

**ETUDES DES PROPRIETES MECANIKES ET DE
LA MICROSTRUCTURE D'ALLIAGES CUIVREUX
PREPARES PAR LE BROYAGE DES POUDRES.**

Thèse présentée à l'Institut de Métallurgie Structurale

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

Par

Benghalem Abdel-ali

Directeur de thèse: Prof. D.G. Morris

Membres de jury:

Prof. M. Grosbras

Prof. M.A. Morris

Prof. C. Oytana

Mars 1994

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etudes des propriétés mécaniques et de la
microstructure d'alliages cuivreux préparés
par le broyage des poudres

de Monsieur Abdelali Benghalem

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

Mme et MM. D.G. Morris, M.A. Morris,
C. Oytana (Besançon) et M. Grosbras
(Poitiers)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 13 avril 1994

Le doyen :

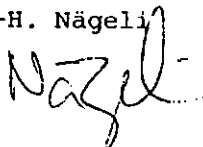
H.-H. Nägeli


TABLE DE MATIERES

<u>I. Préambule:</u>	1
<u>II. Introduction et Revue de littérature.</u>	3
II.1 Processus de broyage des poudres.	3
II.2 Les conditions thermodynamiques pendant le broyage des poudres.	4
II.3 Ecrouissage et extension de solubilité par le broyage des poudres.	5
II.4 Différentes applications du broyage des poudres.	7
II.4.1 Les matériaux amorphes.	7
II.4.2 Les alliages de cuivre durcis par des phases métalliques et intermétallique.	9
II.4.3 Les alliages de cuivre durcis par des particules céramiques.	10
II.5 Structures des nanocristaux.	11
II.6 Stabilité thermique.	13
II.6.1 Grossissement et coalescence des précipités par diffusion dans le volume.	13
II.6.2 Grossissement et coalescence des précipités par diffusion sur les joints de grain.	15
II.7 Grossissement des grains en présence d'une deuxième phase.	15
II.8 Les propriétés mécaniques.	17
II.8.1 Influence des éléments en solution sur l'énergie de défaut d'empilement.	17
II.8.2 Durcissement par dislocations.	19
II.8.3 Durcissement par solution solide.	21
II.8.4 Action des joints de grains - Relation de Hall-Petch.	21
II.8.5 Effet de précipitation ou de dispersion d'une seconde phase.	24
<u>III. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.</u>	27
III.1 Préparations des matériaux.	27
III.1.1 Procédé de broyage des poudres.	27
III.1.2 Système de compactage et d'extrusion.	28
III.1.3 Traitements thermiques.	28
III.2 Systèmes d'essais mécaniques.	28

III.3	Systèmes d'analyse utilisés.	29
III.3.1	Systèmes d'analyse métallographique.	29
III.3.2	Système d'analyse quantitative de la microstructure.	31
III.3.3	Diffractomètre des rayons-x.	31
III.4	Analyse quantitative des phases.	32
III.5	Les défauts d'empilement analysés par les rayons-x.	33
III.6	Métallographies quantitatives.	34
III.6.1	Quantification des particules observées au MEB.	34
III.6.2	Quantification des particules observées au MET.	35
<u>IV.</u>	<u>Etude de Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb).</u>	<u>36</u>
IV.1	Introduction.	36
IV.2	Analyse de la structure des poudres broyées par diffraction des rayons-x.	37
IV.3	Etude des poudres Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) broyées.	44
IV.3.1	Microdéformation en fonction du rapport électron / atome.	44
IV.3.2	Taille des cristallites en fonction du rapport électron / atome.	45
IV.3.3	Microdureté en fonction du rapport électron / atome.	45
IV.3.4	Variation des tailles des cristallites en fonction de la température de recuit.	47
IV.3.5	Essai de traction.	49
<u>V.</u>	<u>Etude des matériaux Cu-(10, 14, 28)vol%Nb.</u>	<u>50</u>
V.1	Etude du matériau à l'état poudre:	50
V.1.1	Etudes métallographiques.	50
V.1.2	Essais de microdureté.	53
V.1.3	Analyse de structure par diffraction des rayons-x.	55
V.1.4	Evolution des microdéformations internes et de la taille du grain en fonction de la température de recuit.	58
V.2	Etude du matériau à l'état consolidé:	63
V.2.1	Etudes métallographiques.	63
V.2.1.a	Observation de la microstructure au microscope électronique à balayage.	63

VII.9.1 Oxyde Al_2O_3 .	128
VII.9.2 Oxyde de Niobium (NbO).	129
<u>VIII. Conclusions.</u>	130
<u>IX. Bibliographies.</u>	133
<u>XI. Remerciements.</u>	139

PREAMBULE

I. Préambule:

Les matériaux stables et hautement résistants avec une bonne conductivité thermique sont continuellement demandés et utilisés dans différents domaines. Pour ces applications, le cuivre est un candidat recommandé grâce à sa haute conductivité thermique et électrique parmi le reste des matériaux. Les alliages de cuivre sont employés dans beaucoup d'applications, tel que: les résistances des électrodes de soudage, les interrupteurs électriques, les composés de tube de rayons-x et les disques utilisés pour l'irradiation par neutron.

Pour optimiser l'utilisation des alliages de cuivre il faut améliorer certaines propriétés tout en maintenant le niveau d'autres. Pour les alliages classiques, l'optimum a été atteint tant au niveau de la composition (choix et concentration des éléments d'addition) qu'au niveau des procédés (traitement thermique et thermomécanique). Pour améliorer les performances on doit avoir recours à un procédé dont l'objectif est d'obtenir des microstructures éventuellement hors équilibre, avec une dispersion uniformément fine et dure comme deuxième phase. Pour les éléments d'addition peu solubles dans le cuivre liquide, il est nécessaire de procéder à un broyage des particules en milieu contrôlé. Ces procédés relèvent des techniques de broyage des poudres.

Le broyage des poudres est l'une des méthodes de production des alliages de cuivre. Ceux-ci sont caractérisés par des dispersoïdes de bonne stabilité thermique à haute température. La taille et la stabilité des particules sont reliées aux caractéristiques et type de processus. Les propriétés mécaniques et physiques des alliages de cuivre durcis par des dispersoïdes sont directement associées avec les caractéristiques de la microstructure comme par exemple: la fraction volumique, la stabilité, la taille des particules, la solubilité dans la matrice et les propriétés d'interface.

Les objectifs de ce travail se composent de trois parties essentielles:

1- Dans la première partie nous avons tenté de donner une explication de l'origine de la dispersion des valeurs d'élargissement des pics de diffraction du cuivre broyé. Nous concluons en donnant une interprétation par anisotropie élastique. De plus, une étude est consacrée à l'influence des éléments en solution sur la microstructure et le durcissement du matériau en présentant le phénomène responsable. Enfin, nous nous interrogerons sur la possibilité d'avoir des nanocristaux et comment se passe la relaxation de la microstructure après les traitements thermiques.

2. Préambule.

2- Basé sur une étude antérieure faite sur des alliages CuNb dilués, le but de la deuxième partie de ce travail est d'étudier ceux-ci avec des concentrations élevées (10, 14, 28)vol%Nb en tentant de comprendre le mécanisme de durcissement de tels matériaux sur la base du modèle d'Orowan. L'influence des paramètres température (extrusion ou recuit statique), temps de broyage, et fraction volumique sur la microstructure et les propriétés mécaniques a été étudiée.

3- Dans la troisième partie, nous étudierons la possibilité d'incorporer des oxydes par le broyage de Cu et Al_2O_3 ou les créer par réaction d'oxydation (exemple, $Nb + CuO \longrightarrow Cu + NbO$).

Cette partie consiste donc à comprendre le mécanisme de la réaction de réduction du CuO par Nb et l'évolution de la microstructure des poudres pendant le broyage et après traitements thermiques.

INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE

II. Introduction et Revue de littérature:

II.1 Processus de broyage des poudres.

Ce processus consiste en un broyage des poudres à froid avec des billes. La figure II.1 illustre l'évolution de la microstructure à l'intérieur des particules de poudre pendant le broyage. Des phénomènes de rupture et soudure se succèdent en permettant d'incorporer dans l'alliage soit mécaniquement, soit par réaction chimique sur les surfaces des ruptures fraîches des poudres, des éléments contenus dans le milieu environnant. Ces phénomènes de rupture et soudure inhibent aussi la réduction de la taille moyenne des poudres en fonction du temps de broyage. Un fluide organique a été ajouté comme lubrifiant pour éviter le problème de collage des poudres sur les conteneurs et les billes. L'utilisation du procédé de broyage des poudres élémentaires en milieu contrôlé a été reçue avec succès pour la fabrication des alliages de Ni, Al et Fe durcis par des dispersoïdes [1]. Bien que les poudres soient fortement travaillées, des techniques de consolidation à chaud ont été développées afin d'extruder ces matériaux.

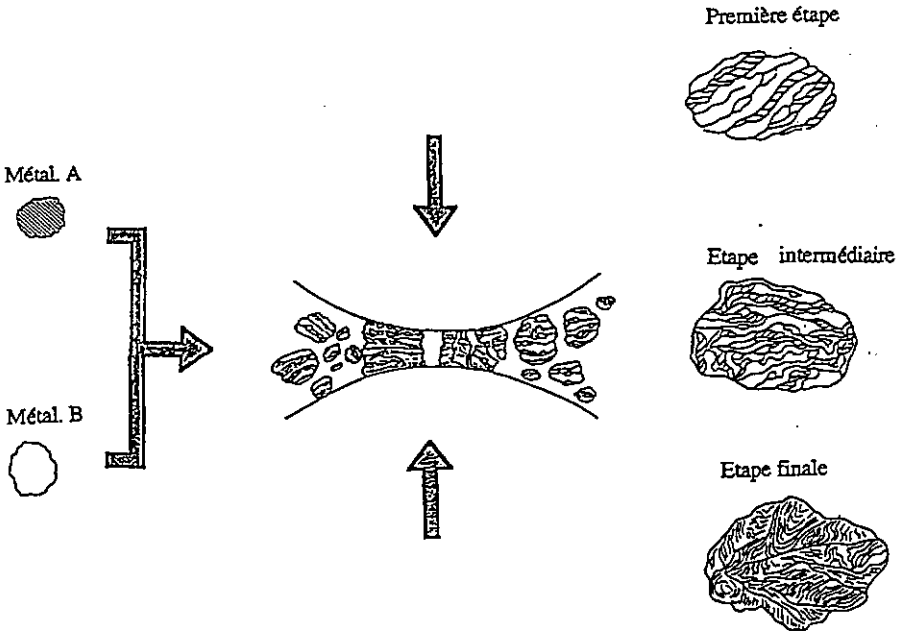


Figure II.1: Microstructure à l'intérieur des particules de poudre pendant le broyage.

4. Introduction et Revue de littérature.

Les alliages de cuivre renforcés par des particules de céramique (oxydes, carbures, nitrures) et des composés intermétalliques ont été produits par broyage des poudres [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Le procédé a aussi été utilisé pour fabriquer des matériaux amorphes [8, 9, 10, 11], des nanocristaux [12, 13, 14, 15] et des intermétalliques [16, 17].

II.2 Les conditions thermodynamiques pendant le broyage des poudres.

Le processus de broyage peut être utilisé pour former des alliages métastables. Le phénomène responsable de la formation des phases cristallines métastables ou amorphes a été expliqué par des concepts thermodynamiques. Le degré de broyage des poudres a été expliqué par la corrélation entre l'interaction chimique des atomes de la matrice et la deuxième phase. Le paramètre thermodynamique utilisé pour cette corrélation est l'enthalpie libre du système (matrice-deuxième phase).

Morris [7] a conclu qu'une forte interaction chimique à travers l'interface matrice - particule transfère la force appliquée aux particules de la seconde phase. Par conséquent, la déformation est beaucoup plus efficace. Cette interaction peut être mesurée par l'enthalpie de formation d'un composé imaginaire cuivre-cubique centré. Une large et négative enthalpie de formation entraîne un degré de raffinement des particules comme dans le cas de Nb ou Ta dans le cuivre, suivi par V et Cr. Par exemple, la taille des particules de V est aux environs de 10nm après un temps de broyage de 12h, par contre, Mo et W sont pauvrement raffinés avec des tailles de particules entre 20 et 500nm après le même temps de broyage.

Les bases thermodynamiques pour former des solutions solides cristallines ou amorphes, par réaction à l'état solide sont décrites par Johnson et Schwarz [20, 21]. L'enthalpie libre de formation de l'état cristallin à l'équilibre est toujours inférieure à celle de l'état amorphe pour un système métallique en dessous de la température de fusion. L'état amorphe est un état métastable avec une barrière d'énergie séparant ces métaux d'une cristallisation spontanée.

Weeber [73] a affirmé que pour créer une phase amorphe par réaction à l'état solide (broyage), il est donc nécessaire de créer un état initial cristallin avec une enthalpie libre importante. La formation de la phase amorphe est possible si la réaction de celle-ci est beaucoup plus rapide que celle de la phase cristalline. Ceci a été confirmé par Schultz [19].

Le processus de broyage produit une microstructure de couches fines de métaux élémentaires cristallins. L'enthalpie libre, pour cet état initial, peut être baissée par la transition à l'état amorphe. Par contre, le broyage des poudres des phases intermétalliques crée un état cristallin hautement désordonné à partir duquel la transition à la formation d'un état amorphe est possible.

II.3 Ecouissage et extension de solubilité par le broyage des poudres.

Le broyage des poudres est un procédé dont l'un des objectifs est d'obtenir des microstructures hors d'équilibre [2, 3, 5, 6] avec une dispersion uniformément fine et dure comme deuxième phase. Elle permet la sélection de la composition chimique des alliages sans tenir compte de la limite de solubilité à l'état liquide ou solide. Par broyage des poudres, une solution solide supersaturée de Fe-30at%Cu et Fe-40at%Cu a été obtenue. L'extension de solubilité obtenue par le broyage a été comparée à celle produite par les deux techniques: la pulvérisation et la trempe dans le liquide. Il a été conclu que la mise en solution solide par le broyage des poudres est plus importante [22].

Cabanas [23] a étudié le système Co-Cu. Il a montré aussi que le broyage des poudres peut entraîner une extension de solubilité. Il a constaté que le paramètre de maille des deux métaux Co et Cu qui diffèrent au moins de 2% diminue à cause de la dissolution d'un élément dans l'autre. Cette extension de solubilité a été remarquée également par Gaffet [3] en examinant des poudres broyées du système Cu-W. Il a confirmé également l'expansion du paramètre de maille de Cu due à la dissolution du W dans Cu. Des études similaires ont été faites par Schlump [24]. Il a remarqué que les deux paramètres de maille de Ni et Ti broyés augmentent avec le temps de broyage. Le paramètre de maille de Ti est particulièrement mieux prononcé au début du broyage que le paramètre de maille de Ni.

En résumé, les résultats donnés par les différents travaux montrent qu'une extension de solution solide peut être obtenue dans des systèmes binaires par le broyage des poudres élémentaires. Les supersaturations trouvées par le broyage des poudres excèdent celles rapportées pour la solidification rapide des alliages.

Il est bien connu que l'énergie libre stockée dans un matériau écroui constitue la force motrice pour sa recristallisation ultérieure. L'écrouissage se manifeste par l'accroissement de densité de dislocations par un processus de multiplication. L'augmentation de la résistance par écrouissage apparaît donc comme un autre moyen pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. Plusieurs travaux ont confirmé [25, 26, 27] que la contribution des microdéformations introduites par le broyage dans les poudres est probablement la densité de dislocations. Elle peut augmenter rapidement au début du broyage et jusqu'à une valeur maximale ou diminuer avec la diminution de la taille de cristallite.

Cette variation de taille de cristallite a été trouvée aussi par Schlump [24] en broyant des poudres de NiTi. Il a remarqué que la taille des cristallites de Ni et Ti au début de broyage a une taille d'environ 30nm pour se stabiliser à une taille de 10nm après un temps de broyage de 60h.

6. Introduction et Revue de littérature.

Schulz [27] a confirmé cette constatation en broyant des poudres de Ni et Zr, il a trouvé des tailles de cristallites de Ni et Zr qui diminuent en fonction du temps de broyage. Après un temps de broyage de 4h elles se stabilisent à 10nm. Il affirme aussi que l'énergie élastique représente seulement quelque pour-cent de l'énergie totale. Le maximum d'énergie stockée par le travail à froid est environ la moitié de la chaleur de cristallisation des poudres amorphes. Par conséquent, elle peut contribuer à une extension significative de la réaction d'amorphisation. Schulz a suivi l'évolution des microdéformations internes du système de Ni et Zr. Pour Ni pendant 1h de broyage, ϵ atteint une valeur de 0.6% puis diminue. Par contre, la microdéformation de Zr augmente progressivement jusqu'à 0.9% pendant le même temps de broyage puis diminue pour se stabiliser à 0.3% à 4h.

Eckert [14, 15], en broyant des poudres de Cu-Fe pendant 24h avec différentes compositions de Cu, a trouvé une microdéformation de 0.6% pour Fe pur et 0.45% pour la phase Cu dans la composition entre $Fe_{60}Cu_{40}$ et $Fe_{20}Cu_{80}$. En plus, il a trouvé une microdéformation de 1.6% pour la composition $Fe_{60}Cu_{40}$. Il a expliqué cette augmentation de microdéformation pour $Fe_{60}Cu_{40}$ par l'influence des éléments en solution sur l'écroutissage de la matrice. En plus, il a étudié la variation de la taille des cristallites des alliages Cu-Fe en fonction de la composition de Cu. Il a constaté que la taille des cristallites diminue en augmentant la fraction atomique de Cu jusqu'à 40%, et il a conclu que la diminution de la taille de cristallites est influencée par la mise en solution du Cu dans la matrice de Fe. Il a trouvé aussi environ 2at% de Fe qui proviennent des billes et des conteneurs utilisés après un temps de broyage de 24h pour toutes les compositions étudiées. Avec un raisonnement similaire, mais se limitant à broyer des poudres élémentaires sans l'addition d'une deuxième phase Le Brun [25], en broyant des poudres Cu, Ni et Fe a confirmé que la taille des cristallites dépend beaucoup de l'énergie stockée dans le système et que c'est l'écroutissage qui est responsable du durcissement des poudres.

Trudeau [28] a broyé l'alliage NiMo. Il confirme que la vitesse de réduction de la taille des cristallites pendant le broyage dépend beaucoup de la fraction atomique de Mo. La taille moyenne des cristallites de Ni est inférieure à 10 nm après un temps de broyage de 20h, tandis que les cristallites de Mo ont des tailles supérieures pendant la même durée. Il a déterminé également les microdéformations internes dans ces alliages en fonction du temps de broyage. Il a trouvé que $Ni_{85}Mo_{15}$ présente des valeurs de microdéformations bien supérieures à celles de $Ni_{60}Mo_{40}$ et qu'un nombre très important de dislocations est présent dans Ni. Trudeau affirme aussi que quand la taille des cristallites est inférieure à 10nm, la déformation plastique prend place à travers le glissement le long des joints de grain.

Schaffer [29] a constaté que la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation des microdéformations peuvent être reliées à l'augmentation de la taille des billes. Ceci est en

7. Introduction et Revue de littérature.

concordance avec les analyses de Maurice [30]. Ce dernier a montré que cette augmentation des propriétés mécaniques en fonction de la taille et la masse des billes est accompagnée d'une augmentation de la température induite par le contact entre les poudres et les billes lors du broyage. Ce phénomène a aussi été étudié par Bhattacharya qui aboutit à la même conclusion [31].

Hellstem [26] a remarqué que le broyage des poudres du système de Ru-AIRu conduit à une augmentation des microdéformations internes. Il a trouvé une ϵ égale à 1% pour Ru et approximativement 3% pour AIRu. Il a conclu que l'énergie stockée est due principalement aux microdéformations introduites par le broyage. Ce dernier a montré aussi que les microdéformations internes deviennent constantes pour Ru quand la taille des cristallites Ru est entre 11 et 13nm. Par contre, elles diminuent pour AIRu quand la taille des cristallites varie entre 5 et 7nm. Enfin il conclut que lorsque quand la taille des cristallites AIRu devient très petite une grande quantité d'énergie est stockée dans les joints de grain.

Beaucoup de travaux [12, 24, 26, 32, 33] ont remarqué que lorsque les matériaux broyés ont une structure nanocristalline, leurs déformations ne se produisent plus par glissement de dislocations. Plusieurs tentatives ont été proposées dernièrement pour trouver une explication valable à ce phénomène. Pourtant dans l'état actuel des connaissances, il apparaît qu'on ne peut pas trancher avec certitude sur une définition précise.

En conclusion il y a plusieurs paramètres qui interviennent dans le processus de broyage des poudres. Ils ont une influence sur la constitution finale des poudres. La nature de ces phases, qui va être formée de façon intrinsèque est dépendante de la nature chimique des constituants des alliages, l'atmosphère de broyage, le rapport bille/poudre, le temps de broyage, la température lors du broyage et de la nature et la quantité de liquide lubrifiant ajouté pendant le processus de broyage des poudres. La variation dans les paramètres mentionnés entraîne une différence dans les résultats et pose quelquefois des énormes difficultés, lors de la comparaison des résultats des différents auteurs, pour conclure d'une façon générale.

II.4 Différentes applications du broyage des poudres.

II.4.1 Les matériaux amorphes.

Ces dernières années, il y a eu un grand intérêt dans l'utilisation d'une forte énergie de déformation mécanique pour produire de nouveaux alliages tel que les alliages amorphes en commençant avec un mélange de poudres élémentaires ou de composés intermétalliques.

