



**HAL**  
open science

**Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable  
sur les transformations de phases dans les alliages  
modèles : CuCr et FePd**

Abdelahad Chbihi

► **To cite this version:**

Abdelahad Chbihi. Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2011. Français. NNT: . tel-00648671

**HAL Id: tel-00648671**

**<https://theses.hal.science/tel-00648671>**

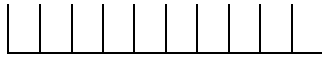
Submitted on 6 Dec 2011

**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.

UNIVERSITE DE ROUEN

U.F.R DES SCIENCES ET TECHNIQUES



N° attribué par la bibliothèque

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN**

Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

**Abdelahad CHBIHI**

Le 29 juin 2011

Etude de l'effet d'une déformation plastique préalable sur les transformations de phases dans les alliages modèles : CuCr et FePd

### Membres du Jury

<b>Thierry Gloriant</b>	Professeur à l'INSA de Rennes	Président
<b>Yannick Champion</b>	Directeur de recherche à l'ICMPE	Rapporteur
<b>Philippe Maugis</b>	Professeur à l'IM2NP	Rapporteur
<b>Jean Marie Le Breton</b>	Professeur à l'Université de Rouen	Examineur
<b>Didier Blavette</b>	Professeur à l'Université de Rouen	Directeur de thèse
<b>Xavier Sauvage</b>	Chargé de recherche au CNRS	Co-encadrant



## **Remerciements**

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM, UMR CNRS 6634) de l'Université de Rouen. Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur BLAVETTE Didier, directeur du GPM, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et Monsieur PAREIGE Philippe pour son accueil au sein de l'équipe ERTRANS. Je remercie également Thierry GLORANT (président), Yannick CHAMPION (Rapporteur), Philippe MAUGIS (Rapporteur), et Jean-Marie LE BRETON d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

J'aimerais exprimer ma gratitude à Monsieur Didier BLAVETTE, directeur de ma thèse, pour son encadrement de qualité, sa disponibilité, ses conseils avisés et les nombreuses discussions utiles que nous avons eues ensemble. J'adresse mes remerciements également à Xavier SAUVAGE, co-encadrant de ma thèse, d'abord pour son côté humain, mais aussi pour sa disponibilité permanente, ses remarques et commentaires qui m'ont beaucoup aidé pour progresser et réussir ce travail.

La déformation par torsion sous pression intense des échantillons de FePd a été effectuée à « Institute of Physics of Advanced Materials » à Ufa en Russie. Donc je voudrais remercier le professeur Ruslan VALIEV pour son accueil chaleureux lors de ma visite à son laboratoire. Je remercie Dimetry GUNDEROV d'avoir veillé sur la déformation par HPT de mes échantillons de FePd. Je remercie également le professeur Alexander POPOV pour les discussions intéressantes que nous avons eues ensemble. Je remercie aussi Cécile GENEVOIS pour les observations en microscopie électronique à transmission qu'elle m'a effectué.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres du GPM, pour l'ambiance qui règne au laboratoire, ce qui facilite l'intégration des doctorants pour bien accomplir leur travail. Je remercie particulièrement Jean-Marie LE BRETON pour les données de spectroscopie Mössbauer (elles ne sont pas dans ce manuscrit, pour faute de place) et les discussions échangées pour l'interprétation de ces résultats. Je souhaiterais remercier Williams LEFEBVRE pour ses conseils sur la microscopie électronique à transmission, Gerald DA COSTA pour ses conseils pour les traitements de données de la sonde atomique, Béatrice FOULLON et Charly VAULOLON pour les découpes des échantillons, Germain



MARTIGNY pour les impressions, Agnès DALLE-QUIRION pour sa sympathie, Siham SOUISSI pour son aide et son soutien. Pour finir, je remercie mes collègues de bureau : Megha, Ibtissam, Ali, Anouar, Emeric, Florant, Julien, Nicola, Youssef et Guofan, pour l'ambiance et pour m'avoir supporté durant ces trois années dans notre grande salle.

Un grand merci à ma famille, mes parents, mes frères qui ont été toujours présents pendant les moments difficiles de ma vie, sans eux je ne serai sans doute là où je suis aujourd'hui, MERCI.

Finalement, je remercie chaleureusement, ma chérie Zineb qui m'a accompagné, encouragé et soutenu tout au long de ma thèse, merci chérie.

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude.....</b>	<b>4</b>
<b>1 Contexte de l'étude.....</b>	<b>5</b>
<b>2 Théorie des transformations de phases .....</b>	<b>8</b>
2.1 La précipitation .....	9
2.1.1 Germination .....	9
2.1.2 Croissance .....	12
2.1.3 Coalescence.....	13
2.2 La mise en ordre .....	13
<b>3 Transformations de phases dans les systèmes CuCr et FePd .....</b>	<b>15</b>
3.1 Précipitation du Cr dans le Cu (Alliages CuCr dilués) .....	15
3.1.1 Structure cristallographique des précipités de Cr .....	16
3.1.2 Forme des précipités de Cr .....	21
3.1.3 Composition des précipités de Cr .....	21
3.2 Mise en ordre dans l'alliage FePd .....	22
3.2.1 Cristallographie de l'alliage FePd .....	22
3.2.2 Mise en évidence de la phase $L1_0$ .....	23
3.2.3 Caractéristiques de la phase $L1_0$ .....	23
3.2.3.1 Variants .....	23
3.2.3.2 Parois d'antiphase .....	24
3.2.3.3 Propriétés magnétiques .....	25
3.3 Mécanisme de mise en ordre .....	25
<b>4 Déformation plastique pour les systèmes CuCr et FePd .....</b>	<b>28</b>
4.1 Laminage .....	29
4.2 Torsion sous pression intense (HPT : High Pressure Torsion) .....	30
<b>5 Transformations de phases induites par déformation plastique .....</b>	<b>34</b>
5.1 Dissolution de particules de seconde phase .....	34
5.2 Formation de solutions solides sursaturées .....	36
5.3 Destruction de l'ordre à grande distance .....	36
<b>6 Transformations de phases dans les alliages métalliques déformés .....</b>	<b>38</b>

6.1	Séparation de phase .....	38
6.2	Mise en ordre.....	41
<b>Chapitre II : Techniques Expérimentales.....</b>		<b>45</b>
<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>46</b>
<b>2</b>	<b>Alliages étudiés .....</b>	<b>46</b>
2.1	Alliage CuCr .....	46
2.1.1	<i>Nature de l'alliage .....</i>	46
2.1.2	<i>Traitements thermiques .....</i>	46
2.1.2.1	<i>Traitement d'homogénéisation.....</i>	46
2.1.2.2	<i>Traitement de précipitation .....</i>	47
2.1.3	<i>Déformation plastique .....</i>	48
2.2	Alliage FePd .....	48
2.2.1	<i>Nature de l'alliage .....</i>	48
2.2.2	<i>Traitements thermiques .....</i>	49
2.2.3	<i>Déformation plastique .....</i>	49
<b>3</b>	<b>Caractérisation des propriétés physiques .....</b>	<b>49</b>
3.1	Test de microdureté .....	49
3.2	Conductivité électrique .....	50
3.3	Magnétométrie par échantillon vibrant (VSM).....	51
<b>4</b>	<b>Caractérisation microstructurale .....</b>	<b>52</b>
4.1	Diffraction des rayons X .....	52
4.2	Microscopie électronique à transmission .....	53
4.2.1	<i>Système CuCr .....</i>	53
4.2.2	<i>Alliage FePd.....</i>	54
4.3	Sonde Atomique Tomographique .....	54
4.3.1	<i>Principe de la technique .....</i>	54
4.3.2	<i>Mise en place des impulsions .....</i>	56
4.3.3	<i>Spectre de masse .....</i>	57
4.3.4	<i>Reconstruction 3D et résolution spatiale .....</i>	58
4.3.5	<i>Evaporation préférentielle .....</i>	60
4.3.6	<i>Effet de grossissements locaux .....</i>	60
4.3.7	<i>Mesures de concentrations .....</i>	64
4.3.7.1	<i>Séparation matrice / précipité .....</i>	65

4.3.7.2 Profils de concentration .....	65
<b>Chapitre III : Résultats et discussions - Système CuCr.....</b>	<b>67</b>
<b>Partie A : Etude à l'échelle atomique de la précipitation du Cr aux premiers stades de précipitation dans une matrice de Cu .....</b>	<b>68</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>2 Cinétique de précipitation .....</b>	<b>68</b>
2.1 Etat homogénéisé .....	69
2.2 Caractérisation des nano précipités en microscopie électronique en transmission..	72
2.3 Caractérisation des précipités en sonde atomique tomographique.....	75
<b>3 Synthèse et discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu .....</b>	<b>84</b>
3.1 Synthèse .....	84
3.1.1 Force motrice de germination.....	86
3.1.2 Energie d'interface.....	87
3.1.2.1 Energie d'interface d'un précipité cfc .....	87
3.1.2.2 Energie d'interface d'un précipité cc.....	88
3.1.3 Energie élastique.....	89
3.1.3.1 Energie élastique d'un précipité cfc.....	89
3.1.3.2 Energie élastique d'un précipité cc.....	90
3.2 Comparaison de la cinétique de précipitation des précipités de Cr de structure cfc et c	91
3.3 Effet de la présence de Cu dans les précipités du Cr.....	93
3.3.1.1 Etat 1 : Solution solide sursaturée .....	95
3.3.1.2 Etat 2 : précipitation du Cr dans le Cu.....	95
<b>4 Conclusions sur la précipitation du Cr dans le Cu .....</b>	<b>102</b>
<b>Partie B : Effet d'une déformation plastique sur le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu.....</b>	<b>105</b>
<b>1 Effet de la déformation sur l'alliage CuCr .....</b>	<b>105</b>
<b>2 Cinétique de précipitation pour l'alliage laminé.....</b>	<b>106</b>
2.1 Microdureté .....	107
2.2 Conductivité électrique .....	108
2.3 Caractérisation des précipités de Cr en microscopie électronique à transmission.....	109

2.3.1	<i>Etat pic de dureté</i>	109
2.3.2	<i>Etat déformé <math>\epsilon = 1,2</math> et vieilli 24 h</i>	112
<b>3</b>	<b>Caractérisation des précipités de Cr en sonde atomique tomographique</b>	<b>114</b>
3.1	Effet de la déformation sur la séquence de précipitation	114
3.2	Effet de la déformation sur la cinétique de précipitation	120
<b>4</b>	<b>Synthèse et discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu dans un état déformé</b>	<b>124</b>
4.1	Synthèse	124
4.2	Discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu dans un état déformé	125
<b>5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>125</b>
	<b>Chapitre IV : Résultats et discussions - Système FePd</b>	<b>127</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>128</b>
<b>2</b>	<b>Mise en ordre dans l'état non déformé</b>	<b>129</b>
<b>3</b>	<b>Effet de la déformation plastique intense sur l'alliage FePd</b>	<b>131</b>
3.1	Effet de la déformation plastique intense sur l'état désordonné	131
3.2	Effet de la déformation plastique intense sur l'état ordonné	134
<b>4</b>	<b>Mise en ordre dans un alliage FePd nanostructuré</b>	<b>139</b>
4.1	Mise en ordre dans un alliage FePd issu de la route 1	139
4.2	Mise en ordre dans un alliage FePd issu de la route 2	143
<b>5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>146</b>
	<b>Conclusions générales</b>	<b>147</b>
	<b>Référence</b>	<b>150</b>
	<b>Annexe 1</b>	<b>159</b>
	<b>Annexe 2</b>	<b>163</b>

## Introduction générale

Il y a plus de 50 ans, Hall et Petch ont établi la relation entre la taille de grains des métaux et leur limite élastique macroscopique [Hal 51, Pet 53]. Plus les grains sont fins, plus la limite élastique est élevée. De même, plusieurs auteurs [Kle 95, Des 04] ont montré que le champ coercitif de certains alliages intermétalliques (ordonnés) est inversement proportionnel à la taille de grains. Donc la nanostructuration des métaux et / ou des alliages métalliques semble être une voie prometteuse pour atteindre des propriétés mécaniques et / ou magnétiques records. La mise au point des procédés permettant de fabriquer à grande échelle des pièces massives nanostructurées est un écueil majeur. Néanmoins, de nombreuses stratégies ont été mises en place, citons par exemple l'électrodéposition, la compaction de poudres issues de broyage mécanique, ou encore la déformation plastique intense (Severe Plastic Deformation - SPD). Cette dernière approche semble la plus prometteuse, en particulier parce qu'elle permet d'obtenir des matériaux sans porosités.

Bien que la déformation plastique intense des métaux et / ou des alliages métalliques permet d'obtenir de très hautes résistances mécaniques, il reste que leur ductilité est généralement médiocre par rapport à leurs homologues non déformés [Ren 05, Che 07, MA 03, VAL 04]. Ceci est un problème critique et jusqu'à présent, il a fortement limité l'application des matériaux nanostructurés élaborés par la déformation plastique intense comme matériaux de structure. D'autre part, la déformation plastique intense des alliages intermétalliques conduit généralement à la destruction totale de l'ordre chimique à grande distance [Sag 97, Kor 99, Ren 08 et Man 10], ce qui engendre une forte détérioration de leurs propriétés magnétiques.

Le manque de ductilité des matériaux nanostructurés provient généralement d'une absence de source d'écroutissage à cause de l'absence de sources de dislocations. Une nouvelle approche a été proposée afin d'obtenir un bon compromis entre résistance mécanique et bonne ductilité. Elle consiste à nanostructurer le matériau par déformation plastique intense avant le traitement de précipitation [Zha 04, Cer 05 et Kim 05]. En effet, de fins précipités, en épinglant les dislocations, pourraient jouer le rôle d'écroutissage et offrir

une potentielle ductilité. C'est intéressant de noter que cette approche peut être aussi utilisée dans le cas des alliages intermétalliques, de sorte que le traitement de mise en ordre à basse température permet de restaurer l'ordre à grande distance et offrir de bonnes propriétés magnétiques. L'application de cette approche présente quelques complications à cause de la grande densité de défauts (lacunes, dislocations,...) créés au cours de la déformation plastique intense, poussant le système loin de son équilibre thermodynamique. En effet, Lors des traitements thermiques nécessaires pour les transformations de phases dans les matériaux hyper déformés (précipitation, mise en ordre), la restauration, la recristallisation et la croissance des grains peuvent se produire. Ainsi, la précipitation hétérogène le long des dislocations et / ou des joints de grains et l'accélération de la cinétique de précipitation sont susceptibles de se produire. Dans ce travail, nous avons essayé de comprendre l'effet de la déformation plastique sur les transformations de phases diffusives, notamment la précipitation et la mise en ordre. Pour cela, nous avons choisi deux systèmes modèles : CuCr (précipitation) et FePd (mise en ordre).

Le premier chapitre de ce mémoire est dédié à la présentation du contexte scientifique de notre étude. Nous commençons d'abord par la définition des alliages étudiés (CuCr et FePd) et la théorie de leurs transformations de phases (précipitation et mise en ordre). Ensuite, nous allons détailler les transformations de phases de ces alliages dans un état non déformé avant de justifier le choix et de rappeler le principe de la technique de déformation plastique adaptée à la problématique de chaque alliage. Puis, nous exposons le mécanisme de la nanostructuration des alliages métalliques élaborés par la déformation plastique intense ainsi que quelques exemples de transformations de phases induites par la déformation plastique intense. Finalement, on présente un bilan bibliographique sur les transformations de phases dans les matériaux déformés dont CuCr et FePd.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de réaliser ce travail. Nous portons une attention particulière à la sonde atomique tomographique qui est une technique bien adaptée pour l'étude de l'alliage CuCr.

Dans la partie A du chapitre III, nous présentons et discutons les résultats de la caractérisation des premiers stades de la précipitation du Cr dans le Cu dans un état initialement non déformé. Puis dans la partie B, on présentera l'effet de la déformation, préalable par laminage, sur la cinétique de précipitation du Cr. Ces résultats sont obtenus

principalement par la sonde atomique tomographique, le microscope électronique à transmission, ainsi les mesures de dureté et de conductivité électrique.

Dans le dernier chapitre, nous étudions le mécanisme de mise en ordre dans un alliage FePd nanostructuré par HPT, ces résultats sont obtenus principalement par le MET, diffraction des rayons X et les mesures magnétiques (VSM).

Finalement, la conclusion générale dégage les apports du travail effectué et présente les perspectives qu'il a ouvert.



## **Chapitre I : Contexte de l'étude**

## 1 Contexte de l'étude

Les métaux sont souvent utilisés sous forme d'alliages dont les microstructures finales sont issues de transformations de phases (précipitation, Ordre/désordre, décomposition spinodale,...). Elles sont liées à deux paramètres : le premier est thermodynamique contrôlé par la minimisation de l'enthalpie libre du système et le deuxième est cinétique contrôlé par la mobilité atomique. Par ailleurs, Les propriétés mécaniques ou magnétiques des alliages métalliques dépendent directement de leurs microstructures.

L'application d'une déformation plastique intense à des métaux et / ou à des alliages métalliques introduit une grande densité de défauts (lacunes, dislocations,...) au sein de leur microstructure, poussant le système loin de son équilibre thermodynamique. Le contrôle des transformations de phases dans les matériaux hyper déformés est un point critique à cause de la grande force motrice de recristallisation. Par ailleurs, pour maîtriser et optimiser les propriétés mécaniques et / ou magnétiques des matériaux hyper déformés, il est indispensable de comprendre l'effet de la déformation plastique sur les mécanismes de transformations de phases. Notamment, comment les microstructures originales sont elles transformées ? Comment les transformations de phases se produisent elles dans les matériaux déformés ?

Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'une déformation plastique intense sur les transformations de phases dans deux systèmes modèles, qui présentent deux transformations de phases différentes : CuCr (précipitation) et FePd (mise en ordre).

- Le premier alliage choisi dans cette étude est à base de cuivre (noté dans la suite du mémoire CuCr). Comme le montre le diagramme de phase binaire de l'alliage CuCr (Fig. 1. 1), le Cu et le Cr sont deux éléments immiscibles à basse température, ce qui donne lieu à une transformation de phase avec changement de composition, c'est la précipitation du Cr (cc) dans le Cu (cfc).

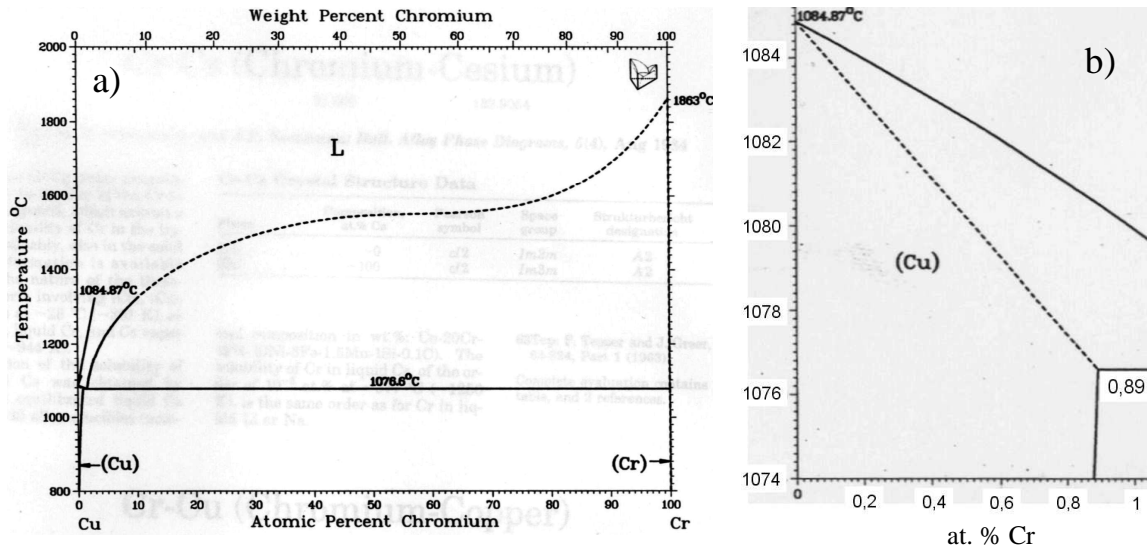


Figure 1. 1 : a) Diagramme de phase binaire du système CuCr, b) zoom sur la zone riche en Cu [Mas 87].

Les alliages de cuivre à durcissement structural (CuCr, CuCrZr) sont très utilisés dans de nombreuses applications lorsqu'une combinaison entre propriétés mécaniques et conductivité électrique ou thermique est recherchée. Par exemple, ils sont couramment utilisés pour la fabrication des caténaires [Liu 02], des électrodes pour soudages par points [Bat 01, Hol 00]. Ainsi, grâce à leur excellente résistance à la corrosion, ils sont devenus des candidats potentiels pour les échangeurs thermiques dans le réacteur international thermonucléaire expérimental (ITER) [Edw 07]. L'excellente combinaison entre les propriétés mécaniques et la conductivité électrique et / ou thermique est atteinte grâce à la faible solubilité du Cr dans le Cu à des températures inférieures à 500 °C, comme le montre le diagramme de phase binaire CuCr [Mas 87] (Fig. 1. 1). Cette caractéristique permet de germer une très forte densité de nano-précipités par traitement de précipitation permettant un accroissement de la limite élastique [Kni 73, Nag 75, Hol 00, Iva 02, Liu 02, et Edw 07]. La résistivité électrique et / ou thermique étant proportionnelle à la concentration en Cr en solution solide dans la matrice de Cu, la germination de précipités de Cr conduit à l'appauvrissement de la matrice, ce qui améliore la conductivité électrique et thermique.

- Le deuxième système choisi dans cette étude est un alliage binaire de FePd de composition équiatomique (Fe50-Pd50 % at.). Contrairement au système CuCr, l'alliage FePd équiatomique présente une transformation de mise en ordre sans changement de composition. Le diagramme de phase du système FePd est donné sur la Fig. 1. 2 [Mas 87]. On note la

présence de deux phases ordonnées dans la zone riche en Palladium : la phase  $L1_0$  (notée  $\gamma_1$ ), dont la composition est proche de Fe50Pd50 et la phase  $L1_2$  (notée  $\gamma_2$ ), de composition moyenne Fe25Pd75. Si on se positionne dans la région de composition proche de Fe50Pd50, l'alliage possède une transition ordre / désordre autour de la température 620°C [Mag 68, Sch 75].

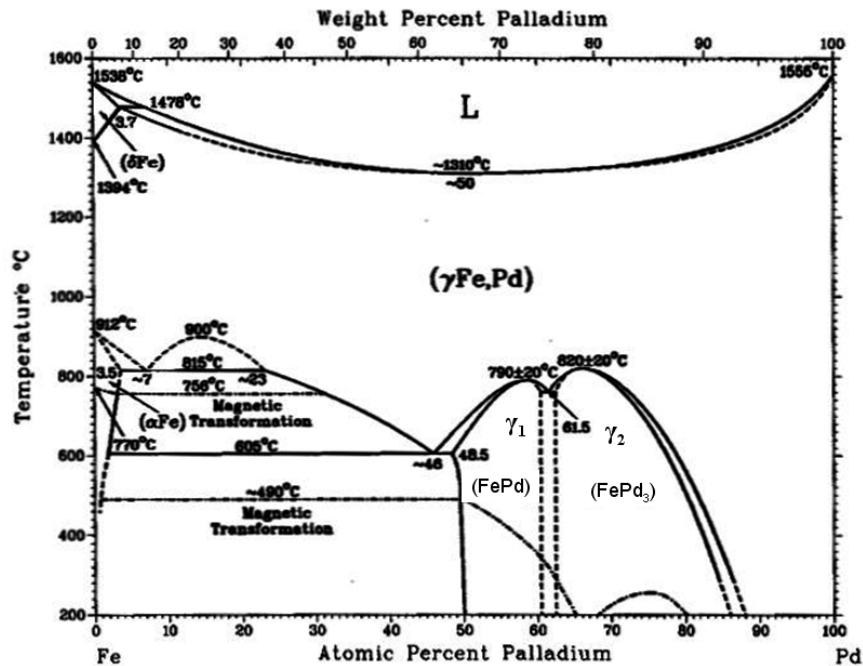


Figure 1. 2 : Diagramme de phase du système binaire FePd [Mas 87].

Les alliages intermétalliques ayant une composition proche de l'équiatomique obtenus par une combinaison de Fe ou de Co et de métaux nobles comme le platine (Pt) ou le palladium (Pd), présentent une forte anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale, de bonnes propriétés mécaniques [Wha 98] et une bonne résistance à la corrosion [Wel 99]. Ces caractéristiques sont associées à la formation de la phase ordonnée de structure  $L1_0$  [Bus 98]. Ces alliages sont des candidats potentiels pour des applications diverses comme : les films minces (supports d'enregistrement magnétique de haute densité [Iss 06]) ou des aimants permanents [Des 04]. Il faut noter que malgré leur coût relativement élevé, ils sont attractifs aussi pour certaines applications spécifiques, comme les implants médicaux ou bien dans des conditions extrêmes où une haute résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion sont recherchées.

## 2 Théorie des transformations de phases

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à rappeler les notions qui nous permettront d'interpréter de manière qualitative nos résultats. Bien que leur présentation soit simplifiée, cette approche permettra une compréhension globale des phénomènes de précipitation et de mise en ordre. Même si la précipitation du Cr dans le Cu s'effectue par changement de composition, alors que la mise en ordre dans l'alliage FePd est une transformation sans changement de composition. Ces deux transformations sont contrôlées par la germination, la croissance et la coalescence de la nouvelle phase. Nous ne nous intéressons donc qu'aux transformations de phases diffusives.

La mise en solution d'un élément B dans un métal pur A, jusqu'à une certaine limite de solubilité ( $X_B^L$ ) de l'élément allié, conduit à la formation d'une solution solide AB ayant la même structure cristallographique du métal pur dont elle dérive. Au-delà de la limite de solubilité, A et B peuvent former un composé intermédiaire ordonné  $A_xB_y$  qui présente une structure cristallographique différente de celle des métaux purs constituant l'alliage. Dans l'approche la plus simple, on considère l'énergie d'ordre  $\varepsilon$  [Kit 83] (équation 1. 1) :

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (1. 1)$$

Avec  $\varepsilon_{ij}$  l'énergie de liaison des atomes i et j

On peut distinguer trois différents cas :

- Si  $\varepsilon > 0$ , le système va tendre de se séparer en deux phases, riche en A d'une part, et riche en B de l'autre : c'est le cas de l'alliage CuCr.

- Si  $\varepsilon = 0$ , les atomes seront énergétiquement indiscernables et l'on aura une solution idéale et un désordre parfait.

- Si  $\varepsilon < 0$ , chaque atome va tendre à s'entourer d'un maximum de premiers voisins du type différent. L'état le plus stable de la combinaison chimique sera alors celui de chaque atome B

aura comme premiers voisins des atomes A et réciproquement. L'état est alors parfaitement ordonné : c'est le cas de l'alliage FePd.

## 2.1 La précipitation

### 2.1.1 Germination

On considère un alliage binaire A-B contenant  $N$  atomes, A est l'élément majoritaire (solvant) et B est l'élément dilué (soluté). Soit  $N_A$  et  $N_B$  respectivement les nombres d'atomes de A et de B, tel que  $N = N_A + N_B$ . On définit la concentration atomique en B comme suit :  $X_0 = N_B / N$ . Supposons que le diagramme de phase de l'alliage binaire A-B présente une lacune de miscibilité, ainsi les atomes de B diffusent thermiquement dans A. La phase stable de la matrice est  $\alpha$  et la nouvelle phase stable à germer est  $\beta$  [Deg 05].

Si on se place dans le cas d'une solution solide sursaturée ( $X_0$  est supérieure à  $X_\alpha$  qui est la concentration d'équilibre en B dans la phase  $\alpha$  à la température  $T$ ), des germes de composition  $X_\beta$  sont susceptibles de se former lors de fluctuations de composition. La force motrice de germination peut être donc définie comme la variation d'énergie libre entre l'état solution solide sursaturée et l'état d'équilibre dans lequel les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent avec des fractions volumiques déterminées par la règle du Levier. Ainsi, leurs compositions en élément B sont les compositions d'équilibre  $X_\alpha$  et  $X_\beta$  [Por 81] (Fig. 1. 3).

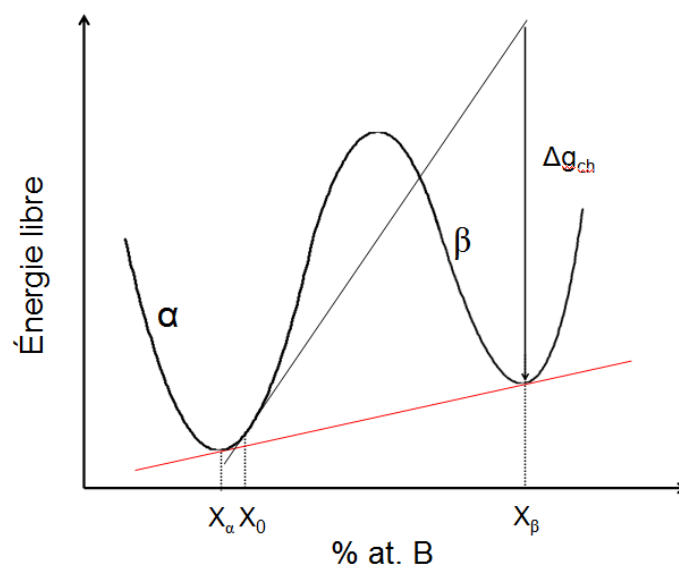


Figure. 1. 3 : Diagramme d'énergie libre dans un alliage binaire A-B présentant une lacune de miscibilité.

La formation d'un germe de la phase  $\beta$  entraîne une déformation élastique du réseau cristallin de la matrice et la création d'une interface. Il faut donc rajouter respectivement une énergie élastique ( $\Delta g_{el}$  par unité de volume) et une énergie d'interface ( $\gamma$  par unité de surface) du germe qui tendent à augmenter l'énergie du système. Si on suppose que la forme du germe est sphérique de rayon  $r$ , il est possible d'exprimer la variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon (équation 1. 2):

$$\Delta G(r) = (\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (1. 2)$$

La compétition entre le terme volumique négatif et le terme surfacique positif donne lieu à un maximum. Le rayon pour lequel ce maximum est atteint est appelé rayon critique de germination  $r^*$  et correspond à une taille critique en nombre d'atomes  $n^*$  (voir Fig. 1. 4).

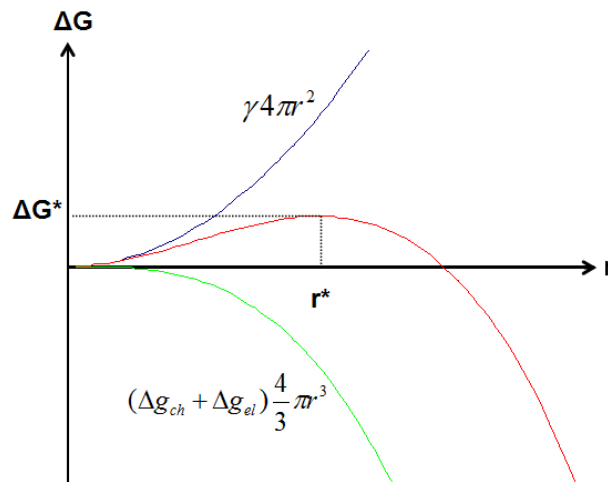


Figure 1. 4 : Variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon.

L'expression de  $r^*$  peut être définie à partir de l'équation 1. 3 :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}} \quad (1. 3)$$

Le maximum de la courbe donne la barrière d'énergie libre  $\Delta G^*$  à franchir pour créer un germe stable (équation 1. 4) :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})^2} \quad (1. 4)$$

Il faut noter que Zeldovich [Zel 43] a défini une zone autour de  $r^*$  dans laquelle  $\Delta G^*$  est portée d'un  $kT$ . A cause de l'agitation thermique, la barrière de germination peut être franchie dans un sens ou l'autre. Cela veut dire qu'un germe de rayon supérieur à  $r^*$  mais situé dans la zone de Zeldovich peut se redissoudre. Généralement, le facteur de Zeldovich ( $Z$ ) varie entre 1/100 et 1/20, il peut être calculé à partir de l'équation 1. 5 :

$$Z = \frac{V_{at}}{2\pi r^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \quad (1. 5)$$

Le flux de germination peut être défini comme le nombre de germes surcritiques par unité de temps et de volume, il peut être calculé à partir de l'équation 1. 6 [Soi 00] :

$$J_s = Z\beta^* N \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1. 6)$$

Avec  $N$  le nombre de sites de germination et  $\beta^*$  le taux d'accrochage d'un atome de soluté sur le germe (l'équation 1. 7) :

$$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2} D X_0}{a^4} \quad (1. 7)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion de soluté dans la matrice à une température donnée,  $X_0$  la concentration en sursaturation du soluté et  $a$  le paramètre de maille de germe.



Le flux  $J_s$  est un flux stationnaire qui va mettre un certain temps à s'établir. Ce temps est appelé temps d'incubation  $\tau$  et dépend de  $Z$  et de  $\beta^*$  suivant l'équation 1. 8 :

$$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z} \quad (1. 8)$$

Finalement, le taux de germination s'écrit comme suit [Cah 90] :

$$J^* = J_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (1. 9)$$

### 2.1.2 Croissance

La croissance des précipités de la phase  $\beta$  est contrôlée par la diffusion en volume. Elle fait intervenir l'échange d'atomes A et B à travers l'interface  $\alpha / \beta$  et la diffusion des solutés dans le volume. Le processus le plus lent contrôle la cinétique de croissance. On suppose qu'à l'interface  $\alpha / \beta$  on a un équilibre local, ainsi la concentration en soluté de la phase  $\beta$  est égale à la concentration d'équilibre  $X_\beta$ . Du côté matrice, la concentration  $X_i(r)$  (équation 1. 10) est égale à la concentration corrigée de l'effet Gibbs-Thomson [Wag 61].

$$X_i(r) = X_\alpha \exp\left(\frac{2\gamma_\beta V_\beta}{kT r}\right) \quad (1. 10)$$

Où  $V_\beta$  est le volume atomique du précipité,  $k$  la constante de Boltzmann.

Lorsque la diffusion à travers l'interface du précipité est plus rapide que le flux de soluté provenant de la matrice, on peut calculer la vitesse de croissance à partir de l'équation 1. 11 :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \frac{X(t) - X_i(r)}{X_\beta - X_i(r)} \quad (1. 11)$$

Avec  $X(t)$  la concentration de la matrice.

### 2.1.3 Coalescence

A la fin de la croissance, la force motrice disponible liée à la sursaturation de la phase  $\alpha$  devient très faible et ne peut pas faire croître les précipités par apport de soluté venant de la matrice. Selon l'équation de Gibbs Thomson (équation 1. 10), la solubilité étant plus grande autour des précipités de petite taille, ces derniers vont avoir tendance à se dissoudre tandis que les plus grands vont continuer à croître, entraînant donc une diminution de l'énergie du système. A une vitesse de croissance nulle, on a un rayon critique défini en fonction de la concentration  $X(t)$  de la matrice (l'équation 1. 12) [Wag 61].

$$r^{**}(t) = \frac{2\mathcal{W}_\beta}{kT} \frac{1}{\ln\left(\frac{X(t)}{X_\alpha}\right)} \quad (1. 12)$$

En phase de coalescence pure, l'évolution du rayon moyen  $\bar{r}$  de particules sphériques peut être calculée à partir de la relation de LSW [Lif 61, Wag 61]:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\mathcal{W}_\alpha}{kT} \frac{X_\alpha}{X_\beta - X_\alpha} t \quad (1. 13)$$

Lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion en volume, le rayon des précipités croît en  $t^{\frac{1}{3}}$  et la densité ( $N_v$ ) en  $t^{-1}$ . Alors, quand la croissance est contrôlée par les réactions d'interfaces, le rayon croît en  $t^{\frac{1}{2}}$  et la sursaturation décroît comme  $t^{-\frac{1}{2}}$  [Lif 61, Wag 61 et Mar73].

## 2.2 La mise en ordre

La transition ordre / désordre a été mise en évidence par Tamman dès 1919 [Tam 19] dans les alliages métalliques. Aujourd'hui, elle apparaît comme un type de transformation très répandu, non seulement dans les alliages métalliques, mais aussi dans de nombreux oxydes, carbures, nitrures,... D'une façon très simplifiée, cette transition est contrôlée par la compétition entre deux tendances opposées : l'une de mise en désordre, caractérisée par

l'effet entropique qui devient dominant à haute température. L'autre, de mise en ordre, caractérisée par un terme enthalpique qui domine à basse température [Kit 83]. L'origine physique de la tendance de mise en ordre peut être variée : contraintes stériques, couplages magnétiques (Ferro ou antiferromagnétique), couplage électrique, couplages chimiques (démixtion ou mise en ordre). Ce sont ces derniers qui feront l'objet de notre étude sur l'alliage FePd.

Soit un alliage binaire A-B de composition stœchiométrique. L'alliage est dit ordonné si les atomes A et B forment un arrangement périodique les uns par rapport aux autres (Fig. 1. 5 (a)). L'alliage est dit désordonné si les atomes A et B sont disposés au hasard (Fig. 1. 5 (b)).

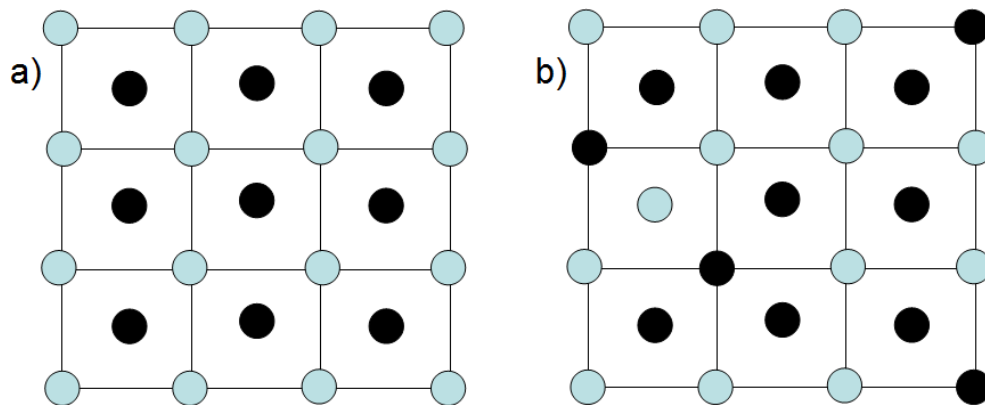


Figure 1. 5 : Schéma montrant : a) un état ordonné et b) état désordonné d'un alliage binaire A-B.

Si la température s'élève, deux atomes A et B peuvent alors échanger leurs positions, ce qui conduit à une création du désordre et à une augmentation de l'entropie du système. Dans le bilan de l'énergie libre ( $G = H - TS$ ), le terme entropique  $-TS$  devient significatif et la création du désordre tend à diminuer l'enthalpie libre du système : c'est l'effet entropique. Finalement, lorsqu'un désordre important a déjà été établi, son accroissement devient de plus en plus facile.

La transition ordre / désordre se produit selon deux mécanismes différents : selon qu'il s'agit d'une transition du premier ordre ou du deuxième ordre. La transition du premier ordre se fait suivant un processus de germination de nouveaux domaines ordonnés au sein du matériau désordonné, ensuite croissance et coalescence de ces derniers, c'est le cas du

système FePd [Mag 68, Shc 75]. Alors que la transition du second ordre est brusque (similaire à une décomposition spinodale). Si on définit un paramètre d'ordre qui permet de mesurer le degré d'ordre, c'est ce caractère qui permet de définir la température critique ( $T_c$ ) dite température de transition ordre / désordre. Le paramètre d'ordre  $\eta$  peut être exprimé comme suit [Por 81]:

$$\eta = \frac{P_B^\beta - X_B}{1 - X_B} \quad (1.14)$$

Avec  $X_B$  est la concentration de B dans l'alliage A-B et  $P_B^\beta$  la probabilité d'occupation du site  $\beta$  par un atome B.  $P_B^\beta$  vaut  $X_B$  (respectivement 1) pour un état totalement désordonné (respectivement pour un état totalement ordonné).  $\eta$  vaut 0 (respectivement 1) pour un état totalement désordonné (respectivement pour un état totalement ordonné).

**Remarque :** Dans les alliages intermétalliques ayant une transition du premier ordre (cas de l'alliage FePd), le paramètre d'ordre représente la fraction volumique de la phase ordonnée. Le degré d'ordre chimique peut être étudié expérimentalement par la diffraction des rayons X (voir chapitre 2).

De nombreuses propriétés (mécaniques, magnétiques, physiques...) sont sensibles au degré d'ordre des alliages concernés. Par exemple, l'ordre à grande distance durcit le matériau et peut contribuer à l'optimisation de certaines propriétés physiques (conductivités électrique et thermique) et magnétiques [Bus 98].

### 3 Transformations de phases dans les systèmes CuCr et FePd

#### 3.1 Précipitation du Cr dans le Cu (Alliages CuCr dilués)

Les alliages de type CuCr ont été étudiés depuis plus d'un siècle avec la première étude microscopique rapportée par Guillet en 1906 [Gui 06]. Les premières données sur le diagramme de phase binaire sont rapportées par Hindrichs en 1908 [Hin 08]. Ainsi, la cinétique de précipitation a été étudiée en utilisant des méthodes indirectes, comme la

diffraction des rayons X ou la dilatométrie [Nag 75, Wil 60]. Ces expériences ont soulevé certaines questions fondamentales sur la forme et la structure cristallographique des précipités de Cr. A partir des années 70, les précipités nanométriques de Cr ont pu être observés à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) [Kni 73, Kom 75, Nag 75, Wea 79 et Rdz 86], en commençant une longue controverse sur leur structure cristallographique et leurs relations d'orientation avec la matrice de Cu (cfc).

### 3.1.1 Structure cristallographique des précipités de Cr

La structure cristallographique d'équilibre du Cr est cubique centré (cc). Cependant, aux premiers stades de précipitation du Cr dans le Cu, il a été proposé par plusieurs auteurs que les précipités riches en Cr pouvaient présenter une structure cristallographique métastable de type cubique à faces centrées (cfc) [Kni73, Rdz 86 et Bat 01]. En 1960, Williams [Wil 60] a étudié l'alliage CuCr aux premiers stades de précipitation avec des méthodes indirectes (diffraction des rayons X et dilatométrie). Ainsi, il a rapporté que les précipités riches en Cr semblent d'abord germer avec leur structure métastable cohérente (cfc) avec la matrice de Cu. Ensuite, ils se transforment vers une structure d'équilibre cc. Ainsi, Knights et Wilkes [Kni 73] ont observé à l'aide du MET conventionnel des précipités riches en Cr cohérents avec la matrice de Cu dans un alliage CuCr vieilli 4 h à 600 °C. Cependant, Komem et Rezek [Kom 75] ont trouvé dans un état vieilli juste 2 h à 600 °C des taches de diffraction correspondant à la structure cc, ils ont suggéré par la suite l'existence de plus de deux relations d'orientation entre les précipités riches en Cr de structure cc et la matrice de Cu de structure cfc. Weatherly et al. [Wea 79] ont étudié l'alliage CuCr aux premiers stades de précipitation (2 h à 475 °C), en se basant sur la diffraction électronique, ils ont conclu que les précipités riches en Cr avaient une structure cristallographique cubique centrée et respectent une relation d'orientation K-S avec la matrice de Cu (cfc). Alors que Hall et al [Tam 85] ont rapporté l'existence de plusieurs relations d'orientation entre la matrice de Cu (cfc) et les précipités du Cr (cc) varient de K-S au N-W (voir la définition de ces relations d'orientation en annexe 1) Une partie de l'énigme a été résolue en 2000 grâce aux travaux de Fujii et co-auteurs [Fuj 00]. En effet, les observations en MET conventionnel de l'alliage Cu-0,2Cr (Wt. %) vieilli 4 h à 500 °C (Fig. 1. 6) ont montré l'existence des contrastes de grains de café qui pouvaient correspondre à des précipités riches en Cr de structure cohérente (cfc) avec la matrice de Cu. Cependant, la ligne de non contraste du grain de café varie d'un précipité à l'autre.

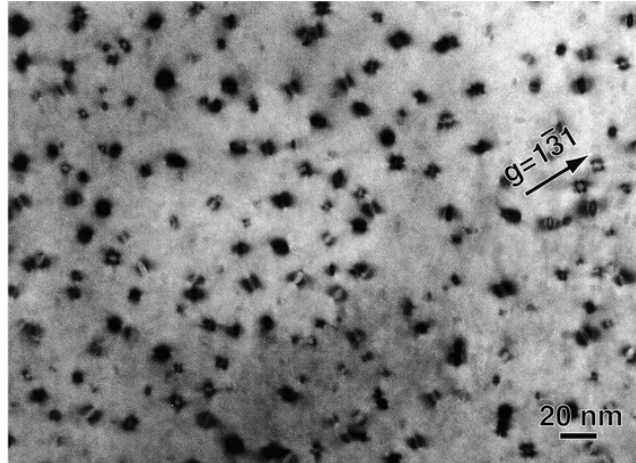


Figure 1. 6 : Image en champ clair obtenue suivant l'axe de zone [211] de l'état vieilli 4 h à 500 °C montrant des contrastes de grains de café correspondant aux précipités riches en Cr [Fuj 00].

Il est intéressant de noter que si tous les précipités sont cohérents avec la matrice du Cu (cfc), un contraste uniforme de grain de café avec des lignes de non contraste parallèles devrait être observé dans ces conditions. Il est donc difficile de conclure sur la structure ou la morphologie des précipités riches en Cr, à partir de la microscopie électronique à transmission conventionnelle. Pour avoir plus d'informations, des caractérisations en MET à haute résolution ont été entreprises par Fujii et co-auteurs [Fuj 00]. Ainsi, ils ont montré l'existence de deux types de précipités de Cr.

**Type 1** : Contraste de moiré avec une périodicité de 0,62 nm et quasi-parallèle à la direction cristallographique [533] (Fig. 1. 7 (a)). Le cliché de nano-diffraction correspondant (Fig. 1. 7 (b)) montre l'existence des taches de diffraction (indiquées par des flèches) du Cr de structure cristallographique cc. Ce diagramme de diffraction est en parfait accord avec celui attendu pour un précipité de Cr de structure cc ayant une relation d'orientation N-W avec la matrice de Cu (cfc) (Fig. 1. 7 (c)).

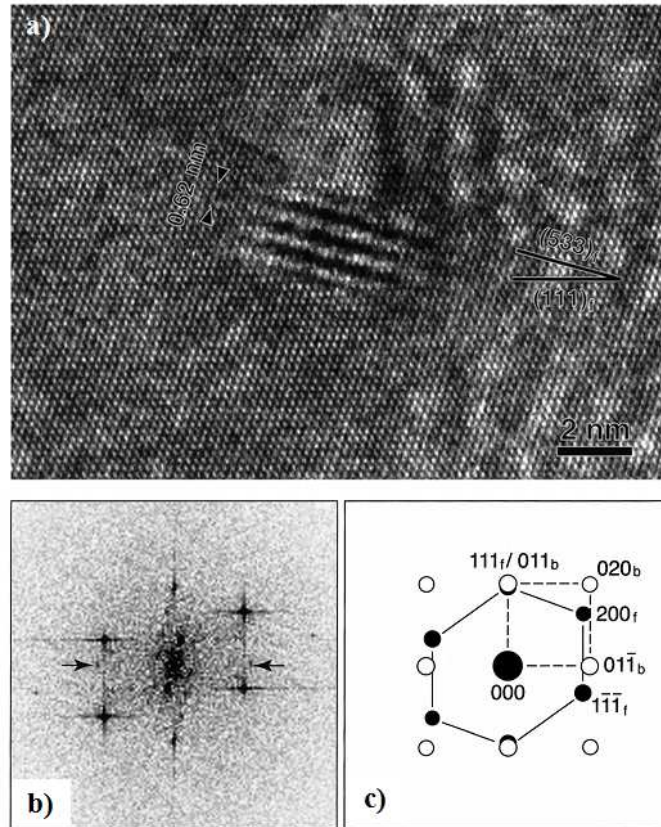


Figure 1. 7 : (a) Image MET à haute résolution de l'état vieilli 4 h à 500 °C suivant l'axe de zone [0-11] montrant un contraste de moirés parallèles à la direction [533] correspondant à un précipité riche en Cr, la périodicité entre les moirés vaut 0,62 nm, (b) cliché de la nano-diffraction correspondant au précipité révélé dans l'image du METHR, (c) schéma du cliché de diffraction indiquant la relation d'orientation N-W du Cr (cc) avec le Cu (cfc) [Fuj 00].

- **Type 2** : Contraste de moiré (périodicité de 1,17 nm) correspondant à des précipités du Cr de structure cristallographique cc (Fig. 1. 8 (a)). Le cliché de nano-diffraction correspondant (Fig. 1. 8 (b)) est en parfait accord avec celui attendu pour un précipité de Cr ayant une relation d'orientation K-S avec la matrice de Cu (cfc) (Fig. 1. 8 (c)).

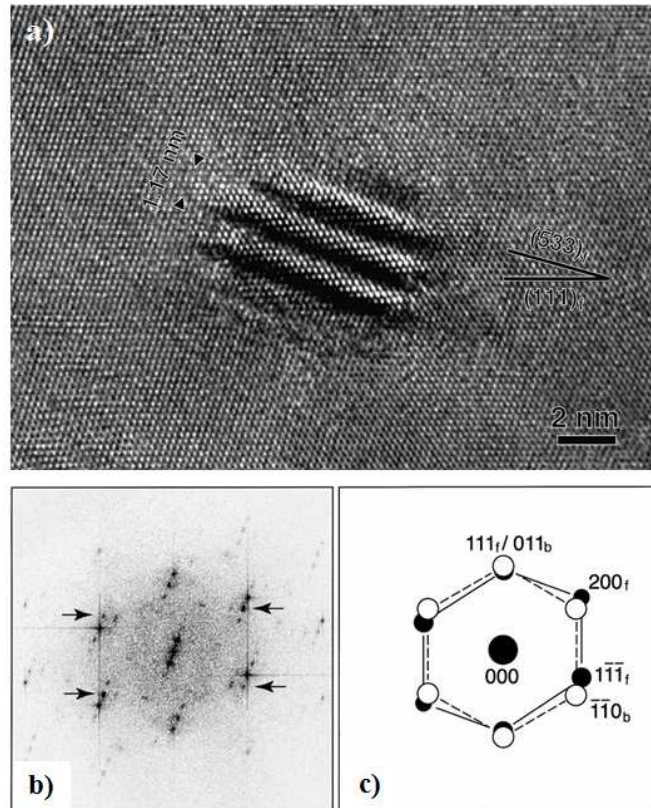


Figure 1. 8 : (a) Image MET à haute résolution de l'état vieilli 4 h à 500 °C suivant l'axe de zone [0-11] montrant un contraste de moirés parallèles à la direction [533] correspondant à un précipité riche en Cr, la périodicité entre les moirés vaut 1,17 nm, (b) cliché de la nano-diffraction correspondant au précipité révélé dans l'image du METHR, (c) schéma du cliché de diffraction indiquant la relation d'orientation suivant K-S. du Cr (cc) avec le Cu (cfc) [Fuj 00].

En conclusion, deux types de précipités riches en Cr de structure cc ayant une relation d'orientation suivant N-W et K-S avec la matrice de Cu (cfc) peuvent coexister. Ainsi, Fujii et co-auteurs ont montré qu'après des temps de vieillissement relativement longs (24 h à 500 °C), un seul type de précipités de Cr (cc) ayant une relation d'orientation suivant K-S existe. Cela montre que ces derniers croissent au détriment de ceux ayant une relation d'orientation suivant N-W. Cependant, il subsiste quelques interrogations sur les mécanismes de cette transformation. Il est à noter que Batra et co-auteurs [Bat 02] ont étudié l'alliage CuCrZr en MET conventionnelle. Ils ont observé des taches de diffraction (indiquées par la flèche sur l'image de la Fig. 1. 9) situées à mi chemin entre la tache centrale et les taches de diffraction de type {200} correspondant au Cr cc. Ils ont donc proposé l'existence d'une phase ordonnée



chimiquement (métastable, non prévue par le diagramme de phase) dont la composition est équiatomique (Cu50-Cr50 (% at.)) de structure B2.

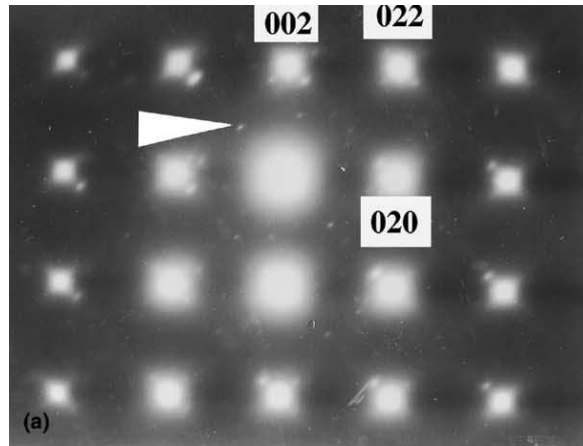


Figure 1. 9 : Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [100] de l'alliage CuCrZr vieilli 5 h à 480 °C montrant l'existence des taches de surstructure (indiquées par la flèche) pourraient correspondre à la phase B2 [Bat 02].

La germination des précipités avec une structure cristallographique différente de celle de la matrice est un problème fondamental. Des critères géométriques (en utilisant le concept de ligne invariante) ont été adoptés avec succès pour expliquer les relations d'orientation entre les précipités et la matrice [Dah 82]. Cependant, il est intéressant de noter que dans les systèmes à base de Cu, plusieurs scénarii très différents peuvent se produire notamment dans les premiers stades de décomposition. Cela peut indiquer que l'anisotropie de l'énergie élastique et de l'énergie d'interface pourraient jouer également un rôle fondamental dans la cinétique de précipitation. Par exemple, dans le système CuBe, une séquence complexe de phases métastables a été proposée. D'abord, la germination de zones GP ensuite la formation de la phase stable B2 [Rio 80]. Dans le système CuFe, il a été rapporté la germination d'une phase métastable de précipités de Fe ayant une structure cfc qui restent stables jusqu'à 50 nm de taille [Wad 88, Hei 03]. Tandis que dans le système symétrique (FeCu), les auteurs ont suggéré la germination des précipités de Cu avec une structure métastable cubique centrée. Mais ces derniers commencent à se transformer progressivement vers la structure stable cfc lorsque les précipités atteignent quelques nanomètres de taille [Oth 94]. Pour ce système, il est également intéressant de noter que dans les premiers stades de précipitation, les précipités

contiennent une quantité importante de Fe, beaucoup plus élevée que la limite de solubilité donnée par le diagramme de phase [Goo 73, Par 96].

