont complétées par l'étude de l'influence d'une de la composition des alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 sur leurs propriétés mécaniques et électriques afin d'affiner la gamme de nuance pouvant offrir les meilleures performances.

II. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-Ti-Al RICHES EN CUIVRE

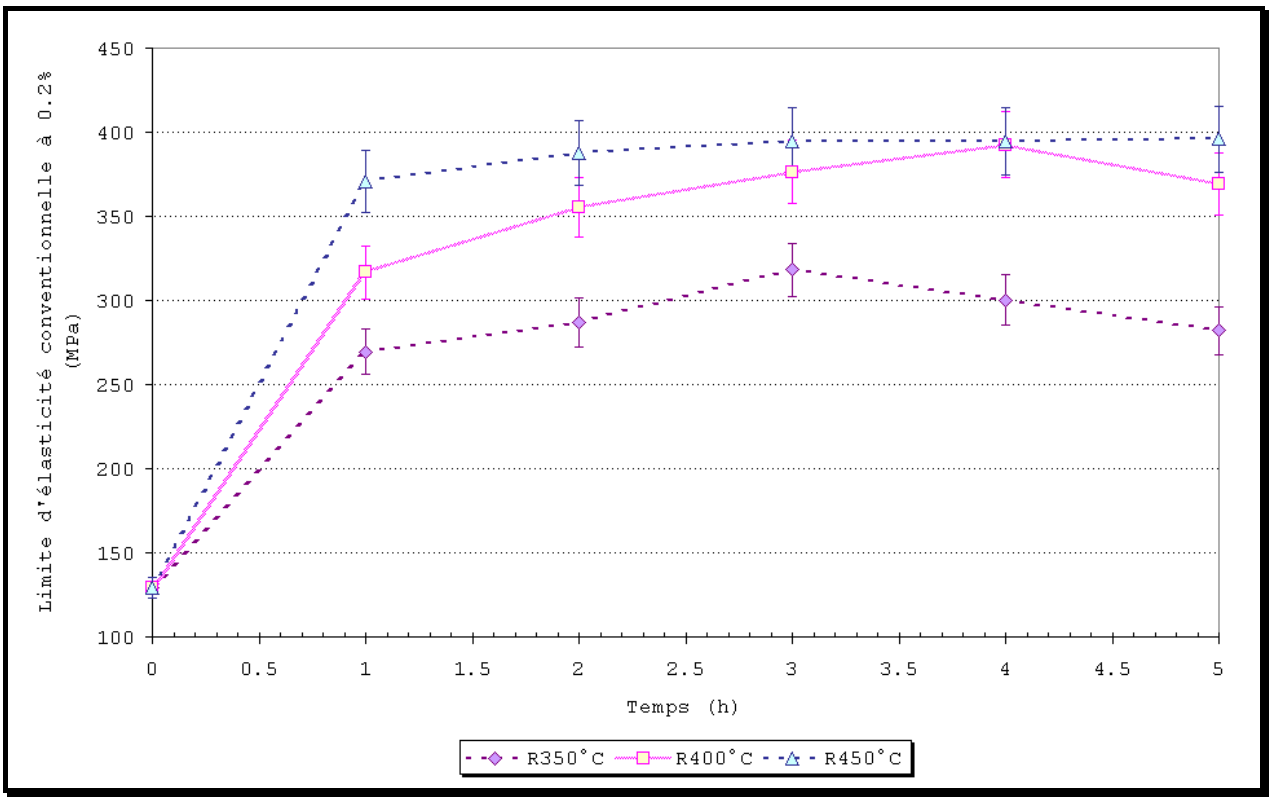
II-1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE CuTi3Al2 AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Les traitements de revenu ont été réalisés à partir de l'état filé trempé avec une remise en solution réalisée à 900°C durant 3h. Les températures des traitements de revenu ont été choisies à 350°C, 400°C et 450°C pour des durées de maintien variant de 1h à 5h par incrément d'1h.

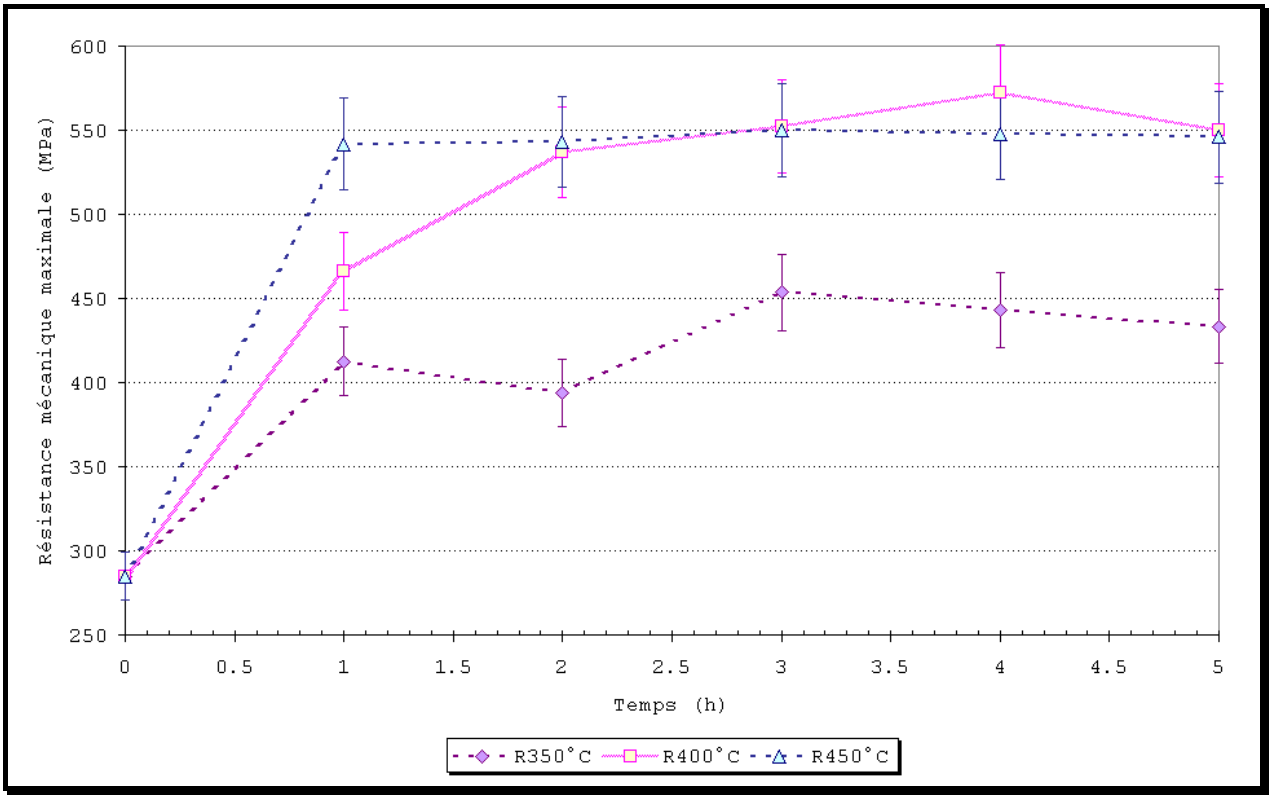
Les résultats des essais de traction en sollicitation uniaxiale[1] mettent en évidence une augmentation de la valeur des résistances mécaniques pouvant atteindre 260 MPa durant la première heure de traitement quelle que soit la température de vieillissement (Figure 1). Ce premier stade d'évolution des propriétés mécaniques peut être attribué à l'apparition de la phase métastable durcissante β'-Cu_4Ti par un mécanisme de décomposition spinodale ou de germination croissance dite catastrophique [1999BOR]. Après la première heure de traitement, la progression du durcissement est ralentie ou se stabilise en fonction de la température de revenu de l'alliage.

Ainsi, à 350°C et 450°C les maxima des résistances mécaniques sont obtenus au terme de 3 à 4 heures de traitement et valent respectivement 450 MPa et 570 MPa à 400°C. Le revenu à 450°C se distingue des deux traitements précédents puisque les résistances mécaniques n'évoluent plus après 1h de traitement, la résistance maximale à la traction valant 570 MPa. Ce résultat suppose soit qu'un traitement de 5h à 450°C n'est pas suffisant pour obtenir les résistances maximales dans ces conditions ou bien que l'alliage a atteint une composition d'équilibre.

[1] *Les résultats exploités sont déduits des courbes de traction conventionnelle.*



(a)



(b)

Figure 1 : (a) Variation de la limité d'élasticité conventionnelle à 0.2% et (b) de la résistance mécanique maximale à la traction sous sollicitation uniaxiale en fonction de la température et du temps de vieillissement pour l'alliage CuTi3Al2.

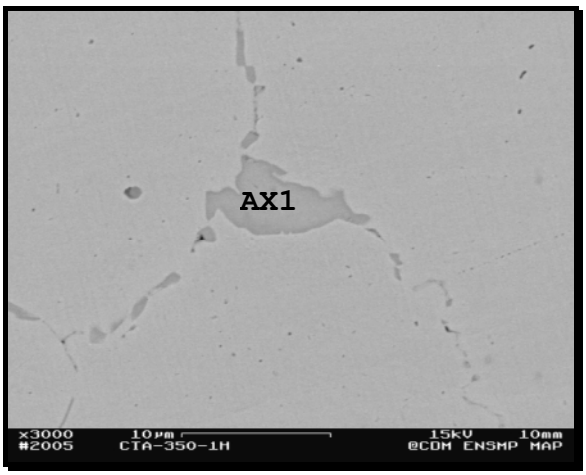
En comparant ces premiers résultats expérimentaux, les résistances mécaniques maximales de l'alliage CuTi3Al2 à l'état F.C.T[i] et remis en solution sont comparables à celles d'un CuTi1.5 traité à 450°C durant 16 heures alors qu'elles sont près de 145 MPa inférieure à celles développées par l'alliage CuTi2.5 qui pourtant serait supposé avoir les caractéristiques mécaniques les plus proches de l'alliage de l'étude (Tableau 1).

	CuTi3Al2 (1)		CuTi2.1Al5 (2) [1975VAI]		CuTi1.5 (3) [1999NAG]			CuTi2.7 (4) [1999NAG]		
Traitement	**FT+MS**	**FT+TRO**	**MS**	**MS+TRO**	**MS**	**MS+TRO**	**MS+90%D+TRO**	**MS**	**MS+TRO**	**MS+90%D+TRO**
R_e (MPa)	130	392	344	523	112	350	670	192	460	950
R_m (MPa)	285	572	-	-	292	520	760	430	680	1000
Allongement à rupture (%)	35	27	30	13	41	23	9	36	22	3.5

Tableau 1: Comparaison des propriétés mécaniques d'alliages à base de cuivre titane
FT : Filé Trempé
M.S : Mise en solution (2) : 890°C-40mn ; (3)-(4) : 900°C-2h/trempe eau
TRO : Traitement de Revenu Optimisé (1) 400°C-4h ; (2) : 400°C-10000mn ; (3)-(4) : 450°C-16h ; et 400°C->32h.
X%D : Déformation à froid de X%

La présence de l'aluminium pourrait être le facteur à l'origine des différences observées. Pourtant, les résultats des travaux menés par T.K Vaidyana et K.Mukherjee [1975VAI] sur le CuTi2.1Al5 montrent que l'aluminium contribuerait plutôt à l'augmentation des résistances mécaniques. En effet, la limite d'élasticité avoisine 344 MPa après une mise en solution à 840°C durant 40 minutes et atteint 523 MPa lorsque le traitement initial est suivi d'un revenu à 400°C durant 10000 minutes surpassant ainsi les valeurs des résistances mécaniques obtenues pour l'alliage CuTi2.7. Par conséquent, la présence d'aluminium est supposée compléter le durcissement structural par un effet de type durcissement en solution solide. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les premières interprétations de J.Y.Brun [1983BRU] concernant l'influence de l'élément aluminium dans les alliages binaires Cu-Ti bien qu'une étude plus approfondie n'a pas été réalisée.

L'étude microstructurale de l'alliage CuTi3Al2 à l'état filé trempé comme à l'état revenu a mis en évidence la présence des intermétalliques Cu_2TiAl et Ti_5Si_3 préférentiellement aux joints de grains (Partie C-§ I.4.2, Figure 2 et Figure 3). L'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction est une preuve supplémentaire de la fragilité locale de l'alliage où sont présents ces intermétalliques. Les faciès de rupture sont majoritairement de nature mixte. Les zones fragiles sont alternées avec les régions ductiles (Figure 4 à Figure 6). Cependant, la fraction précipitée apparente de l'intermétallique Ti_5Si_3 est insuffisante pour expliquer les faibles propriétés mécaniques de l'alliage. Cet aspect conforte donc l'hypothèse selon laquelle la formation de la phase Cu_2TiAl fragiliserait les joints de grains et contribuerait à détériorer les caractéristiques mécaniques par appauvrissement en titane dans la matrice et par conséquence réduirait la fraction précipitée de la phase durcissante β'-Cu_4Ti.



	Ti (At%)	Al (At%)	Cu (At%)
AX1	4.58	4.49	(Balance)

Figure 2: L'intermétallique Cu_2TiAl est présent essentiellement aux joints de grains (M.E.B/e^- rétrodiffusés/ Polissage mécanique)

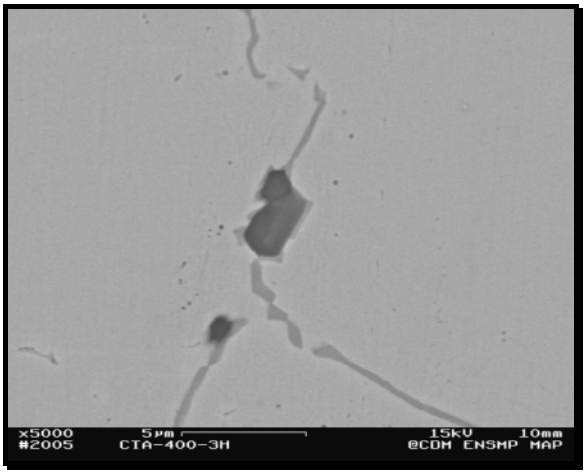


Figure 3: Présence des intermétalliques Cu_2TiAl et Ti_5Si_3 (M.E.B/e⁻ rétrodiffusés/Polissage mécanique)

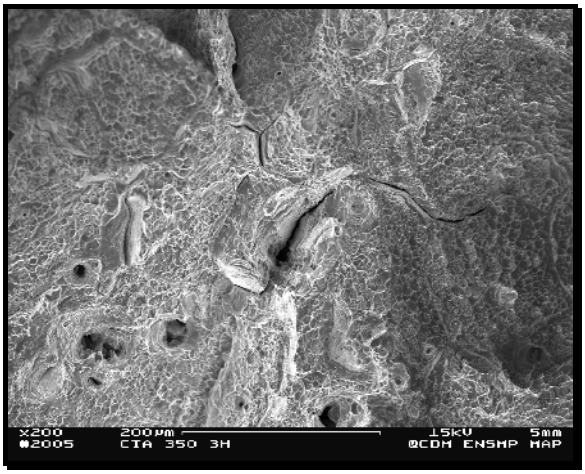


Figure 4 : Faciès de rupture d'une éprouvette revenu à 350°C durant 3 heures à partir de l'état filé trempé, mettant en évidence la fragilité intergranulaire dans les zones ductiles (M.E.B/e⁻ secondaires)

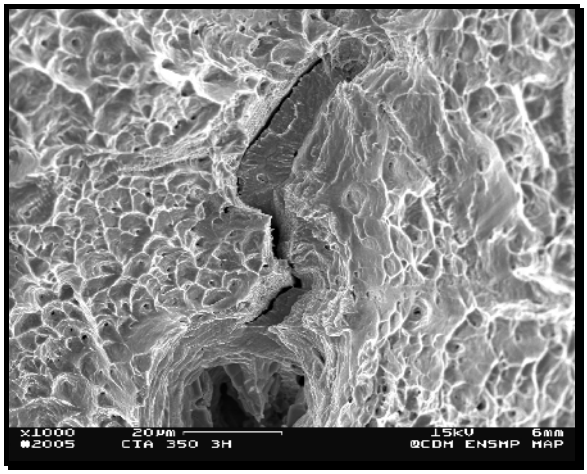


Figure 5: La présence de phases fragiles est observable aux joints de grains. (M.E.B/e⁻ secondaires)

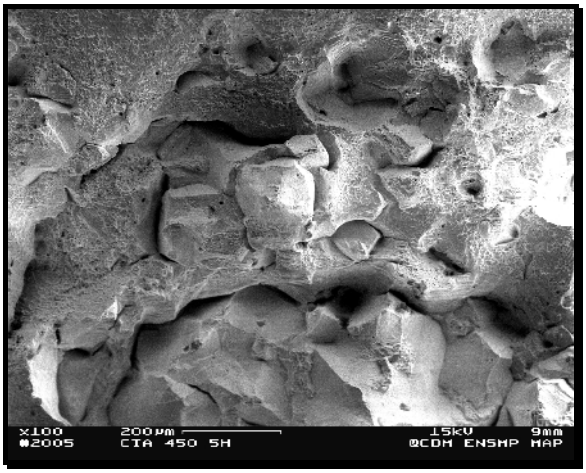


Figure 6: Faciès de rupture de l'alliage CuTi3Al2 pour un traitement à 450°C durant 5 heures (M.E.B/e⁻ secondaires)

D'autre part, l'étude de la ségrégation dans l'alliage CuTi3Al2 a montré qu'une température de maintien à une température élevée (800°C-1h) suivi d'une trempe à l'eau ne suffisait pas à dissoudre l'intermétallique Cu_2TiAl aux joints de grains (Partie C-§ I.4). Néanmoins, même si la fragilité est présente, l'allongement à

rupture n'est pas catastrophique puisqu'il est de l'ordre de 28% pour le revenu qui optimise les résistances mécaniques (Figure 7).