8. Introduction et Revue de littérature.

Le broyage des poudres est l'une des techniques utilisées pour produire des alliages amorphes. Vcltl [9] a étudié l'amorphisation de Cu-Ta par broyage dans une gamme de concentration de $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ jusqu'à $\text{Cu}_{50}\text{Ta}_{50}$. Ce dernier a expliqué le processus de l'amorphisation dans un système immiscible par des considérations thermodynamiques. Celles-ci doivent être étendues aux énergies de déformation stockées pour introduire des énergies d'interface. Ce travail a été confirmé par Sakurai [10] sur le même système Cu-Ta. Ce dernier a conclu que l'un des aspects le plus attractif du broyage des poudres est la capacité à former de nouveaux matériaux amorphes, jamais amorphisés par d'autres solidifications rapides conventionnelles. D'autres travaux ont été faits sur l'amorphisation des alliages toujours par broyage des poudres. Nous citerons Schulz [27] qui a travaillé sur le Ni-Zr et M.A. Morris [11] a suivi la formation des composites et des phases amorphes en fonction du temps de broyage des systèmes CrB, CrB_2 , CrSi_2 , NbSi_2 , NbB, NbB_2 et Cr_2Nb .

Schultz [19] a défini les conditions nécessaires pour la formation des phases amorphes par broyage des poudres:

1. Une enthalpie de mélange suffisamment négative.
2. Une diffusivité suffisante à une température inférieure à la température de recristallisation.
3. La suppression de la formation de la phase cristalline intermétallique.

La formation des phases amorphes par le broyage des poudres serait comparée aux phases amorphes formées par solidification rapide (Melt Spin). L'exemple le plus intéressant est le système Fe-Zr [19] où la formation des phases amorphes se fait seulement dans une petite région de diagramme binaire du système Fe-Zr. Le procédé de (Melt Spin) permet la formation des phases amorphes de préférence tout près de l'eutectique, tandis que le procédé de broyage des poudres prend place dans la partie centrale du diagramme binaire du système Fe-Zr. Cette affirmation a été constatée aussi sur le système Cu-W par Gaffet [3] en parcourant plusieurs fractions volumiques de deuxième phase.

En résumé quand une réaction d'amorphisation est produite par le broyage d'un composé intermétallique, la transformation structurale est le résultat de l'accumulation des défauts structuraux qui augmentent l'énergie libre du cristal au dessus de celui de la phase amorphe. Par contre, la réaction d'amorphisation pendant le broyage des poudres élémentaires pures est attribuée à l'interdiffusion à l'état solide. Ceci est entraîné par une large et négative enthalpie de mélange des composés élémentaires. Dans ce cas, l'énergie de déformation est toujours faible par rapport à l'enthalpie de mélange. Par conséquent, l'énergie stockée du travail à froid joue seulement un rôle minime. La présence de défauts structuraux est donc une condition nécessaire pour qu'une réaction d'amorphisation se produise par le broyage des poudres élémentaires.

9. Introduction et Revue de littérature.

La cinétique des processus et les investigations microstructurales du phénomène ont déjà été étudiées en détail mais les mécanismes de base et la contribution de chaque paramètre (énergie de mélange et énergie mécanique) à la réaction d'amorphisation pendant le broyage n'ont pas encore été bien compris et restent une question ouverte.

II.4.2 Les alliages de cuivre durcis par des phases métalliques et intermétalliques.

Plusieurs travaux se sont focalisés sur le renforcement de la matrice de cuivre par des phases réfractaires. Ces alliages sont obtenus par des processus hors équilibre par exemple: la solidification rapide ou le broyage des poudres.

Des études détaillées sur le broyage des phases métalliques réfractaires ou intermétalliques et la matrice de cuivre ont été faits par Morris et Morris [2, 7, 12, 13]. Par exemple des alliages de cuivre ont été produits avec des particules de (Cr, Nb, W, Mo). Elles ont des diamètres entre 5 et 10nm et un espacement d'environ 40nm [7]. D'autres alliages ont été fabriqués avec des particules de borures (CrB_2 , ZrB_2 , TiB_2). Ces particules ont une taille de 10 à 15nm et un espacement de 72 à 94nm [2]. En plus Morris et Morris ont comparé la supersaturation, la distribution des particules et la stabilité des alliages Cu-Cr fabriqués par les deux méthodes: le broyage des poudres et la solidification rapide. Ils ont obtenu 5at%Cr dans le cuivre par "Melt Spin" avec environ 3at%Cr formé pendant la solidification primaire, le reste de la solution solide étant surpersaturée [39].

Patel [40] a démontré qu'un affinement significatif de la microstructure et une dispersion de la deuxième phase peuvent être produits dans des systèmes immiscibles AL-In et Cu-W et des systèmes dont la solubilité est limitée (Cu-Cr) par la solidification rapide et le broyage des poudres. Patel a signalé aussi un broyage très fin de 40% poids de W dans le cuivre par broyage des poudres et un espacement entre les lamelles de Cu et W de 0.5 μm après un temps de broyage de 50h. Il a confirmé aussi que le microcomposite Cu-W produit par le broyage des poudres présente une stabilité thermique remarquable après consolidation à haute température. En plus, il a utilisé en séquence la solidification rapide et le broyage des poudres pour avoir une microstructure très fine.

De même, Schroth et Franetovic [18], après un temps de broyage de 18h ont trouvé des particules de Mo inférieures au micron dans l'alliage Cu-10%Mo. Ils ont trouvés aussi une microstructure très fine en broyant l'alliage Cu-4vol% ZrO_2 avec des tailles de grain variant entre 0.2 et 0.5 μm et une distribution homogène de 20 à 50nm des particules de ZrO_2 avec des espacements à peu près de 100nm.

10. Introduction et Revue de littérature.

Des études [2, 4, 39] ont montré que la stabilité des propriétés mécaniques à haute température est l'un des avantages les plus appréciés dans les alliages fabriqués par broyage avec des dispersoïdes en comparaison avec des alliages durcis par des précipités ou un travail à froid. Cette résistance mécanique à haute température est assurée par une bonne stabilité microstructurale. Pourtant pendant l'opération de broyage des poudres, l'amélioration sensible de la résistance mécanique est contrebalancée par une baisse importante de ductilité.

II.4.3 Les alliages de cuivre durcis par des particules céramiques.

Souvent, le broyage des poudres a été combiné avec d'autres techniques pour créer des alliages de cuivre avec des dispersoïdes. Par exemple, Schaffer et McCormik obtiennent des dispersoïdes de CaO, Fe₃O₄, MnO, Al₂O₃, MgO et NiO dans la matrice de cuivre par une synthèse de combustion pendant le broyage de CuO et respectivement de Mn, Mg, Al, Ca, Ni et Fe [29, 41, 42, 43]. Cette méthode a été utilisée aussi par Shen pour obtenir des oxydes de Fe en débutant par CuO et Fe sous forme de poudres [44]. Le détail de la cinétique de réaction de combustion dépend beaucoup des conditions du procédé de broyage.

La structure des oxydes dépend beaucoup des conditions des traitements thermiques, par exemple, dans des alliages (Cu, Al, O), les particules de Al₂O₃ sous forme α et γ sont obtenues en fonction des conditions des traitements thermiques effectués [45, 46]. Des oxydes complexes sont ainsi formés tel que Fe(Al,Cr)₂O₄ [45]. La taille moyenne de ces particules d'oxydes est de 10 à 30nm. Pourtant pour des alliages fabriqués par oxydation interne et commercialisés "GLIDCOP" la taille des particules est d'environ 10nm.

Takahashi a noté que les fines particules d'oxydes ont tendance à s'agglomérer pendant l'étape de l'oxydation interne [45]. Cependant, de très fines particules d'oxydes peuvent être obtenues avec l'addition des alliages propres. Par exemple, Takahashi a ajouté des éléments de transition tel que Ti pour raffiner les particules de Al₂O₃ dans des alliages (Cu, Al, O) [47]. Daneliya a proposé la précipitation de TiO₂ aux interfaces de Al₂O₃ et la matrice comme responsable du raffinement des oxydes Al₂O₃ [46]. Schroth et Franetovic n'ont pas trouvé cette difficulté en broyant le matériau Cu-Al₂O₃ avec une fraction volumique de 2%. Ils ont trouvé une microstructure très fine avec des tailles de particules de Al₂O₃ d'environ 30nm [18].

En utilisant le cryo-broyage (broyage des poudres dans un liquide à température d'Azote) Luton [48] a obtenu des grains de petite taille entre 50 et 300nm et des dispersoïdes entre 2 et 10nm. Cette microstructure est très résistante au grossissement même à des températures approchant la température du point de fusion du matériau.

11. Introduction et Revue de littérature.

La formation des carbures est cinétiquement similaire à la formation des oxydes. Cependant, la vitesse de grossissement des carbures en fonction de la température est significativement plus faible que celle des oxydes. Aucune agglomération n'est observée et la taille finale des carbures est très petite, elle est de l'ordre de 20 à 30nm [49]. Les particules de carbures ont été obtenues à l'aide du broyage des poudres en procédant par une méthode de carburation interne (processus similaire à l'oxydation interne). Takahashi a obtenu des carbures dans le cuivre par réaction chimique du carbone broyé ajouté à Ta, Nb, Ni et Zr [49]. Calka [50] a procédé de la même façon afin d'obtenir des carbures de Vanadium.

L'obtention des carbures ou des oxydes peut se faire aussi en ajoutant un fluide organique qui peut, en même temps, jouer le rôle de lubrifiant et assurer une réaction d'oxydation ou de carburation. Cette méthode a été adoptée par Morris en broyant des poudres de Cu et Zr et en ajoutant une quantité de lubrifiant pour entraîner cette réaction pendant le broyage et après des traitements thermiques ultérieurs [13].

Le broyage des poudres a été utilisé comme première étape avant toute oxydation ou carburation interne afin d'assurer un broyage homogène des différents matériaux. Les circuits de diffusion sont réduits et la formation des oxydes ou des carbures dépendent des différents traitements thermiques. Par contre, la taille des particules d'oxydes ou de carbures fabriqués par broyage des poudres, dépend beaucoup de la composition chimique de l'alliage et des conditions des traitements thermiques de l'oxydation ou carburation.

II.5 Structures des nanocristaux.

D'après Suryanarayana [32, 51] les nanocristaux métalliques sont des polycristaux solides avec des tailles de grain très fines variant de 1 à 10nm. A cause de ces dimensions extrêmement petites une large fraction de ces atomes dans ces matériaux est localisée sur les joints de grain. Ils possèdent souvent des propriétés meilleures que celles des matériaux conventionnels ou amorphes. Les nanocristaux montrent une réduction de densité et entraîne l'augmentation de l'expansion thermique, la résistance mécanique et la vitesse de diffusion. Actuellement, il y a une grande confusion sur la nature de la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins. Suryanarayana [32] a classé ces matériaux suivant leurs degrés de dimension, voir tableau II.1.

Dans le but d'établir une corrélation entre la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques, les matériaux nanocristallins sont caractérisés sur des échelles atomiques ou nanométriques.

12. Introduction et Revue de littérature.

Dimension	Désignation	Méthode typique de synthèse
3 dimensions	crystallites équiaxes	Condensation [52, 53, 54] Broyage des poudres [12, 13, 24, 28]
2 dimensions	filaments	Déposition chimique en phase vapeur [55]
1 dimension	lamelles ou couches	Electrodéposition [56, 57] Déposition à vapeur [58]

Tableau II.1: Différentes méthodes de fabrication des nanocristaux.

Les caractéristiques microstructurales importantes sont:

1. La taille, la morphologie et la distribution de grain.
2. La nature et la morphologie des joints de grain.
3. La perfection et la nature des défauts intragranulaires.
4. Le profil de composition à travers le grain et l'interface.

Morris a obtenu une microstructure nanocristalline dans l'alliage Cu-5at%Zr produit par broyage. Il a montré des tailles de grain de Cu inférieures à 40nm pour des matériaux consolidés à des températures variant entre 700°C et 800°C [13]. Ganapathi a quantifié la taille du grain de Cu et a présenté leur distribution. Ce dernier a conclu que la distribution de la taille du grain se présente sous forme log-normalc [59].

Plusieurs études faites par [12, 52, 59, 60, 61] ont confirmé qu'il n'y a pas de dislocations dans ces matériaux. En plus, des mesures de densité et de porosité [52, 59, 60, 61] ont montré clairement l'absence de toute porosité dans ces matériaux.

Gleiter et Birringer [51, 62] ont interprété la plupart de ces résultats par deux composés microstructuraux, le premier est un arrangement atomique parfait à longue distance et le deuxième, les joints de grain dans des positions aléatoires, voir figure II.2. Cette théorie n'a pas été bien acceptée par les différents auteurs. Elle reste toujours le sujet des différentes discussions possibles.

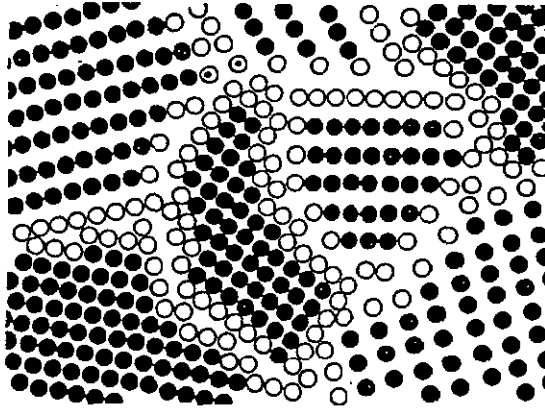


Figure II.2: Représentation schématique d'un métal équiaxe nanocristallin. Les cristaux individuels sont représentés par des cercles pleins et ceux constituant les joints de grain sont représentés par des cercles vides [60].

II.6 Stabilité thermique.

II.6.1 Grossissement et coalescence des dispersoïdes par diffusion dans le volume.

L'équation de rayon moyen de dispersoïde est incluse dans l'expression (II.1) qui tient compte de la fraction volumique de la deuxième phase. L'équation de Lifshitz-Slyozov-Wagner [64, 65] corrigée par Ardell [66] décrit ce mécanisme de grossissement des particules dans le volume:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 K_m \gamma D_b V_m C_m t}{9 R T} \quad (\text{II.1})$$

où

- K_m : constante qui dépend de la fraction volumique des précipités.
- r et r_0 : rayons moyens des particules, respectivement finaux et initiaux.
- γ : énergie d'interface.
- D_b : coefficient de diffusion de soluté dans la matrice.
- C_m : solubilité molaire du soluté à la température utilisée dans la matrice.
- V_m : volume molaire des précipités.
- T : température de recuit.
- t : temps de recuit.
- R : constante de gaz parfait.

14. Introduction et Revue de littérature.

Cette équation a été testée dans beaucoup de systèmes cuivreux [39, 67].

Bhattacharyya et Russell [63, 68] ont modifié l'équation (II.1) définie pour le cas de grossissement des précipités élémentaires pour décrire le grossissement des composés des particules AB dans des proportions stoechiométriques. Ils ont conclu que le transport de l'un de ces composés se fait plus difficilement que l'autre. La concentration de matrice des autres éléments devrait donc être constante et supérieure à celle de l'interface particule / matrice. L'équation de grossissement pour les particules AB dans la matrice devient donc:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{K_m}{9} \frac{8 \gamma < D.C > V_m t}{R T} \quad (II.2)$$

où

$$< D.C > = \frac{D_A C_A^e \cdot D_B C_B^e}{D_A C_A^e + D_B C_B^e} \quad (II.3)$$

C_A^e , C_B^e et D_A , D_B sont respectivement les concentrations et les coefficients de diffusion de A et B à l'équilibre avec les particules AB.

La quantité de $< D.C >$ est égale à la plus petite des deux valeurs $D_A C_A^e$ et $D_B C_B^e$, sauf exception, pour des rares cas où les deux valeurs sont égales. Dans la plupart des cas, les concentrations de A et B dans la matrice ne sont pas dans des proportions stoechiométriques. La loi de grossissement pour des particules d'un composé diffère complètement des cas des précipités élémentaires dans le choix du coefficient de diffusion et la solubilité.

L'équation (II.1) peut être utilisée pour sélectionner des dispersoïdes optimums pour la stabilité contre le grossissement contrôlé par la diffusion dans le volume. En premier, ΔH devrait être aussi négative que possible afin de minimiser la solubilité. A ou B, de préférence les deux, devraient avoir des coefficients de diffusion très faibles dans la matrice. Alors, la vitesse de grossissement dans le système sera minimisée à une température donnée pour un composé par l'addition d'un élément avec un coefficient de diffusion très grand. Cet excès fait diminuer, d'une façon importante, la concentration de l'autre élément ayant le coefficient de diffusion le plus faible. Cela donne une valeur de $< D.C >$ la plus faible possible et par conséquent une vitesse de grossissement faible.

II.6.2 Grossissement et coalescence des précipités par diffusion sur les joints de grain.

Les particules peuvent être localisées sur les joints de grain qui sont des circuits de haute diffusivité. Le processus de grossissement des particules peut donc se produire à des vitesses accélérées en prenant place dans ces régions de haute diffusivité.

Speight [69] a défini une équation de grossissement des particules sur les joints de grain qui dépend de la forme et la fraction volumique de la phase des particules. Pour le cas des particules sphériques ou proches, l'équation (II.4) a été définie par Ardell [66] pour des précipités élémentaires tel que:

$$\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{9 \gamma C_{gm} V_m D_{gb} \xi t}{32 R T A B} \quad (\text{II.4})$$

- A: $\gamma_{(\text{joint de grain})} / \gamma_{(\text{matrice- deuxième phase})}$
- B: fraction de joint couvert par la deuxième phase.
- ξ : épaisseur de joint de grain.
- C_{gm} : solubilité molaire du soluté à la température utilisée sur le joint de grain.
- D_{gb} : coefficient de diffusion de soluté sur le joint de grain.

Bhattacharyya et Russell [68] ont modifié l'équation (II.4) pour décrire le grossissement des précipités composés sur le joint de grain en introduisant $\langle C_m \cdot D_{gb} \rangle$ dans l'équation (II.4). $\langle C_m \cdot D_{gb} \rangle$ est donné par la relation équivalente à l'équation (II.4), en le définissant avec des termes de concentration et des coefficients de diffusivité sur les joints de grain.

La diffusion peut ainsi être accélérée par l'augmentation de diffusion le long des lignes de dislocations qui peuvent modifier à tour de rôle le grossissement. Les atomes se déplacent plusieurs fois entre la dislocation et la matrice, et le coefficient de diffusion est la moyenne des deux [70].

II.7 Grossissement des grains en présence d'une deuxième phase.

L'étude de l'influence d'une seconde phase sur l'inhibition des grossissements des grains dans les polycristaux, a été posée par Zener. Le mécanisme de piégeage du joint de grain est bien remarqué pour des matériaux polycristallins qui subissaient, après la recristallisation, le grossissement du grain. Si les précipités sont présents, ils peuvent inhiber le grossissement des grains en produisant une contrainte restreinte sur le joint de grain, afin d'avoir un résultat final ou intermédiaire pour des tailles de grain très petites. Le même phénomène se passe dans les phases amorphes qui subissaient la cristallisation puis le grossissement du grain.

16. Introduction et Revue de littérature.

Dans la littérature scientifique ce phénomène peut être également élargi à d'autres types de piégeages qui apparaîtraient dans la science des matériaux et à l'état physique du solide: par exemple, le piégeage des dislocations par des précipités ou le piégeage des parois des domaines par des précipités non magnétiques ou des pores [71, 72].

L'analyse de Zener considère que la surface du joint de grain a une tension de surface (énergie par unité de surface) notée γ . Zener supposait que les précipités sont sphériques et incohérents avec les grains de la matrice. Il estimait que la force maximale par particule est de valeur $\pi\gamma$. Il calcule la pression due à la totalité des particules de seconde phase en tenant compte du nombre de particules par unité de surface du joint de grain.

$$P = \frac{3 f_v \gamma}{2 \phi} \quad (\text{II.5})$$

où

- P: la pression de Zener.
- f_v : la fraction volumique des précipités.
- ϕ : le diamètre moyen des précipités.
- γ : l'énergie par unité de surface.

Les nouveaux développements consistent à relier cette expression (II.5) à la taille finale de grain, il est possible que la force du grossissement est γ / ρ_c où ρ_c est le rayon net de courbure du joint de grain.

L'estimation de ρ_c est :

$$\rho_c = \frac{2 \phi}{3 f_v} \quad (\text{II.6})$$

Dans la littérature de métallurgie et de céramique, l'approche d'égalité entre ρ et la taille de grain finale est largement utilisée. Gladman [74, 75] assume que les joints de grains déformés sont sous forme d'hyperboloïdes de révolution et introduit un facteur Z égal à une valeur comprise entre 2 et $\sqrt{2}$. Il a proposé aussi un mécanisme de grossissement normal du grain.

De la même manière Hellman et Hillert ont essayé de stabiliser la forme des joints de grain déformés [76, 77]. Malgré ces diverses études, la définition de la forme du joint de grain déformé reste dans la controverse.

D'autres études ont été faites par Hassold et Rio [78, 79] sur l'influence de la fraction volumique des particules piégeantes sur le grossissement du grain. Ces derniers montrent que lorsque la fraction volumique devient importante (plus grande que 10%) la relation classique de

17. Introduction et Revue de littérature.

Zener peut surestimer la taille de grain. Ils ont défini une relation de type $D_g \approx \phi / f_v^{1/2}$ en concluant que celle-ci donne une meilleure description de la taille du grain.

En se limitant à l'effet de la forme des précipités qui semble être un facteur important. Ringer [80] assume théoriquement et expérimentalement que le piégeage des joints de grain par des précipités cubiques est plus important que par des précipités ellipsoïdaux pour le grossissement des grains. Gore [112] en appliquant des concepts relatifs à la théorie de la déformation thermiquement activée a montré que le déblocage thermiquement activé des joints de grain devient important pour des particules de petite taille (inférieures à 4nm) et à haute température.