### 3.1.2 Forme des précipités de Cr

Quelque soit leur structure cristallographique, les nano-précipités riches en Cr induisent des distorsions de la matrice de Cu. Il est donc difficile de déterminer leur morphologie à l'aide du MET conventionnel et particulièrement aux premiers stades de précipitation. Certains auteurs les décrivent comme des zones GP (quelques plans atomiques) [Tan 85], d'autres comme des sphères [Hol 00], des ellipsoïdes [Fuj 00], des plaquettes [Nag 75, Kom 75], des bâtonnets [Wea 79] ou des dodécaèdres [Zho 08]. Sur la Fig. 1. 10. la projection 2D d'un précipité riche en Cr révèle une forme d'ellipsoïde. Cependant, à ce jour aucune information concernant la morphologie 3D des précipités riches en Cr n'est disponible pour les premiers stades de décomposition.

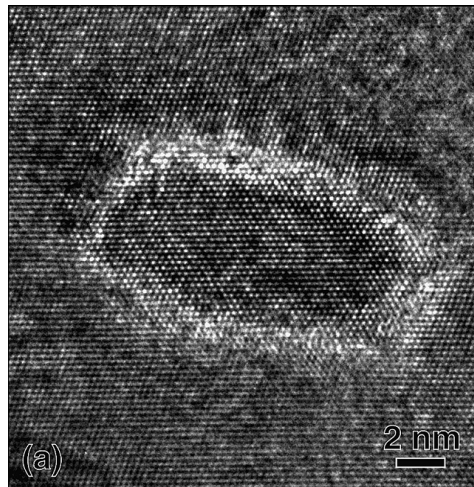


Figure 1. 10: Image de MET à haute résolution montre le contraste d'un précipité du Cr sous forme d'ellipsoïde et de structure cc ayant une relation d'orientation K-S avec la matrice de Cu (cfc) [Fuj 00].

### 3.1.3 Composition des précipités de Cr

La composition exacte des précipités de Cr aux premiers stades de précipitation fait partie des questions non résolues jusqu'à ce jour pour le système CuCr. Notons que Hatakeyama et co-auteurs [Hat 08, Hat 09] ont récemment utilisé la sonde atomique

tomographique pour caractériser des précipités riches en Cr en 3D et pour déterminer leur composition chimique. Cependant, dans leur étude, ils ne se sont intéressés qu'à des stades de précipitation très avancés.

L'étude en sonde atomique tomographique des premiers stades de précipitation du Cr dans le Cu dans un état initialement non déformé est donc un point important dans ce travail.

### 3.2 Mise en ordre dans l'alliage FePd

#### 3.2.1 *Cristallographie de l'alliage FePd*

La phase désordonnée ( $\gamma$ ) de l'alliage FePd équiatomique (Fig. 1.11 a) est de structure cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 3,80 \text{ \AA}$  [Pea 64]. La phase ( $\gamma_1$ ) ordonnée, de type  $L1_0$ , est constituée d'une alternance de plans Fe purs et Pd purs, le réseau de sites étant une structure quadratique à faces centrées (Fig. 1.11 b). Ses paramètres de maille sont  $a = 3,85 \text{ \AA}$  et  $c = 3,72 \text{ \AA}$  [Pea 64] avec un rapport de paramètres de maille  $c/a = 0,966$ , elle est dérivée de la structure cristallographique cfc.

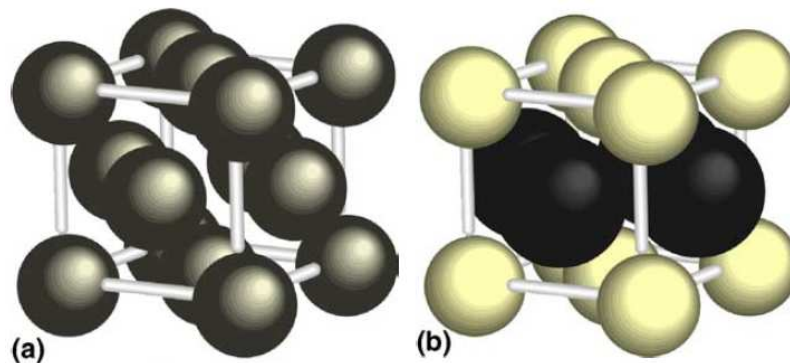


Figure 1. 11 : (a) Schéma de la phase cubique à faces centres (notée  $\gamma$ ) de l'alliage FePd (équiatomique), (b) schéma de la quadratique  $L1_0$  (notée  $\gamma_1$ ), constituée d'une alternance de plans Fe purs et Pd purs [Lau 55].

### 3.2.2 *Mise en évidence de la phase $L1_0$*

La mise en ordre de l'alliage FePd se traduit par l'apparition des pics de surstructure relatifs à la phase  $L1_0$  (i.e. (100) et (110)) (Fig. 1. 12), mais il y a aussi un dédoublement des pics ( $\{200\}$  et  $\{002\}$ ) car les axes  $a$  et  $c$  ne sont pas équivalents pour la phase ordonnée.

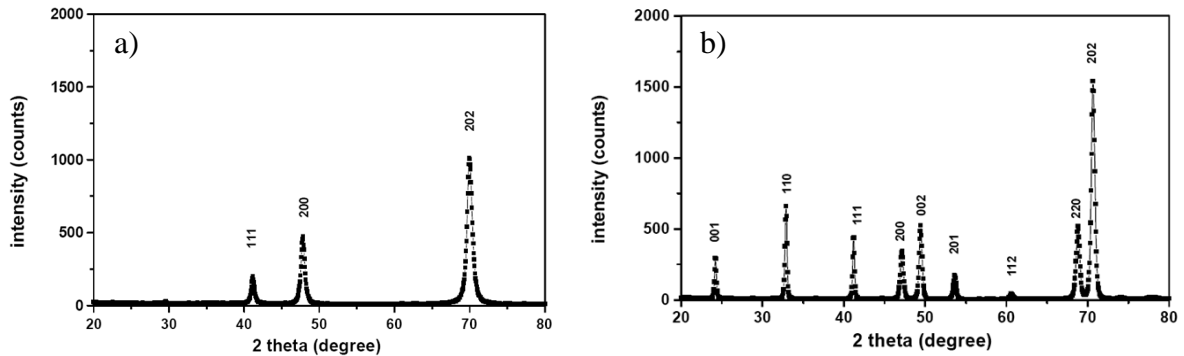


Figure 1. 12 : Diffractogrammes X de l'alliage  $Fe_{50}Pd_{50}$  (% at.) : a) de la phase désordonnée (cfc) et b) de la phase ordonnée ( $L1_0$ ) [Iss 06].

Lors d'une cinétique de mise en ordre, la position des pics se décale jusqu'à une position d'équilibre lorsque la mise en ordre est terminée. Ainsi, en utilisant la technique de diffraction des rayons X, il est donc possible de suivre la cinétique de mise en ordre de l'alliage FePd en calculant le rapport  $c/a$  en fonction du temps.

### 3.2.3 *Caractéristiques de la phase $L1_0$*

#### 3.2.3.1 *Variants*

La transformation de la structure cfc vers la structure  $L1_0$  passe par le rétrécissement de l'axe  $c$  de la structure cfc [Lau 05]. Ainsi, puisqu'il y a trois axes équivalents dans la structure cfc, la transformation peut s'effectuer suivant les trois axes, ce qui donne lieu à trois orientations différentes ou « variants » de la structure  $L1_0$  (Fig. 1. 13).

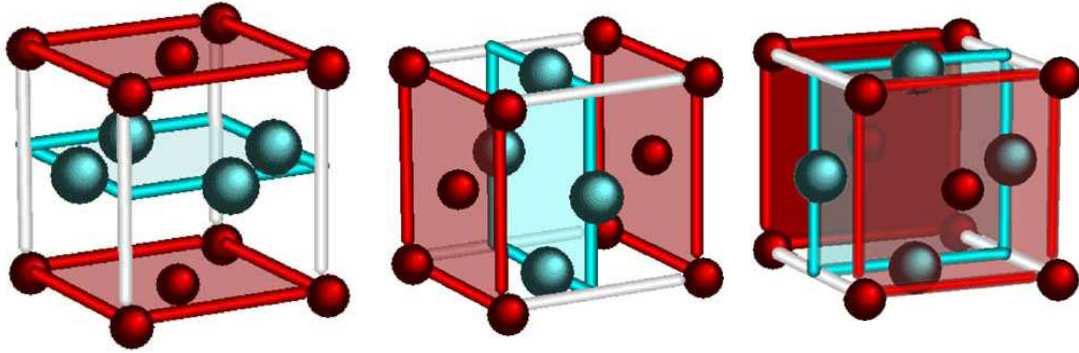


Figure 1. 13 : Schéma montrant les trois variants de la structure  $L1_0$  résultantes de la transition à partir de la structure cfc [Lau 05].

### 3.2.3.2 Parois d'antiphase

Les parois d'antiphase sont des caractéristiques particulières des alliages ordonnés qui ne sont pas présentes dans les alliages désordonnés. Une paroi d'antiphase est une interface qui sépare deux régions d'un cristal, ou domaines, de même orientation cristallographique mais déplacées d'un vecteur  $R$ . L'alliage Fe50-Pd50 ordonné présente un seul type de paroi d'antiphase (Fig. 1. 14) caractérisé par un vecteur de déplacement  $R = a / 2 \langle 110 \rangle$ , où  $a$  représente le paramètre de maille.

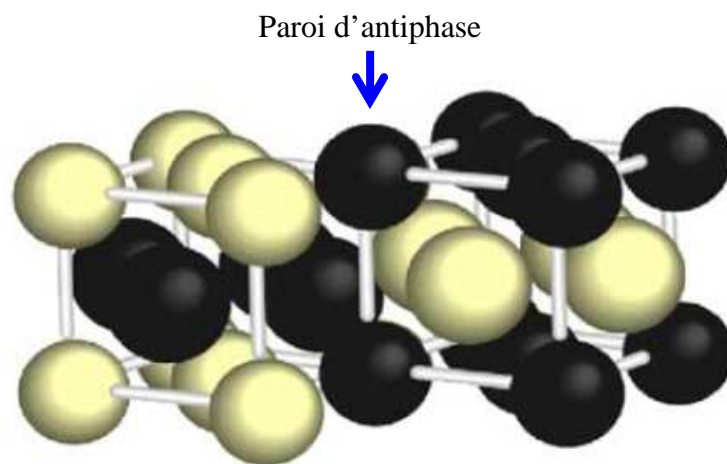


Figure 1. 14: Schéma d'une paroi d'antiphase de la phase  $L1_0$  [Lau 05].

### 3.2.3.3 Propriétés magnétiques

La phase cfc de l'alliage Fe<sub>50</sub>-Pd<sub>50</sub> (% at.) est ferromagnétique avec une température de Curie est voisine de 430 °C [Geh 97] (la phase désordonnée est métastable à cette température). La direction de facile aimantation est la direction cristallographique [111] :  $K_1 = -10^{-3} \text{ J / cm}^3$ . La phase L1<sub>0</sub> est aussi ferromagnétique avec une température de Curie voisine de 470 °C. Cette phase possède une anisotropie magnétique uniaxiale : l'axe de facile aimantation est l'axe c. Les données de la littérature concernant la constante d'anisotropie uniaxiale  $K_u$  varient entre 1,7 et 3 J / cm<sup>3</sup>. La dispersion de ces valeurs résulte probablement des différences dans le degré d'ordre des échantillons étudiés par les auteurs.

## 3.3 Mécanisme de mise en ordre

La mise en ordre de l'alliage Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> a été largement étudiée par différentes techniques [Yan 00, Kle 94]. La diffraction des rayons X et la diffraction électronique montrent que lors d'un traitement isotherme de mise en ordre, le rapport  $c / a$  évolue avec le temps de vieillissement jusqu'à une valeur d'équilibre correspondant à la phase L1<sub>0</sub>. L'évolution du rapport  $c / a$  est associée au processus de mise en ordre contrôlé par le mécanisme de germination-croissance-coalescence des domaines ordonnés [Mag 68, Shc 75]. A la composition équiatomique, la transition ordre / désordre de l'alliage FePd a lieu vers 620 °C. La Fig. 1 .15 représente le diagramme TTT de l'alliage FePd massif donnant la fraction volumique de la phase ordonnée dans un échantillon initialement désordonné, en fonction de la température et de la durée de recuit [Gus 87]. Ce diagramme montre que la mise en ordre est plus rapide pour une température voisine de 550 °C, dans ces conditions 90 % en volume de l'échantillon est ordonné après une heure.

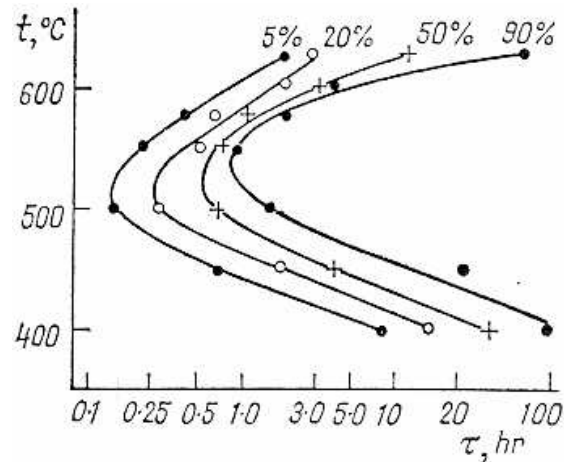


Figure 1. 15 : Diagramme Temps-Transformation-Température (TTT) de l'alliage FePd massif donnant la fraction volumique de la phase ordonnée dans l'échantillon, en fonction de la température ( $t$ ) et de la durée ( $\tau$ ) de recuit [Gus 87].

La formation de la phase ordonnée conduit à des contraintes élastiques ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 > 0$  et  $\epsilon_3 < 0$ ) dues aux différences de paramètre de maille, suivant les principaux axes du cube de la phase désordonnée. Ces contraintes élastiques constituent une barrière de germination de la phase ordonnée [Zha 91]. Durant l'étape de croissance, les interactions élastiques entre les deux phases se relaxent par la formation de macles et le rapport  $c/a$  évolue vers sa valeur d'équilibre [Zha 91, Kle 95 et Che 92]. Cela donne lieu à une structure maclée « polytwinned structure » (voir Fig. 1. 16).

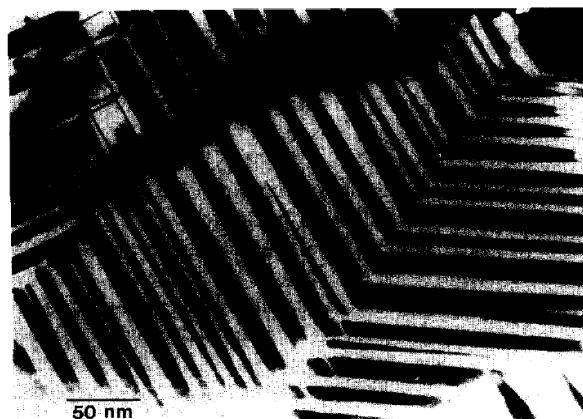


Figure 1. 16 : Image du champ sombre de l'alliage FePd ordonné montrant une microstructure maclée caractéristique de ce type d'alliage [Kle 95].

Il est intéressant de noter que durant la mise en ordre de l'alliage FePd, l'interface entre la phase ordonnée et la phase désordonnée reste cohérente. Ainsi, les trois variants de la phase  $L1_0$  peuvent être facilement distingués [Kle 95].

Le plan d'habitat des domaines ordonnés aux premiers stades de mise en ordre est un point controversé dans la littérature [Tya 64, Hir 62]. Certains auteurs ont suggéré que la phase ordonnée germait sous forme de plaquettes dont le plan d'habitat est la famille des plans  $\{100\}$  de la phase désordonnée [Tya 64]. En revanche, Hirabayashi et Weissmann [Hir 62] ont supposé que la phase  $L1_0$  germait sous forme de plaquettes dont le plan d'habitat est la famille des plans  $\{110\}$ . Cette proposition est basée sur l'étalement des taches de diffractions correspondantes aux plans  $\{110\}$ . De plus, Lelovic [Lel 90] a conclu en utilisant le microscope ionique que le plan d'habitat de la phase  $L1_0$  est la famille des plans  $\{110\}$ , ce qui est en accord avec la théorie de contraintes élastiques [Mut 90].

Les structures des bandes maclées montrent souvent une forte densité de parois d'antiphase car elle est dérivée de l'empiètement des domaines ordonnés ( $L1_0$ ) sous l'influence de l'énergie élastique qui résulte de l'émergence de la phase ordonnée au sein de la phase désordonnée durant la transition ordre / désordre. En conclusion, la mise en ordre de l'alliage FePd semble donc contrôlée par la minimisation des contraintes élastiques.

Par ailleurs, lorsque la taille des grains est supérieure à 20  $\mu\text{m}$ , l'origine de l'augmentation du champ coercitif de l'alliage FePd est due à la formation d'une forte densité de macles et de parois d'antiphases, alors que la contribution des joints de grains est négligeable [Kle 95]. En revanche, lorsque la taille de grains est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, les joints de grains jouent un rôle principal dans le blocage de parois des domaines magnétiques [Zha 92]. Ainsi, autres études [Kle 95, Des 04] ont montré que le champ coercitif est inversement proportionnel à la taille de grains de la phase  $\gamma_1$ -FePd ( $L1_0$ ) selon l'équation empirique 1. 15 :

$$H_c = \beta(\gamma M_s) \times \frac{1}{D} \quad (1. 15)$$

Où  $\beta$  est un facteur dépendant de la géométrie du germe pour le domaine d'aimantation inversée (varie entre 1 et 5),  $\gamma$  est l'énergie de la paroi du domaine magnétique ( $\gamma = 17 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$  [Zha 91]),  $M_s$  est l'aimantation à saturation ( $M_s = 1100 \text{ emu/cm}^3$  [Kle 95]) et  $D$  est le diamètre des grains.



En utilisant l'équation 1. 15, Deshpande et co-auteurs [Des 04] ont calculé l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille de grain pour  $\beta = 3,5$ . Si on parvient à obtenir un alliage FePd ordonné dont la taille de grains moyenne est inférieure à 200 nm, des champs coercitifs supérieurs à 2,7 KOe peuvent être atteints. Mais c'est intéressant de noter qu'une limite d'application de l'équation 1. 15 peut exister, notamment lorsque la taille de grains devient plus petite que celle des domaines magnétiques qui sont généralement de l'ordre de 240 à 330 nm [Wha 98, Shc 75].

#### **4 Déformation plastique pour les systèmes CuCr et FePd**

Le choix de la technique de déformation plastique dans chaque système (CuCr et FePd) dépend fortement de l'objectif de l'étude. Dans le cas du système CuCr, nous nous intéressons à étudier l'effet de la déformation plastique sur le mécanisme de la précipitation du Cr dans le Cu. Une étude préliminaire [Jes 06] a montré qu'une déformation plastique intense préalable par torsion sous pression intense (HPT : High Pressure Torsion) de l'alliage CuCr conduit à une grande force motrice de recristallisation. Par conséquent, lors d'un traitement de précipitation, on enregistre une cinétique trop rapide de recristallisation et de précipitation. Ce qui rend par la suite, très difficile de suivre la cinétique de précipitation dans un état hyper déformé notamment aux premiers stades de germination. Pour cette raison, nous avons choisi le laminage afin d'appliquer des taux de déformation modérés ( $\epsilon < 100\%$ ).

Dans le cas de l'alliage FePd, notre but est d'obtenir des tailles de grains nanométriques afin d'optimiser le champ coercitif de cet alliage. Les techniques de déformation plastique intense capables d'atteindre cet objectif sur lesquelles le plus grand nombre d'études existe sont l'extrusion coudée à aire égale (ECAP : Equal Channel Angular Pressing) et le HPT. Les expériences menées en HPT et en ECAP sur les mêmes types de matériaux ont montré que le HPT présente de nombreux avantages par rapport à l'ECAP [Val 96, Hor 96, Iwa 98 et Sto 02], notamment des taux de déformation bien plus importants et une capacité supérieure pour atteindre de très faibles tailles de grains. Pour cette raison, nous avons choisi de déformer l'alliage FePd par HPT.

#### 4.1 Laminage

La déformation plastique de l'alliage CuCr a été effectuée par laminage à température ambiante. La déformation est obtenue par écoulement continu du matériau entre deux cylindres tournant en sens opposés (Fig. 1. 17).

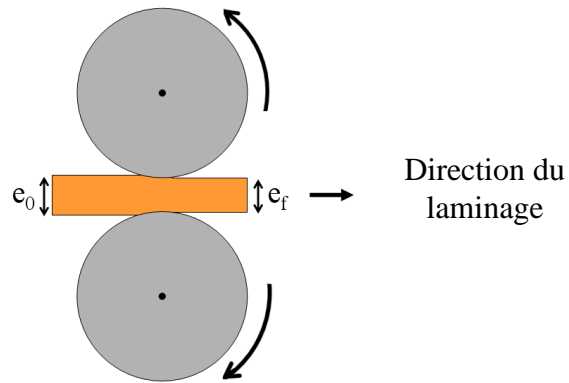


Figure 1. 17 : Schéma montrant le principe du laminage, le matériau subit une réduction d'épaisseur par écrasement entre les deux cylindres.

Le taux de déformation en laminage est calculé à partir de la relation (1. 16) :

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{e_0}{e_f}\right) \quad (1. 16)$$

Avec  $e_0$  l'épaisseur initiale de l'échantillon et  $e_f$  l'épaisseur finale.

La déformation par laminage des métaux et / ou des alliages métalliques conduit généralement à la formation de cellules de dislocations allongées perpendiculairement à la direction normal (ND) du laminage (Fig. 1. 18), on parle aussi d'une structure de type « pancake structure ».

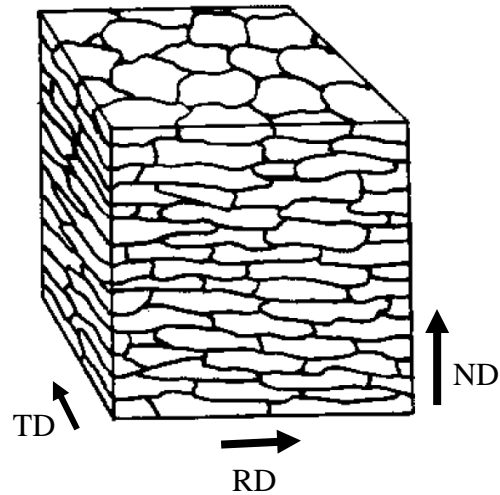


Figure 1. 18 : Schéma montrant une microstructure de type « pancake structure » en 3D. ND, RD et TD désignent respectivement la direction normale, longitudinale et transversale par rapport à la direction du laminage [Hei 99].

La Fig. 1. 19 montre une microstructure de type « pancake structure » obtenue après une déformation plastique par laminage (30 %) d'un alliage d'aluminium.

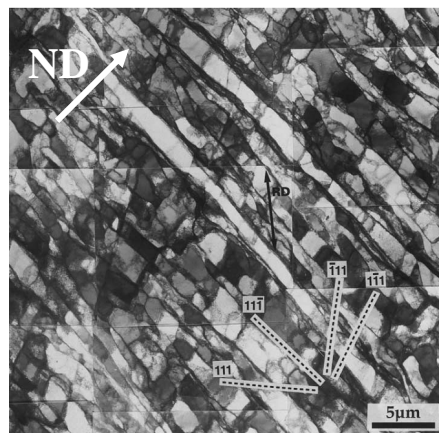


Figure 1. 19 : Image du MET en champ clair d'Al pur déformé à température ambiante par laminage (taux de réduction de 30 %) [Liu 98].

#### 4.2 Torsion sous pression intense (HPT : High Pressure Torsion)

La torsion sous pression intense (HPT) consiste à placer un échantillon en forme de disque entre deux enclumes, l'une est fixe pendant que l'autre tourne sur elle même

(Fig.1.20). L'application d'une forte pression (quelques GPa) permet la déformation de l'échantillon par cisaillement grâce aux forces de frottement entre ce dernier et les enclumes.

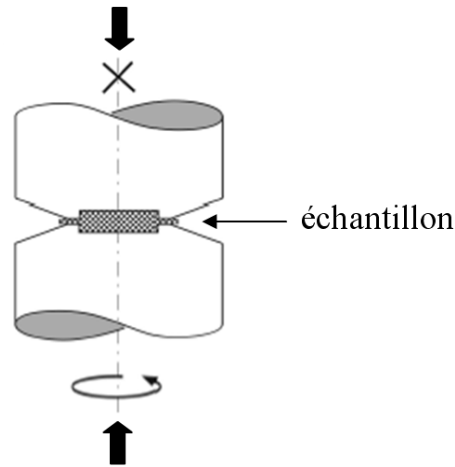


Figure 1. 20 : Schéma montrant le principe du HPT. L'échantillon est placé entre deux enclumes, l'une fixe et l'autre mobile qui crée la torsion [Val 00].

La déformation appliquée à l'échantillon est souvent exprimée en nombre de tours, mais il y'a une relation qui relie ce nombre de tours à un taux en cisaillement (équation 1. 17) [Val 00] :

$$\gamma = \frac{2\pi r.N}{e} \quad (1. 17)$$

Avec  $r$  le rayon de l'échantillon,  $N$  le nombre de tours de torsion et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.

A partir de l'équation 1. 17, il est évident que le taux de déformation en HPT dépend du rayon de l'échantillon. En principe, il est nul au centre et maximum au bord. Par ailleurs, le nombre de tours n'étant pas limité, donc il est possible d'atteindre des taux de déformation de plusieurs centaines au bord de l'échantillon.

La déformation plastique intense des métaux purs (exemple : Cu et Ni [Val 00, Zhi 03]) et des alliages métalliques (exemple : Al-3 % Mg [Hor 96]) conduit généralement à la

formation d'une microstructure à grains équiaxes avec une faible dispersion de taille et dont la taille moyenne peut être inférieure à 100 nm (Fig. 1. 21).

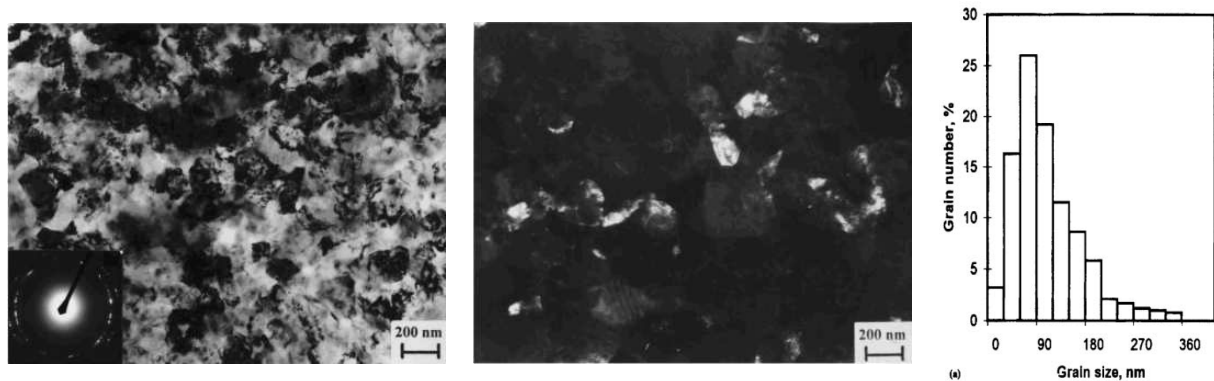


Figure 1. 21 : a) Image MET en champ clair de Cu déformé par HPT ( $\epsilon_v = 7$ ,  $P = 7$  GPa), b) image en champ sombre correspondant et c) histogramme de la distribution de tailles de grains [Val 00].

La Fig. 1. 22 permet d'observer l'évolution de la microstructure par microscopie électronique du Fe-Armco déformé par HPT ( $P = 7$  GPa, température ambiante) [Isl 97, Ger 94] pour différents stades de déformation. Aux premiers stades de déformation (nombre de tours entre 0,25 et 1), la microstructure (Fig. 1. 22 (a)) est constituée principalement de cellules de dislocations faiblement désorientées (entre 2 et 3°), de taille moyenne d'environ 400 nm. Pour des taux de déformation intermédiaire (entre 1 et 3 tours), on observe l'existence à la fois des cellules de dislocations et des nano grains (Fig. 1. 22 (b)). De plus, la taille des cellules diminue tandis que l'angle de désorientation augmente. Au dernier stade de déformation (5 tours, Fig. 1. 22 (c)), une microstructure homogène de nano grains de taille moyenne 100 nm est clairement visible. En se basant sur ces observations, les auteurs ont proposé un modèle qui explique l'évolution de la microstructure du système au cours du processus de déformation (Fig. 1. 23). Lors d'une déformation plastique intense, une grande densité de dislocations est produite ( $10^{14} - 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ), le système minimise donc son énergie en formant des cellules de dislocations au sein des grains initiaux [Mis 96] (Fig. 1. 23 (4)). La formation de ces dernières entraîne la fragmentation des grains en domaines cristallographiques plus petits. Lorsque le taux de déformation augmente, la taille des cellules de dislocations continue à diminuer alors que la désorientation va augmenter (Fig. 1. 23 (b)). Aux derniers stades de déformation, l'augmentation de la désorientation entre les cellules de dislocations entraîne la formation de nouveaux joints de grains (Fig. 1. 23 (c)).

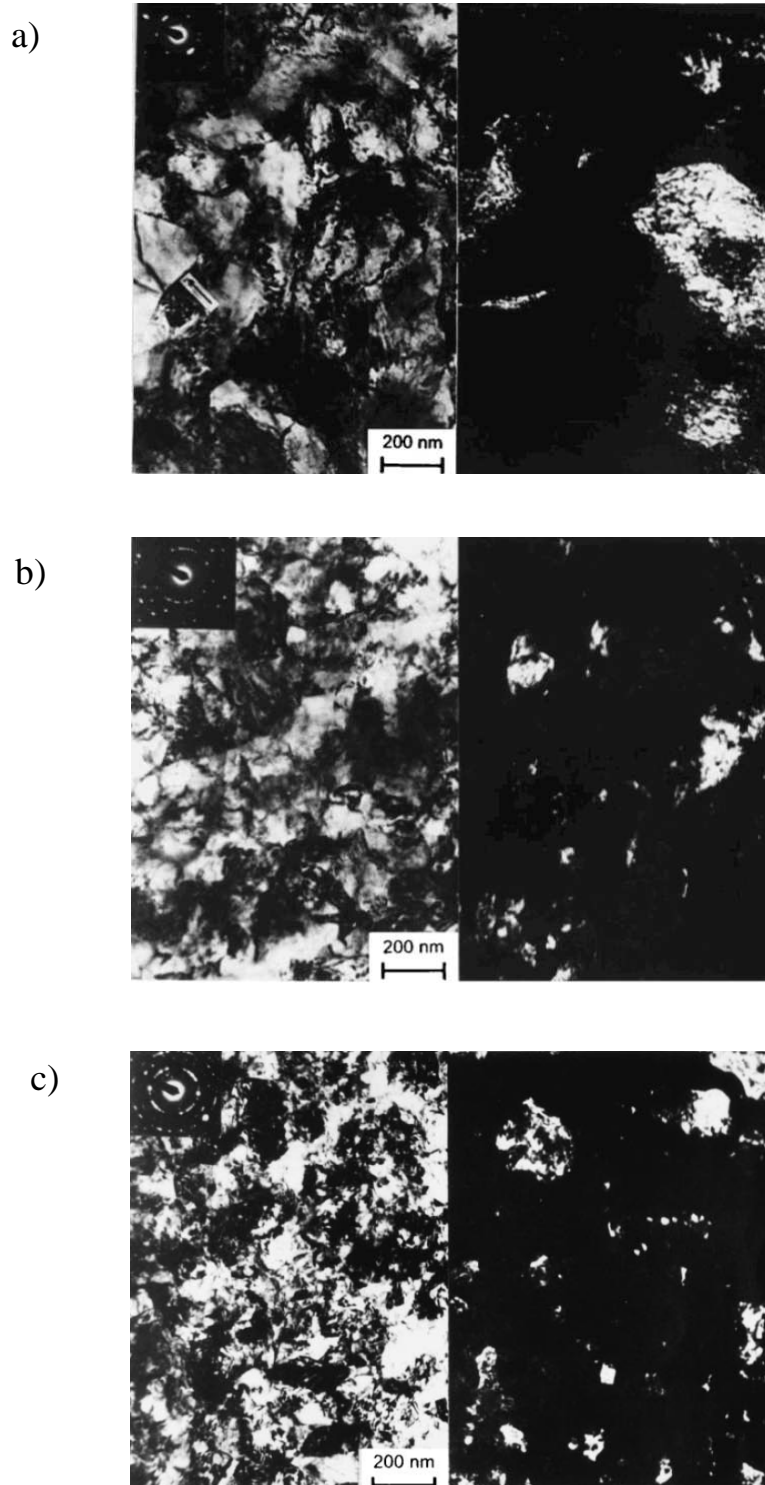


Figure 1. 22 : Images du MET (champ clair, champ sombre et cliché de diffraction) montrant l'évolution de la microstructure du Fe ARMCO déformé par HPT ( $P = 7$  GPa, température ambiante) aux différents stades de déformation : a)  $N = 0,25$ , b)  $N = 1$  et c)  $N = 5$  [Isl 97].

En conclusion, la nanostructuration des grains par la déformation plastique intense se fait par transformation des cellules de dislocations en une structure de grains équiaxes (de taille nanométrique) dans laquelle la plus grande partie de dislocations est stockée aux interfaces [Val 00].

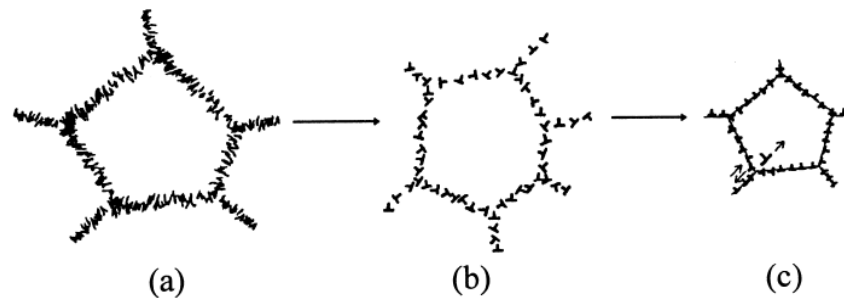


Figure 1. 23 : Schéma du modèle de l'évolution des cellules de dislocations aux différentes étapes de la déformation plastique intense [Mis 96].

Les arrangements de dislocations aux interfaces entraînent de fortes distorsions élastiques à l'intérieur des nano grains, ce qui peut être mis en évidence par microscopie électronique en transmission [Val 00]. Il ne s'agit donc pas de joints de grains classiques, c'est pour cette raison que le terme « joints de grains hors équilibre » est fréquemment utilisé [Naz 93].

## 5 Transformations de phases induites par déformation plastique

Au cours de la déformation plastique, une forte densité de dislocations, de lacunes, de joints de grains, etc... sont créés poussant le système loin de son équilibre thermodynamique [Poc 95]. Ces défauts peuvent affecter la stabilité des systèmes déformés et ses transformations de phases.

### 5.1 Dissolution de particules de seconde phase

L'un des exemples précurseur dans ce domaine est la déstabilisation de carbures dans les aciers tréfilés. En effet, lors du tréfilage des aciers perlitiques, la forte contrainte engendrée par le passage du matériau dans la filière entraîne une déstabilisation des lamelles de cémentite et leur décomposition progressive. Cela a été mis en évidence par spectroscopie

Mössbauer [Gri 82, Ara 93] et confirmé par la suite par microscopie électronique en transmission [Hon 99, Lan 95] et en sonde atomique tomographique (Fig. 1. 24) [Dan 98, Hon 01 et Sau 06]. Les mécanismes exacts de cette dissolution ne sont pas encore bien compris. Certains auteurs suggèrent que la dissolution de carbure conduit à l'obtention d'une solution solide sursaturée dans la ferrite avec une structure cristallographique similaire à celle de la martensite trempé [Hon 01, Tan 04]. D'autres supposent que les atomes de carbone sont répartis probablement autour des dislocations [Sau 09, Gav 03 et Sau 09].

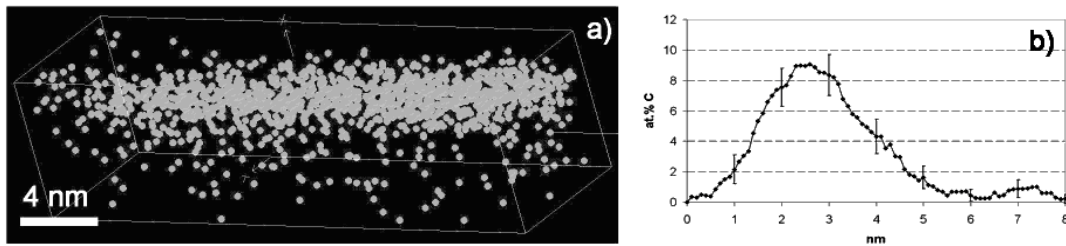


Figure 1. 24: Acier perlitique tréfilé (Fe-3,6at.%C, taux de déformation 3,5), a) volume de sonde atomique reconstruit en 3D dans lequel seuls les atomes de carbone ont été représentés, montrant une lamelle riches en carbone. b) profil de concentration tracé à travers de la lamelle montrant la décomposition de Fe<sub>3</sub>C [Sau 09].

La force motrice et la cinétique de décomposition des carbures sont toujours une controverse. Certains auteurs suggèrent que cela pourrait être dû au cisaillement des lamelles de cémentite par les dislocations. Celles-ci pouvant piéger les atomes de carbone des lamelles, puis les redistribuer à l'intérieur de la ferrite [Gri 82, Sau 06]. D'autres chercheurs [Lan 97, Sau 00] pensent que la force motrice de la décomposition pourrait être l'augmentation spectaculaire de l'aire interfaciale Fe<sub>3</sub>C/ $\alpha$ -Fe résultant de l'amincissement des lamelles. Ce qui peut conduire à une forte augmentation de la solubilité du carbone dans la ferrite par l'effet Gibbs-Thomson. C'est intéressant de noter que la dissolution des particules de seconde phase a été également rapportée dans les alliages FeNi déformé par HPT [Sag 88, Sag 97] et dans l'alliage AlCu procédé par ECAP [Mur 99]. Dans ces deux cas, les dislocations jouent un rôle majeur en cisillant les précipités et en faisant « glisser » des atomes de soluté.



## 5.2 Formation de solutions solides sursaturées

L'alliage binaire CuFe est un système immiscible à température ambiante. Cependant, Quelennec [Que 10] a montré qu'après 25 tours de HPT sous une pression de 6 GPa, il était possible d'obtenir une solution solide sursaturée de CuFe contenant 12 % at. Fe à température ambiante (Fig. 1. 25).

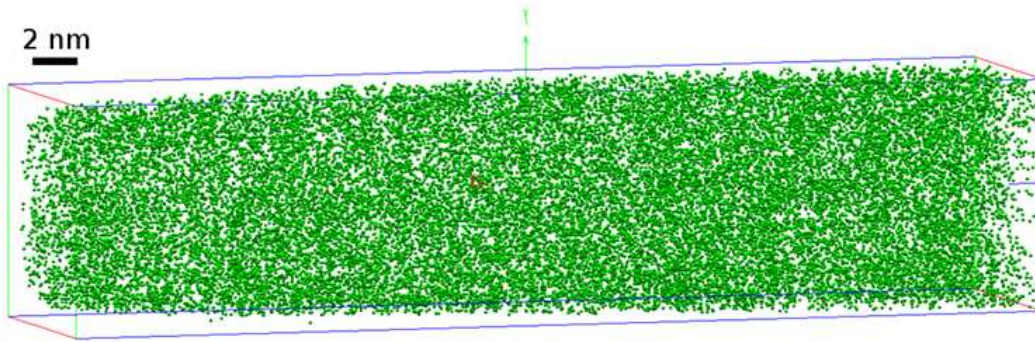


Figure 1. 25 : Volume 3D analysé en sonde atomique tomographique après 25 tours par HPT du nano composite CuFe ( $P=6$  GPa,  $T=293$  K,  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>), seuls les atomes de Fe sont représentés [Que 10].

Les données recueillies en MET et en sonde atomique tomographique permettent de conclure que la force motrice de la formation de la solution solide CuFe est une déstabilisation de la ferrite par une augmentation de l'énergie d'interface Cu-cfc / Fe- $\alpha$ .

## 5.3 Destruction de l'ordre à grande distance

La déformation plastique intense de certains systèmes intermétalliques ordonnés comme TiAl [Kor 99], Ni<sub>3</sub>Al [Sag 97], Cu<sub>3</sub>Au [Ren 08] et FeAl [Man 10] conduit (en plus de la nanostructuration) à la destruction progressive de l'ordre à grande distance. Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la destruction de l'ordre à grande distance au cours de la déformation plastique intense à basse température. Certains auteurs supposent que cela est dû à la formation d'une très forte densité de lacunes au cours de la déformation plastique intense. Par la suite, le matériau déformé contient autant de lacunes que son homologue non déformé à haute température. Puisqu'à haute température, la structure désordonnée est la plus stable thermodynamiquement, donc la microstructure du matériau déformé évolue vers cette configuration afin de minimiser l'énergie interne du système, c'est

le mécanisme dit de la « température effective » [Car 00, Sch 05]. Cependant, ce mécanisme n'explique pas l'origine de la force motrice de cette transformation. Rentenberger et co-auteurs [Ren 08] ont proposé différents mécanismes alternatifs qui peuvent expliquer cette destruction de l'ordre. Le premier mécanisme proposé suppose que la destruction de l'ordre chimique est causée par la formation de rubans de parois d'antiphase résultant de la dissolution de dislocations. Par ailleurs, la microstructure de l'alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  déformé (Fig. 1. 26) n'est pas compatible avec celle attendue pour un tel processus. C'est pour cette raison que ces mêmes auteurs suggèrent que la destruction de l'ordre résulte de la formation d'une forte densité de tubes de parois d'antiphases. En effet, les observations en MET ont montré que la destruction de l'ordre à grande distance de l'alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  commence localement le long des plans de glissement à cause de la production des parois d'antiphases induite par la déformation pastique intense. Ainsi, il a été conclu que le désordre complet est causé principalement par le stockage de parois d'antiphase et aussi par la formation de tubes de parois d'antiphases.

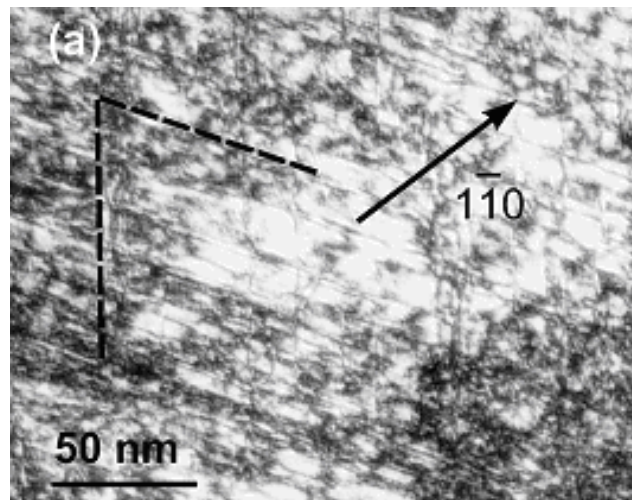


Figure 1. 26 : Images du MET en champ sombre de la phase ordonné  $L1_2$  de l'alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  déformé par HPT (contrainte de cisaillement  $\sim 20$ ) en utilisant la tache de diffraction correspondant aux familles des plans  $[-101]$ . Les faibles lignes de contrastes alignés le long de deux directions différentes  $\langle 110 \rangle$  (indiquées par des lignes en pointillés) sont interprétées comme des tubes de parois d'antiphases. Les variations de contraste ondulées sont causées par les parois de domaines fragmentés [Ren 08].

Il est à noter que les tubes de parois d'antiphases peuvent être stockés à une densité très élevée sans provoquer de contrainte élastique à grande distance. Ce mécanisme a aussi été proposé pour expliquer la destruction de l'ordre à grande distance de l'alliage Ni<sub>3</sub>Al sous l'effet de la déformation plastique intense [Ren 05].

## 6 Transformations de phases dans les alliages métalliques déformés

### 6.1 Séparation de phase

Cheng et co-auteurs [Che 07] ont récemment démontré (Fig. 1. 27) que l'obtention d'une microstructure qui contient à la fois des précipités nanométriques avec des grains nanométriques est une voie prometteuse pour atteindre une meilleure combinaison entre résistance mécanique et ductilité.

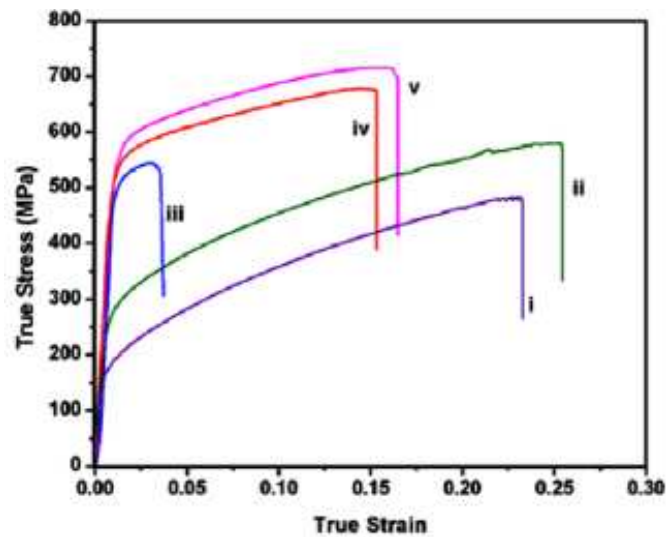


Figure 1. 27 : Courbes de traction de l'alliage d'Al 2024 dans des conditions de traitements différentes : i) état homogénéisé (H), ii) H + vieilli 10 h à 493 °C; iii) H + déformé (laminage à froid), iv) H + déformé + vieilli 13 h à 160 °C et v) H + déformé + vieilli 100 h à 100 °C [Che 07].

Les raisons physiques de cette amélioration de la ductilité peuvent être résumées comme suit : dans un nano grain monophasé, les dislocations sont épinglées par les joints de grains. Donc, il n'y a pas d'écrouissage en raison de l'absence de sources de dislocations. Par ailleurs, la présence de précipités nanométriques peut bloquer le glissement de dislocations et

contribue à la formation de sources de dislocations, ce qui donne lieu à un fort écrouissage et une bonne ductilité. Plusieurs auteurs ont tenté d'appliquer cette approche pour certains alliages d'aluminium [Zha 04, Cer 05, Kim 05 et Sha 09], mais le contrôle de la cinétique de précipitation dans les matériaux hyper déformés est un problème crucial. En effet, Cerri et co-auteurs [Cer 05] ont montré en utilisant des techniques de caractérisation indirecte (micro dureté et conductivité électrique), que la restauration, la recristallisation et la croissance des grains peuvent se produire lors du traitement de vieillissement nécessaire pour la germination des précipités. Tandis que la précipitation hétérogène le long des dislocations et / ou des joints de grains est très susceptible de se produire.

La séquence de précipitation semble aussi être affectée par la déformation plastique intense. En effet, toutes les phases métastables classiques observées dans les alliages d'aluminium non déformés ne se produisent pas dans les états déformés [Str 04, Hor 05 et Ciz 06]. Par ailleurs, dans d'autres alliages, le mécanisme de précipitation semble être complètement modifié pour l'état hyper déformé de l'alliage modèle FeAuPd, Sauvage et co-auteurs [Sau 08] ont montré que le processus de décomposition est fortement affecté par la nanostructuration résultant de la déformation plastique intense.

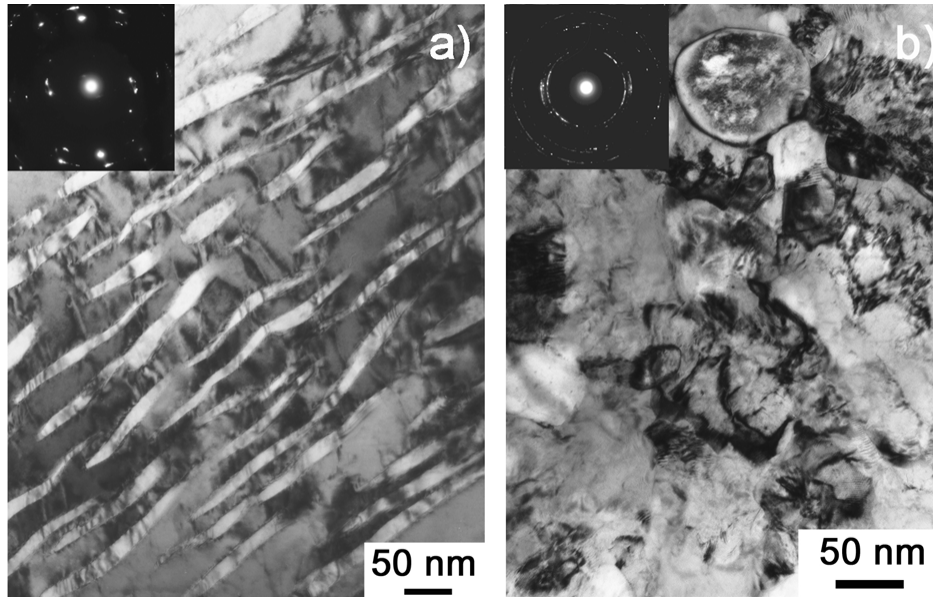


Figure 1. 28 : Images du MET en champ clair et leurs clichés de diffraction correspondant de l'alliage Fe<sub>50</sub>Au<sub>25</sub>Pd<sub>25</sub> vieilli à 450 °C. a) microstructure lamellaire typique de l'état non déformé, b) structure de grains équiaxes dont la taille nanométrique de l'état déformé par HPT et vieilli à 450°C [Sau 08].

Dans l'état non déformé, la décomposition de la solution solide FeAuPd (fcc) à 450 °C s'effectue suivant un processus de précipitation discontinue donnant lieu une structure lamellaire (Fig. 1. 28 (a)). Tandis que, dans l'alliage déformé par HPT (taille de grains d'environ 100 nm), la décomposition de la solution solide à 450 °C conduit à une structure toujours nanométrique mais équiaxe et non plus lamellaire (Fig. 1. 28 (b)). Dans l'état nanostructuré (Fig. 29 (b)), le processus de décomposition est très différent, car il existe une grande densité de joints de grains offrant de nombreux sites de germination. Cette microstructure résulte également de la grande mobilité atomique des solutés le long des joints de grains : une fois un germe formé sur un joint de grains, il est alimenté par les atomes qui migrent le long des joints de grains (Fig. 1. 29 (c)). Ce scénario est totalement différent du processus de décomposition qui se produit dans l'état non déformé (Fig. 1. 29 (a)).

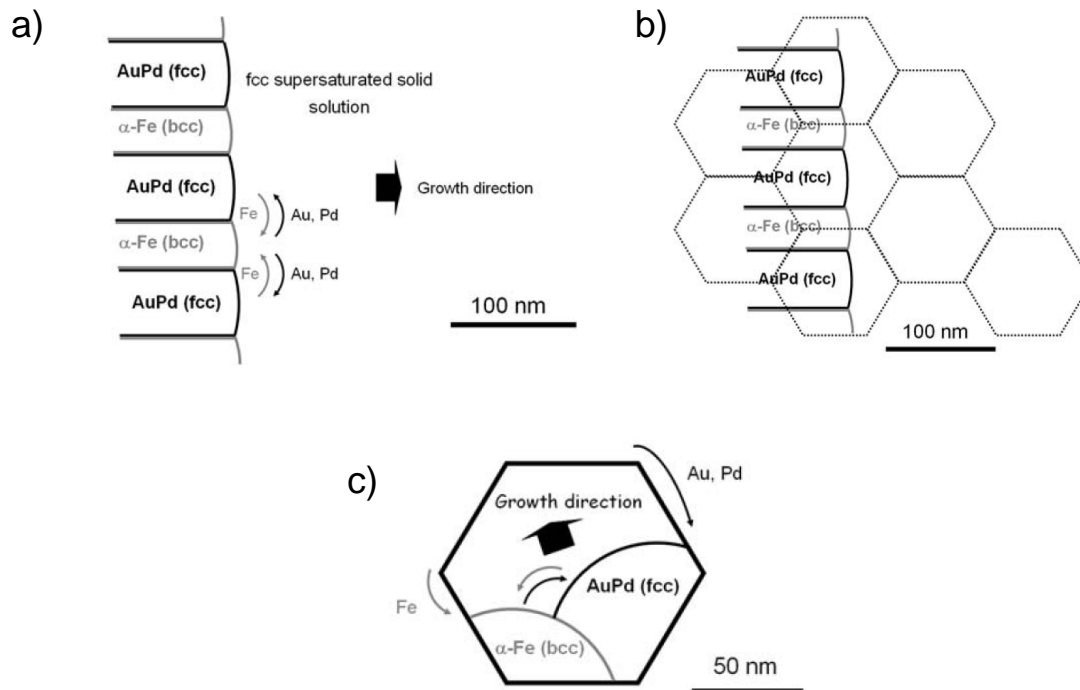


Figure 1. 29 : a) Représentation schématique du processus de décomposition résultant d'une structure lamellaire de l'état non déformé, b) comparaison de la taille des grains après HPT avec la longueur caractéristique des lamelles et c) représentation schématique du processus de décomposition dans l'alliage nanostructuré résultant une structure des grains équiaxes [Sau 08].

Dans l'alliage CuCrZr, l'application d'une déformation plastique préalable à un traitement de vieillissement permet d'obtenir des résistances mécaniques supérieures à leurs

homologues non déformés [Qia 06] (Fig. 1. 30). Ensuite, elles diminuent avec le temps de vieillissement. Ainsi, les états initialement déformés atteints plus rapidement leur maximum de la résistance mécanique. Par ailleurs, l'effet de la déformation plastique sur le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu n'a pas été étudié par ces auteurs. Notamment, l'interaction entre la précipitation du Cr et la recristallisation et / ou la restauration qui sont susceptibles de se produire. Ceci justifie notre étude de l'effet de la déformation plastique sur la précipitation du Cr dans le Cu particulièrement aux premiers stades de la précipitation.