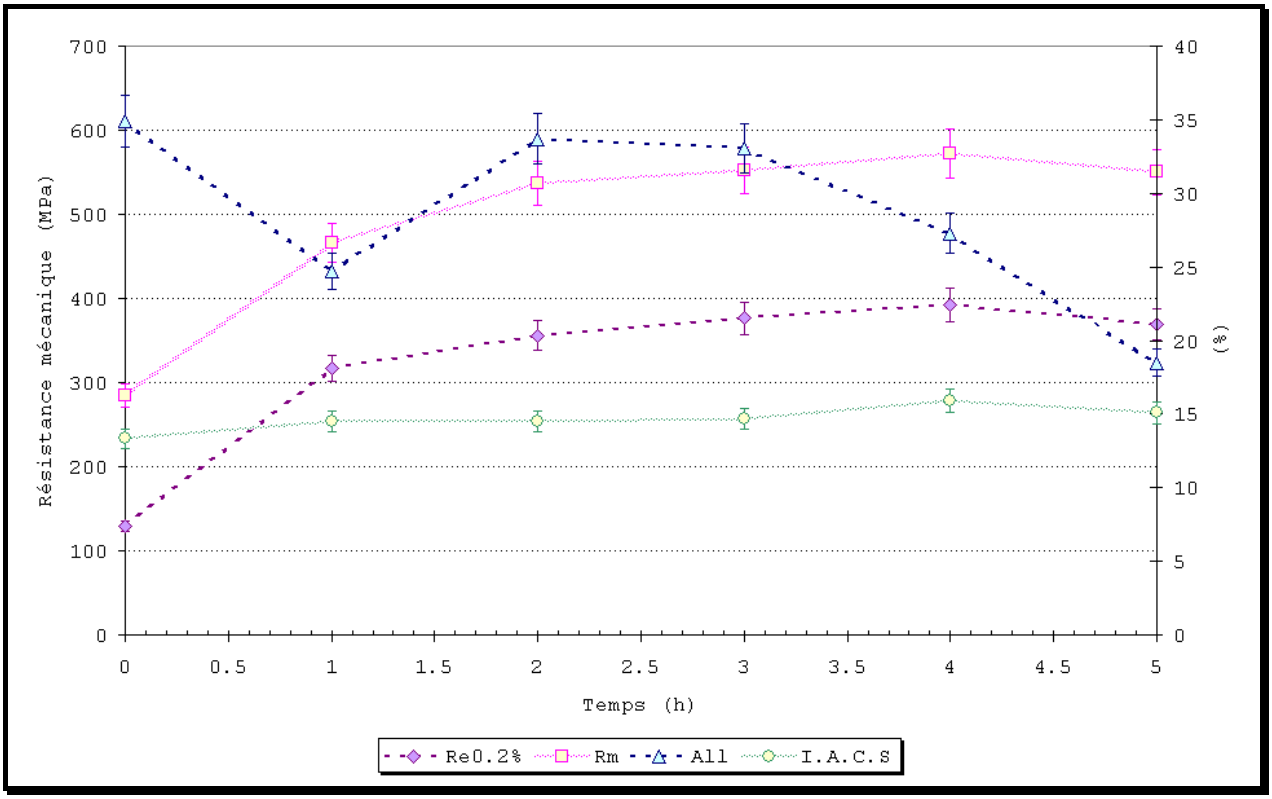
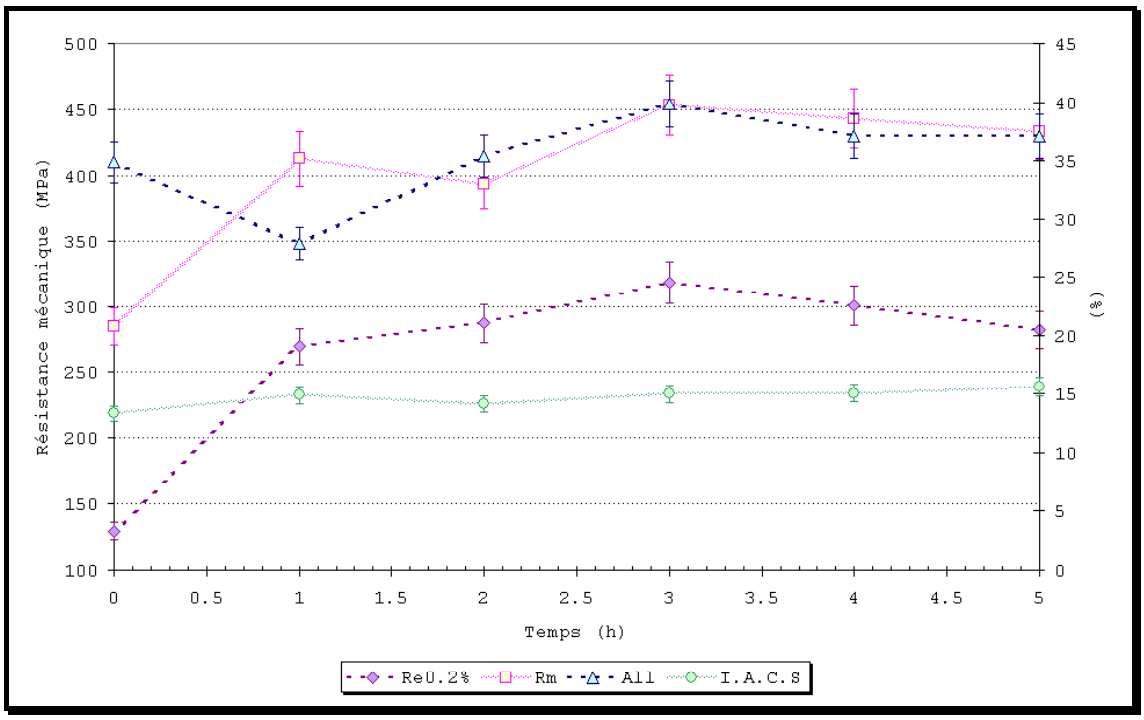


Figure 7: Evolution des propriétés mécaniques et électrique de l'alliage CuTi3Al2 en fonction de la durée du traitement pour un revenu à 400°C

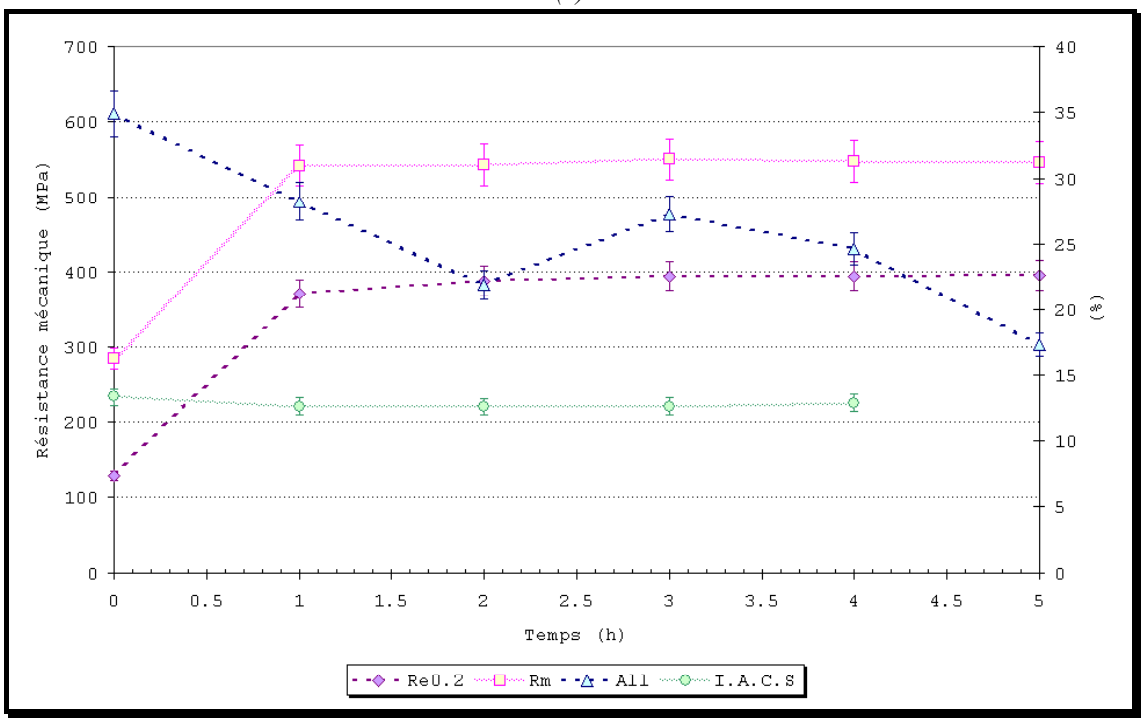
A noter que dans le cas de l'alliage CuTi3Al2 l'optimisation des propriétés mécaniques est atteinte pour des temps de revenu équivalents à ceux obtenus par J.Y.Brun [1983BRU]. Ces durées sont néanmoins quatre fois inférieures à celles obtenues par Nagarjuna [1995NAG] pour les alliages CuTi1.5 et CuTi2.7 et près de quarante fois inférieures aux durées de traitement réalisées par T.K Vaidyana et K.Mukherjee [1975VAI] pour l'alliage CuTi2.1Al2.1. Ces différences sont attribuées à l'état à partir duquel les revenus sont réalisés. En effet, les temps de revenu nécessaires pour l'optimisation des caractéristiques mécaniques sont plus courts dans le cas d'un écrouissage à froid préliminaire puisque le taux de germination est accentué par l'augmentation de la densité de dislocations présentes dans le matériau. C'est pourquoi, le revenu nécessaire pour l'optimisation des propriétés mécaniques est de plus courte durée pour les alliages CuTi1.5 et CuTi2.7 qui ont été préalablement écrouis à froid en comparaison avec l'alliage CuTi3Al2 de l'étude qui a directement été vieillis à partir de l'état filé trempé. Seule l'étude menée par T.K Vaidyana et K.Mukherjee [1975VAI] sur l'alliage CuTi2.1Al2.1 fait exception. Néanmoins, aucune autre étude métallurgique de cet alliage n'a été réalisé pour comprendre ces grandes durées de traitement.

II-2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE L'ALLIAGE CuTi3Al2

Les évolutions de la conductivité électrique de l'alliage CuTi3Al2 en fonction de la température et du temps de revenu ne sont pas significatives. En effet, à l'état filé trempé elle est de 13% I.A.C.S et elle atteint un maximum à 15,8% I.A.C.S pour un traitement de revenu à 400°C durant 4h, soit une variation de 2,8% I.A.C.S (Figure 7 et Figure 8 (a) et (b))



(a)



(b)

Figure 8: Evolution des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage CuTi3Al2 en fonction du temps de revenu pour un maintien (a) à 350°C et (b) à 450°C

Malgré ces faibles variations, le comportement de la conductivité électrique suit celui des résistances mécaniques pour chacun des revenus appliqués entre 350°C et 450°C. Le palier observé pour un revenu à 450°C dès 1h de traitement combiné à la stabilité des résistances mécaniques confirme les résultats expérimentaux précédant.

D'autre part, la conductivité électrique de l'alliage CuTi3Al2 obtenu pour un traitement de revenu optimisant les propriétés mécaniques (~16% I.A.C.S) est quasiment identique à celle du CuTi2.7 (#17% I.A.C.S) et supérieure à celle du CuTi2.2Al1.6 (~9.8%I.A.C.S) (Tableau 2). En conséquence, l'augmentation de la conductivité électrique de l'alliage CuTi3Al2 indique qu'une partie du titane a été consommée pour former certainement la phase métastable durcissante β'-Cu_4Ti et que la fraction précipitée est supérieure à celle de l'alliage CuTi2.2Al2 expliquant ainsi qu'il soit plus conducteur.

	CuTi3Al2 (1)		CuTi2.2Al1.6 (5) [1883BRU]		CuTi1.5 (3) [1999NAG]			CuTi2.7 (4) [1999NAG]		
Traitement	**FT**	**FT+TRO**	**MS**	**MS+TR0**	**MS**	**MS+TRO**	**MS +DF90% +TRO**	**MS**	**MS+TRO**	**MS +DF90% +TRO**
Conductivité électrique %I.A.C.S	13	15.8	4.9	9.8	15.5	24.5	21.5	10	17	12

Tableau 2 : Comparaison des propriétés électriques d'alliages à base de cuivre titane
FT : Filé Trempé (1) Filage à chaud. Taux de filage
M.S : Mise en solution (2) (3) (4) (5) : 900°C-2h/trempe eau
TRO : Traitement de Revenu Optimisé (1) (2) (5) 400°C-4h (3) (4) : 450°C-16h

II-3. EVOLUTION DE LA MICROSTRCTURE EN FONCTION DU REVENU

Les observations en microscopie optique ou électronique à balayage n'ont pas permis de déceler une quelconque évolution microstructurale en fonction des revenus (Figure 9 (a) à (d) et Figure 10 (a) à (c)). Comme attendu les intermétalliques Cu_2TiAl et Ti_5Si_3 sont observés aux joints de grains. La matrice ne développe aucune modulation chimique particulière au cours des différents revenus et semble même conserver un aspect très homogène.

L'existence d'un durcissement de l'alliage au cours des différents revenus implique qu'un stade précipitation ou qu'un enchaînement de transformations de phase se produit. Cependant les techniques d'observation utilisées n'ont pas permis de le mettre en évidence.

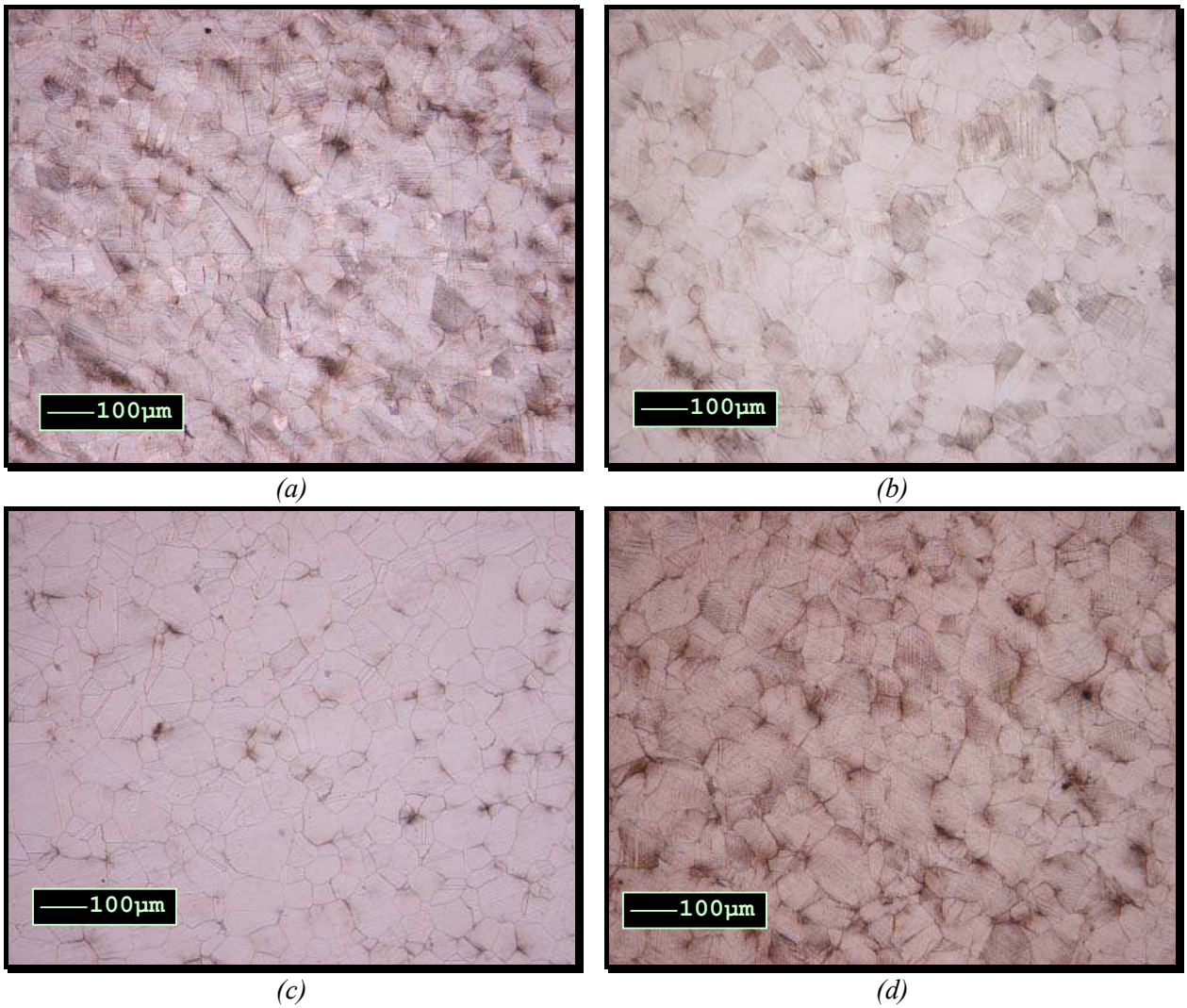
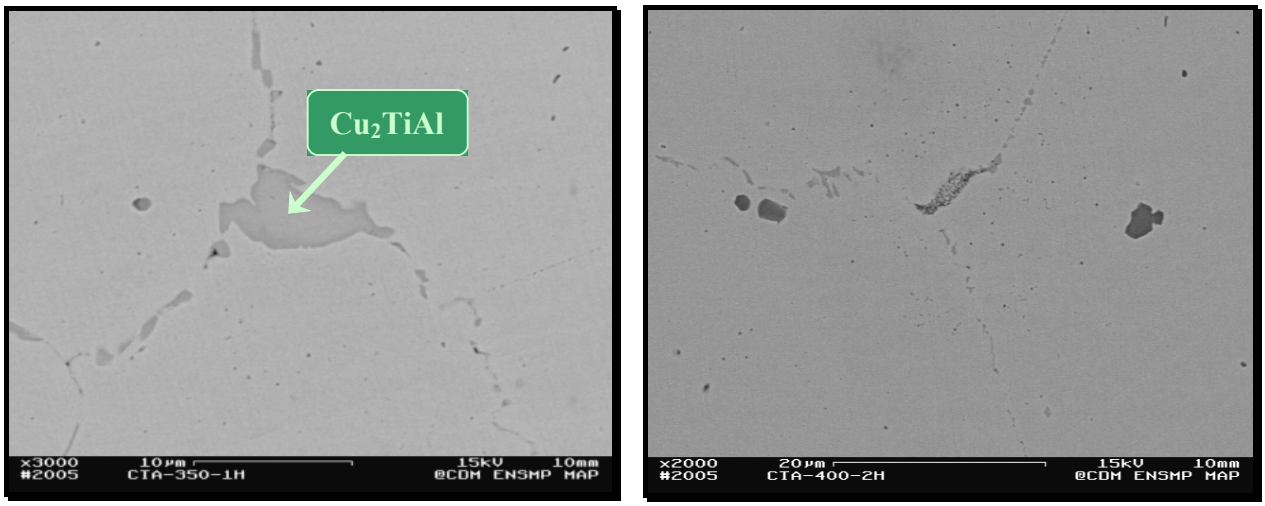


Figure 9 : La microstructure de l'alliage parait inchangée quel que soit le revenu appliqué. (a) Revenu à 350°C durant 1h, (b) revenu à 350°C durant 4h, (c) revenu à 400°C durant 4h, (d) revenu à 450°C durant 2h. (Microscopie optique/Révélateur métallographique)



(a) *(b)*

Figure 10: Les intermétalliques sont présents préférentiellement aux joints de grains et la matrice semble rester homogène. Les observations M.E.B confortent les observations en microscopie optique. (a) revenu à 400°C durant 2h et (b) revenu à 450°C durant 1h. (M.E.B-Polissage manuel-e⁻ secondaires)

II-4. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 AU COURS DES REVENUS.

Les faibles résistances mécaniques de l'alliage CuTi3Al2 ont conduit à envisager une modification de sa composition en favorisant le durcissement par précipitation. Comme sa conductivité électrique était meilleure que celle de son pseudo-équivalent binaire CuTi3, l'alliage CuTi4.5Al2 a été retenu.

D'autre part, afin d'évaluer l'efficacité de l'aluminium sur les propriétés mécaniques et électriques, l'alliage CuTi4.5Al4.5 a lui aussi fait l'objet d'une étude plus approfondie.

A noter que dans tous les cas de figure les alliages retenus sont dans un état biphasé α + Cu_2TiAl voire triphasé α + Cu_4Ti+Cu_2TiAl à l'équilibre thermodynamique pour des températures inférieures à 700°C (Figure 11)

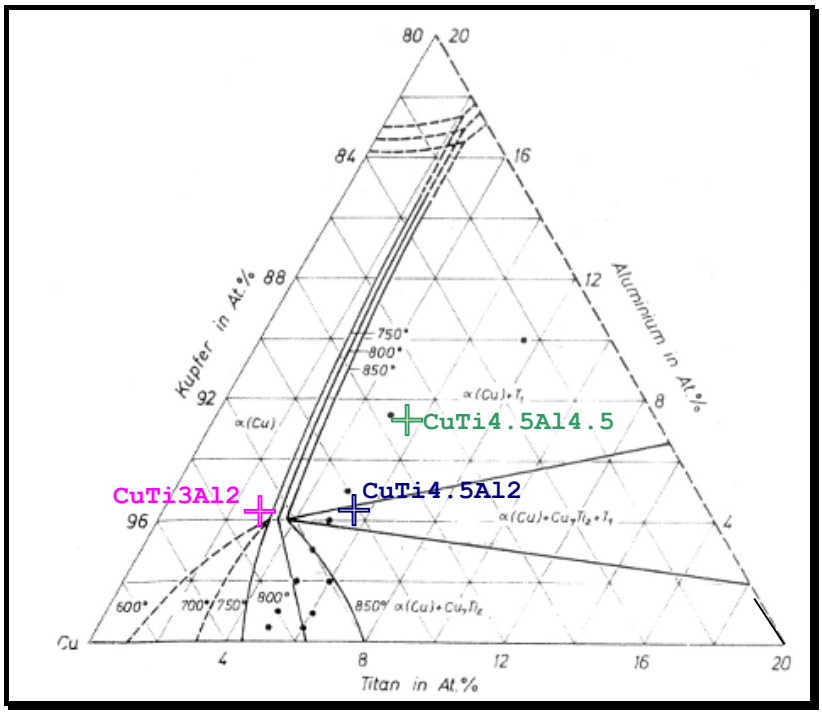


Figure 11: Section isotherme à 750°C du système ternaire Cu-Ti-Al dans le coin riche en cuivre et position relative des compositions de l'alliage expérimental CuTi3Al2 et CuTi2.2Al1.6. (.T1 : Cu_2TiAl) [1971VIR]

II-4.1. Elaboration des alliages

Comme dans le cas de nombreux alliages contenant du titane, l'élaboration du CuTi4.5Al2 et du CuTi4.5Al4.5 a été rendue difficile par l'affinité chimique du titane pour l'oxygène environnant, impliquant que la coulée de l'alliage devait être réalisée assez rapidement. Les teneurs obtenues sont assez proches des compositions nominales évaluées par microsonde de Castaing (Tableau 3).

	Ti	Al	Cu
CuTi4.5Al2 (%massique)	4.22	2.00	Balance
CuTi4.5Al4.5 (%massique)	4.30	3.9	Balance

Tableau 3: Composition nominale des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5

Les paramètres de filage utilisés sont identiques à ceux appliqués lors de l'élaboration de l'alliage CuTi3Al2 (Tableau 4)

	Paramètres du filage					T_{mG} (µm)	Dureté Vickers (HV2)
	∅ billettes/ ∅ filières (mm)	T(°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)	Trempe		
CuTi3Al2	173/80	900	195	50	Eau	76	203
CuTi4.5Al2	173/60	850	254	20	Eau	110	115
CuTi4.5Al4.5	173/60	850	254	20	Eau	115	241

Tableau 4: Paramètre de filage des alliagesCuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 (T_{mG} : Taille moyenne des grains)

II-4.2. Evolution de la dureté et de la microstructure des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours d'un revenu à 450°C

La température de revenu a été fixée à 450°C car elle permettait d'obtenir les duretés Vickers maximales pour les deux alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 à partir d'un état F.C.T et remis en solution à 850°C durant 1h.