En résumé, il convient de dire que presque toutes ces théories développent une ou des idées, mais qu'aucune ne s'avère vraiment satisfaisante dans la mesure où il y a toujours un aspect important du problème qui est négligé. Il est cependant évident que le problème du grossissement du grain est très compliqué et que dans l'état actuel des connaissances il est inimaginable de développer une théorie permettant de tenir compte de tous les facteurs pouvant entrer en compte.

11.8 Les propriétés mécaniques.

Nous allons utiliser les principales théories de durcissement du matériau en essayant de les regrouper selon une certaine thématique.

11.8.1 Influence des éléments en solution sur l'énergie de défaut d'empilement.

Les mécanismes physiques par lesquels des atomes de soluté peuvent affecter le durcissement d'un matériau sont :

1. Interaction élastique entre dislocation parfaite et atome de soluté.
2. Interaction entre la variation d'empilement et atome de soluté: on présente la variation de e/a avec l'énergie de défaut d'empilement.

La diminution de l'énergie de défaut d'empilement est liée à l'augmentation du rapport e/a . Gallagher [34] a donné quelques énergies de défaut d'empilement en fonction du rapport e/a pour des solutions solides à base de Cu, Ag et Au.

Alliages de cuivre	Energie de défauts d'empilement (mJ / m ²)	Electron / atome
Cu	80	1.00
Cu-5at%Al	28	1.10
Cu-10at%Al	10	1.20
Cu-25at%Zn	7	1.25

Tableau II.2: Energie de défaut d'empilement de Cu et des solutions solides à base de Cu [34].

Le tableau II.2 montre la baisse de l'énergie de défaut d'empilement de cuivre en variant la composition de l'alliage ou le soluté. L'introduction d'un soluté dans la matrice fait augmenter le rapport e/a . Cette augmentation est plus marquée lorsque la concentration de soluté dans la matrice augmente. Hume-Rothery [136] a défini l'expression (II.7) qui relie le rapport e/a au soluté et sa concentration.

$$e/a = \sum N_i C_i \quad (\text{II.7})$$

où

C_i : la fraction atomique de soluté.

N_i : la contribution de soluté à la bande de conduction.

Gallagher [34] a montré que l'énergie de défaut d'empilement d'un métal est diminuée par des métaux dans la solution solide. L'énergie de défaut d'empilement dans un système de solution solide de Cu est établie en fonction du rapport électron / atome. Cette variation est illustrée par la figure II.3. Nous constatons une chute de valeur de l'énergie de défaut d'empilement en augmentant le rapport électron / atome. En conséquence, les solutés de valence élevée ont des effets sur l'énergie de défaut d'empilement plus importants par rapport aux mêmes concentrations atomiques de valence faible.

Howie [35] a confirmé que dans des solutions solides de Cu avec des métaux de valence élevée (Al, Ga et Ge) l'énergie de défaut d'empilement diminue jusqu'à une valeur de 5 mJ / m². Néanmoins, les métaux avec une faible valence (Zn) ont un effet bien prononcé sur l'énergie de défaut d'empilement avec des concentrations très élevées.

L'effet de l'augmentation de concentration de soluté dans le solvant a été étudié. Lorsque la concentration de Ga dans Ag était de 10at%, la dissociation de dislocations devient juste

délectable. Cependant, quand la concentration augmente à 17at%, la distance entre les deux partielles de dislocations devient beaucoup plus grande [36].

La figure II.4 illustre le durcissement par solution solide en fonction du paramètre ϵ_s qui additionne l'effet de taille ϵ_b et le module d'élasticité de soluté ϵ_G . Il a été conclu que les deux effets sont substantiels, mais ils contribuent, dans des proportions variables, à l'augmentation du durcissement du matériau [37].

II.8.2 Durcissement par dislocations.

Lorsqu'on déforme un matériau, la densité de dislocations augmente rapidement. Le phénomène d'écroutissage est donc lié à l'augmentation de la densité de dislocations. Une relation tout à fait générale a été établie entre la contrainte d'écoulement et la densité de dislocations. Cette relation est donnée par l'expression (II.8) [137].

$$\sigma_y = \sigma_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (\text{II.8})$$

- σ_y : contrainte d'écoulement .
- σ_0 : contrainte due au frottement du réseau.
- ρ : densité de dislocations.
- α : constante comprise entre 0.3 et 0.6.
- μ : module de cisaillement de la matrice .
- b : vecteur de Burgers.

Différents modèles [137, 138] ont été successivement proposés pour décrire l'écroutissage. Ils font appel à divers mécanismes d'interaction des dislocations (réseau de dislocations de Taylor, empilements, interactions élastiques avec les arbres de la forêt de dislocations, traînage des crans...) et conduisent tous à une relation de forme similaire à celle de la relation (II.8). Une description détaillée de ces différents mécanismes sortirait du cadre de ce travail. L'origine du durcissement se comprend fort bien: les dislocations créées pendant la déformation ne peuvent pas toutes s'éliminer par suite de diverses interactions. Les dislocations se trouvent bloquées et forment des obstacles, de plus en plus nombreux et efficaces, au passage de nouvelles dislocations.

La densité de dislocations ρ est approximativement la somme de la densité de dislocations statistiquement stockée notée ρ_s et la densité de dislocations géométriquement nécessaires ρ_g . Ceci a été obtenu par l'expression suivante (II.9) [138].

$$\sigma_y = \sigma_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho_s + \rho_g} \quad (\text{II.9})$$

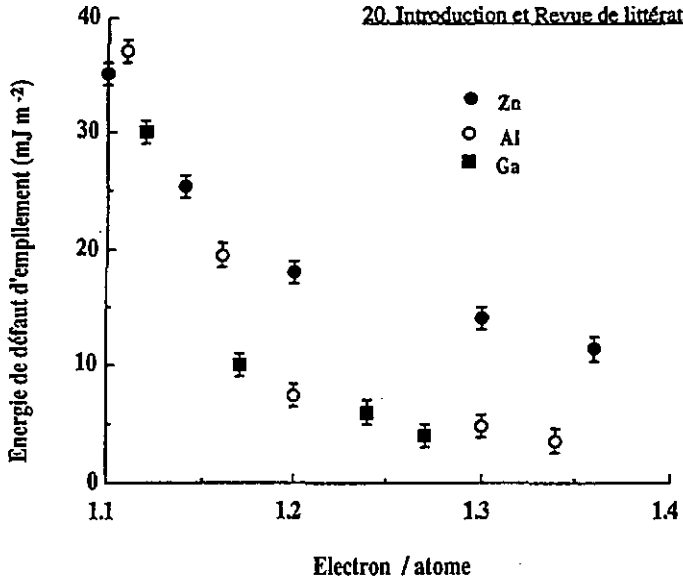


Figure II.3: Variation d'énergie de défauts d'empilement des solutions solides de cuivre en fonction du rapport électron / atome [34].

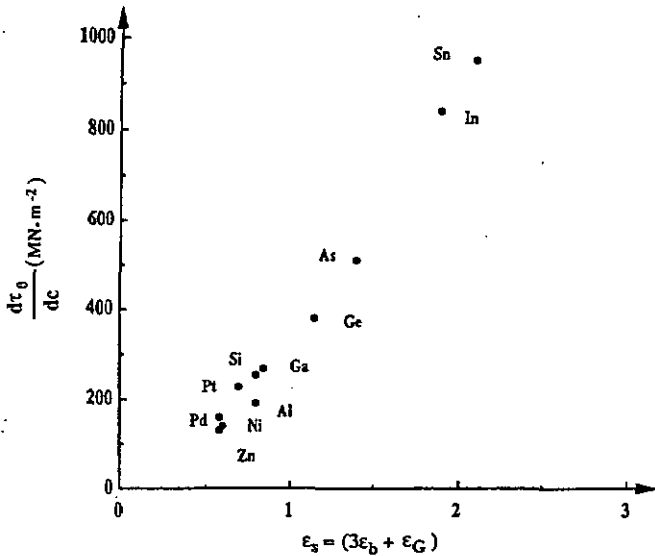


Figure II.4: Variation de durcissement d'une solution solide en fonction du paramètre ε_s [37].

21. Introduction et Revue de littérature.

Cette équation suppose que les dislocations ρ_s et ρ_g sont distribuées uniformément dans la matrice et que la densité de dislocations totale est simplement l'addition des deux. Cependant il a été suggéré que les dislocations géométriquement nécessaires sont concentrées autour du joint de grain. La contrainte d'écoulement de cette région σ_g va être différente de celle donnée par l'intérieur du grain σ_i (déterminé seulement par ρ_s). Ce modèle de composite donne l'équation suivante pour la contrainte d'écoulement des matériaux polycristallins [138] tel que: $\sigma = \sigma_i A_i + \sigma_g A_g$ où A_i et A_g sont les fractions des surfaces effectives des contraintes des régions correspondantes.

II.8.3 Durcissement par solution solide.

L'introduction par substitution ou insertion d'un atome étranger dans la structure crée un champ de concentrations au voisinage de l'impureté. Elle interagit avec le champ de contraintes de la dislocation en mouvement rendant celui-ci plus difficile. En considérant les atomes comme des obstacles faibles pour les dislocations, le durcissement du matériau, dû aux atomes du soluté, est donné par l'expression (II.10) [81]:

$$\tau_{\text{soluté}} = (2c)^{1/2} \mu (\cos \Phi_c)^{3/2} \quad (\text{II.10})$$

où μ est le module de cisaillement de la matrice, c est la concentration du soluté dans la matrice et Φ_c est l'angle critique qui fait la dislocation avec l'obstacle lors de son échappement.

II.8.4 Action des joints de grain - Relation de Hall-Petch.

L'augmentation de la résistance d'écoulement par raffinement de taille de grain s'explique de la façon suivante: sous l'action de la cisssion τ dans le grain, des dislocations se déplacent sur un même plan de glissement. Le déplacement des dislocations ne se poursuit pas dans le grain voisin car il n'y a pas continuité du plan de glissement. Un empilement de dislocations va se former dans le premier grain. La limite élastique σ_y macroscopique sera atteinte lorsque la déformation plastique se propagera continuellement d'un grain à un autre par mouvement de dislocations. Cela est bien montré dans la figure II.5. La longueur de l'empilement est liée à la dimension moyenne du grain. Hall et Petch [82, 83] ont défini:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (\text{II.11})$$

où

σ_y : contrainte d'écoulement pour la déformation.

σ_0 : contrainte d'écoulement pour des grains suffisamment gros pour que l'on puisse négliger la contribution des joints de grain au durcissement.

- d: diamètre moyen de grain.
k: facteur d'intensité de contrainte microphysique lié à l'efficacité du joint de grain.

Les résultats expérimentaux [26, 84] montrent que la relation de Hall-Petch est respectée par un grand nombre d'alliages. Elle met en évidence un fait pratique très important: un affinement du grain correspond à une augmentation de la limite élastique.

La structure des matériaux nanocristallins est significativement différente de celle des polycristaux conventionnels et des matériaux amorphes. En conséquence, la relation entre la structure et les propriétés mécaniques de ces matériaux doit être tout à fait différente.

Les constantes élastiques des matériaux nanocristallins ont été mesurées par plusieurs méthodes. Beaucoup de travaux ont confirmé que ces constantes se réduisent d'environ 30% au moins [85]. Ces résultats ont été interprétés en se basant sur le volume libre important des joints de grain résultant de l'augmentation moyenne de l'espace interatomique sur les régions des joints du grain. Le changement le plus significatif déduit de la réduction de la taille de grain à un niveau nanocristallin, est l'augmentation de la résistance mécanique et la dureté. Néanmoins, cela n'a guère été compris et reste du domaine de la controverse. La contrainte d'écoulement des échantillons de Cu augmente en diminuant la taille du grain [52, 54, 86]. Des résultats similaires ont été trouvés pour des nanocristaux de Pd [52, 54], Fe [87], Ti [60], TiO_2 [88]. La réduction de la dureté avec la diminution de la taille du grain a été remarquée par Chokshi [89] pour des échantillons de Cu et Pd.

Le modèle de Hall-Petch [82, 83], pour des matériaux conventionnels polycristallins, suggère que la dureté et la contrainte d'écoulement de ces matériaux augmentent en diminuant la taille du grain accordée à l'équation (II.11). Les matériaux nanocristallins montrent une forte valeur de la contrainte $\sigma_{0.2}$. La pente k, pour la courbe représentant la dureté ou la contrainte d'écoulement en fonction de $d^{-1/2}$, est beaucoup plus faible même quelquefois négative [32, 33, 52, 61, 89] dans ces matériaux par rapport aux polycristallins. Cependant, nous remarquons que l'équation de Hall-Petch a une certaine limite:

1. La valeur de la contrainte ne peut pas augmenter indéfiniment au delà de la résistance théorique limite.
2. Aucun processus de relaxation n'a pris place sur les joints de grain pouvant conduire à une diminution de la résistance mécanique et cela en relation de $d^{-1/2}$ en dessous d'une taille de grain critique.

23. Introduction et Revue de littérature.

3. La relation de Hall-Petch est dérivée de la base de durcissement due aux empilements de dislocations, aux obstacles physiques et à la taille de grain extrêmement fine. Pour les nanocristaux, les grains individuels ne peuvent pas supporter beaucoup plus qu'une dislocation, donc la relation de Hall-Petch ne peut pas être validée. Cela montre que le mécanisme de durcissement ou d'adoucissement, observé dans les nanocristaux, peut être fondamentalement différent de celui observé dans les polycristaux avec des tailles de grain beaucoup plus grandes, voir figure II.5.

Bien que les empilements de dislocations soient nécessaires pour que la relation de Hall-Petch soit appliquée, ils ne peuvent pas se former dans un matériau avec une taille de grain $d < l_c$ où l_c est la distance entre les dislocations dans un empilement [14, 15, 32, 33]. Nieh et Wadsworth suggèrent [90] que, quand la taille de grain est en dessous de l_c , d'autres faibles mécanismes (par exemple un mécanisme d'écoulement type visqueux) prennent place et conduisent à une diminution de la dureté avec la diminution de la taille de grain. Cela peut expliquer la situation pour les nanocristaux de Cu et Pd.

Plusieurs tentatives ont été proposées dernièrement pour rationaliser le résultat, apparemment contradictoire, obtenu sur la dureté et la contrainte d'écoulement des matériaux nanocristallins en fonction de la taille de grain. La pente négative trouvée pour les échantillons Ni-P a été expliquée [56] sur la base du durcissement des précipitations dû à la formation de Ni₃P après des traitements thermiques. Cette interprétation ne peut pas expliquer tous les résultats obtenus.

Les joints de grain augmentent substantiellement en diminuant la taille de grain. Pourtant il a été récemment évoqué que la fraction volumique de jonction triple augmente par 3 dans une gamme de taille de grain entre 2 et 100nm, alors que la fraction volumique des joints de grain n'augmente que légèrement dans un ordre sensiblement supérieur à 1 [32, 33, 51]. En conséquence, la pente négative de Hall-Petch pour des tailles de grain très petites, dans des échantillons de Cu, Pd et NiP peut s'expliquer sur la base de l'augmentation de la fraction volumique de jonction triple [33].

Des valeurs de dureté et des contraintes d'écoulement, comparées à des matériaux polycristallins ont été signalées pour les alliages nanocristallins produits par broyage. Il a été suggéré que ces propriétés mécaniques sont dues, en effet, à une déformation qui ne peut pas se produire par glissement de dislocations [12, 33, 60].

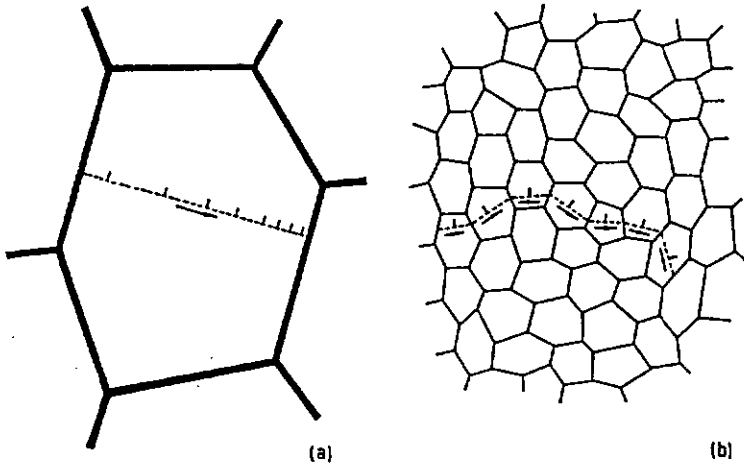


Figure II.5: Représentation schématique des empilements de dislocations (a) dans un polycristal, (b) dans un nanocristallin [91].

II.8.5 Effet de précipitation ou de dispersion d'une seconde phase.

L'effet de précipitation ou de dispersion d'une seconde phase constitue un des meilleurs moyens techniques pour augmenter la résistance à l'écoulement d'un matériau. Lorsque des particules sont dispersées dans une matrice, le franchissement des précipités par une dislocation se peut faire que par courbure de la zone disloquée entre les particules. Cela exige une contrainte supplémentaire. La modélisation de ce mécanisme a été fait par Orowan.

Le modèle d'Orowan est basé sur l'interaction des particules dures avec les dislocations. La formule classique d'Orowan est définie par:

$$\Delta\tau \approx \mu b / l \quad (\text{II.12})$$

où

μ : module de cisaillement de la matrice.

b : vecteur de Burgers de la matrice.

l : espacement entre les particules.

Trois facteurs correctifs interviennent dans cette formule:

1. L'espace moyen planaire entre les particules:

Pour un arrangement au hasard des obstacles, l'espace effectif réduit τ par un facteur de 0.81 [92]. L'approche de l'espace planaire λ entre les particules est justifiée lorsque la taille des particules est fine et relativement faible par rapport à l'espace entre elles. Mais pour une large fraction volumique et une croissance des particules, la taille de celles-ci devient importante. On définit l'espace libre entre les particules par: $l = 1/(\lambda - 2r)$.

2. L'effet de dipôle des dislocations:

Les deux dislocations ont deux signes opposés. Par conséquent, il y a création d'une force attractive entre les deux. Cette dernière réduit la contrainte de contournement des particules. Ashby a introduit un facteur diminutif sous forme de $\text{Ln}(2r/r_0)$ avec $2r \approx \phi$, $r_0 = 2b$ [48] et ϕ diamètre de particule.

3. Tension de ligne de la dislocation:

Il y a deux remarques à souligner: la première consiste à dire que la courbure d'une dislocation vis est moins importante que celle d'une dislocation coin, la deuxième est que l'espace moyen entre les obstacles le long d'une dislocation vis doit être plus grand que celui d'une dislocation coin. Cependant, le premier effet est compensé par le deuxième: autrement dit, le rapport de T_1/λ est constant pour une dislocation vis ou coin (la valeur introduite est la valeur géométrique moyenne de T_1 pour une dislocation vis ou coin), où T_1 est la tension de ligne.

$$\tau_{\text{vis}} = \frac{\tau_{\text{coin}}}{\sqrt{1-\nu}}$$

La contrainte de cisaillement finale est donnée par:

$$\tau_{\text{cisaillement}} = 0.81 \frac{\mu b}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{1}{(\lambda-\phi)} \text{Ln} \left(\frac{\phi}{2b} \right) \quad (\text{II.13})$$

sachant que

$$\nu_{\text{Cu}} = 0.33$$

$$b_{\text{Cu}} = 0.25 \text{ nm}$$

$$\mu_{\text{Cu}} = 48.3 \text{ GPa}$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (II.12) nous obtenons:

$$\tau_{\text{cisaillement}} \approx \frac{1.92}{(\lambda-\phi)} \text{Ln} \left(\frac{\phi}{2b} \right) \quad (\text{II.14})$$

26. Introduction et Revue de littérature.

Or d'après Taylor l'espace $\sigma_{Or} \approx 3 \tau_{cisaillement}$, donc
$$\sigma_{Or} = \frac{5.86}{(\lambda - \phi)} \text{Ln} \left(\frac{\phi}{2b} \right) \quad (\text{II.15})$$

avec $\lambda = N_s^{-1/2}$ où λ est l'espacement entre les particules défini sur le plan de glissement de dislocation par N_s , le nombre de particules par surface analysée. $N_s = N_v \cdot \phi$ avec N_v , le nombre de particules par volume et ϕ le diamètre moyen des particules. Cette expression a donné de bons accords entre les résultats expérimentaux et théoriques dans beaucoup de systèmes cuivreux [2, 7, 12].

Lorsque la taille des particules est négligeable devant leur distance, nous permutons $\lambda - \phi$ par λ dans l'expression (II.15) où λ est l'espacement, compté de surface à surface de la particule. Sachant que $N_v = f_v / V$, où f_v et V sont respectivement la fraction volumique et le volume occupé par les particules, λ est défini par :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\phi f_v / V}}$$

En introduisant λ dans l'expression (II.15) nous obtenons

$$\sigma_{Or} = \frac{5.86}{\sqrt{V / \phi f_v}} \text{Ln} \left(\frac{\phi}{2b} \right) \quad (\text{II.16})$$

Cette expression a été utilisée par différents auteurs dans les alliages cuivreux préparés par solidification rapide et / ou par broyage [93, 94, 95].

**PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES
D'ANALYSE**

III. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse:

III.1 Préparations des matériaux.

Nous présentons les compositions chimiques des différents alliages broyés, pendant les différentes durées de broyage, étudiées dans ce travail. La composition de l'alliage est donnée en pourcentage atomique de l'élément d'alliage.