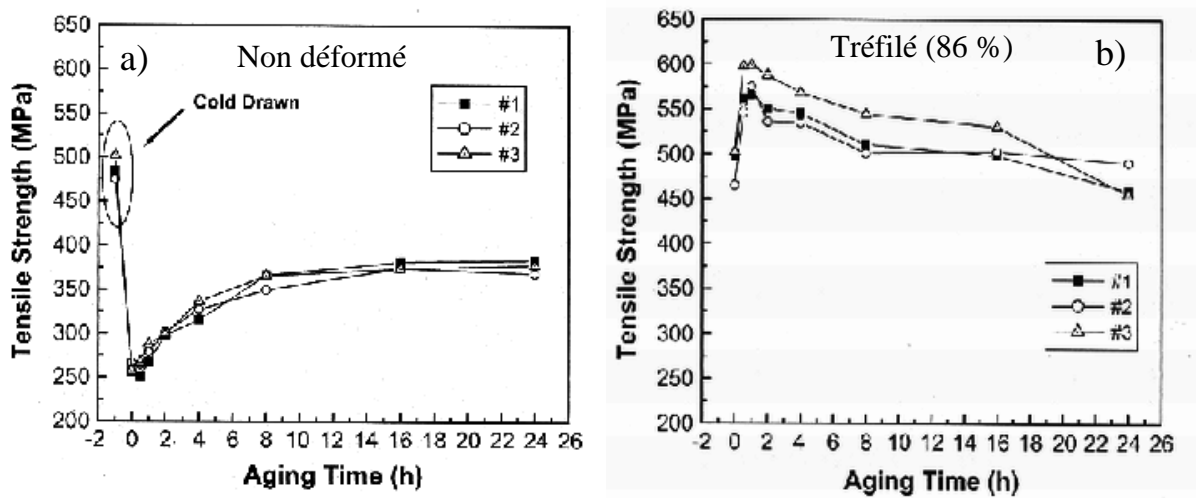


Figure 1. 30 : Évolution de la résistance à la traction de trois alliages CuCrZr (1 : Cu-0,26Cr-0,15Zr, 2 : Cu-0,13Cr-0,41Zr et 3 : Cu-0,34Cr-0,41Zr (pd %)) en fonction du temps de vieillissement à 480 °C : a) état non déformé et b) tréfilé (86 %) [Qia 06].

## 6.2 Mise en ordre

Buckley [Buc 75] a montré que la mise en ordre dans un alliage initialement déformé de FeCo est un processus complexe, tel que plusieurs scénarii peuvent se produire en fonction de la température de mise en ordre choisie. Lorsque la température de mise en ordre est comprise entre 250 °C et 475 °C, une transformation combinée de mise en ordre et de recristallisation est observée. Ainsi, on signale une faible croissance de la taille des grains après la transformation combinée à cause de la faible mobilité des joints de grains dans ce domaine de température. Cependant, lorsque la température est supérieure à 600 °C, on remarque une cinétique très rapide de mise en ordre suivie par une cinétique de recristallisation relativement faible. En revanche, lorsque la température de mise en ordre est

comprise entre 475 et 600 °C, on enregistre d'abord une mise en ordre du système suivie d'une restauration. Plusieurs études ont montré que la cinétique de la recristallisation est considérablement retardée dans les matériaux ordonnés, à des températures inférieures à la température critique de mise en ordre. Cet effet est dû à la réduction de la mobilité des interfaces entre les grains recristallisés et la matrice déformée lorsque les deux phases sont ordonnées.

Récemment, Mangler et co-auteurs [Man 10] ont montré que la mise en ordre de l'alliage FeAl hyperdéformé se traduit par la croissance des nano domaines ordonnés de structure B2 (inférieur à 5 nm) qui sont distribués d'une manière homogène à l'intérieur des nano grains (quelques dizaines de nanomètres). Ils supposent aussi que les nano domaines ordonnés présents dans l'état déformé sont des sites de germination hétérogène à partir desquelles la croissance des domaines ordonnés commence au cours du traitement de mise en ordre.

Dans le cas de l'alliage FePd, le mécanisme de mise en ordre dans un état initialement déformé apparaît très différent de celui observé dans un état initialement non déformé. Une morphologie de grains équiaxes apparaît au lieu d'une microstructure maclée « polytwinned structure ». Le mécanisme de mise en ordre dans un état initialement déformé est associé à une réaction combinée (coopérative) à la fois de mise en ordre et de recristallisation [Kle 95, Kul 05 et Des 04] (Fig. 1. 31). Klemmer et co-auteurs [Kle 95] ont montré que la recristallisation se produit par la germination et la croissance de nouveaux grains ordonnés dans la matrice déformée (désordonnée). La croissance des grains recristallisés est généralement monolithique, telle qu'un seul variant de la phase  $L1_0$  existe [Kle 95, Kul 05]. Cependant, ces grains contiennent souvent plusieurs micros macles.

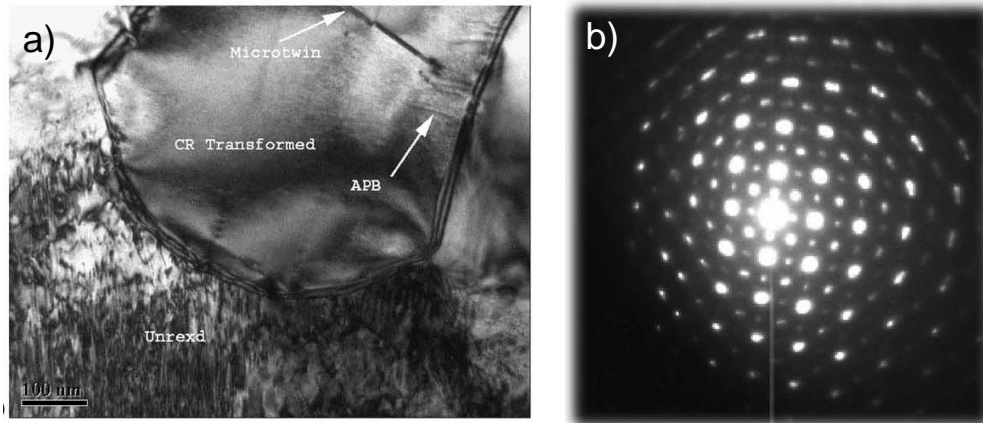


Figure 1. 31 : a) Image de MET en champ clair montre une microstructure résultante d'une réaction combinée de mise en ordre et de recristallisation. En haut de l'image on voit un grain recristallisé contenant des défauts (parois d'antiphase et micro macles). En bas de l'image, une région non recristallisé contient une forte densité de dislocations. b) cliché de diffraction suivant l'axe de zone [001] correspondant à la zone non recristallisée montrant l'existence de taches de surstructure associée à la phase ordonnée [Des 04].

Par ailleurs, Tanaka et co-auteurs [Tan 01] ont montré que l'application d'une contrainte mécanique ou magnétique sur un monocristal de FePd désordonné conduit à la formation d'un domaine ordonné monovariant lors de la mise en ordre. Ceci à une grande importance à l'égard de l'application de ce matériau comme support de stockage de données magnétiques. Le mécanisme associé à la formation d'une structure monovariante sous l'influence d'un champ de contrainte externe peut être expliqué comme suit : aux premiers stades de mise en ordre, le champ de contrainte externe favorise la germination d'un seul variant. La population de ce dernier domine de sorte qu'un champ de contrainte interne globale est développé et favorise par la suite, la formation du variant favorisé par le champ externe. Les contraintes internes développées aux premiers stades de mise en ordre persistent dans les stades avancés, en jouant un rôle essentiel dans la formation de la structure monovariante.

Kulovits et co-auteurs [Kul 05] ont montré à l'aide des mesures de conductivité électrique que la déformation plastique conduit à une accélération de la cinétique de mise en ordre de l'alliage FePd. Ceci pourrait être associée à la germination hétérogène de la phase  $L1_0$  sur les joints de grains [Kle 95, Des 04]. Par ailleurs, ces auteurs ont montré que plus la



température de mise en ordre est basse, plus le champ coercitif maximal atteint est grand [Kle 95, Des 04a] (Fig. 1. 32).

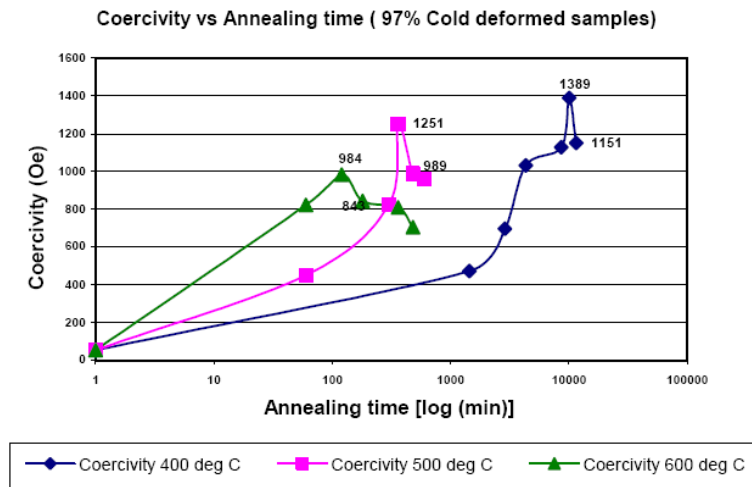


Figure 1. 32 : Évolution du champ coercitif de l'alliage FePd déformé par laminage en fonction du temps de vieillissement à 400, 500 et 600 °C [Des 04a].

L'application d'une déformation plastique intense par HPT conduit à l'obtention des grains nanométriques. Donc les questions qui se posent sont : quel est le mécanisme de mise en ordre dans un alliage FePd nanostructuré ? Quel sera l'effet de la nanostructuration de l'alliage FePd sur le champ coercitif ? Le but de ce travail est donc de répondre à ces questions.

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

## 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons par une description des alliages étudiés et de leurs traitements thermomécaniques. Ensuite, nous décrivons les techniques de caractérisation de leurs propriétés physiques (microdureté, conductivité électrique et VSM). Finalement, nous allons décrire les techniques de caractérisation microstructurale (DRX, MET et sonde atomique tomographique), sans oublier les méthodes de préparation des échantillons et les traitements de données (sonde atomique tomographique).

## 2 Alliages étudiés

### 2.1 Alliage CuCr

#### 2.1.1 *Nature de l'alliage*

L'alliage CuCr utilisé dans cette étude est un alliage commercial dont la composition nominale est Cu-1Cr-0,1Zr (% pd.). Il a été délivré dans l'état durci (pic de dureté) par la société Goodfellows sous forme d'une barre de 25 mm de diamètre.

#### 2.1.2 *Traitements thermiques*

##### 2.1.2.1 *Traitement d'homogénéisation*

Pour supprimer l'histoire thermomécanique de l'alliage CuCr dans l'état délivré (dissoudre les précipités nanométriques du Cr et éliminer la forte densité de dislocations présentes dans l'alliage lors de sa réception), l'alliage étudié a subi un traitement d'homogénéisation à 1050 °C pendant 1 heure sous Argon (pour éviter l'oxydation de l'alliage). La température d'homogénéisation (1050 °C) est choisie pour avoir une solubilité maximale du Cr dans le Cu sans fondre l'alliage. La solubilité du Cr dans le Cu attendue à cette température (mesurée à partir du diagramme de phase binaire CuCr [Mas 87]) est estimée à  $0,74 \pm 0,02$  % at. Le traitement d'homogénéisation est suivi systématiquement par une trempe rapide à l'eau glacée afin d'obtenir une solution solide sursaturée (SSS) à température ambiante. Les traitements thermiques ont été effectués dans un four vertical

permettant d'effectuer des trempes rapides dans l'eau glacée. Il est intéressant de noter que les échantillons qui ont subi des traitements d'homogénéisation sont de petites dimensions (25 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur), ce qui permet d'éviter une vitesse de refroidissement trop lente au cœur de l'échantillon et ne pas avoir de précipitation au cours de la trempe.

### 2.1.2.2 Traitement de précipitation

Le traitement de vieillissement à basse température ( $T_a$ ) consiste à décomposer la SSS en deux phases : la matrice de Cu et les précipités du Cr. Le choix de la température de vieillissement est un paramètre crucial pour contrôler la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu. D'après les études bibliographiques, la température de vieillissement la plus utilisée pour les alliages de CuCr est 480 °C [Liu 06, Kap 05]. La cinétique de précipitation de notre alliage est très rapide à cette température ( $Hv_{\max} = 145 \text{ kg/mm}^2$  après 2 h de vieillissement) (Fig. 2. 1). Pour suivre la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu aux premiers stades de précipitation, nous avons choisi une température de vieillissement plus basse (440 °C) pour laquelle la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu est moins rapide.

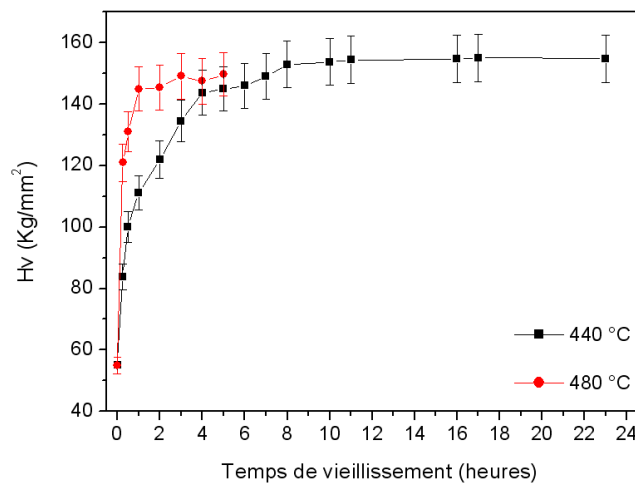


Figure 2. 1 : Courbes de l'évolution de la dureté en fonction du temps de vieillissement à 440°C et 480 °C.

**Remarque :** La dureté obtenue après le traitement de précipitation à 440 °C est sensiblement plus élevée que celle obtenue à 480 °C (respectivement 155 et 145  $\text{kg/mm}^2$ ). Cela peut être expliqué comme suit : puisque la solubilité du Cr dans le Cu soit plus basse à 440 °C, cela

permet d'avoir une force motrice de précipitation plus grande, par la suite une densité de précipités plus grande.

L'histoire thermique de l'alliage CuCr est résumée dans le schéma de la Fig. 2. 2.

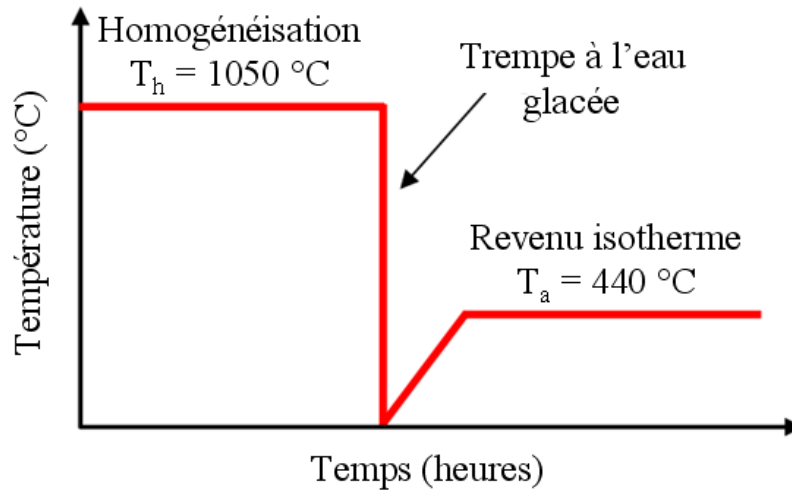


Figure 2. 2 : Histoire thermique appliquée à l'alliage CuCr.

### 2.1.3 Déformation plastique

L'alliage CuCr (dans l'état homogénéisé) a été déformé par laminage à température ambiante. L'épaisseur initiale ( $e_0$ ) des échantillons déformés est de 15 mm. Ensuite, la réduction de l'épaisseur de l'alliage est effectuée graduellement par passes. La distance entre les deux cylindres est réduite de 1 mm après chaque passage. Trois états ayant des taux de déformations différents ( $\epsilon_v = 0,7, 1,2$  et  $2,3$ ) ont été étudiés.

## 2.2 **Alliage FePd**

### 2.2.1 Nature de l'alliage

L'alliage FePd étudié dans ce travail est de composition nominale Fe50-Pd50 (% at.), il a été fabriqué au laboratoire « Institute of Metal Physics », Yekaterinburg, Russia, à partir d'éléments de hautes puretés (99,5 % et 99,9 % respectivement pour le Fe et le Pd) par fusion à l'arc.

### 2.2.2 Traitements thermiques

La transition de mise en ordre de l'alliage FePd s'effectue autour de 620 °C (voir diagramme de phase FePd, p. 7). Donc pour obtenir un état totalement désordonné (D), l'alliage FePd est homogénéisé pendant 6 h à 950 °C sous Argon puis trempé dans l'eau glacée. L'état totalement ordonné (O) est obtenu par un traitement de mise en ordre effectué à 550 °C pendant 18 h (sous argon) suivi d'une trempe à l'eau glacée. Les traitements de mise en ordre de l'alliage FePd nanostructuré ont été effectués à différentes températures (400 °C, 450 °C et 500 °C).

### 2.2.3 Déformation plastique

L'alliage FePd a été hyperdéformé par torsion sous pression intense (HPT) au « *Institute for Physics of Advanced Materials* » à Ufa par D. Gunderov. Les échantillons non déformés ont 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ils sont maintenus entre les deux enclumes par une forte pression de 6 GPa, ils ont subi respectivement 5, 7 et 10 tours.

**Remarque :** Sauf indication contraire, les échantillons ont été déformés à température ambiante (pour quelques cas particuliers, la déformation s'est effectuée à 100, 200 et 300 °C).

## 3 Caractérisation des propriétés physiques

### 3.1 Test de microdureté

Dans le but de suivre l'évolution de la dureté des alliages étudiés en fonction des traitements thermomécaniques appliqués, des mesures ont été entreprises. Les essais de la micro dureté Vickers ont été effectués à l'aide d'un microduromètre de type « BUEHLER Micromet 2003 », en appliquant une charge de 300 g (2,94 N).

- Pour l'alliage CuCr, la dureté d'un état correspond à la valeur moyenne de dix mesures effectuées. Ainsi, l'incertitude représente l'écart type de ces mesures. Les mesures ont été effectuées perpendiculairement à la direction du laminage.

- Pour l'alliage FePd, nous avons effectué des mesures de dureté le long de diamètre du disque avec un pas de 0,5 mm afin de suivre l'évolution de la dureté en fonction de la position radiale des disques déformés par HPT. Une seule mesure a été effectuée pour chaque point. Par contre, pour déterminer l'incertitude sur la mesure de la dureté d'une position quelconque, nous avons effectué dix mesures sur un cercle (même position radiale) dont le centre est celui du disque et un rayon de 3 mm (Fig. 2. 3). L'écart type des dix mesures effectuées a été estimé à  $\pm 2\%$ . Donc, l'incertitude de mesure d'un point donné représente  $\pm 2\%$  de la valeur mesurée.

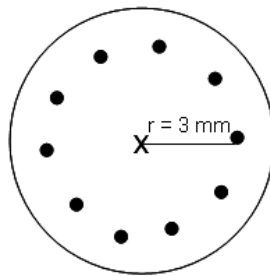


Figure 2. 3 : Principe de mesure de l'incertitude de dureté de l'alliage FePd.

### 3.2 Conductivité électrique

Selon la loi de Matthiessen [Wan 91], la conductivité électrique dépend principalement de la concentration du soluté en solution solide. Par la suite, des mesures de conductivité électrique ont été entreprises afin de suivre la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de la méthode dite « mesure à quatre points ». Cette méthode développée par Valdes [Val 54] et Smits [Smi 58] permet de s'affranchir des résistances de contact ainsi que celles des fils de l'appareil de mesure. Par ailleurs, les mesures de conductivité électrique ont été réalisées à l'aide d'un microhm mètre programmable OM21 de marque AOIP®. Selon Chang [Cha 03], l'OM21 d'AOIP produit des courants alternés ce qui permet de s'affranchir des résistances résiduelles dues aux contacts avec l'échantillon. On envoie un courant d'entrée de 10 mA dans l'échantillon puis, on mesure la résistance correspondante. A partir des dimensions de l'échantillon, le calcul de la résistivité électrique de l'échantillon est immédiat en utilisant la relation 2. 1 :

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (2.1)$$

Avec  $\rho$  la résistivité électrique ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $R$  la résistance de l'échantillon ( $\mu\Omega$ ),  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ) et  $L$  la longueur de l'échantillon ( $\text{cm}$ ). Les échantillons étudiés sont de même taille ( $L = 40 \text{ mm}$ ,  $l = 10 \text{ mm}$  et  $e = 2,5 \text{ mm}$ ).

La résistivité électrique d'un état représente la valeur moyenne de vingt mesures effectuées. Ainsi, l'incertitude de la mesure est calculée à partir de la relation 2. 2 :

$$\Delta\rho = \rho \left( \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta L}{L} \right) \quad (2.2)$$

Avec  $\Delta S = \Delta L = 0,01 \text{ cm}$  et  $\Delta R$  représente l'écart type des vingt mesures effectuées.

D'autre part, on peut remonter à la valeur de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) à partir de la relation 2. 3 :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.3)$$

**Remarque :** les mesures de la conductivité électrique de l'alliage CuCr sont représentées en pourcentage de la conductivité internationale de cuivre standard (IACS =  $0,596 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [Ala00]).

### 3.3 Magnétométrie par échantillon vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) permet de mesurer la variation de l'aimantation (exprimée en unité électromagnétique) de matériaux massifs ou minces en fonction du champ appliqué (exprimé en Oersted). L'échantillon est placé dans l'entrefer d'un électroaimant constitué de deux bobines qui sont traversées par un courant maximal de 10 A, fournissant le champ magnétique. Ce dernier est contrôlé par une sonde à effet Hall. La vibration de l'échantillon provoque une variation du flux magnétique, générant une force électromotrice aux bornes des bobines. Cette dernière, proportionnelle à l'aimantation de



l'échantillon, est mesurée par un « lock-in » qui est un amplificateur à détection synchrone [Gre 08].

La surface des échantillons (états déformés par HPT) analysés en VSM est de l'ordre de 2 à 3mm<sup>2</sup> alors que le champ maximum appliqué est de 15 KOe.

## 4 Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale des alliages étudiés a été effectuée à différentes échelles à l'aide du microscope électronique à transmission et la sonde atomique tomographique, ainsi avec une technique de caractérisation indirecte comme la diffraction des rayons X.

### 4.1 Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées afin de comprendre l'effet de la déformation sur la mise en ordre de l'alliage FePd. Pour les états déformés par HPT, les analyses ont été effectuées juste au bord de l'échantillon. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance muni d'une source de cobalt émettant des rayons X d'une longueur d'onde  $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$  avec une tension d'accélération de 35 kV sous 40 mA. Il est équipé d'un compteur à scintillation et d'un détecteur à dispersion d'énergie (Sol-X). C'est intéressant de noter que la source utilisée n'est pas monochromateur. Par la suite, les spectres recueillis sont corrigés en soustrayant la contribution de  $K\alpha_2$  à l'aide du logiciel Eva. Les largeurs de fentes utilisées valent respectivement 1, 1 et 0,2 mm pour les fentes d'anti-diffusion, d'anti-divergence et de détecteur.

Afin de suivre la cinétique de mise en ordre de l'alliage FePd, nous avons suivi l'évolution du rapport  $c/a$  en fonction des traitements thermomécaniques. La distance réticulaire de la famille des plans cristallographiques (hkl) de la structure  $L1_0$  peut être calculée à partir de la relation 2. 4 :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (2. 4)$$

Pour un état donné, la famille des plans réticulaires (hk0) permet de déterminer le paramètre de maille a, ainsi la famille des plans réticulaires de type (00l) permet de déterminer le paramètre de maille c.

## 4.2 Microscopie électronique à transmission

Les microscopies électroniques en transmission conventionnelle et analytique ont été employées afin de suivre l'évolution de la microstructure des alliages étudiés en fonction des traitements thermomécaniques.

### 4.2.1 Systeme CuCr

La préparation des lames minces de l'alliage CuCr a été réalisée à partir de rondelles de 0,4 mm d'épaisseur et de 3 mm de diamètre, découpées perpendiculairement à la direction du laminage à l'aide d'une carotteuse. Ces rondelles sont polies mécaniquement au papier abrasif de 14  $\mu\text{m}$  jusqu'à une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ . Les échantillons subissent ensuite un polissage électrolytique à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  réalisé au moyen d'un amincisseur doublet jet TUNEPOL de Struers. La solution utilisée pour ce polissage contient 20 % d'acide nitrique et 80 % de méthanol. Lors du polissage, le potentiel est à 15 V. Les échantillons ont ensuite subi pendant 30 min un amincissement ionique par un bombardement d'ions d'Argon de 4 kV d'énergie, sous un angle incident de  $3^\circ$ . L'amincissement ionique a été utilisé pour supprimer la fine couche d'oxyde présente à la surface des lames minces après le polissage électrolytique.

La caractérisation en microscopie électronique à transmission conventionnelle de l'alliage CuCr a été effectuée à l'aide d'un JEOL 2000FX équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), des informations de type chimique couplées aux informations microstructurales permettent de révéler les variations de compositions des échantillons à des échelles de l'ordre de la centaine de nanomètre (taille de sonde minimum du MET JEOL 2000 FX). D'autres observations et analyses à plus haute résolution ont été effectuées sur un JEOL 2100F par Dr Eiji Okunishi (JEOL, Tokyo, Japan) en utilisant principalement la spectroscopie d'EDX (Détecteur JEOL JED-2300T) et la spectroscopie de perte d'énergie d'électron (spectromètre EELS Gatan ENFINA) (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy).

#### 4.2.2 *Alliage FePd*

La préparation des lames minces de l'alliage FePd déformé par HPT a été réalisée à partir des rondelles de 0,2 mm d'épaisseur et de 3 mm de diamètre, découpées par une carotteuse à partir du bord des disques déformés (environ 2,5 mm du centre du disque ce qui correspond à un taux de déformation en cisaillement  $\gamma \approx 392$  pour 5 tours). Ces rondelles sont polies mécaniquement au papier abrasif 14  $\mu\text{m}$  jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Les échantillons subissent ensuite un polissage électrolytique à 0 °C réalisé au moyen d'un amincisseur doublet jet TUNEPOL de Struers. La solution utilisée pour ce polissage contient 82% d'acide acétique, 9% d'acide phosphorique et 9% d'éthanol (% vol.). Lors du polissage, le potentiel est à 30 V.

La caractérisation microstructurale de l'alliage FePd a été effectuée uniquement par microscopie électronique à transmission conventionnelle. Les observations ont été effectuées respectivement à l'aide d'un JEOL 100 CX (tension d'accélération de 100 kV), d'un JEOL 2000FX et un JEOL 2100 (tension d'accélération de 200 kV). Des observations complémentaires ont été réalisées par C. Genevois sur un JEOL 2100.

### 4.3 Sonde Atomique Tomographique

La sonde atomique tomographique permet de cartographier en 3D les hétérogénéités chimiques à l'échelle atomique [Bos 89, Bla 93, Mil 96]. Cette technique d'analyse est basée sur le phénomène d'évaporation par effet de champ [Tso 90]. C'est un microscope à projection couplé à un spectromètre de masse permettant de déterminer la nature chimique des atomes évaporés.

#### 4.3.1 *Principe de la technique*

Le principe de la sonde atomique (Fig. 2. 4) est décrit d'une façon exhaustive dans de nombreux ouvrages de référence [Mil 69, Cer 88, Tso 90]. L'échantillon taillé sous forme d'une pointe à extrémité nanométrique est porté à une température de quelques dizaines de Kelvin dans une enceinte d'analyse sous ultravide ( $P = 10^{-8}$  à  $10^{-9}$  Pa).

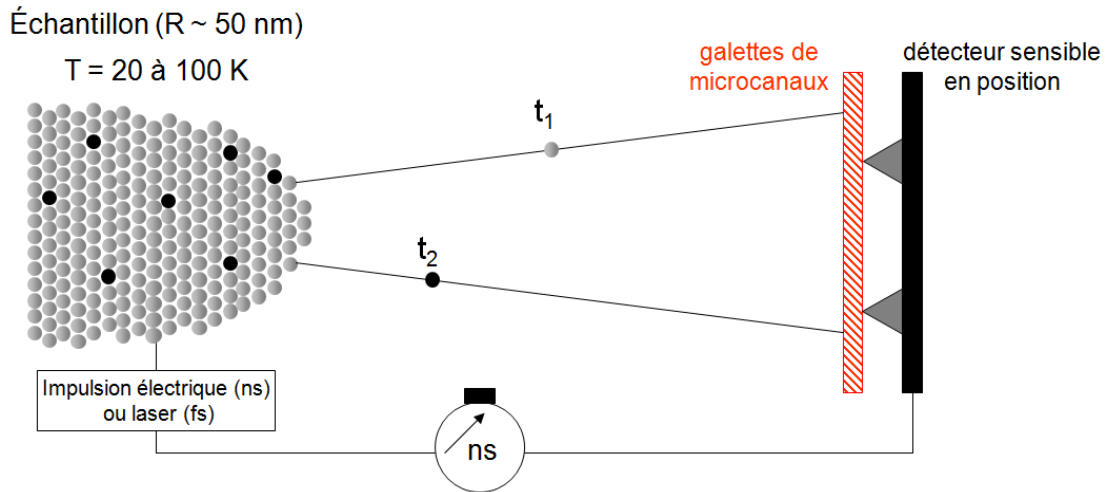


Figure 2. 4 : Schéma du principe de la sonde atomique tomographique.

Le champ d'évaporation ( $E$ ) nécessaire pour arracher et ioniser les atomes situés au bord de terrasses de la pointe est atteint grâce à des impulsions de tension ( $V_P$ ) superposées au potentiel continu ( $V_0$ ). C'est intéressant de noter que le champ électrique ne pénètre pas à l'intérieur d'un matériau conducteur. Donc, seuls les atomes de surface ont une probabilité non nulle de s'évaporer. Le champ électrique à l'extrémité d'une pointe très fine de rayon de courbure  $R$ , portée à un potentiel  $V$  ( $V = V_0 + V_P$ ) est de la forme :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2. 5)$$

Avec  $\beta$  un facteur qui dépend de la forme de la pointe et varie entre 2 et 8.

L'énergie d'un atome ionisé dépend à la fois du potentiel d'évaporation  $V$  et de son nombre de charge  $n$  (nombre de fois que l'atome est ionisé). Cela s'exprime par la relation 2.6 :

$$E = n.e.V \quad (2. 6)$$

Avec  $e$  la charge de l'électron.

Cette énergie est totalement convertie en énergie cinétique. Si on néglige la phase d'accélération de l'ion, on peut écrire la conservation de l'énergie sous la forme suivante (relation 2. 7) :

$$\frac{1}{2}M.v^2 = n.e.V \quad (2.7)$$

Avec  $M$  la masse de l'atome évaporé et  $v$  sa vitesse.

Le calcul du rapport masse sur charge ( $M/n$ , exprimé en unité de masse atomique ou u.m.a) à partir de la relation 2. 8 permet d'identifier la nature chimique des ions détectés.

$$\frac{M}{n} = 2.n.e.V \left( \frac{t_v^2}{L^2} \right) \quad (2.8)$$

Avec  $t_v$  le temps de vol de l'ion et  $L$  la distance de vol de l'ion (distance entre la pointe et le détecteur qui reste fixe au cours de l'analyse).

Pour déterminer la nature chimique des ions détectés, il faut connaître leur temps de vol  $t_v$ . Pour cela, l'ouverture du compteur de temps est déclenchée lors de l'application de l'impulsion  $V_p$ . Alors que l'arrivée d'un ion sur le détecteur provoque l'arrêt du compteur et permet donc la mesure du temps de vol.

La sonde atomique tomographique est équipée d'un détecteur sensible en position [Dec 95] avec un grand pouvoir séparateur spatio-temporel [Dac 05]. Chaque ion provenant de l'échantillon est à l'origine d'une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). Cette gerbe irradie le détecteur ADLD (Advanced Delay Line Detector). Ce dernier nous donne la position de chaque ion à la surface de l'échantillon par projection inverse, ce qui permet par la suite de reconstruire l'image en 3D avec une bonne résolution spatiale.

#### 4.3.2 *Mise en place des impulsions*

Il existe deux types d'impulsions utilisés au Groupe de Physique des Matériaux : les impulsions électriques et les impulsions lasers. L'expérience a montré que l'analyse de l'alliage CuCr était souvent difficile à cause d'une rupture rapide de l'échantillon sous la contrainte engendrée par les impulsions électriques. Pour cette raison, nous avons utilisé les

impulsions lasers pour caractériser cet alliage avec la sonde atomique tomographique. Les travaux récents au sein de l'équipe de l'instrumentation du GPM [Gau 06, Vel 06 et Vur 06] ont débouché sur la mise au point d'une sonde atomique tomographique assistée par des impulsions laser femto seconde. Un potentiel continu est appliqué sur la pointe et les impulsions nécessaires à l'évaporation des atomes de la pointe sont fournies par un laser femtoseconde. La pointe se trouve sur le chemin du faisceau laser, l'apex de celle-ci se trouve directement illuminé par le faisceau. Il a été montré que l'illumination de la pointe par un laser femtoseconde engendre un échauffement de celle-ci et provoque une évaporation thermiquement assistée [Hou 10].

#### 4.3.3 *Spectre de masse*

Le spectre de masse permet de visualiser la quantité d'atomes évaporés lors d'une analyse en sonde atomique tomographique en fonction du rapport M/n. La Fig. 2. 5 montre un spectre de masse représentatif de l'alliage CuCr (état vieilli 10 h à 440 °C) analysé en sonde atomique tomographique (LAWATAP).

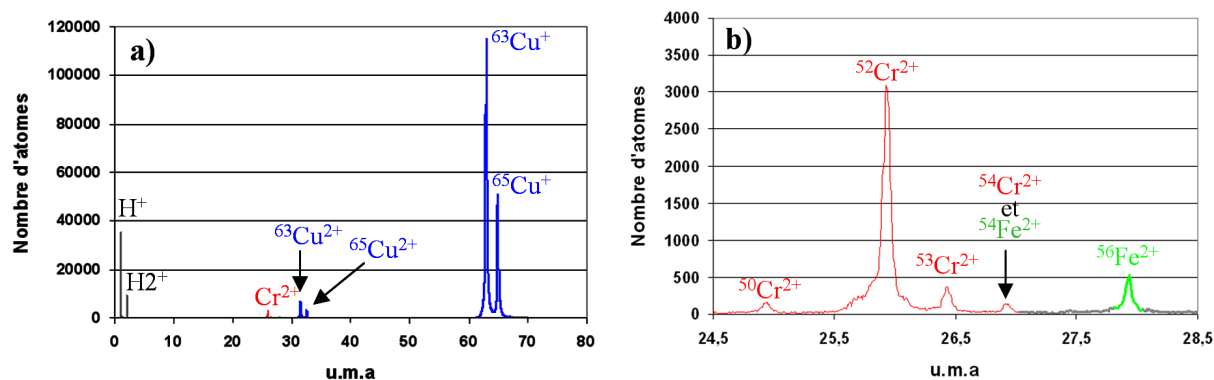


Figure 2. 5 : a) Spectre de masse de l'alliage CuCr vieilli pendant 10 h à 440 °C obtenu avec la LAWATAP, b) zoom sur la région du Cr montrant les quatre isotopes de Cr et l'isotope et de Fe<sup>2+</sup>.

Les deux isotopes du cuivre (<sup>63</sup>Cu et <sup>65</sup>Cu) sont présents avec des pics à 63 et 65 u.m.a correspondant aux atomes ionisés une fois (<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> et <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup>), mais aussi avec des pics à 31,5 et 32,5 u.m.a correspondant aux atomes ionisés deux fois (<sup>63</sup>Cu<sup>2+</sup> et <sup>65</sup>Cu<sup>2+</sup>). Pour le chrome, il s'évapore principalement sous forme d'ions deux fois chargés. Ainsi, ses quatre isotopes (<sup>50</sup>Cr, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr et <sup>54</sup>Cr) sont bien résolus. Notons aussi que le fer présent dans l'alliage CuCr comme impureté est aussi toujours présent. Normalement, il y a quatre isotopes pour le Fe

( $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$ ). Mais, seul l'isotope  $^{56}\text{Fe}$  ionisé deux fois est présent à cause de la faible abondance naturelle des deux isotopes  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$  (respectivement 2,1 et 0,3 %) et du recouvrement du pic de l'isotope  $^{54}\text{Cr}$  avec le  $^{54}\text{Fe}$ . Ce recouvrement a pour conséquence de surestimer la composition du Cr, en revanche de sous-estimer la concentration du Fe. Généralement, l'abondance du  $^{54}\text{Cr}$  calculé en sonde atomique est de l'ordre de 2,8 % au lieu de 2,3 % (abondance théorique). Cela veut dire que l'erreur introduite sur la concentration du Cr par ce recouvrement est de l'ordre de 0,5 %. Vu la faible valeur de l'erreur introduite par ce recouvrement, la correction de la concentration des précipités en Cr ne fait pas objet de notre étude. Par ailleurs, d'autres espèces chimiques sont ionisées lors d'une analyse en sonde atomique tomographique notamment les molécules de  $\text{H}^+$  et de  $\text{H}_2^+$  présentes dans l'enceinte. Cela se manifeste par des pics à 1 et 2 u.m.a et des pics à 16, 17 et 18 u.m.a pour les espèces moléculaires à base d'hydrogène et d'oxygène ( $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}^+$ ). La présence de ces pics dépend essentiellement de la qualité du vide dans l'enceinte d'analyse. Ainsi, ils n'affectent pas les mesures de concentration puisque leurs positions ne recouvrent aucun pic de cuivre, de chrome ou de fer. En revanche, on remarque la formation des hydrures notamment pour le cuivre (pic à 67 u.m.a correspond au  $^{65}\text{CuH}_2^+$ ) au cours de l'évaporation de la pointe à cause de la présence de l'hydrogène dans l'enceinte d'analyse. Cet hydrure n'est visible que pour l'isotope  $^{65}\text{Cu}$  parce que le complexe  $^{63}\text{CuH}_2^+$  est placé à 65 u.m.a sur le spectre de masse (position du pic  $^{65}\text{Cu}^+$ ).

Les spectres de masse présentent un bruit de fond continu. Ce dernier possède deux origines différentes. Le premier provient du détecteur qui génère des signaux électriques aléatoires qui ne correspondent pas à la détection d'ions. L'autre origine provient des atomes évaporés de la pointe qui rebondissent sur la paroi de l'enceinte et sont détectés avec un temps de vol aléatoire. Dans le cas de Cu, le bruit de fond ne fera pas l'objet d'une correction. En fait, les abondances des pics détectés sont suffisamment importantes pour négliger l'effet du bruit de fond sur les calculs de concentration. En revanche, pour le chrome et le fer, les mesures des compositions ont été faites après la soustraction du bruit de fond.

#### 4.3.4 Reconstruction 3D et résolution spatiale

Chaque atome détecté est identifié par son temps de vol (nature chimique) et sa position X, Y et Z dans le volume analysé. Le grandissement (relation 2. 9) permet de

connaitre les dimensions de la section du volume analysé, et donc les positions en X et Y des atomes détectés.

$$G = \frac{L}{(m+1).R} \quad (2.9)$$

Avec L la distance entre la pointe et le détecteur et m caractérise la position du point de projection ( $m \sim 0,6$ ).

La troisième position Z du N<sup>ième</sup> ion détecté conduit à un accroissement  $\delta Z$  de la profondeur associée à la détection d'un atome évaporé. Cet accroissement dépend du nombre de plans cristallins qui ont été évaporés, il est obtenu par la relation 2. 10.

$$\delta Z = \frac{V_{at}}{S.Q} \quad (2.10)$$

Avec  $V_{at}$  le volume atomique, S la surface de la section d'analyse, Q le rendement de détection (rapport entre la surface efficace de détection et la surface totale du détecteur).

Finalement, Z dépend du nombre d'atomes (N) détectés selon la relation 2. 11.

$$Z = N. \delta Z \quad (2.11)$$

La résolution spatiale d'un volume d'analyse de la LAWATAP est de 0,5 nm pour les positions latérales (X et Y) et de 0,1 nm pour la profondeur (Z) [Dec 94]. Compte tenu de cette résolution, les plans atomiques de bases indices de Cu (111) peuvent être résolus dans la profondeur de l'analyse lorsque ces derniers sont perpendiculaires à l'axe d'analyse. Dans ce cas particulier, il est possible de calibrer la valeur du produit  $E\beta$  afin de retrouver la bonne distance réticulaire.

Les paramètres typiques utilisés pour reconstruire un volume 3D analysé en sonde atomique tomographique de l'alliage CuCr sont :  $V_{at} = 11,6 \text{ \AA}^3$  (pour tous les éléments chimiques),  $m = 0,6$ ,  $Q = 0,5$ , alors que la valeur du produit  $E\beta$  varie généralement entre 16 et 18 V/Å d'une analyse à l'autre.



#### 4.3.5 Evaporation préférentielle

Selon Miller [Mil 96], la valeur du champ d'évaporation dépend de la nature chimique des atomes évaporés. Pour un système binaire, cela peut se traduire par une différence entre les champs d'évaporation des deux éléments présents dans le matériau. Lorsque ces deux éléments sont mélangés (solution solide, précipités...), l'élément ayant le champ d'évaporation le plus bas peut s'évaporer au potentiel continu  $V_0$ . Les atomes qui se sont évaporés entre les impulsions ne sont donc pas détectés. Cela peut entraîner une perte quantitative de la détection de cet élément.

En premiers temps, les analyses en sonde atomique tomographique (ECOTAP et LAWATAP) de l'alliage CuCr ont été effectuées à 80 K. La composition du Cr mesurée à cette température vaut  $2,3 \pm 0,03$  % at. au lieu de  $0,74 \pm 0,02$  % at. prévu à partir du diagramme de phase [Mas 87]. Cela veut dire qu'en moyenne, deux atomes sur trois de Cu s'évaporent probablement entre les impulsions et ne sont donc pas détectés, soit une perte de 66 % des atomes de Cu. Ceci est surprenant, parce que l'évaporation préférentielle concerne généralement l'élément minoritaire ou l'élément à champ d'évaporation le plus petit, ce qui n'est pas le cas dans l'alliage CuCr ( $E_{Cu} > E_{Cr}$ ). L'origine physique de l'évaporation préférentielle de la matrice (Cu) reste inconnue. Par ailleurs, un abaissement de la température d'analyse de l'alliage CuCr de 80 à 20 K permet d'éviter l'évaporation préférentielle du Cu et d'avoir une concentration en Cr plus réaliste ( $0,78 \pm 0,09$  % at. Cr au lieu de 2,3 % at. Cr).

#### 4.3.6 Effet de grandissements locaux

Le rayon de courbure de l'apex de la pointe étant inversement proportionnel à la valeur du champ d'évaporation de la phase qui constitue le matériau analysé (relation 2. 12).

$$R = \frac{V}{E \cdot \beta} \quad (2. 12)$$

Dans le cas des matériaux biphasés, lorsque les deux phases affleurent à la surface de la pointe, le rayon de courbure développé n'est pas constant si les deux phases n'ont pas le même champ d'évaporation, parce que le potentiel appliqué ( $V$ ) est le même pour toute la pointe (Fig. 2. 6).

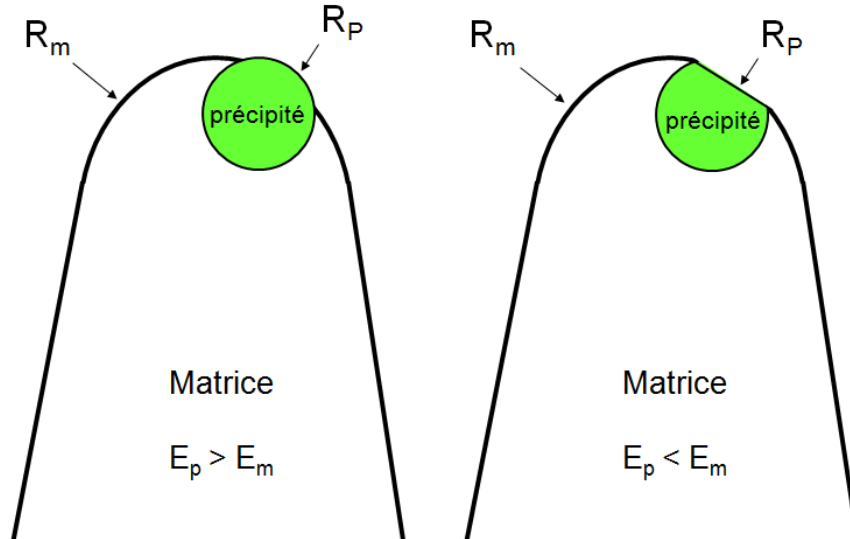


Figure 2. 6 : Schéma des échantillons de sonde atomique tomographique avec la présence du précipité qui affleure à la surface de la pointe, le rayon de courbure développé est plus petit dans la phase qui a le champ d'évaporation le plus grand.

Puisque le grandissement de la sonde atomique tomographique étant inversement proportionnel au rayon de courbure (relation 2. 9), cette différence de grandissement se traduit par une densité atomique apparente plus grande dans la phase ayant le champ d'évaporation le plus petit [Vur 01]. La procédure classique de reconstruction des volumes 3D ne prend en compte qu'un seul champ d'évaporation comme paramètre de reconstruction. Donc, cet artefact ne peut pas être corrigé.

Dans les conditions d'analyses en sonde atomique tomographique choisies pour l'alliage CuCr, le Cu s'évapore majoritairement sous forme d'ions chargés une fois (soit plus de 96 %) et le Cr majoritairement sous forme d'ions chargés deux fois (soit plus de 94 %) (Fig. 2. 5). Les champs d'évaporation de Cu (matrice) et du Cr (précipité) calculés à partir des courbes de Kingham [Kin 82] (Fig. 2. 7) valent respectivement  $25 \pm 6 \text{ Vnm}^{-1}$  et  $22 \pm 5 \text{ Vnm}^{-1}$  (les incertitudes représentent 20 % de la valeur calculée).

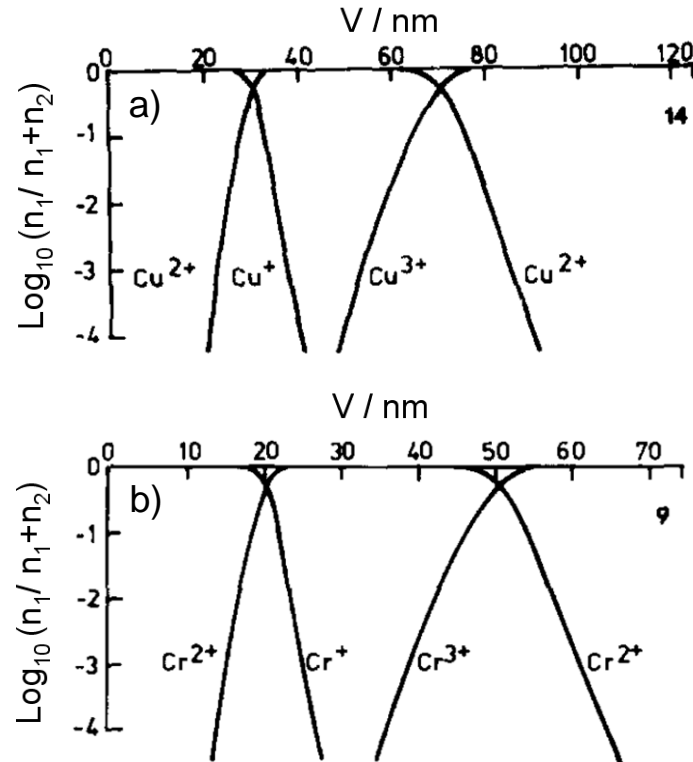


Figure 2. 7 : Courbes théoriques de l'évolution du champ d'évaporation en fonction des états de charges de : a) Cu, b) Cr [Kin 82].

Afin de quantifier l'influence réelle de la différence de champ d'évaporation sur les effets des grandissements locaux, Vurpillot et al [Vur 00] ont réalisé une étude paramétrique à partir du modèle de la particule sphérique. Ils ont reconstruit pour différents rapports des champs d'évaporation entre une particule (diamètre 2 nm) pure en B ( $E_B$ ) et la matrice pure en A ( $E_A$ ), soit  $\varepsilon = E_B / E_A$ . Les résultats montrent que la particule apparaît écrasée à bas champ d'évaporation (soit  $\varepsilon < 0,85$ ) tandis qu'à haut champ d'évaporation ( $\varepsilon > 1,05$ ) elle apparaît agrandie. Lorsque les différences de champ restent très faible ( $0,9 < \varepsilon < 1,05$ ), les positions reconstruites semblent peu modifiées.

Dans le cas de l'alliage CuCr, le rapport des champs d'évaporation du Cr et de Cu (estimés à partir des courbes de Kingham) vaut 0,88. Donc, il semble que les effets de grandissements locaux ne sont pas prononcés dans les volumes reconstruits. Afin de confirmer cette prévision, des analyses en microscopie ionique (FIM) de l'état vieilli 10 h à 440 °C (pic de dureté) ont été entreprises à 40 K. Seul le contraste des pôles cristallographiques caractéristiques du cuivre (cfc) a pu être observé (Fig. 2. 8), même après l'évaporation d'un volume important. Cependant, vue la densité des précipités dans cet état

(observée soit en MET ou en sonde atomique tomographique, voir chapitre 3) et la surface de l'échantillon analysée en FIM, on doit voir en permanence le contraste de quelques précipités (entre 5 et 10 précipités si on suppose qu'ils sont distribués d'une manière parfaitement homogène) sur les images du FIM. Cela montre que les champs d'évaporation des deux phases sont quasiment identiques.

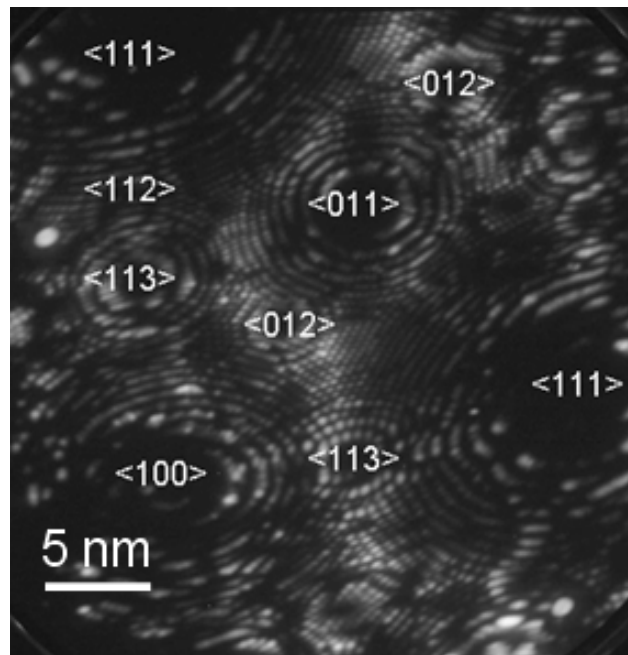


Figure 2. 8 : Image ionique obtenue à l'aide du microscope ionique pour l'alliage CuCr vieilli pendant 10 h à 440 °C. Les conditions d'analyses sont :  $10^{-5}$  Torr de Ne,  $T = 40$  K,  $V_{DC} = 5$  kV.

D'autre part, la variation de la densité atomique locale, dans les volumes reconstruits entre précipité (Cr) et matrice (Cu), est assez faible (30 % d'écart) (Fig. 2. 9). C'est intéressant de noter que dans les systèmes où les effets de grossissements locaux sont prononcés, la variation de la densité atomique locale entre la matrice et le précipité peut atteindre un rapport 5, comme dans le cas du système Cu/Nb [Sau 01]. Notons aussi que la densité atomique apparente est plus petite dans le précipité du Cr, cela n'est pas en accord avec son champ d'évaporation (plus petit). Néanmoins, ceci est favorable pour la mesure de la composition des précipités, car il indique qu'il n'y a pas de mélange artificiel (pas de Cu venant de la matrice dans les précipités).

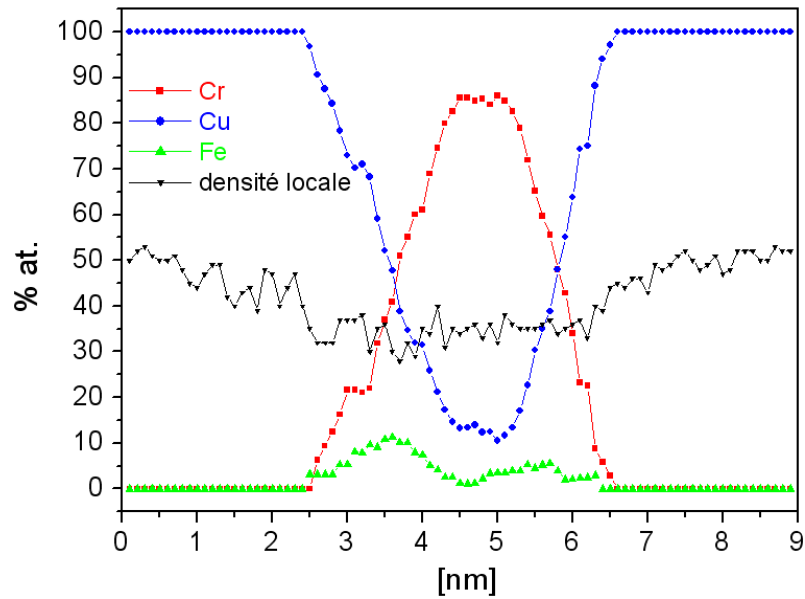


Figure 2. 9 : Profil de concentration obtenu au travers d'un précipité du Cr après un pas de calcul de 1 Å.

En conclusion, on peut supposer que les effets de grandissements locaux sont négligeables pour le système CuCr dans les conditions d'analyses choisies.

#### 4.3.7 *Mesures de concentrations*

Pour mesurer la concentration en Cr de la matrice et des précipités, nous avons procédé avec deux manières différentes :

- Pour mesurer la composition de la matrice en Cr, nous avons tout d'abord séparé la matrice des précipités, ensuite mesuré la composition du Cr dans la matrice.
- Les analyses en sonde atomique tomographique ont montré que différents précipités riches en Cr coexistent sous des formes et des compositions très variées. Aucune procédure systématique ne permet donc d'estimer la composition des précipités en Cr d'un état donné. Pour cette raison, la composition des précipités de Cr est estimée à partir des profils de concentration tracés au travers de chaque précipité.

#### 4.3.7.1 Séparation matrice / précipité

Un atome A appartient à un précipité ‘i’ si et seulement si la concentration de l’élément choisi ‘X’ (Cr dans notre cas) dans la sphère de rayon de 1 nm et de centre l’atome A est supérieure à la concentration seuil choisie. Deux atomes A et B respectant le premier critère appartenant au même précipité ‘i’ si et seulement si la distance entre eux est inférieure à 1 nm. Cette procédure est effectuée sur tous les atomes du volume 3D analysé.