L'aspect le plus remarquable est la différence de comportement de la dureté Vickers en fonction de la durée de revenu pour les deux alliages (Figure 12). En effet, dans le cas du CuTi4.5Al4.5 elle évolue progressivement jusqu'à atteindre son maximum au terme de 4h de traitement pour lequel la dureté Vickers est de 194 HV2. La prolongation du temps de vieillissement s'accompagne de la chute de la dureté. La variation de la dureté de l'alliage CuTi4.5Al2 quant à elle est étagée. Ainsi, deux voire trois stades de durcissement peuvent être distingués : le premier stade qui s'étend jusqu'à 1h de traitement pour lequel la variation de la dureté est de l'ordre de 72 HV2 (~216 MPa). La seconde étape de durcissement qui est observée entre 2h et 4h de traitement et durant laquelle la variation de la dureté est d'approximativement 15 HV2 (~45 MPa) et le dernier stade qui apparaît entre 6h et 8h de traitement caractérisé cependant par une augmentation de la dureté assez faible puisqu'elle n'est que de 5 HV2 soit de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure. En conséquence, cette dernière étape de durcissement est à considérer avec prudence.

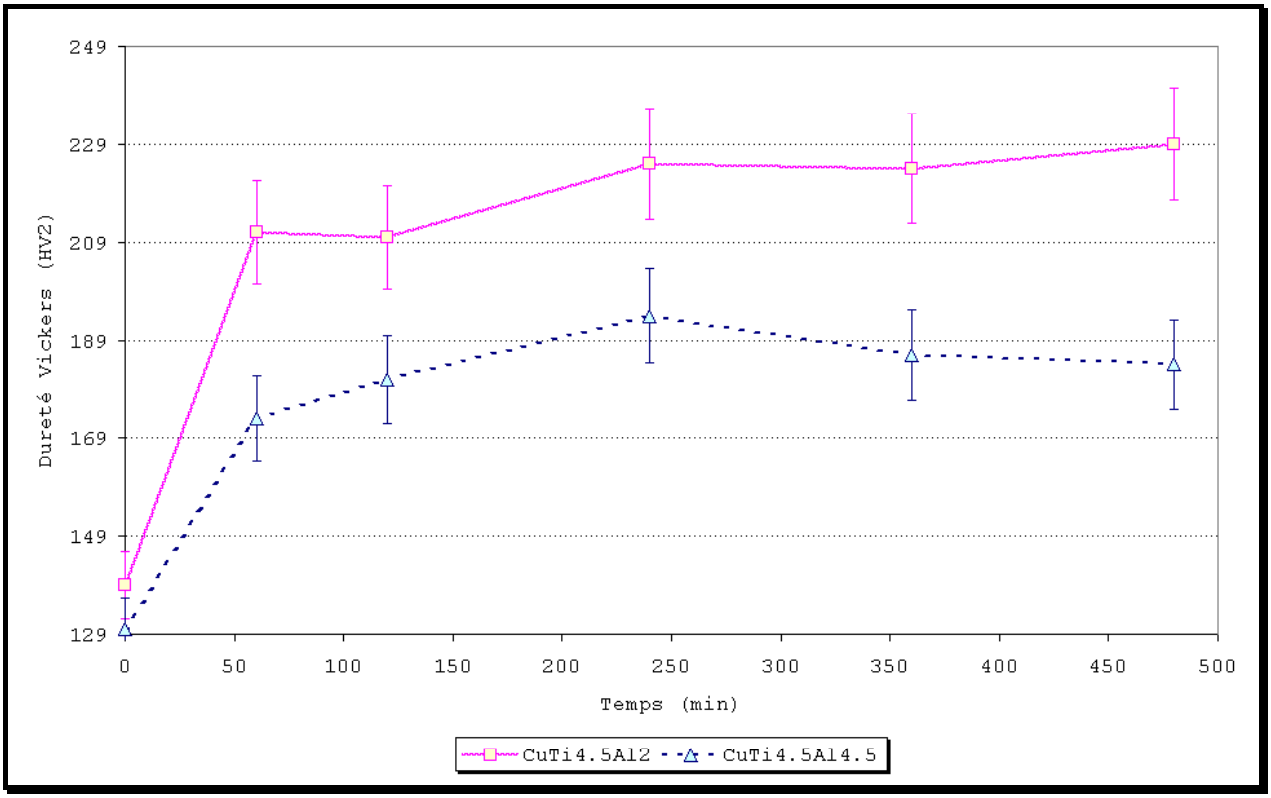
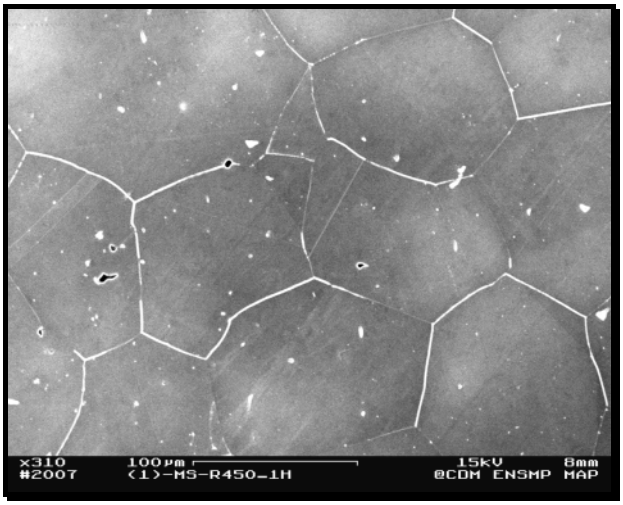


Figure 12 : Evolution de la dureté Vickers des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5AL4.5 en fonction du temps pour une température de revenu fixé à 450°C.

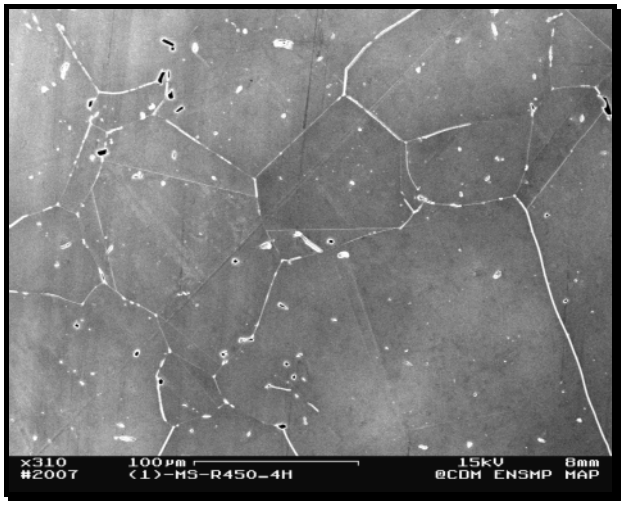
A noter que l'évolution générale de la dureté de cet alliage et en particulier son durcissement spontané suivi d'une période d'incubation avant que la seconde étape de durcissement ne se produise n'est pas sans rappeler celle du CuNi15Sn8 revenu à 400°C (Partie D-I § I-1.2). Si dans ce dernier cas le palier observé était associé au temps d'existence ou d'évolution de la phase ordonnée métastable $D0_{22}$ vers la transition $D0_{22} \rightarrow L1_2+D0_{22}$ dans le cas présent il serait plutôt attribué à l'évolution d'une microstructure modulée résultant de la décomposition spinodale vers la phase métastable durcissante β'-Cu_4Ti (Partie A-§ II-2.2).

La superposition des courbes extrapolées de dureté Vickers révèle que l'addition d'aluminium dégrade les propriétés mécaniques du matériau. Une diminution de 30 HV2 est mesurée ce qui correspond à une chute de près de 90 MPa des résistances mécaniques. Cette variation est attribuée à l'augmentation de la fraction précipitée d'eutectique aux joints de grains avec l'ajout d'aluminium (Figure 13 à Figure 15). C'est d'ailleurs la seule différence microstructurale significative apparente entre les alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5.

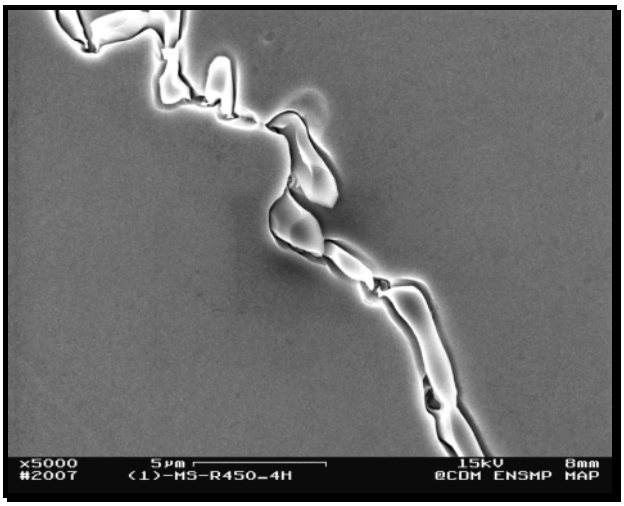
A noter que la composition de l'eutectique de solidification a changé avec l'augmentation de l'aluminium. Le rapport atomique Ti/Al n'est plus égale à 1 comme dans le cas de l'alliage CuTi3Al2 ou CuTi4.4Al2 mais vaut 2 illustrant le large intervalle de composition de cet eutectique (Figure 16 et Partie A-§ II-2)



(a)

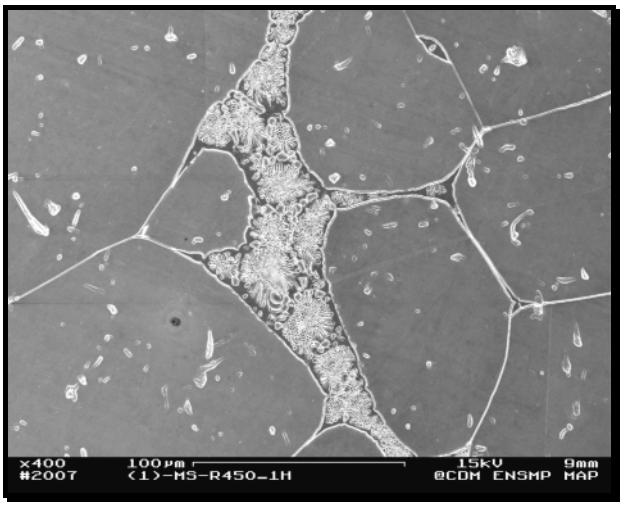


(b)

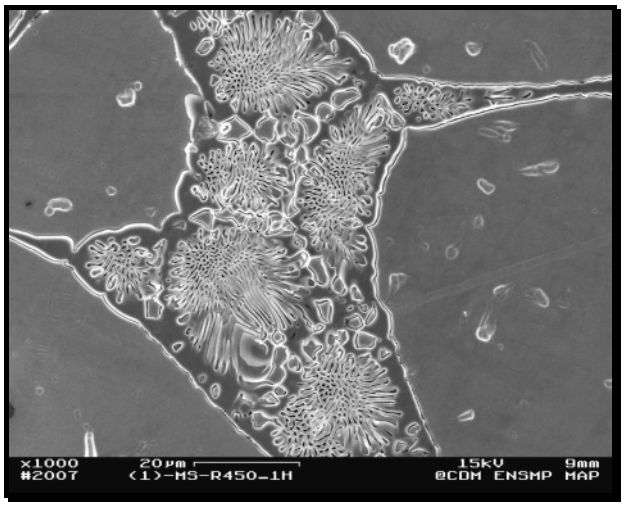


(c)

Figure 13: Microstructure de l'alliage CuTi4.5Al2 en fonction du temps pour un revenu à 450°C. (a)-(b) : 450°C-1h ; (c) : 450°C-4h (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

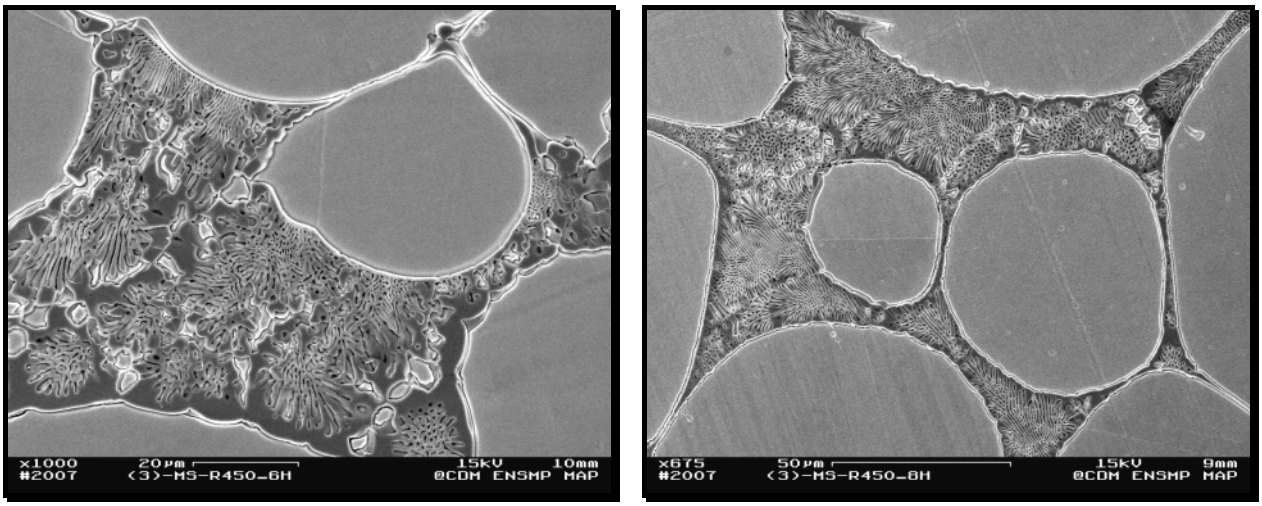


(a)



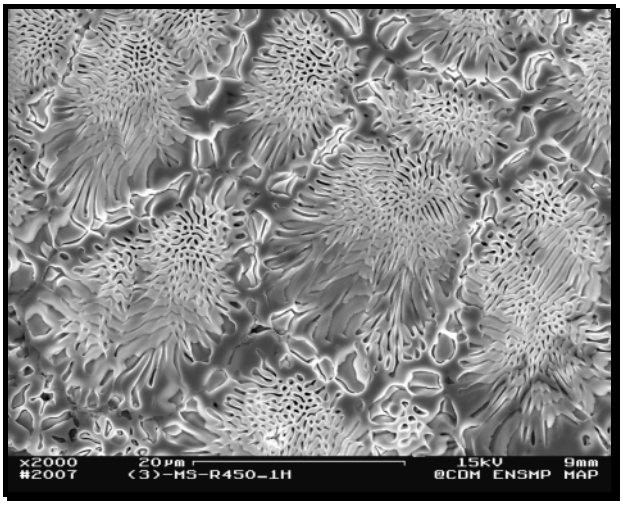
(b)

Figure 14: Microstructure de l'alliage CuTi4.5Al4.5 pour un revenu fixé à 450°C durant 1h. (M.E.B/ e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)



(a) *(b)*

Figure 15 : Microstructure de l'alliage CuTi4.5Al4.5 pour un revenu fixé à 450°C.(a) : 450°C-6h (b) : 450°C-8h (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)



Elément	%Massique	%Atomique
Ti	21.38	24.69
Al	5.81	11.92
Cu	Balance	Balance

Figure 16: Micrographie M.E.B (-e⁻ secondaires/Polissage électrolytique) de l'eutectique de solidification de l'alliage CuTi4.5Al4.5. et dosage associé effectué par E.D.X

La chute de la dureté de l'alliage CuTi4.5Al4.5 n'a pu être corrélée à une modification microstructurale significative comme l'émergence de la précipitation discontinue dans les alliages CuNi15Sn8 et CuNi6Si1.8Cr (Cf. Parties D-I et D-II). Une étude plus fine par M.E.T permettrait de comprendre le(s) mécanisme(s) microstructural(aux) à l'origine de l'altération des duretés avec l'augmentation du temps de revenu.

Enfin, l'ajout d'aluminium dans les alliages du système binaire Cu-Ti riches en cuivre est supposé ne pas modifier la durée des revenus qui conduisent aux valeurs maximales des résistances mécaniques [1975VAI,1983BRU]. La superposition des courbes de dureté des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al2 montre qu'effectivement la dureté maximale des deux alliages est atteinte pour une même durée de revenu (6h). Néanmoins, la vitesse d'adoucissement des matériaux semble corrélée à l'augmentation d'aluminium. Comme aucune modification microstructurale n'a été perçue à l'échelle du M.E.B l'hypothèse selon laquelle l'évolution de la phase métastable β'-Cu_4Ti vers son état d'équilibre β-Cu_3Ti en fonction du temps de revenu pourrait expliquer la perte de cohérence avec la matrice (Partie A § II-2.2). L'ajout d'aluminium pourrait donc favoriser ce changement en augmentant les températures de transformation de phase, ce qui se traduirait par une accélération des cinétiques de précipitation. Afin de confirmer cette hypothèse une étude comparative des transformations de phases à l'état solide par A.T.D a été réalisée.

II-4.3. Influence des éléments Al et Ti sur les transformations de phase à l'état solide des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5

La superposition des thermogrammes obtenus par A.T.D lors d'un refroidissement à 20°C.min^{-1} révèle que l'augmentation de titane diminue les températures du liquidus et du début de solidification de l'alliage en accord avec les résultats attendus. Ainsi, les liquidus des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 ont été estimés à 1056°C, 1038°C et 1026°C tandis que l'essentiel de leur solidification est achevé aux alentours de 977°C, 958°C et 951°C.

D'autre part, les thermogrammes des trois alliages sont caractérisés par une deuxième réaction exothermique qui suit le pic de solidification dans une gamme de température relativement proche. Cette réaction a été identifiée le cas de l'alliage CuTi3Al2 comme étant le transus $\alpha \rightarrow \alpha + Cu_4Ti$ (Partie C-§ I-4.3) et semble être la transformation de phase à l'état solide commune aux trois alliages.

L'augmentation de la teneur en titane semble peu affecter la température à laquelle la transition débute comme l'atteste la superposition des thermogrammes d'A.T.D enregistrés pour les alliages CuTi3Al2 et CuTi4.5Al2 où un écart de 10°C est mesuré. Ce résultat peut se comprendre en considérant que la phase Cu_4Ti s'est formée par réaction eutectique conformément au diagramme binaire Cu-Ti côté riche en cuivre (Partie A-§ II-2.1). L'addition de titane ne modifie donc pas la température de transition expliquant ainsi le faible écart observé entre les deux thermogrammes.

Contrairement au cas précédent, l'addition d'aluminium semble augmenter la température de transition de phase $\alpha \rightarrow \alpha + Cu_4Ti$. En effet, la superposition des thermogrammes enregistrés pour les alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 révèle que la température du début du transus est 50°C plus importante pour l'alliage le plus chargé en aluminium. Ce résultat s'oppose aux observations de J.Y.Brun [1983BRU] pour qui l'addition d'aluminium en fonction de la température ne s'accompagne pas d'une variation de la limite de solubilité de Al dans la solution solide c.f.c α en équilibre avec le composé Cu_4Ti. Afin de s'assurer de ce résultat l'analyse de la composition globale de l'échantillon d'A.T.D et son observation microstructurale par microscopie optique ou M.E.B se justifieraient.

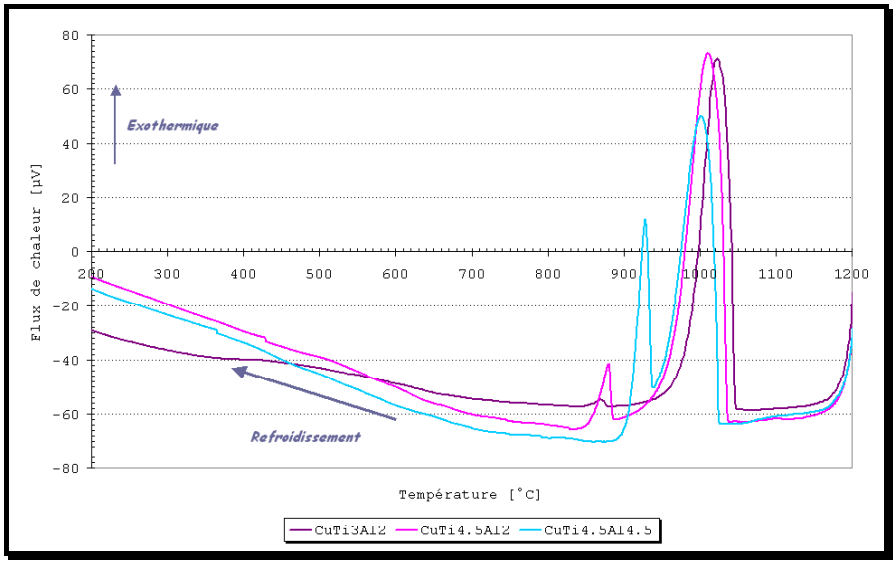


Figure 17: Superposition des signaux d'A.T.D obtenus pour les alliages CuTi3A2, CuT4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 enregistrés au cours d'un refroidissement fixé à 20°C.mn^{-1}

Néanmoins, ce dernier résultat expérimental est cohérent avec l'hypothèse développée au § II-4.2 de cette partie selon laquelle l'addition d'aluminium provoquerait une augmentation des températures de transformation de phase justifiant ainsi que la chute de dureté soit plus rapide dans le cas du CuTi4.5Al4.5.