Cu	Cu-7at%Nb	Cu-10at%Al	Cu-3at%Al ₂ O ₃
Fe	Cu-10at%Nb	Cu-10at%Si	Cu-15.5at%NbO
Ni	Cu-20at%Nb	Cu-10at%Zn	Cu-3.3at%NbO
W	Cu-5at%Sn		
Al	Cu-10at%Sn		

III.1.1 Procédé de broyage des poudres.

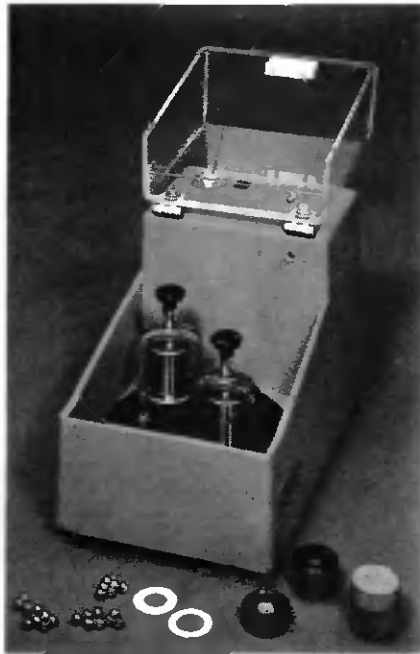


Figure III.1: Microbroyeur planétaire à bille (type FRITSCH Pulverisettes 7).

28. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

La fabrication des matériaux passe par plusieurs étapes dont la première consiste à broyer à l'aide d'un Microbroyeur planétaire à bille (type FRITSCH Pulverisettes 7) des poudres élémentaires de taille 75 - 150 μm dans des conteneurs durs en acier chromé trempé, avec des billes de 12mm de diamètre, de même acier. Le rapport de poids poudre par bille est de 1 / 4. Pendant l'opération de broyage des forces centrifuges intenses développent une énergie d'impact importante avec une vitesse d'environ 3ms⁻¹. Les poudres sont gardées sous vide afin d'éviter toute oxydation possible. Pendant le broyage aucun lubrifiant organique n'a été ajouté pour ne pas contaminer les poudres.

III.1.2 Système de compactage et d'extrusion.

Pour la seconde étape, les poudres sont compactées à froid sous forme de petites billettes de section 20mm. Par la suite nous procédons à un préchauffage à 500°C des outils utilisés. Ces derniers sont lubrifiés en utilisant MoS₂. L'opération de consolidation a été faite sous Argon aux températures désirées. Dans la plupart des cas, les températures sont choisies entre 500°C et 700°C. L'opération de compaction à chaud se fait à l'aide d'un système de Presse uniaxiale avec une pression de 1.5GPa appliquée pendant environ 30 secondes. L'extrusion à chaud se fait avec le même système en utilisant le maximum de pression et en respectant le rapport de réduction 10 / 1.

III.1.3 Traitements thermiques.

La troisième étape consiste à traiter thermiquement ces matériaux. Les poudres broyées et les matériaux compacts ont subi des traitements thermiques allant de 100°C à 1000°C pendant une durée de 30 minutes jusqu'à 1h. Les traitements thermiques des poudres broyées ont été faits juste après l'opération de capsulage sous vide dynamique dans des capsules en quartz à cause de la température de traitement qui est très élevée. Ces traitements thermiques sont effectués dans un four à moufle sous flux d'Argon.

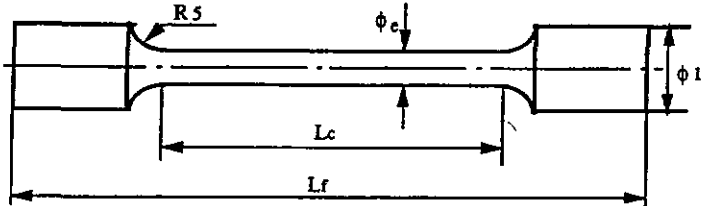
III.2 Systèmes d'essais mécaniques.

L'évaluation des propriétés mécaniques de ces alliages a été faite par des tests de compression et de traction et des mesures de microdureté. Les tests de compression et de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai (Schenck RM 100 kN) avec une jauge de longueur de 10mm. La vitesse de traverse a été de 0.1 mm / min pour les essais de compression et 0.3 mm / min pour les essais de traction. Les échantillons utilisés issus d'une opération d'extrusion ou de compaction sont coupés à l'aide d'une Scie diamantée (de type Struers) sous forme de petits rectangles ou cylindres de 3mm de diamètre et 5 à 6mm de longueur.

29. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

Ces derniers ont été polis mécaniquement sur les surfaces de base afin d'avoir des surfaces de contact bien planes.

Les éprouvettes de traction utilisées dans ce travail sont de section circulaire avec une partie calibrée. Ces éprouvettes sont définies telle que (voir figure III.2):



où

L_f : longueur totale (56mm).

L_c : longueur calibrée (20mm).

ϕ_1 : diamètre des têtes (6.5mm).

ϕ_c : diamètre de l'éprouvette (3mm).

Figure III.2: Echantillon utilisé pour les essais de traction.

L'éprouvette usinée est amarrée aux deux têtes de traction (mordache) de la machine, l'une fixe, l'autre solidaire de la traverse mobile. Un signal électrique proportionnel à la charge appliquée est obtenu à partir d'un capteur de force fixé sur la traverse non mobile, solidaire du bâti de la machine (cellule de mesure). Un extensomètre fixé à l'éprouvette fournit un signal électrique proportionnel à l'allongement de la partie centrale de l'éprouvette. La combinaison de ces deux signaux sur un traceur X-Y donne la courbe $F = f(\Delta L)$ caractéristique de l'essai, voir figure III.3. Ces mesures ont été effectuées sur au moins deux échantillons pour assurer un minimum de reproductibilité de nos essais.

Les mesures de microdureté ont été réalisées par un microduremètre (type Vickers) avec un poids de 200g pour les poudres et les matériaux compacts, le temps de charge était de 30 secondes.

III.3 Systèmes d'analyse utilisés.

III.3.1 Systèmes d'analyse métallographique.

Les observations métallographiques ont été faites respectivement par le microscope optique, électronique à balayage et enfin en transmission. Ces derniers nous ont permis de suivre

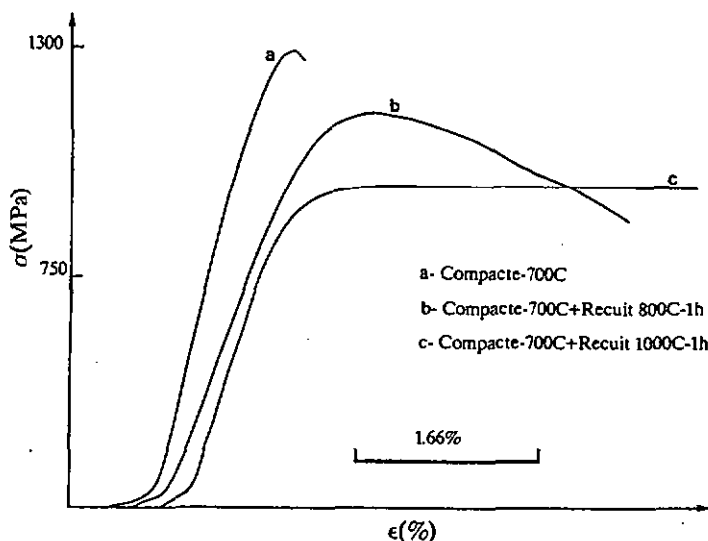


Figure III.3: $F = f(\Delta L)$ sont des Courbes caractéristiques des essais de compression.
La composition est Cu-10vol%Nb broyée pendant 12h.

l'évolution et la distribution de la taille des particules, d'identifier les différents constituants et d'examiner la composition chimique des poudres broyées. Les échantillons ont été polis mécaniquement sur des disques abrasifs 120 ($115\mu\text{m}$) jusqu'à 4000 ($5\mu\text{m}$) puis à l'alumine 3000 et enfin vibrés pendant 2h à l'alumine 200. Dans quelques cas nous utilisons un spray contenant des cristaux de diamant de $0.25\mu\text{m}$. Les observations optiques ont été faites à l'aide d'un microscope optique de type Polyvar sur des échantillons compacts ou en poudre afin de suivre leur morphologie après le broyage. Ceux ci sont enrobés dans une résine. Une attaque au sirop d'orange (100ml H_2O , 8ml H_2SO_4 concentré, 1.5gr NaCl, 2gr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pendant 30 secondes était nécessaire pour révéler les phases en présence.

Les analyses au MEB (type Cambridge 360) ont été réalisées en électrons rétro-diffusés sur les surfaces des poudres ou des matériaux compacts. L'examen de la composition chimique des poudres broyées a été faite en utilisant le système EDS.

Nous avons utilisé le MET (type Philips CM12) opérant à 120kV sur des lames minces de 3mm de diamètre et $100\mu\text{m}$ d'épaisseur. Elles sont obtenues à partir d'un Isomet (de type Buehler) doté d'une lame diamantée et électropolie chimiquement dans une solution avec les conditions suivantes:

33% acide nitrique.

31. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

67% méthanol.

Température -50°C.

Tension et courant 20V et 100 -150mA.

L'analyse des poudres au MET a été faite dans une grille en carbone.

III.3.2 Système d'analyse quantitative de la microstructure.

L'analyse quantitative de la microstructure comprend deux aspects: le premier est la mesure directe des paramètres de la microstructure par le quantimet (type Cambridge 920), le deuxième est le traitement statistique de ces mesures. L'analyse de la microstructure observée dans le plan de coupe a été faite directement au quantimet. Cet appareil nous a permis d'exécuter pratiquement tous les types d'analyse d'image. Pour une question de facilité et de précision nous étions obligés de reporter la structure photographiée par le microscope électronique à balayage ou en transmission sur un transparent. Au quantimet, la surface individuelle de chaque particule est mesurée en pixels (élément d'image), le diamètre de chaque particule est mesuré par le diamètre de Feret (d_F). Ce dernier est défini selon 16 orientations différentes ($d_1, d_2, d_3, \dots, d_{16}$), donc le diamètre de particule (d_F) est calculé en prenant la moyenne entre la valeur maximale (d_{max}) et la valeur minimale (d_{min}) de ces 16 mesures: $d_F = \frac{d_{max} + d_{min}}{2}$.

A partir de cette définition, nous avons également obtenu les histogrammes de distribution de la fréquence et de la répartition des tailles des particules. Toutes nos mesures ont été faites trois fois afin d'obtenir une valeur moyenne précise.

III.3.3 Diffractomètre des rayons-x.

La diffraction par rayons-x a été effectuée sur les poudres afin d'identifier les différents constituants existant et de déterminer la taille des cristallites et les microdéformations internes retenues dans les poudres après le broyage.

Les poudres, après broyage et / ou traitement thermique sous Argon, ont été enrobées à froid dans l'Araldite dans un cylindre, puis, après durcissement de la résine, nous les décapulons et nous effectuons des polissages mécaniques au papier SiC de 115 μ m à 5 μ m. Nous avons utilisé un diffractomètre avec une radiation monochromatique $CuK_{\alpha 1}$ dont les paramètres sont montrés dans le tableau III.1.

Nous avons ensuite tracé les diagrammes sur un traceur A₄ piloté par un ordinateur. Ces analyses seront suivies d'un examen des largeurs à mi hauteur et une mesure des volumes des différents pics par un planimètre type Core-Junior avec bras moteur, bras fixes et pôle à aiguille. Celui-ci porte une loupe de lecteur incorporée.

32. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

Appareil	Philips MPD 1880
Temps de comptage par pas de mesure	3 secondes
Espacement des pas de mesure	0.010°
Tension	40 kV
Courant	30 mA
Anticathode	Cu
Longueur d'onde Cu K _{α1}	0.15406nm
Angles analysés	20° - 120°
Temps nécessaire d'une analyse	8 heures et 33 minutes

Tableau III.1: Les différents paramètres utilisés dans l'analyse par diffraction des rayons-x.

III.5 Analyse quantitative des phases.

Les intensités intégrées des pics de diffraction sont proportionnelles à la fraction volumique de la phase responsable:

$$I_{\phi_i} = K_{\phi_i} V_{\phi_i} \quad \text{et} \quad \sum V_{\phi_i} = 1 \quad \text{où } V_{\phi_i}: \text{ fraction volumique de la phase } \phi_i.$$

Dans le cas de deux phases, les deux intensités sont définies telles que:

$$I_{\phi_1} = K_{\phi_1} V_{\phi_1} \quad \text{et} \quad I_{\phi_2} = K_{\phi_2} V_{\phi_2}$$

$$V_{\phi_1} / V_{\phi_2} = I_{\phi_1} / I_{\phi_2} K_{\phi_2} / K_{\phi_1} = y \quad \Rightarrow \quad V_{\phi_1} = y / 1 + y$$

En outre, l'analyse quantitative des phases n'est opérable que si l'échantillon est privé d'une texture marquée et s'il est doté d'une cristallisation suffisamment fine, sinon les erreurs peuvent être considérables.

D'après des diagrammes de diffraction d'un élément, l'intensité mesurée pour les plans de réflexion (hkl) fait intervenir des facteurs correctifs et on peut écrire:

$$I_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-2m} P_p L M A_a \overline{F}_{(hkl)}^2 V_{\phi} \quad (\text{III.1})$$

33. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

e^{-2m} : facteur de température.

M: facteur de multiplicité.

A_a : facteur d'absorption, en général indépendant de θ .

v: volume de maille élémentaire.

P_p : facteur de polarisation.

L: facteur de Lorentz.

$F_{(hkl)}$: facteur de structure

On définit le facteur : $P_p L = 1 + \cos 2\theta^2 / \cos \theta^2 \sin \theta$

On considère deux phases A et B.

$$I_A = \frac{1}{V_A^2} I F_{(hkl)}^2 M A_a (1 + \cos 2\theta^2 / \cos \theta^2 \sin \theta) V_A$$

$$I_B = \frac{1}{V_B^2} I F_{(hkl)}^2 M A_a (1 + \cos 2\theta^2 / \cos \theta^2 \sin \theta) V_B$$

avec la relation supplémentaire $V_A + V_B = 1$

A partir de l'angle θ , déduit des diagrammes de diffraction de l'élément analysé, et de λ , utilisé comme source de rayonnement, on calcule d_{hkl} . Celle-ci nous permet de calculer le paramètre de maille de l'élément, et enfin le volume de maille. D'après les calculs nous avons trouvé un système de deux équations à résoudre.

$$V_A / V_B = I_A / I_B$$

$$V_A + V_B = 1$$

III.4 Les défauts d'empilement analysés par les rayons-x.

Les défauts d'empilement sur des plans compacts des systèmes c.f.c ou hexagonal compact sont déduits par des analyses des matériaux aux rayons-x. Pour des fautes particulières, ces changements proviennent, pour peu ou d'une façon plus significative, des trois modifications suivantes sur les pics de diffraction:

1. Déplacements des pics.
2. Elargissement des pics.
3. Asymétrie des pics.

L'élargissement des pics dû au défaut d'empilement coexiste en commun avec l'élargissement des raies dû aux tailles des cristallites et à la microdéformation interne dans le réseau. L'isolation de la contribution du défaut d'empilement sur l'élargissement des pics présente

34. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

toujours un problème. L'asymétrie des pics est toujours faible et expérimentalement difficile à estimer avec une bonne précision. Le déplacement des pics, s'il est présent, est une bonne indication pour la mesure de ces défauts d'empilement.

Structure de cristal	Type de faute	Réflexion	$\Delta(2\theta)^\circ$
c.f.c	intrinsèque	111	$+(45\sqrt{3} / 2\pi^2) \alpha \tan\theta$
-	-	200	$-(45\sqrt{3} / \pi^2) \alpha \tan\theta$
c.f.c	extrinsèque	111	$-(45\sqrt{3} / 2\pi^2) \alpha \tan\theta$
-	-	200	$+(45\sqrt{3} / \pi^2) \alpha \tan\theta$

Tableau III.2: Déplacement des pics par défauts d'empilement [43].

Dans certains cas, non seulement les raies de diffraction ont été affectées par le déplacement des pics mais aussi leur élargissement par certains types de fautes. Ce simple traitement possède ainsi un intérêt considérable pour l'utilisation des rayons-x: il met en évidence cet effet du défaut d'empilement. Le nombre des plans compacts entre deux fautes successives est donné par $1/\alpha$, (α est la densité de défauts d'empilement). Le déplacement effectif des pics est donné par le tableau II.2. Il affecte proportionnellement l'angle de Bragg en changeant de signe suivant le type de faute.

III.6 Métallographies quantitatives.

III.6.1 Quantification des particules observées au MEB.

La quantification a été faite à partir des photos de MEB pour avoir une valeur moyenne représentative du nombre des particules présentes dans le matériau. Après avoir dessiné toutes ces particules sur un transparent nous avons procédé à une analyse par quantimet. Ce dernier nous a fourni les paramètres suivants:

Surface totale mesurée (S_{mes}).

Surface moyenne des particules (S_p).

Fraction surfacique (f_s).

Taille moyenne de particule ($\bar{\phi}$).

35. Procédure expérimentale et méthodes d'analyse.

Connaissant f_s et $\bar{\phi}$, nous avons calculé V_{moy} en assimilant nos particules à des formes sphériques tel que $V_{\text{moy}} = \frac{4}{3} \pi r^3$ avec $r = \frac{\bar{\phi}}{2}$. Ensuite nous avons calculé N_v , défini comme le nombre de particules par unité de volume et égal à $\frac{f_s}{V_{\text{moy}}}$. Enfin, nous avons calculé N_s défini par nombre de particule par unité de surface. Ce terme a été défini par:

$$N_s = N_v \cdot \bar{\phi} \Rightarrow N_s = \frac{\bar{\phi} \cdot f_s}{V_{\text{moy}}} \quad (\text{III.2})$$

III.6.2 Quantification des particules observées au MET.

La quantification des particules de Nb a été faite à partir des photos de MET pour avoir une valeur moyenne représentative du nombre des particules présentes dans le matériau. Le volume d'analyse a été estimé par l'expression (III.3) tel que:

$$V_{(\text{analyse})} = S_{(\text{analyse})} \cdot \xi_{(\text{lame})} \quad (\text{III.3})$$

La surface d'analyse $S_{(\text{analyse})}$ est donnée par le quantimet, quant à l'épaisseur de la lame $\xi_{(\text{lame})}$ elle a été estimée en multipliant η_{Cu} (distance d'extinction de cuivre) par le nombre de franges sur les joints de grain de Cu pour la réflexion [111]. Des observations au MET nous ont permis de trouver un nombre de franges ≈ 2 . Sachant que $\eta_{\text{Cu}} \approx 25\text{nm}$ [96], nous avons trouvé une épaisseur de lame $\xi_{(\text{lame})} \approx 50\text{nm} \pm 10$. Sachant f_s , $\bar{\phi}$ et $\xi_{(\text{lame})}$ nous avons calculé f_v tel que:

$$f_v (\text{analysée}) = \frac{f_s \bar{\phi}}{\xi_{(\text{lame})}} \quad (\text{III.4})$$

Une fois que le nombre de particules (N_p) est trouvé, nous avons calculé la densité volumique (N_v) de particules définie par:

$$N_v = \frac{N_p}{V_{(\text{analysé})}} \quad (\text{III.5})$$

Enfin nous avons calculé la densité surfacique (N_s) à l'aide de l'expression suivante.

$$N_s = N_v \cdot \bar{\phi} \quad (\text{III.6})$$

$\bar{\phi}$: le diamètre moyen de particule de Nb trouvé par MET.

RESULTATS

IV. Etude de Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb).

IV.1 Introduction.

L'obtention de grains de petite taille a été possible par le contrôle des conditions de broyage et de recuit [12, 14, 15, 87]. Le but de ce travail est d'obtenir des grains de petite taille (nanocristaux) entraînant l'augmentation de la résistance mécanique et améliorant la ductilité du matériau. Ce travail est basé sur des connaissances récemment acquises concernant ce sujet: qu'elles soient théoriques ou expérimentales. On tentera donc, après des recuits sur des alliages Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) déformés par le broyage des poudres, d'obtenir des nanocristaux après le processus de recristallisation. Ce chapitre se compose de deux parties essentielles.

Dans la première partie nous traiterons le problème de la variabilité des valeurs des microdéformations, suivant chaque direction cristallographique, présentes dans la matrice de Cu, en essayant de donner une explication de celle-ci.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence des éléments en solution sur la microstructure et le durcissement du matériau en présentant le phénomène responsable (interaction élastique ou interaction chimique entre les dislocations et le soluté). Finalement, nous discuterons la possibilité d'avoir des nanocristaux et comment se passe la relaxation de la microstructure après les traitements thermiques.

Le calcul des modules d'élasticité et le facteur d'anisotropie G_0 / G_1 des différents matériaux utilisés a été fait à l'aide des formules suivantes [100, 101].

$$1 / E = 1/S_{11} - 2[(S_{11}-S_{12}) - 1/2S_{44}].(l^2m^2 + m^2n^2 + l^2n^2) \quad (IV.1)$$

$$G_0 / G_1 = S_{11} - S_{12} / 2 S_{44} \quad (IV.2)$$

(S_{11} , S_{12} , S_{44}) sont des déplacements par unité de force et (l, m, n) sont des cosinus directeurs [100, 101].

Le tableau IV.1 montre les différents modules d'élasticité des W, Fe, Cu, Ni et Al suivant les différentes directions cristallographiques. Nous constatons des valeurs de module d'élasticité pour W constantes confirmant son isotropie complète. Il est bien montré par son facteur d'anisotropie qui est égal à 1, puis Al avec un facteur d'anisotropie égal à 1.2. Tandis que Fe et Ni avec des facteurs d'anisotropie, respectivement 2.4 et 2.59, présentent des dispersions beaucoup plus marquées dans les valeurs de leur module d'élasticité.