Le choix de la concentration seuil en Cr pour séparer la matrice de Cu est un compromis entre deux effets. Un grand seuil risque de compter des atomes de Cr qui appartient à un précipité comme étant de la matrice, ce qui peut entraîner une surestimation de la concentration en solution solide. En revanche, un trop petit seuil peut entraîner des incertitudes dues aux fluctuations statistiques. Pour faire le bon choix, nous avons effectué plusieurs filtrages avec différents seuils en Cr (varie de 3 à 15 % at. Cr). Les résultats obtenus montrent qu’à partir de 7 % at. Cr, on commence à trouver des coques de précipités restant dans la matrice (atomes de précipités dans la matrice). Par la suite, nous avons choisi un seuil de 5 % at. en Cr.

#### 4.3.7.2 Profils de concentration

Afin de suivre l’évolution de la composition des précipités riches en chrome en fonction des traitements thermomécaniques, nous avons tracé des profils de concentration au travers de ces derniers. En fait, il est possible de sélectionner une partie du volume analysé (Fig. 2. 10 (a)). Ensuite, un volume d’échantillonnage balaye ce nouveau (Fig. 2. 10 (b)). A chaque pas d’incrément du balayage, la concentration dans le volume d’échantillonnage est calculée, ce qui permet de tracer un profil de concentration (Fig. 2. 10 (c)). Pour tracer un profil de concentration dans de bonnes conditions, plusieurs aspects ont été respectés. En premier lieu, l’orientation du volume de prélèvement (noté 1 sur la Fig. 2. 10 (a)) doit être placé pour que sa section soit parallèle à l’interface précipité / matrice. En second lieu, le choix de l’épaisseur du volume de l’échantillonnage est un compromis entre deux effets. Un volume d’échantillonnage trop mince entraîne des incertitudes dues aux fluctuations statistiques trop grandes, tandis qu’un volume d’échantillonnage trop épais lisse le profil. Les paramètres utilisés pour tracer les profils de concentration sont : une épaisseur de volume d’échantillonnage de 10 Å et un pas d’incrément de 1 Å.

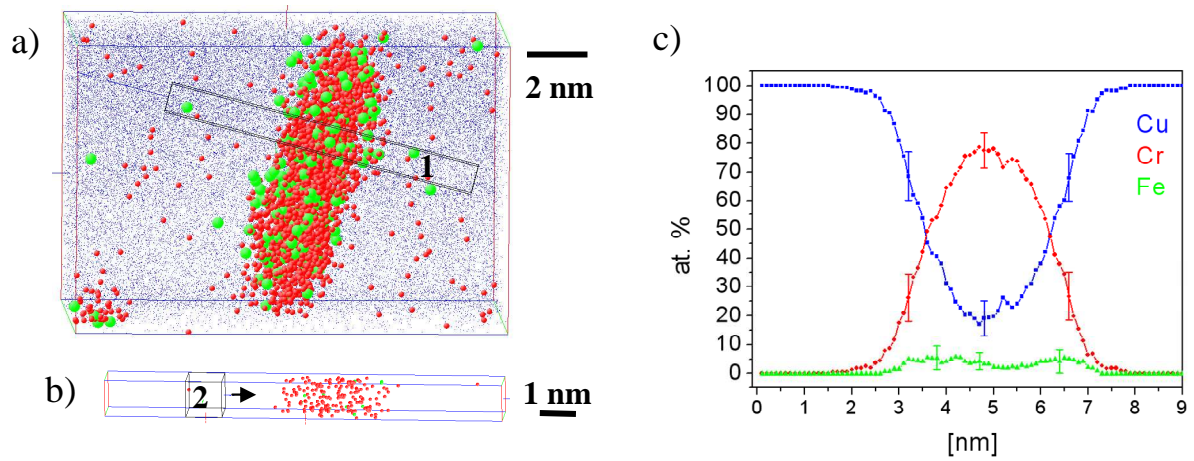


Figure 2. 10 : a) Volume reconstruit en 3D dans lequel les atomes de Cu (bleu), Cr (rouge) et Fe (vert) sont représentés. La boîte notée 1 ( $10 \times 10 \times 100 \text{ \AA}^3$ ) représente le volume de prélèvement. b) le volume d'échantillonnage noté 2 ( $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ ) balaye le volume de prélèvement dans l'axe de la flèche. c) Profil de concentration obtenu au travers d'un précipité de Cr avec un pas d'échantillonnage de  $1 \text{ \AA}$ .

## **Chapitre III : Résultats et discussions - Système CuCr**



Dans la partie A de ce chapitre, on s'intéresse à la précipitation du Cr dans le Cu dans un état initialement non déformé, puis dans la partie B on présentera l'effet d'une déformation préalable sur la cinétique de précipitation.

## **Partie A : Etude à l'échelle atomique de la précipitation du Cr aux premiers stades de précipitation dans une matrice de Cu**

### **1 Introduction**

Malgré les nombreuses études menées ces dernières décennies sur le système CuCr, plusieurs questions demeurent notamment sur la forme, la composition et la structure cristallographique des précipités riches en Cr (voir chapitre 1). La structure cristallographique d'équilibre du Cr est cubique centrée (cc). Cependant, aux premiers stades de précipitation, il a été proposé par plusieurs auteurs que les précipités riches en Cr pouvaient révéler une structure cristallographique métastable cohérente et iso structurale avec la matrice de Cu de structure cfc [Kni 73, Rdz 86 et Bat 01]. Par ailleurs, Fujii et co-auteurs [Fuj 00] ont montré que deux relations d'orientation suivant N-W et K-S peuvent coexister entre la matrice de Cu (cfc) et les précipités de Cr (cc). Quoiqu'il en soit, il est particulièrement difficile de déterminer la morphologie par le MET. Cela est inhérent à la technique qui fournit des images projetées en 2D, et également lié à la taille nanométrique des précipités. C'est pourquoi dans ce projet nous avons mis en œuvre la sonde atomique tomographique pour analyser cet alliage.

### **2 Cinétique de précipitation**

Les courbes de la Fig. 3. 1 représentent l'évolution de la microdureté et de la conductivité électrique de l'alliage CuCr dans l'état homogénéisé (1 h à 1050 °C + trempe à l'eau glacée) en fonction du temps de vieillissement à 440 °C. Le traitement d'homogénéisation de l'alliage CuCr conduit à l'obtention de faibles valeurs de dureté et de conductivité électrique (respectivement :  $H_v = 55 \pm 3 \text{ kg/mm}^2$  et  $\sigma = 31 \pm 6 \text{ \% IACS}$ ). Cela est dû à la mise en solution solide du Cr dans le Cu. Le traitement de vieillissement isotherme à 440 °C conduit à la fois à l'appauvrissement de la matrice en Cr et à la formation de précipités

riches en Cr. Par conséquent, cela mène à une forte augmentation de la dureté et de la conductivité de l'alliage étudié. Les maxima de la dureté et de la conductivité sont atteints après 10 h de vieillissement ( $H_v = 155 \pm 8 \text{ kg/mm}^2$  et  $\sigma = 76 \pm 10 \text{ \% IACS}$ ). Ensuite, elles deviennent constantes avec le temps de vieillissement. Ces observations sont en accord avec la littérature [Nag 75, Iva 02, Zho 08].

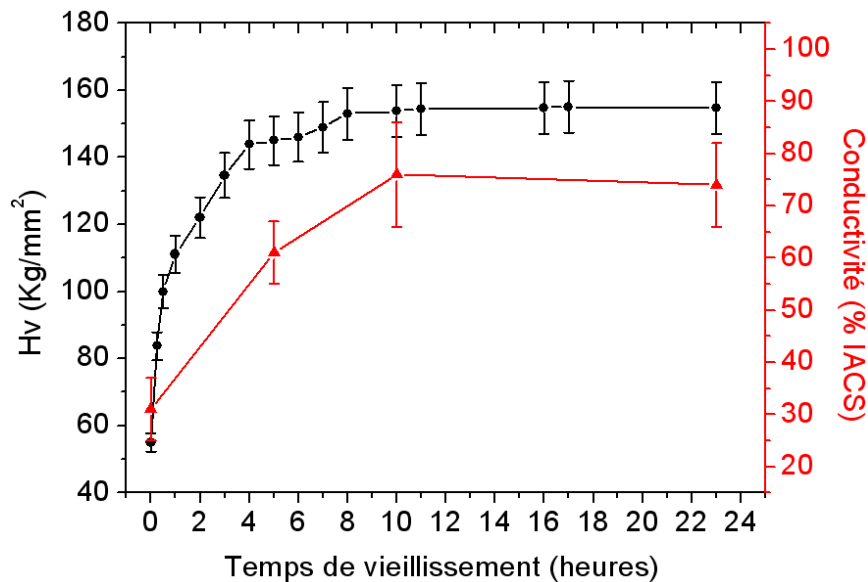


Figure 3. 1: Courbes de l'évolution de la microdureté (noir) et la conductivité électrique (rouge) de l'alliage CuCr en fonction du temps de vieillissement à 440 °C.

En se basant sur ces courbes, trois états ont été choisis afin d'étudier le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu aux premiers stades de précipitation : l'état homogénéisé, l'état correspondant au pic de dureté (10 h de vieillissement à 440 °C) et l'état intermédiaire (5 h de vieillissement à 440 °C).

## 2.1 Etat homogénéisé

L'analyse en sonde atomique tomographique à 20 K de l'état homogénéisé montre que le traitement d'homogénéisation permet d'obtenir une solution solide sursaturée avec une teneur en Cr de  $0,78 \pm 0,09 \text{ \% at}$ . Cette mesure est en accord qualitatif avec le diagramme de phase binaire CuCr [Mas 87]. Notons également que le Fe a été détecté en solution solide avec une teneur de  $0,09 \pm 0,01 \text{ \% at}$ . Par ailleurs, ces deux éléments (Cr et Fe) sont répartis d'une manière homogène dans la matrice de Cu (Fig. 3. 2), indiquant qu'il n'y a aucune

formation d'amas ou de zones GP au cours de la trempe de l'alliage comme cela a été suggéré par quelques auteurs [Nag 75, Fer 01].

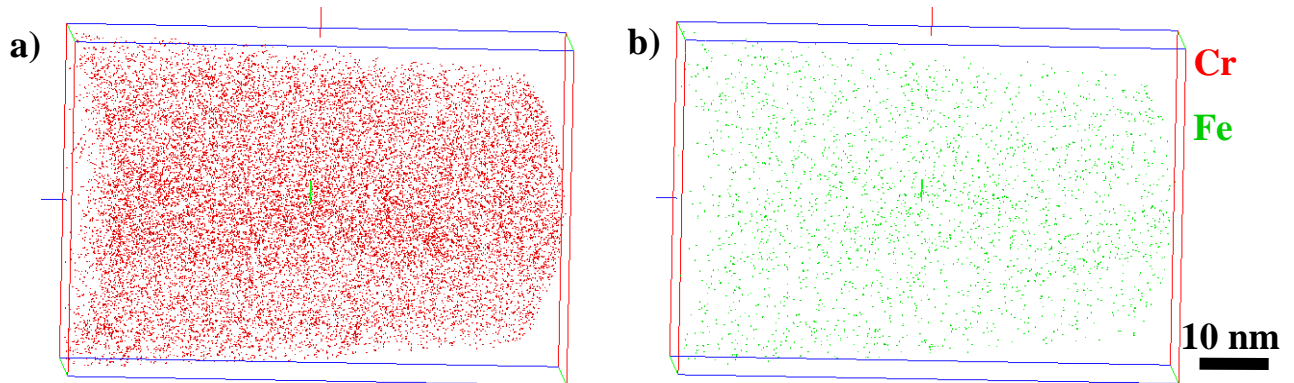


Figure. 3. 2 : Volumes reconstruits en 3D de l'état homogénéisé montrant une distribution homogène du Cr (a) et du Fe (b).

C'est intéressant de noter que la composition nominale en Cr de l'alliage est supérieure à sa limite de solubilité dans le Cu à 1050 °C (0,78 % at. Cr.). Par ailleurs, bien que l'alliage contienne également du Zr, cet élément n'a pu être détecté en solution solide après trempe. En fait, après la trempe de l'alliage, il reste des précipités de taille micrométrique et riches en Cr ou Zr (Fig. 3. 3). Ces derniers, sont probablement formés au cours de la solidification de l'alliage et non totalement dissous au cours du traitement d'homogénéisation. Ces observations sont en accord avec les études bibliographiques [Tan 85, Hol 00]. Le diagramme de phase binaire Cu-Zr [Mas 87] montre que les phases intermétalliques  $\text{Cu}_x\text{Zr}$  sont stables jusqu'à des températures supérieures à 1050 °C. Comme suggéré par Apello et Fenici [Ape 99], ces précipités ( $\text{Cu}_x\text{Zr}$ ) présents dans l'état brut de coulée ne se dissolvent pas pendant le traitement de mise en solution. Ce qui permet d'expliquer pourquoi on ne détecte pas le Zr en solution solide dans l'état homogénéisé. Par conséquent, le mécanisme de précipitation du Cr dans l'alliage choisi pour cette étude peut être assimilé à celui de la précipitation du Cr dans un alliage binaire CuCr.

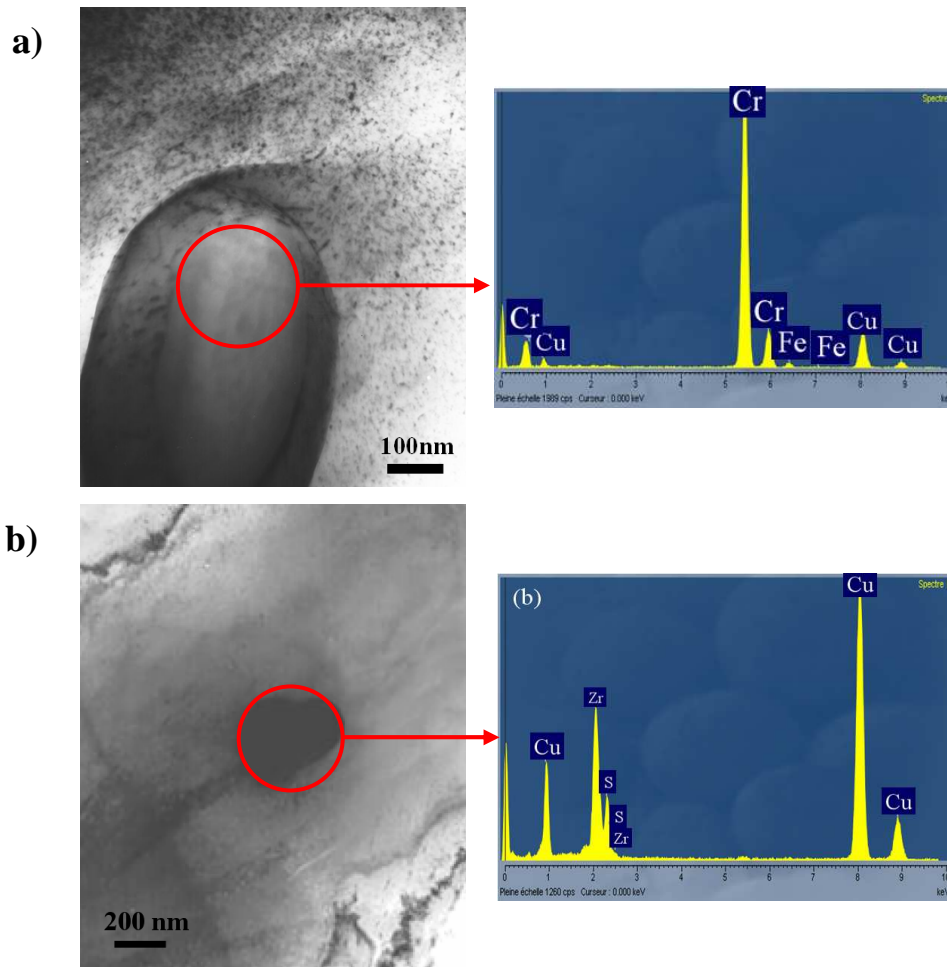


Figure 3. 3 : Champs clairs de l'état vieilli 10 h à 440 °C montrant : a) un précipité riche en Cr de taille micrométrique et le spectre EDX obtenu dans la zone marquée par le cercle (composition : 80 % at. Cr, 19 % at. Cu et 1 % at. Fe). b) précipité de taille micrométrique de type  $\text{Cu}_x\text{Zr}$  et le spectre d'EDX obtenu dans la zone marquée par le cercle (composition : 80 % at. Cu, 13 % at. Zr et 7 % at. S).

**Remarque :** le diagramme de phase du système CuCr (voir chapitre 1, p. 6) montre que les précipités stables doivent être purs en Cr. Cependant, les analyses EDX effectuées sur les précipités de Cr (Fig. 3. 3. (a)) montrent l'existence d'une quantité significative de Cu (19 % at. Cu). La présence de ce dernier pourrait être une conséquence de la redéposition du Cu de la matrice sur les précipités lors de la préparation de l'échantillon. D'autre part, nous avons détecté du soufre (S) dans les précipités intermétalliques  $\text{Cu}_x\text{Zr}$ . Ce dernier est présent probablement comme impureté dans l'alliage, mais il faut noter qu'il n'a jamais été détecté dans les analyses de la sonde atomique tomographique.

## 2.2 Caractérisation des nano précipités en microscopie électronique en transmission

Les observations en MET conventionnel des états vieillis 5 h et 10 h à 440 °C ont montré qu'il n'y a pas de différence significative entre leurs microstructures. Pour cette raison, nous avons choisi de ne montrer que les résultats de l'état vieilli 10 h. Les précipités riches en Cr issus du vieillissement sont de taille nanométrique (Fig. 3. 4).

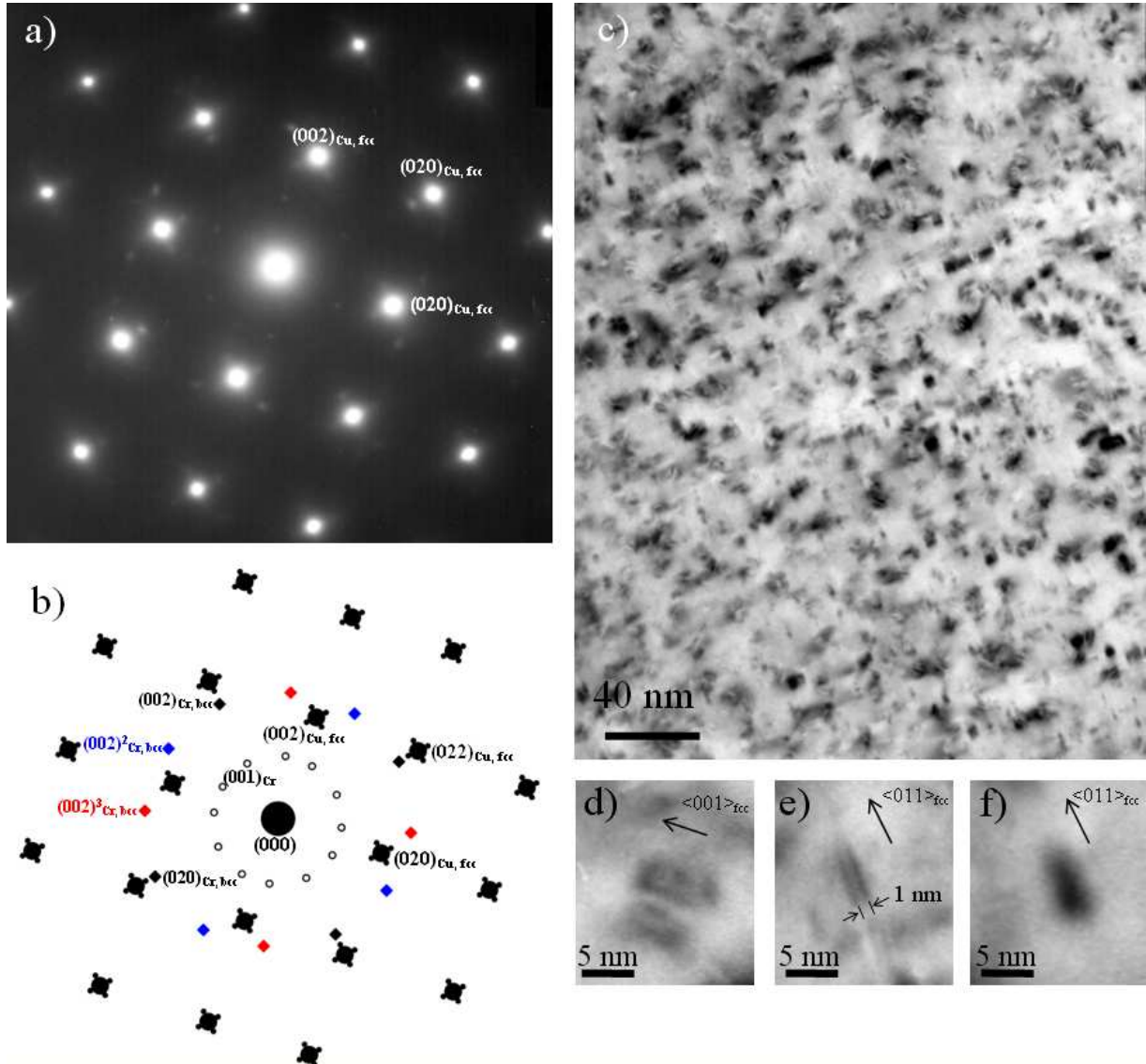


Figure 3. 4 : a) Cliché de diffraction de l'état vieilli 10 h à 440 °C suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$ , b) indexation des différentes taches de diffraction du cliché de diffraction de la Fig. a), c) image en champ clair montrant les différents contrastes des précipités de Cr, d) contraste d'un grain de café caractéristique d'un précipité cohérent sphérique, e) contraste d'un précipité caractérisé par deux lignes noires, f) contraste d'un précipité incohérent de forme allongée.

Rappelons que leurs relations d'orientation avec la matrice de Cu conduisent généralement à des contraintes élastiques très fortes [Dah 82]. Cela conduit en champ clair à des contrastes particuliers qui rendent difficile l'estimation de leur taille, forme ou densité. Des observations attentives en champ clair (Fig. 3. 4 (c)) suivant un axe de zone  $\langle 001 \rangle$  montrent l'existence de trois contrastes différents pouvant être attribués à différents types de précipités :

- Un contraste de grain de café (Fig. 3. 4 (d)) avec une ligne de non contraste alignée suivant la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ . Ce type de contraste pourrait correspondre à des précipités sphériques de structure cfc cohérente avec celle de la matrice (iso structural).
- Un contraste de moirés (Fig. 3. 4 (e)) alignés suivant une direction cristallographique proche de  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ . Ce type de contraste peut être attribué aux précipités de Cr de structure cc avec une relation d'orientation suivant N-W ou K-S [Fuj 00].
- Un contraste sombre en forme d'une ellipsoïdale dont l'axe de révolution est parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$  (Fig. 3. 4 (f)). D'après Fujii et co-auteurs [Fuj 00], ce contraste peut être attribué aussi aux précipités de Cr de structure cc avec une relation d'orientation suivant N-W ou K-S.

Le cliché de diffraction (Fig. 3. 4 (a)) obtenu suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$  fournit des informations supplémentaires. Pour une meilleure clarification, les taches de diffraction sont aussi indexées sur la Fig. 3. 4 (b). Les taches correspondant au Cu cfc sont allongées suivant la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ , ce qui peut être causé par des distorsions importantes du réseau cristallin. On observe aussi l'existence de quelques taches de diffraction pouvant être attribuées à la diffraction de la famille des plans  $(002)_{\text{Cr, cc}}$ . Une observation attentive de ces taches de diffraction montre qu'elles sont inclinées respectivement d'angle de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ , et  $60^\circ$  par rapport à la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ . Ceci est compatible avec des précipités de Cr de structure cc ayant une relation d'orientation N-W. Enfin, des taches de diffraction de faibles intensités apparaissent à mi chemin entre la tache centrale et les taches de diffraction de type  $\{200\}_{\text{Cr, cc}}$ . Ces dernières pourraient correspondre à la phase B2 proposée par Batra et al [Bat 02].

**Conclusions :** les observations en MET conventionnel des états vieillis 5 h et 10 h à 440 °C ont permis de confirmer les résultats qui existent dans la littérature (voir chapitre 1, p.15-21). Donc, différents types de précipités de Cr coexistent dans la matrice de Cu. Certains d'entre eux sont probablement de structure cfc et cohérents avec la matrice de cuivre (contraste de grain de café), d'autres sont très probablement de structure cc avec une relation d'orientation suivant N-W ou K-S (moirés et contraste d'une ellipsoïdale). Cependant, il y a évidemment des données manquantes pour obtenir une image claire et complète sur la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu. Parmi eux il y a la taille, la morphologie, la composition, la fraction volumique et la densité.

Une partie de ces informations a été recueillie en utilisant le MET analytique. La cartographie EDX en mode STEM de l'état vieilli 10 h à 440 °C révèle une très forte densité de précipités nanométriques de Cr (Fig. 3. 5 (a)). Dans une surface de 120 x 120 nm<sup>2</sup>, environ 40 précipités sont clairement visibles. Si on suppose que l'épaisseur de l'échantillon est dans une gamme de 20 à 50 nm, cela conduit à une densité de précipités comprise entre 0,5 à 1,5 10<sup>23</sup>.

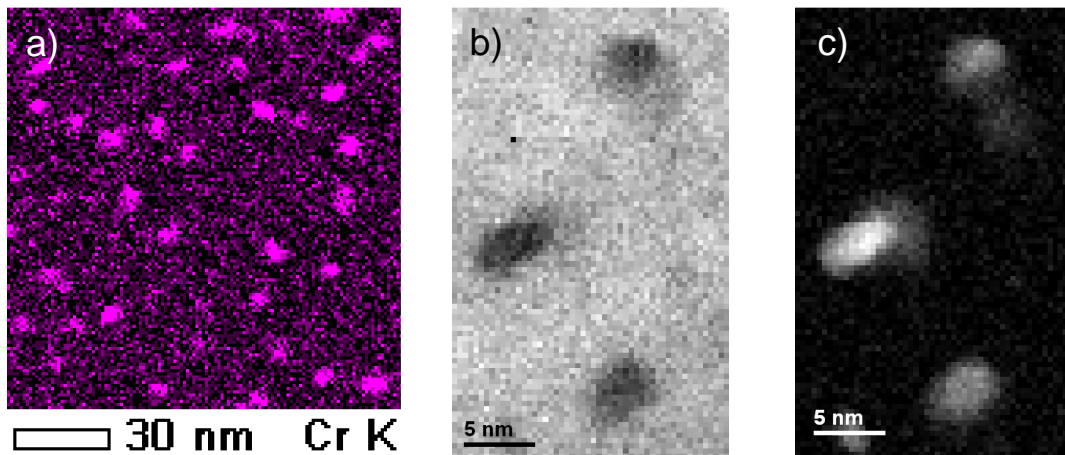


Figure 3. 5 : Images du STEM de l'état vieilli 10 h à 440 °C de l'alliage étudié: a) cartographie EDX du Cr (signal Cr K-alpha) montrant une grande densité de précipités riches en Cr. b) et c) cartographie EELS montrant quatre précipités riches en Cr (effectuée par Dr E. Okunishi (JEOL, Tokyo, Japan)).

Une cartographie EELS a également été effectuée sur une plus petite zone. Quatre précipités de Cr d'une taille variant de 2 à 5 nm sont clairement révélés (Fig. 3. 5 (b, c)). Trois



d'entre eux semblent être sphériques, tandis que le quatrième présente une morphologie d'ellipsoïdale avec un rapport de forme d'environ deux (rapport de forme = longueur / largeur). Ceci est en accord avec [Fuj 00]. Cependant, ces images ne donnent qu'une projection en 2D des précipités, on ne peut donc que spéculer sur leur morphologie tridimensionnelle. En outre, il est impossible de mesurer avec précision leurs compositions, car ils sont pleinement intégrés dans la matrice de cuivre. Par conséquent, des analyses avec la sonde atomique tomographique ont été effectuées.

### 2.3 Caractérisation des précipités en sonde atomique tomographique

Les états vieillis 5 et 10 h à 440 °C ont été analysés en sonde atomique tomographique. Des précipités nanométriques riches en Cr sont clairement révélés dans les volumes reconstruits en 3D (Fig. 3. 6). Une inspection rapide de ces deux images montre qu'après 10 h de vieillissement, la densité de précipités décroît fortement, tandis que leur taille moyenne augmente significativement.

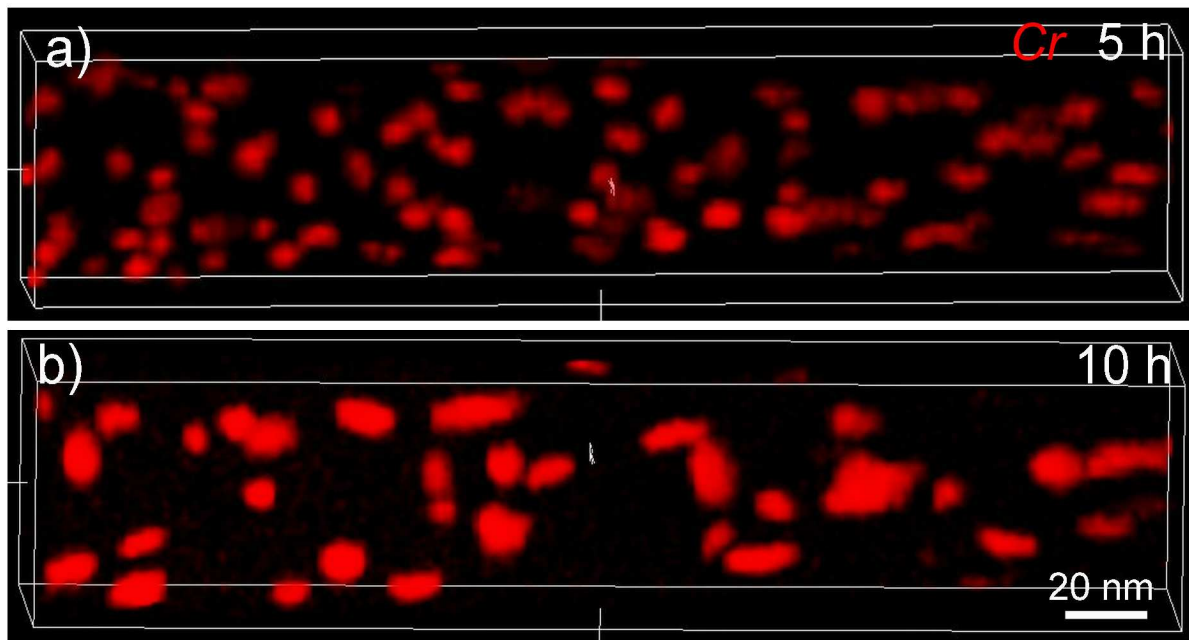


Figure 3. 6 : Volumes reconstruits en 3D ( $30 \times 30 \times 140 \text{ nm}^3$ ) montrent la variation de la densité du Cr pour les états vieillis à 440 °C: a) 5 h, b) 10 h.

Les précipités riches en Cr ont été extraits en filtrant les données (voir chapitre 2, p. 64) pour estimer leur taille et leur densité. La densité des précipités de l'état vieilli 5 h est



quatre fois plus grande que celle de l'état vieilli 10 h ( $N_v = 11,6 \cdot 10^{23} \pm 0,9 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour l'état 5 h versus  $N_v = 2,7 \cdot 10^{23} \pm 0,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour l'état 10 h).

**Remarque :** la densité de précipités de l'état vieilli 10 h mesurée à l'aide de la sonde atomique tomographique ( $N_v = 2,7 \cdot 10^{23} \pm 0,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) est deux fois plus grande que celle estimée à partir du MET analytique (de 0,5 à  $1,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ). Cette différence pourrait être attribuée à la résolution de la sonde atomique tomographique qui peut détecter des précipités de taille plus petite. Ou bien, la zone analysée en MET est plus fine que la valeur estimée.

Il est possible d'isoler la matrice de Cu (voir chapitre 2, p 64) et de mesurer par la suite la concentration du Cr et de Fe en solution solide. Après 5 h de vieillissement, la concentration du Cr et de Fe valent respectivement  $0,14 \pm 0,003 \%$  at. Cr et  $0,025 \pm 0,0015 \%$  at. Fe. Après 10 h de vieillissement, on constate une forte diminution de la concentration du Cr et de Fe dans la matrice (respectivement  $0,022 \pm 0,008 \%$  at. Cr et  $0,01 \pm 0,001 \%$  at. Fe). La diminution de la composition du Cr et de Fe dans la matrice de Cu avec le temps de vieillissement se traduit par une augmentation significative de la conductivité électrique (Fig. 3. 1). Par ailleurs, à notre connaissance, il n'existe pas de données disponibles dans la littérature sur la limite de solubilité de Cr à une température aussi basse que  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cependant, selon Nagata et Nishikawa [Nag 75], elle devrait être inférieure à  $0,05 \%$  at. De plus, la conductivité électrique devient stable après 10 h de vieillissement (Fig. 3. 1). Donc, il semble être logique de supposer qu'à partir 10 h de vieillissement, la matrice atteint son équilibre thermodynamique, ainsi la limite de solubilité du Cr vaut  $0,022 \pm 0,008 \%$  at. Notons également que ces observations montrent que, même si le stade de germination n'est pas encore terminée après 5 h de vieillissement, le régime de croissance a déjà commencé.

Les volumes reconstruits en 3D reportés dans la Fig. 3. 6 montrent que la morphologie de précipités change de manière significative entre l'état vieilli 5 h et 10 h. Après 5 h, trois différentes formes peuvent être identifiées dans ce volume : des sphères (S), des ellipsoïdes (E) et des plaquettes (P) (Fig. 3. 7).

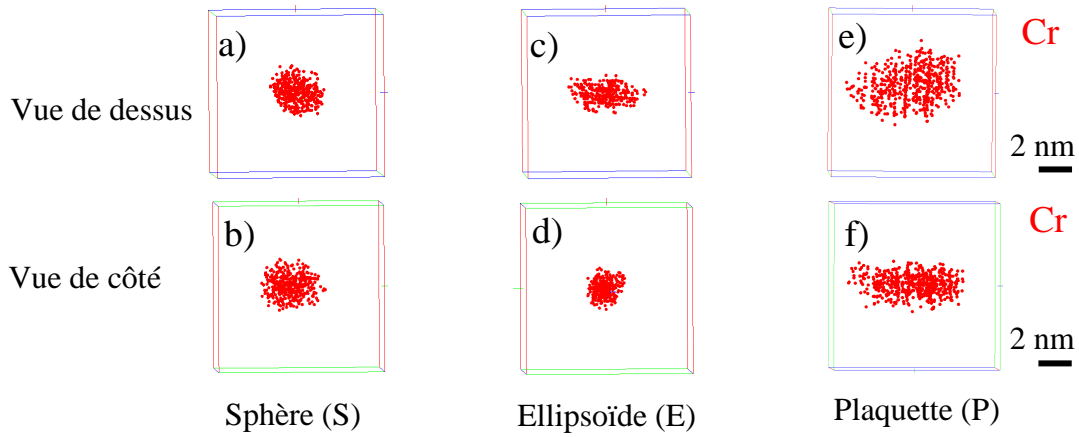


Figure 3. 7 : Volumes extraits du volume total de l'état vieilli 5 h à 440 °C montrant les différentes formes de précipités de Cr suivant deux différentes vues (de dessus et de côté) : (a) et (b) précipité sphérique, (c) et (d) précipité ellipsoïde, (e) et (f) précipité plaquelette.

Les mêmes formes de précipités (des sphères (S), des ellipsoïdes (E) et des plaquettes (P)) coexistent dans l'état vieilli 10 h (Fig. 3. 8).

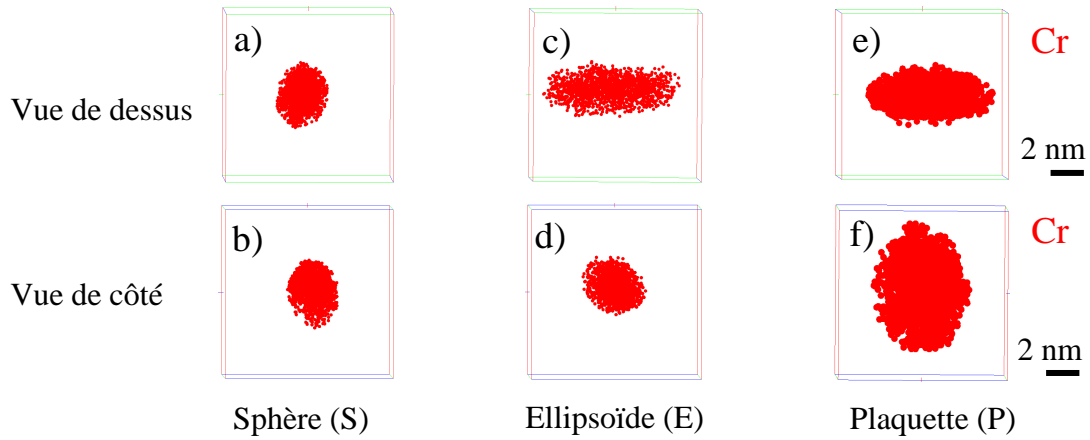


Figure 3. 8 : Volumes extraits du volume total de l'état vieilli 10 h à 440 °C montrant les différentes formes de précipités de Cr suivant deux différentes vues (de dessus et de côté) : (a) et (b) précipité sphérique, (c) et (d) précipité ellipsoïde, (e) et (f) précipité plaquelette.

**Remarque :** les méthodes procédées pour déterminer la taille, la morphologie, la densité et la fraction volumique des précipités sont détaillées d'une manière explicite dans l'annexe 2.

Afin de déterminer le mécanisme de la précipitation du Cr, nous avons suivi l'évolution de l'abondance de chaque forme de précipités de Cr en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus sont reportés sur les histogrammes de la Fig. 3. 9.

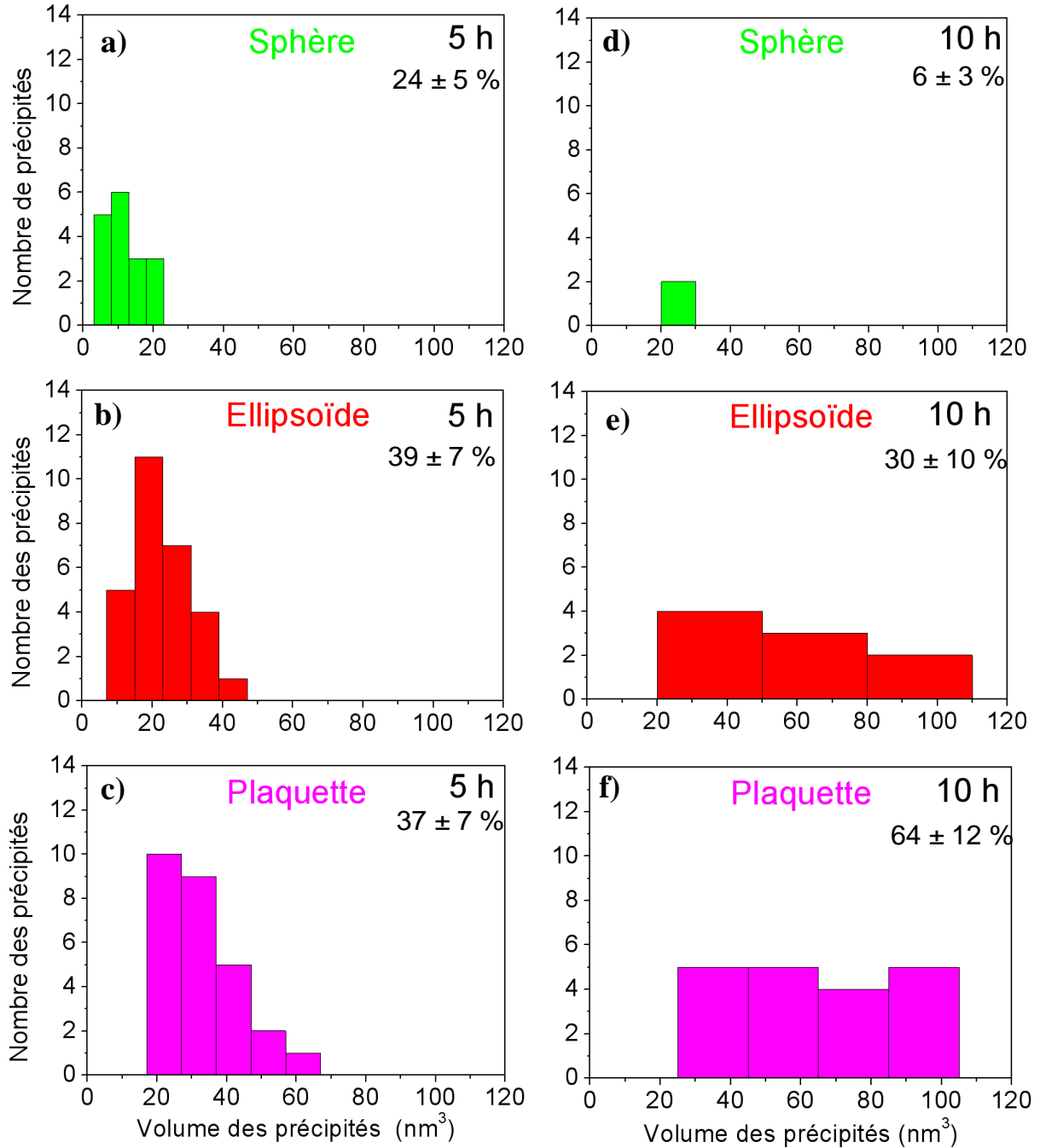


Figure 3. 9 : Distribution de taille de trois différents types de précipités analysés par la sonde atomique tomographique (Sphères "S": (a) et (d); Ellipsoïdes "E": (b) et (e), Plaquettes "P": (c) et (f)) après vieillissement à 440 °C pendant 5h ((a), (b) et (c)) et 10h ((d), (e), (f)). L'abondance de chaque type de précipité pour un temps de vieillissement donné est indiquée dans le coin en haut à droite de l'histogramme.

A partir de la Fig. 3. 9, trois points importants s'en dégagent :

- Pour tous les types de précipités, les distributions de taille sont larges.
- Les précipités les plus petits sont de forme sphérique alors que les plus grands ont une forme d'ellipsoïdes ou de plaquettes.
- L'abondance des précipités sphériques diminue considérablement avec le temps du vieillissement (de 24 à 6 %), tandis que le nombre de plaquettes augmente fortement (de 37 à 64 %).

Il est à noter que trois types de contrastes correspondant aux précipités riches en Cr ont été également observés par le MET. Ainsi, peut on penser que ces différentes formes pourraient être liées aux différentes structures cristallographiques (cfc ou cc) et / ou différentes relations d'orientation (N-W ou K-S). Les formes sphériques peuvent être liées à des précipités de structure cfc iso structural avec la matrice de Cu. Ainsi, les calculs de l'écart à la cohérence suivant les différentes directions des relations d'orientation (N-W et K-S, voir annexe 1) ont montré l'existence d'une direction douce suivant N-W et deux directions douces suivant K-S. Ceci peut engendrer une croissance anisotrope des précipités suivant les directions douces : la formation des ellipsoïdes suivant N-W et des disques et / ou des plaquettes suivant K-S. Rappelons que Fuji et co-auteurs ont montré en utilisant le MET à haute résolution que les précipités riches en Cr de structure cristallographique d'équilibre (cc) apparaissent en forme allongée en 2D [Fuj 00]. Ainsi, les précipités ayant une relation d'orientation suivant K-S croissent au détriment de ceux ayant une relation d'orientation suivant N-W, ceci est cohérent avec l'évolution de l'abondance des ellipsoïdes et plaquettes (Fig. 3. 9). Il semble donc logique de proposer que les précipités de forme ellipsoïde ont une structure cc et une relation d'orientation N-W. Alors que les précipités de forme plaquette ont une structure cc et une relation d'orientation K-S.

Par ailleurs, aucune orientation relative systématique entre les précipités de forme ellipsoïde ou plaquette n'a pu être trouvée dans les volumes reconstruits en 3D. Cela peut être dû au grand nombre de variants existant dans les relations d'orientation N-W et / ou K-S.

**Remarque :** La présence de plusieurs formes de précipités ne peut pas être attribuée à des artefacts de reconstruction ou aux effets de grandissement locaux (voir chapitre 2, p. 60).

La composition de chaque précipité a été déterminée en utilisant des profils de concentration (voir chapitre 2, p. 65), les profils représentatifs de chaque type de précipités (sphère, ellipsoïde et plaquette) sont reportés dans la Fig. 3. 10.

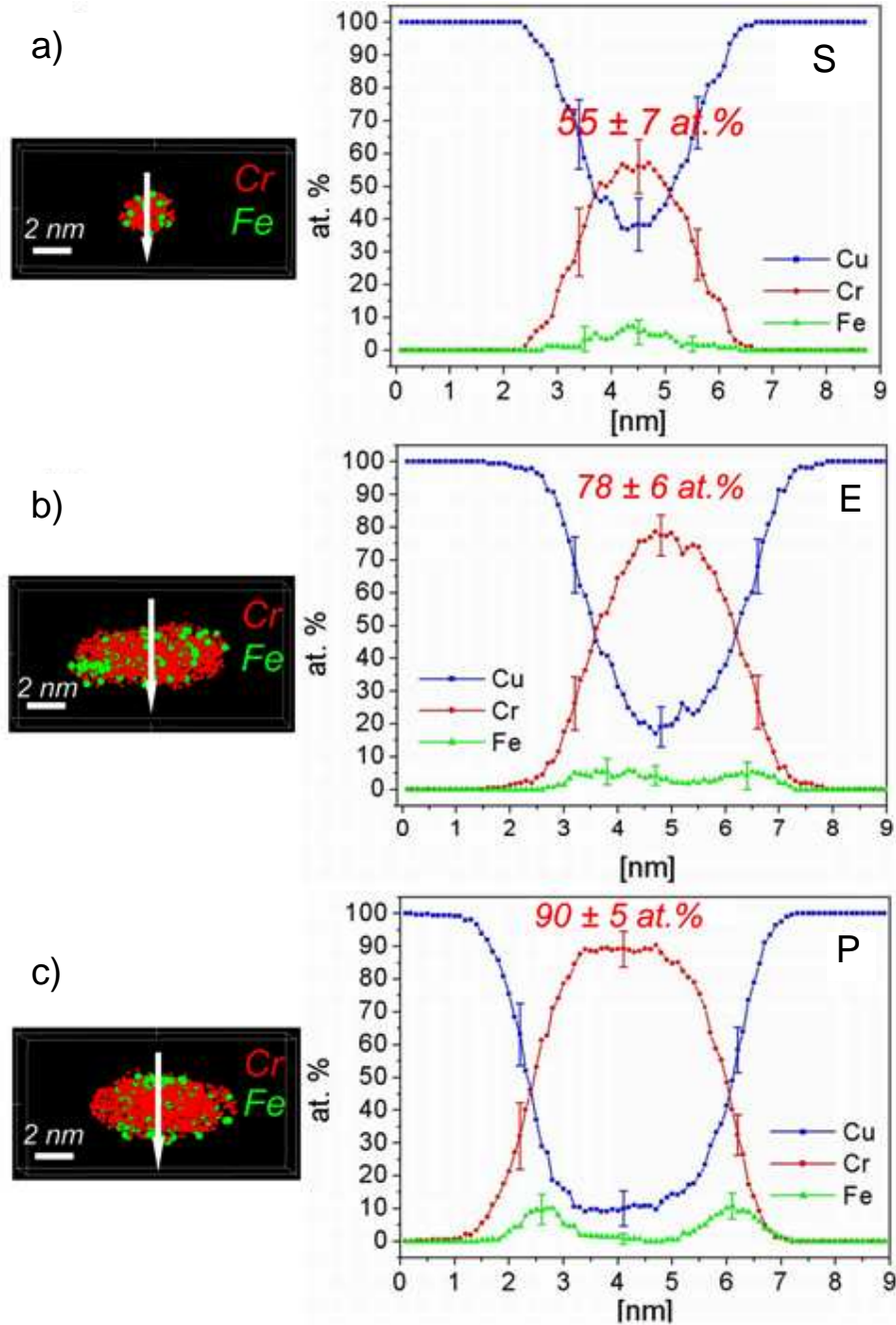


Figure 3. 10 : Volumes 3D extraits de l'analyse montrant des précipités isolés (seuls les atomes Cr (rouge) et Fe (vert) sont représentés) : (a) sphérique, (b) ellipsoïde et (c) plaquette, et les profils de concentration correspondants (les flèches indiquent les endroits où les profils ont été tracés). L'épaisseur du volume d'échantillonnage vaut 1 nm.

Un gradient de concentration de Cr de 2 nm figure systématiquement à l'interface matrice / précipité. Ce gradient de concentration a deux origines différentes : 1 nm est dû à l'épaisseur du volume d'échantillonnage alors que le reste (1 nm) est probablement dû à la rugosité de l'interface matrice / précipité ou parce que l'interface n'est pas chimiquement abrupte. D'autre part, tous les précipités contiennent une quantité significative de Cu, ce qui est étonnant au regard du diagramme de phase d'équilibre du système binaire CuCr [Mas 87]. Rappelons que la densité atomique apparente dans les précipités est plus petite que celle dans la matrice (voir chapitre 2, p 64), ce qui montre qu'il n'y a pas d'atomes dans le précipité venant de la matrice. Par la suite, la présence de Cu dans les précipités de Cr ne peut pas être due aux problèmes d'évaporation (les effets de grandissement locaux et / ou les aberrations de trajectoires).

Par ailleurs, les précipités sphériques contiennent entre 35 et 55 % at. Cr (Fig. 3. 10 (a)), alors que les précipités sous forme d'ellipsoïde contiennent entre 60 et 80 % at. Cr (Fig. 3. 10 (b)), quant aux précipités en forme de plaquette, ils contiennent entre 85 et 100 % at. Cr (Fig. 3. 10 (c)). Ceci suggère une augmentation de composition associée à un changement de forme, depuis la sphère jusqu'à la plaquette passant par l'ellipsoïde. Compte tenu de la distribution de la taille des précipités rapportée dans la Fig. 3. 9, les précipités sphériques sont les plus petits, il semble donc que les précipités les plus petits contiennent moins de Cr. Afin de vérifier ce point, nous avons tracé l'évolution de la concentration des précipités en Cr en fonction de leurs volumes pour les états vieillis 5 et 10 h (Fig. 3. 11).

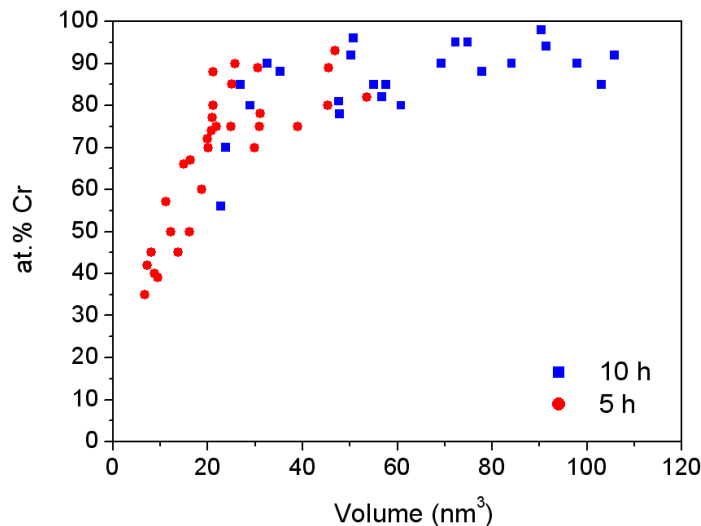


Figure 3. 11 : Concentration de Cr des précipités des états vieillis 5 h (cercles rouges) et 10 h (carrés bleus) à 440 °C en fonction de leur volume. Plus les précipités sont gros, plus ils contiennent de Cr.

Effectivement, la tendance se confirme et semble particulièrement claire pour les précipités de l'état vieilli 5 h où le volume moyen de précipités est plus faible.

Il est intéressant de noter que les précipités contiennent également une quantité significative de Fe ( $3 \pm 1$  % at.) (Fig. 3. 10). Pour les précipités les plus petits (Sphères), les atomes de Fe semblent être distribués d'une façon homogène avec le Cr (Fig. 3. 10 (a)). Cependant, pour les précipités les plus gros, spécialement pour les précipités sous forme de plaquettes, les atomes de Fe ségrégent aux interfaces précipité / matrice (Fig. 3. 10 (c)). Ces observations sont en accord avec les données publiées récemment par Hatakeyama et ses co-auteurs [Hat 08]. Cependant, la ségrégation de Fe aux interfaces n'est pas homogène, ainsi la couverture de Fe aux interfaces n'est pas complète.

Un bilan des données expérimentales collectées grâce à la sonde atomique, la microdureté Vickers et la conductivité électrique sont reportées dans le tableau 3. 1.

État	$X_m$ (% at.)		$N_v$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	$F_v$ (%)	$H_v$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ % IACS
	Cr	Fe				
Homogénéisé	0,78±0,09	0,09±0,01	---	---	55±5	31±6
Vieilli 5 h	0,14±0,003	0,025±0,0015	11,6±0,9	1,3±0,2	145±8	61±6
Vieilli 10 h	0,022±0,008	0,01±0,001	2,7±0,4	0,86±0,1	15±8	76±10

Table 3. 1: Bilan des données expérimentales collectées avec la sonde atomique tomographique du système CuCr dans les états : homogénéisé, vieilli 5 et 10 h à 440 °C.  $X_m$  la concentration du Cr et de Fe en solution solide,  $N_v$  la densité des précipités,  $F_v$  la fraction volumique des précipités.  $H_v$  la microdureté Vickers et  $\sigma$  la conductivité électrique donnée en pourcentage de la conductivité standard internationale du Cu (IACS).

**Remarque :** les résultats de la microdureté montrent que la dureté de l'état vieilli 10 h est de 10 % plus grande que celle de l'état vieilli 5 h (table 1), alors que la densité des précipités diminue d'un facteur quatre. Cela pourrait être dû au changement du mécanisme de franchissement dislocations / précipités, de mécanisme de cisaillement dominant dans l'état 5h au mécanisme d'Orowan dominant dans l'état 10 h [Esm 03]. Pour vérifier cette

hypothèse, des tests de traction uniaxiale ont été entreprises. Les résultats montrent qu'il y a un changement significatif dans le comportement mécanique de l'alliage en fonction du temps de vieillissement (Fig. 3. 12). La limite élastique calculée à 0,2 % de la déformation augmente de 42 MPa pour l'état homogénéisé jusqu'à  $220 \pm 5$  MPa (respectivement  $275 \pm 5$ ) après 5 h de vieillissement (respectivement 10 h de vieillissement).