II-4.4. Etude comparative de l'évolution de la dureté des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 au cours des revenus

Pour une température de revenu fixée à 450°C, la variation de la dureté Vickers des alliages CuTi3Al2 et CuTi4.5Al2 est pratiquement identique. L'addition d'aluminium n'apporte donc pas de durcissement supplémentaire significatif pour ces compositions comme l'a supposé J.Y.Brun dans ses travaux de thèse [1983BRU]. Cependant la composition des alliages de son étude n'excédait pas 2% en masse de titane et 1% en masse d'aluminium. D'autre part, et malgré des teneurs en titane et en aluminium inférieures à celle de la présente étude, les duretés maximales qui ont été atteintes sont près de 50 à 60 HV2 plus grande. La possibilité que l'alliage soit dans un état homogène afin de favoriser les séquences de précipitation communes aux alliages Cu-Ti semble être une condition sine qua non de l'obtention d'une dureté optimale.

L'augmentation de l'aluminium altère les propriétés mécaniques comme l'a montré l'évolution de la dureté pour un revenu à 450°C (Figure 18).

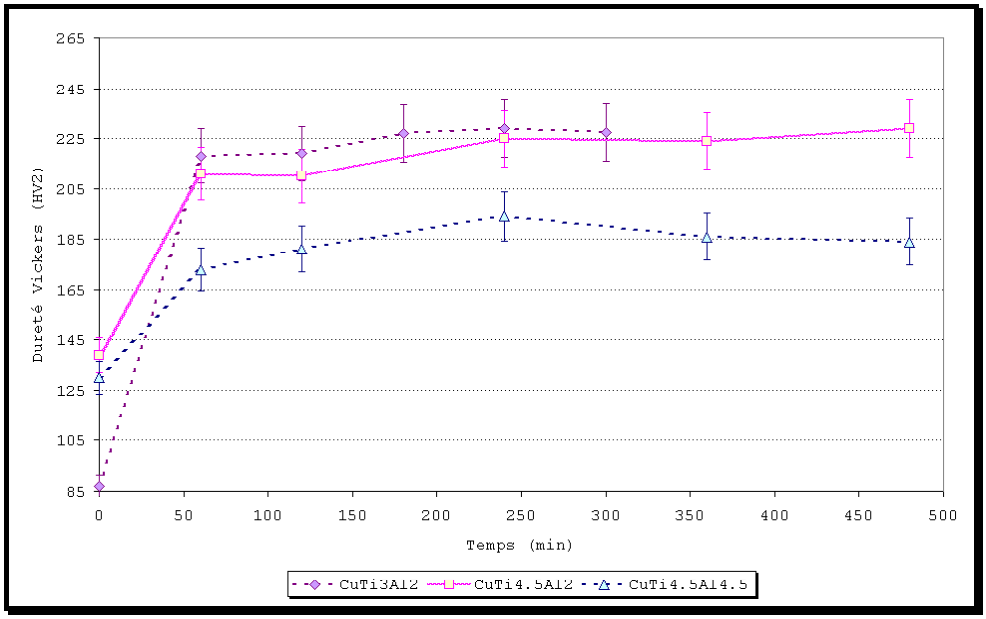
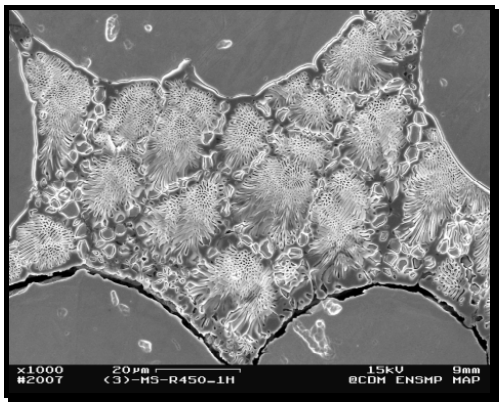
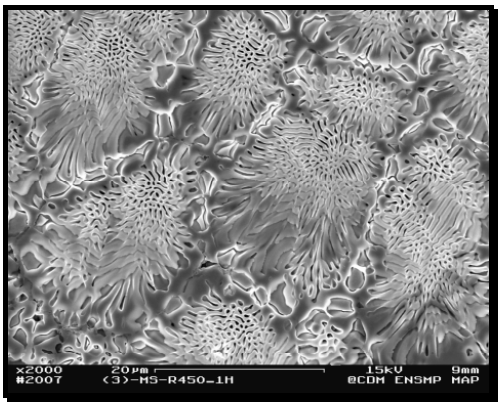


Figure 18: Evolution de la dureté Vickers des alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al4.5 et CuTi4.5Al4.5 pour un revenu réalisé à 450°C

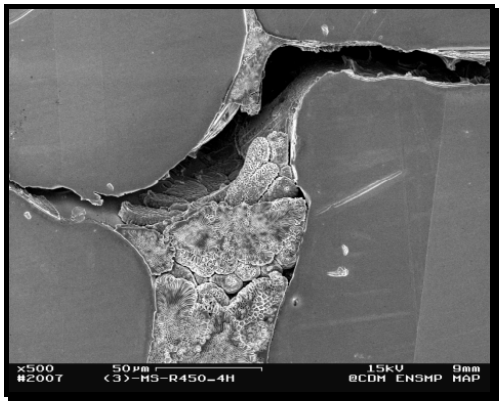
L'une des principales raisons est que l'augmentation de la teneur en aluminium s'accompagne d'un accroissement de la fraction précipitée du composé ternaire Cu_2TiAl au détriment de la phase durcissante β'-Cu_4Ti de ces alliages. D'autre part, leur présence est plutôt à éviter en raison de la fragilité intergranulaire qu'elle engendre comme le montrent les micrographies M.E.B réalisées sur l'alliage CuTi4.5Al4.5 (Figure 19 (a) à (d)).



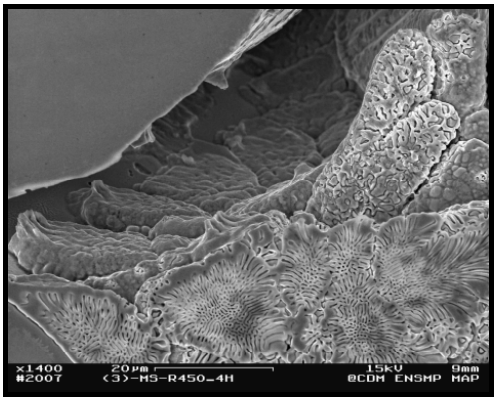
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 19: Fragilité à l'interface Cu_2TiAl/matrice. Observations réalisées sur l'alliage CuTi4Al4 revenu à 450°C durant 1h ((a) et (b)) et 4h ((c) et (d)).

II-5. CONCLUSION

Les observations par M.E.B et les analyses réalisées par sonde E.D.X ont révélé la présence de la phase Cu_2TiAl préférentiellement aux joints de grains pour les alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4Al4.5. Sa proportion varie en fonction de la teneur en aluminium et semble être en grande partie à l'origine de la fragilité de l'alliage. Ainsi, les observations des faciès de rupture des éprouvettes de traction de l'alliage CuTi3Al2 revenu à partir de l'état filé trempé mettent en évidence cette fragilité intergranulaire mais moins significativement que dans le cas de l'alliage CuTi4.5Al4.5.

Pour des durées de traitements ne dépassant pas 8h, les résistances mécaniques optimales ont été obtenues avec le CuTi3Al2 pour un revenu à 400°C. Néanmoins, ces caractéristiques mécaniques (225 HV2, $Re_{0.2}$=285 MPa, R_m=570 MPa, A%=27 et 16%I.A.C.S) sont proches de celles obtenues par S.Nagarjuna *et al.* [1997NAG] pour l'alliage CuTi1.5 après un traitement de revenu optimisant les propriétés mécaniques à partir de l'état filé-trempé.

L'augmentation de la teneur en titane n'est donc pas un gage d'amélioration des duretés dans le cas des alliages ternaires du système ternaire Cu-Ti-Al riche en cuivre. Les propriétés mécaniques optimales sont obtenues pour des compositions d'alliages pouvant être dans un état monophasé ou à la stricte limite de ce domaine. En conséquence, une des perspectives pour accroître la dureté de ces alliages serait de fixer une composition dans le domaine monophasé du système Cu-Ti-Al riche en cuivre et d'étudier l'influence d'éléments mineurs comme dans le cas des alliages Cu-Ni-Sn riches en cuivre.

III. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES ALLIAGES Cu-Ti-Sn RICHES EN CUIVRE

III-1. EVOLUTION DE LA DURETE VICKERS ET DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU CuTi3Sn2.75 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE REVENU

Comme dans le cas de l'alliage CuTi3Al2, les échantillons ont été vieillis à partir de l'état filé trempé et remis en solution à 900°C durant 3h. Les températures de revenu ont été choisies à 350°C, 400°C et 450°C pour des durées de maintien variant d'1h à 5h par incrément d'1h.

Pour chacun des revenus, l'alliage atteint quasiment sa dureté maximale en 2h qui vaut 164HV2 à 350°C, 198HV2 à 400°C et 198HV2 à 450°C (Figure 20). En prolongeant la durée de revenu la dureté continue de progresser mais son augmentation n'excède pas 20 HV2 de plus tout traitement thermique confondu. Cette variation de dureté est donc moins significative que celle observée durant les deux premières heures de traitement qui s'élève à près de 100 HV2 en moyenne.

Le comportement de la dureté en fonction du vieillissement révèle une similitude pour les trois traitements thermiques considérés. En effet, dans tous les cas l'alliage s'adoucit au terme d'un revenu de 4h à 350°C ou 450°C et de 6h à 400°C. La prolongation du temps de revenu s'accompagne d'une nouvelle augmentation de la dureté avant de chuter après 8h de traitement. Ce comportement suppose l'existence de deux phases de durcissement, la première étant plus efficace que la seconde.

Le vieillissement conduisant à l'optimisation de la dureté de l'alliage est réalisé à 400°C pour une durée de 8h. Cependant, le CuTi3Sn2.75 peut atteindre une dureté quasiment optimale dès 2h de traitement thermique à cette même température.

La conductivité électrique a un comportement analogue à celui de la dureté Vickers en fonction du vieillissement. Pour des traitements conduisant à l'optimisation de la dureté de l'alliage CuTi3Sn2.75, la conductivité électrique est aussi maximale. Ainsi pour un revenu à 450°C-3h, la dureté est de 225 HV2 pour une conductivité électrique de 8.3%I.A.C.S (Figure 21).

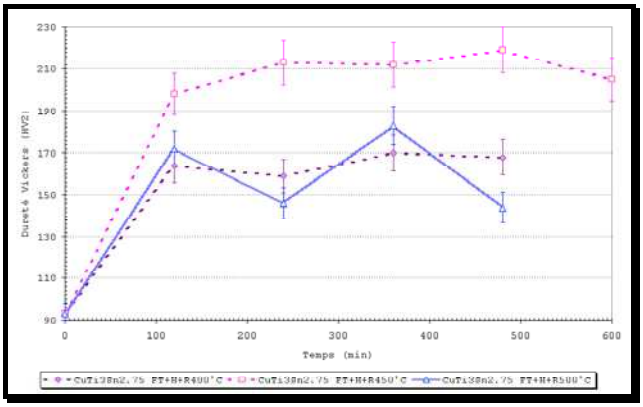


Figure 20: Variation de la dureté Vickers en fonction de la température et du temps

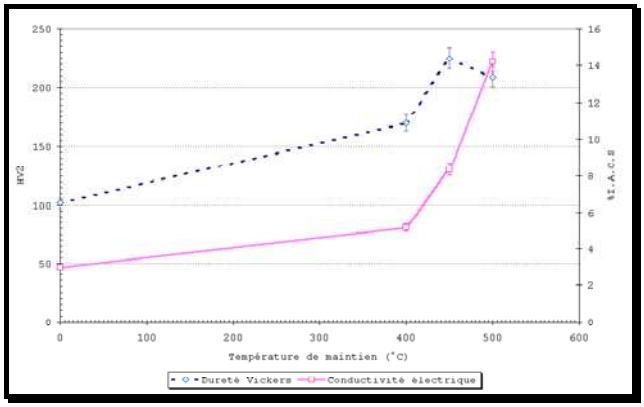


Figure 21: Evolution de la dureté Vickers de l'alliage et de la conductivité électrique en fonction de la température de revenu pour une durée de traitement conduisant à l'optimisation de la dureté de l'alliage

III-2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CuTi3Sn2.75 EN FONCTION DU REVENU.

La microstructure de l'alliage après un traitement à 450°C durant 2h présente une fine précipitation observée préférentiellement aux joints de grains ou à la périphérie de l'intermétallique $CuTi_3Sn_5$ formé lui depuis l'état liquide. La prolongation du temps de revenu favorise la germination et la croissance de cette phase dans toute la matrice. Sa morphologie sphérique pour un revenu de 2h à 450°C (Figure 22 (a) et (b)) tend à évoluer vers une forme cylindrique pour laquelle la longueur des précipités est estimée à 1-2 µm (Figure 22 (c) à (e)).

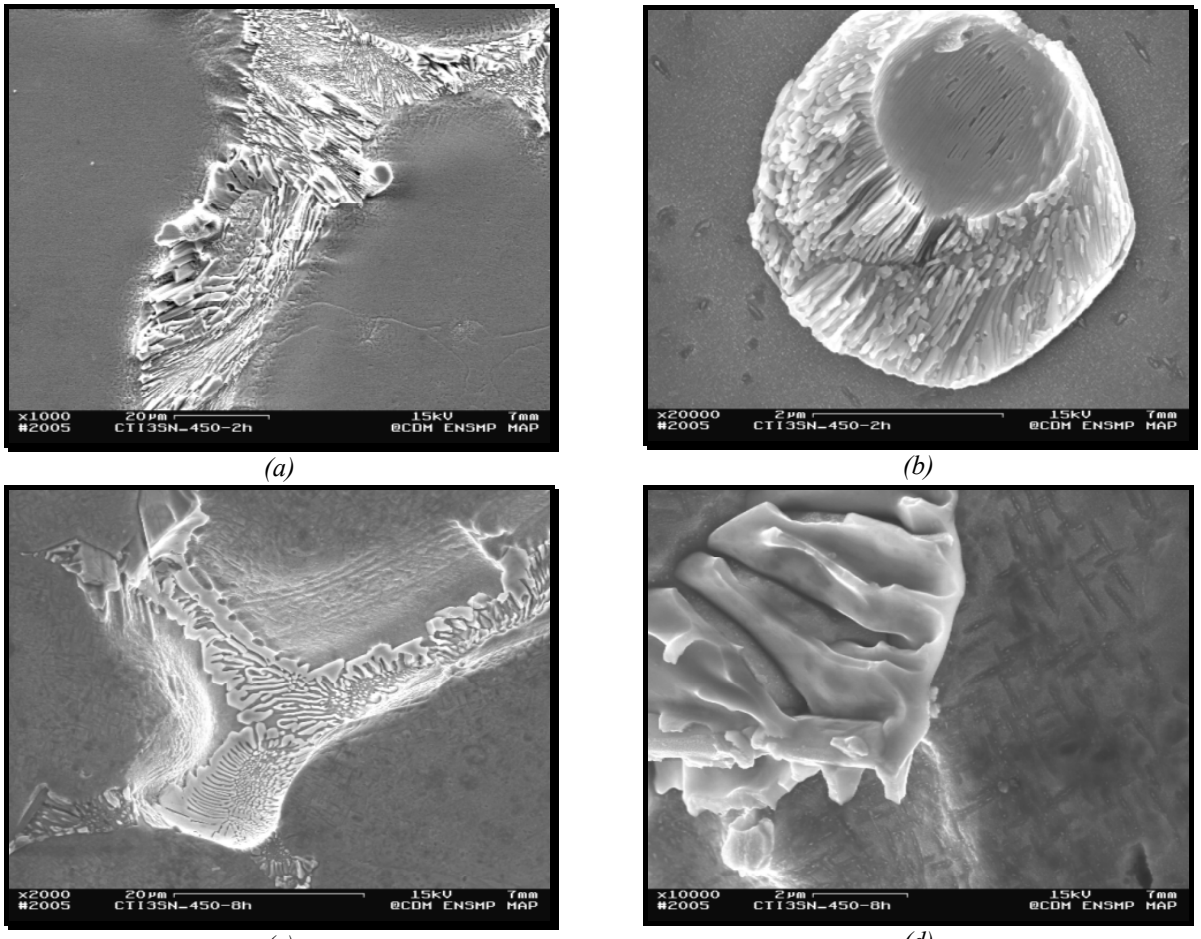
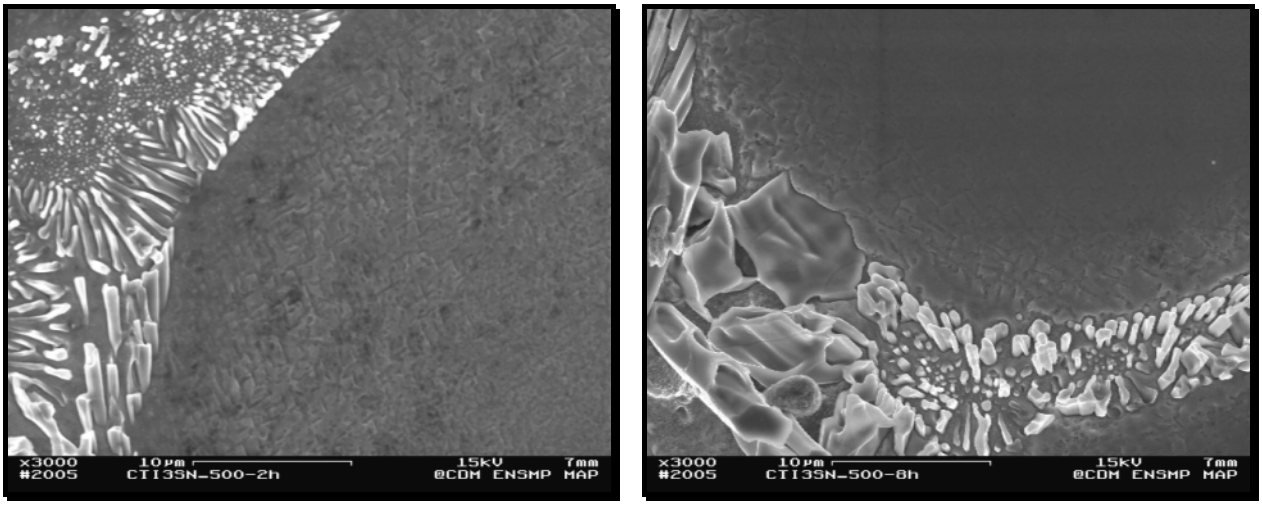


Figure 22: Microstructure de l'alliage CuTi3Sn revenu à 450°C durant 2h ((a)- (b)) et durant 8h ((c)- (d)) (M.E.B/e⁻ secondaires/ Polissage électrolytique)

Cette fine précipitation est aussi observée dans le cas d'un revenu à température plus élevée. Ainsi, après un vieillissement à 500°C durant 2h (Figure 23 (a)), la morphologie de la fine précipitation est cylindrique, l'augmentation de la température de maintien induisant une accélération de la cinétique de croissance. Au terme de 8h de traitement, la fine précipitation est toujours observée (Figure 23 (b)).



(a) *(b)*

Figure 23: Microstructure de l'alliage CuTi3Sn revenu à 500°C durant 2h (a) et durant 8h (b). (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)

Les spectres de diffraction X obtenus sur des échantillons massifs revenus à 450°C durant 2h et 4h (Figure 24 (a) et (b)) sont caractérisés par la présence de deux pics satellites d'intensité autour d'un des pics principaux du cuivre (200). Leur présence est caractéristique d'une décomposition de la matrice et elle est généralement associée à la décomposition spinodale dans certains alliages de cuivre. La longueur d'onde spinodale, λ, peut être estimée à partir des spectres de diffraction X par la formule de Daniel-Lipson :

$$\lambda = \frac{h a_0}{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{tg\,\theta_B}{\Delta\theta} \qquad (1)$$

où h, k et l sont les indices de Miller associées au pic de Bragg où les satellites apparaissent, θ_B est l'angle de Bragg et a_0 est le paramètre de maille correspondant à la composition moyenne C_0 de l'alliage dans un état homogène. Ainsi, dans le cas des revenus à 450°C-2h et 4h, les écarts angulaires valent respectivement 0.53° et 0.345° ce qui d'après l'équation ci-dessus donne des longueurs d'onde spinodale de l'ordre de 90 Å et 140 Å.