Enfin, le cuivre qui est le plus anisotrope parmi ces éléments a un facteur d'anisotropie de 3.2 et des modules d'élasticité extrêmes variant de 67 GPa pour la direction <100> à 189 GPa pour la direction <111>.

Élément	$E_{(100)}$ (GPa)	$E_{(110)}$ (GPa)	$E_{(111)}$ (GPa)	$E_{(311)}$ (GPa)	G_0 / G_1
W	$3.85 \cdot 10^2$	$3.85 \cdot 10^2$	$3.85 \cdot 10^2$	$3.85 \cdot 10^2$	1
Fe	$1.25 \cdot 10^2$	$2.10 \cdot 10^2$	$2.70 \cdot 10^2$	$1.67 \cdot 10^2$	2.4
Cu	$0.67 \cdot 10^2$	$1.30 \cdot 10^2$	$1.89 \cdot 10^2$	$0.96 \cdot 10^2$	3.2
Ni	$1.34 \cdot 10^2$	$2.30 \cdot 10^2$	$3.03 \cdot 10^2$	$1.82 \cdot 10^2$	2.59
Al	$0.62 \cdot 10^2$	$0.71 \cdot 10^2$	$0.75 \cdot 10^2$	$0.68 \cdot 10^2$	1.2

Tableau IV.1: Les différents modules d'élasticité de W, Fe, Cu, Ni et Al.

IV.2 Analyses de structure des poudres broyées par diffraction des rayons-x.

Les poudres broyées stockent beaucoup de microdéformations internes retenues dans la matrice, elles sont caractérisées par une structure très fine. L'analyse de la microdéformation et la taille des cristallites peuvent être déterminées par un examen de la largeur des raies de diffraction en mesurant l'augmentation de la largeur à mi hauteur avec l'angle de Bragg θ .

Beaucoup de méthodes d'analyse sophistiquées des microdéformations internes et taille des cristallites ont été appliquées en se basant sur l'examen du coefficient de Fourier de une ou deux réflexions de Bragg. Mais ces analyses n'apportent pas beaucoup de précisions dans le cadre de cette étude. L'utilisation de la méthode de diffraction par rayons-x nous a permis de suivre l'évolution de la structure et de formuler une hypothèse sur l'origine de ce durcissement observé. L'élargissement de ces raies de diffraction en fonction du temps de broyage peut être analysé en assimilant nos courbes à des fonctions gaussiennes.

Nous avons tenu compte de toutes les causes instrumentales d'élargissement des raies, en particulier le rayonnement incident non parfaitement monochromatique et la taille des fentes. Nous avons introduit une correction instrumentale. Nous définissons la relation suivante [97, 98]:

$$\beta^2_{(\text{échantillon})} = \beta^2_{(\text{mesurée})} - \beta^2_{(\text{instrument})} \quad (IV.3).$$

$\beta_{(\text{instrument})}$ est l'élargissement des raies de diffraction dû à l'instrument.

$\beta_{(\text{échantillon})}$ est l'élargissement des raies de diffraction dû à l'échantillon.

$\beta_{(\text{mesurée})}$ est l'élargissement totale des raies de diffraction mesurée.

$\beta_{(\text{instrument})}$ peut être obtenu à l'aide de la droite d'étalonnage en examinant un polycristal de Si. Les principales origines de l'élargissement des raies de diffraction dû à l'échantillon sont la taille des cristallites diffractantes et les microdéformations internes. Ces dernières peuvent être déterminées par la formule de Hall-Williamson [99]:

$$\beta_{(\text{échantillon})} \cos\theta = K_s \lambda_T / \phi + 2 \epsilon \sin\theta \quad (\text{IV.4})$$

avec: $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$ nm et ϕ : diamètre des cristallites diffractantes, θ est l'angle de Bragg pour les réflexions considérées et ϵ est la microdéformation interne. Pour chaque matériau et dans chaque état différent, l'utilisation de cette expression donne ϕ à partir de l'ordonnée à l'origine en définissant $\phi = K_s \lambda_T / \beta_{(\text{échantillon})} \cos\theta$, où K_s est la constante de Scherrer égale à 0.9 et ϵ égale à la pente / 2 de la droite:

$$\beta_{(\text{échantillon})} \cos(\theta) = f(\sin(\theta)) \quad (\text{IV.5})$$

La figure IV.1 montre un diagramme de diffraction de l'alliage Cu-10at%Zn broyé pendant 40h. Nous constatons les pics principaux de cuivre (111), (200), (220), (311), (222) et (400). Ceux-ci deviennent beaucoup plus larges en augmentant l'angle de Bragg. Tandis que les pics de Zn sont tous absents. Cela peut être dû à la mise en solution pendant le broyage des poudres de toute la fraction atomique de Zn mise au départ.

La figure IV.2 montre des données typiques pour tous les matériaux à base de cuivre examinés ici. Nous remarquons clairement que le premier pic (111) montre un très faible élargissement, comme le fait le troisième (220) et particulièrement le cinquième pic (222). D'un autre côté, le deuxième pic (200), comme le quatrième pic (311), et particulièrement le sixième pic (400) montrent un élargissement plus important.

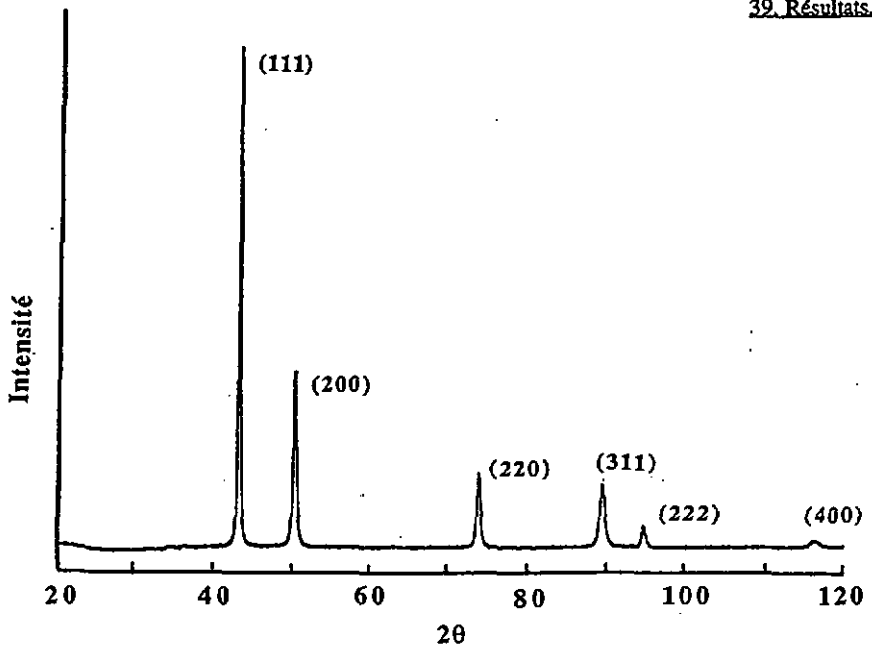


Figure IV.1: Diffractogramme de l'alliage Cu-10at%Zn broyé pendant 40h.

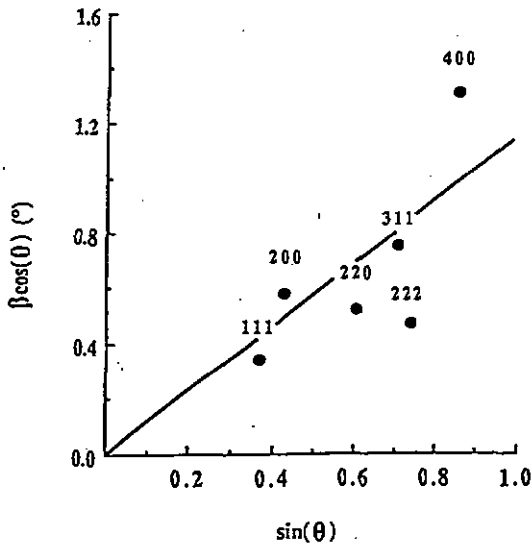


Figure IV.2: Courbe Hall-Williamson montrant la variation de largeur à mi hauteur avec l'angle de Bragg pour Cu broyé pendant 20h.

Après avoir constaté la dispersion des valeurs données par la courbe de Hall-Williamson pour Cu, Ni et Fe, les dépouillements des raies de diffraction ont été faites en utilisant l'expression de Hall-williamson (IV.4.p 38) sur des raies harmoniques (111) et (222). Ces derniers ont été choisis car ils sont bien définis et très précis pour avoir des valeurs de microdéformations internes dans cette direction. De plus, ils nous ont permis de calculer la valeur $\beta\cos(\theta)$ de l'ordonnée à l'origine à partir de laquelle nous avons déduit la valeur de cristallite diffractante dans chaque cas. Cette dernière a été prise comme point supplémentaire pour tracer les droites dans les autres directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$. A l'aide de l'expression de Hall-williamson (IV.4.p 38) nous avons calculé les microdéformations internes introduites par le broyage. Ces valeurs sont présentées dans le tableau IV.2.

Elément	$\epsilon_{(100)}$	$\epsilon_{(110)}$	$\epsilon_{(111)}$	$\epsilon_{(311)}$
W	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-	-
Fe	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$	-	-
Cu	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$0.45 \cdot 10^{-2}$	$0.31 \cdot 10^{-2}$	$0.67 \cdot 10^{-2}$
Ni	$0.64 \cdot 10^{-2}$	$0.51 \cdot 10^{-2}$	$0.51 \cdot 10^{-2}$	$0.63 \cdot 10^{-2}$
Al	$0.38 \cdot 10^{-2}$	$0.38 \cdot 10^{-2}$	$0.38 \cdot 10^{-2}$	$0.38 \cdot 10^{-2}$

Tableau IV.2: Les valeurs des microdéformations internes de W, Fe, Cu, Ni et Al.

Nous remarquons que pour W et Al la microdéformation interne est constante quelque soit la direction choisie, elle est de $1.39 \cdot 10^{-2}$ pour W et de $0.38 \cdot 10^{-2}$ pour Al, tandis que pour Cu, Fe et Ni les valeurs des microdéformations internes sont beaucoup plus dispersées d'une direction à une autre. Par exemple, pour le cuivre, la microdéformation interne suivant la direction $\langle 100 \rangle$ est de $1.07 \cdot 10^{-2}$, $0.45 \cdot 10^{-2}$ pour la direction $\langle 110 \rangle$, $0.31 \cdot 10^{-2}$ pour la direction $\langle 111 \rangle$ et $0.67 \cdot 10^{-2}$ pour la direction $\langle 311 \rangle$.

Selon le tableau IV.1, les directions: $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont respectivement élastiques, dures, moyennement dures, et très douces pour le cuivre. Cette variation est précisément l'inverse de la variation des microdéformations internes montrées dans le tableau IV.2, où les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ présentent respectivement des microdéformations internes très faibles, moyennes et très fortes. Une interprétation basée sur l'anisotropie élastique est confirmée par d'autres expériences sur des poudres fortement déformées, tel que le broyage des poudres Ni et Al cubique à face centrée. Ces deux éléments représentent deux facteurs d'anisotropie tout à fait différents, ainsi que des éléments cubiques centrés Fe (anisotrope élastique) et W (isotrope élastique) voir tableau IV.1.

Les figures IV.(3 et 4) représentant respectivement Al, W et Ni, Fe montrent pour Al et W une dispersion plutôt uniforme des microdéformations internes quelque soit la direction cristallographique choisie, tandis que Ni et Fe, avec des facteurs d'anisotropie respectivement de 2.59 et 2.4, donnés par le tableau IV.1, montrent des données dispersées de microdéformations internes.

La taille des cristallites de W, Fe, Cu, Ni et Al a été déterminée à partir des figures IV.(3 et 4) en traçant une ligne moyenne joignant tous les points présentés dans le graphe et en utilisant l'expression de Hall williamson (IV.4.p 38).

Elément	Taille des cristallites (nm)
W	16
Fe	70
Cu	300
Ni	90
Al	>300

Tableau IV.3: Les tailles de cristallites de W, Fe, Cu, Ni et Al.

Elles sont représentées dans le tableau IV.3. Nous remarquons que W et Fe présentent des tailles de cristallites plus petites que celles présentées par Al, Cu et Ni. La taille des cristallites de W et Fe est de l'ordre respectivement de 16nm et 70nm. Par contre, les tailles de cristallites de Cu et Al sont grandes. La taille des cristallites de cuivre a été déterminée à l'aide du MET car nous n'avons pas pu les déterminer par l'analyse de diffraction des rayons-x. Cela est bien montré par les figures IV.2 et IV.3.a où nous remarquons que la courbe de Hall-Williamson pour Cu et Al passe par zéro. Quant à la taille des cristallites de Ni, elle est d'environ 90nm.

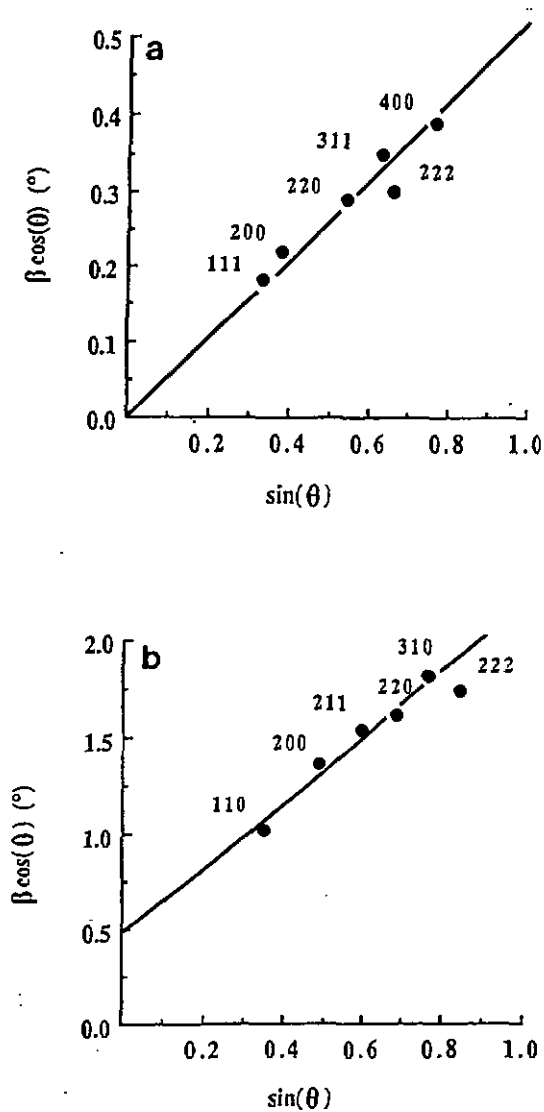


Figure IV.3: Courbe Hall-Williamson illustrant la variation de largeur à mi hauteur avec l'angle de Bragg pour (a) Al broyé pendant 6h, (b) W broyé pendant 40h.

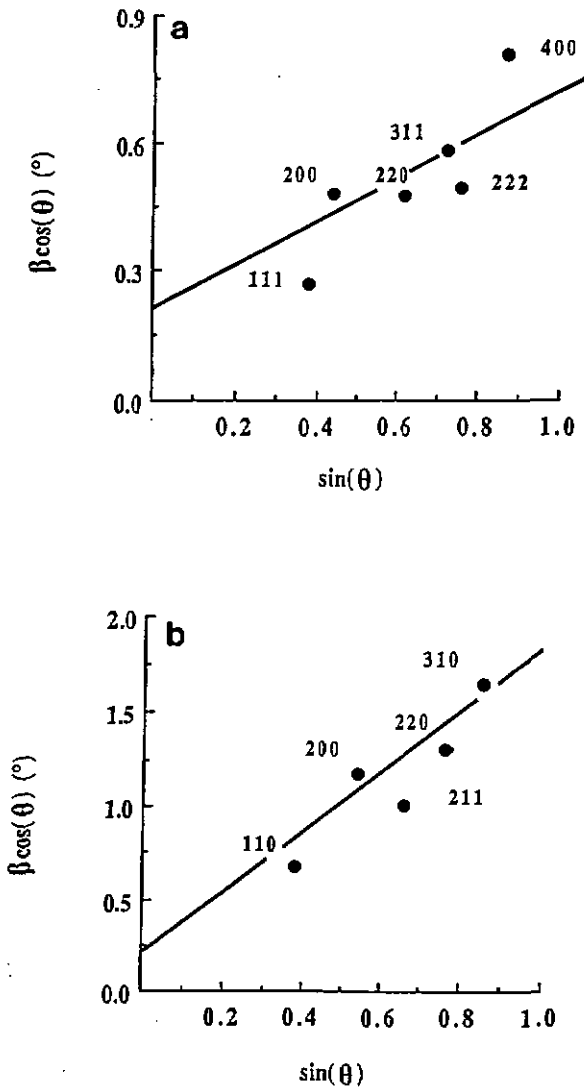


Figure IV.4: Courbe Hall-Williamson illustrant la variation de largeur à mi hauteur avec l'angle de Bragg pour (a) Ni broyé pendant 6h, (b) Fe broyé pendant 40h.

IV.3 Etude des poudres Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) broyées.

Plusieurs travaux citent qu'on peut obtenir une structure microcristalline ou nanocristalline à l'aide du processus de broyage en broyant des éléments immiscibles [13, 102, 103] ou des éléments miscibles l'un dans l'autre tel que Fe ou Cu [14, 15]. Ces structures obtenues sont le résultat d'une relaxation de la structure fortement travaillée à froid. Basés sur l'échelle de valence de Hume-Rothery [136], des alliages ont été choisis en augmentant le rapport électron / atome de 1 jusqu'à 1.4. Cette augmentation du rapport électron / atome a été faite en faisant varier la nature de soluté. Ce rapport est connu pour entraîner une baisse d'énergie du défaut d'empilement.

IV.3.1 Microdéformation en fonction du rapport électron / atome.

Nous avons broyé les alliages Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) et le cuivre respectivement pendant une durée de 40h et 20h. Nous avons choisi ces temps de broyage afin d'éviter le collage du cuivre sur les parois des conteneurs et de s'assurer que tous les solutés choisis ici dans cette étude sont en solution dans la matrice de cuivre à l'exception de Nb.

Nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons-x et à l'aide de l'expression de Hall-Williamson (IV.4.p 38), nous avons déterminé les microdéformations internes suivant 3 directions cristallographiques différentes pour chaque alliage. Nous constatons que l'effet des alliages, avec des rapports électron / atome plus grands entraînent une diminution de l'énergie de défauts d'empilement. alors ils provoquent une augmentation significative des microdéformations internes contenues dans les poudres.

La figure IV.5 présente les valeurs des microdéformations internes mesurées suivant 3 directions cristallographiques différentes. Nous constatons que selon la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ et $\langle 222 \rangle$ nous avons des valeurs un peu plus faibles que les valeurs moyennes obtenues en prenant toutes les directions cristallographiques: $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 311 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ et $\langle 222 \rangle$. Les valeurs des microdéformations internes selon la direction cristallographique $\langle 200 \rangle$ et $\langle 400 \rangle$ sont les plus élevées par rapport aux deux autres directions cristallographiques.

La figure I.5 montre une légère augmentation des microdéformations internes pour les alliages Cu-10at%(Al, Zn), Cu-5at%Sn par rapport au cuivre. Malgré l'égalité du rapport électron / atome égal à 1.3 correspondant aux alliages Cu-10at%Si et Cu-10at%Sn, la valeur de microdéformation interne est tout à fait différente suivant les trois directions cristallographiques: l'alliage Cu-10at%Sn présente une valeur de microdéformation interne

supérieure à Cu-10at%Si et aussi à l'alliage Cu-10at%Si-40h traité thermiquement à 600°C pendant 1h et broyé à nouveau pendant 30h. Ces deux alliages présentent presque la même valeur de microdéformation interne. Nous remarquons également une augmentation très nette des microdéformations internes lorsque le rapport électron / atome prend une valeur de 1.4 correspondant à l'alliage Cu-10at%Nb. Cette différence suggère éventuellement que le durcissement de cet alliage soit contrôlé par un mécanisme de déformation tout à fait différent. Cela pourrait être dû à la fraction atomique des particules de Nb restant hors solution. Cette dernière peut contribuer au durcissement du matériau à l'aide du mécanisme d'interaction particules-dislocations.

IV.3.2 Taille des cristallites en fonction du rapport électron / atome.

La figure IV.6 montre des tailles de cristallites en fonction du rapport électron / atome pour les alliages Cu - (5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) et le cuivre broyés respectivement pendant 40h et 20h. Nous constatons des tailles de cristallites variant aux environs de 105nm pour Cu 10at%Zn, 75nm pour Cu-10at%Al, 55nm pour Cu-10at%Sn, 30-35nm pour Cu-10at%Si broyé 40h ou le Cu-10at%Si-600°C broyé 30h, 80nm pour Cu-10at%Nb et le cuivre a une taille de 40nm. Cette figure montre aussi une grande dispersion des tailles de cristallite: elle est due aux imprécisions des mesures expérimentales, étant donné que notre échelle est très sensible à la moindre variation (provoquée par le choix de la pente) rendant impossible l'examen plus en détail de cette variation.

IV.3.3 Microdureté en fonction du rapport électron / atome.

Nous constatons que la gamme des valeurs électron / atome examinée ici entraîne une baisse significative de l'énergie de défaut d'empilement d'environ 80 mJ / m² jusqu'à 5mJ / m² pour les alliages de cuivre [104]. La baisse de cet énergie rend difficile le glissement dévié des dislocations. Par conséquent, le degré de durcissement du matériau par soluté augmente d'une façon significative [37, 101]. Nous avons effectué des essais de microdureté sur les alliages (5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) broyés pendant 40h et le cuivre broyé pendant 20h. Cette expérience a été réalisée aussi sur le Cu-10at%Si broyé pendant une durée de 40h suivi d'un traitement thermique à 600°C pendant 1h sous Argon. Ce traitement thermique des poudres a été fait pour être sûr que la totalité du silicium est en solution. Cela a été suivi d'un nouveau broyage pendant 30h. Nous avons pu remarquer que cet alliage a presque la même valeur de microdureté que Cu-10at%Si-40h. Le choix de Si a été fait car cet élément est connu pour affecter significativement l'énergie de défaut d'empilement et peu le durcissement du matériau. Cela est bien illustré dans la figure II.4.