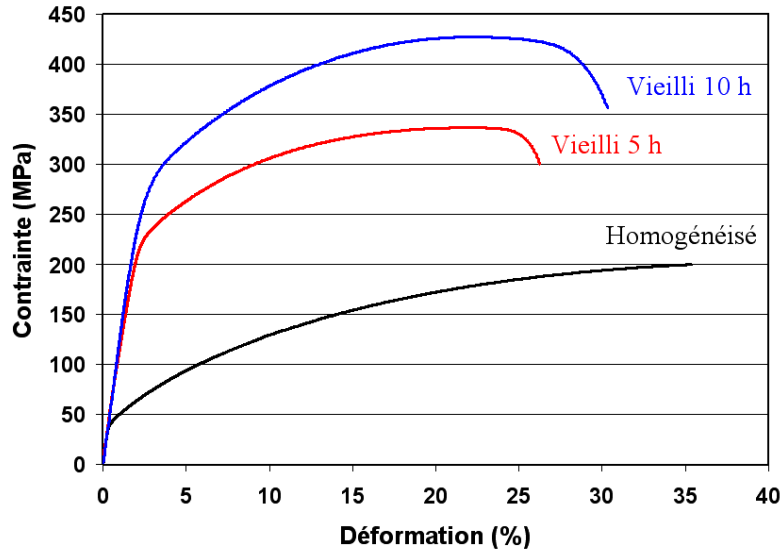


Figure 3. 12 : Tests de traction uniaxiale des états : homogénéisé, vieilli 5 h et 10 h à 440 °C.

Le domaine correspondant à la déformation plastique des courbes de traction des états étudiés a été ajusté avec une fonction reportée dans l'équation (3. 1) afin de déterminer l'évolution du coefficient d'érouissage ( $n$ ) en fonction du temps de vieillissement :

$$\sigma = k \varepsilon^n \quad (3. 1)$$

Avec  $k$  une constante et  $n$  le coefficient d'érouissage. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3. 2.

Etat	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$n$
0 h	42	200	0,44
5 h	220	336	0,21
10 h	245	427	0,23

Tableau 3. 2 : Bilan des propriétés mécaniques des états : homogénéisé, vieilli 5 h et 10 h à 440 °C.



L'état homogénéisé présente le coefficient d'écroutissage le plus élevé ( $n = 0,44$ ) alors qu'il est très similaire dans les états vieillis 5 h et 10 h (respectivement 0,21 et 0,23). Ainsi, l'état homogénéisé révèle une limite élastique très faible indiquant que la faible concentration de Cr en solution solide ne donne pas lieu à un durcissement important par solution solide. Cependant, il conduit à un écroutissage très fort. Pour l'état vieilli 5 h, les observations en sonde atomique tomographique ont montré la présence d'une très forte densité de précipités, ainsi une faible concentration de Cr en solution solide ( $0,14 \pm 0,003$ ). L'augmentation de la dureté, de la limite élastique et de la résistance à la rupture peut être attribuée au durcissement structural. Le vieillissement de 10 h conduit à une diminution de la densité des précipités d'un facteur quatre, mais étonnamment la limite élastique continue d'augmenter. Cependant, comme montrent les données de la sonde atomique tomographique, les précipités de Cr sont différents : les précipités sphériques ont presque complètement disparu après 10 h de vieillissement à 440 °C, les précipités sont plus grands et ils contiennent plus de Cr. Donc, il semble être réaliste de supposer qu'après 10 h de vieillissement, les précipités sont plus difficiles à cisailer, ainsi le mécanisme d'Orowan pourrait être dominant à ce stade de précipitation. Par conséquent, même s'ils sont nombreux dans les premiers stades de précipitation (forte densité de précipités), ils sont probablement faciles à cisailer, ce qui donne un faible durcissement structural par rapport aux précipités de structure cc présents dans les stades avancés de précipitation.

### **3 Synthèse et discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu**

#### **3.1 Synthèse**

Les premiers stades de précipitation du Cr dans le Cu ont été étudiés d'abord en MET conventionnel, ce qui a permis de confirmer les résultats rapportés dans la littérature (chapitre 1, p. 15-21). En fait, les précipités de Cr de taille nanométrique ont été imagés en champ clair grâce aux contrastes résultants de la déformation du réseau cristallin de la matrice de Cu. Différents types de précipités coexistent dans les premiers stades de précipitation (cubique à faces centrées et cubique centré). La proportion de chaque type de précipité est difficile à estimer, en particulier, comme rapporté dans la littérature [Fuj 00], il n'y a que le MET à haute résolution d'un précipité individuel qui peut fournir des informations précises sur leur structure et leur relation d'orientation (N-W ou K-S). Par ailleurs, la densité des précipités a

été estimée grâce au MET analytique, mais cette technique est incapable de fournir des informations sur la forme en 3D, la composition ou la fraction volumique des précipités.

Les observations en sonde atomique tomographique ont montré que trois types de précipités riches en Cr coexistent : des précipités sphériques, des ellipsoïdes et des plaquettes. Ces derniers sont liés à différentes structures et relations d'orientation, tels que les précipités sphériques ayant une structure métastable et isostructurale (cfc) avec la matrice de Cu (cfc). Tandis que les précipités de forme ellipsoïde ont une structure cc et une relation d'orientation N-W. Finalement, les précipités de forme plaquette ont une structure cc et une relation d'orientation K-S.

Les mesures de la composition des nano précipités de Cr aux premiers stades de précipitation montrent qu'ils contiennent une quantité significative de Cu. Notons que des observations similaires ont été reportées dans le cas de la précipitation du Cu (cfc) dans une matrice de Fe (cc), lorsque des précipités métastables de Cu cohérents (cc) germent avec une quantité significative de Fe [Goo 73, Par 96].

Si on néglige la présence du Fe et en se basant sur la courbe de la Fig. 3. 13, il semble raisonnable de supposer que la solution solide de CuCr est une solution binaire régulière.

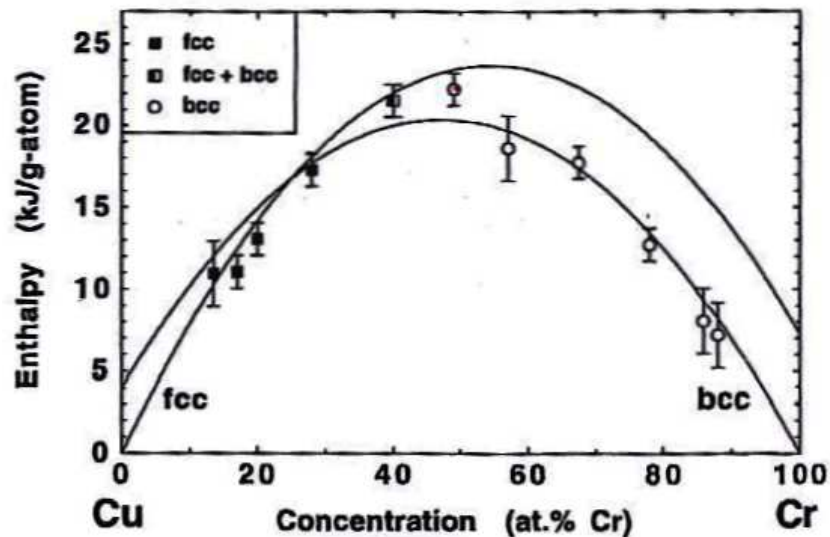


Figure 3. 13 : Enthalpie de formation d'une solution solide CuCr (cfc et cc) en fonction de la concentration en Cr (d'après [Mic 97]).

En faisant cette hypothèse, la solubilité de Cu dans le Cr (cfc) peut donc être exprimée suivant l'équation 3. 2 [Gib 75] :

$$X_{Cu} = \exp(-(Z\varepsilon)/kT) \quad (3. 2)$$

Avec Z la coordinance ( $Z = 12$  pour cfc),  $\varepsilon$  l'énergie d'ordre effective, k la constante de Boltzmann ( $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K) et T la température (en kelvin).

D'autre part, l'enthalpie de mélange d'une solution solide régulière peut être exprimée suivant l'équation 3. 3 :

$$\Delta H = N_A Z \varepsilon X(1-X) \quad (3. 3)$$

Avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  at. / mole) et X la concentration du Cr.

À partir de la Fig. 3. 13, quand  $X = 20$  % at. Cr,  $\Delta H = 13$  KJ/mole. Donc, l'énergie d'ordre effective vaut  $\varepsilon = 70$  meV.

Il en découle qu'à 440 °C, la solubilité du Cu calculé dans le Cr vaut 120 ppm. Cette valeur est bien inférieure à nos observations en sonde atomique tomographique. Cela montrait donc que la précipitation du Cr dans le Cu ne suit pas la théorie classique de la germination. Pour identifier le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu aux premiers stades de précipitation, calculons tout d'abord les différents termes qui rentrent en compétition lors de la germination du Cr dans le Cu (force motrice de germination, énergie d'interface et énergie élastique).

### 3.1.1 Force motrice de germination

La force motrice de germination non classique ( $\Delta g_{ch}$ ) des précipités de Cr de composition  $X_\beta$  peut être calculée à partir de l'équation 3. 4 [Sch 00] :

$$\Delta g_{ch} = -\frac{RT}{V_\beta} \left[ \frac{2}{\eta} (X_\beta - X_0)^2 - \left( X_\beta \ln \left( \frac{X_\beta}{X_0} \right) + (1 - X_\beta) \ln \left( \frac{1 - X_\beta}{1 - X_0} \right) \right) \right] \quad (3. 4)$$

Avec  $V_\beta$  volume d'une mole de la phase  $\beta$  ( $V_\beta = N_A V_{at} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ),  $X_0$  la composition nominale du Cr en solution solide de la matrice et  $\eta$  la température réduite définie comme suit :

$$\eta = \frac{T}{T_c} \quad (3.5)$$

Avec  $T_c$  la température critique définie comme suit :

$$T_c = \frac{Z\varepsilon}{2k_B} \quad (3.6)$$

A partir des données de la sonde atomique tomographique, la concentration de la matrice en Cr vaut  $X_0 = 0,78 \pm 0,09 \text{ \% at.}$ , si on suppose qu'après 10 h de vieillissement à  $440^\circ\text{C}$  la décomposition est totalement terminée, donc  $X_{eq} = 0,022 \pm 0,008 \text{ \% at.}$  Pour  $X_\beta = 50 \text{ \% at. Cr}$ , la force motrice de germination vaut  $\Delta g_n = - 1,35 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$

**Remarque :** il est évident que la force motrice de germination d'un précipité de Cr de composition  $X_\beta$  dépend de sa structure cristallographique (elle est plus petite lorsque la phase est métastable). Par ailleurs, la Fig. 3. 13 montre que l'enthalpie de mélange d'une solution solide de CuCr varie peu en fonction de la structure. Pour des raisons de simplification, on suppose dans la suite que la force motrice de germination est la même quelque soit la structure cristallographique du précipité.

### 3.1.2 Energie d'interface

L'énergie d'interface Cu / Cr dépend de la structure cristallographique des précipités. Pour l'estimer, on distingue deux cas : précipité de structure cfc et précipité de structure cc.

#### 3.1.2.1 Energie d'interface d'un précipité cfc

A notre connaissance, aucune valeur d'énergie d'interface Cr (cfc) / Cu (cfc) n'est rapportée dans la littérature. Par ailleurs, si on considère que l'énergie d'interface Cr(cfc)/Cu(cfc) est due aux interactions chimiques aux premiers voisins, cette valeur peut être estimée à partir de l'équation 3. 7 [Gib 75] :

$$\gamma_{\text{Cr(cfc)/Cu(cfc)}}(X_{\beta}) = \varepsilon ((X_{\beta} - X_{\alpha}) / a_{\text{Cu}})^2 = \gamma_0(X_{\beta} - X_{\alpha})^2 \quad (3. 7)$$

Avec  $X_{\beta}$  la composition du précipité en Cr,  $X_{\alpha}$  la composition de la matrice en Cr,  $a_{\text{Cu}}$  le paramètre de maille de Cu (cfc) vaut 0,361 nm et  $\gamma_0$  l'énergie d'une interface de Cr(cfc)/Cu(cfc) d'un précipité pur en Cr ( $\gamma_0 = 86 \text{ mJ} / \text{m}^2$ ).

D'autre part, la solubilité du Cr dans la matrice est très faible [Mas 87], donc on peut la négliger devant celle du précipité. Par la suite l'équation 3. 5 devient 3. 8 :

$$\gamma_{\text{Cu(cfc)/Cr(cfc)}}(X_{\beta}) = \gamma_0(X_{\beta})^2 \quad (3. 8)$$

Finalement, l'énergie d'interface par précipité de Cr de structure cfc ( $E_{\text{cfc}}^{\text{int}}$ ) peut être calculée à partir de l'équation 3. 9 :

$$E_{\text{cfc}}^{\text{int}} = \gamma_{\text{Cu(cfc)/Cr(cfc)}} S_p = \gamma_0 (X_p^{\text{Cr}})^2 S_p \quad (3. 9)$$

Avec  $S_p$  la surface de l'interface précipité / matrice

### 3.1.2.2 Energie d'interface d'un précipité cc

Pour raison de simplification, on suppose que l'énergie d'interface de structure cc ne dépend pas de son relation d'orientation (N-W ou K-S) avec la matrice de Cu. Par ailleurs, l'énergie d'interface de Cr (cc) / Cu (cfc) vaut  $\gamma_0^{\text{cc}} = 625 \text{ mJ/m}^2$  [Agu 07]. L'origine de l'énergie d'interface d'une structure incohérente est à la fois chimique et structurale. Si on suppose que la contribution de l'énergie d'origine chimique vaut  $\gamma_{\text{Cr(cc)/Cu(cfc)}} = 86 \text{ mJ/m}^2$  (énergie d'interface cohérente), cette valeur est sept fois plus petite que  $\gamma_0^{\text{cc}}$ . Ceci montre que l'énergie d'interface de Cr(cc)/Cu(cfc) varie probablement peu avec la composition du précipité et on peut donc écrire :

$$\gamma_{\text{Cu(cfc)/Cr(cc)}}(X_{\beta}) = \gamma_0^{\text{cc}} = 625 \text{ mJ/m}^2 \quad (3. 10)$$

L'énergie d'interface par précipité de Cr de structure cc ( $E_{\text{cc}}^{\text{int}}$ ), peut être calculée à partir de l'équation 3. 11 :

$$E_{cc}^{int} = \gamma_0^{cc} S_p \quad (3. 11)$$

### 3.1.3 Energie élastique

Comme pour l'énergie d'interface, l'énergie élastique dépend de la structure cristallographique des précipités riches en Cr.

#### 3.1.3.1 *Energie élastique d'un précipité cfc*

L'énergie élastique d'un précipité de structure cfc cohérent avec la matrice est estimée en utilisant l'équation 3. 12 [Esh 56] :

$$\Delta g_{el} = E_{Cu} \delta^2 / (1-\nu_{Cu}) \quad (3. 12)$$

Avec  $E_{Cu}$  (130 GPa) le module de Young du Cu,  $\nu_{Cu}$  (0,34) le coefficient du poisson du Cu, et  $\delta$  l'écart à la cohérence qui peut être calculé à partir de l'équation 3. 13 :

$$\delta = (a_p - a_{Cu}) / a_{Cu} \quad (3. 13)$$

Avec  $a_p$  (respectivement  $a_{Cu}$ ) le paramètre de la maille du précipité de Cr (cfc) (respectivement de la matrice (cfc) de Cu). Le paramètre de maille du Cr dans la structure cfc est  $a_{Cr,cfc} = 0,368$  nm [Pea 64], en utilisant la loi de Vegard, il est possible de suivre l'évolution du paramètre de maille du précipité en fonction de la composition (équation 3. 14) :

$$a_p(X) = a_{Cu} + (a_{Cr,cfc} - a_{Cu}) X_p^{Cr} \quad (3. 14)$$

Par la suite, l'énergie élastique ( $E_{cfc}^{elast}$ ) d'un précipité de volume  $V_p$  et de composition  $X_p^{Cr}$  s'écrit comme suit :

$$E_{cfc}^{el} = E_{Cu} \delta_0^2 (X_p^{Cr})^2 V_p / (1 - \nu_{Cu}) \quad (3. 15)$$

Avec  $\delta_0$  est l'écart à la cohérence d'un précipité cfc pur en Cr calculé avec l'équation (3. 13).

### 3.1.3.2 Energie élastique d'un précipité cc

Les précipités de structure cc respectent deux relations d'orientation avec la matrice de Cu (N-W et K-S). Dans les deux cas, la morphologie des précipités développée n'est pas sphérique. Ainsi, l'écart à la cohérence entre la matrice et les précipités (cc) varie en fonction des directions cristallographiques (voir annexe 1). Par conséquent, l'équation (3. 10) n'est plus valable dans ce cas. Ceci rend l'estimation de l'énergie élastique d'un précipité de structure cc très difficile. Par ailleurs, vue les valeurs de l'écart à la cohérence dans les deux relations d'orientation (N-W et K-S), quelques dislocations peuvent toujours être créées à l'interface précipité / matrice (voir annexe 1).

Pour raison de simplification, on suppose que les précipités de structure cc sont totalement relaxés juste avec une seule dislocation. L'énergie élastique par unité de longueur d'une dislocation peut être calculée à partir de l'équation 3. 16 [Cah 90b]:

$$E^{\text{dis}} = \mu b^2 \ln (R / R_0) / 4\pi (1 - K \nu) \quad (3. 16)$$

Avec  $\mu = E_{\text{Cu}} / 2(1+\nu_{\text{Cu}})$  (3. 17)

K une constante qui vaut 1 dans le cas d'une dislocation vis et 0 dans le cas d'une dislocation coin,  $\mu$  le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burger de la dislocation,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $R_0$  le rayon du cœur de la dislocation et  $R$  la distance sur laquelle le champ de contrainte de la dislocation s'étend.

Dans la suite, nous avons supposé que :

- Le vecteur de Burger est estimé à  $b = 0,255$  nm (direction dense du Cu).
- $K = 0$  même si la nature exacte de la dislocation est inconnue.
- $R_0 = b$  selon l'estimation classique
- La longueur de la dislocation  $L$  est estimée en supposant que le précipité est sphérique, elle est calculée à partir de l'équation 3. 18 :

$$L = (6 \pi^2 V_p)^{1/3} \quad (3. 18)$$

R est la moitié de la distance moyenne entre les précipités ( $d_p$ ). En supposant que les précipités sont distribués d'une manière parfaitement homogène dans la matrice, la distance  $d_p$  peut être estimée à partir de l'équation 3. 19 :

$$d_p = (V_p / f_v)^{1/3} \quad (3. 19)$$

Avec  $V_p$  le volume moyen des précipités et  $f_v$  la fraction volumique des précipités calculée à partir de l'équation 3. 20 :

$$f_v = (X_0 - X_{eq}) / (X_p^{Cr} - X_{eq}) \quad (3. 20)$$

Par la suite, l'énergie élastique associée à la dislocation d'un précipité de volume  $V_p$  et d'une concentration en Cr  $X_p^{Cr}$  peut être exprimée comme indiqué dans l'équation 3. 21 :

$$E_{cc}^{el} = \mu b^2 \ln (d_p / 2b) (6 \Pi^2 V_p)^{1/3} / 4\pi \quad (3. 21)$$

### 3.2 Comparaison de la cinétique de précipitation des précipités de Cr de structure cfc et cc

Une fois nous avons calculé la force motrice de germination, l'énergie d'interface et l'énergie élastique, il est possible d'estimer le rayon critique ( $r^*$ ) de germination (équation 1. 3, chapitre 1, p 10), la barrière d'énergie libre ( $\Delta G^*$ ) de germination (équation 1. 4, chapitre 1, p 11) qu'il faut franchir pour former un germe de taille critique et finalement le flux de germination ( $J^*$ ) de chaque type de précipité (équation 1. 9, chapitre 1, p 12). La confrontation des résultats expérimentaux aux calculs théoriques permet de mieux comprendre le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu dans les premiers stades de précipitation.

Le rayon critique d'un germe contenant 50 % at. Cr de structure cfc vaut  $r_{cfc}^* = 0,32\text{Å}$ . Il est plus petit que le rayon atomique (soit 1,4 Å pour le Cu), ce qui est absurde. Ceci est probablement dû à la faible valeur de l'énergie d'interface et l'énergie élastique devant la force motrice de précipitation. D'autre part, le rayon critique d'un germe de structure cc



contenant 50 % at. Cr vaut  $r_{cc}^* = 10 \text{ \AA}$ , il est trente fois plus grand que son homologue cfc. Par ailleurs, la barrière d'énergie libre d'un germe critique de structure cfc (respectivement cc) vaut 0,57 meV (respectivement 18 eV). A partir de ces résultats, il semble que la germination des précipités de Cr de structure cfc est extrêmement facile en comparaison avec les précipités de structure cc.

Afin de comparer le flux de germination de chaque type de précipités (cfc et cc), nous avons calculé le rapport de ces deux derniers (équation 3. 20) :

$$\frac{J_{cfc}^*}{J_{cc}^*} = \frac{Z_{cfc}\beta_{cfc}^*}{Z_{cc}\beta_{cc}^*} \exp\left(\frac{\Delta G_{cc}^* - \Delta G_{cfc}^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{\tau_{cc} - \tau_{cfc}}{t}\right) \quad (3. 22)$$

Tout d'abord, il faut déterminer le facteur de Zeldovich (Z), le taux d'accrochage ( $\beta^*$ ) et le temps d'incubation ( $\tau$ ) pour chaque type de précipités (cfc et cc). Le calcul de ces derniers dépend du rayon critique du germe (voir chapitre 1, p 11-12). Rappelons que le rayon critique calculé pour un germe de structure cfc n'a pas de sens physique ( $r_{cfc}^* < r_{at}$ ). Par conséquent, en utilisant la valeur de  $r_{cfc}^*$ , les calculs de  $Z_{cfc}$ ,  $\beta_{cfc}^*$  et  $\tau_{cfc}$  seront erronés. Par ailleurs, généralement le facteur de Zeldovich varie entre 1/100 et 1/20, il est d'autant plus grand que le rayon critique est petit. Donc, il semble être logique de supposer que le facteur de Zeldovich vaut approximativement 1/20 (ce qui revient à supposer que le germe critique contient quatre atomes). Ensuite, il est possible de calculer le taux d'accrochage  $\beta^*$  en fonction de Z à partir de l'équation 3. 23.

$$\beta^* = \frac{4\pi DX_0}{a^4} \frac{V_{at}}{2\pi Z} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \quad (3. 23)$$

Dans le cas d'un précipité de structure cc, les calculs de  $Z_{cc}$ ,  $\beta_{cc}^*$  et  $\tau_{cc}$  ont été effectués en utilisant la valeur du  $r_{cc}^*$ . Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3. 3.

	Z	$\beta^*$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (s)
cfc	1/20	0,047	212
cc	1/55	2	13,7

Tableau 3. 3 : Bilan de calcul du facteur de Zeldovich (Z), le taux d'accrochage  $\beta^*$  et le temps d'incubation  $\tau$  à 440 °C pour des précipités de structure cfc et cc.

Pour une seconde, on trouve que  $J_{cfc}^* / J_{cc}^* = 3.1 \cdot 10^{10}$ . Cela montre que le flux de germination de précipités de structure cfc est bien supérieur à son homologue de structure cc. C'est sûrement pourquoi la proportion de précipités de structure cfc est prépondérante aux premiers stades de précipitation.

### 3.3 Effet de la présence de Cu dans les précipités du Cr

Il est évident que la présence de 50 % at. Cu dans les précipités de structure cfc minimise d'un facteur quatre l'énergie d'interface (équation 3. 7) et élastique (équation 3. 13). Cependant, dans le cas d'un précipité de structure cc, l'énergie d'interface de ce dernier varie peu avec sa composition (équation 3. 9). La question qui se pose donc, quel est l'effet de la présence de Cu sur l'énergie élastique des précipités de structure cc ? Pour répondre à cette question, il faut savoir comment le paramètre de maille d'un précipité de structure cc varie en fonction de sa composition.

Le paramètre de maille de Cu de structure cc vaut  $a_{Cu}(cc) = 0,29132$  nm [Ger 97], il est plus grand que celui du Cr ( $a_{Cr}(cc) = 0,288$  nm). En appliquant le modèle de sphères dures, on trouve aussi que le paramètre de maille de Cu de structure cc est plus grand que celui du Cu ( $a_{Cu}(cc) = 0,294$  nm).

En appliquant la loi de Vegard, il est possible maintenant de suivre l'évolution du paramètre de maille des précipités de structure cc (équation 3. 22). Ensuite, de calculer les nouveaux écarts à la cohérence ( $\varepsilon'_i$ ) selon les relations d'orientation N-W et K-S.

$$a_p^{cc}(X) = a_{Cr} + (a_{Cu,cc} - a_{Cr}) X_p^{Cr} \quad (3. 24)$$

**Remarque :** contrairement au système CuFe [Eck 93], la loi de Vegard est respectée dans le système CuCr. Tel que, le paramètre de maille d'une solution solide de  $Cu_{30}Cr_{70}$  de structure

cc vaut  $a(\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{70}) = 0,28939 \text{ nm}$  [Ger 97]. En appliquant la loi de Vegard pour la même composition du Cr, on trouve une valeur en très bon accord avec [Ger 97] (soit  $a(\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{70}) = 0,28934 \text{ nm}$ ).

En appliquant la loi de Vegard, il est donc possible de suivre l'évolution des écarts à la cohérence dans les relations d'orientation N-W et K-S en fonction de la composition du précipité (équation 3. 25).

$$\varepsilon_i' = (d_i(\text{Cu}) - d_i'(\text{Cr})) / d_i(\text{Cu}) \quad (3. 25)$$

Avec  $d_i(\text{Cu})$  la distance interatomique du Cu suivant la direction  $i$  et  $d_i'(\text{Cr})$  la distance interatomique du précipité de Cr ayant une composition  $X_p^{\text{Cr}}$ . Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3. 4 :

N-W			K-S		
$X_p^{\text{Cr}}$ (% at. Cr)	100	50	$X_p^{\text{Cr}}$ (% at. Cr)	100	50
$(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_1 = 2,3\%$	$\varepsilon'_1 = 1,7 \%$	$(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_1 = 2,3 \%$	$\varepsilon'_1 = 1,7 \%$
$[0-11]_{\text{Cu}} // [001]_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_2 = 8\%$	$\varepsilon'_2 = 7,3 \%$	$[-101]_{\text{Cu}} // [-111]_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_2 = 2,2 \%$	$\varepsilon'_2 = 1,6 \%$
$[-211]_{\text{Cu}} // [-110]_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_3 = -12,8\%$	$\varepsilon'_3 = 13,5 \%$	$[-1-12]_{\text{Cu}} // [-112]_{\text{Cr}}$	$\varepsilon_3 = -52,7 \%$	$\varepsilon'_3 = -53,6 \%$

Tableau 3. 4 : Bilan de calcul des écarts à la cohérence des précipités de structure cc, contenant respectivement 50 et 100 % at. Cr, suivant la relation d'orientation N-W et K-S.

Quelque soit la relation d'orientation (N-W ou K-S) des précipités de structure cc, la présence du Cu minimise l'écart à la cohérence suivant les directions douces. En l'occurrence, les directions de croissance des précipités, ce qui minimise l'énergie élastique et facilite par la suite la croissance des précipités.

Bien que la présence du Cu dans les précipités riches en Cr minimise leur énergie élastique et d'interface, il faut noter que l'enthalpie de mélange du système CuCr (Fig. 3. 13) est extrêmement grande. Afin d'avoir une idée sur l'ordre de grandeur de chaque terme, prenons un précipité sphérique de rayon 1 nm, de structure cfc et contenant 50 % at. Cr. L'enthalpie libre de mélange à 440 °C est estimée à  $\Delta G_m^{\text{cfc}} = 86 \text{ eV}$ , l'énergie d'interface  $E_{\text{cfc}}^{\text{int}} = 1,6 \text{ eV}$  et l'énergie élastique  $E_{\text{cfc}}^{\text{el}} = 0,4 \text{ eV}$ . Cela montre clairement que la présence

du Cu dans les précipités du Cr ne peut pas être attribuée seulement à la minimisation de l'énergie élastique et d'interface. La question qui se pose maintenant, est ce que c'est possible d'un point de vue thermodynamique de germer des précipités contenant une quantité significative de Cu ?

Pour répondre à cette question, nous avons comparé le gain énergétique pour une mole de Cu contenant  $X_0$  de Cr, lors de sa transformation d'une solution solide sursaturée (Etat 1) vers un état vieilli (Etat 2) contenant une densité ( $N_p$ ) constante de précipités.

### 3.3.1.1 Etat 1 : Solution solide sursaturée

L'énergie libre ( $\Delta G$ ) du système à une température (T) peut être calculée à partir de l'équation 3. 26 [Por 81] :

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (3. 26)$$

L'enthalpie du mélange ( $\Delta H$ ) peut être estimée à partir de la Fig. 3. 13. Pour les faibles concentrations, l'enthalpie de mélange varie linéairement avec la composition du Cr suivant l'équation 3. 27 :

$$\Delta H = 82520 X \quad (3. 27)$$

D'autre part, l'enthalpie de configuration ( $-T\Delta S$ ) peut être calculée à partir de l'équation 3. 28 [Por 81] :

$$T\Delta S = -RT [X\ln X + (1-X)\ln(1-X)] \quad (3. 28)$$

A partir des résultats expérimentaux, la composition du Cr en solution solide vaut  $X_0 = 0,78$  % at. Cr. Par la suite, l'enthalpie du mélange et l'enthalpie de configuration valent respectivement 643 et 270 J/mole. Donc,  $\Delta G_1 = 373$  J/mole.

### 3.3.1.2 Etat 2 : précipitation du Cr dans le Cu

Soit  $\Delta G_2$  l'énergie libre du système après précipitation du Cr dans le Cu à 440 °C. Pour des raisons de simplification, on suppose que les précipités sont sphériques, monodispersés, de même structure (cfc ou cc) et de même composition  $X_\beta$  (voir Fig. 3. 14).

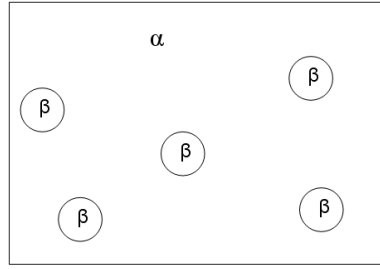


Figure 3. 14 : Schéma montrant une mole de Cu (la phase  $\alpha$ ) contenant une densité  $N_p$  de précipités riches en Cr (la phase  $\beta$ ), les précipités de Cr sont sphériques, monodispersés, de même structure (cfc ou cc) et de même composition  $X_\beta$ .

L'énergie libre par mole de l'état 2 ( $\Delta G_2$ , équation 3. 27) représente donc la somme de l'énergie libre de la matrice ( $\Delta G_\alpha$ ), l'énergie libre des précipités ( $\Delta G_\beta$ ), l'énergie élastique  $E_{el}$  et l'énergie d'interface ( $E_{int}$ ) des précipités :

$$\Delta G_2 = \Delta G_\alpha + \Delta G_\beta + E_{el} + E_{int} \quad (3. 29)$$

L'énergie libre ( $\Delta G_\alpha$ ) de la matrice, est calculée à partir de l'équation 3. 30 :

$$\Delta G_\alpha = (\Delta H_\alpha - T\Delta S_\alpha) * f_V^\alpha \quad (3. 30)$$

Pour une composition  $X_\alpha$ , l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_\alpha$ ) et l'enthalpie de configuration ( $-T\Delta S_\alpha$ ) de la phase  $\alpha$  ont été calculées respectivement à l'aide des équations 3. 25 et 3. 26. Alors que  $f_V^\alpha$  représente la fraction volumique de la phase  $\alpha$  (calculée à partir de l'équation 3. 18). D'autre part, l'énergie libre ( $\Delta G_\beta$ ) de  $N_p$  précipités de Cr et de composition  $X_\beta$  est calculée à partir de l'équation 3. 31 :

$$\Delta G_\beta = (\Delta H_\beta - T\Delta S_\beta) * f_V^\beta \quad (3. 31)$$

L'enthalpie de mélange de la phase  $\beta$  est estimée directement à partir de la Fig. 3. 13. Alors que l'enthalpie de configuration est calculée à partir de l'équation 3. 28. Finalement, la fraction volumique de la phase  $\beta$  vaut  $f_V^\beta = 1 - f_V^\alpha$ .

L'énergie d'interface de  $N_p$  précipités peut être calculée à partir de l'équation 3. 32 :

$$E_{\text{int}} = N_p(\gamma_{\text{int}} * S_p) \quad (3. 32)$$

Le nombre de précipités ( $N_p$ ) est estimé à partir de l'équation 3. 33 :

$$N_p = (V_m * f_v^\beta) / V_p \quad (3. 33)$$

Avec  $V_m$  le volume molaire ( $V_m = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  pour le Cu), donc, l'énergie d'interface s'écrit comme suit (équation 3. 34) :

$$E_{\text{int}} = 3(\gamma_{\text{int}} * V_m * f_v^\beta) / r \quad (3. 34)$$

L'énergie d'interface est calculée à partir de l'équation 3. 6 pour un précipité de structure cfc et de l'équation 3. 9 pour les précipités de structure cc,  $r$  le rayon d'un précipité sphérique de volume  $V_p$ .

Finalement, l'énergie élastique de  $N_p$  précipités est calculée à partir de l'équation 3. 35 :

$$E_{\text{el}} = N_p(\Delta g_{\text{el}} * V_p) \quad (3. 35)$$

L'énergie élastique ( $\Delta g_{\text{el}}$ ) est calculée à partir de l'équation 3. 12 pour un précipité cfc et par l'équation 3. 21 pour un précipité cc.

Une fois l'énergie libre de l'état 2 est estimée, il est possible de calculer le gain énergétique de la transformation ( $\Delta G$ ) à partir de l'équation 3. 36 :

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (3. 36)$$

La transformation la plus favorable d'un point de vue thermodynamique, est celle qui représente un gain énergétique plus grand (soit  $\Delta G$  plus petit). Dans la suite, on s'intéresse aux stades de germination et de croissance.

3.3.1.2.1 Stade de germination

Dans le stade de germination, nous avons comparé le gain énergétique de quatre configurations différentes. Le choix du volume de précipité et de la concentration en Cr dans la matrice de Cu a été basé sur les résultats de la sonde atomique tomographique.

**Configuration 1 :** germination de précipités purs en Cr ( $X_\beta = 100$  % at. Cr), de structure cc et de volume  $V_p = 5 \text{ nm}^3$ . On fixe  $X_\alpha$  à 0,2 % at. Cr.

La densité de précipités dans cette configuration vaut  $8,12 \cdot 10^{18}$  précipités / mole. Ainsi, La fraction volumique de la phase  $\alpha$  (respectivement la phase  $\beta$ ) vaut 99,42 % (respectivement 0,58 %). En utilisant les équations 3. 30, 3. 31, 3. 34 et 3. 35, on trouve que  $\Delta G_\alpha = 79 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 0 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 39 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 72 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 192 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = -183 \text{ J/mole}$ .

**Configuration 2 :** germination de précipités purs en Cr ( $X_\beta = 100$  % at. Cr), de structure cfc, de volume  $V_p = 5 \text{ nm}^3$  et  $X_\alpha = 0,2$  % at. Cr.

De la même façon que la configuration 1, on trouve  $\Delta G_\alpha = 79 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 40 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 3 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 10 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 132 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = -241 \text{ J/mole}$ .

**Configuration 3 :** germination de précipités contenant 50 % at. Cr, de structure cc et de volume  $V_p = 5 \text{ nm}^3$ .

Tout d'abord, calculons la composition de la matrice ( $X_\alpha$ ) après la germination de  $N_p = 8,12 \cdot 10^{18}$  précipités / mole contenant 50 at.% Cr (équation 3. 37) :

$$X_\alpha = (X_0 N_A - N_{Cr / \text{phase } \beta}) / N_A \quad (3. 37)$$

$X_0 N_A$  la fraction des atomes de Cr dans une mole de Cu ( $X_0 N_A = 4,7 \cdot 10^{21}$  at. Cr),  $N_{Cr / \text{phase } \beta}$  représente le nombre d'atome de Cr dans la phase  $\beta$ , calculée à partir de l'équation 3. 38 :

$$N_{Cr / \text{phase } \beta} = N_p * N_{Cr / \text{précipité}} \quad (3. 38)$$

Avec  $N_{Cr / \text{précipité}} = V_p / 2(V_{at}) = 215 \text{ at. Cr}$  (le nombre d'atome de Cr par précipité). Par la suite,  $N_{Cr / \text{phase } \beta} = 1,75 \cdot 10^{21} \text{ at. Cr}$ . Donc, la nouvelle composition de la matrice en Cr est 0,49 % at. Cr.

Finalement, en utilisant les équations 3. 30, 3. 31, 3. 34 et 3. 35 pour cette configuration, on trouve  $\Delta G_\alpha = 218 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 103 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 39 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 72 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 432 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = + 59 \text{ J/mole}$ .

**Configuration 4 :** germination des précipités contenant 50 % at. Cr, de structure cfc, de volume  $V_p = 5 \text{ nm}^3$  et  $X_\alpha = 0,49 \text{ % at. Cr}$ .

De même, on trouve  $\Delta G_\alpha = 218 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 109 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 1 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 3 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 331 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = - 42 \text{ J/mole}$ .

Pour une meilleure comparaison, un bilan de calculs issus des quatre configurations choisies dans le stade de germination est rapporté dans le tableau 3. 5 :

J/mole	SSS	Configuration 1 $X_\beta = 100 \text{ % at. Cr}$ cc	Configuration 2 $X_\beta = 100 \text{ % at. Cr}$ cfc	Configuration 3 $X_\beta = 50 \text{ % at. Cr}$ cc	Configuration 4 $X_\beta = 50 \text{ % at. Cr}$ cfc
$\Delta G_\alpha$	373	79	79	218	218
$\Delta G_\beta$	--	0	40	103	109
$E_{el}$	--	39	3	39	1
$E_{int}$	--	72	10	72	3
$\Delta G$	--	- 183	- 241	+ 59	- 42

Tableau 3. 5 : Bilan de gain énergétique pour les quatre configurations choisies dans le stade de germination.

A partir de ces calculs, il semble que la germination des précipités purs en Cr et de structure cfc est la configuration la plus favorable. Par ailleurs, la germination des précipités contenant 50 % at. Cr et de structure cc n'est pas possible d'un point de vue thermodynamique ( $\Delta G > 0$ ). En revanche, celui de précipités de structure cfc contenant 50 %



at. Cr est négatif (configuration 4), elle a donc une probabilité non nulle pour se produire. Il est évident que les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les prévisions thermodynamiques. Ce désaccord peut être attribué à la négligence de l'effet du Fe qui se trouvait aux cœurs des précipités riches en Cr aux premiers stades de précipitation. Bien qu'il soit présent en faible teneur (quelques pourcents atomique), il peut avoir une influence drastique sur leur composition. En fait, le Fe et le Cr sont deux éléments immiscibles [Mas 87], la présence du Fe peut réduire considérablement la quantité de Cr dans les précipités. Cette interprétation est renforcée par les résultats expérimentaux qui ont montré que lors de la croissance de précipités, ces derniers s'enrichissent en Cr d'une façon concomitante avec un rejet du Fe aux interfaces précipités / matrice (Fig. 3. 10 (c)). Une couche mince riche en Fe à l'interface entre le précipité riche en Cr et la matrice de Cu conduit à la formation de nouvelles interfaces : Cu / Fe et Fe / Cr au lieu de Cu / Cr. L'énergie d'interface  $\gamma_{\text{Cu} / \text{Fe}}$  (respectivement  $\gamma_{\text{Fe} / \text{Cr}}$ ) de l'interface Cu / Fe (respectivement Fe / Cr) est comprise entre 0,121 à 0,318 J m<sup>-2</sup> [Koz 08] (respectivement 0,047 à 0,213 J m<sup>-2</sup> [Man 08]). Une simple comparaison de ces derniers avec l'énergie d'interface de Cu / Cr (0,625 J/m<sup>2</sup> [Agu 07]), il semble que l'origine de la ségrégation du Fe aux interfaces Cu / Cr peut être entièrement attribuée à une minimisation de l'énergie d'interface chimique.

#### 3.3.1.2.2 Régime de croissance

Dans le régime de croissance, on suppose que seuls les précipités de structure cc existent, ils restent sphériques, contenant 70 % at. Cr et font 10 nm<sup>3</sup>. Lors de la croissance, la composition de la matrice diminue de 0,2 % at. Cr à 0,1 % at. Cr. Ainsi, deux configurations sont envisageables lorsque les atomes de Cr diffusent vers un précipité qui existe déjà :

**Configuration 1** : les précipités croissent en volume et conservent leur composition constante

**Configuration 2** : les précipités conservent leur volume constant et s'enrichissent en Cr.

Afin de savoir la configuration la plus favorable d'un point de vue thermodynamique, nous allons comparer leur bilan énergétique.

**Configuration 1** : calculons d'abord le nouveau volume des précipités  $V'_p$  (équation 3. 39) lorsque la composition de la matrice devient 0,1 % at. Cr.

$$V_p' = (V_m * f_v^\beta) / N_v \quad (3. 39)$$

Avec  $f_v^\beta$  la fraction volumique de la phase  $\beta$  lorsque  $X_\alpha = 0,1$  % at. Cr

Le nouveau volume de précipités est  $V_p' = 12 \text{ nm}^3$ . En utilisant les équations 3. 30, 3. 31, 3. 34 et 3. 35 pour cette configuration, on trouve que  $\Delta G_\alpha = 30 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 130 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 28 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 90 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 278 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = - 95 \text{ J/mole}$ .

**Configuration 2 :** la nouvelle composition des précipités lorsque  $X_\alpha = 0,1$  % at. Cr peut être calculée à partir de l'équation 3. 40 :

$$X'_\beta = (N_{Cr}^P + N_{Cr}^{aj}) / N_{at}^P \quad (3. 40)$$

Avec  $N_{at}^P$  nombre d'atomes par précipité de volume  $V_p$ ,  $N_{Cr}^P$  le nombre d'atomes de Cr par précipités de volume  $10 \text{ nm}^3$  et de composition 70 % at. Cr. Il est calculé à partir de l'équation 3. 41 :

$$N_{Cr}^P = X_\beta(V_p / V_{at}) = 603 \text{ at.} \quad (3. 41)$$

$N_{Cr}^{aj}$  représente le nombre d'atomes à ajouter à chaque précipité lorsque la composition de la matrice vaut  $X'_\alpha = 0,1$  % at. Cr. Il est calculé à partir de l'équation 3. 42 :

$$N_{Cr}^{aj} = N_a (X_\alpha - X'_\alpha) / N_v = 104 \text{ at. Cr} \quad (3. 42)$$

Donc la nouvelle composition des précipités vaut  $X'_\beta = 82$  % at. Cr. En utilisant les équations 3. 30, 3. 31, 3. 34 et 3. 35 pour cette configuration, on trouve que  $\Delta G_\alpha = 30 \text{ J/mole}$ ,  $\Delta G_\beta = 68 \text{ J/mole}$ ,  $E_{el} = 28 \text{ J/mole}$  et  $E_{int} = 82 \text{ J/mole}$ . Donc  $\Delta G_2 = 208 \text{ J/mole}$  et par la suite  $\Delta G = - 157 \text{ J/mole}$ .

Le bilan de ces calculs est rapporté dans le tableau 3. 6 :

		Configuration 1	Configuration 2
J/mole	SSS	$V_P = 12 \text{ nm}^3, X_\beta = 70 \% \text{ at. Cr}$	$V_P = 10 \text{ nm}^3, X_\beta = 59 \% \text{ at. Cr}$
$\Delta G_\alpha$	373	30	30
$\Delta G_\beta$	--	130	68
$E_{el}$	--	28	28
$E_{int}$	--	90	82
$\Delta G$	--	- 95	- 165

Tableau 3. 6 : Bilan de gain énergétique pour les deux configurations choisies dans le stade de croissance.

Ces calculs montrent clairement que d'un point de vue thermodynamique, les précipités ont intérêt à se purifier en Cr avant de grossir. Ceci n'est cependant pas en accord avec les observations expérimentales. La différence entre les observations expérimentales et ces calculs théoriques peut être attribuée à des effets cinétiques qui ne sont pas pris en compte dans le calcul. En effet, le coefficient de diffusion de Cu dans le Cr (cc) à 440 °C ( $4,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [Rob 80]) est plus petit (deux ordres de grandeur) que celui du Cr dans le Cu (cfc) ( $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [Kam 89]). Donc, le précipité a besoin d'un temps important pour éjecter tout le Cu dans la matrice et parvenir à une concentration de Cr supérieure à 99 % at.

#### 4 Conclusions sur la précipitation du Cr dans le Cu

Les premiers stades de la précipitation du Cr dans une matrice de Cu ont été étudiés par le MET conventionnel et la sonde atomique tomographique. Trois types de précipités ont été observés: des sphères (S), des ellipsoïdes (E) et des plaquettes (P). Les précipités les plus petits ont une forme sphérique et contiennent entre 30 et 55 % at. Cr, ils ont certainement une structure cfc cohérente avec la matrice de Cu. Les précipités sous forme d'ellipsoïdes sont plus grands et contiennent entre 60 et 80 % at. Cr, ils ont certainement une structure cc avec une relation d'orientation suivant N-W avec la matrice de Cu. Finalement, les précipités sous forme de plaquette sont les plus gros et contiennent entre 85 et 100 % at. Cr, mais la plupart d'entre eux ne sont pas purs en Cr comme prévu à partir du diagramme de phase CuCr [Mas

87]. Ils sont attribués à des précipités de structure cc avec une relation d'orientation suivant K-S. A partir des données expérimentales et des arguments thermodynamiques, trois mécanismes de précipitation du Cr dans le Cu peuvent être proposés :

**Mécanisme 1 :** Durant les premiers stades de précipitation, la germination de précipités avec une structure cfc et / ou B2 est prépondérante par rapport aux germes de structure cc (N-W et K-S). Lors du stade de la croissance, les précipités métastables (de structure cfc et / ou B2) se dissolvent entraînant une augmentation du Cr en solution solide et par la suite, une éventuelle germination homogène de nouveaux précipités de structure cc. Enfin, dans le stade de coalescence, les précipités ayant une relation d'orientation suivant K-S croissent au détriment de ceux ayant une relation suivant N-W. Ce mécanisme est tout à fait plausible, surtout que les résultats de la sonde atomique tomographique ont montré la coexistence des précipités de structure cfc et cc (N-W et K-S).

**Mécanisme 2 :** La germination de précipités sphériques, de structure cfc contenant entre 30 et 55 % at. Cr. Ensuite, une germination hétérogène des précipités de structure cc sur les précipités de structure cfc. La force motrice d'une éventuelle précipitation hétérogène ne peut pas être la minimisation de l'énergie d'interface ou l'énergie élastique, mais de la présence d'une grande quantité de Cr dans les précipités de structure cfc. Ce qui permet d'avoir une germination plus facile et plus rapide. Par ailleurs, c'est difficile de confirmer ce mécanisme expérimentalement (en utilisant le MET conventionnel ou la sonde atomique tomographique) parce que cela nécessite de montrer une coagulation des précipités nanométriques de structure cfc et cc

**Mécanisme 3 :** La présence de trois types de précipités peut être le résultat d'une séquence de précipitation dans laquelle leur morphologie évolue de la sphère vers les plaquettes passant par l'ellipsoïde. Cette séquence peut être imaginée comme suit : d'abord, la germination de précipités sphériques contenant entre 30 et 55 % at. Cr et de structure cfc. Ensuite, la transformation de ces derniers vers une structure ordonnée chimiquement tel que B2. Après, les précipités sphériques se transforment vers de précipités sous forme des ellipsoïdes, de structure cc (N-W) et contiennent entre 60 et 80 % at. Cr. Ces derniers se transforment à leur tour vers des précipités sous forme des plaquettes contenant entre 85 et 100 % at. Cr et de structure cc (K-S). Finalement, la ségrégation du Fe aux interfaces Cu / Cr afin de minimiser l'énergie d'interface d'origine chimique. La transition entre précipité de structure cfc vers un

précipité de structure cc lors de cette séquence peut être effectuée selon la transformation de bain [Wec 53].

## Partie B : Effet d'une déformation plastique sur le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu

L'objectif de cette partie est de déterminer l'effet d'une déformation plastique préalable sur le mécanisme de la précipitation du Cr dans le Cu.

### 1 Effet de la déformation sur l'alliage CuCr

La courbe de la Fig. 3. 15 représente l'évolution de la microdureté en fonction du taux de déformation de l'alliage CuCr homogénéisé. La déformation par laminage conduit à une augmentation rapide de la dureté aux premiers stades de la déformation. A partir d'un taux de déformation de 1,2, on enregistre une faible augmentation de la dureté au cours de la déformation. La contribution de l'écrouissage dans l'augmentation de la dureté de l'alliage CuCr est estimée à 100 Hv (après un taux de déformation de 3,3). Ces résultats sont en accord avec la littérature [Liu 06].

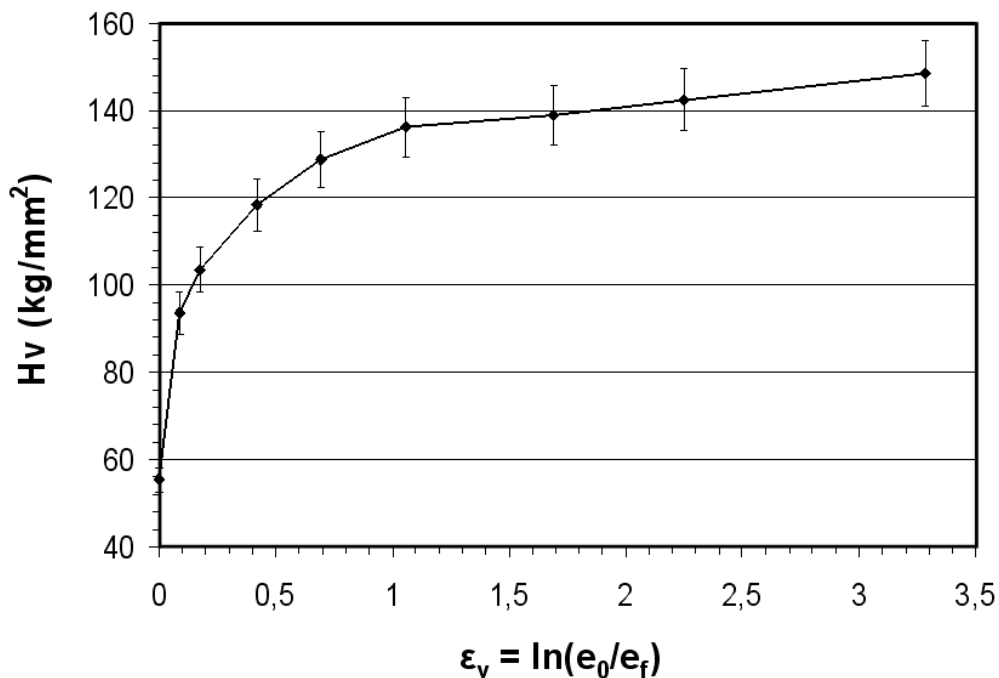


Figure 3. 15 : Evolution de la dureté de l'alliage CuCr en fonction du taux de déformation par laminage.

Les observations en microscopie électronique à transmission de l'alliage CuCr déformé par laminage ( $\epsilon_v = 1,2$ ) montrent que la microstructure est constituée de cellules de dislocations (Fig. 3. 16 (a)) et d'une structure de type « pancake structure » (Fig. 3. 16 (b)). Dans les deux cas, les clichés de diffraction correspondants montrent que les taches de diffraction sont étalées ce qui est typique à de faibles désorientations entre les cellules de dislocations.

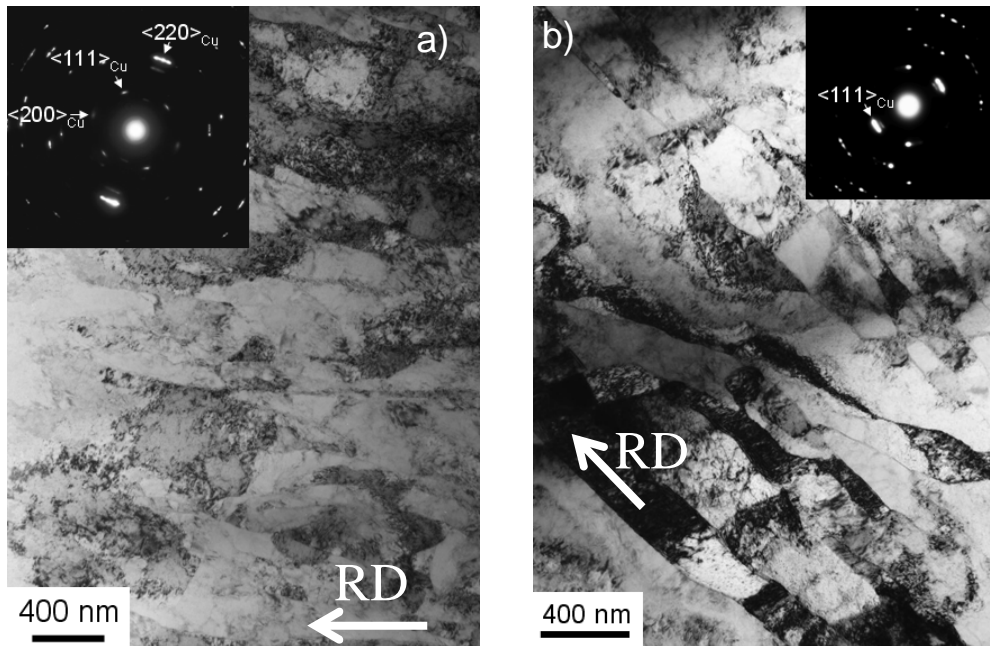


Figure 3. 16 : Images de MET en champ clair de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) montrant des cellules de dislocations allongées suivant la direction du laminage (a) et (b).

Comme attendu, les observations en MET de l'état déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) ont montré que l'origine de l'augmentation de la dureté de l'alliage CuCr au cours de la déformation par laminage, est la formation d'une forte densité de cellules de dislocations (effet de l'écroutissage).

## 2 Cinétique de précipitation pour l'alliage laminé

Pour étudier l'effet d'une déformation plastique préalable sur le mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu, trois différents états déformés ( $\epsilon_v$  vaut respectivement 0,7, 1,2 et 2,3) ont subi un traitement de précipitation à 440 °C.

## 2.1 Microdureté

La courbe de la Fig. 3. 17 représente l'évolution de la microdureté des états déformés (respectivement 0, 0,7, 1,2 et 2,3) de l'alliage CuCr en fonction du temps de vieillissement à 440°C.