Néanmoins, la seule valeur de la longueur d'onde spinodale ne permet pas d'estimer la variation de la limite d'élasticité générée par la décomposition de la matrice (Cf. Partie A § I-1.1). En effet, M.Kato [1979KAT] qui s'est penché sur l'expression de l'incrément de la limite d'élasticité établi par J.W.Cahn [1963CAH] a montré qu'elle était proportionnelle à l'amplitude de la modulation chimique et non à la longueur d'onde spinodale suivant l'équation :

$$\Delta\sigma_e = (1/6)^{1/2} . A . \eta . Y \qquad (2)$$

Où, A est l'amplitude de la modulation chimique, $\eta=(1/a).(\delta a/\delta C)$ décrit la variation du paramètre de maille en fonction de la composition (η=0.25 pour l'alliage CuNi10Sn6 revenu à 350°C pendant 20 min), Y est une expression contenant l'information sur les constantes d'énergie élastiques. Ainsi, dans le cas d'une modulation d'onde suivant {100}, elle s'exprime selon l'équation :

$$Y = \frac{(C_{11} - C_{12}).(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}} \qquad (3)$$

Les constantes élastiques du cuivre sont C_{11}=16.84, C_{12}=12.14, et C_{44}=7.54.10^{10} N.m^{-2}.

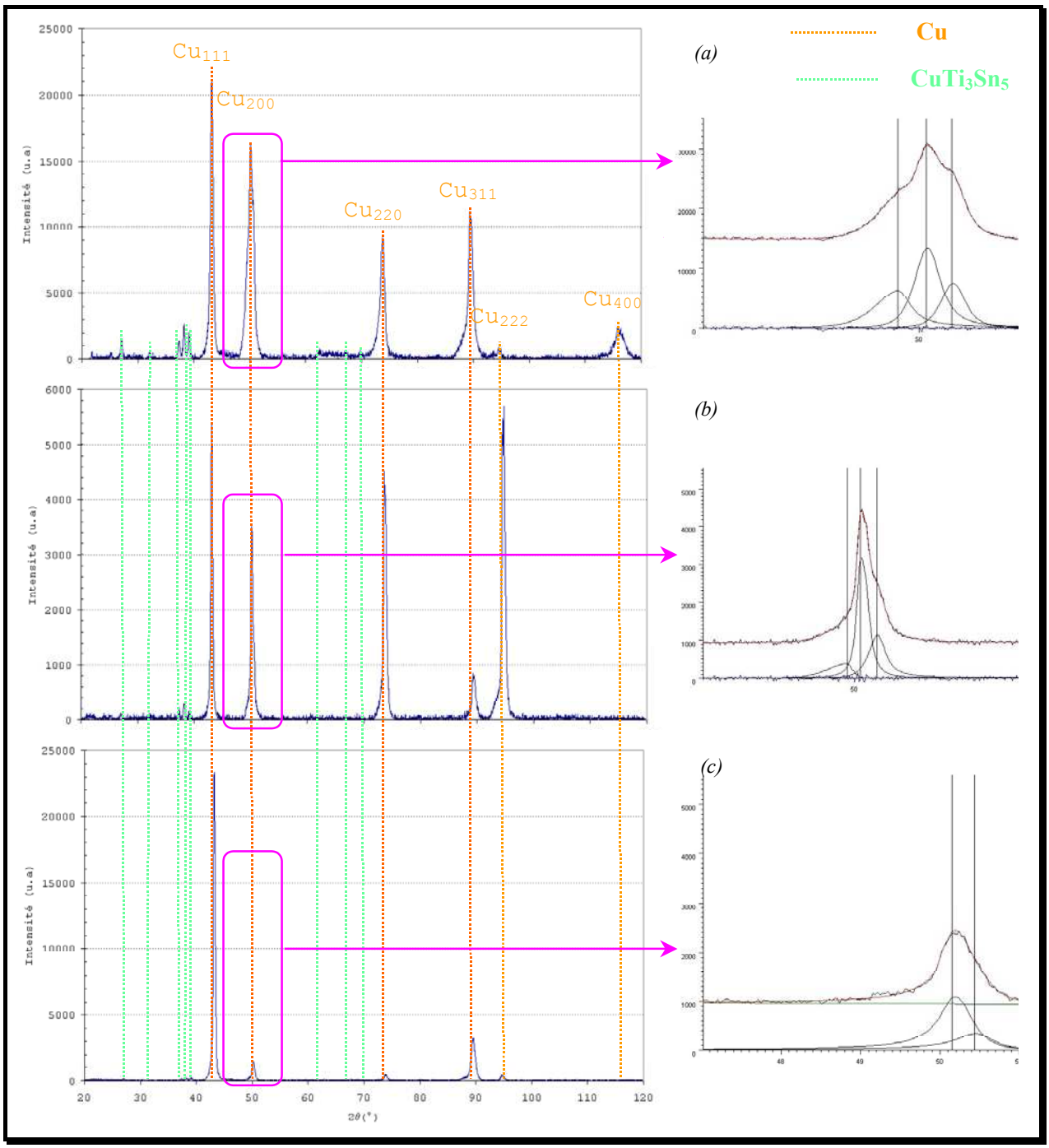


Figure 24: Evolution des spectres de diffraction pour une température de revenu fixé à 450°C et déconvolution du pic (200) du cuivre au terme de (a) 2h de maintien, (b) 4h et (c) 10h.

Or, la valeur expérimentale de l'amplitude de l'onde spinodale n'est pas accessible par les moyens techniques utilisés dans cette étude. L'emploi d'une sonde atomique aurait permis d'obtenir cette donnée. Néanmoins, à partir du graphique établi par M.Kato [1979KAT] qui a confronté des données expérimentales avec son modèle (Eq.(2)), l'incrément de la limite d'élasticité peut être estimé (Figure 25).

Ainsi, dans le cas des alliages Cu-Ti la variation de la limite d'élasticité résultant du mécanisme de décomposition spinodale est de l'ordre de 60 à 100 MPa. Ce résultat est inférieur à ceux obtenus expérimentalement puisque la variation de la limite d'élasticité est estimée à plus de 200 MPa pour un revenu à 400°C durant 2h depuis un état remis en solution. L'une des hypothèses est que la décomposition spinodale de la matrice et l'apparition de la phase durcissante se produisent simultanément. En conséquence, la variation de la limite d'élasticité expérimentale peut être le résultat de l'action conjuguée de ces deux phénomènes. Cette idée avait d'ailleurs été émise dans le cadre de l'étude du CuNi15Sn8 (Partie D-I). Une observation par M.E.T pourrait permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

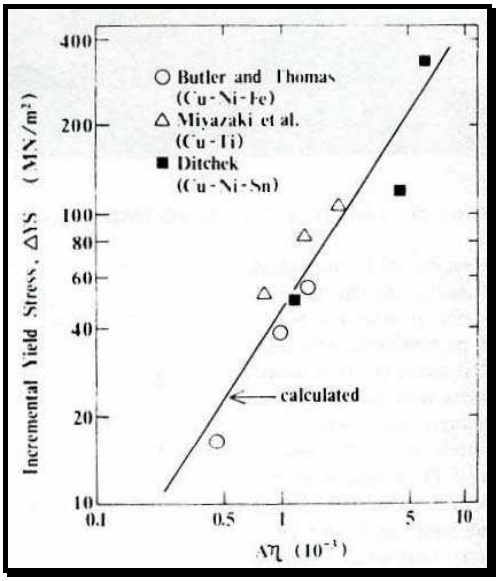


Figure 25: Variation de la limite d'élasticité ΔYS en fonction de Aη. Confrontation avec données expérimentales pour les alliages Cu-Ti, Cu-Ni-Fe et Cu-Ni-Sn. La fonction linéaire tracée résulte de l'équation (2) avec $Y=11.48.10^{10}N.m^{-2}$ [1979KAT]

Au delà de 4h de traitement, les pics satellites s'estompent et de nouveaux pics apparaissent (Figure 24 (c)). En se référant aux séquences de précipitation dans les alliages binaires Cu-Ti ou ternaires Cu-Ti-Al riches en cuivre lors des revenus, la modulation chimique résultant de la décomposition spinodale donnerait naissance à une phase métastable durcissante de structure quadratique β'-Cu_4Ti (Partie A § II-2.2). Cependant, la phase qui apparaît sur les spectres de D.R.X n'a pas une structure hexagonale comme attendue, mais plutôt une structure c.f.c avec un paramètre de maille de 3.68 Å.

Dans les années 70, une différence d'interprétation de clichés M.E.T a opposé R.Knight et P.Wilkes [1973KNI] à D.E.Laughlin et J.W.Cahn [1973LAU] concernant la structure cristallographique de la phase métastable qui naît à partir de la modulation chimique. Ainsi, les premiers en indexant leurs clichés de diffraction M.E.T ont supposé que les réflexions associées au précipité observé était de structure c.f.c ($L1_2$) avec un paramètre de maille de 4.1 Å, tandis que les seconds d'après les mêmes clichés en ont conclu qu'une structure tétragonale (D1a) (a=5.84 Å, c=3.62 Å) était plus cohérente avec les résultats. A partir de cette information une attention particulière a été portée sur l'interprétation du spectre de diffraction X afin de savoir si une structure tétragonale était possible ou au contraire à exclure. Les distances réticulaires ont donc été comparée dans l'hypothèse d'une structure c.f.c ayant un paramètre de maille 3.68 Å et dans le cas d'une structure hexagonale avec un rapport c/a= 0.62 identique à celui de la structure de D.E.Laughlin et J.W.Cahn [1973LAU] avec a=3.68 Å fixé à partir des résultats expérimentaux pour un traitement à 450°C durant 10h (Tableau 5 et Tableau 6).

Phase c.f.c a=3.68Å	
hkl	**d_{hkl}**
111	2.12
200	1.84
220	1.301
311	1.109
222	1.062
400	0.92

Tableau 5 d_{hkl} expérimentaux et plans de diffraction associés dans le cas d'une structure c.f.c avec un paramètre de maille de 3.68 Å

Phase hexagonale c/a=0.62 et a=3.68Å			
hkl	**d_{hkl}**	**hkl**	**d_{hkl}**
310	1.83981314	431	1.10720041
301	1.70735433	332	1.090821
400	1.4545	422	1.05438594
330	1.37131575	521	1.03478232
222	1.35458972	440	1.02848681
411	1.31375633	530	0.99777877
420	1.30094435	512	0.9636987
312	1.28663734	611	0.924403
103	1.17526154	620	0.91990657
510	1.14100367	413	0.914139

Tableau 6: Simulation des d_{hkl} et plans de diffraction associés dans le cas d'une structure hexagonale caractérisée par c/a=0.62 et a=3.68 Å

Ces résultats montrent que des distances réticulaires communes aux deux structures c.f.c et hexagonale peuvent être trouvées laissant un doute quant à la détermination de la structure cristalline observée expérimentalement sur les spectres de diffraction X et qui fait place à la supposée décomposition spinodale. Néanmoins, dans le cas hypothétique qu'elle possède effectivement une structure hexagonale le nombre de plans supposé diffracter est supérieur celui de la structure cubique. Or, les spectres de diffraction X

expérimentaux ne traduisent pas cette situtation. Une des explications est que l'alliage malgré un traitement de mise en solution reste fortement texturé et par conséquent les intensités relatives aux pics du cuivre peuvent être suffisamment importantes pour qu'elles apparaissent au détriment d'autres raies d'intensité plus faibles. Comme les intensités relatives des pics de la structure hexagonale sont inconnues, aucune conclusion définitive ne peut en être tirée. La réduction des échantillons massifs en poudre après un traitement de détensionnement et un revenu dans les mêmes conditions permettrait de s'affranchir de ce phénomène de texture et d'apporter de nouveaux éléments pour la détermination de la structure cristalline de cette phase.

III-3. MODIFICATION DE LA COMPOSITION : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES CuTi2Sn2.75 ET CuTi4Sn2.75 AU COURS DES REVENUS.

Les résultats expérimentaux précédents ont montré que la dureté Vickers maximale pouvant être atteinte par l'alliage CuTi3Sn2.75 n'égale pas celle du CuNi15Sn8 pour une conductivité électrique quasiment équivalente. Afin de gagner en dureté l'ajout de titane a paru comme étant une première alternative. En effet, le comportement thermodynamique du système Cu-Ti-Sn riche en cuivre pour des températures inférieures à 700°C n'étant pas connu, la conséquence d'une diminution « catastrophique » de la conductivité électrique liée à un enrichissement en titane ne peut être prédite. C'est pourquoi l'alliage CuTi4Sn2.75 a été choisi. La seconde alternative était de savoir si un état proche d'un état monophasé pouvait être atteint par ce système en diminuant la quantité en titane. Pour des raisons similaires à celles citées précédemment cet appauvrissement n'est pas forcément supposé s'accompagner d'une diminution significative de la dureté de l'alliage après des revenus adéquates comme l'a d'ailleurs démontré l'étude des alliages Cu-Ti-Al riches en cuivre (§ II).

Ce paragraphe aborde donc l'influence de la teneur en titane non seulement sur la précipitation des alliages mais aussi sur leur dureté et leur conductivité électrique en fonction des vieillissements appliqués.

III-3.1. Elaboration et caractéristique chimique des nouveaux alliages

Après avoir été coulés, les alliages ont été filés à chaud et trempé à l'eau. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 150 µm. (Tableau 7)

	Paramètres du filage					T_{mG} (µm)	Dureté Vickers (HV2)
	∅ billettes/ ∅ filières (mm)	T(°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)	Trempe		
CuTi2Sn2.75	173/60	882	87	10	Air	146	113
CuTi4Sn2.75	173/60	832	110	10	Air	152	228

Tableau 7: Paramètres de filage pour les alliages CuTi2Sn2.75 et CuTi4Sn2.75

Les teneurs visées en titane sont les plus difficiles à atteindre du fait de l'importante réactivité du titane vis à vis de l'oxygène environnant imposant donc une rapidité d'action lors de la coulée de l'alliage. Si les teneurs de chacun des éléments ne sont pas exactement celles escomptées (Tableau 8), elles permettent néanmoins de dégager une tendance quant à l'effet d'une augmentation ou une diminution du titane sur la dureté et les conductivités électriques des alliages.

	Ti	Sn	Cu
CuTi2Sn2.75 (%massique)	2.00	3.17	Balance
CuTi4Sn2.75 (%massique)	3.4	2.17	Balance

Tableau 8: Composition chimique massique réelle des alliages CuTi2Sn2.75 et CuTi4Sn2.75

III-3.2. Effets du Ti sur la précipitation et les propriétés mécaniques et électriques

Le profil général des courbes de dureté Vickers en fonction de la teneur en titane montre que plus la teneur en titane est élevée, plus le durcissement du matériau est effectif. D'autre part, cette augmentation semble significative si la teneur en titane est supérieure à 3%. En effet, l'évolution des courbes de dureté Vickers des alliages CuTi2Sn2.75 et CuTi3Sn2.75 sont pratiquement identiques avec des duretés maximales de l'ordre de 213HV2 obtenues au terme de 4h de traitement. L'adoucissement de l'alliage s'amorce plus rapidement dans le cas de l'alliage CuTi2Sn2.75 (6h) en comparaison avec l'alliage CuTi3Sn2.75 (8h). Le cas de l'alliage CuTi4Sn2.75 se différencie de ses deux prédécesseurs non seulement par une augmentation de la dureté de l'alliage plus importante, mais aussi par le fait qu'au terme de 10h de traitement aucune chute de dureté n'est observée. La plus faible quantité d'étain peut être à l'origine de la différence de dureté. En effet, l'analyse de la composition de l'alliage a révélé que la teneur en étain était près de 1% en masse inférieure à celle escomptée (§ III-3.1). La fraction précipitée de $CuTi_5Sn_3$ a donc été réduite et la matrice est donc plus chargée en titane favorisant ainsi l'augmentation de la quantité de phase durcissante.

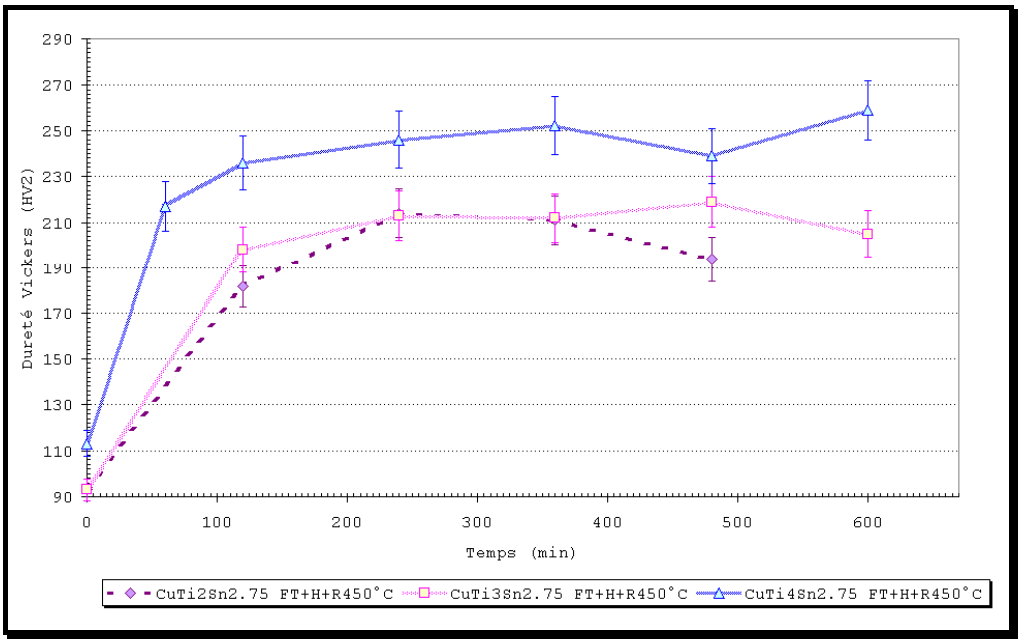
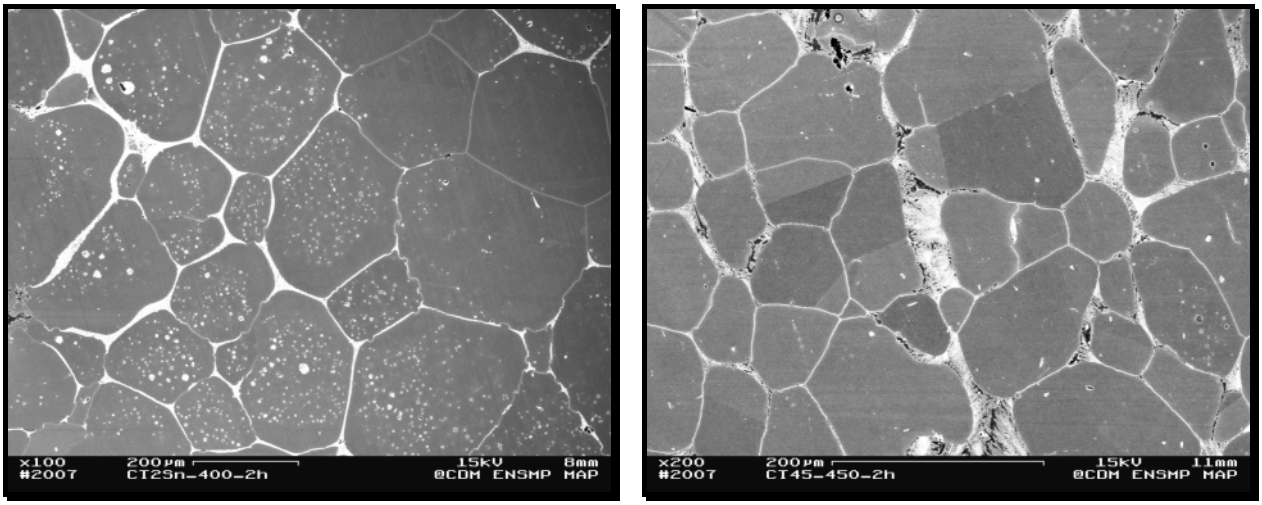


Figure 26: Superposition des courbes de dureté Vickers des alliages CuTi2Sn2.75, CuTi3Sn2.75 et CuTi4Sn2.75 pour une température de revenu fixée à 450°C.

L'observation générale de la microstructure des alliages CuTi2Sn2.75, CuTi3Sn2.75 et CuTi4Sn2.75 ne présente pas de différence significative. Les joints de grains sont décorés de l'eutectique $\alpha + CuTi_3Sn_5$ dont la fraction précipitée ne semble pas évoluer avec la quantité de titane (Figure 27 (a) et (b)).