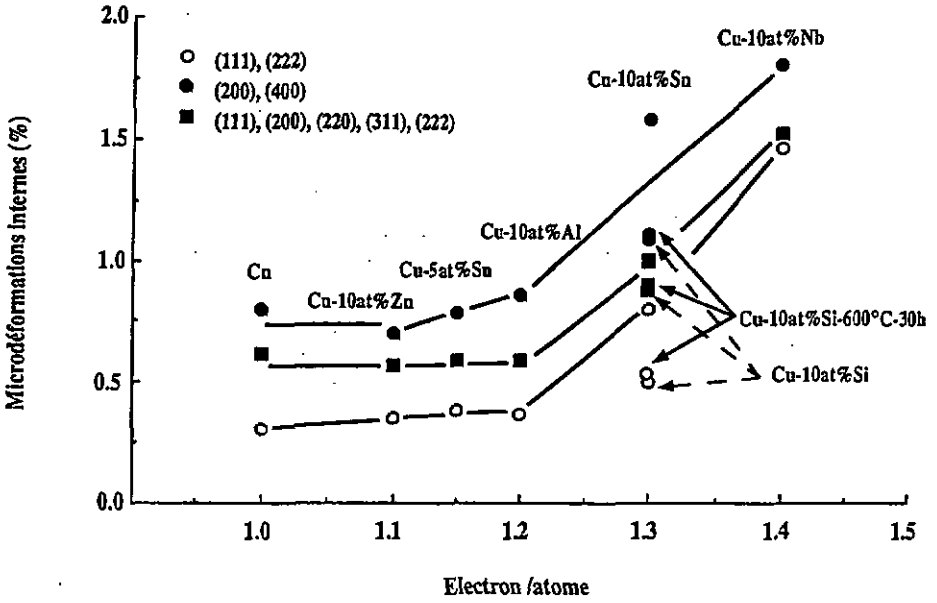


Figure IV.5: Courbe montrant les microdéformations internes en fonction du rapport électron / atome.

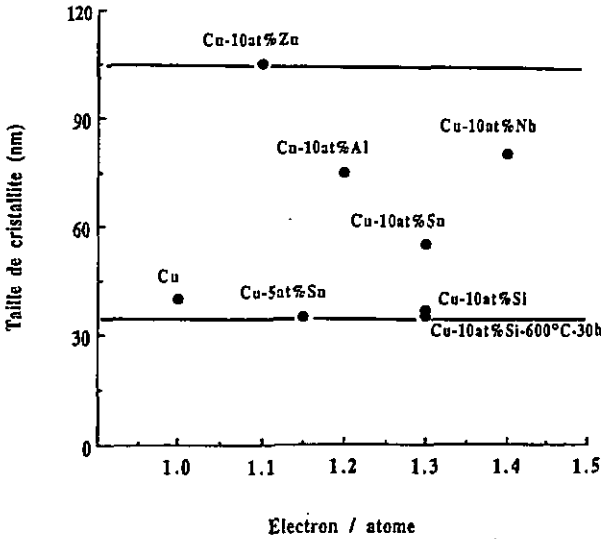


Figure IV.6: Courbe montrant la taille de cristallite en fonction du rapport électron / atome.

La figure IV.7 montre une variation croissante des valeurs de microdureté en fonction du rapport électron / atome. Pourtant les alliages correspondant à un rapport électron / atome de 1.3, représentés par les alliages Cu-10at%(Sn, Si), ne présentent pas la même valeur de microdureté: l'alliage Cu-10at%Sn a une valeur de microdureté de l'ordre de 380kgmm^{-2} tandis que l'alliage Cu-10at%Si-40h et l'alliage Cu-10at%Si-40h traité thermiquement à 600°C pendant 1h et broyé à nouveau pendant 30h présentent une valeur de microdureté d'environ 300kgmm^{-2} . Cette différence suggère que c'est la nature du soluté et son interaction avec les dislocations qui est différent dans ces cas.

IV.3.4 Variation des tailles des cristallites en fonction de la température de recuit.

Des analyses ont été effectuées sur le cuivre et l'alliage Cu-10at%Sn, broyés respectivement pendant une durée de 20h et 40h. Ces alliages ont été traités thermiquement à différentes températures 300°C , 400°C et 700°C pendant 1h sous Argon. Nous avons choisi ces températures de recuit dans le but de provoquer une restauration des microdéformations internes suivie d'un processus de recristallisation de la matrice tout en espérant d'obtenir des grains fins.

La détermination des tailles des cristallites a été faite par diffraction des rayons-x. A l'aide de l'expression de Hall-williamson (IV.4.p 38) nous avons déterminé la taille des cristallites selon la direction $\langle 111 \rangle$ et $\langle 222 \rangle$ grâce à la bonne définition des pics dans les diffractogrammes. La figure VI.8 montre que la taille des cristallites de cuivre est aux environs de 40nm juste après le broyage. Cette taille ne varie pas beaucoup lorsque nous augmentons la température de recuit. Elle passe de 40nm à environ 80nm pour les températures de recuit de 300°C , 400°C et 700°C .

Les tailles des cristallites de Cu-10at%Sn ont un comportement tout à fait semblable: elles varient peu lorsque nous augmentons la température de recuit. Cette taille diminue d'une valeur d'environ 60nm juste après le broyage pour atteindre une valeur d'environ 30nm à une température entre 300°C et 700°C .

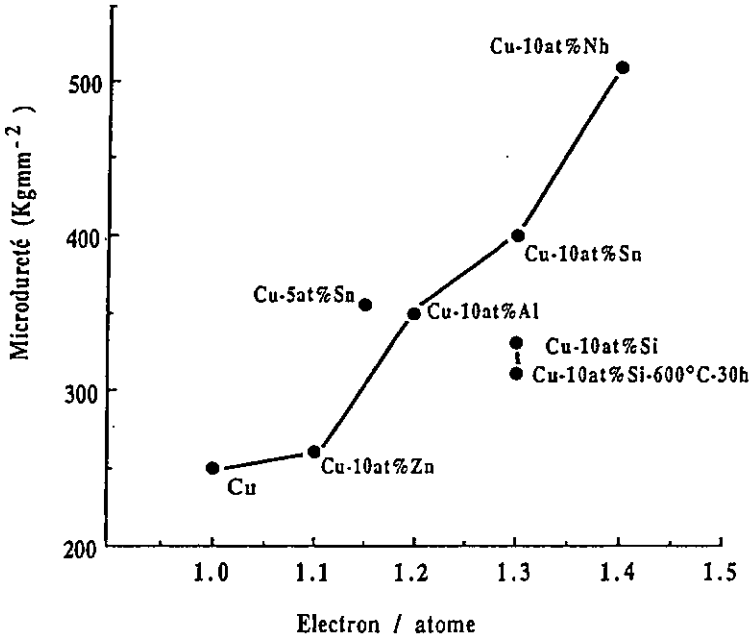


Figure IV.7: Courbe montrant la microdureté en fonction du rapport électron / atome.

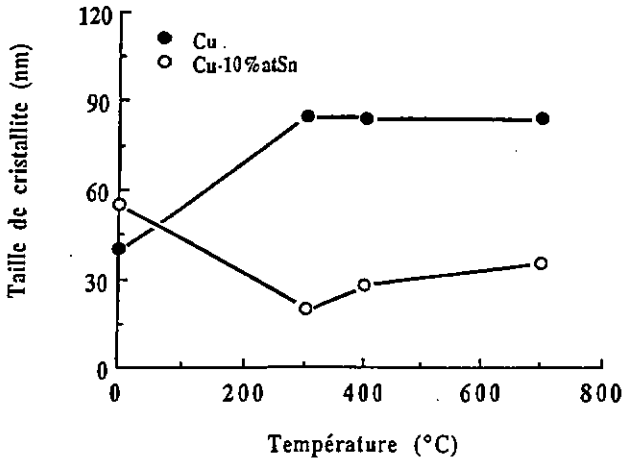


Figure IV.8: Variation des cristallites en fonction de la température de recuit.

IV.3.5 Essais de traction.

Des essais mécaniques (traction) ont été effectués sur le cuivre broyé pendant 20h et extrudé à 550°C ou 600°C puis traité thermiquement pendant 1h à 700°C sous Argon.

Température de recuit (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} 10^{-2}
550°C	377	377	0.40
600°C	367	471	1.06
700°C	321	384	1.30

Tableau IV.4: Les différents résultats des essais de traction.

Le tableau IV.4 résume les résultats de contrainte d'écoulement $\sigma_{0.2}$, la contrainte maximale σ_{\max} et la déformation maximale ϵ_{\max} . Nous remarquons que les valeurs des contraintes d'écoulement et les contraintes maximales (pour les trois températures 550°C, 600°C et 700°C) sont presque constantes. Pour la ductilité nous avons mesuré la déformation maximale qui augmente en fonction de la température de recuit. Elle atteint 1.30% à 700°C.

V. Etude des matériaux Cu-(10, 14, 28)vol%Nb.

V.1 Etude du matériau à l'état poudre:

V.1.1 Etudes métallographiques.

Nous avons broyé du Cu avec des fractions atomiques de 7, 10, et 20% de Nb sous formes de poudres pures. Ces fractions correspondent à des fractions volumiques de 10, 14 et 28%. Les observations optiques des poudres broyées mécaniquement montrent l'état du mélange des poudres. Après une attaque chimique au "sirop d'orange" dont la composition chimique est donnée dans le chapitre III, la figure V.1 illustre l'aspect général de la morphologie des particules de poudre et leur degré de mélange de matériaux Cu-28vol%Nb, après un temps de broyage de 12h. Elle montre des lamelles de Cu et Nb. Les couches blanches représentent Nb et le reste la matrice de Cu, la taille de ces particules de poudre est d'environ 250 μ m. Ces dernières sont visibles au microscope optique et confirmées sur des matériaux compacts au microscope électronique à balayage. Elles ont une épaisseur de 0.5 μ m. Cela implique que le broyage des poudres n'est pas toujours complet et qu'un raffinement de la microstructure est toujours possible en augmentant le temps de broyage .

Des analyses métallographiques ont été faites au microscope électronique en transmission sur des poudres. La figure V.2.a montre une photo représentant une microstructure très fine des poudres broyées pendant 50h de l'alliage Cu-14vol%Nb. Les particules de Nb sont présentées ici par des petites taches blanches ou à l'aide de contraste de moiré sous forme de franges. Ces particules de petites tailles ont été très difficiles à observer au MET à cause de la microstructure du matériau qui est très fine. Nous avons constaté un grossissement très important de ces particules de Nb, provoqué par la chaleur apportée par le faisceau d'électrons du microscope en transmission après plusieurs minutes d'examen au MET. Il a été très difficile d'estimer cette température.

L'observation des poudres révèle, pour l'alliage Cu-14vol%Nb, après un temps de broyage de 50h, ainsi que pour les 2 autres compositions, des tailles du grain de Cu larges (avec une gamme de tailles qui se situent entre 1/4 μ m et 1/2 μ m). Cette observation des poudres montre aussi des particules de Nb très fines d'environ 6nm aussi bien que des grosses particules de 100nm. Elles sont représentées dans la figure V.2.b par des petites taches noires distribuées à l'intérieur de grain. L'observation de ces poudres ne montre aucune présence de phase amorphe. Cette conclusion est valable pour les trois compositions des matériaux étudiées dans le cadre de ce travail.

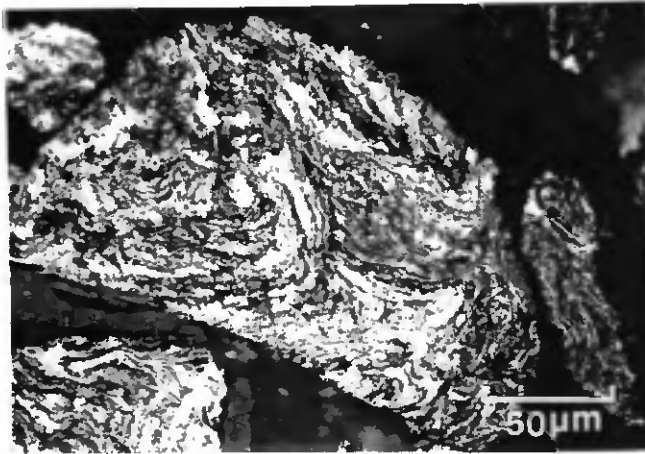


Figure V.1: Un exemple de l'alliage Cu-28vol%Nb broyé pendant 12h.

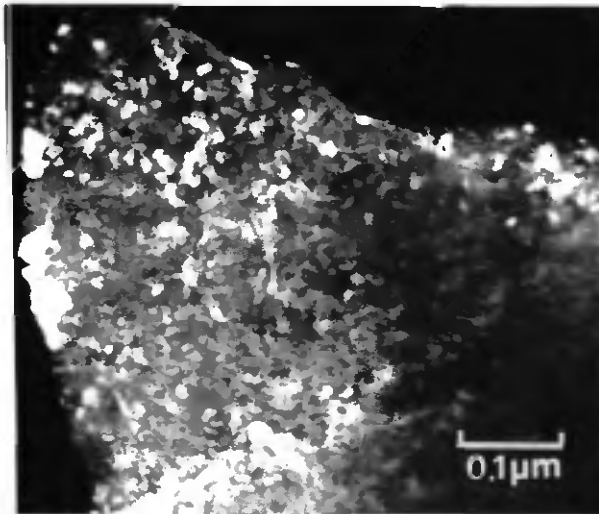


Figure V.2.a: La microstructure d'une particule de poudre prise au MET, l'alliage est Cu-14vol%Nb broyé pendant 50h.

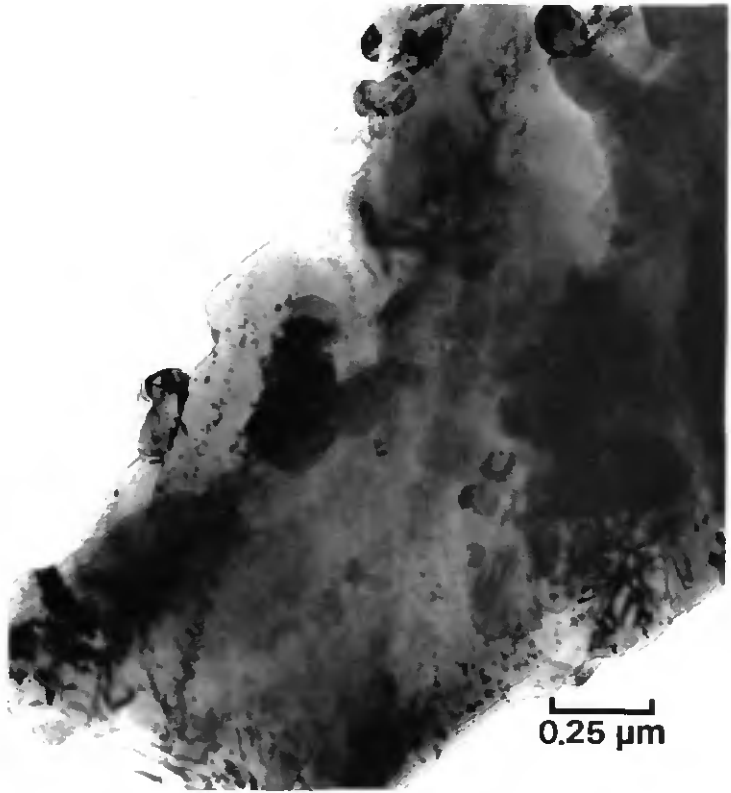


Figure V.2.b: La microstructure d'une particule de poudre prise au MET, l'alliage est Cu-14vol%Nb broyé pendant 50h.

V.1.2 Essais de microdureté.

Le broyage des poudres a été fait pendant des durées différentes. L'évolution de la microdureté des alliages (14, 28)vol%Nb à température ambiante et après traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes sous Argon a été suivie de près (voir figure V.3). Cette température est la même pour l'opération de consolidation, elle se fait dans la plupart des cas à 700°C. La microdureté de l'alliage Cu-14vol%Nb augmente continuellement et sensiblement jusqu'à un temps de broyage de 50h, puis commence à se stabiliser. Cette saturation de dureté en fonction du temps de broyage a été remarquée par plusieurs auteurs [25, 26] et aussi par Schroth [18] en broyant l'alliage Cu-10vol%Mo après un temps de broyage de 35h.

Les mêmes résultats ont été remarqués pour l'autre composition avec une fraction volumique de 28vol%Nb. Cette dernière a une valeur de microdureté plus élevée. Les traitements thermiques effectués sur ces alliages ont provoqué une chute importante de la microdureté proportionnelle à la fraction volumique de la deuxième phase (Nb) mise au départ. Cette chute de microdureté est très importante au début du broyage mais au fur et à mesure qu'on augmente le temps de broyage cet écart devient faible. Par contre, pour l'alliage Cu-14vol%Nb, l'écart entre la microdureté à l'état broyé et à l'état traité thermiquement reste inchangé.

L'amélioration de dureté de ces matériaux a été bien remarquée puisqu'en passant d'un temps de broyage de 12h à un temps de 50h, on augmente la valeur moyenne de microdureté de 480Kgmm^{-2} à 575Kgmm^{-2} dans le cas de l'alliage Cu-28vol%Nb et de 410Kgmm^{-2} à 510Kgmm^{-2} pour l'alliage Cu-14vol%Nb, c'est à dire une augmentation d'environ 25%. Cette amélioration du durcissement en fonction du temps a été aussi confirmée sur des matériaux compactés.

La figure V.4 montre la variation de microdureté des poudres contenant (10, 14, 28)vol%Nb broyés pendant 12h et traités à des températures variant de 600°C à 1000°C pendant 1h sous Argon. Nous remarquons qu'à une température de 600°C la valeur de la microdureté de Cu-28vol%Nb est la plus élevée: elle est de 460Kgmm^{-2} devant celle de Cu-14vol%Nb puis du Cu-10vol%Nb qui se situe aux environs de 430Kgmm^{-2} . Cependant, à partir de 700°C nous constatons un renversement des valeurs. Cet écart s'accroît à haute température puisque seul la composition Cu-10vol%Nb se maintient bien à haute température tandis que la microdureté de Cu-(14, 28)vol%Nb chute rapidement et atteint 260Kgmm^{-2} pour Cu-14vol%Nb et 230Kgmm^{-2} pour l'alliage Cu-28vol%Nb.

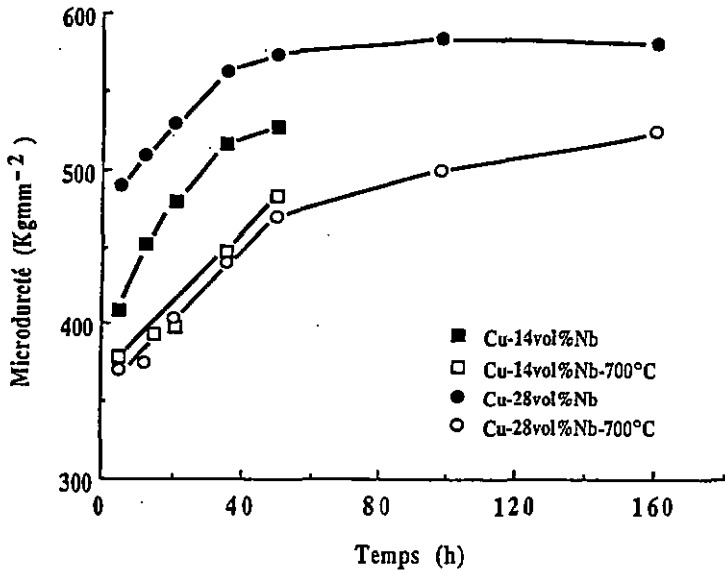


Figure V.3: Variation de microdureté des poudres broyées en fonction du temps de broyage.

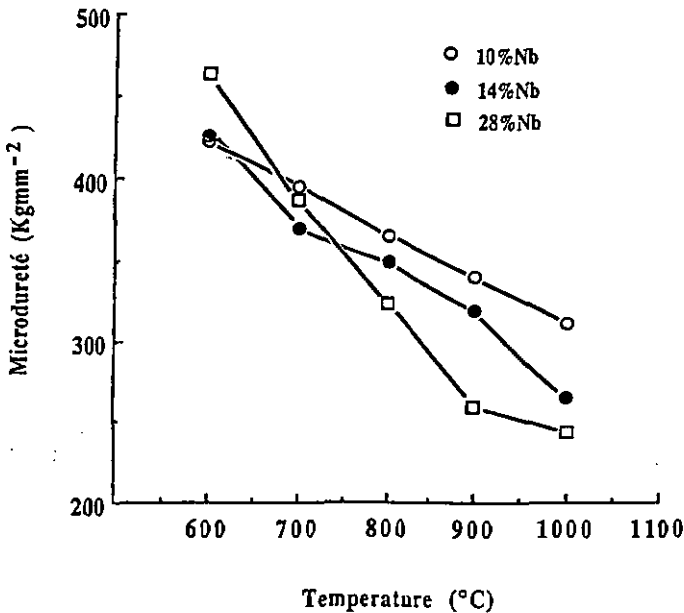


Figure V.4: Variation de microdureté des poudres broyées en fonction de la température de recuit.

V.1.3 Analyse de structure par diffraction des rayons-x.