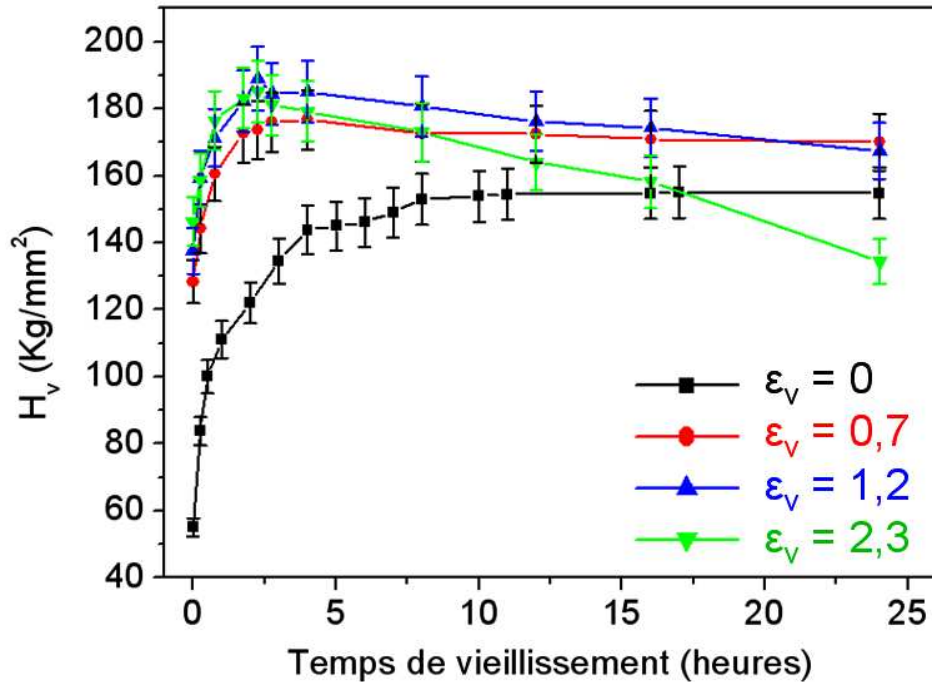


Figure 3. 17 : Evolution de la microdureté des états déformés (respectivement 0,7, 1,2 et 2,3) de l'alliage CuCr en fonction du temps de vieillissement à 440 °C.

Le traitement de précipitation à 440 °C des états déformés conduit à une augmentation rapide de la dureté en fonction du temps de vieillissement, tel que les trois états déformés atteignent tous leur pic de dureté juste après 2 h de vieillissement (au lieu de 10 h dans un état non déformé). Ainsi, le maximum de la dureté atteint dans les états déformés est largement plus grand par rapport à leur homologue non déformé (respectivement  $185 \pm 10$  ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) versus  $155 \pm 8$   $H_v$  ( $\varepsilon_v = 0$ )). Cependant, les contributions de l'écroutissage et de la précipitation ne sont pas cumulatives. Après 2 h de vieillissement, la dureté de l'état déformé  $\varepsilon_v = 0,7$  reste constante avec le temps de vieillissement alors qu'elle décroît linéairement pour l'état déformé  $\varepsilon_v = 1,2$ . Finalement, la dureté de l'état déformé  $\varepsilon_v = 2,3$  décroît plus rapidement jusqu'elle atteint après 24 h de vieillissement une valeur plus petite que celle de l'état non déformé. Cela indique qu'aux stades de vieillissement avancés, nous avons perdu la contribution de l'écroutissage certainement à cause de phénomènes de recristallisation et de



restauration. Par ailleurs, le maximum de la dureté atteint après le vieillissement des états déformés  $\varepsilon_v = 1,2$  et  $2,3$  est le même. Alors que, la cinétique de recristallisation et / ou de restauration est plus rapide dans l'état déformé  $\varepsilon_v = 2,3$  (Fig. 3. 17). Par la suite, pour étudier l'effet de la déformation préalable sur le mécanisme de précipitation dans l'alliage CuCr, nous ne nous intéresserons qu'à l'état déformé  $\varepsilon_v = 1,2$ .

## 2.2 Conductivité électrique

Pour suivre la cinétique de précipitation dans un état déformé, des mesures de conductivité quatre points ont été entreprises. La Fig. 3. 18 montre l'évolution de la conductivité électrique (% IACS) des états non déformés ( $\varepsilon_v = 0$ ) et déformés ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) en fonction du temps de vieillissement à 440 °C.

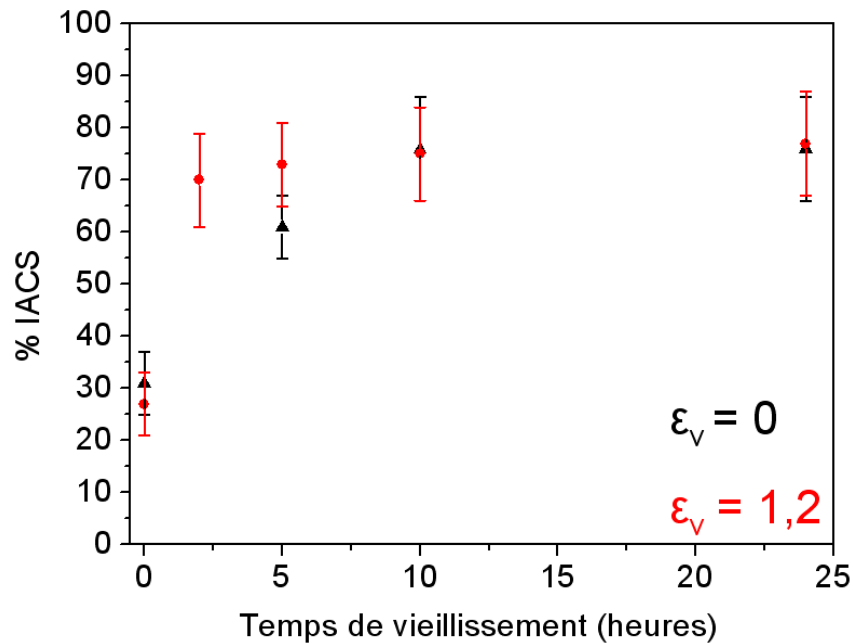


Fig. 3. 18 : Évolution de la conductivité électrique des états non déformés ( $\varepsilon_v = 0$ , noir) et déformés ( $\varepsilon_v = 1,2$ , rouge) en fonction du temps de vieillissement à 440 °C.

La conductivité électrique de l'état déformé atteint son maximum après 2 h de vieillissement, puis devient constante. Tandis que la conductivité électrique de l'état non déformé atteint son maximum après 10 h de vieillissement à 440 °C. Ces résultats montrent que la déformation par laminage conduit à une accélération de la cinétique de précipitation du

Cr dans le Cu. Ce qui est en accord avec l'évolution de la dureté (Fig. 3. 17) et avec les résultats de la littérature [Cas 91].

### 2.3 Caractérisation des précipités de Cr en microscopie électronique à transmission

Pour déterminer l'effet de la déformation plastique par laminage sur le mécanisme de la précipitation du Cr, des observations en microscopie électronique à transmission ont été entreprises.

#### 2.3.1 *Etat pic de dureté*

Les observations en MET de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) au pic de dureté (2 h à 440 °C) montrent l'existence de deux types de contrastes (Fig. 3. 19) : des zones non recristallisées (notées A) typique à des cellules de dislocations et des zones recristallisées (notées (B) et (C)) contenant une faible densité de défauts.

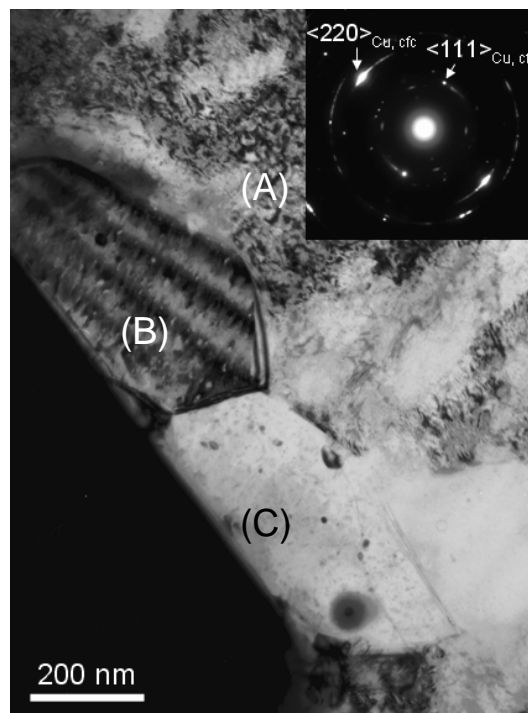


Figure 3. 19 : Image en champ clair et le cliché de diffraction correspondant de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 2 h à 440 °C, montrant : Une zone non recristallisée (notée A), la tache de diffraction correspondante ( $\langle 220 \rangle_{\text{Cu, fcc}}$ ) est étalée à cause de la faible désorientation entre les cellules de dislocations. Deux grains recristallisés (notés B et C), Sur le cliché de diffraction, on distingue une tache de diffraction isolée ( $\langle 111 \rangle_{\text{Cu, fcc}}$ ) correspondant à la zone (B).

Par ailleurs, des observations à une échelle plus fine en MET de cet état ( $\epsilon_v = 1,2$  et vieilli 2 h à 440 °C) ont montré que, contrairement à l'état non déformé (Fig. 3. 20 (a)), les précipités issus du vieillissement semblent être alignés sur des lignes de dislocations (Fig. 3. 20 (b)). Ceci peut expliquer l'origine de l'accélération de la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu sous l'effet de la déformation plastique.

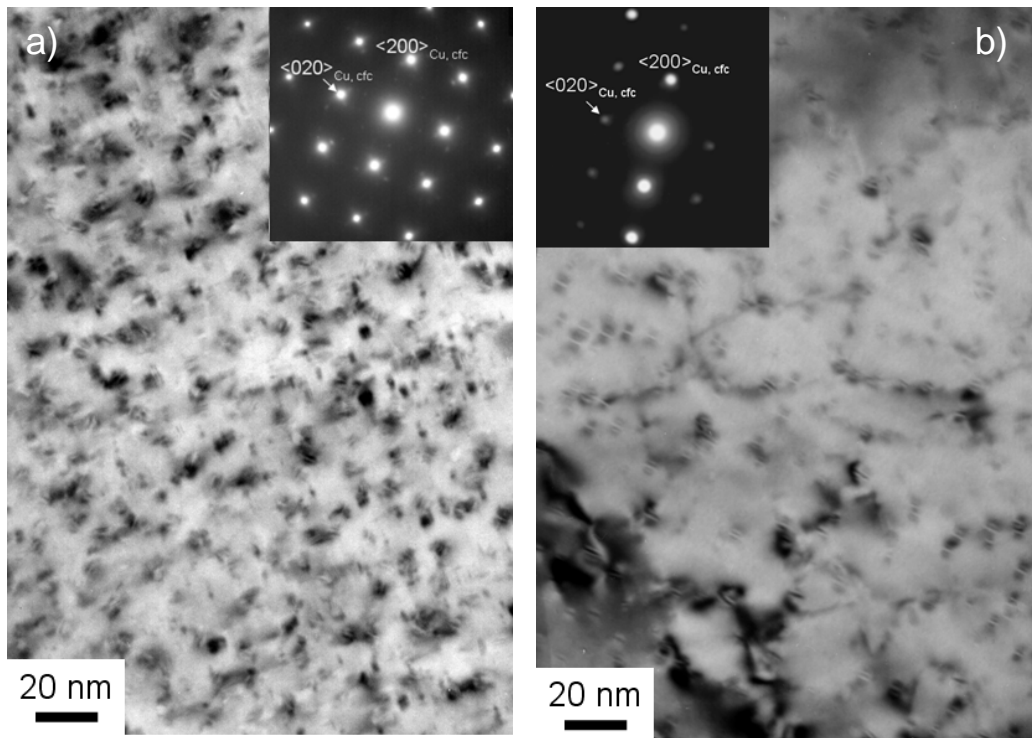


Figure 3. 20 : Images en champs clairs et les clichés de diffraction correspondant suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$  de l'alliage CuCr dans l'état : a)  $\epsilon_v = 0$  et vieilli 10 h à 440 °C, b)  $\epsilon_v = 1,2$  et vieilli 2 h à 440°C.

Comme dans l'état non déformé, une observation attentive en champ clair (Fig. 3. 20 (b)) suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$  montre l'existence de deux contrastes différents qui peuvent être attribués à différents types de précipités riches en Cr :

- Un contraste de grain de café (Fig. 3. 21 (a)) avec une ligne de non contraste alignée suivant la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ . Ce type de contraste correspond à des précipités sphériques de structure cfc (iso structural) et cohérents avec la matrice de Cu (voir chapitre 3, Partie A).

- Un contraste de moirés alignés suivant deux directions cristallographiques différentes de la matrice de Cu tel que  $\langle 100 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$  (Fig. 3. 21 (b)) et  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$  (Fig. 3. 21 (c)). Ce type de contraste pourrait être attribué à des précipités de structure cc suivant N-W et / ou K-S.

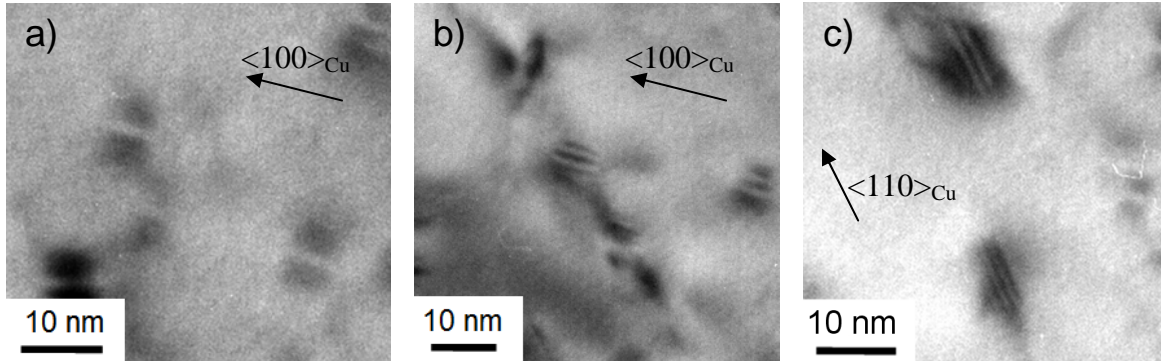


Fig. 3. 21 : Images en champs clairs de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 2 h à 440 °C montrant les différents contrastes correspondant aux précipités riches en Cr : a) contrastes de grains de café caractéristiques des précipités cohérents de forme sphériques, b) contrastes de moirés alignés suivant la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ , c) contrastes de moirés alignés suivant la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle_{\text{Cu, cfc}}$ .

En conclusion, au cours du traitement de vieillissement de l'alliage CuCr déformé, deux phénomènes se produisent simultanément : la précipitation du Cr et la recristallisation. Il est évident que la précipitation conduit à une augmentation significative de la dureté. En revanche, la recristallisation conduit à une chute significative de la densité de dislocations, cela entraîne une diminution de l'écrouissage et explique pourquoi sa contribution n'est pas cumulative avec celle de la précipitation. Ces observations sont en accord avec les études bibliographiques [Mor 94].

Afin de déterminer l'origine de la chute de la dureté de l'alliage CuCr déformé après le pic de la dureté, des observations en MET aux stades avancés de vieillissement ont été entreprises.

### 2.3.2 Etat déformé $\varepsilon = 1,2$ et vieilli 24 h

Les observations en MET de l'alliage CuCr déformé ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 24 h à 440 °C (Fig. 3. 22) montrent que les grains recristallisés observés dans l'état de pic de dureté (Fig. 3. 19) grossissent et atteignent quelques micromètres.

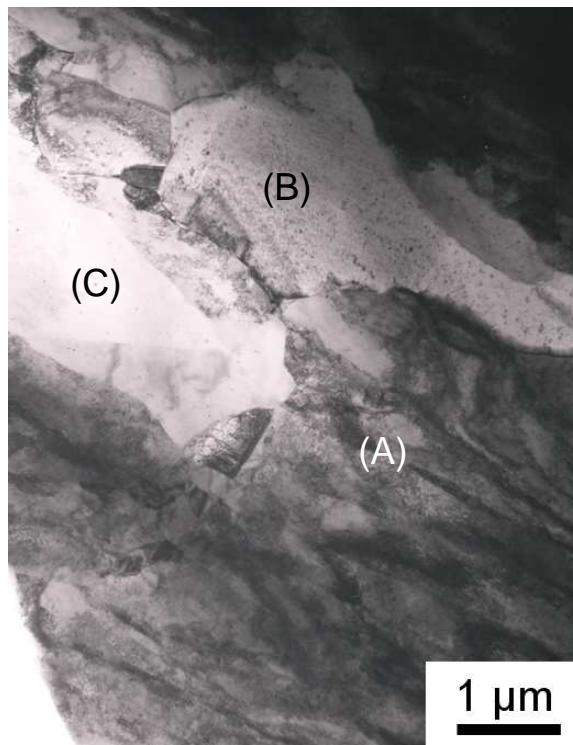


Figure 3. 22 : Image en champ clair de l'alliage CuCr déformé ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 24 h à 440°C montrant une zone non recristallisée (notée (A)) et des grains recristallisés (notés (B) et (C)).

De plus, à l'intérieur des grains recristallisés (Fig. 3. 23 (a)), les précipités du Cr sont sphériques dont le diamètre varie entre 10 et 40 nm. Soit de taille bien supérieure à ceux observés dans les grains non recristallisés (Fig. 3. 20 (b)). Le cliché de diffraction correspondant montre l'existence de taches de diffraction du Cr de structure cubique centré indiquant que ces derniers ont une structure stable.

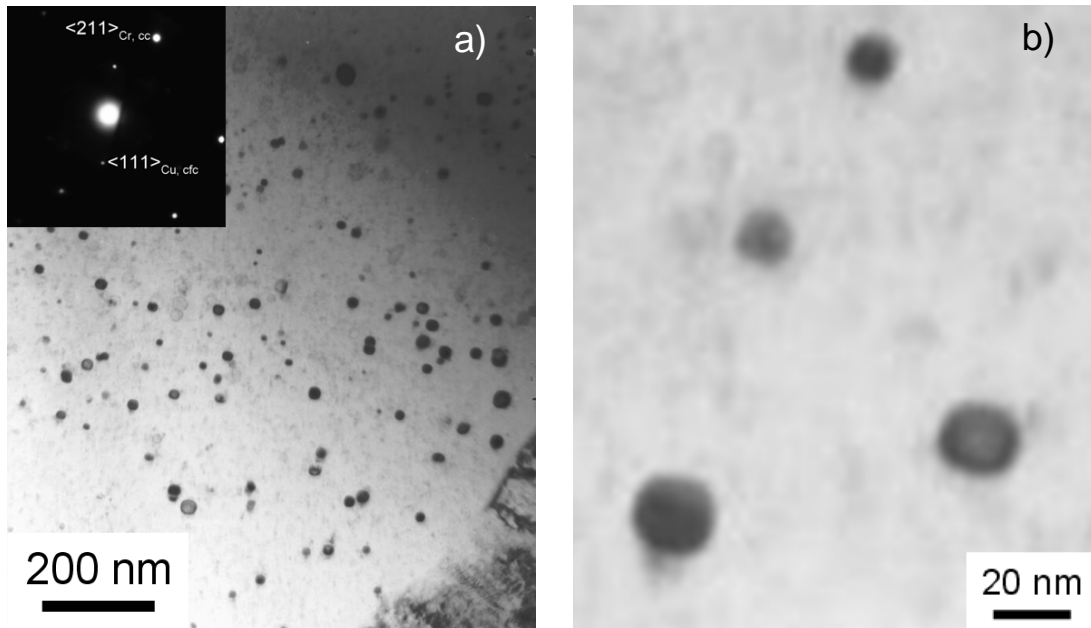


Figure 3. 23 : a) Image en champ clair et le cliché de diffraction correspondant de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 24 h à 440 °C montrant des précipités du Cr sphériques et de structure cc observés dans le grain (B) de la Fig. 3. 22, b) zoom sur des précipités de l'image a).

La croissance très rapide des précipités riches en Cr dans les grains recristallisés pourrait être attribuée à leur interaction avec les joints de grains, observés sous forme de zigzag sur la Fig. 3. 24. En fait, la mobilité atomique est fortement accrue le long des joints de grains (courts circuits de diffusion). Par conséquent, lors du franchissement des précipités par ces derniers, ceux-ci perdent leur caractère cohérent et croissent de manière très rapide.

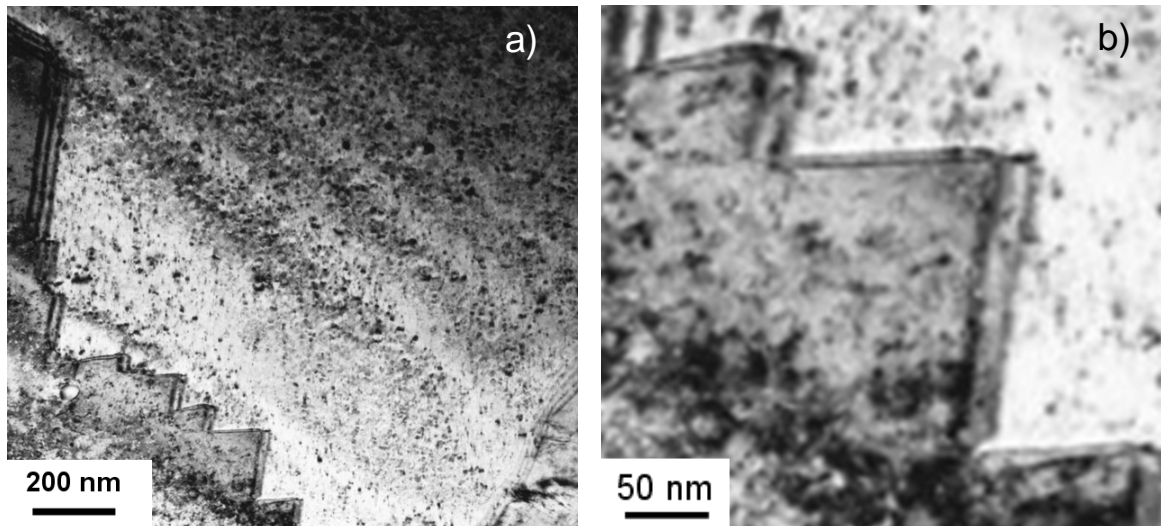


Figure 3. 24 : a) Image en champ clair de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 24 h à 440°C montrant un joint de grain sous forme de zigzag, b) zoom sur le joint de grain observé en a).

La contrainte ( $\tau_c$ ) nécessaire pour qu'une dislocation franchisse des obstacles (en l'occurrence les précipités) est inversement proportionnelle à la distance entre ces derniers. Par ailleurs, la croissance de la taille des précipités dans les grains recristallisés conduit à une diminution drastique de leur densité, alors que la distance entre eux augmente. Ceci engendre une chute significative de la résistance mécanique. En conclusion, la croissance de la taille de précipités et la recristallisation des grains expliquent pourquoi nous avons une chute significative de la dureté de l'alliage CuCr déformé aux stades avancés du vieillissement.

### 3 Caractérisation des précipités de Cr en sonde atomique tomographique

#### 3.1 Effet de la déformation sur la séquence de précipitation

Comme dans les états non déformés, les analyses en sonde atomique de l'alliage CuCr (déformé et vieilli pendant 2 h et 5 h à 440 °C) montrent que plusieurs formes de précipités riches en Cr coexistent (Fig. 3. 25).

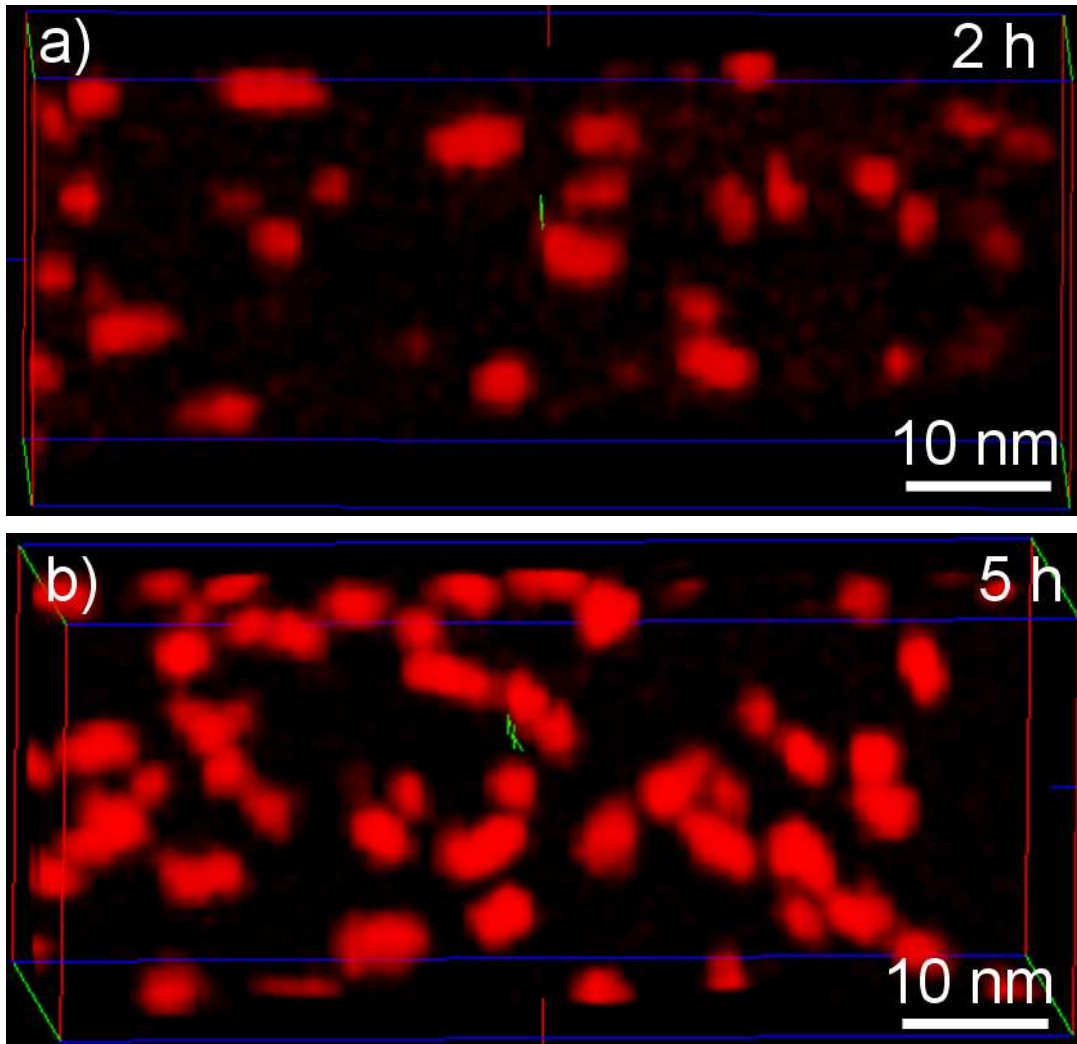


Figure 3. 25 : Volumes reconstruits en 3D montrant la variation de la densité du Cr de l'alliage CuCr déformé et vieilli à 440 °C pendant : a) 2 h et b) 5 h.

**Remarque :** en sonde atomique tomographique, nous n'avons pu analyser que les nano précipités des zones non recristallisées.

La Fig. 3. 26 montre les différentes formes de précipités qui coexistent dans les premiers stades de précipitation du Cr dans un état initialement déformé par laminage.



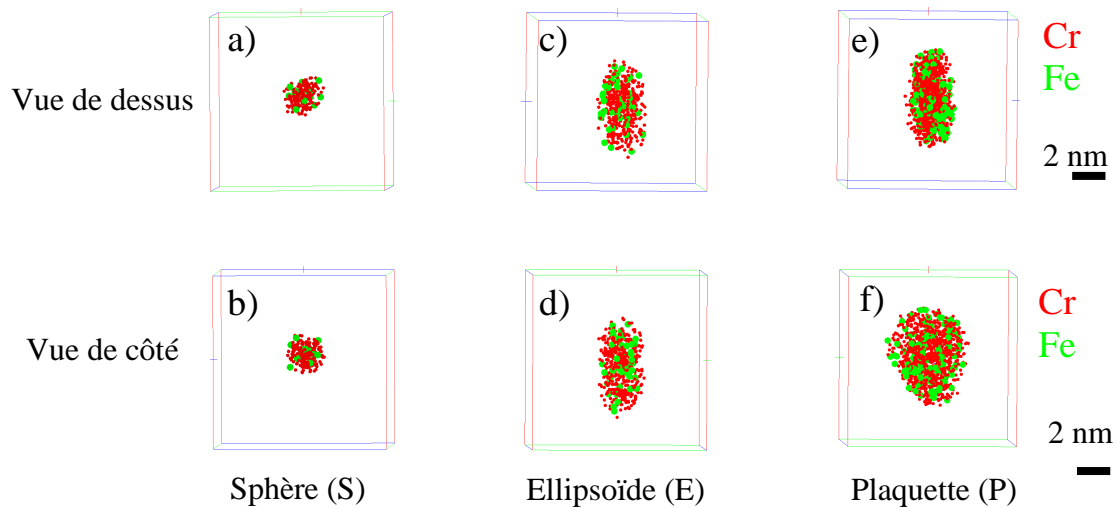


Figure 3. 26 : Volumes reconstruits en 3D montrant les différentes formes de précipités de Cr suivant deux différentes vues (de dessus et de côté) : (a) et (b) précipité sphérique, (c) et (d) précipité ellipsoïde, (e) et (f) précipité plaquette.

Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution de l'abondance de chaque forme de précipités de Cr en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus (Fig. 3. 27) montrent que le mécanisme de précipitation semble identique à celui de l'état non déformé, tel que :

- Pour tous les types de précipités, les distributions de taille sont larges.
- Les précipités les plus petits sont sous forme sphériques alors que les plus grands sont sous forme d'ellipsoïdes ou des plaquettes.
- L'abondance des précipités respectivement sphériques et ellipsoïdes diminue considérablement avec le temps de vieillissement (respectivement de 42 à 20 % et de 52 à 35%), tandis que le nombre de plaquettes augmente fortement (de 6 à 45 %).

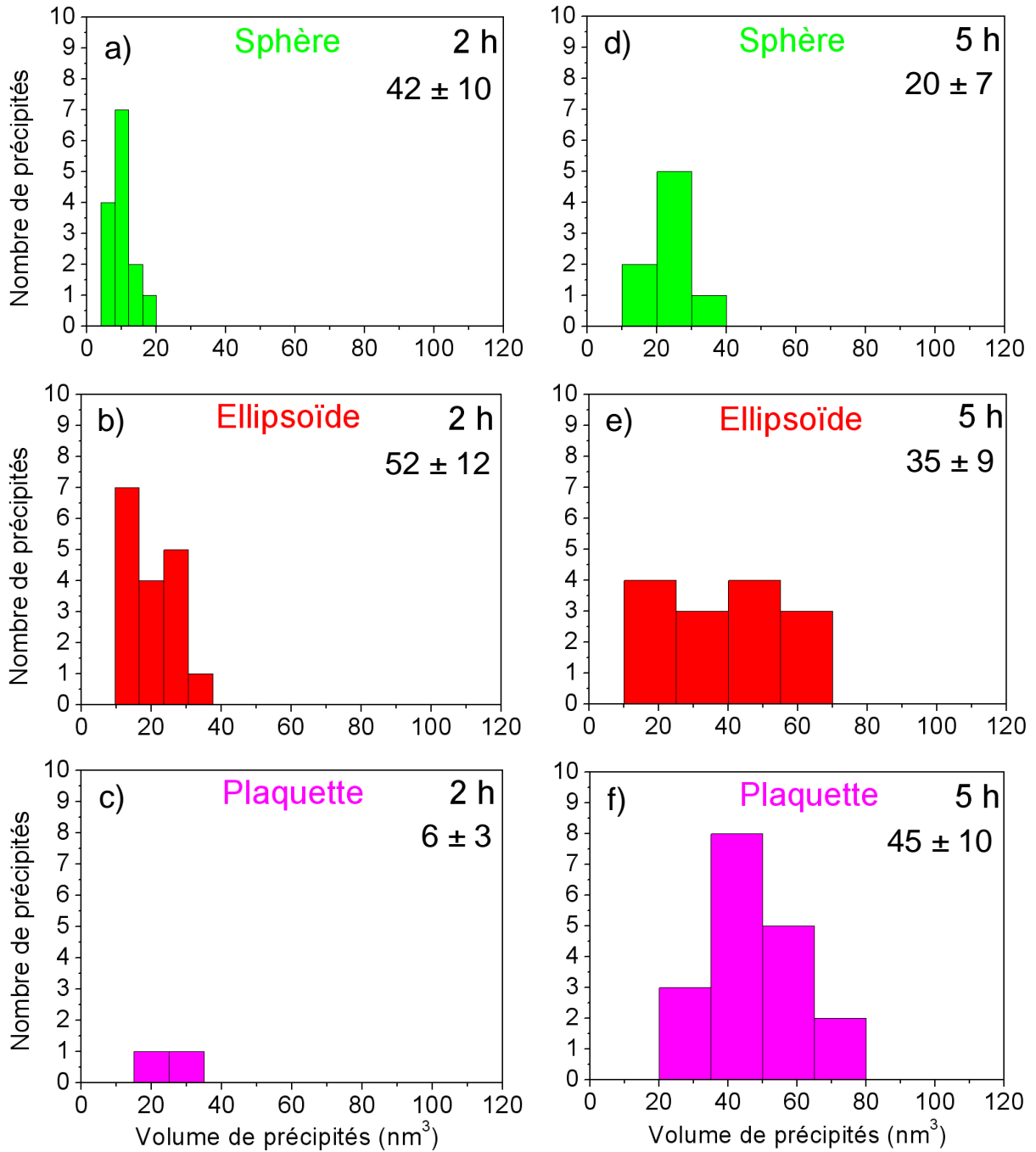


Figure 3. 27 : Distribution de taille des trois différents types de précipités analysés en sonde atomique tomographique (Sphères "S": (a) et (d); Ellipsoïdes "E": (b) et (e), Plaquettes "P": (c) et (f)) après vieillissement à 440 °C pendant 2h ((a), (b) et (c)) et 5h ((d), (e), (f)). L'abondance de chaque type de précipité pour un temps de vieillissement donné est indiquée dans le coin en haut à droite de l'histogramme.

Des profils représentatifs de chaque type de précipités (sphère, ellipsoïde et plaquette) sont reportés dans la Fig. 3. 28. Un gradient de concentration de Cr de 1,5 nm figure

systématiquement à l'interface matrice / précipité. Cela montre que les interfaces matrice / précipité ne sont pas abruptes chimiquement comme dans les états non déformés.

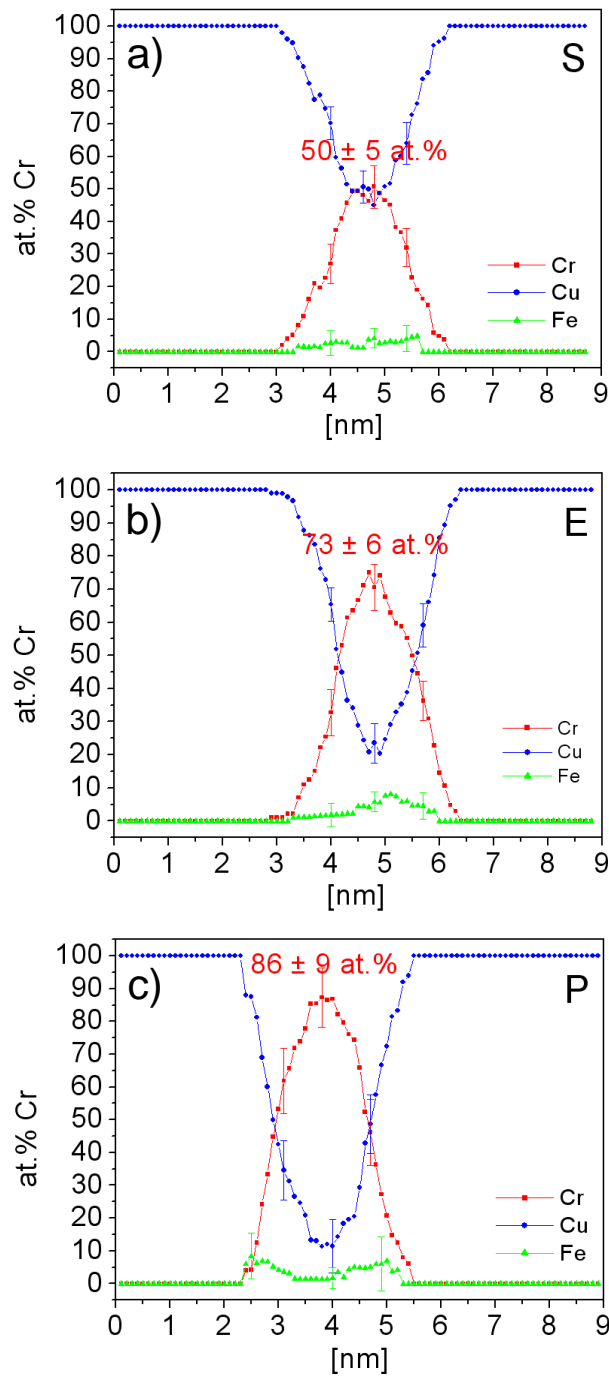


Figure 3. 28 : Profils de concentration correspondants aux précipités riches en Cr sous forme : sphérique (a), ellipsoïde (b) et plaquette (c). L'épaisseur du volume d'échantillonnage vaut 1nm.

Comme dans le cas de l'état non déformé, les précipités sphériques contiennent entre 35 et 55 % at. Cr (Fig. 3. 28 (a)), alors que les précipités sous forme d'ellipsoïde contiennent entre 60 et 80 % at. Cr (Fig. 3. 28 (b)) et les précipités en forme de plaquette contiennent en moyenne environ 85 et 100 % at. Cr (Fig. 3. 28 (c)). Notons aussi que le Fe ségrège aux interfaces précipité / matrice lorsque la composition des précipités avoisine les 90 % at. Cr (Fig. 3. 28 (c)).

Par ailleurs, d'autres analyses en sonde atomique tomographique de l'état pic de dureté ont montré l'existence d'une zone riche en Cr de forme complexe (Fig. 3. 29 (a)), le profil de concentration tracé à travers de cette dernière (suivant la flèche) montre qu'elle contient environ 25 % at. de Cr (Fig. 3. 29 (b)). Compte tenu de ce très fort enrichissement, ceci n'est probablement pas une ségrégation de Cr sur une dislocation. Il semble plus raisonnable d'attribuer cette zone étendue à un précurseur de germination de la phase Cr (cfc) le long d'une dislocation.

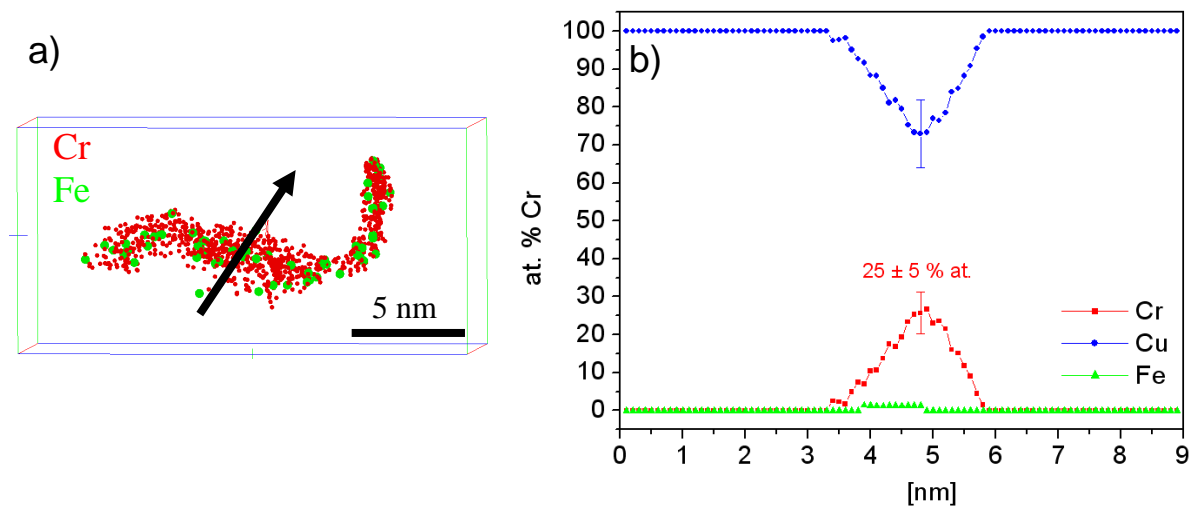


Figure 3. 29 : a) Volume reconstruit en 3D de l'alliage CuCr déformé ( $\epsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 2 h à 440 °C montre une ségrégation du Cr. b) profil de concentration tracé au travers de la zone riche en Cr (suivant la flèche).

Des observations attentives des volumes reconstruits de l'alliage CuCr déformé montrent des alignements de précipités suivant des lignes (Fig. 3. 30), probablement des dislocations. Ces observations sont en accord avec les résultats de la microscopie électronique à transmission.

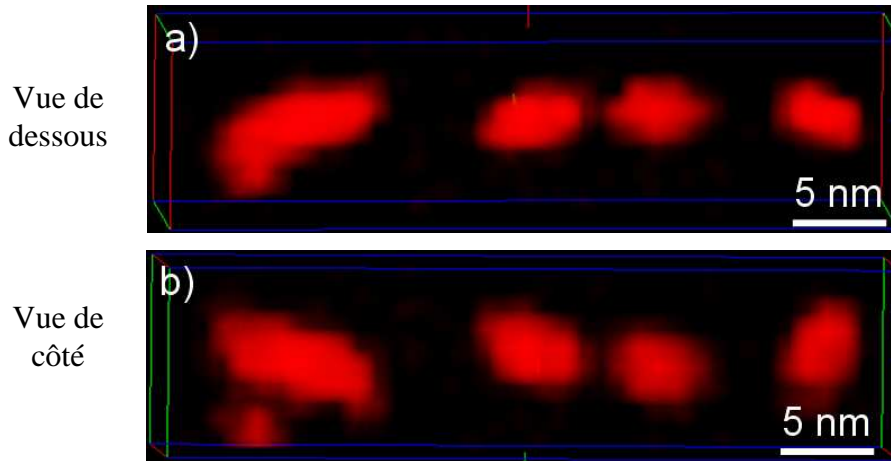


Figure 3. 30 : Volumes reconstruits en 3D suivant deux différentes vues de l’alliage CuCr déformé ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 5 h à 440 °C montrant quatre précipités alignés : a) vue de dessus, b) vue de côté.

**Remarque :** les résultats de la sonde atomique tomographique montrent que dans l’état vieilli 2 h, les précipités riches en Cr sont plus petits et contiennent moins de Cr en comparaison à ceux de l’état vieilli 5 h à 440 °C. Cependant, la densité de précipités de ces deux états est la même ( $N_v = 7,5 \cdot 10^{23} \pm 2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour l’état vieilli 2 h versus  $N_v = 7,3 \cdot 10^{23} \pm 0,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour l’état vieilli 5 h à 440 °C). Ce paradoxe peut avoir deux origines différents : les observations en MET de l’alliage CuCr déformé et vieilli ont montré que les précipités riches en Cr sont distribués d’une manière hétérogène. Il est possible donc que la zone analysée de l’état vieilli 2 h soit sous-peuplée en précipités ou celle de l’état vieilli 5 h est surpeuplée en précipités. D’autre part, les précipités observés dans l’état vieilli 2 h qui croissent sur les dislocations (Fig. 3. 29) ne sont pas comptés dans le calcul de la densité, ce qui entraîne une sous estimation de cette dernière.

### 3.2 Effet de la déformation sur la cinétique de précipitation

Tout d’abord, pour confirmer si la cinétique de précipitation est effectivement plus rapide dans un état initialement déformé, nous avons comparé l’évolution de la composition de la matrice en Cr mesurée par la sonde atomique tomographique des états non déformés ( $\varepsilon_v = 0$ ) et déformés ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) en fonction du temps de vieillissement à 440 °C. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Fig. 3. 31.

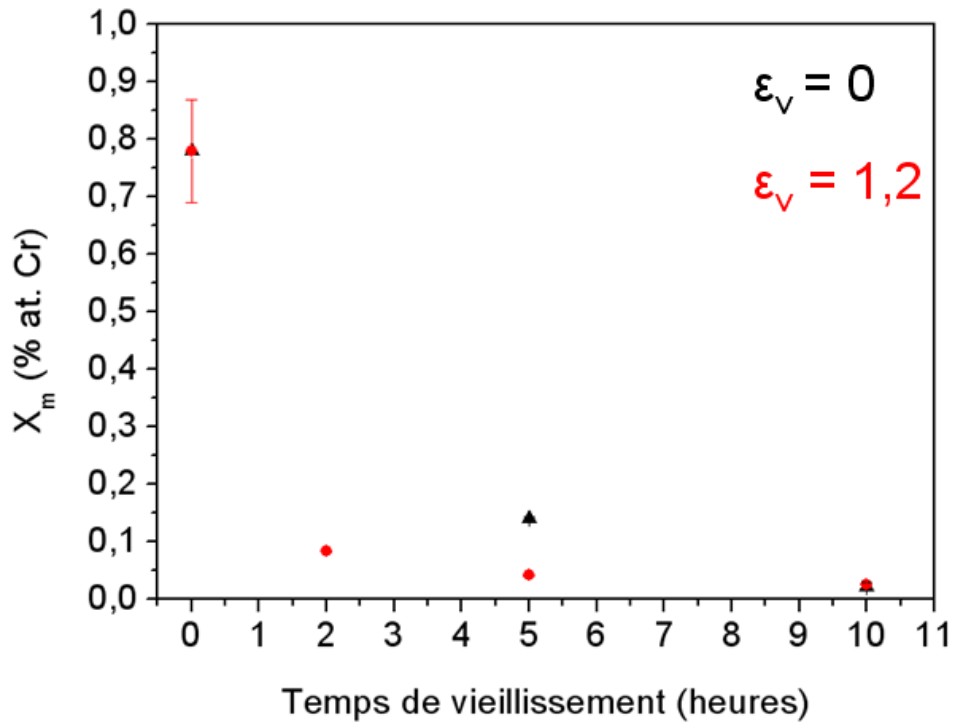


Figure 3. 31 : Évolution de la composition de la matrice en Cr (mesurée par la sonde atomique tomographique) des états non déformés ( $\epsilon_v = 0$ , noir) et déformés ( $\epsilon_v = 1,2$ , rouge) en fonction du temps de vieillissement à 440 °C.

Les résultats montrent clairement que la matrice de Cu s'appauvrit en Cr plus rapidement dans l'état déformé, tel que sa composition en Cr dans l'état déformé et vieilli 2 h est plus faible que celle de l'état non déformé et vieilli 5 h (respectivement  $X_m = 0,083 \pm 0,002$  at. % Cr et  $X_m = 0,14 \pm 0,003$  at.% Cr). Ceci est cohérent avec l'évolution de la conductivité électrique quatre points (Fig. 3. 18, p.111).

Pour savoir si l'accélération de la cinétique de précipitation influence la cinétique de la croissance des précipités, nous avons comparé les distributions de taille de chaque type de précipités dans les états non déformés ( $\epsilon_v = 0$ ) et déformés ( $\epsilon_v = 1,2$ ) après un vieillissement de 5 h à 440 °C (Fig. 3. 32).

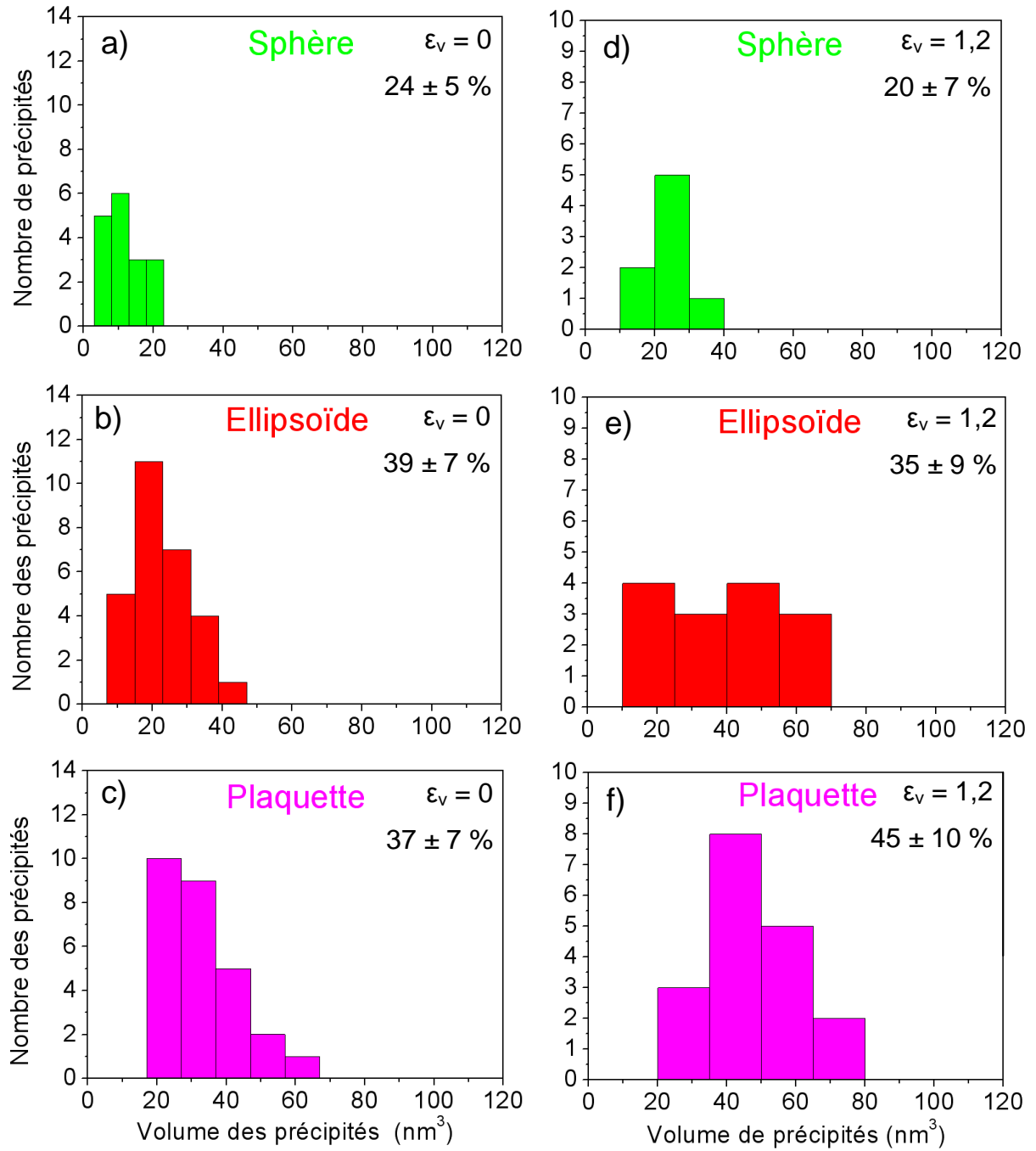


Figure 3. 32 : Distribution de taille des trois différents types de précipités analysés en sonde atomique tomographique (Sphères "S": (a) et (d); Ellipsoïdes "E": (b) et (e), Plaquettes "P": (c) et (f)) après vieillissement 5 h à 440 °C de l'état non déformé ((a), (b) et (c)) et déformé ((d), (e), (f)).

On remarque qu'après 5 h de vieillissement, la proportion de chaque type de précipités est la même dans l'état déformé et non déformé. Par contre, leur volume moyen paraît plus

grand dans un état initialement déformé. On peut conclure donc que la déformation plastique par laminage conduit à une accélération de la croissance des précipités de Cr.

Par ailleurs, pour déterminer l'effet de la déformation sur la composition des précipités, nous avons comparé l'évolution de la composition des précipités en Cr en fonction de leur volume dans les états non déformés ( $\varepsilon_v = 0$ ) et déformés ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) après un vieillissement de 5 h à 440°C. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Fig. 3. 33.

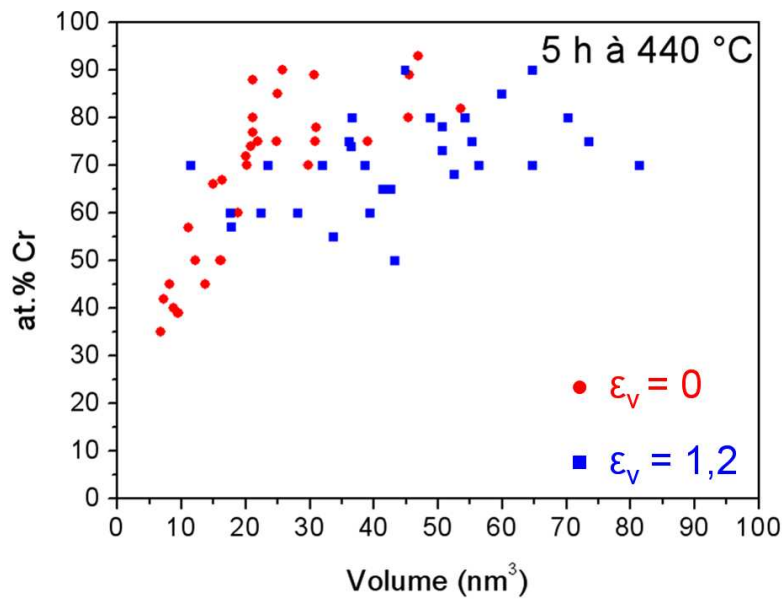


Figure 3. 33 : Évolution de la concentration en Cr des précipités en fonction de leur volume des états non déformé (cercles rouges) et déformé (carrés bleus) vieillis 5 h à 440 °C.

Les résultats montrent qu'à volume égal de précipités, la composition en Cr n'est pas la même. Ceci est clairement visible dans l'intervalle de volume de 20 à 40 nm<sup>3</sup>, tel que les précipités issus dans un état initialement déformé contiennent moins de Cr. (Fig. 3. 33).



## 4 Synthèse et discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu dans un état déformé

### 4.1 Synthèse

Les données recueillies en MET conventionnel sur la précipitation du Cr dans le Cu dans un état initialement déformé par laminage ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) ont montré que la précipitation du Cr dans le Cu s'effectue selon deux modes différents : homogène et hétérogène (précipitation sur les lignes de dislocations). D'autre part, les résultats de la sonde atomique tomographique ont montré clairement que la cinétique de précipitation et la cinétique de croissance des précipités sont accélérées dans un état initialement déformé. Par ailleurs, à volume égal, les précipités issus dans un état initialement déformé contiennent moins de Cr qu'à leurs homologues dans un état non déformé.