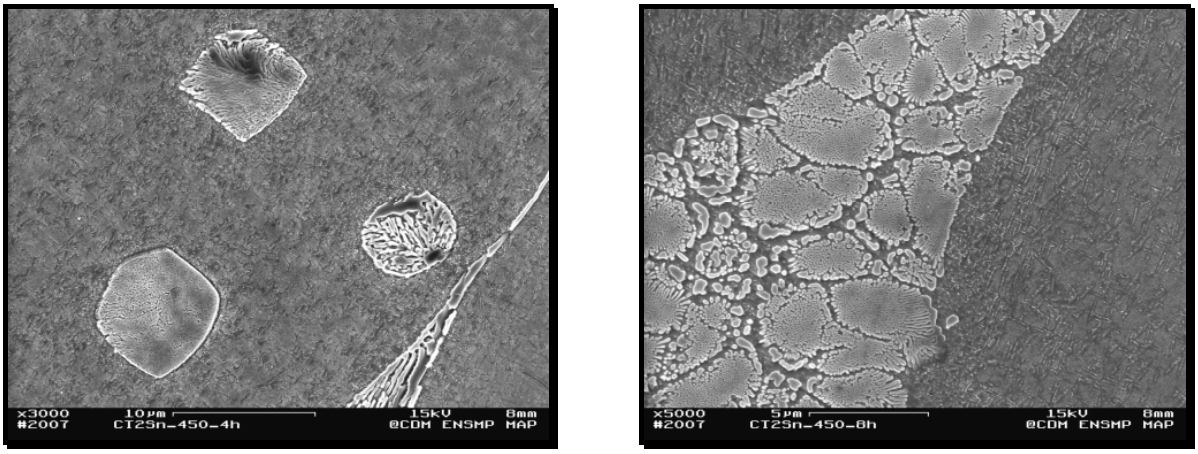


(a) *(b)*

Figure 27: Microstructure générale des alliages Cu-Ti-Sn riche en cuivre en fonction de la teneur en Ti. (a) CuTi2Sn2.75 revenu à 450°C-2h (b) CuTi4Sn2.75 revenu 450°C-2h. (M.E.B/e⁻ secondaires/ Polissage électrolytique)

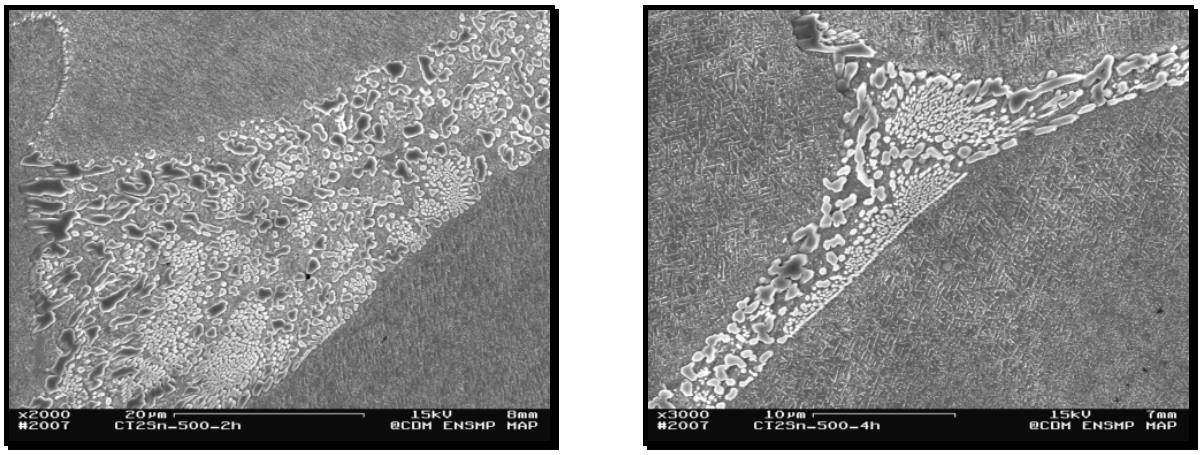
Cependant et hormis dans le cas du CuTi2Sn2.75 revenu à 400°C, une fine précipitation de morphologie cylindrique est observée dans la matrice pour tous les vieillissements (Figure 28 et Figure 29) et

indépendamment de la quantité en titane (Figure 30). Les observations M.E.B de l'évolution de la matrice en fonction du revenu et de la teneur en titane montre qu'elle adopte durant les premières heures de traitement une morphologie sphérique aussi bien à la périphérie des grains qu'en leur cœur (Figure 31 (a) et Figure 33 (a)). En prolongeant les durées de vieillissement, les précipités croissent en évoluant vers une morphologie cylindrique et leur fraction volumique semble continuer à augmenter (Figure 31 (b)-(c), Figure 32 (a)-(b) et Figure 33 (c) à (d)). Le début de la chute de la dureté de l'alliage CuTi2Sn2.75 peut être attribué à la coalescence de ces précipités. La distance inter-précipitée augmentant, le mouvement des dislocations est plus facile expliquant de ce fait l'adoucissement de l'alliage. Cette hypothèse peut d'ailleurs être étayée en remarquant que la fraction surfacique de ces fins précipités semble plus importante dans le cas de l'alliage CuTi2Sn2.75 revenu à 450°C durant 8h (Figure 31 (c)) que dans le cas de l'alliage CuTi4Sn2.75 revenu à 450°C durant 10h (Figure 33 (d)).



(a) *(b)*

Figure 28: Micrographies de l'alliage CuTi2Sn2.75 après un revenu à (a) 450°C-4h et (b) 450°C 8h. (M.E.B/e⁻ secondaires/Polissage électrolytique)



(a) *(b)*

Figure 29: Micrographies de l'alliage CuTi2Sn2.75 après un revenu à (a) 500°C-2h et (b) 500°C-4h. (M.E.B/e⁻ secondaires/ Polissage électrolytique)

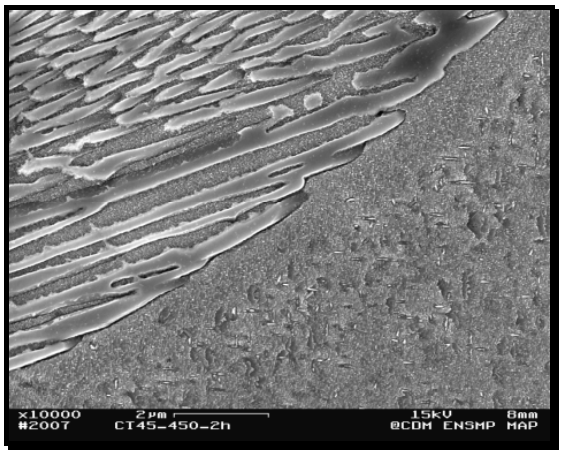
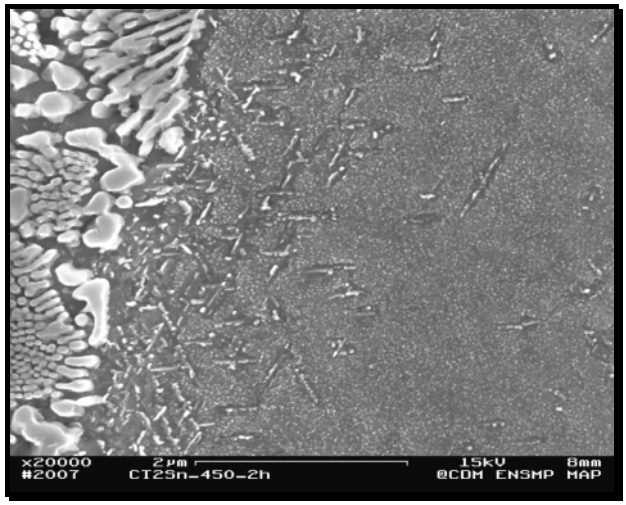
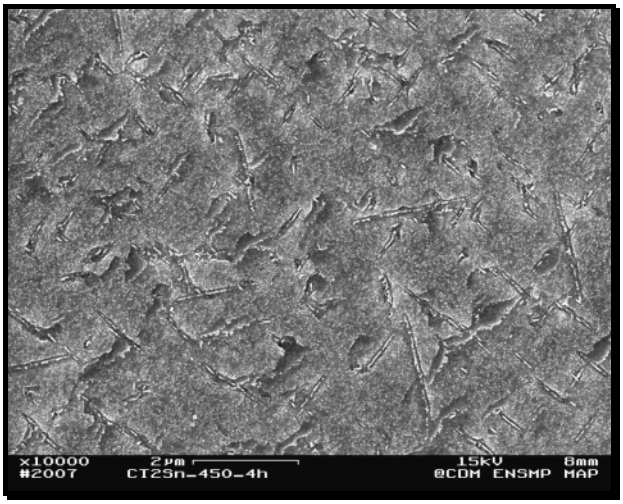


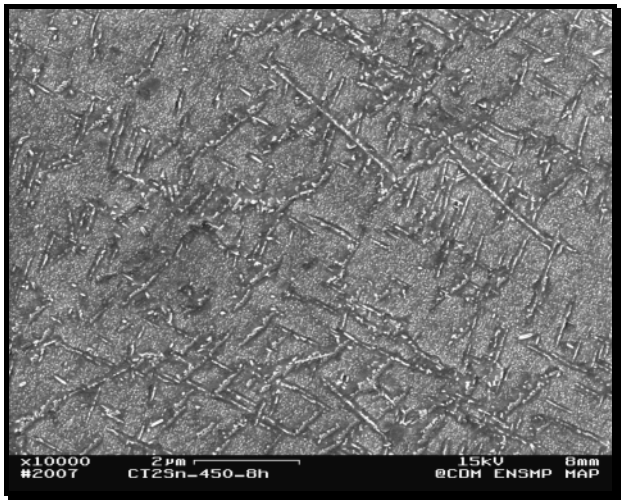
Figure 30: Micrographie de l'alliage CuTi4Sn2.75revenu à 450°C durant 2h (M.E.B-Polissage électrolytique-e⁻ secondaires)



(a)

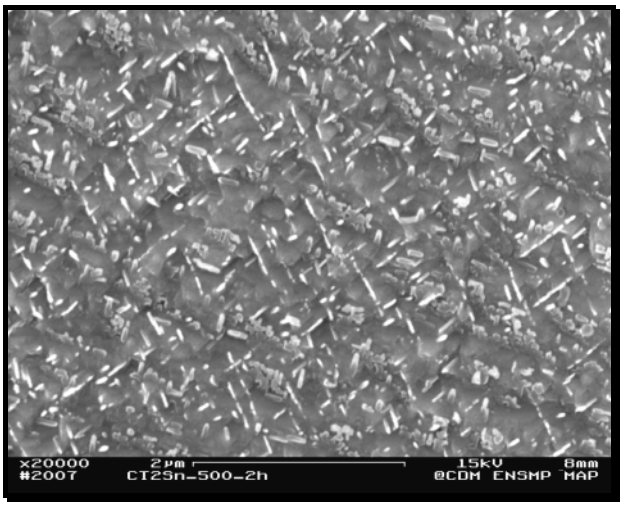


(b)

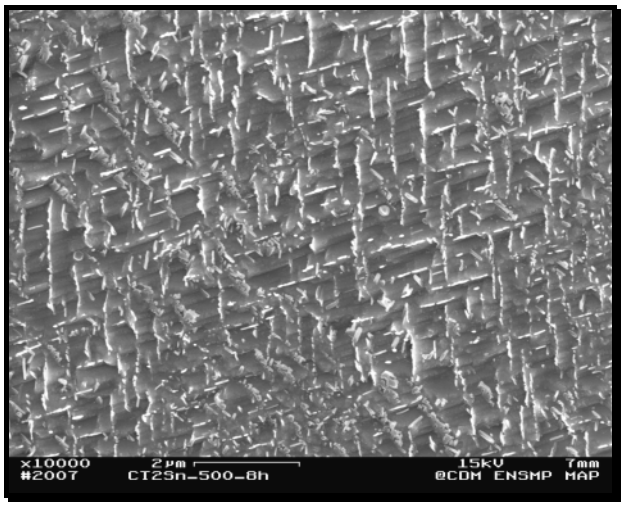


(c)

Figure 31: Evolution de la matrice de l'alliage CuTi2Sn2.75 en fonction de la température et du temps de revenu. (a): 450°C-2h; (b): 450°C-4h; (c): 450°C-8h. (M.E.B/e⁻ secondaires/ Polissage électrolytique)

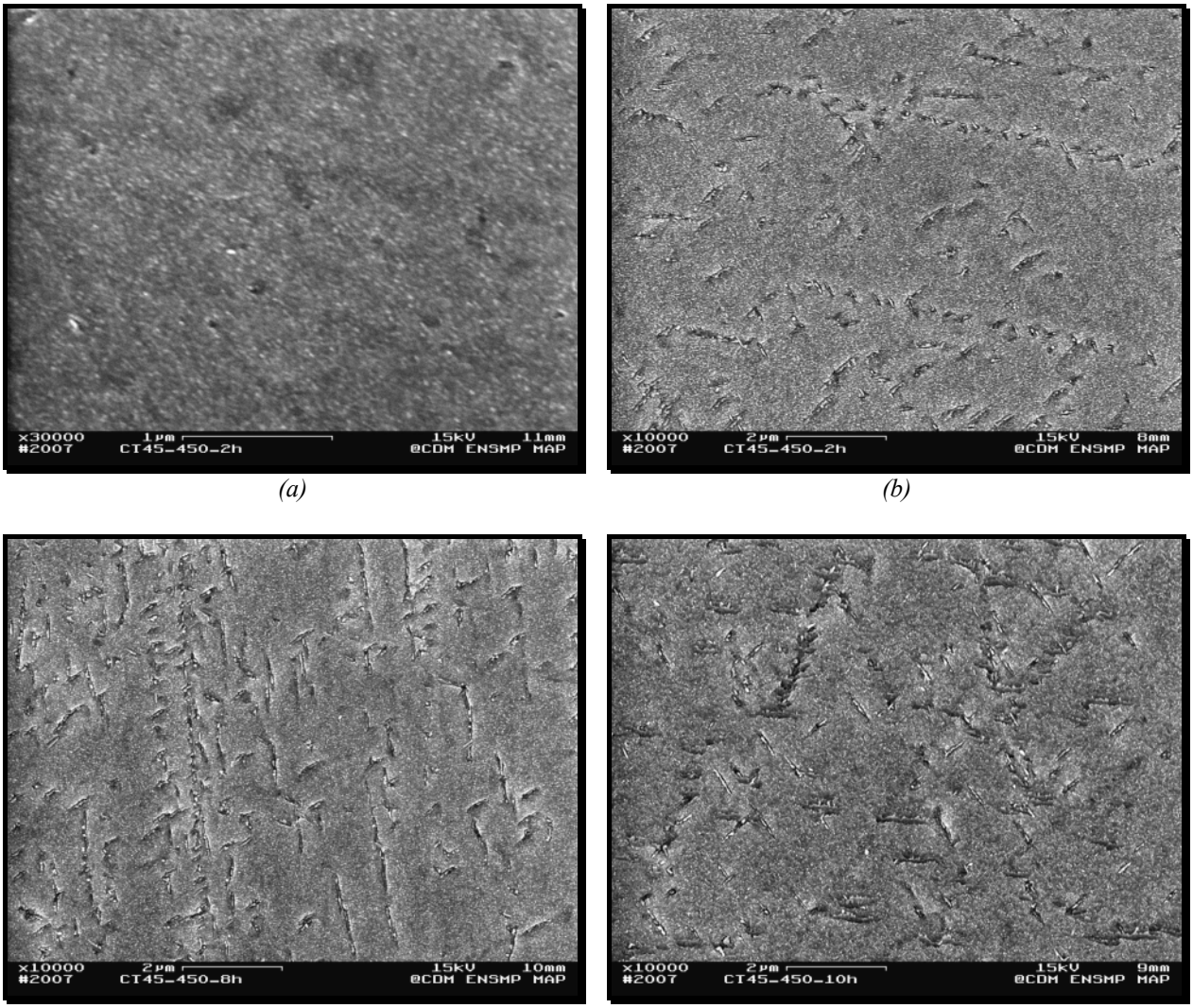


(a)



(b)

Figure 32: Evolution de la matrice de l'alliage CuTi2Sn2.75 en fonction du temps pour un revenu à 500°C. (a): 500°C-2h ; (b): 500°C-8h. (M.E.B/e⁻ secondaires/ Polissage électrolytique)

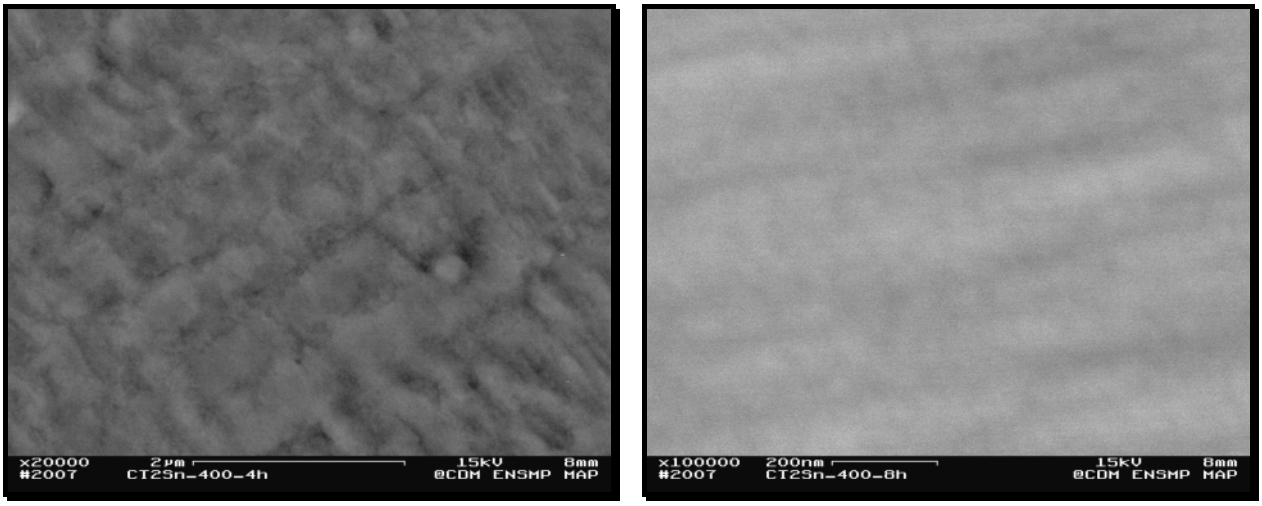


(a) *(b)*

(c) *(d)*

Figure 33: Evolution de la matrice de l'alliage CuTi4Sn2.75 en fonction de la température et du temps de revenu. (a)-(b): 450°C-2h; (c): 450°C-8h; (d): 450°C-10h (M.E.B/e^- secondaires/ Polissage électrolytique)

Le cas le plus intéressant est celui de l'alliage CuTi2Sn2.75 revenu à 400°C durant 2h. En effet, l'évolution microstructurale de sa matrice au cours du temps se distingue de ces deux prédécesseurs du fait que la fine précipitation n'a pas été observée. En revanche, la matrice revêt un aspect fortement modulé chimiquement comme l'illustrent les micrographies M.E.B obtenues avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés (Figure 34 (a) et (b)). Au fur et à mesure du temps, cette modulation chimique semble s'estomper.



(a) *(b)*

Figure 34: Evolution de la matrice de l'alliage CuTi2Sn2.75 en fonction de la température et du temps de revenu. (a) : 400°C-4h ; (b) : 400°C-8h (M.E.B/e^- secondaires/ Polissage électrolytique)

Afin de savoir quel est l'impact effectif de cette modulation de composition sur les propriétés mécaniques, une campagne d'essais de dureté Vickers a été réalisée sur l'alliage CuTi2Sn2.75 revenu à 400°C, 450°C et 500°C durant au maximum 8h (Figure 35).

Durant les deux premières heures de traitement, les courbes de la dureté Vickers de l'alliage CuTi2Sn2.75 ont un comportement identique avec une augmentation de la dureté de près de 160 HV2 pour les revenus à 400°C et 450°C et 180 HV2 pour le revenu effectué à 500°C. La prolongation du temps de maintien souligne une différence de comportement de la dureté pour ces trois traitements. Ainsi, pour les revenus à 450°C et 500°C la dureté continue d'augmenter sans discontinuité apparente jusqu'à 4h de traitement pour lequel le durcissement est maximal. Puis la chute de la dureté débute entre 4h et 6h de traitement. Dans le cas de l'alliage CuTi2Sn2.75 revenu à 400°C, et après 2h de traitement, l'adoucissement de l'alliage s'amorce jusqu'à ce que la dureté se stabilise aux environs de 4h de traitement, signe que l'alliage semble avoir atteint un état d'équilibre. Cet état semble être corrélé à l'atténuation de la modulation chimique observée en M.E.B (Figure 34 (a) et (b)).