Afin de s'assurer de la composition de notre alliage, des opérations de pesée des billes, avant et après le broyage ont été faites. Les résultats révèlent qu'il y a une très faible quantité de fer provenant des billes et des conteneurs utilisés. De plus, dans le but de quantifier ces quantités d'impuretés surtout le fer, des analyses par le système EDS au microscope électronique à balayage ont été faites sur l'alliage Cu-28vol%Nb. Celui-ci a été broyé pendant 12h. Ces analyses ont été faites à 3 endroits différents, la matrice Cu, les particules de Nb et l'ensemble de l'échantillon. Ces analyses confirment qu'il y a respectivement 0.40, 0.73 et 0.50 pour cent poids de fer.

L'analyse par diffraction des rayons-x des poudres nous a permis d'avoir des diagrammes de diffraction à différents temps de broyage: 12, 50, 100h (voir figure V.5). Ils présentent un élargissement des pics de Cu et Nb et la disparition complète de quelques pics quand nous approchons 100h, par exemple le pic de Nb(211) et Cu (222). Cet élargissement est dû aux raffinements de la microstructure de l'alliage et aux microdéformations internes introduites pendant le broyage. Les diagrammes de diffraction obtenus montrent qu'aucune phase amorphe, ni oxyde, ni impureté (en particulier le fer qui peut provenir des billes et des conteneurs d'acier utilisés n'a été détecté).

L'augmentation de l'élargissement des pics des raies de diffraction a été suivie à l'aide d'une mesure de la largeur à mi hauteur des pics majeurs en fonction du temps de broyage et en utilisant l'expression (IV.1.p 38). La figure V.6 montre cette augmentation d'élargissement des pics de diffraction représentée ici par (111) pour le cuivre et (110) pour le niobium. Ces derniers ont été choisis car ils sont bien définis et précis sur les diffractogrammes. L'élargissement de ces pics augmente rapidement au début du broyage en passant de 0.2° pour Cu et 0.3° pour Nb, pendant un temps de broyage de 2h à 1° et 1.2° respectivement pour Cu et Nb au environ de 40h. Elle se stabilise vers 50h.

Les deux effets à l'origine de cet élargissement des raies de diffraction en augmentant le temps de broyage peuvent être analysés en utilisant l'expression de Hall-Williamson (IV.2.p 38). La figure V.7 montre la variation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'angle de Bragg. Elle montre que la courbe de Hall-Williamson passe par zéro quelque soit le temps de broyage pour le cuivre et que la détermination de ϕ (diamètre de cristallite diffractante), déduit à partir de l'ordonnée à l'origine est impossible. Cela entraîne que les cristallites de Cu sont très grandes (>300nm). Quant à la détermination des tailles de particules de Nb elles ont été calculées à partir de droites tracées avec deux points seulement.

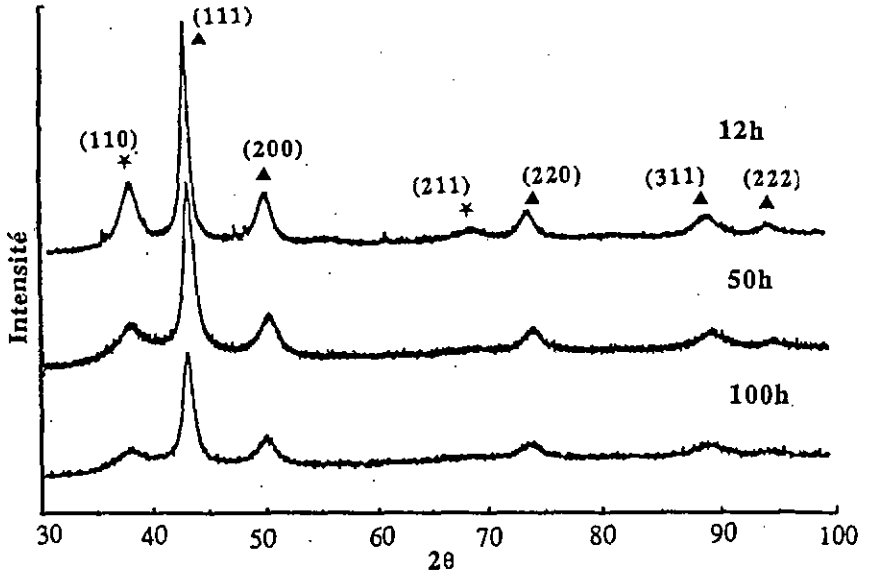


Figure V.5: Profil des raies de diffraction de l'alliage Cu-28vol%Nb broyée pendant différents temps de broyage, Cu (▲) et Nb (*).

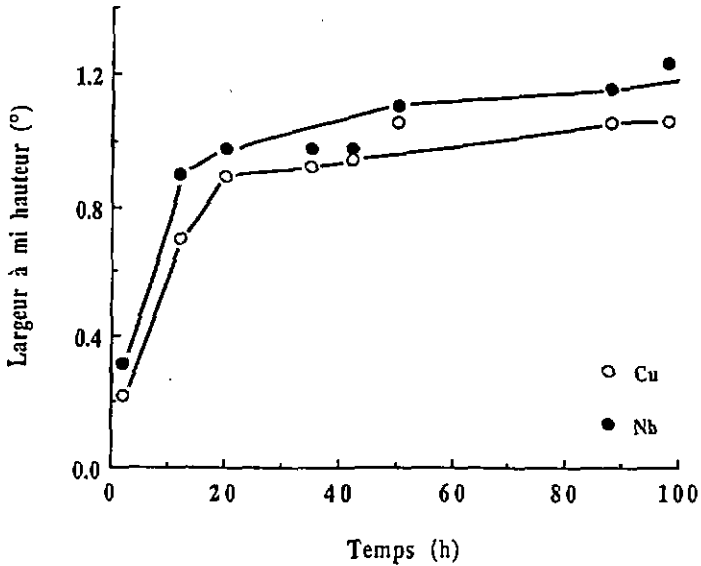


Figure V.6: Variation de la largeur à mi hauteur en fonction du temps de broyage.

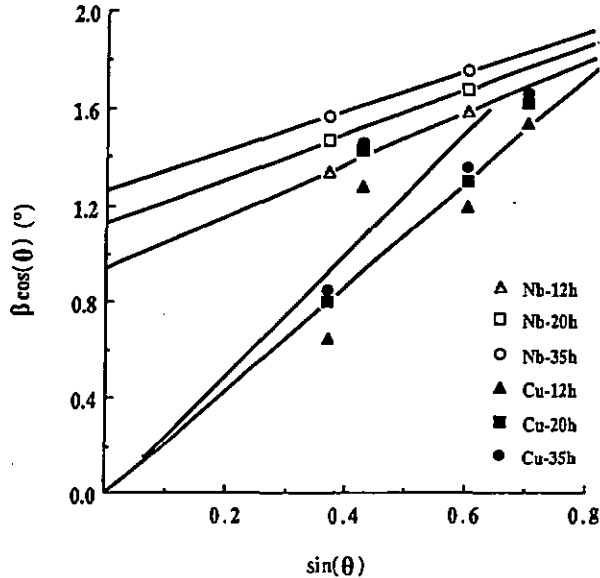


Figure V.7: Courbes de Hall-Williamson pour l'alliage Cu-28vol%Nb broyé pendant différentes durées.

Ce manque de résultats provient des pics de Nb qui deviennent mal définis ou disparaissent complètement quand on augmente le temps de broyage. Ceci est bien illustré par la figure V.5. Le diamètre des particules de Nb diminue avec l'augmentation du temps de broyage, il passe de 9nm pour un temps de 12h à 7nm pour 20h et enfin nous trouvons 6nm pendant un temps de 35h. De plus, l'examen de ces poudres broyées entre 12h et 35h montre qu'il y a à peu près 2% de *microdéformations internes retenues dans la matrice* contribuant au durcissement du matériau.

L'évolution du paramètre de maille a_{Cu} a été suivie par l'analyse de diffraction par rayons-x. L'erreur dans la détermination de ce paramètre est relativement grande. Nous avons essayé d'éviter les erreurs suivantes :

1. Si l'échantillon n'est pas dans le plan diffractant: l'angle exact qui correspond à la position de Bragg sera décalé un peu et peut introduire des erreurs dans la mesure de la valeur exacte de a_{Cu} .
2. Si l'échantillon est un peu incliné sur le porte échantillon, il peut produire aussi un léger décalage par rapport à la position de Bragg. Ce décalage s'amplifie aux angles de diffraction élevés. Nous avons choisi du Mn, sous forme de poudre élémentaire pure car il a des raies de diffraction plus proches de celles de cuivre et elles sont très étroites. Ce dernier nous a permis de corriger ce décalage en prenant l'une des raies correspondant à l'angle 23.93° comme

position de référence dans tous les cas. La figure V.8 montre la variation du paramètre de maille de cuivre, déduite des réflexions (111) en fonction du temps de broyage des poudres.

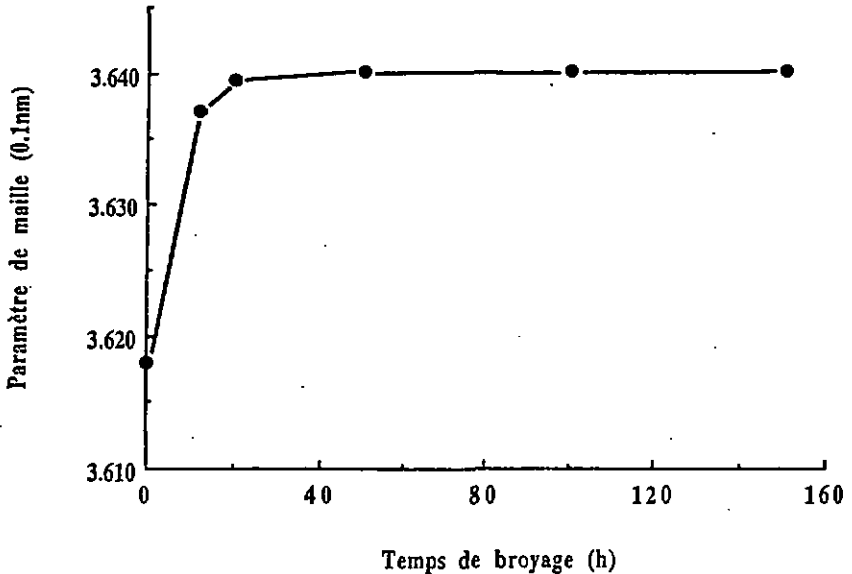


Figure V.8: Variation du paramètre de maille de Cu-Nb en fonction du temps de broyage.

Le choix des plans (111) a été fait pour sa bonne précision et définition. Cependant, nous n'avons pas utilisé les autres plans à cause de leurs angles élevés de diffraction. Ces derniers sont mal définis surtout après une déformation sévère (long temps de broyage). Le paramètre de maille a_{Cu} calculé à partir des données suivantes: une radiation monochromatique $\lambda_{CuK\alpha 1} = 0.1540\text{nm}$ et l'angle $\theta = 43.30^\circ$ [105] est égal à 0.3615nm . Cette valeur est plus faible que celle qui a été mesurée sur les poudres avant le broyage (0.3618nm). Cela est dû probablement à un très léger décalage de l'instrument difficile à éliminer. La figure V.8 montre la variation du paramètre de maille a_{Cu} en fonction du temps de broyage. Il a une valeur de 0.3620nm au début du broyage. Ensuite, il augmente rapidement pour se stabiliser vers 50h en atteignant une valeur de 0.3640nm .

V.1.4 Evolution des microdéformations internes et de la taille du grain en fonction de la température de recuit.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la taille du grain et de la microdéformation interne en fonction de la température de recuit par l'analyse des poudres à l'aide de

la diffraction par rayons-x et des observations au MET sur des matériaux compacts. Après traitement thermique du matériau Cu-14vol%Nb-35h pendant 1h à différentes températures de recuit, la taille du grain de cuivre (inversement proportionnelle à l'ordonnée de la courbe Hall Williamson) diminue en fonction de la température de recuit (voir figure V.9). Cette diminution devient nette à partir d'une température de 500°C. Elle se stabilise à une température comprise entre 700°C et 1000°C.

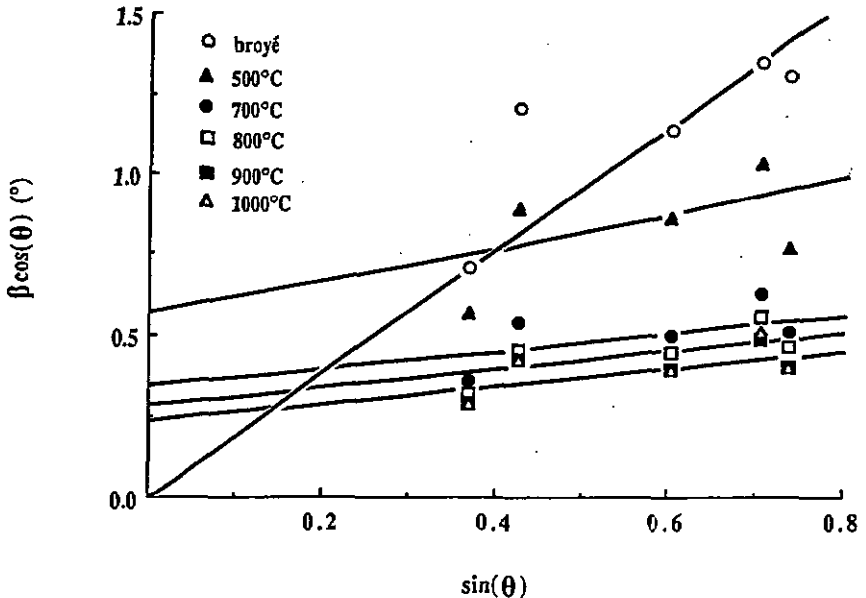


Figure V.9: Courbes de Hall-Williamson pour l'alliage Cu-14vol%Nb broyé pendant 35h et traité thermiquement pendant 1h à différentes températures.

Nous avons suivi l'évolution de la microdéformation interne en fonction de la température de recuit. Nous avons déterminé la microdéformation interne suivant les raies de diffraction (111) et (222) car ces deux raies harmoniques sont bien définies et donnent des pentes bien précises. Dans la figure V.10 nous remarquons que la microdéformation interne juste après le broyage des poudres est très importante. Elle est d'environ 1.5% et commence à diminuer faiblement vers 300°C. Puis, à partir d'une température entre 400°C et 500°C la valeur moyenne de microdéformation interne est de 0.45% et continue à diminuer pour se stabiliser aux environs de 0.24% à des températures entre 900°C et 1000°C.

La figure V.11 montre une taille de grain d'environ 300nm après le broyage. Nous constatons ensuite une diminution de la taille du grain pour atteindre des valeurs de taille nanométrique qui se situent entre 40 et 60nm pour des températures entre 400°C et 700°C. Ils commencent à augmenter de taille à une température de 600°C pour atteindre des tailles moyennes d'environ 250nm. Ceci est bien illustré dans la figure V.11 et confirmé par des photos prises au MET (voir figure V.12). Les tailles de grain au MET, pour les températures jusqu'à 400°C n'ont pas été déterminées à cause de la température jugée trop basse pour la consolidation du matériau. La différence de la taille de grain donnée par ces deux méthodes d'analyse est due aux erreurs expérimentales. L'analyse par MET est plus juste car elle est capable de donner des informations précises dans tout l'échantillon.

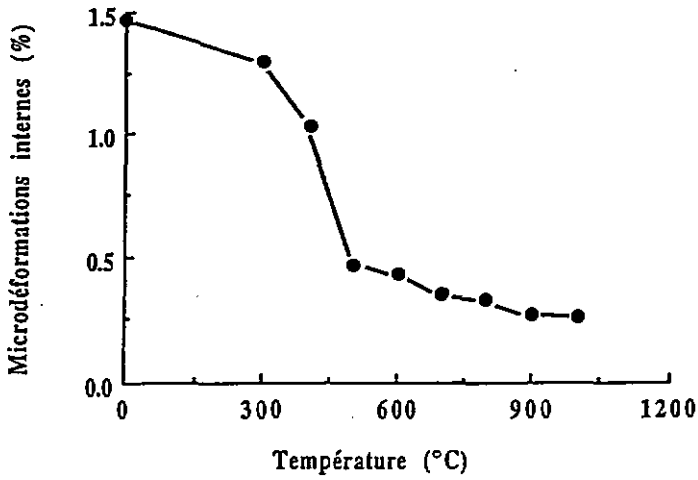


Figure V.10: L'évolution de microdéformation interne en fonction de la température de recuit.

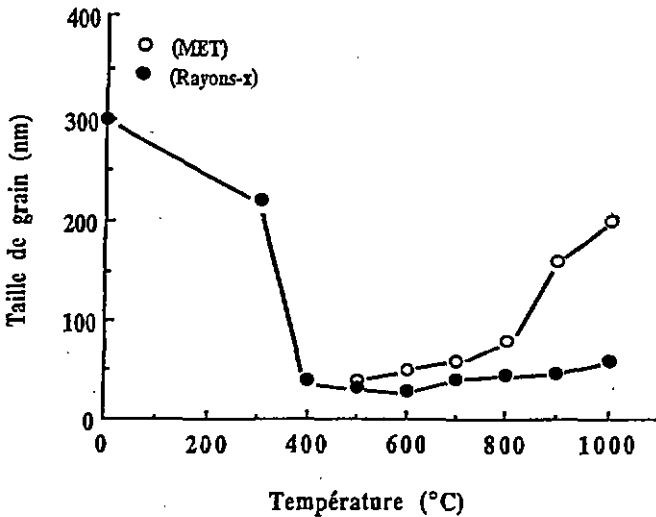


Figure V.11: L'évolution de la taille de grain en fonction de la température de recuit.

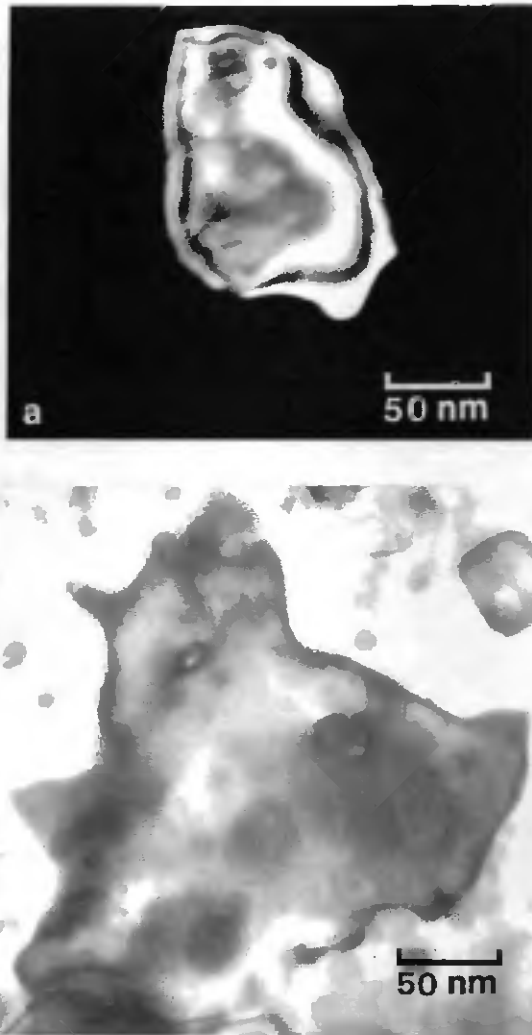


Figure V.12: Photos prises par MET, montrant des tailles de grains de l'alliage Cu-14vol%Nb hroyé pendant 35h et compacté à (a) 600°C, (b) compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C pendant 1h sous Argon.

V.2 Etude du matériau à l'état consolidé:

V.2.1 Etudes métallographiques.

V.2.1.a Observation de la microstructure au microscope électronique à balayage.

L'état de la microstructure des alliages Cu-14vol%Nb broyés pendant 12h et consolidés à une température de 700°C est montré par la figure V.13.(a, b). Il y a toujours des traces de couches de Cu et Nb superposées d'environ 1/2 μ m d'épaisseur. Cette forme de microstructure est une caractéristique des poudres broyées avec deux métaux ductiles [4]. Les couches blanches représentent Nb, le reste est la matrice de cuivre, et les quelques taches noires représentent des impuretés. La figure V.13.(a, b) montre que le broyage des poudres n'est pas toujours complet et confirme les observations optiques des poudres. Cela est aussi vrai pour les deux autres compositions (10, 28) vol%Nb.

Après un temps de broyage de 20h, il n'y a aucun signe de cette microstructure sous forme de couche. Le paramètre temps de broyage rend donc de plus en plus fin les dispersoïdes de Nb. Cela est bien montré sur la figure V.14.(a, b) où nous remarquons les taches blanches représentant ces particules de Nb qui disparaissent en passant d'un temps de 12h à 20h. Ce raffinement de la microstructure après un temps de broyage de 20h peut être expliqué par la génération de nouveaux interfaces par fracture, soudage et déformation de structure entre les deux éléments. L'analyse au microscope électronique à balayage des alliages (10, 14)vol%Nb avec deux temps de broyage différents montre la diminution de f_v (fraction volumique) du Nb visible par MEB à cause de leur petite taille après le passage de 12 à 20h. Cela est dû au raffinement de la microstructure, figure V.14.(a, b). Par conséquent, le microscope électronique à balayage est incapable de détecter des particules très fines, de taille entre 5 et 50nm. Les taches noires qui représentent les impuretés sont toujours présentes pour les deux temps de broyage.