Un bilan des données expérimentales recueillies dans l'état non déformé ( $\varepsilon_v = 0$ ) et déformé ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) de l'alliage CuCr est rapporté dans le tableau 3. 7.

État	$X_m$ (% at.)		$N_v$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	$F_v$ (%)	$H_v$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ % IACS
	Cr	Fe				
Homogénéisé	0,78±0,09	0,09±0,01	---	---	55±5	31±6
$\varepsilon_v = 0 + 5 \text{ h}$	0,14±0,003	0,025±0,0015	11,6±0,9	1,3±0,2	145±8	61±6
$\varepsilon_v = 0 + 10 \text{ h}$	0,022±0,008	0,01±0,001	2,7±0,4	0,86±0,1	15±8	76±10
$\varepsilon_v = 1,2 + 2 \text{ h}$	0,083±0,002	0,023±0,0013	7,5±2	1,4±0,2	190±9	70±6
$\varepsilon_v = 1,2 + 5 \text{ h}$	0,042±0,002	0,01±0,001	7,3±1	1,05±0,1	183±9	73±8

Table 3. 7 : Bilan des données expérimentales collectées sur le système CuCr dans les états : homogénéisé, non déformé ( $\varepsilon_v = 0$ ) et vieilli 5 et 10 h, déformé ( $\varepsilon_v = 1,2$ ) et vieilli 2 et 5 h à 440 °C.  $X_m$  est la concentration du Cr en solution solide,  $N_v$  est la densité des précipités,  $F_v$  est la fraction volumique des précipités.  $H_v$  est la microdureté Vickers et  $\sigma$  est la conductivité électrique donnée en fraction de la conductivité standard internationale du Cu (IACS).

#### 4.2 Discussion sur la précipitation du Cr dans le Cu dans un état déformé

L'accélération de la cinétique de précipitation par la déformation plastique a été observée dans plusieurs systèmes comme les alliages d'aluminium [Cas 91, Gab 01 et Unl 02]. Cet effet est dû généralement à la précipitation hétérogène sur les défauts (dislocations, joints de grains,...). Si on suppose que les précipités germaient au cours du vieillissement sont totalement relaxés par les dislocations créées au cours de la déformation plastique, cela veut dire que la barrière de germination ( $\Delta G^*$ ) ne dépend que de la force motrice de germination et de l'énergie d'interface des précipités. En utilisant les équations 1. 3 et 1. 4 (chapitre 1, p. 10-11), il est possible de calculer de nouveau le rayon critique et la barrière de germination lors d'une précipitation hétérogène (sans énergie élastique).

Prenons toujours le cas des précipités contenant 50 % at. Cr, l'énergie élastique d'un précipité de structure cfc est négligeable devant la force motrice de germination. Par conséquent, la germination hétérogène n'a aucun effet sur la cinétique de précipitation des précipités de structure cfc. Par contre, le rayon critique d'un précipité de structure cc vaut  $r_{cc}^{* \text{ het}} = 9,2 \text{ \AA}$  lors d'une germination hétérogène ( $\Delta g_{el} = 0$ ) au lieu de  $10 \text{ \AA}$  lors d'une germination homogène. Ainsi, la barrière de germination d'un précipité sur une dislocation vaut  $\Delta G_{cc}^{* \text{ het}} = 14 \text{ eV}$  au lieu de  $18 \text{ eV}$  lors d'une germination homogène. La baisse de la barrière de germination par les dislocations augmente considérablement le flux de germination et par la suite la cinétique de précipitation.

L'accélération de la cinétique de précipitation permet au système de rentrer au stade de croissance beaucoup plus rapidement dans un état initialement déformé, ce qui explique pourquoi ces derniers grossissent plus rapidement. Ainsi, le Cu qui se trouve au cœur des précipités riches en Cr a beaucoup moins de temps pour s'éjecter dans la matrice (voir chapitre 3, partie A, p.102). Ce qui explique pourquoi à volume égal, les précipités issus dans l'état initialement déformé contiennent moins de Cr.

## 5 Conclusions

L'effet de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation du Cr dans le Cu a été étudié par différentes techniques. Les observations en MET montrent que le traitement de

précipitation de l'alliage CuCr déformé conduit à la germination hétérogène des nano précipités de Cr sur les dislocations et à la recristallisation. Par ailleurs, les résultats recueillis en sonde atomique tomographique montrent que la séquence de précipitation semble ne pas être affectée sous l'effet de la déformation. Par contre, nous enregistrons une accélération de la cinétique de précipitation à cause de la germination hétérogène sur les dislocations.

## **Chapitre IV : Résultats et discussions - Système FePd**

## Mise en ordre et propriétés magnétiques d'un alliage FePd nanostructuré

Dans le chapitre 3, nous avons étudié l'effet de la déformation sur une transformation de phase diffusive avec changement de composition, c'est la précipitation du Cr dans le Cu. Mais, il existe aussi une autre sorte de transformation de phase diffusive qui s'effectue sans changement de composition, c'est la mise en ordre (cas de l'alliage FePd)

### 1 Introduction

Les alliages intermétalliques de type FePd de composition équiatomique présentent une transformation de mise en ordre du premier ordre (cfc  $\rightarrow$  L1<sub>0</sub>). Cette transformation est contrôlée par la germination, la croissance et la coalescence des domaines ordonnés [Mag 68, Shc 75]. Les propriétés magnétiques (notamment le champ coercitif) de l'alliage FePd ordonné sont inversement proportionnelles à la taille de grains (voir chapitre 1). Suivant les traitements thermomécaniques classiques employés dans la littérature (laminage suivi d'un traitement de mise en ordre), les tailles de grains obtenus sont généralement de quelques centaines de nanomètres (400 à 600 nm) [Des 04, Des 04a]. La déformation plastique intense des alliages intermétalliques permet d'obtenir des tailles de grains de quelques dizaines de nanomètres (voir chapitre 1). Ce qui en fait une voie prometteuse pour nanostructurer l'alliage FePd et optimiser son champ coercitif. Dans un premier temps, nous avons étudié la mise en ordre dans un état non déformé, puis on a essayé d'obtenir un alliage ordonné et nanostructuré, pour cela, nous avons suivi deux routes :

**Route 1 :** consiste à déformer un état totalement désordonné (D) par HPT afin d'obtenir un état nanostructuré. Ensuite, appliquer un traitement de mise en ordre.

**Route 2 :** consiste à déformer par HPT un état totalement ordonné (O) afin d'obtenir directement un état nanostructuré et ordonné.

## 2 Mise en ordre dans l'état non déformé

Les analyses par diffraction de rayons X (Fig. 4. 1) de l'alliage FePd désordonné (6h à 950 °C) montrent que seuls les pics de diffraction caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (indices de Miller de même parité) existent. Le traitement de mise en ordre à 550 °C (soit 0,88  $T_c$ , avec  $T_c$  la température critique de mise en ordre) pendant 18 h conduit à l'apparition de nouveaux pics (i.e. (100) et (110)), ainsi à un dédoublement (i.e. (200) et (002)) et un déplacement (i.e. (222)) de certains autres. Tout cela est la signature de la présence de la phase ordonnée ( $L1_0$ ). Les résultats de la diffraction des rayons X sont en accord avec la littérature [Iss 06].

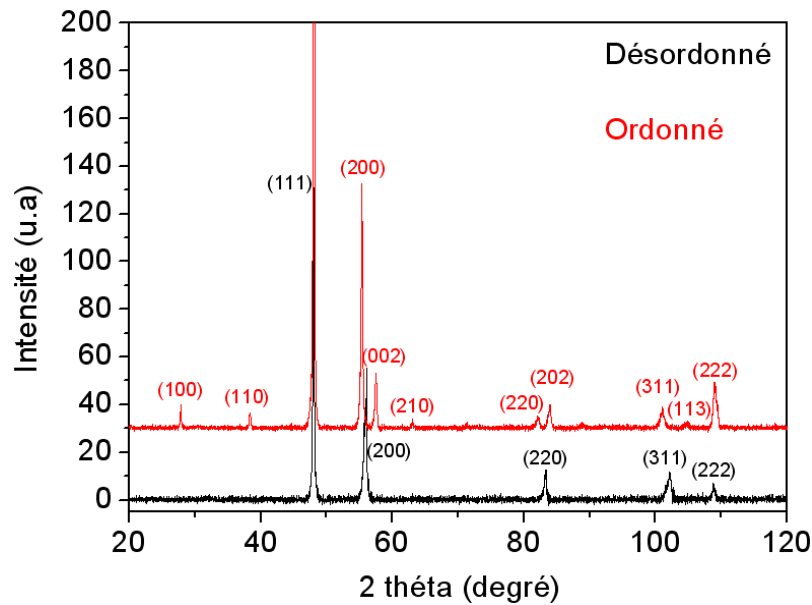


Figure 4. 1 : Diffractogrammes X de l'alliage FePd dans les états désordonné (D) et Ordonné (O).

Par ailleurs, le traitement de mise en ordre de l'alliage FePd (D) à 550 °C conduit à une augmentation rapide du champ coercitif (Fig. 4. 2).

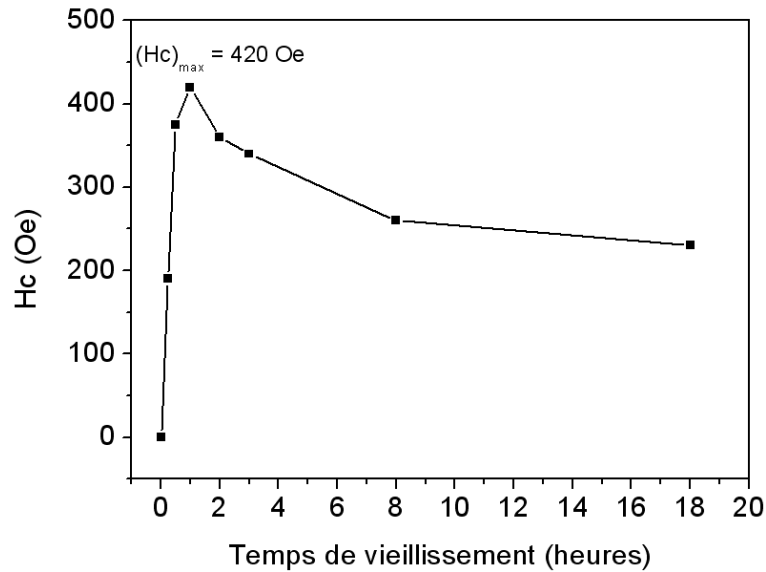


Figure 4. 2 : Evolution du champ coercitif ( $H_c$ ) en fonction du temps de vieillissement à  $550^\circ\text{C}$  de l'alliage FePd dans l'état désordonné (effectué par A.G. Popov, IMP, Yekaterinburg).

Le maximum du champ coercitif est atteint après 1 h de vieillissement ( $(H_c)_{\text{max}} = 420$  Oe). L'augmentation de ce dernier est associée à la formation de la phase ordonnée  $L1_0$  avec une forte densité de macles et de parois d'antiphases [Kle 95]. Après 1 h de vieillissement, on enregistre une diminution significative du champ coercitif. Cette diminution est liée à la croissance de la taille des domaines ordonnés ainsi à l'évolution de la structure maclée (diminution de la densité de macles et de parois d'antiphases).

La formation de la phase  $L1_0$  conduit aussi à une augmentation significative de la dureté de l'alliage FePd (Fig. 4. 3). Généralement, les phases ordonnées sont plus dures que les phases désordonnées, car la déformation plastique de la phase ordonnée se fait généralement par glissement des plans atomiques, ce qui crée de nouveaux défauts au sein de la microstructure comme les parois d'antiphases.

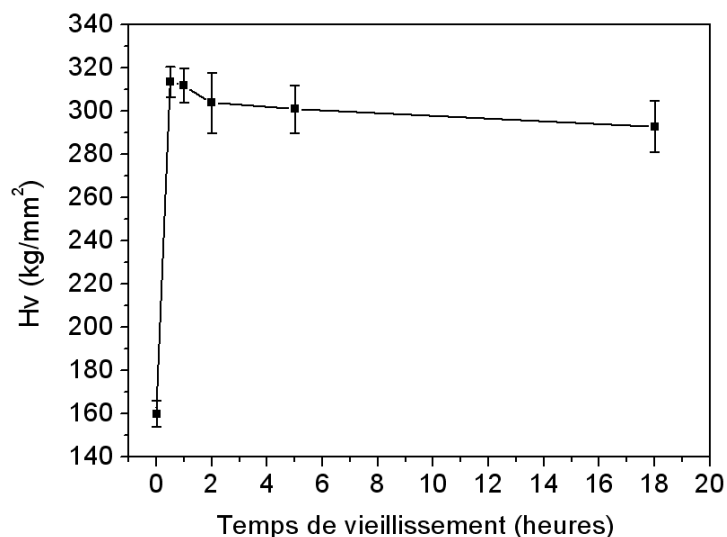


Figure 4. 3 : Evolution de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 550 °C de l'alliage FePd dans l'état désordonné (D).

La dureté de l'alliage FePd atteint son maximum après juste 30 mn de vieillissement à 550 °C. Ensuite, on remarque une faible diminution de la dureté avec le temps de vieillissement. L'interprétation de l'évolution de la dureté en fonction de la microstructure est beaucoup plus difficile que celle du champ coercitif. En fait, lors du traitement de mise en ordre, la formation de la phase ordonnée  $L1_0$  conduit à une augmentation de la dureté, tandis que la diminution de la densité des parois d'antiphases et des macles conduit à une diminution la dureté de l'alliage. Ces deux phénomènes se produisent simultanément, ceci pourrait expliquer pourquoi la dureté évolue peu après 30 mn du vieillissement.

### 3 Effet de la déformation plastique intense sur l'alliage FePd

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la déformation plastique intense par HPT sur l'alliage FePd dans l'état ordonné (O) et désordonné (D).

#### 3.1 Effet de la déformation plastique intense sur l'état désordonné

Les courbes de la Fig. 4. 4 représentent l'évolution de la microdureté de l'alliage FePd désordonné (D) en fonction du nombre de tours par HPT sous une pression de 6 GPa. En principe, le taux de déformation en HPT est nul au centre et maximum au bord (équation 1. 17, chapitre 1, p. 31). Cependant, on remarque qu'après 5 tours de HPT de l'alliage FePd (D),



nous avons un gradient de dureté important entre le centre et le bord. Ainsi, une augmentation significative de la dureté au centre de l'échantillon. Cela peut être dû au désalignement de l'échantillon par rapport à l'axe de la machine au cours de la déformation, ce qui est très courant dans ce type de déformation.

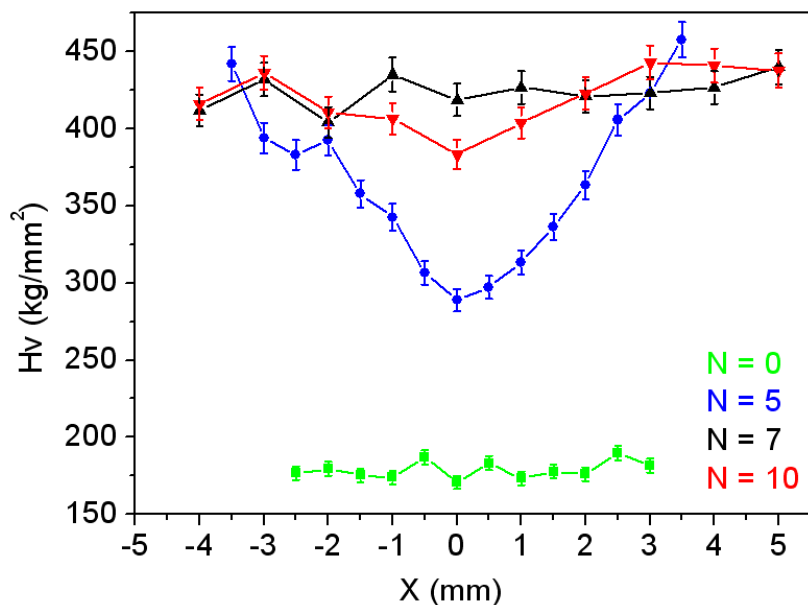


Figure 4. 4 : Évolution de la microdureté de l'alliage FePd désordonné en fonction du nombre de tours de HPT sous une pression de 6 GPa, X est la position radiale de l'échantillon.

En augmentant le nombre de tours par HPT, la dureté devient homogène et sature à partir de 7 tours (pas d'évolution significative de la dureté après 7 tours). Les études bibliographiques [Heb 05, Pip 06] ont montré qu'à partir 5 tours de HPT, une microstructure homogène à grains équiaxes de taille nanométrique est généralement obtenue. Après un certain taux de déformation, le matériau continue de se déformer sans affinement supplémentaire de la taille de grains, L'homogénéisation et la saturation de la microdureté après 7 tours de HPT peut donc être attribuée à une saturation de l'évolution de la microstructure.

Les observations en MET de l'alliage FePd désordonné et déformé par HPT (D+HPT, 5 tours, 6 GPa) au bord de l'échantillon ( $r = 2,5$  mm) montrent que la microstructure est constituée des grains de morphologie équiaxes (Fig. 4. 5 (a)). Le cliché de diffraction correspondant indique qu'il y a beaucoup de grains dans l'aire sélectionnée (le diaphragme de

sélection utilisé vaut 2  $\mu\text{m}$  de diamètre), ces grains présentent de fortes désorientations entre eux, ce qui donne lieu à des diffractions en anneaux de « Debye-Scherrer » (Fig. 4. 5 (c)). Le cliché de diffraction est donc composé par la diffraction de tous ces grains.

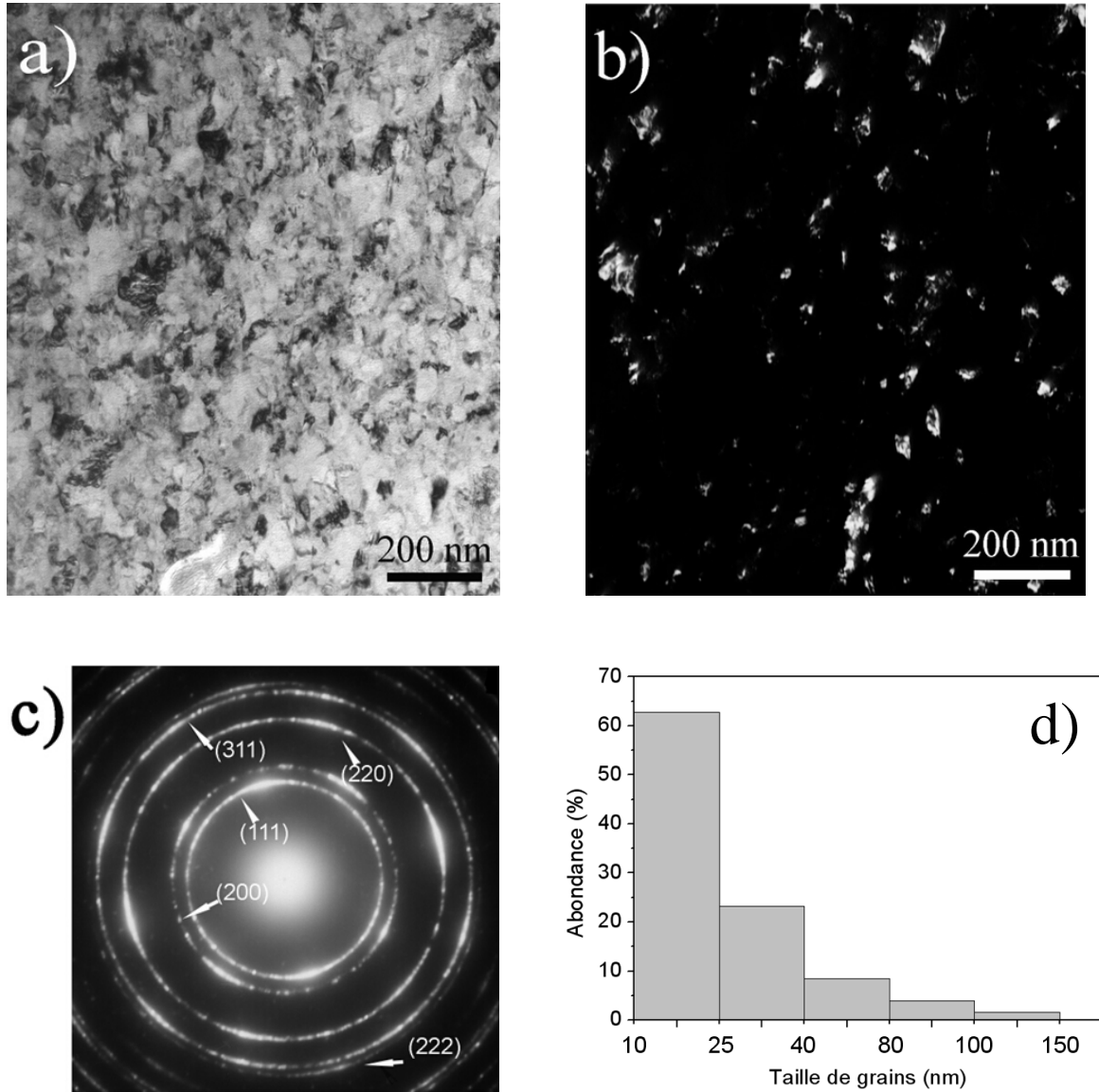


Figure 4. 5 : Images de MET de l'alliage FePd (D) déformé par HPT (5 tours) : a) image en champ clair, b) image en champ sombre correspondant obtenu à partir de la sélection partielle des taches de diffraction de type (111) et (200) montrant quelques grains isolés de taille nanométrique, c) cliché de diffraction correspondant montrant des anneaux de Debye-Scherrer caractéristiques d'une structure polycristalline avec des grains nanométriques et d) histogramme de la distribution de la taille des grains.

L'image en champ sombre (Fig. 4. 5 (b)) obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type (111) et (200) montre l'existence des grains de taille nanométrique dont la distribution de taille est large (Fig. 4. 5 (d)). La plupart des grains sont plus petits que 50 nm, mais il y a aussi une petite quantité de gros grains dont la taille varie de 100 à 150 nm. La distribution de la taille de grains de l'alliage FePd (D) après déformation par HPT est semblable à celle des alliages intermétalliques déformés par HPT [Val 00, Zha 05].

**Remarque :** la taille de grains est estimée à partir les images de MET en champ sombre. En effet, le diamètre d'un grain isolé représente la valeur moyenne de cinq diamètres mesurés suivant différentes directions. La distribution de la taille des grains est effectuée par rapport à une cinquantaine de grains.

### 3.2 Effet de la déformation plastique intense sur l'état ordonné

Contrairement à l'état D+HPT, La dureté de l'alliage FePd ordonné et déformé par HPT (O+HPT) devient homogène à travers le diamètre du disque après seulement cinq tours (au lieu de sept pour l'état D+HPT) (Fig. 4. 6).

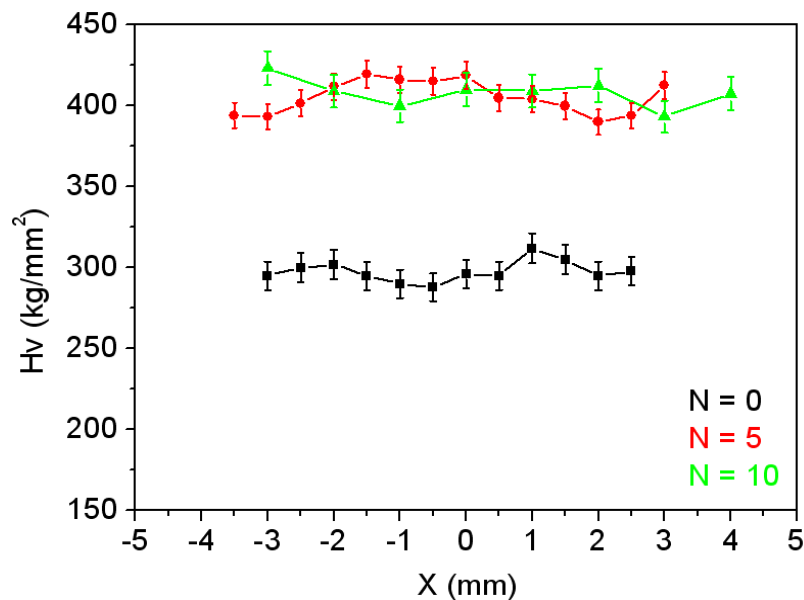


Figure 4. 6 : Évolution de la dureté de l'alliage FePd ordonné (O) en fonction du nombre de tours par HPT sous une pression de 6 GPa.

Par ailleurs, les études bibliographiques ont montré que la déformation plastique intense des alliages intermétalliques ordonnés conduit généralement à la destruction progressive de l'ordre chimique à grande distance (voir chapitre 1, p. 36). Afin de voir si cela se produit dans l'alliage FePd, des caractérisations en diffraction des rayons X ont été effectuées. Les résultats (Fig. 4. 7) montrent que la déformation par HPT de l'état O, entraîne une disparition totale de tous les pics caractéristiques de la phase ordonnée ( $L1_0$ ) (positions marquées par les flèches). Seuls les pics caractéristiques de la phase désordonnée cfc (indices de Miller de la même parité caractéristique) subsistent.

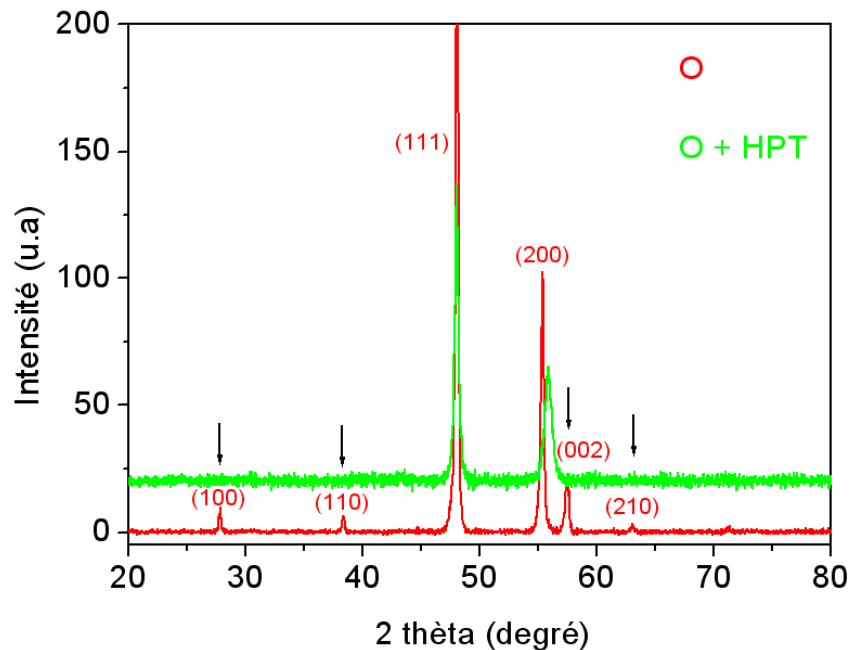


Figure 4. 7 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage FePd dans les états (O) et (O+HPT) après 5 tours sous une pression de 6 GPa.

Cela veut dire que la déformation par HPT de l'alliage FePd ordonné entraîne une destruction de l'ordre chimique à grande distance. D'autre part, comme dans l'alliage FePd désordonné (résultat non montré ici), la déformation de l'alliage FePd ordonné conduit aussi à un élargissement de certains pics (i.e. (111)) indiquant la formation d'une grande densité de défauts, des contraintes internes et la diminution de la taille de grains.

Bien que les diffractogrammes X montrent que la déformation par HPT de l'alliage FePd ordonné entraîne la destruction de l'ordre chimique à grande distance, le cycle

d'hystérésis correspondant à l'état O+HPT (Fig. 4. 8) montre étonnamment que son champ coercitif n'est pas nul ( $(H_c)_{O+HPT} = 186 \text{ Oe}$ ).

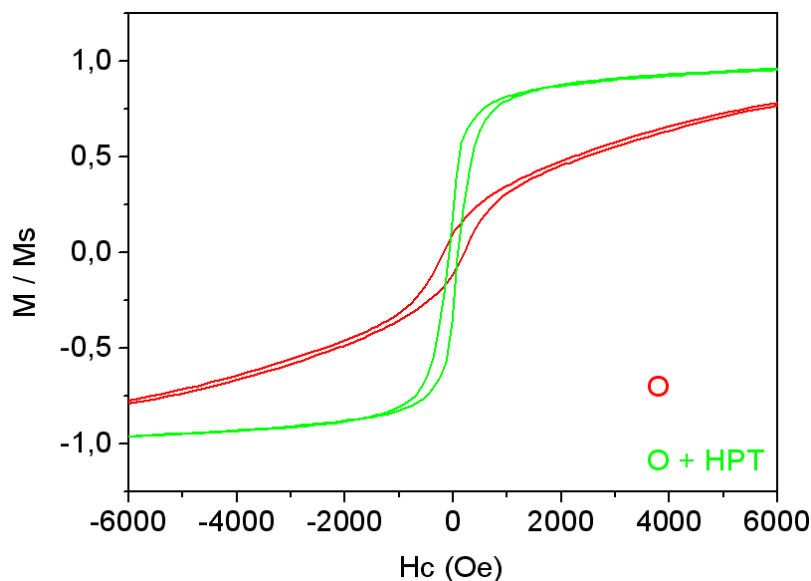


Figure 4. 8 : Cycles d'hystérésis de l'alliage FePd dans l'état O et O+HPT.

Il existerait donc toujours une fraction volumique non nulle de phase ordonnée mais trop faible pour être détectée par diffraction de rayons X. Pour confirmer cette hypothèse, des observations en MET ont été entreprises. Les images représentatives de la microstructure sont rapportées dans la Fig. 4. 9. Comme dans l'état D+HPT, la microstructure de l'alliage FePd O+HPT (5 tours, 6 GPa) au bord de l'échantillon ( $r = 2,5 \text{ mm}$ ) est constituée de grains équiaxes (Fig. 4. 9 (a)). Le cliché de diffraction correspondant (obtenu en utilisant un diaphragme de sélection de  $2 \mu\text{m}$  de diamètre) présente des anneaux de « Debye-Scherrer » (Fig. 4. 9 (c)). L'image en champ sombre (Fig. 4. 9 (b)) obtenue après une sélection partielle des taches de diffraction de type (111) et (200) montre l'existence des grains nanométriques. La distribution de la taille des grains est large (Fig. 4. 9 (d)), et la taille moyenne est plus grande que celle de l'état D+HPT. Par ailleurs, on remarque l'existence de taches de faible intensité correspondant à la famille des plans de type (100). Cela montre qu'après la déformation par HPT de l'état ordonné, certains domaines ordonnés de taille nanométrique existent encore, donnant lieu à un champ coercitif non nul.

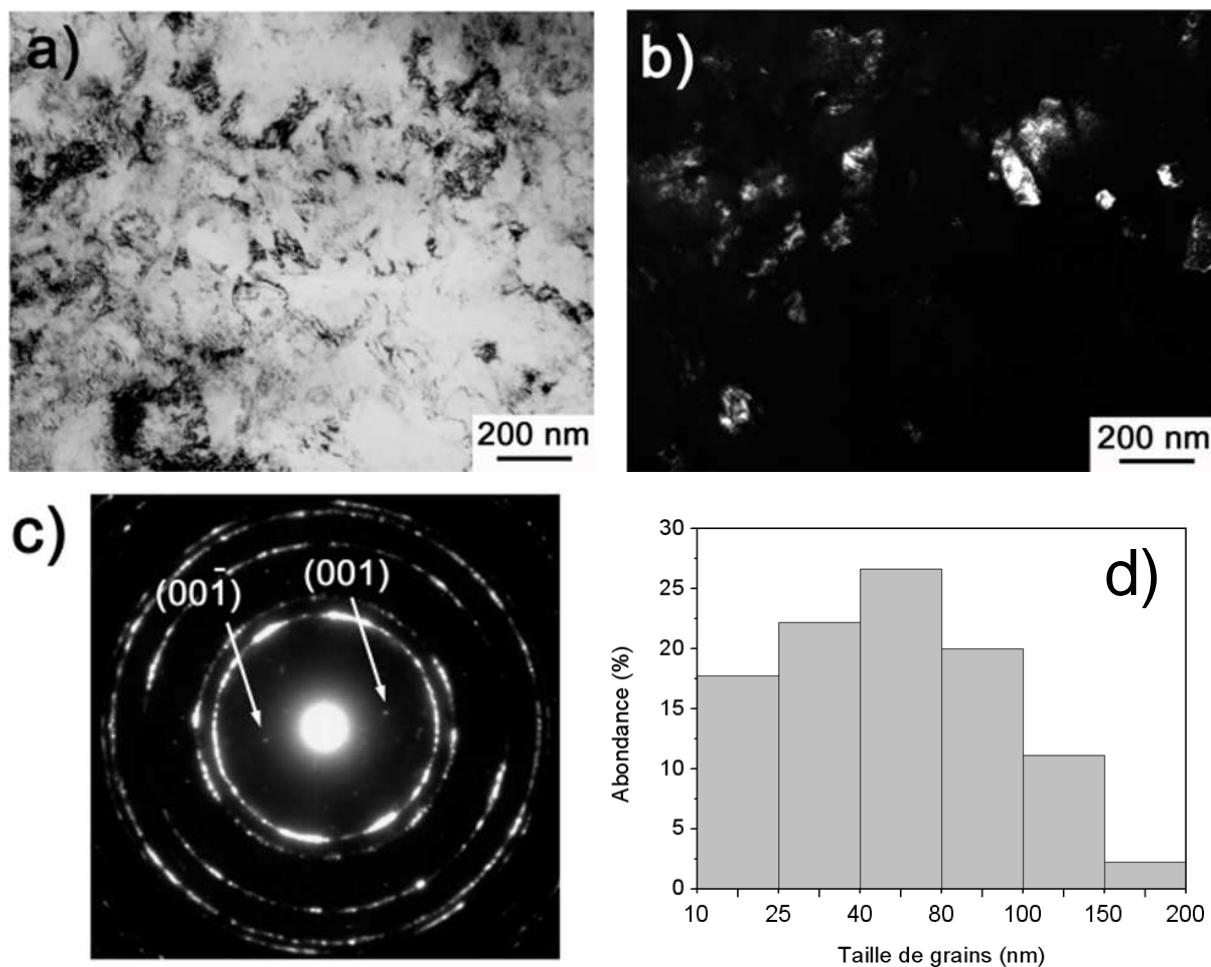


Figure 4. 9 : Images de MET de l'alliage FePd (O + HPT, 5 tours) : a) image en champ clair, b) image en champ sombre correspondant (diaphragme de sélection de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre) obtenue à partir de la sélection partielle des taches de diffraction de type (111) et (200) montrant quelques grains isolés de taille nanométrique, c) cliché de diffraction correspondant montrant des anneaux de Debye-Scherrer caractéristiques d'une structure polycristalline avec des grains nanométriques et des taches de surstructure de type (100) et d) distribution de la taille de grains.

Comme dans le système  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [Ren 05], le mécanisme responsable à la destruction de l'ordre pourrait être associé à la formation d'une grande densité de parois d'antiphases (voir chapitre 1, p. 36).

A cause de la destruction de l'ordre chimique par la déformation plastique intense, il semble donc qu'il soit impossible d'obtenir directement un état ordonné et nanostructuré suivant la route 2 en déformant à température ambiante. Pour limiter ce phénomène, des

essais de HPT ont été effectués à des températures relativement élevées (100, 200 et 300 °C) pour donner une force motrice de mise en ordre et restaurer par la suite l'ordre à grande distance. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Fig. 4. 10.

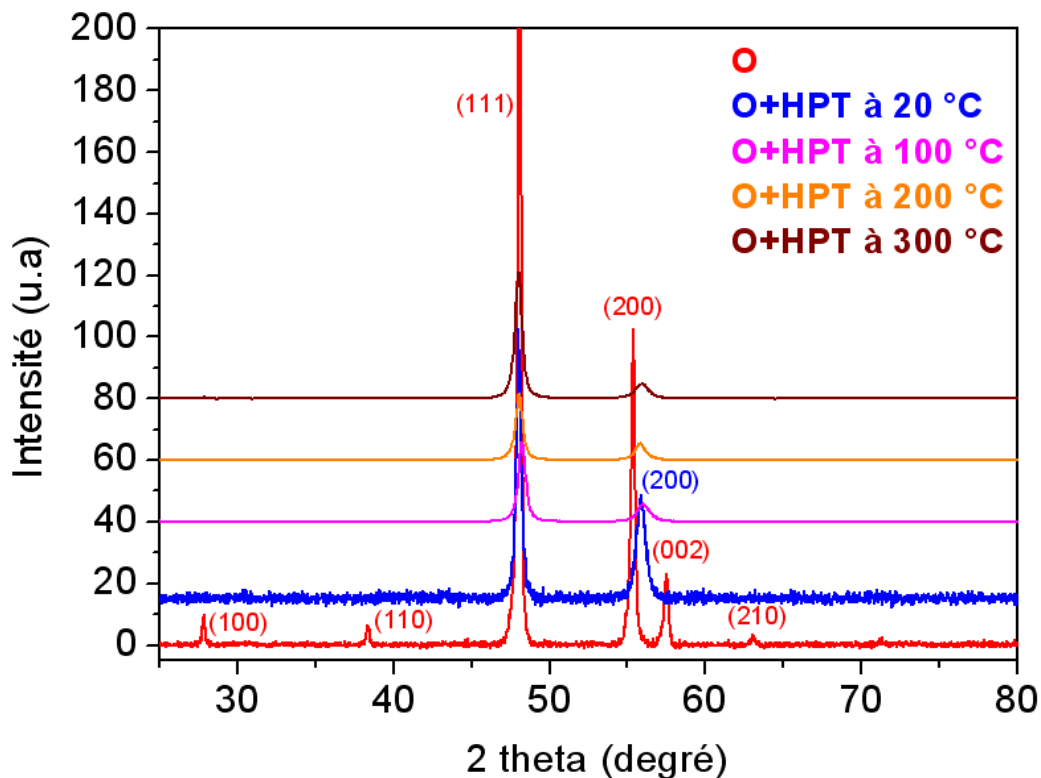


Figure 4. 10 : Diffractogrammes X de l'alliage FePd (O) déformé par HPT (5 tours, P = 6 GPa) à différentes températures.

Quelque soit la température de déformation, seuls les pics correspondant à la structure cfc ((111) et (200)) sont présents sur les diffractogrammes X montrant que la déformation par HPT introduit une destruction significative de l'ordre à grande distance. L'énergie d'activation (Q) et le terme pré-exponentiel ( $D_0$ ) de la diffusion du Fe dans la phase  $L1_0$  valent respectivement  $1,82 \pm 0,38$  eV et  $5,76 \pm 0,35 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s [Mar 10]. Après cinq tours de HPT à 300 °C, le libre parcours moyen de Fe et de Pd est estimé à 0,1 pm. Bien que la mobilité atomique pourrait être accélérée par la forte densité de défauts créés au cours de la déformation [Khi 04], il semble qu'elle reste probablement insuffisante dans ce domaine de température pour maintenir l'ordre chimique à grande distance au cours de la déformation par restauration dynamique.

## 4 Mise en ordre dans un alliage FePd nanostructuré

Des traitements de mise en ordre à basse température ont été effectués pour les états issus des routes 1 et 2 afin de comparer le mécanisme de mise en ordre dans chaque état.

### 4.1 Mise en ordre dans un alliage FePd issu de la route 1

Pour déterminer le mécanisme de mise en ordre dans l'alliage FePd nanostructuré issu de la route 1, des caractérisations en microscopie électronique à transmission ont été entreprises. Les observations de l'état vieilli 3 h à 500 °C (Fig. 4. 11) (correspondant au maximum de champ coercitif) au bord de l'échantillon ( $r = 2,5$  mm) montrent une croissance significative de la taille de grains (50 à 200 nm) par rapport à l'état déformé (20 à 100 nm). Des grains recristallisés (noté B) et des grains non recristallisés contenant une forte densité de défauts (noté A) sont observés (Fig. 4. 11 (a)). Notons que les grains recristallisés contiennent des micros macles typiques de la phase ordonnée ( $L1_0$ ) (voir chapitre 1). L'alliage est au moins partiellement ordonné comme le montrent les taches de surstructure sur le cliché de diffraction (Fig. 4. 11 (c)). L'image en champ sombre (Fig. 4. 11 (b)) montre un grain non recristallisé isolé. Il semble que les domaines ordonnés (grains recristallisés) germent aux niveaux des joints de grains et grossissent au détriment des grains non recristallisés (suivant les flèches). Donc, la mise en ordre dans un alliage nanostructuré, commence par la germination de nouveaux grains ordonnés sur les joints de grains, ainsi leur croissance est facilitée par la grande force motrice de recristallisation.



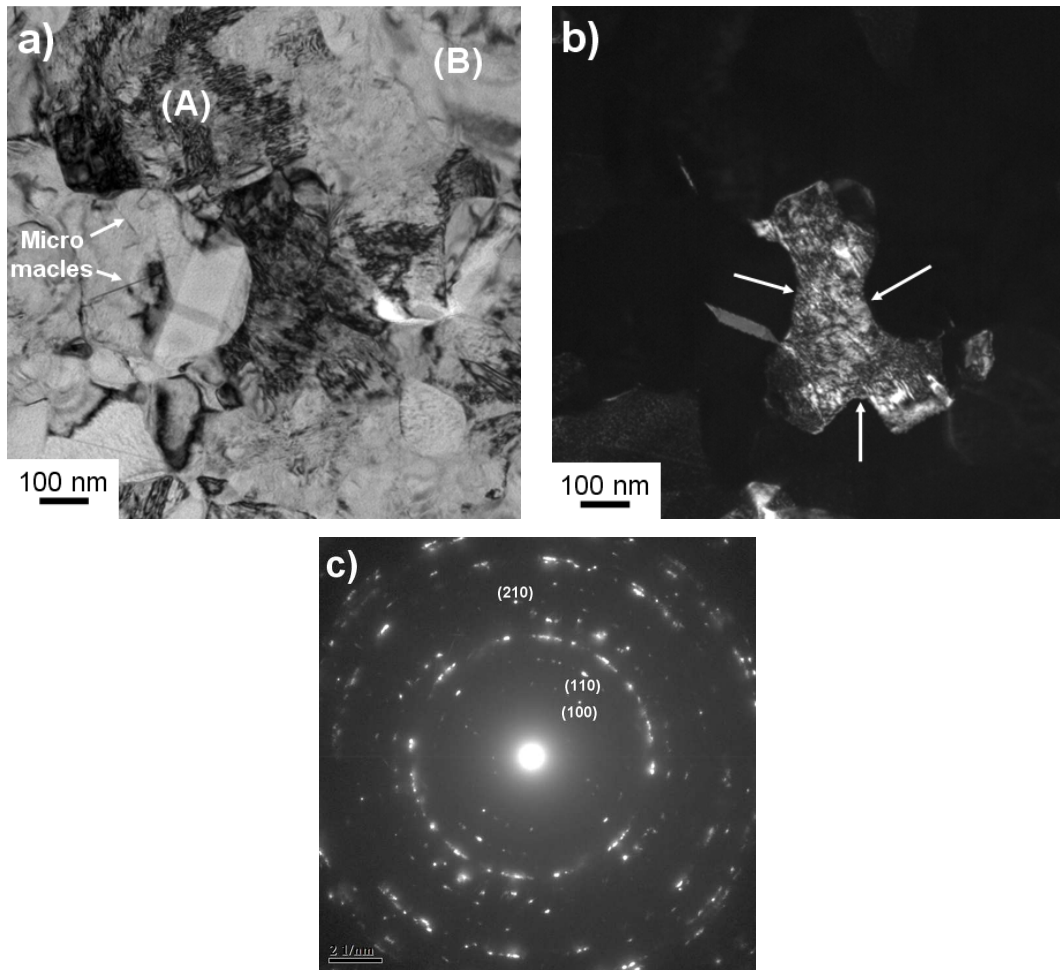


Figure 4. 11 : Images de MET de l’alliage FePd issu de la route 1 et vieilli 3 h à 500 °C : a) image en champ clair montrant des grains non recristallisés (A) et des grains recristallisés (B), b) image en champ sombre montrant un grain non recristallisé isolé et c) cliché de diffraction montrant l’existence des taches de surstructure de la phase ordonnée ( $L1_0$ ) (effectuée par C. Genevois).

Ce type de microstructure est similaire à celle observée dans les alliages FePd obtenus par des traitements thermomécaniques classiques [Kle 95, Des 04]. Elle est associée à une transformation combinée de mise en ordre et de recristallisation. En effet, la diminution de la taille de grains et la grande densité de défauts créés lors de la déformation plastique intense constituent une très grande force motrice de recristallisation et de la mise en ordre.

Par ailleurs, pour suivre la cinétique de mise en ordre de l’alliage FePd nanostructuré, des mesures de champ coercitif à différentes températures ont été entreprises. Comme attendu, les courbes de la Fig. 4. 12 montrent que la cinétique de mise en ordre est plus rapide

à haute température. Le temps nécessaire pour atteindre le maximum de champ coercitif diminue lorsque la température de mise en ordre augmente. En revanche, plus la température de mise en ordre est basse, plus le champ coercitif maximum atteint est grand. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Kle 95, Des 04a].

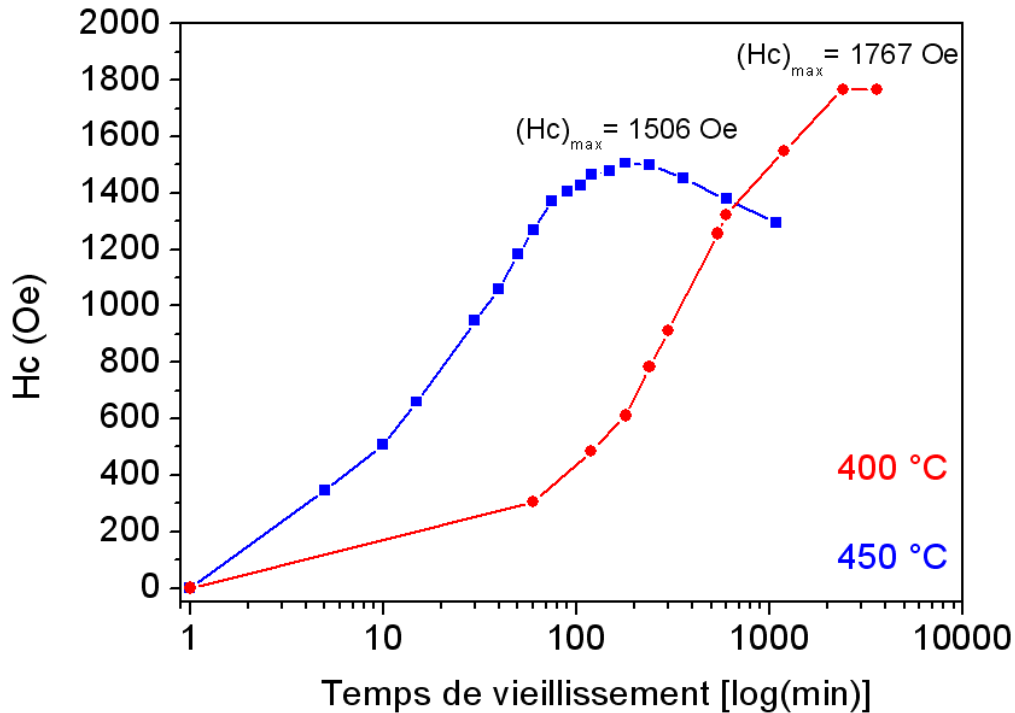


Figure 4. 12 : Évolution du champ coercitif de l'alliage FePd issu de la route 1 en fonction du temps de vieillissement à différentes températures (400, 450 °C) (les mesures à 450 °C ont été effectuées par A.G. Popov, IMP, Yekaterinburg).

Afin de corréler l'évolution du champ coercitif en fonction de la température avec la microstructure de l'alliage FePd, nous avons comparé la microstructure des deux états vieillis à deux températures différentes (400 et 450 °C) pendant le même temps de vieillissement (5h). Les résultats représentatifs sont donnés dans la Fig. 4. 13. Les clichés de diffraction correspondants montrent l'existence des taches de diffraction de la phase ordonnée ( $L1_0$ ), ce qui prouve que la mise en ordre s'est bien produite. Les images en champ sombre obtenues à partir de la sélection des taches de diffraction de type (100) montrent que la taille des grains dans l'état vieilli 5 h à 450 °C est largement plus grande que ceux dans l'état vieilli à 400 °C (respectivement 100 et 40 nm). Cela est en parfait accord avec l'évolution du champ coercitif en fonction du temps de vieillissement.

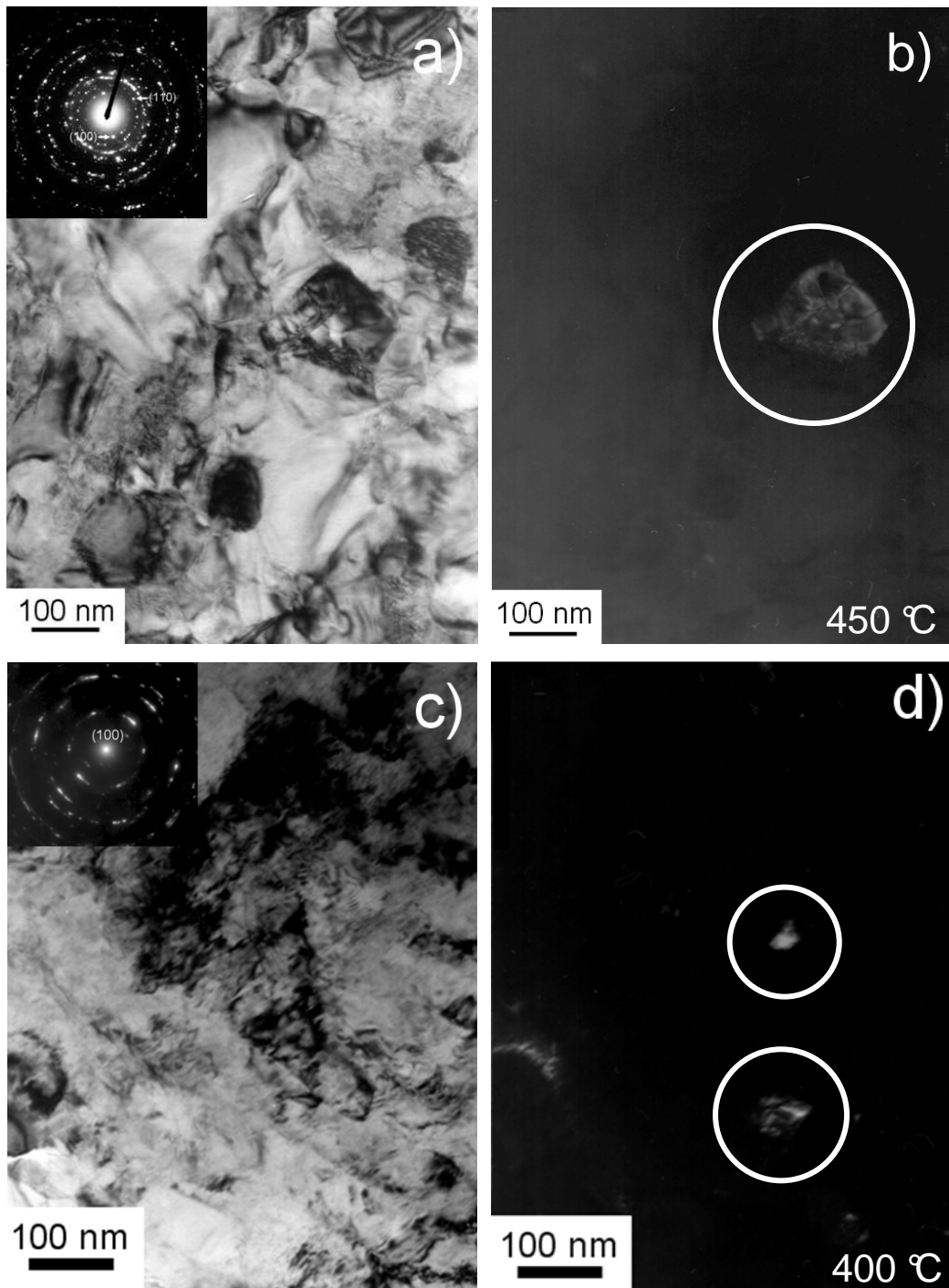


Figure 4. 13 : Images de MET de l'alliage FePd issu de la route 1 et vieilli 5 h à 450 °C ((a) et (b)) et à 400 °C ((c) et (d)) au bord de l'échantillon ( $r = 2,5$  mm) : a) et (c) images en champ clair et les clichés de diffraction correspondant. (b) et (d) images en champs sombre obtenus à partir la sélection des taches de diffraction de type (100) montrent des grains isolés.

Lorsque la température de mise en ordre diminue, la force motrice de la mise en ordre augmente. Donc le taux de germination de nouveaux grains augmente, tandis que la

croissance étant moins rapide, ceci donne des grains plus petits et par la suite un champ coercitif plus grand. Malgré que le champ coercitif maximum atteint à 400 °C ( $H_c = 1767$  Oe) est largement supérieur aux valeurs rapportées dans la littérature [Des 04, Des 04a] qui sont de l'ordre de 1,3 KOe. Nous n'avons pas réussi à obtenir un alliage FePd nanostructuré (diamètre de grains inférieur à 100 nm) et ordonné, à cause de la grande force motrice de recristallisation.

#### 4.2 Mise en ordre dans un alliage FePd issu de la route 2

La déformation plastique intense par HPT de l'alliage FePd ordonné (route 2) donne lieu à une microstructure similaire de celle issue de la route 1, à l'exception de l'existence des nano domaines ordonnés. La question qui se pose maintenant est : quel est l'effet de ces nano domaines sur le mécanisme et la cinétique de mise en ordre ?

Les observations en MET de l'état issu de la route 2 et vieilli 5 h à 450 °C (Fig. 4. 14) ont montré comme attendu, que la microstructure révélée est très similaire de celle observée dans l'état issu de la route 1 (Fig. 4. 11).