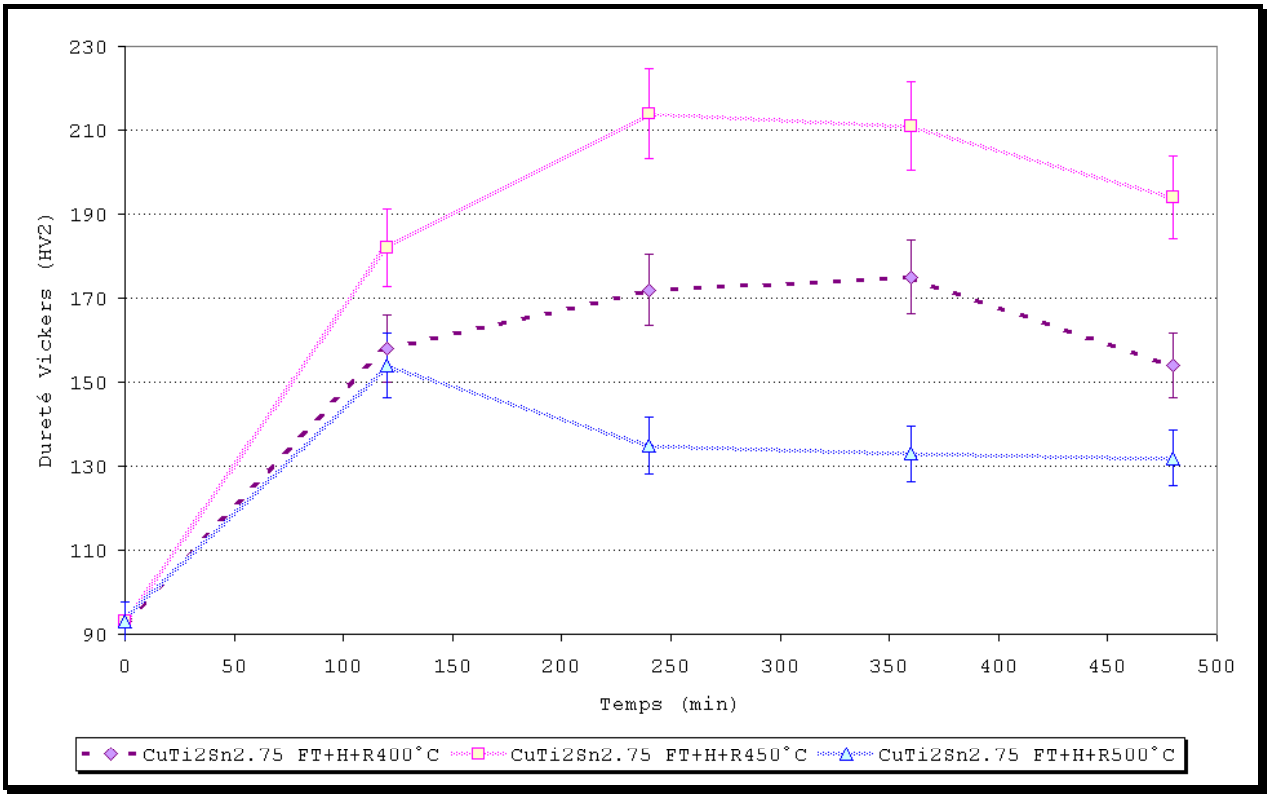


Figure 35: Evolution de la dureté Vickers du CuTi2Sn2.75 en fonction des traitements de revenu

D'après l'étude bibliographique de la partie A, la structure modulée de la matrice pourrait être interprétée comme une conséquence de la décomposition spinodale de la matrice. Cette supposition implique deux autres questions concernant d'une part son absence pour des températures de revenu plus élevées et d'autre part l'inexistence de la formation de la phase métastable durcissante β'-Cu_4Ti qui succède logiquement à la décomposition spinodale. La première question peut être résolue en termes de cinétique. En effet, l'augmentation de la température a pour principal effet d'augmenter les cinétiques de précipitation. C'est une des raisons qui pourrait expliquer l'observation des fins précipités de morphologie sphérique pour l'alliage CuTi2Sn2.75 revenu à 450°C durant 2h (Figure 31 (a)). Concernant la deuxième question, l'hypothèse la plus probable est qu'une concentration critique en éléments de soluté dans les zones modulées est nécessaire pour que la formation de la phase métastable β'-Cu_4Ti se produise [2003BAT]. La prolongation du temps de revenu pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse. En effet, un revenu supérieur à 8h permettrait de voir si à terme les fins précipités observés dans les cas précédents peuvent toujours être observés.

En premières conclusions, l'augmentation de la teneur en titane ne s'accompagne pas d'un accroissement de la fraction d'eutectique α+$CuTi_3Sn_5$ comme observé dans le cas des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5. La dureté des alliages est donc d'autant plus importante que la teneur en titane est élevée puisque la quantité de phase supposée être la phase métastable β'-Cu_4Ti cohérente avec la matrice parait plus importante. La dureté maximale atteinte est de 250 HV2 et a été obtenue avec l'alliage CuTi4Sn2.75 après un revenu à 450°C durant 6h, soit un durcissement supérieur à l'alliage CuTi4.5Al4.5.

Afin d'augmenter la dureté de l'alliage CuTi4Sn2.75, sans provoquer une altération considérable des propriétés mécaniques par modification de la teneur des éléments majeurs, l'ajout d'un élément mineur a plutôt été privilégié. Ainsi, à partir de l'étude bibliographique de la partie A, l'addition de chrome a été envisagée afin de favoriser le durcissement en solution solide qu'il semble conférer aux alliages de Cu-Ti riches en cuivre (Partie A § I-2.2).

III-3.3. Effet de l'addition de chrome sur l'évolution de la dureté et de la précipitation de l'alliage CuTi4Sn2.75

I-1.1.a. Elaboration et caractéristiques chimiques de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr

L'alliage CuTi4Sn2.75Cr a été élaboré dans les mêmes conditions que les alliages CuTi2Sn2.75 et CuTi3Sn2.75 (Cf. § III-3.1) (Tableau 9)

	Paramètres du filage					T_{mG} (µm)	Dureté Vickers (HV2)
	∅ billettes/ ∅ filières (mm)	T(°C)	Pression (Bar)	Vitesse ($mm.s^{-1}$)	Trempe		
CuTi4Sn2.75Cr	173/60	832	110	10	Air	152	228

Tableau 9 : Paramètres de filage pour les alliages CuTi3Sn2.75Cr

Néanmoins, les teneurs en titane et en étain sont plus faibles que celles visées. Si la différence de la teneur en titane s'élève à 0.3% en masse avec l'alliage CuTi4Sn2.75, la quantité en étain est réduite de moitié (Tableau 10).

	Cu	Ti	Sn	Cr
%Massique	93.95	3.07	1.55	0.40

Tableau 10: Composition chimique massique de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr obtenue par analyses chimiques par microsonde de Castaing.

I-1.1.b. Influence du Cr sur l'évolution de la dureté de l'alliage CuTi4Sn2.75 au cours d'un revenu à 450°C

Les alliages CuTi4Sn2.75 et CuTi4Sn2.75Cr présentent deux étapes de durcissement qui sont séparées par une période adoucissement. Cette diminution de dureté Vickers intervient plus rapidement dans le cas de l'alliage dopé et s'amorce dès 1h de traitement au lieu de 6h dans le cas de l'alliage non dopé. D'autre part, cet abaissement est plus lent dans l'alliage dopé puisque le minimum local est atteint après 3h de traitement alors que dans le second alliage 2h suffises.

Si l'addition de chrome permet une augmentation de la dureté de 50 HV2 durant la première heure de traitement, la variation de dureté de l'alliage en fonction du temps révèle que l'écart entre les deux alliages est de moins en moins significatif. En effet, la dureté de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr est de 268 HV2 après un revenu de 11h alors qu'elle s'élève à 259 HV2 après un revenu de 10h pour CuTi4Sn2.75. En d'autres termes la différence de dureté entre les deux alliages n'est plus que de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure.

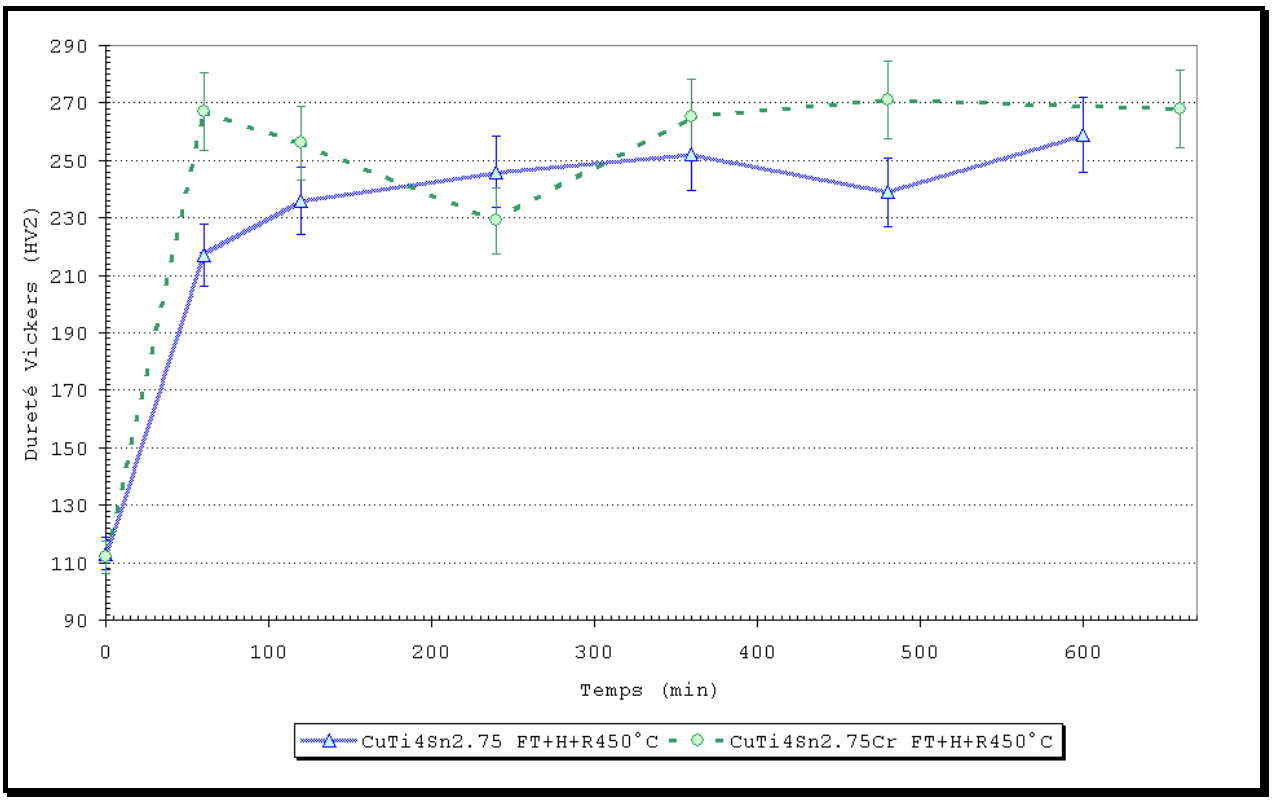
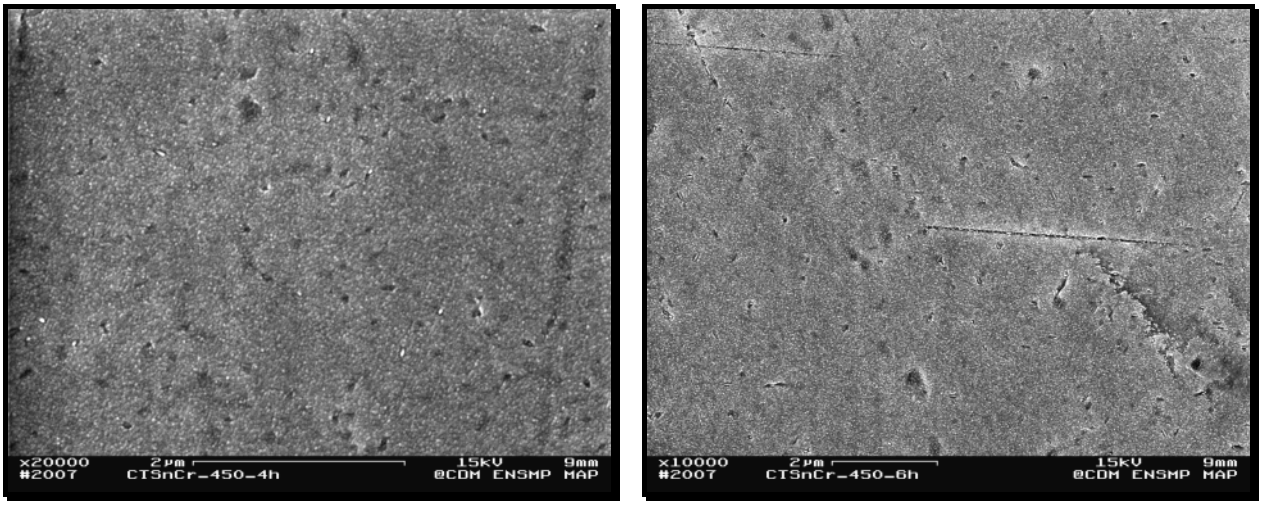


Figure 36: Superposition du comportement de la dureté Vickers des alliages CuTi4Sn2.75 et CuTi4Sn2.75Cr pour un revenu fixé à 450°C

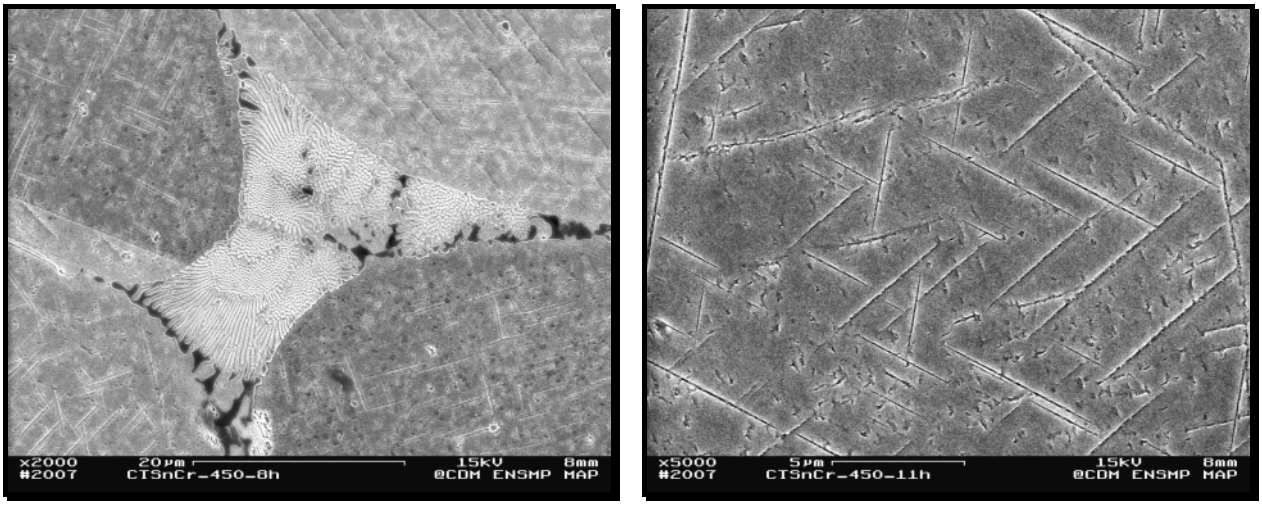
Indépendamment de l'intermétallique $CuTi_3Sn_5$ présent aux joints de grains aucune modification microstructurale n'a été observée par M.E.B avant 4h de traitement. Ce n'est qu'après que la matrice est consommée par une fine précipitation sphérique comme ce qui avait déjà été observé dans le cas des alliages CuTi3Sn2.75, CuTi4Sn2.75 et CuTi2Sn2.75 à condition que la température de revenu soit supérieure à 400°C dans ce dernier cas (Figure 37 et Figure 38).



(a) *(b)*

Figure 37: Microstructure de l'alliage CuTi4Sn2.75 en fonction du temps pour un revenu fixé à 450°C. (a) 450°C-4h (b) 450°C-6h. (M.E.B-Polissage électrolytique-e^- secondaires)

En poursuivant le vieillissement, de fines aiguilles de plus de 2 µm de long apparaissent dans la matrice de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr (Figure 38 (a)). Après un revenu de 11h, leur croissance semble s'être effectuée uniquement suivant une seule direction. Leur longueur a été évaluée à 5 µm et leur fraction précipitée a apparemment quasiment doublée (Figure 38 (b)). Leur morphologie se distingue de celle des précipités observées dans les autres alliages et ressemble à une précipitation de type Windmanstätten.



(a) *(b)*

Figure 38: Microstructure de l'alliage CuTi4Al4 en fonction du temps pour un revenu fixé à 450°C. (a): 450°C-8h ; (b) : 450°C-11h.

Des observations similaires ont été réalisées dans l'alliage CuTi3 après une mise en solution et un vieillissement à 700°C durant 480 min [1959DOI] et dans l'alliage CuTi3.45 déformé à chaud à 750°C [1998HAM] (Figure 39 et Figure 40).

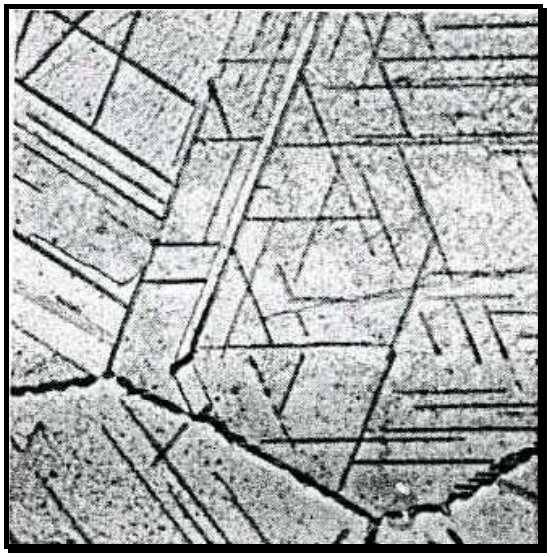


Figure 39: Alliage CuTi3 vieilli à 700°C durant 480min. x500 [1959DOI]

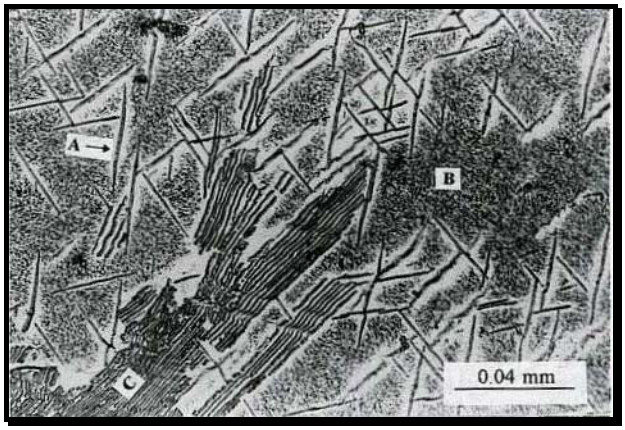


Figure 40: Microstructure optique de l'alliage CuTi3.45 mis en solution et déformé à 1023K avec une vitesse de déformation de $1.4.10^{-4}$ s^{-1}, A=Précipités discontinus alignés, B=Particules sphériques à l'intérieur de la matrice (précipitation continue) ; C=croissance cellulaire de particules allongées) [1998HAM].

Cette précipitation continue a été analysée par D.R.X et M.E.T comme étant des précipités de β'-Cu_3Ti parallèles aux plans {111} de la matrice [1959DOI]. Elle se produit généralement à des températures élevées ce qui explique qu'elle a pu être observée dans les deux cas précédents.

Pour comprendre son apparition dans le cas de l'alliage dopé Cr, des essais d'A.T.D ont été réalisés sur les alliages CuTi4Sn2.75 et CuTi4Sn2.75Cr. La superposition des thermogrammes indique que les deux alliages ont un comportement similaire. Le chrome comme l'étain ne semble donc pas intervenir ni sur la température de liquidus de l'alliage, ni sur son début de solidification, ni encore sur la transition liq → α + Cu_4Ti (HT).

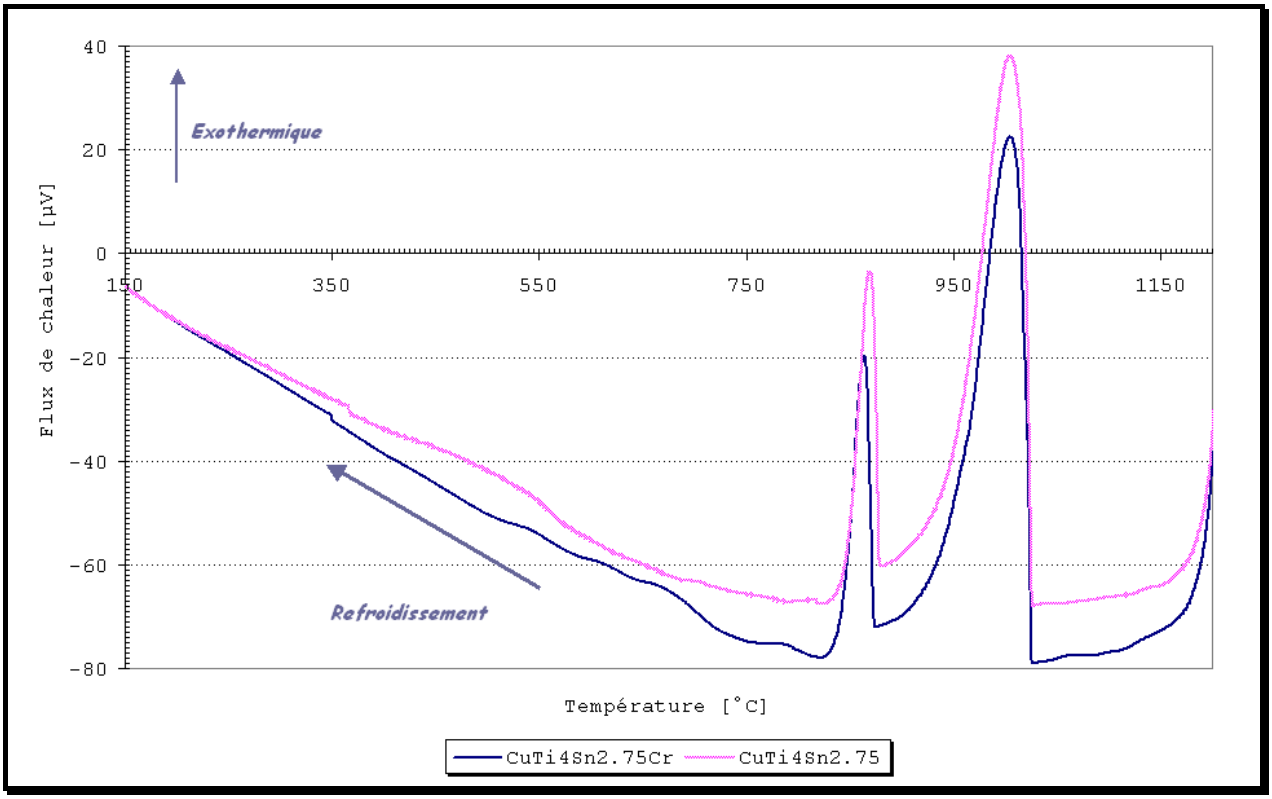


Figure 41: Superposition des signaux d'A.T.D des alliages CuTi4Sn2.75 et CuTi4Sn2.75Cr pour un refroidissement fixé à 20°C.mn^{-1}

En revanche, à plus basse température, les lignes de base des deux alliages sont marquées par une séquence de pics étalés au cours du refroidissement qui débutent aux alentours 730°C pour l'alliage dopé contre 573°C pour alliage non dopé soit une différence de près de 160°C. Sans faire de conclusion hâtive, l'addition de chrome pourrait effectivement être à l'origine d'une augmentation des températures de certaines de transition de phase. Ce résultat est néanmoins à considérer avec précaution puisque l'expérience a montré que l'interprétation des transformations de phase à l'état solide à partir des thermogrammes d'A.T.D en dessus de 800°C était délicate (Partie C).

Néanmoins, cette supposition bien que permettant de comprendre la formation de la précipitation de morphologie de type Widmanstätten dans l'alliage CuTi4Sn2.75Cr de cette présente étude n'a pas été observée dans le cas du CuTi3Cr [2004MAR]. En effet, si la présence de la phase métastable β'-Cu_4Ti, ainsi que l'apparition de la précipitation discontinue ont bien été observées dans le cadre de cette étude, aucune référence n'est faite concernant l'existence d'une phase adoptant une morphologie de type Widmanstätten.

III-4. CONCLUSION

La dureté Vickers maximale pouvant être atteinte par les alliages CuTi2Sn2.75, CuTi3Sn2.75 et CuTi4Sn2.75 est d'autant plus grande que la teneur en titane est importante. La faible fraction précipitée de l'eutectique α + $CuTi_5Sn_3$ dans ces alliages favorise la précipitation de la phase métastable durcissante β'-Cu_4Ti et par conséquent permet d'obtenir de meilleures duretés qu'avec les alliages CuTi3Al2, CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5. Ainsi l'alliage CuTi4Sn2.75 atteint une dureté de 260 HV2 pour un revenu à 450°C durant 10h. Pour améliorer cette performance l'addition de chrome a été envisagée. Si son efficacité est indéniable durant les premières minutes de traitement à 450°C, la prolongation de temps de revenu abouti à des duretés pratiquement identiques à celle de l'alliage CuTi4Sn2.75. Une augmentation de 10 HV2 a été mesurée entre les deux alliages ce qui est de l'ordre de l'erreur de la mesure. Par contre, comme l'addition de chrome semble élever les températures de transition de phase, la température de revenu n'a peut être pas été bien choisie pour obtenir les duretés Vickers maximales de l'alliage. En effet, des revenus réalisés à des températures inférieures à 450°C pourraient augmenter le durcissement de l'alliage.

IV. CONCLUSION

Les alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 sont tous les deux caractérisés par un état initial biphasé où la matrice c.f.c α est en équilibre avec les phases Cu_2TiAl et $CuTi_3Sn_5$. La présence de ces intermétalliques induit une diminution de la teneur en titane en solution dans la matrice et se traduit par une réduction de la fraction précipitée de la phase durcissante β'-Cu_4Ti. En conséquence les résistances mécaniques de ces alliages sont globalement inférieures à celles développées par leur « équivalents » binaire Cu-Ti (Tableau 11).

L'augmentation de la teneur en titane dans ces alliages n'induit pas d'amélioration de la dureté sauf pour le CuTi4Sn2.75. Ce résultat s'explique comme précédemment par la présence des intermétalliques formés depuis l'état liquide. Ainsi, dans le cas des alliages CuTi4.5Al2 et CuTi4.5Al4.5 plus la teneur en titane ou en aluminium est importante plus la fraction précipitée de l'eutectique Cu_2TiAl l'est aussi. Ce phénomène est d'ailleurs accentué lorsque c'est la teneur en aluminium qui augmente. Dans ce cas, les duretés Vickers de l'alliage en sont significativement altérées (Tableau 11).

L'augmentation de la dureté des alliages CuTi2Sn2.75 et CuTi4Sn2.75 est apparemment significatif si la teneur en titane est supérieure à 3% en masse. Un enchaînement de séquence de transformation de phase différent entre les deux alliages peut être suspecté bien que les observations par M.E.B n'ont pas permis de révéler des différences microstructurales significatives entre ces deux alliages au cours des revenus. L'addition de titane pourrait être un facteur de ralentissement des cinétiques de précipitation favorisant ainsi la décomposition spinodale et/ou la précipitation de la phase β'-Cu_4Ti si elles sont effectivement présentes dans l'alliage.

L'addition de 0.5% en masse de chrome à l'alliage CuTi4Sn2.75 ne semble pas apporter un durcissement supplémentaire significatif sauf durant les deux premières heures de revenu. Le chrome semblerait augmenter les températures de certaines transitions de phase à l'état solide. Cette caractéristique semble être confirmée par l'analyse des thermogrammes d'A.T.D et l'observation d'une microstructure de type Windmanstätten dans la matrice. La température de revenu pour cet alliage est donc peut être trop élevée pour que les duretés Vickers soient optimisées.

En conséquence, une des perspectives pour accroître la dureté de ces alliages serait de favoriser les compositions dans les domaines monophasés selon la possibilité de l'alliage ou de les fixer de façon à ne pas favoriser l'augmentation de la fraction précipitée des eutectiques de fin de solidification. A partir de ces compositions, l'étude de l'influence des éléments d'addition (<1% en masse) pourrait être une perspective intéressante qui est d'ailleurs encouragée aussi bien par les performances de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr que par l'alliage CuNi15Sn8MnMgMn (Partie D-I).

Alliage	Etat conduisant à l'optimisation de la dureté de l'alliage	Dureté Vickers (HV2)	Conductivité électrique (%I.A.C.S)
CuTi4.5	H900°C-2H + R450°C-16h	340HV5	10
CuTi2.7	H900°C-2H + R450°C-16h	275HV5	15.5
CuTi3Al2	Filage à chaud + H870°C-1h + R450°C-4h	230	15.8
CuTi4.5Al2	Filage à chaud + H870°C-1h + R450°C-4h	240	8.21
CuTi4.5Al4.5	Filage à chaud + H970°C-1h + R450°C-4h	214	7.84
CuTi3Sn2.75	Filage à chaud + H900°C-1h + 450°C-3h	225	8.34
CuTi2Sn2.75	Filage à chaud + H900°C-1h + 450°C-3h	215	8.81
CuTi4Sn2.75	Filage à chaud + H900°C-1h + 450°C-10h	259	-
CuTi4Sn2.75Cr	Filage à chaud + H900°C-1h + 450°C-1h/6h	270	-

Tableau 11: Duretés Vickers et conductivité électrique des alliages des familles Cu-Ti-Al et Cu-Ti-Sn pour des traitements thermiques conduisant à l'optimisation de la dureté des alliages.

V. 🕮 BIBLIOGRAPHIE

[1959DOI] T. Doi, *On the structure changes produced by ageing of Cu-Ti alloy*, Acta Metallurgica, 1959, 7, pp. 291-292

[1963CAH] J.W.Cahn, *Hardening by spinodal decomposition*, Acta Metallurgica, 11, (1963), pp.1275-1282

[1971VIR] V.P.Virdis, U.Zwicker, *Phasengleichgewichte im System Kufper-Titan-Aluminium*, Zeitschrift für Metallkunde, 62, (1971), pp. 46-51

[1973KNI] R.Knights, P.Wilkes, *The precipitation of titanium in copper and copper-nickel base alloys*, Acta Metallurgica, 21, (1973), pp.1503-1514

[1973LAU] D.E.Laughlin, J.W.Cahn, The crystal structure of the metastable precipitate in copper-bsed copper titanium alloys, Scripta Metallurgica, 8, (1974), pp.75-78

[1975VAI] T.K.Vaidyanathan, K.Mukherjee, *Continuous precipitation in Cu-rich Cu-Ti binary and Cu-Ti-Al ternary alloys*, Journal of materials science, 10, (1975), pp. 1697-1710

[1979KAT] M.Kato, L.H.Schwartz, *The temperature dependence of yield stress and work hardening in spinodally decomposed Cu---10Ni---6Sn alloy*, Materials Science and Engineering, 41, (1979), pp. 137-142

[1983BRU] J.Y.Brun, Equilibres de phases à l'état solide, résistivité électrique et dureté d'alliages Cu-Ti-Al riches en cuivre, Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble (1983)

[1983BRU] J.Y.Brun, S.J. Hamar-Thibault, C.H.Allibert, *Cu-Ti and Cu-Ti-Al solid state phase equilibria in the Cu-Rich region*, Zeitschrift für Metallkunde, 74, (1983), pp. 525-529

[1995NAG]

[1997NAG] S.Nagarjuna, K.Balasubramanian, D.S.Sarma, *Effect of prior cold work on mechanical properties and structure of an age-hardened Cu-1.5wt% Ti alloy*, Journal of Materials Science, 32, (1997), pp. 3375-3385

[1998HAM] A.A.Hameda, L.Blaz, *Microstructure of hot-deformed Cu-3.45wt.% Ti alloy*, Materials Science and Engineering, A254, (1998), pp. 83-89

[1999BOR] C.Borchers, *Catastrophic nucleation during decomposition of Cu-0.9at.% Ti,* Philosophical Magazine *A*, 79, 3, (1999), pp. 537-547

[1999NAG] S.Nagarjuna, K.Balasubramanian, D.S.Sarma, Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys, Journal of Materials Science, 34, (1999), pp. 2929-2942

[2002CAN] P.Canale, C.Servant, Thermodynamic assessment of the Cu-Ti system taking into account the new stable phase CuTi3, Zeitschrift für Metallkunde, 93, 4, (2002), pp. 273-276

[2003BAT] I.S.Batra, G.K.Dey, U.D.Kulkarni, S.Banerjee, *On the sequence of clustering and ordering in a meltspun Cu-Ti alloy*, Materials Science and Engineering, A360, (2003), pp. 220-227

[2004MAR] R.Markandeya, S.Nagarjuna, D.S.Sarma, *Precipitation hardening of* Cu-Ti-Cr alloys, Materials Science and Engineering, A371, (2004), pp. 291-305

CONCLUSION

De nouvelles perspectives offertes par les alliages du système Cu-Ni-Si riche en cuivre ?

Quels alliages riches en cuivre pourraient se substituer au Cu-Be2? Cette question a suscité de nombreuses études depuis les années 70 et plusieurs stratégies ont été envisagées pour tenter d'y répondre comme l'a démontré la synthèse bibliographique de ce mémoire. Seules deux grandes familles d'alliages se sont distinguées: les alliages basés sur les systèmes binaires Cu-Ni et Cu-Ti. En approfondissant cette analyse bibliographique la composition initiale de quatre alliages a pu être proposée afin de contribuer à la recherche de candidats potentiels pour la substitution du CuBe2 : le CuNi15Sn8, le CuNi6Si1.8Cr, le CuTi3Al2 et le CuTi3Sn2.75. L'affinement de la composition de chacun de ces alliages de référence s'est basé sur les résultats d'expérience et la corrélation entre les microstructures développées à l'état solide et leur influence sur les propriétés mécaniques lorsque le lien pouvait être clairement établi.

Le travail expérimental a débuté avec l'étude de la ségrégation dans ces alliages à l'état brut de solidification. Cette partie a révélé la complexité microstructurale des alliages au travers des nombreuses phases en présence en plus de la matrice α. Ainsi, les alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 présentent tous d'eux un eutectique de fin de solidification avec la formation de Cu_2TiAl et $CuTi_3Sn_5$ respectivement dont la dissolution est impossible à l'état solide. L'alliage CuNi6Si1.8Cr quant à lui forme essentiellement deux phases intermétalliques Cr_3Si et $Ni_{31}Si_{12}$ en fin de solidification et une fine dispersion dans les branches dendritiques (précipités à l'état solide). A l'état filé trempé, les microstructures des alliages CuTi3Al2, CuTi3Sn2.75 et CuNi6Si1.8Cr restent quasiment inchangées. Seul le CuNi15Sn8 déroge à la règle puisqu'il est dans un état monophasé α alors que sa composition le situe à la stricte limite du domaine biphasé $\alpha+\gamma$ sur les diagrammes d'équilibre de phase.

D'autre part, l'examen métallurgique approfondi de l'alliage CuNi6Si1.8Cr a permis de découvrir son comportement atypique lors d'essais thermiques de « mise en solution ». En effet, la précipitation interdendritique serait une phase métastable proche de $Ni_{31}Si_{12}$ dont la dissolution à partir d'approximativement 950°C s'accompagnerait de la formation d'une phase de structure cristallographique proche de β_1-Ni_3Si. Cette hypothèse a d'ailleurs pu être confirmée par l'analyse combinée d'essais de dureté Vickers et de suivis anisothermes de la résistivité électrique. La formation de cette phase cohérente avec la matrice de cuivre induit une augmentation de près de 180MPa de la limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% soit environ 60HV sur la dureté.

Au terme de cette première partie la principale question a été de déterminer quelle pouvait être l'incidence des états initiaux multiphasés des alliages CuTi3Al2, CuTi3Sn2.75 et CuNi6Si1.8Cr sur les propriétés mécaniques et électriques lors des traitements de revenu.

Ainsi, pour les alliages CuTi3Al2 et CuTi3Sn2.75 la présence des intermétalliques Cu_2TiAl et $CuTi_3Sn_5$ induit une diminution de la teneur en titane en solution dans la matrice qui se traduit par une réduction de la fraction précipitée de la phase durcissante β'-Cu_4Ti. L'augmentation de la teneur en éléments majeurs (Ti, Al ou Sn) s'avère généralement néfaste pour les propriétés mécaniques de ces alliages, puisqu'elle favorise la précipitation des eutectiques de fin de solidification au détriment de β'-Cu_4Ti. En conséquence, les résistances mécaniques de ces alliages sont globalement inférieures à celles développées par leurs « équivalents » binaires Cu-Ti. L'une des perspectives pour accroître la dureté de ces alliages serait de favoriser dans la mesure du possible les compositions dans les domaines monophasés ou de les fixer de façon à éviter l'augmentation de la fraction précipitée des eutectiques de fin de solidification. A partir de ces compositions, l'étude de l'influence des éléments d'addition (<1% en masse) pourrait être une perspective intéressante qui est d'ailleurs encouragée par les performances mécaniques de l'alliage CuTi4Sn2.75Cr.

Tous les alliages caractérisés par un état initial multiphasé ne sont pas à proscrire définitivement comme l'ont montré les performances mécaniques et électriques de l'alliage CuNi6Si1.8Cr. En effet, l'état pré-précipité de la matrice qui est composée de la phase cristallographiquement proche de β_1-Ni_3Si a permis d'obtenir non seulement les meilleures duretés durant les deux premières heures de revenu, mais aussi de concurrencer celles développées par le CuNi15Sn8 tout en conservant une conductivité électrique supérieure.

L'augmentation du rapport atomique Ni/Si n'a pas changé le comportement mécanique de l'alliage, ni lors des essais à températures élevées, ni lors des revenus. Les résistances mécaniques sont meilleures et la conductivité électrique de l'alliage a été évaluée à près de 30% I.A.C.S dans les conditions optimales. Cet état est atteint pour un traitement à 475°C durant 4h pour lequel l'alliage est caractérisé par une limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% et une résistance mécanique maximale à la traction de 982MPa, mais un allongement à rupture de seulement 0.8%. Cependant, un allongement à rupture de 3% peut être obtenu en ne sacrifiant que 50MPa dans le compromis ductilité/résistance. Le comportement mécanique à chaud de ces alliages reste à être analysé afin de les présenter définitivement comme des concurrents directs du CuNi15Sn8, voire du CuBe2.

La stratégie d'étude de l'alliage CuNi15Sn8 a été différente car les données thermodynamiques de l'alliage et ses performances mécaniques sont connues[1]. Néanmoins, l'élaboration de ces alliages par des méthodes conventionnelles reste délicate et leur ductilité demeure faible dans des conditions de traitement conduisant à l'optimisation des propriétés mécaniques. Après une étude bibliographique appropriée, un alliage CuNi15Sn8 dopé en éléments Mn, Mg et Nb a été élaboré et expertisé. Si l'affinité de l'alliage pour l'oxygène est imputable aux éléments Mn et Mg, le rôle du Nb sur les caractéristiques mécaniques est discutable, à la différence du Mn qui pourrait contribuer efficacement au retard de la croissance de la précipitation discontinue par effet d'ancrage. Afin de vérifier ces hypothèses des observations plus fines par M.E.T pourraient être envisagées. Une autre possibilité pour contribuer au retard voire à l'inhibition de la précipitation discontinue serait d'effectuer un maintien préliminaire dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ qui favorise la précipitation de la phase d'équilibre $D0_3$ sans que la dureté du matériau ne soit significativement altérée. A noter que l'analyse du comportement mécanique de l'alliage CuNi15Sn8 durant les premiers instants de revenu met en doute la présence de la décomposition spinodale 350°C. Néanmoins, des analyses plus fines en M.E.T par exemple seraient nécessaires pour savoir si dans ces conditions la matrice est sujette à une décomposition spontanée ou non.

En conclusion, un état pré-précipité ne semble pas être forcément nuisible pour les performances mécaniques de l'alliage lors des revenu comme l'ont montré l'étude sur l'alliage CuNi6Si1.8Cr après un traitement à température élevée, ou encore celle sur l'alliage CuNi15Sn8 pré-traité dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$. Cependant ce résultat ne serait être définitif sans essais mécaniques complémentaires, visant notamment à caractériser leur tenue à chaud.

D'autre part, si les résistances mécaniques du CuNi12Si3Cr sont quasiment équivalentes à celles du CuNi15Sn8 dopé, sa conductivité électrique est près de 3 à 4 plus grande et sa coulabilité meilleure. En conséquence, l'éventail du domaine des applications envisageables pour cet alliage est plus vaste, et permet d'ouvrir de réelles perspectives quant au remplacement du Cu-Be2. Comme mentionné précédemment l'étude du comportement mécanique de l'alliage doit être approfondie et l'amélioration de ses performances pourrait être envisagée par le biais d'addition d'éléments mineurs, par analogie avec l'alliage CuNi15Sn8.

[1] Malgré des références littéraires plus abouties en comparaison avec les autres alliages de l'étude, l'analyse du comportement mécanique du CuNi15Sn8 durant les premiers instants de revenu a mis en doute la présence de la décomposition spinodale à 350°C. Néanmoins, des analyses plus fines en M.E.T par exemple seraient nécessaires savoir si dans ces conditions la matrice est sujette à une décomposition spontanée ou non.