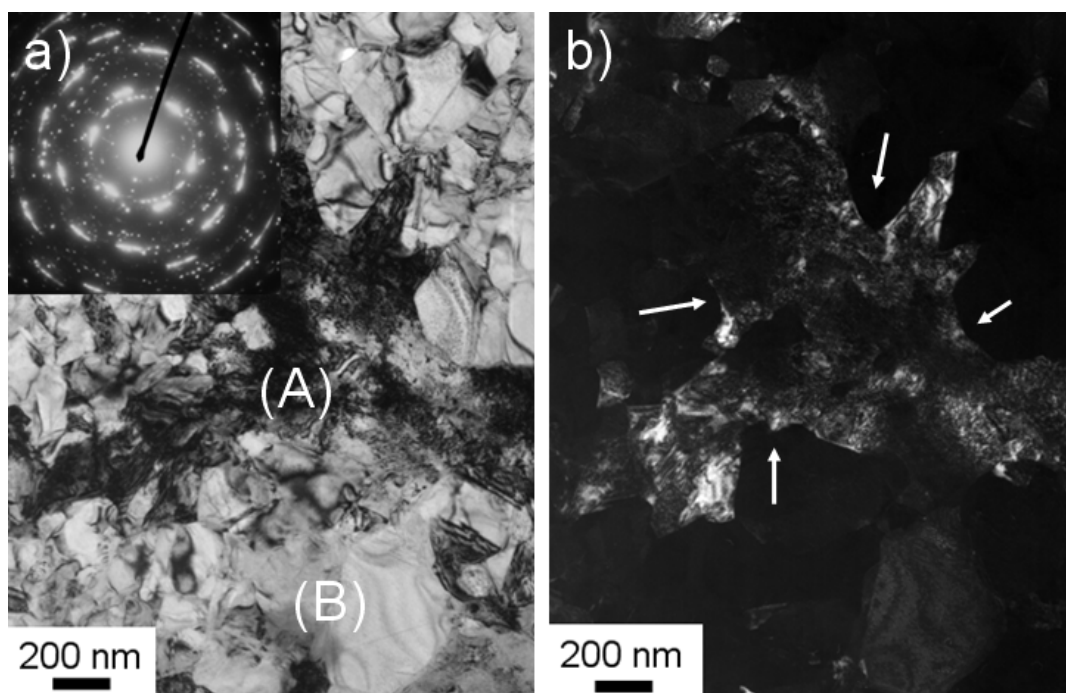


Figure 4. 14: Images de MET de l'alliage FePd issu de la route 2 et vieilli 5 h à 450 °C : a) image en champ clair montre des grains non recristallisés (contraste (A)) et des grains recristallisés (contraste (B)) et le cliché de diffraction correspondant, b) image en champ sombre montrant un grain non recristallisé isolé.

En conclusion, la présence des nano domaines ordonnés n'affecte pas le mécanisme de mise en ordre dans l'état issu de la route 2. Par ailleurs, en comparant l'évolution du rapport  $c/a$  en fonction du temps de vieillissement à 450 °C des états issus de la route 1 et 2 (Fig. 4. 15), on constate que la cinétique de mise en ordre est plus rapide dans la route 2.

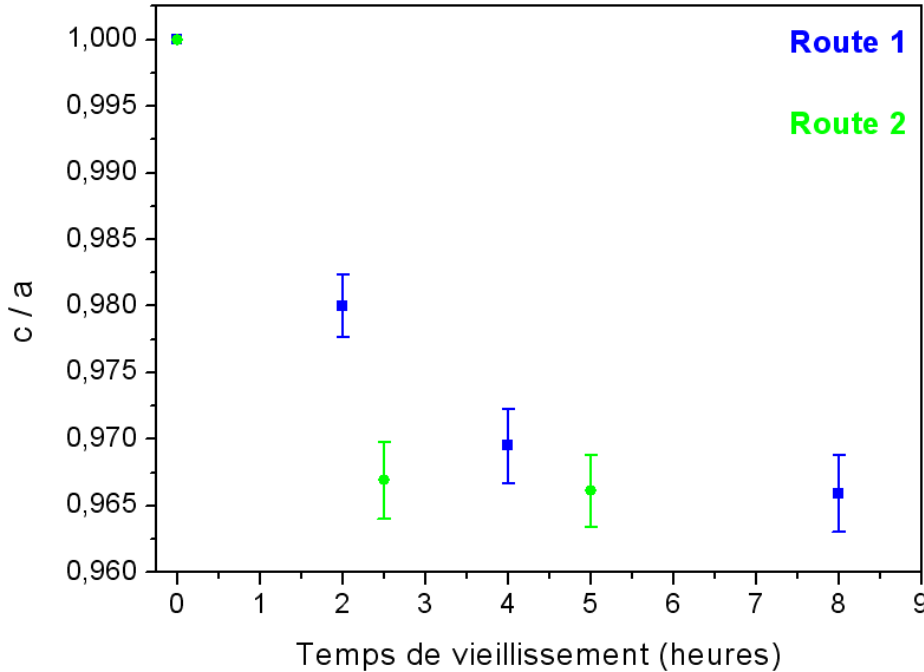


Figure 4. 15 : Évolution du rapport  $c/a$  en fonction du temps de vieillissement à 450 °C des états issus de la route 1 et 2 (bord de l'échantillon).

La Fig. 4. 16 représente l'évolution du champ coercitif en fonction du temps de vieillissement à 400 °C des états issus de la route 1 et 2. On remarque que le champ coercitif atteint dans l'état issu de la route 1 est largement supérieur de celui atteint dans l'état issu de la route 2. Ceci pourrait être dû à l'existence d'une fraction volumique de domaines ordonnés plus grande ou des tailles de grains plus petites dans l'état issu de la route 1. Pour vérifier cette hypothèse, des observations en MET ont été entreprises.

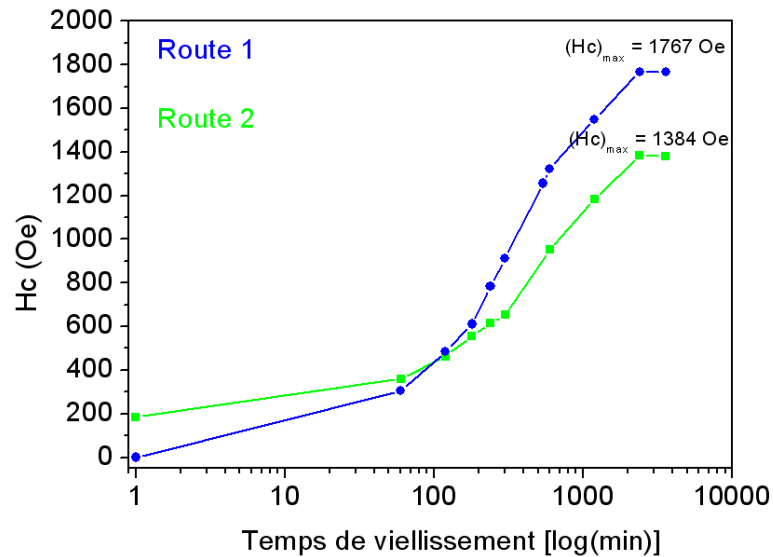


Figure 4. 16 : Evolution du champ coercitif des états issus des routes 1 et 2 en fonction du temps de vieillissement à 400 °C (bord de l'échantillon).

Les observations en MET des états (issus des routes 1 et 2) vieillis 5 h à 450 °C (Fig. 4. 17) montrent effectivement que la taille de grains dans l'état issu de la route 1 est en moyenne deux fois plus petite que dans la route 2.

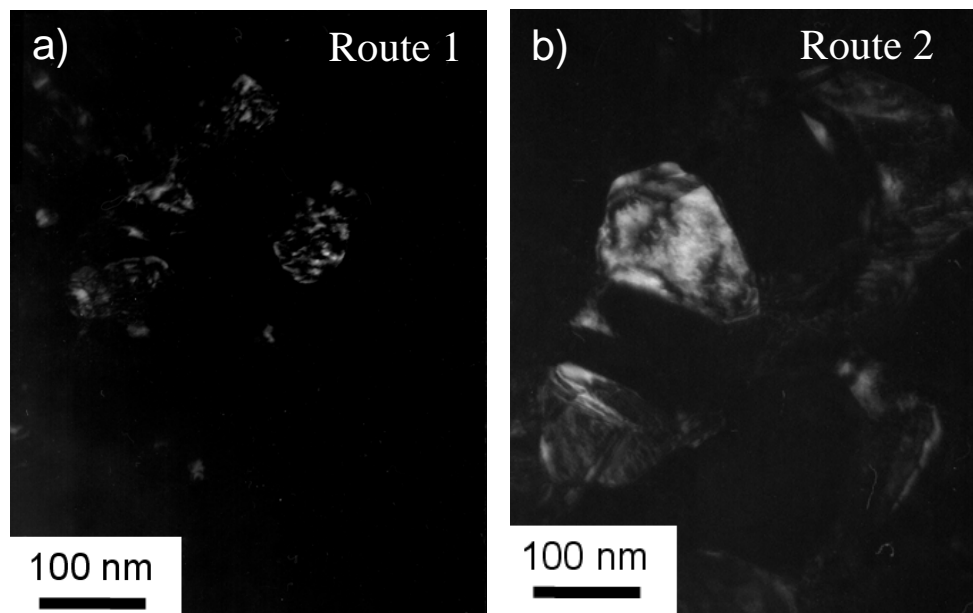


Figure 4. 17 : Images en champ sombre de l'alliage FePd vieilli 5 h à 450 °C montrant des grains isolés obtenus après une sélection des taches de diffraction de type (111) et (200) : a) route 1, b) route 2.

Comme attendu, ces observations montrent que l'origine de la différence des champs coercitifs atteints dans les états issus de la route 1 et 2 est due à la différence de la croissance de la taille de grains (croissance plus rapide dans les états issus de la route 2). En effet, si les domaines ordonnés existant dans l'alliage FePd issu de la route 2 ont une taille plus grande que la taille critique des domaines ordonnés nécessaire pour la transformation de mise en ordre, ces derniers vont grossir immédiatement, donnant lieu à une accélération de la croissance des grains et de la cinétique de mise en ordre.

## 5 Conclusions

- La déformation plastique intense par HPT de l'alliage FePd conduit à la nanostructuration avec une distribution de la taille de grain entre 50 et 150 nm.
- La déformation à différentes températures (20 à 300 °C) par HPT de l'alliage FePd ordonné ( $L1_0$ ) conduit à la destruction de l'ordre chimique à grande distance. Cependant, les observations en MET montrent clairement l'existence de quelques domaines ordonnés de taille nanométrique.
- La mise en ordre dans un alliage FePd nanostructuré se produit suivant une transformation combinée de la mise en ordre et de la recristallisation. Tel que, les domaines ordonnés germent aux niveaux des joints de grains et grossissent au détriment de grains non recristallisés.
- La cinétique de la mise en ordre est plus rapide dans l'alliage FePd issu de la route 2, probablement à cause de la croissance immédiate des domaines ordonnés (existants après la déformation par HPT) lors de la mise en ordre.
- La mise en ordre de l'alliage FePd issu de la route 1 à basse température (400 °C) permet d'obtenir un champ coercitif record ( $(H_c)_{\max} = 1,8 \text{ KOe}$ ). Il est largement supérieur aux valeurs obtenues par des traitements thermomécaniques standards.

## Conclusions générales

Pour étudier l'effet de la déformation plastique sur les transformations de phases diffusives, deux alliages modèles ont été choisis : CuCr qui présente une transformation de phase avec changement de composition (précipitation du Cr dans le Cu) et FePd qui présente une transformation de phase sans changement de composition (mise en ordre).

L'étude de l'alliage CuCr a porté dans un premier temps, sur l'identification du mécanisme de précipitation du Cr dans le Cu aux premiers stades de précipitation dans un état initialement non déformé. Les résultats en microscopie électronique en transmission et en sonde atomique tomographique ont montré clairement l'existence de trois formes de précipités riches en Cr associées à différentes structures : des sphères (S) de structure cfc cohérente avec la matrice de Cu, des ellipsoïdes (E) de structure cc suivant la relation d'orientation N-W et des plaquettes (P) de structure cc suivant la relation d'orientation K-S. Par ailleurs, les précipités riches en Cr contiennent une quantité significative de Cu, ce qui est étonnant au regard du diagramme de phase CuCr [Mas 87] qui prévoit la formation de précipités « purs » en Cr. En fait, les précipités les plus petits ont une forme sphérique contenant entre 30 et 55 % at. Cr, les ellipsoïdes sont plus grands et contiennent entre 60 et 80 % at. Cr et les précipités sous forme de plaquette sont les plus gros et contiennent entre 85 et 100 % at. Cr. A partir des données expérimentales et d'arguments thermodynamiques, trois mécanismes de précipitation du Cr dans le Cu ont été proposés, mais le plus probable est le suivant : durant les premiers stades de précipitation, la germination de précipités de structure métastable (cfc et / ou B2) est prépondérante par rapport aux précipités de structure cc (N-W et K-S). Lors du stade de la croissance, les précipités métastables se dissolvent entraînant une augmentation du Cr en solution solide et par la suite, une éventuelle germination homogène de nouveaux précipités de structure cc. Enfin, dans le stade de coalescence, les précipités ayant une relation d'orientation suivant K-S croissent au détriment de ceux ayant une relation suivant N-W.

D'autre part, il est évident que la présence d'une quantité significative de Cu au cœur des précipités de Cr dans les premiers stades de germination minimise leur énergie élastique et d'interface, mais il faut noter que l'enthalpie de mélange du système CuCr est extrêmement grande. Cela indique que la présence du Cu dans les précipités riches en Cr ne peut pas être



attribuée seulement à la minimisation de l'énergie élastique et d'interface. La confrontation des résultats expérimentaux et des calculs thermodynamiques n'expliquent pas cet effet. Ce désaccord peut être attribué au Fe se trouvant au cœur des précipités riches en Cr aux premiers stades de précipitation. Bien qu'il soit présent en faible teneur, il peut avoir une influence drastique sur leur composition. Cette hypothèse semble renforcée par les résultats expérimentaux qui montrent que lors de la croissance, les précipités s'enrichissent en Cr d'une façon concomitante avec un rejet du Fe aux interfaces précipités / matrice. Une couche mince riche en Fe est formée par la suite afin de minimiser l'énergie d'interface chimique.

La déformation plastique par laminage de l'alliage CuCr conduit à la formation de cellules de dislocations. Lors du traitement de précipitation, le maximum de dureté obtenu dans un état initialement déformé est largement supérieur par rapport à son homologue atteint dans l'état non déformé. Les observations en MET conventionnel ont montré que la précipitation hétérogène du Cr sur les dislocations ainsi que la recristallisation se produisaient simultanément. La précipitation hétérogène conduit à une accélération de la cinétique de précipitation. La baisse de la barrière de germination par les dislocations augmente considérablement le flux de germination des précipités de structure cc et accélère donc la cinétique de précipitation. Ainsi, à temps de vieillissement égal, les précipités riches en Cr sont plus gros dans un état initialement déformé. Il est également intéressant de noter que le Cu qui se trouve au cœur des précipités riches en Cr a beaucoup moins de temps pour s'éjecter dans la matrice. Ce qui explique pourquoi à volume égal, les précipités issus dans l'état initialement déformé contiennent moins de Cr. Finalement, la chute de la dureté de l'alliage CuCr déformé durant les stades avancés de précipitation est associée à la croissance des grains recristallisés et à la coalescence des précipités du Cr.

Dans le deuxième système, les observations en MET de l'alliage FePd ont montré que la déformation plastique intense conduit à la nanostructuration avec une distribution de la taille de grains entre 50 et 150 nm. Par ailleurs, les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que la déformation par HPT de l'alliage FePd ordonné conduit à la destruction totale de l'ordre chimique à grande distance. Cependant, les observations en MET montrent clairement l'existence de quelques domaines ordonnés de taille nanométrique.

Afin d'étudier la mise en ordre dans un état nanostructuré, des traitements thermiques à des températures inférieures à la température critique de mise en ordre ont été effectuées. Les résultats du MET ont montré que la mise en ordre dans un état initialement désordonné se

produit suivant une transformation combinée de la mise en ordre et de la recristallisation. Tel que, les domaines ordonnés germent aux niveaux des joints de grains et grossissent au détriment de grains non recristallisés. Par ailleurs, la présence des nano domaines ordonnés dans l'état initialement ordonné n'affecte pas le mécanisme de mise en ordre, mais conduit à une accélération à la fois de la cinétique de mise en ordre et de la croissance de grains. En fait, si les nano domaines ordonnés existant ont une taille plus grande que la taille critique nécessaire pour leur croissance, ces derniers vont grossir immédiatement. Par conséquent, le champ coercitif atteint dans un état initialement désordonné est largement plus grand que son homologue obtenu dans un état initialement ordonné. D'autre part, plus la température de mise en ordre est basse, plus le champ coercitif atteint est grand. Lorsque la température de mise en ordre diminue, la force motrice de la mise en ordre augmente. Donc le taux de germination de nouveaux grains augmente, tandis que la croissance étant moins rapide, ceci donne des grains plus petits et par la suite un champ coercitif plus grand.

Le champ coercitif maximum atteint à 400 °C ( $H_c = 1767$  Oe) est largement supérieur aux valeurs rapportées dans la littérature [Des 04, Des 04a] qui sont de l'ordre de 1,3 KOe. Nous n'avons pas réussi à obtenir un alliage FePd nanostructuré et ordonné, à cause de la grande force motrice de recristallisation. Par ailleurs, les études bibliographiques ont montré que l'obtention d'une grande densité de nanoparticules magnétiques (i.e. FePt) dans une matrice non magnétique (i.e. C) permet d'obtenir des propriétés magnétiques exceptionnelles [Yin 05]. Ceci ouvre donc une nouvelle perspective dans l'étude du système FePd. La difficulté c'est de trouver un élément non magnétique (la matrice) qui soit immiscible à la fois avec le Fe et le Pd.

**Référence :**

- [Agu 07] C. Aguilar, V. de P. Martinez, J.M. Palacios, S. Ordonez and O. Pavez, *Scripta Mater.* 57 (2007) 213-216
- [Ala 00] M. Alan, L. Russell, S. Chumbley and Y. Tian «Advanced Engineering Materials» (2000)
- [Ape 88] M. Apello, P. Fenici, *Mater. Sci. Eng. A* 102 (1988) 69.
- [Ara 93] F.G.S. Araujo, B. M. Gonzales, P.R. Celtin, A.R.Z. Coelho, R.A. Mansur, *Wire J. Inter.* 1993, 191.
- [Arm 08] Armen G. Khachaturgan, “theory of structural transformations in solids” NewYork 2008, p:103-127
- [Bas 95] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, *App. Surf. Sci.* 1995, 87-88, 298
- [Bat 01] I. S. Batra, G. K Dey, U. D. Kulkarni, S. Banerjee. *J. Nuc. Mater* 299 (2001) 91-100
- [Bat 02] I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni, S. Banerjee. *Mater. Sci. Eng. A* 356 (2002) 32-36
- [Bla 93] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, A. Menand, *Rev. Sci. Inst.* 1993, 64, 2911.
- [Bos 89] A. Bostel, D. Blavette, A. Menand, J. M. Sarrau, *J. Phys.* 1989, 50-C8, 501.
- [Buc 75] R.A. Buckley, *Metal Science*, vol. 9 (1975) 243-247.
- [Bus 98] K.H.J Buschow “permanent magnet materials and their applications”, Trans Tech publication Ltd, Switzerland, vol. 5 of Materials science foundation, 1998.
- [Cah 90] R.W. Cahn, P. Haasen et E.J. Kramer : *Materials science and technology, a comprehensive treatment Vol. 5 : Phase transformations in materials*, pages 243–248. Wiley, 1990.
- [Cah 90b] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J Kramer, *Materials science and Technology*, Vol. 6: *Phase transformations in materials*, p 142. Wiley, 1990
- [Car 00] K. Carling, G. Wahnstrom, T.R. Mattsson, A.E. Mattsson, N. Sandberg, G. Grimvall, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85 :3862
- [Cas 91] W.A. Cassada, G.J. Shiflet, E.A. Starke, *Met. Trans. A* 22A (1991) 299-306
- [Cer 05] A. Cerri, P. Leo, *Mat. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 226.
- [Cer 88] A. Cerezo, T.J. Godfrey et GDW Smith (1988) *Rev. Sci. Instrum.* 59, 862.

- [Cha 03] S.Y. Chang, C.F. Chen, S.J. Lin et T.Z. Kattamis : Electrical resistivity of metal matrix composites. *Acta materialia*, 51(20) : 6291-6302, 2003
- [Che 07] S. Cheng, Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, E. Ma, (2007) *Acta Mater* 55:5822.
- [Che 92] L.Q. Chen, Y. Wang, A.G. Khachaturyan, *Phil. Mag. Lett.* 65, No. 1.15 (1992).
- [Ciz 06] J. Cizek, I. Prochazka, B. Smola, I. Stulikova, R. Kuzel, Z. Matej, V. Cherkaska, R.K. Islamgaliev, O. Kulyasova, *Mater. Sci. Forum* 503-504 (2006) 149.
- [Cla 98] B. Clausen, T. Lorentzen and T. Leffers. *Acta mater.* Vol. 46, No. 9, pp. 3087-3098, 1998
- [Dac 05] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout, *Review of Sci. Instr.* 76, 013304 (2005)
- [Dah 82] U. Dahmen, *Acta Metall.* 30 (1982) 63
- [Dan 07] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* 2007, 107 (9), 739.
- [Dan 98] F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage, J. Copreaux, *Mater. Sci. Eng.* 1998, A 250, 8.
- [Dec 94] B. Deconihout Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994
- [Dec 95] B. Deconihout, A. Bostel, M. Bouet, J. M. Sarrau, P. Bas, D. Blavette, *App. Surf. Sci.* 1995, 87-88, 428.
- [Deg 05] F. De Geuser, Thèse de Doctorat, Université de Rouen 2005.
- [Des 04] A.R. Deshpande, H. Xu, J.M.K. Wiezorek, *Acta Mater.* 52 (2004) 2903-2911.
- [Des 04a] A.R. Deshpande, J.M.K. Wiezorek, *Journal of Magn. And Mag. Mater.* 270 (2004) 157-166 (10).
- [Dub 91] B. Dubost et P. Sainfort : Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, chapitre M240-M242. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 1991
- [Eck 93] J. Eckert, J.C. J.C. Holzer, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 73 (1), 1. January 1993
- [Edw 07] D. J. Edwards, B. N. Singh, S. Tähtinen. *J. Nuc. Mater.* 367-370 (2007) 904-909
- [Esh 56] J. D. Eshelby, *Solid State Physics*, 3 (1956) 79.
- [Esm 03] S. Esmaili, D.J. Lloyd, W.J. Pool, *Acta Mater.* 51 (2003) 2243–2257.
- [Fer 01] H. Fernee, J. Nairn, A. Atrens, *J. Mater. Sci* 36 (2001) 2721
- [Fuj 00] T. Fujii, H. Nakazawa, M. Kato, U. Dahmen, *Acta Mater* 48 (2000) 1033.
- [Gab 01] B.M. Gable, A.W. Zhu, A.A. Csontos, E.A. Starke Jr, *Jour. Of Light Met.* 1 (2001) 1-14
- [Gai 07] B. Gault, A. Vella, F. Vurpillot, A. Menanad, D. Blavette, B. Deconihout, *Ultramicroscopy* 2007, 107, 713.

- [Gau 06] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menanad, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* 2006, 77, 043705
- [Gav 03] V.G. Gavriljuk, *Mat. Sci. Eng. A345* (2003) 81.
- [Geh 97] V. Gehanno, Doctorat l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997
- [Ger 94] V.Y. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Gleiter. *Scr. Metall. Mater.* 1994, 30, 2294.
- [Gib 75] J.W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad. Sci.* 3 (108) (1875–1878) 343
- [Goo 73] S.R. Goodman, S.S Brenner, J.R. Low, *Met. Trans.* 4 (1973) 2371.
- [Gre 08] A. Grenier, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2008.
- [Gri 82] V.N. Gridnev, V.G. Gavriljuk, *Phys. Metals* 1982, 4, 531.
- [Gui 06] L. Guillet, *Rev. Met.* 3 (1906) 176.
- [Gus 87] G.M. Gushchin., F.N. Berseneva. *Phys. Met. Metall.* 63, 5 (1987) 83.
- [Hal 51] E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B* 64 (1951) 747.
- [Hal 72] M.G. Hall, H.I. Aaronson, K.R. Kinsma, *Surf. Sci.* 31 (1972) 257-274.
- [Hat 08] M. Hatakeyama, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasekawa, M. Eldrup, B. N. Singh, *Mater Trans.* 49 (2008) 518.
- [Hat 09] M. Hatakeyama, T. Toyama, J. Yang, Y. Nagai, M. Hasekawa, T. Ohkubo, M. Eldrup, B. N. Singh, *J. Nuc. Mat.* 386-388 (2009) 852.
- [Heb 05] T. Hebesberger, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan, *Acta Mater.* 2005, 53, 393.
- [Heh 97] V. Hehanno, Thèse de Doctorat, CEA – Grenoble 1997.
- [Hei 03] A. Heinrich, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, *Mater Sci Eng A353* (2003) 92
- [Hei 99] M. Heilmaier, F.E.H. Müller, *JOM* (1999) 23-27
- [Hin 08] G. Hindrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 59 (1908) 420.
- [Hir 62] M. Hirabayashi, S. Weissmann, *Acta Metall.* 10, 25 (January 1962).
- [Hol 00] U. Holzwarth, H. Stamm. *J. Nuc. Mater.* 279 (2000) 31-45
- [Hon 01] K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie, T. Takahashi, *Scripta Mater.* 2001, 44, 977.
- [Hon 99] M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui, K. Hono, *Metall. Mater. Trans.* 1999, 30 A, 717.
- [Hor 05] Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneka, T.G. Langdon, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1599.

- [Hor 96] Z. Horita, D.J. Smith, M. Furukawa, M. Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, J. Mater. Res. 1996, 11, 1880.
- [Hou 10] J. Houard, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2010.
- [Isl 97] R.K. Islamgaliev, F. Chemlik, R. Kuzel, Mater. Sci. Eng. 1997, A 237, 43.
- [Iss 06] C. Issro, M. Abes, W. Puschl, B. Sepiol, W. Pfeiler, P. Rogl, G. Schmerber, W. A. Soffa, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, Met. Mat. Trans. 37A (2006) 3415.
- [Iva 02] A.D. Ivanov, A.K. Nikolaev, G.M. Kalinin, M.E. Rodin, J. Nuc. Mater. 307-311 (2002) 673-676.
- [Iwa 98] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Metall. Mater. Trans. 1998, 29A, 2503.
- [Jes 06] P. Jessner, Rapport de stage de master 2, Université de Rouen, 2006.
- [Kap 05] K. Kapoor, D. Lahiri, I. S. Batra, S. V. R. Rao, T. Sanyal. «materials Characterization» 54 (2005).
- [Kas 05] M.E. Kassner, S.R. Barbes, Mater. Sci. Eng. 2005, A 410, 152.
- [Kau 89] I. Kaur, W. Gust, L. Kozma, "HandBook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data Vol 1", ZIEGLER PRESS, STUTTGART, 1989, pp 458
- [Kih 04] B. B. Khina, I. Solpan, G. F. Lovshenko, J. Mater. Sci. 2004, 39, 5135.
- [Kim 05] J.K. Kim, H.K. Kim, J.W. Park and W.J. Kim, Scripta Mater. 53 (2005) 1207.
- [Kin 82] D.R. Kingham, Surf. Sci. 116 (1982) 273-301
- [Kit 83] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5<sup>e</sup> édition, juin 1983, p 554.
- [Kle 94] T. Klemmer, W.A. Soffa, In: W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Laughlin, editors. Solid-solid phase transformations. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994. p. 969.
- [Kle 95] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, W.A. Soffa, Scrip. Metall. Et Mater. Vol. 33, p. 1793-1805, 1995.
- [Kni 73] R.W. Knights, P. Wilkes, Met. Trans. 4 (1973) 2389.
- [Kom 75] Y. Komen, J. Rezek, Met. Trans. 6A (1975) 549
- [Kor 01] A.V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, S.R. Idrisova, Z. Pakiela, Acta Mater 49 (2001) 663.
- [Kor 99] A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, A. Quivy, R.Z. Valiev, A. Mukherjee, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 17.
- [Koz 08] E. Kozeschnik, Scripta Mater. 59 (2008) 1018

- [Kul 05] A. Kulovits, W.A. Soffa, W. Püschl, W. Pfeiler, *Intermetallics* 13 (2005) 510-514.
- [Kuz 85] R.I. Kuznetsov, V.I. Bykov, V.P. Chernyshov, V.P. Pilyugin, N.A. Yfremov, V.V. Posheyev, *Plastic deformation of solid bodies under pressure*, Sverdlovsk, IFM UNTS RAN, 1985, 4, 85.
- [Lan 95] J. Languillaume, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [Lan 97] J. Languillaume, G. Kapelski, B. Baudalet, *Acta Mater* 45 (1997) 1201.
- [Lau 05] D.E. Laughlin, K. Srinivasan, M. Tanase, L. Wang, *Scripta Mater.* 53 (2005) 383-388.
- [Lel 90] M. Lelovic, Master's thesis, University of Pittsburgh, (1990).
- [Lif 61] I.M. Lifschitz et V.V Slyozov : The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- [Liu 06] Q. Liu, X. Zhang, Y. Ge, J. Wang, J.Z. Cui, *Metal. Mater. Trans. A* 37 A (2006) 3233-3239
- [Liu 98] Q. Liu, D.J. Jensen, N. Hansen, *Acta Mater.* 46, N 16 (1998) pp. 5819-5838
- [Ma 03] E. Ma, *Nature Mater.* 2 (2003) 7.
- [Ma 06] E. Ma, (2006), *JOM* 58(4):49.
- [Mag 68] L.M. Magat, A.S. Yermolenko, G.V. Ivanova, G.M. Makarova, YA.S. Shur, *Fiz. Metal. Metalloved.* 26, No. 3, 511 (1968).
- [Man 08] D. N. Manh , M.Y. Lavrentiev, S. L. Dudarev, *C. R. Physique* 9 (2008) 379
- [Man 10] C. Mangler, C. Gammer, H.P. Karnthaler, C. Rentenberger, *Acta mater.* 58 (2010) 5631-5638
- [Mar 10] D.G. Merckella, Sz. Sajtia, F. Tanczikóá, A. Rühmb, R. Rüfferc, L. Bottyána; abstract for SuperADAM, Neutron reflectometry: the next generation and beyond Institut Laue-Langevin, Grenoble, France 25 - 26th October 2010.
- [Mar 73] G. Martin : Stabilité morphologique des systèmes biphasés. In G. Martin, J. Levy, J. Oudar, G. Saada et G. Sainfort, éditeurs : *Interfaces et Surfaces en Métallurgie - Ecole d'été de métallurgie physique - Gassin*. Trans Tech Publications, 1973.
- [Mas 87] T.B. Massalski, Edited by ASM, Metals Park, Ohio, USA (1987) 819.
- [Mic 97] C. Michaelsen, C. Gente, R. Bormann, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1463
- [Mil 89] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Analysis: principles and applications to materials problems*, MRS, Pittsburg, Pennsylvania, 1989.

- [Mil 96] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Atom probe field ion microscopy, Clarendon press, Oxford, 1996.
- [Mis 96] V. Mishin, V.Y. Gertsaman, R.Z. Valiev, G.Gottstein, Scripta Mater. 1996, 35, 873.
- [Mor 94] M.A. Morris, M. Leboeuf, D.G. Morris, Mater. Sci. Eng. A 188 (1994) 255-265.
- [Mül 68] E.W. Müller, J.A. Panitz, S.B. Mc Lane, Rev. Phys. Inst. 1968, 39, 83.
- [Mül 69] E. W. Müller and T. T. Tsong, Field Ion Microscopy. 1969. 3, 5, 7
- [Mur 99] M. Muruyama, K. Hono, Z. Horita, Mater. Trans. – JIM 40 (1999) 938.
- [Mut 90] S. Muto, R. Oshima, F.E. Fujita, Materials Science Forum 56-58, 65 (1990).
- [Nag 75] K. Nagata and S. Nishikawa, Rept. Inst. Indust. Sci., Univ. of Tokyo, 24 (4), Serial No. 153, 115-168 (Mar 1975).
- [Naz 93] A.A. Nazarov, A. E. Romanov, R.Z. Valiev, Acta Metall. Mater. 1993, 41, 1033.
- [Oth 94] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith, Philos Mag A 70 (1994) 1
- [Par 94] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994
- [Par 96] P. Pareige, K.F. Russel, M.K. Miller, Appl. Surf. Sci. 94-95 (1996) 362.
- [Pea 64] W.B. Pearson, “A Handbook of lattice Spacings and structures of Metals and alloys”, Pergamon, Oxford, 1964, p. 531
- [Pet 53] N.J. Petch, J. Iron Steel Instrum. 173 (1953) 25.
- [Pip 06] R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, I. Sabirov, Adv. Eng. Mater. 2006, 8 (11), 1046.
- [Poc 95] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron and G. Martin, Phys. Rev. B 52 (1995) 4006
- [Por 81] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformation in Metals and Alloys, 2<sup>nd</sup> Edition, 1981, p 24.
- [Qia 06] Q. Liu Q. Liu, X. Zhang, Y. Ge, J. Wang, J. H. Cui, Meta. Mater. Trans. 37A (2006) 3233
- [Que 10] X. Queennec, A. Menand, J.M. Le Breton, R. Pippan, X. Sauvage, Philos. Mag. Vol. 90, No. 9, March 2010, 1179–1195
- [Rdz 86] Z. Rdzawski, J. Stobrawa, Scripta Metall. 20 (1986) 341
- [Ren 05] C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, Acta Materialia 53 (2005) 3031.
- [Ren 08] C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, Acta Materialia 56 (2008) 2526.
- [Rio 80] R.J. Rioja, D.E. Laughlin, Acta Metall 28 (1980) 1301.
- [Sag 88] V.V. Sagaradze, S.V. Morozov, V.A. Shabashov, L.N. Romashev, R.I. Kuznetsov, Phys. Met. Metall. Vol. 66, No 2 (1988) 111.



- [Sag 97] V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, *Nanostruct. Mater.* Vol. 9 (1997) 681.
- [Sau 00] X. Sauvage, J. Copreaux, F. Danoix, D. Blavette, *Phil Mag A80* (2000) 781.
- [Sau 01] X. Sauvage, L. Renaud, B. Decounihout, D. Blavette, D.H. Ping, K. Hhono. *Acta Mater.* 49 (2001) 389–394
- [Sau 06] X. Sauvage, X. Queleñec, J.J. Malandain, P. Pareige, *Scripta Mater.* 2006, 54, 1099.
- [Sau 07] X. Sauvage, Y. Ivanisenko, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1615.
- [Sau 08] X. Sauvage, A. Chbihi, D. Gunderov, E.V. Belozerov, A.G. Popov, *Journal of Material Science* 43 (2008) 7293.
- [Sau 09] X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, K. Hono, *Scripta Mater.* 60 (2009) 1056.
- [Sch 00] J. W. P. Schmelzer, J. Schmelzer, I. Gutzow, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3820
- [Sch 05] E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer, *Mater. Sci. Eng* 2005, A 410-411:169.
- [Sha 09] G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, *Acta Mater* 57 (2009) 3123.
- [Shc 75] N.N. Shchegoleva and L.M. Mahat, *Fiz. Metal. Metalloved.* 39, No. 3, 528 (1975).
- [Smi 86] N. A. Smirnova, V.I. Levit, V.I. Pilyugin, R.I. Kuznetsov, L.S. Davydova, V.A. Sazonova, *Fiz. Met. Metalloved* 1986, 61, 1170.
- [Soi 00] F. Soisson et G. Martin : Monte carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: transient and steady-state nucleation kinetics. *Phys. Rev. B*, 62(1):203–214, 2000
- [Sto 02] V. Stolyarov, R.Z. Valiev, (éditeurs: Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe), *Ultrafine grained materials II*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 2002, 209.
- [Str 04] B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Philipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, *Acta Mater.* 52 (2004) 4469.
- [Tak 09] N. Takata, Y. Ohtake, K. Kita, K. Kitagawa, N. Tsuji, *Scri. Mater.* 60 (2009) 590-593
- [Tam 19] C. Tamman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 107 (1919) 1.
- [Tan 01] K. Tanaka, T. Ichitsubo, M. Koiwa, *Mater. Sci. and Eng.* A312 (2001) 118-127.
- [Tan 04] A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, T. Hamada, *Scripta Mater* 51 (2004) 53.

- [Tan 85] N.Y. Tang, D.M. Taplin, G.L. Dunlop, *Mater Sci Technol.* 1 (1985) 270.
- [Tso 90] T.T. Tsong. "Atom-probe field ion microscopy", Cambridge university press, Cambridge, 1990.
- [Tsu 04] N. Tsuji, T. Iwata, M. Sato, S. Fujimoto, Y. Minamino, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5 (2004) 173.
- [Tya 64] D.Y. Tyapkin, K.M. Yamaleev, *Soviet Physics-Doklady* 9, 322 (October 1964).
- [Unl 02] N. Unlu, B.M. Gable, G.J. Shiflet, E.A. Strake, Jr, *Mater. Sci. For.* 396-402 (2002) 801-806
- [Val 00] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* 2000, 45, 103
- [Val 04] R. Valiev, *Nature Mater.* 3 (2004) 511.
- [Val 06] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* 2006, 51 (7), 881.
- [Val 91] L.B. Valdes: Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceeding of the Institute of Radio Engineers*, 42 (2): 420-427, 1954.
- [Val 93] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng. A*168 (1993) 141.
- [Val 96] R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudalet, *Acta Mater.* 1996, 44, 4705.
- [Vel 06] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, B. Deconihout, *Phys. Rev. B.* 2006, 73, 165416
- [Vin 02] A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, *Acta Mater.* 50 (2002) 1639-1651
- [Vin 05] A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, *Acta Mater.* 53 (2005) 2181-2192.
- [Vor 04] A. Vorhauer, R. Pippan, *Scripta Mater.* 2004, 51, 921.
- [Vur 00] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette. *App. Phys. Lett.* 76 (2000) 21.
- [Vur 01] F. Vurpillot, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2001.
- [Vur 06] F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, M. Bouet, B. Deconihout, *App. Phys. Lett.* 2006, 88, 094105
- [Wad 88] M. Wada, Y. Yuchi, R. Uemori, M. Tanimoto, T. Mori, *Acta Metall* 36 (1988) 333
- [Wag 61] C. Wagner : *Z. Elektrochem.*, 65:581, 1961.
- [Wea 79] G.C. Weatherly, P. Humble, D. Borland, *Acta Mater* 27 (1979) 1815
- [Wea 80] Robert C. WEAST, "Hand Book of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> edition", CRC PRESS (Boca Raton Floride 33431) 1980-1981, pp F63-F71.
- [Wec 53] M. S. Wechsler, D. S. Lieberman, T. A. Read, *J. of Metals* 1505, November 1953.

- [Wei 11] K.X. Wei; W. Wei, F. Wang, Q.B. Du; I.V. Alexandrov, J. Hu, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 1478-1484.
- [Wel 99] D. Weller, A. Moser, IEEE Trans. Magn. 35 (1999) 4423.
- [Wet 05] F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Pippan, Mater. Sci. Eng. 2005, A 401, 213.
- [Wha 98] S.H. Whang, Q. Feng, Y.-Q. Gao, Acta Mater 46 (1998) 6485.
- [Wil 60] R. O. Williams, Trans. ASM, 52 (1960) 530
- [Yan 00] C. Yanar, J.M.K. Wiezorek ; W.A. Soffa. In : Turchi E.A, A. Gonis, editors. Phase Transformation and evolution in materials. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, 2000. p. 39.
- [Zel 43] J.B. Zeldovich : Acta Physicochim, 18, 1943.
- [Zha 04] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Acta Materialia 52 (2004) 4589.
- [Zha 05] Y..H. Zhao, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, Z. Horita, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. 2005, A410-411, 188.
- [Zha 91] B. Zhang, M. Lelovic, W.A. Soffa, Scrip. Metall. Et Mater. Vol. 25, p. 1577-1582, 1991.
- [Zha 92] B. Zhang, W.A. Soffa, Phys. Stat. Sol. A131, 707 (1992).
- [Zhi 03] A.P. Zhilyaev, G.V Nurislamova, B-K. Kim, M.D. Baro'. J.A. Szpunar, T.G. Langdon, Acta Mater. 2003, 51, 753.
- [Zho 08] H. T. Zhou, J. W. Zhong, X. Zhou, Z. K. Zhao, Q. B. Li. Mater. Sci. Eng. A 498 (2008) 225-230
- [Zho 84] V.A. Zhorin, D.P. Shashkin, N.S. Yenikopnyan, DAN SSSR 1984, 278, 144.
- [Zhu 05] Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. 2005, A 409, 234.

## **Annexe 1**

## Relation d'orientation entre les précipités du Cr (cc) et la matrice du Cu (cfc)

Lorsqu'un précipité de Cr de structure cc respecte la relation d'orientation Nishiyama-Wassermann (N-W) avec la matrice de Cu, on a [Hal 72] :

$$(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$$

$$[0-11]_{\text{Cu}} // [001]_{\text{Cr}}$$

$$[-211]_{\text{Cu}} // [-110]_{\text{Cr}}$$

Ceci est résumé dans la Fig. 1 :

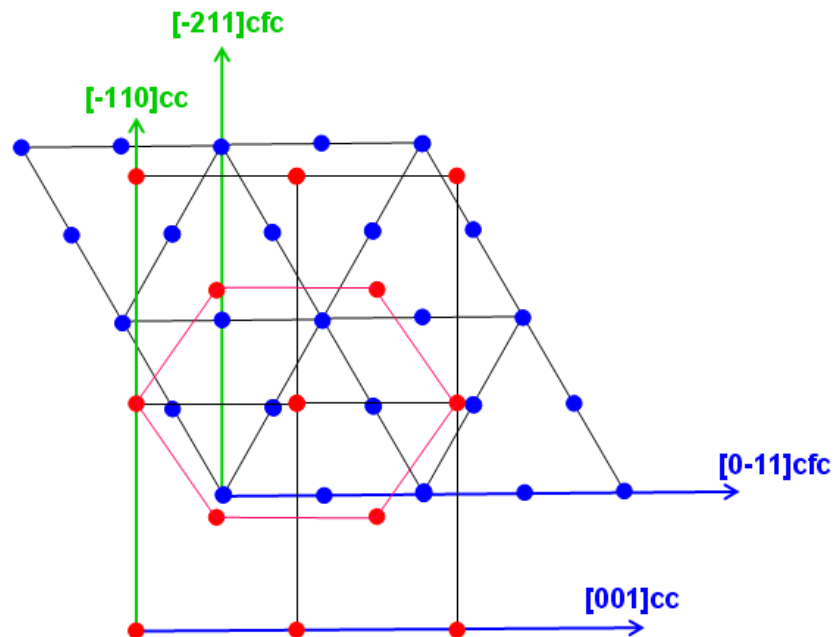


Figure 1 : Schéma montrant la relation d'orientation N-W entre la matrice de Cu (rond bleu) et un précipité de Cr (rond rouge).

Par ailleurs, lorsqu'un précipité de Cr de structure cc respecte la relation d'orientation Kurdjumov-Sachs (K-S) avec la matrice de Cu, l'angle entre les directions  $[0-11]_{\text{Cu}}$  et  $[001]_{\text{Cr}}$  dans ce cas vaut  $5,25^\circ$  (Fig. 2) :

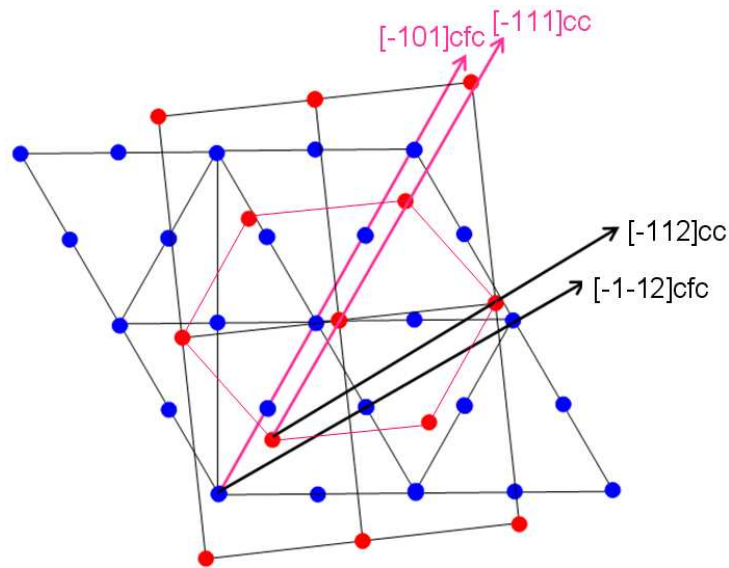


Figure 2 : Schéma montrant la relation d'orientation K-S entre la matrice de Cu (rond bleu) et les précipités de Cr (rond rouge).

Dans cette relation d'orientation, on trouve que :

$$\begin{aligned} (111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}} \\ [-101]_{\text{Cu}} // [-111]_{\text{Cr}} \\ [-1-12]_{\text{Cu}} // [-112]_{\text{Cr}} \end{aligned}$$

Il est possible de calculer l'écart à la cohérence ( $\varepsilon$ ) suivant les trois directions dans les deux relations d'orientation (N-W et K-S) en utilisant l'équation 1 :

$$\varepsilon = (d_{\text{Cu}} - d_{\text{Cr}}) / d_{\text{Cu}} \quad (1)$$

Avec  $d_{\text{Cu}}$  (respectivement  $d_{\text{Cr}}$ ) la distance interatomique du Cu (respectivement du Cr) suivant une des directions de la relation d'orientation (N-W et / ou K-S).

Les distances réticulaires des plans  $(111)_{\text{Cu}}$  et  $(110)_{\text{Cr}}$  sont calculées à partir l'équation 2 :

$$d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Tandis que suivant une direction cristallographique, la distance interatomique est calculée en utilisant le modèle de sphères dures. Les résultats du calcul des écarts à la cohérence (suivant N-W et K-S) sont rapportés dans le tableau 1 :

N-W	$\varepsilon$ (%)	K-S	$\varepsilon$ (%)
$(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$	2,3	$(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$	2,3
$[0-11]_{\text{Cu}} // [001]_{\text{Cr}}$	8	$[-101]_{\text{Cu}} // [-111]_{\text{Cr}}$	2,2
$[-211]_{\text{Cu}} // [-110]_{\text{Cr}}$	- 12,8	$[-1-12]_{\text{Cu}} // [-112]_{\text{Cr}}$	- 52,7

Tableau 1 : Bilan des écarts à la cohérence entre le Cu (cfc) et le Cr (cc) dans les relations d'orientation N-W et K-S.

Les résultats montrent que suivant la relation d'orientation N-W, il existe une seule direction douce (perpendiculaire à la famille des plans  $(111)_{\text{Cu}}$ ). Ceci conduit à une croissance anisotrope des précipités de Cr en formant des ellipsoïdes. Tandis que suivant la relation d'orientation K-S, il existe deux directions douces (une perpendiculaire à la famille des plans  $(111)_{\text{Cu}}$  et l'autre parallèle à la direction cristallographique  $[-101]_{\text{Cu}}$ ). Ceci conduit à la formation des plaquettes et / ou des disques lors de la croissance des précipités.

## **Annexe 2**



## Forme de précipités

Les analyses en sonde atomique tomographique ont montré que les précipités riches en Cr ont des morphologies différentes. Pour cette raison, afin de déterminer leurs formes, nous avons calculé les trois rayons  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$  suivant trois directions perpendiculaires de chaque précipité (voir Fig. 1)

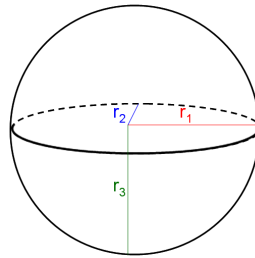


Figure 1 : Schéma montrant le principe de détermination de la morphologie des précipités riches en Cr.

- Si  $r_1 = r_2 = r_3$ , le précipité est considéré comme Sphérique (S)
- Si  $r_1 = r_2 \neq r_3$ , le précipité est considéré comme sous forme d'Ellipsoïde (E)
- Si  $r_1 \neq r_2 \neq r_3$ , le précipité est considéré comme sous forme de Plaquette (P)

**Remarque :** on considère que  $r_i = r_j$  si le rapport  $r_i / r_j$  est inférieur à 1,1. Le choix de la valeur 1,1 comme critère est totalement arbitraire.

## Volume des précipités

Les analyses en sonde atomique tomographique ont montré que la forme des précipités riches en Cr évolue en fonction des traitements thermomécaniques appliqués à l'alliage étudié. Pour suivre l'évolution de la taille des précipités, nous avons calculé le volume des précipités à partir de l'équation 1 :

$$V_p = \frac{N_{at}^P \times V_{at}}{Q} \quad (1)$$

Avec  $N_{at}^P$  le nombre d'atomes appartient dans le précipité,  $V_{at}$  le volume atomique des éléments ( $11,6 \text{ \AA}^3$ , pour tous les éléments) et  $Q$  le rendement de détection ( $Q = 0,5$ ).

L'incertitude du volume des précipités est calculée à partir de l'équation 2 :

$$\Delta V_p = V_p \times \frac{\Delta N_{at}^P}{N_{at}^P} \quad (2)$$

Avec  $\Delta N_{at}^P = \sqrt{N_{at}^P}$

### Densité de précipités

La densité de précipités des différents états a été calculée à l'aide de l'équation 3 :

$$N_v = \frac{n_p}{V_t} \quad (3)$$

Avec  $n_p$  le nombre de précipités,  $V_t$  le volume total analysé calculé à partir de l'équation 4 :

$$V_t = \frac{N_{at} \times V_{at}}{Q} \quad (4)$$

Avec  $N_{at}$  le nombre total des atomes analysés. L'incertitude de mesure de la densité des précipités est calculée à l'aide de l'équation 5 :

$$\Delta N_v = N_v \times \left( \frac{\Delta n_p}{n_p} \right) \quad (5)$$

Avec  $\Delta n_p = \sqrt{n_p}$

**Remarque :** seuls les précipités qui appartiennent intégralement au volume 3D reconstruit sont pris en compte dans le calcul de la densité des précipités. Par la suite, la densité des précipités est sous-estimée.

## Fraction volumique de précipités

Les résultats de la sonde atomique ont montré que pour un état donné, la composition en Cr varie beaucoup d'un précipité à l'autre. Par conséquent, le calcul de la fraction volumique en utilisant la règle des segments inversés ne peut pas être utilisée.

La fraction volumique dans un volume reconstruit 3D contenant N atomes est calculée en utilisant l'équation 6 :

$$F_v = \frac{NX_0 - N_m^{Cr}}{N_p^{Cr} - N_m^{Cr}} \quad (6)$$

Avec  $X_0$  la composition nominale de l'alliage en Cr mesurée avec la sonde atomique tomographique ( $X_0 = 0,78 \pm 0,09$  % at. Cr),  $N_m^{Cr}$  le nombre d'atomes de Cr dans la matrice de Cu et  $N_p^{Cr}$  le nombre total d'atomes de Cr dans les précipités.

L'incertitude de la fraction volumique est calculée à partir de la relation 7 :

$$\Delta F_v = F_v \left( \frac{\Delta N + \Delta X_0}{NX_0 - N_m^{Cr}} + \frac{\Delta N_m^{Cr}}{NX_0 - N_m^{Cr}} + \frac{\Delta N_p^{Cr}}{N_p^{Cr} - N_m^{Cr}} + \frac{\Delta N_m^{Cr}}{N_p^{Cr} - N_m^{Cr}} \right) \quad (7)$$



## Abstract

The application of severe plastic deformation on metal alloys usually leads to the reduction of the grain size and the formation of a high density of defects (dislocations, vacancies, grain boundaries, etc.), pushing systems far from thermodynamic equilibrium. This can affect the stability of microstructures and influence the mechanisms of phase transformations. The aim of this work is to understand the effect of prior plastic deformation on two kinds of phase transformations: precipitation and ordering. For this, two model alloys were chosen: CuCr1 and Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>

For the CuCr1, the early stages of the Cr precipitation in Cu were first investigated in the undeformed state. Atom Probe Tomography and Transmission Electron Microscopy clearly show the coexistence of three kinds of Cr rich precipitates. Both their structure and composition were investigated in detail. The precipitation kinetic was modeled on the basis of thermodynamic arguments, taking into account the different energy terms, i.e. driving force, elastic energy and interfacial energy, which come into competition during the Cr precipitation in Cu. The large deformation (by rolling) of the CuCr1 alloy leads to an acceleration of the precipitation kinetic due to the heterogeneous nucleation of Cr precipitates on dislocations.

For the Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> alloy, the effect of plastic deformation by High Pressure Torsion on the ordering mechanism was investigated. Transmission Electron Microscopy observations showed that the ordering process in the ultrafine grained state is associated with the recrystallization. The ordered domains nucleate at grain boundaries and grow at the expense of non-recrystallized grains. It should be noted that, a record coercive field was obtained for this alloy in the nanostructured state.

**Keywords:** - CuCr, FePd  
- Plastic deformation  
- Precipitation  
- Ordering  
- Thermodynamic  
- Atom Probe Tomography

## Résumé

L'application d'une déformation plastique intense à des alliages métalliques conduit généralement à la réduction de la taille de grains, ainsi à la formation d'une très forte densité de défauts (dislocations, lacunes, joints de grains,...), poussant le système loin de son équilibre thermodynamique. Ceci peut affecter la stabilité des microstructures et influencer les mécanismes de transformations de phases. L'objectif de ce travail est de comprendre l'effet d'une déformation plastique intense préalable sur deux types de transformations de phases diffusives : la précipitation et la mise en ordre. Deux alliages modèles ont été choisis, CuCr1 et Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>.

L'étude de l'alliage CuCr1 consiste dans un premier temps, à caractériser les premiers stades de la précipitation du Cr dans le Cu dans un état initialement non déformé. Les analyses en sonde atomique tomographique et les observations en microscopie électronique en transmission ont montré clairement la coexistence de trois familles de précipités riches en Cr. Les structures et compositions des précipités ont été analysées en détails. La cinétique de précipitation a été modélisée sur la base des arguments thermodynamique, prenant en compte les différents termes énergétiques (chimique, élastique et interface) qui rentrent en compétition lors de la précipitation du Cr dans le Cu. Par ailleurs, la déformation plastique par laminage de l'alliage CuCr, conduit à une accélération de la cinétique de précipitation, à cause d'une germination hétérogène des précipités riches en Cr sur les lignes de dislocations.

Pour l'alliage Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>, nous avons étudié l'effet d'une déformation plastique par torsion sous pression intense sur le mécanisme de mise en ordre. Les observations en microscopie électronique en transmission ont montré que le processus de mise en ordre dans un état nanostructuré est associé à la recristallisation. Tel que, les domaines ordonnés germent aux niveaux des joints de grains et grossissent au détriment de grains non recristallisés. Il est à noter qu'un champ coercitif record a été obtenu pour cet alliage dans l'état nanostructuré.

**Mots clés :** - CuCr, FePd  
- Déformation plastique  
- Précipitation  
- Mise en ordre  
- Thermodynamique  
- Sonde atomique tomographique