Des observations ont été effectuées également au MEB sur les matériaux Cu-14vol%Nb et Cu-28vol%Nb broyés pendant 12h et compactés à 700°C. La figure V.14.(c, d) illustre la microstructure de ces deux matériaux. Nous constatons que les particules de Nb dans le cas de Cu-28vol%Nb sont beaucoup plus grandes que celles de Cu-14vol%Nb. Cette différence de taille peut être expliquée par le temps de broyage qui est insuffisant pour affiner cette microstructure lorsqu'on a une fraction volumique de Nb élevée. Donc l'effet de broyage dépend aussi de la fraction volumique de la deuxième phase mise au départ.

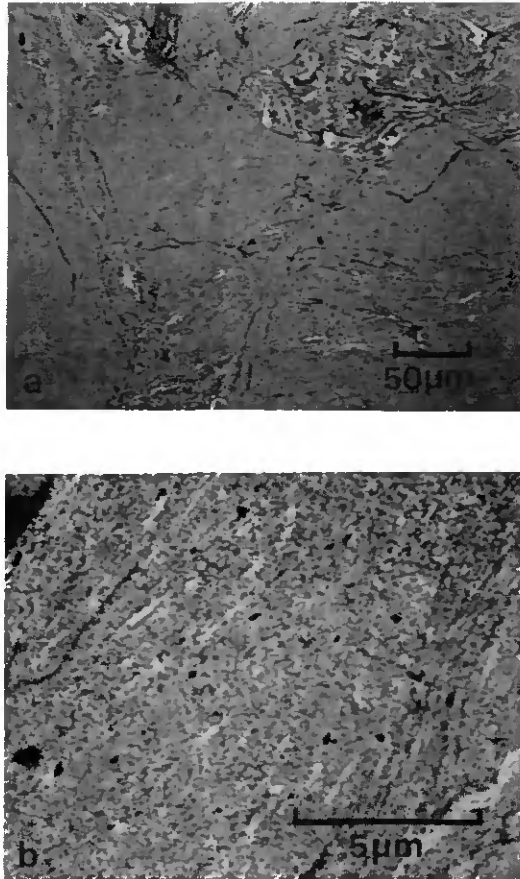


Figure V.13: Photos prises au MEB, elles montrent la microstructure de l'alliage Cu-14vol%Nb consolidé à 700°C qui n'est pas complètement broyé pendant 12h.

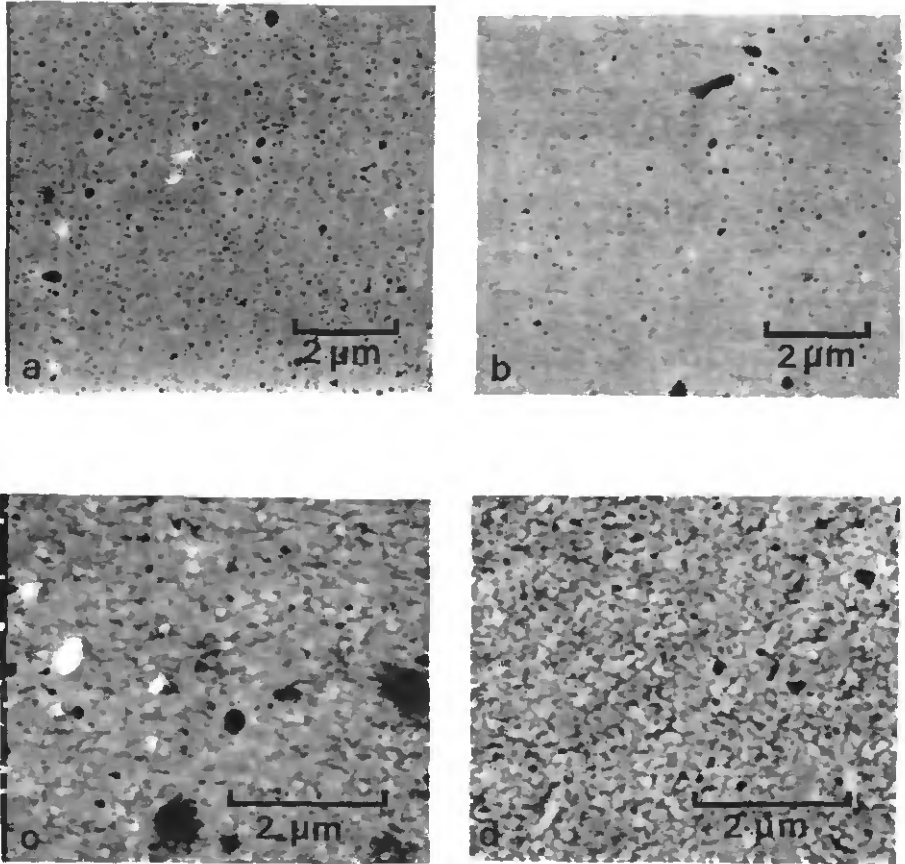


Figure V.14: Photos prises au MEB, elles montrent le raffinement de la microstructure lors d'un broyage long, l'alliage est Cu-10vol%Nb compactés à 700°C, (a) broyé pendant 12h, (b) 20h. Microstructure des matériaux broyés pendant 12h et compactés à 700°C, (c) Cu-14vol%Nb, (d) Cu-28vol%Nb.

66. Résultats.

Les alliages Cu-(10, 14, 28)vol%Nb ont été consolidés à une température de 700°C, jugée suffisante pour avoir des particules de poudres bien soudées les unes aux autres, donc un matériau bien compact et facilement usinable afin d'avoir des échantillons pour les essais mécaniques. Le paramètre température, apporté par les différents traitements thermiques pendant 1h sous Argon influence la taille des particules de Nb quelle que soit la composition étudiée ici. Cela est montré par les photos prises au microscope électronique à balayage pour les trois alliages Cu-(10, 14, 28)vol%Nb, les particules de Nb ont subi un grossissement sensible pendant les températures 800°C, 900°C et 1000°C. La figure V.15.(a, b) montre les particules de Nb sous forme de taches blanches qui grossissent et diminuent en nombre quand on augmente la température de recuit. Les taches noires sont des impuretés dans le matériau, le reste est la matrice de Cu.

Le grossissement des particules de Nb s'amplifie avec la fraction volumique mise au départ. Ce phénomène est montré en comparant les différentes compositions par la figure V.16.(a, b). En plus, nous constatons une coalescence des particules de Nb, bien prononcée pour l'alliage Cu-28vol%Nb après un traitement thermique à 1000°C pendant 1h en comparaison à Cu-14vol%Nb qui a subi les mêmes traitements thermiques. La figure V.16.b montre aussi des plages blanches représentant les particules de Nb sous forme de lamelles mal broyées après coalescence dans le cas de Cu-28vol%Nb.

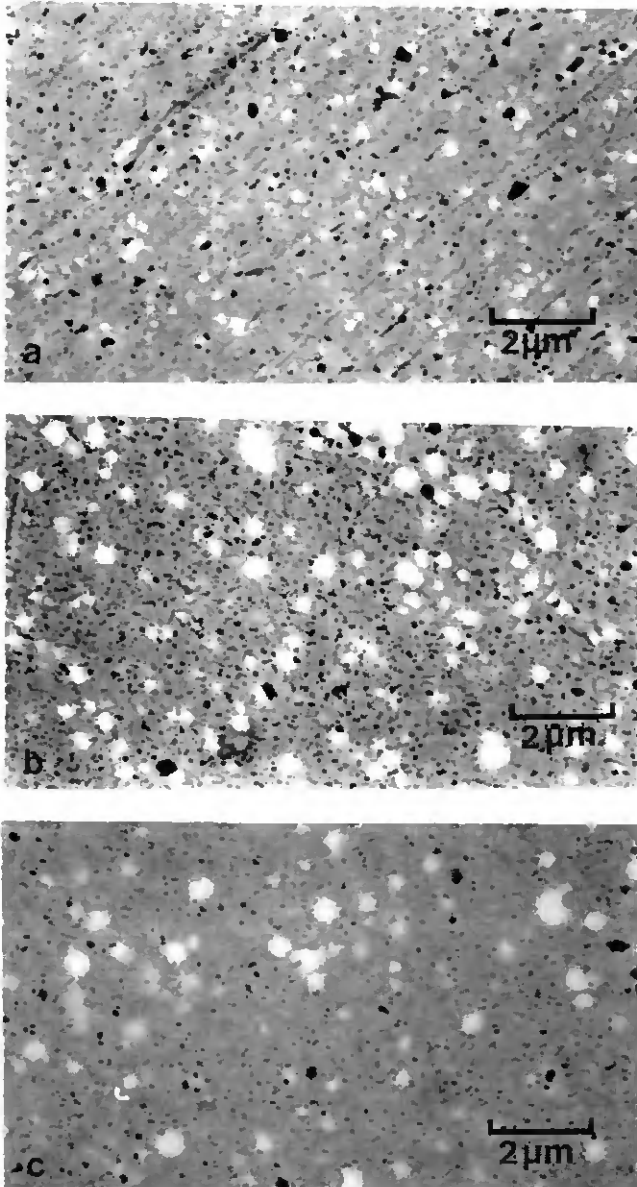


Figure V.15: Photos prises au MEB, elles montrent la microstructure de l'alliage Cu-10vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h. (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

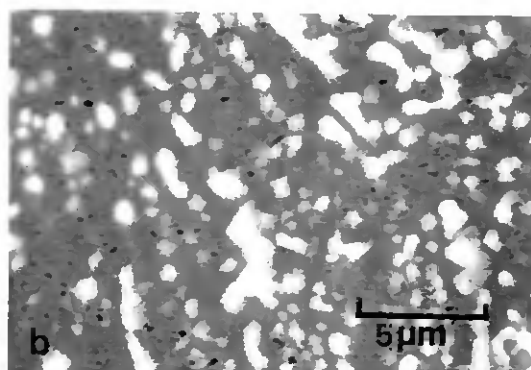
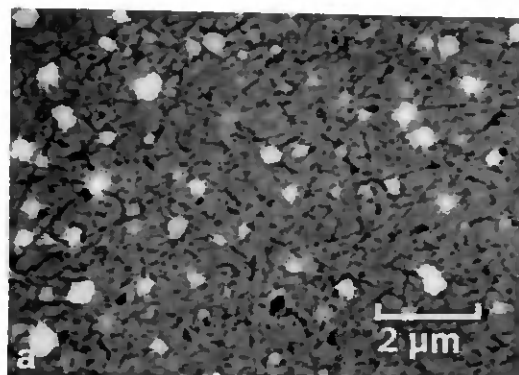


Figure V.16: Photos prises au MEB, elles montrent la microstructure des matériaux broyés pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à 1000°C. (a) Cu 14vol%Nb. (b) Cu-28vol%Nb.

V.2.1.b Observation de la microstructure au microscope électronique en transmission.

La microstructure vue au microscope électronique en transmission des alliages consolidés à 700°C de l'alliage Cu-14vol%Nb broyé pendant 35h est représentée par la figure V.17. Nous constatons une microstructure très fine avec des tailles de grain entre 40 et 60nm. Il n'y a aucun signe de dislocations ni signe de boucles de dislocation autour des particules de Nb. Car le matériau à 700°C est déjà relaxé.

Les observations métallographiques de la microstructure au microscope électronique en transmission des alliages consolidés soit par compaction soit par une extrusion à 700°C et traités thermiquement pendant 1h sous Argon montrent une microstructure fine et uniformément dispersée. Celle-ci est constituée de particules de taille nanométrique. Ces particules se trouvent quelquefois superposées ce qui rend parfois leur analyse un peu difficile. Cela a été confirmé sur les alliages Cu-(10, 14)vol%Nb broyés pendant 12h et traités thermiquement pendant 1h à 900°C et 1000°C sous Argon voir figure V.(18, 19). Le reste est une fraction de Nb représentant la fraction mal broyée, montrée dans la figure par les grosses particules noires. Cela est vrai pour les trois compositions étudiées dans ce travail.

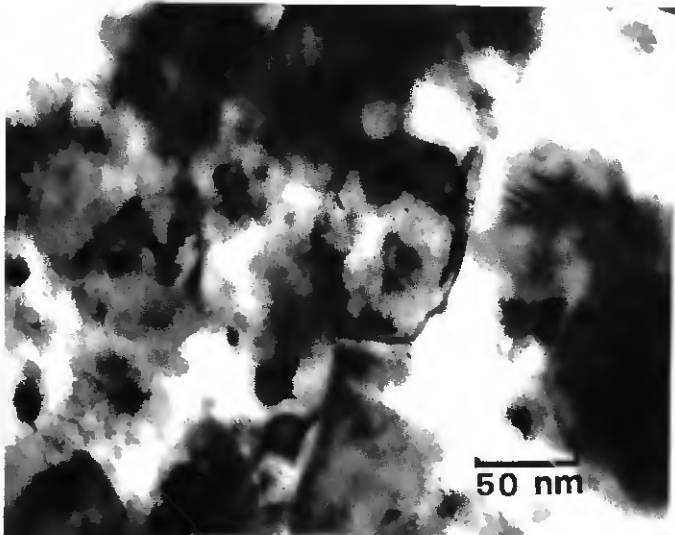


Figure V.17: Photo prise au MET de Cu-14vol%Nb broyé pendant 35h et compacté à 700°C.

70. Résultats.

La figure V.20.(a, b) montre la microstructure de Cu-10vol%Nb broyée pendant 12h, compactée à 700°C et traitée thermiquement à 900°C et 1000°C pendant 1h sous Argon. Des fines particules de Nb sont clairement visualisées par le contraste de Moiré sous forme de petites franges montrées sur la photo par des flèches . Nous avons utilisé ce mode car il a l'avantage de bien définir la taille et la forme des particules individuelles. Il montre à l'intérieur du grain aussi des dispersoïdes de taille nanométrique (6nm-10nm). La taille de grain de Cu dans ce cas est d'environ 250nm.

La figure V.21.a montre la microstructure de Cu-14vol%Nb broyée pendant 35h, compactée 700°C et traitée thermiquement à 1000°C pendant 1h sous Argon. Nous constatons deux sortes de taille de particules de Nb. Les particules de taille très fine (6nm - 10nm) se trouvant à l'intérieur du grain et la fraction de particule de Nb mal broyée sont représentées dans la figure par les grosses particules noires. La taille de grain varie entre 200nm et 300nm. La figure V.21.b illustre un exemple de ces larges particules de Nb sous formes de grosses taches noires posées sur les joints de grain, les petites taches noires à l'intérieur du grain représentent des particules de Nb de taille très fine.

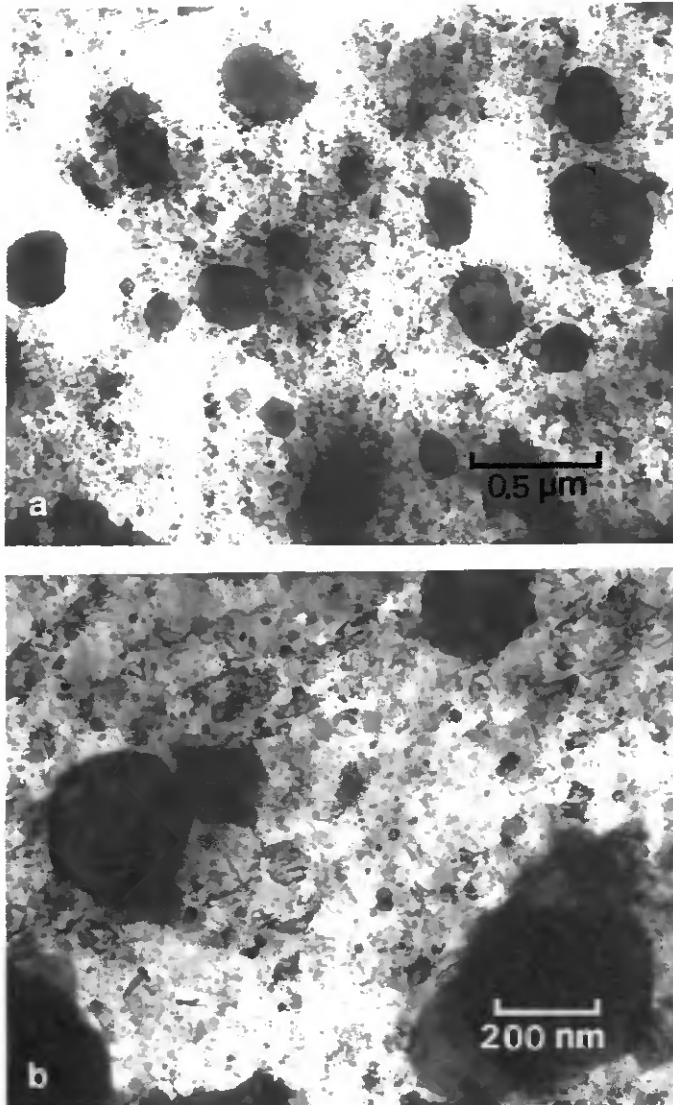


Figure V.18: Photos prises au MET de Cu-10vol%Nb broyé pendant 12h et compacté à 700°C. (a) après traitement thermique à 900°C pendant 1h, (b) 1000°C pendant 1h.

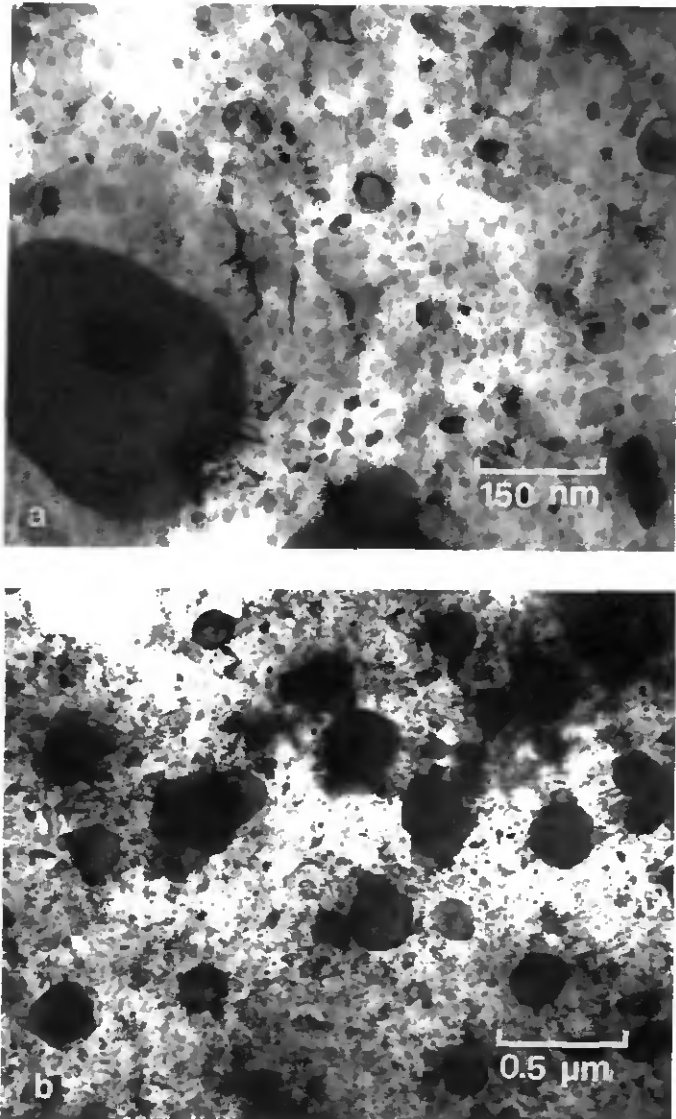


Figure Y.19: Photos prises au MET de Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h et compacté à 700°C, (a) après traitement thermique à 900°C pendant 1h, (b) 1000°C pendant 1h.

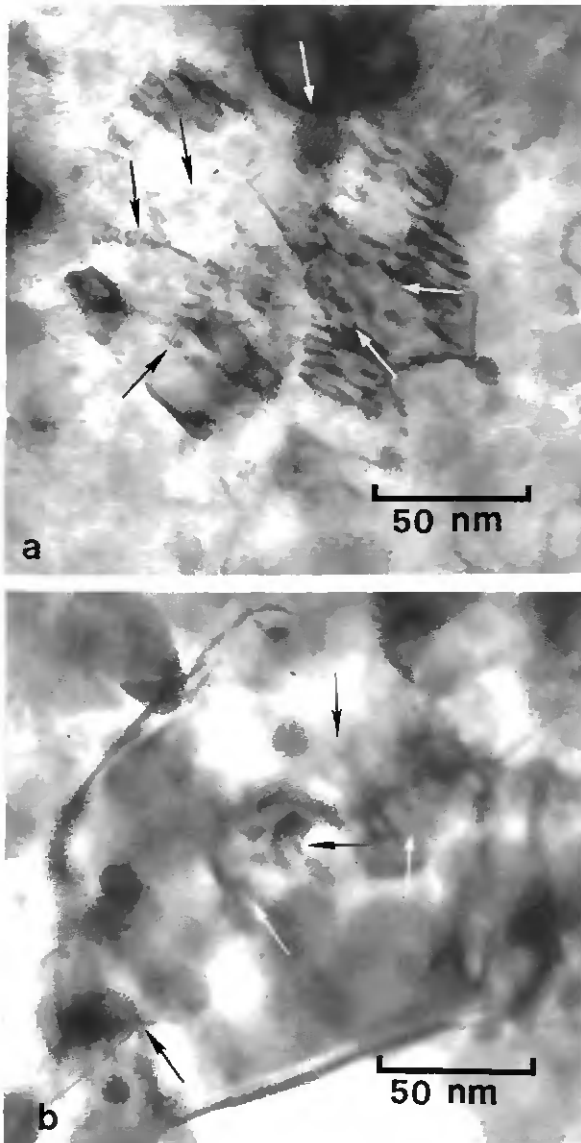


Figure V.20: Photos prises au MET de Cu-10vol%Nb broyé pendant 12h et compacté à 700°C, après traitement thermique pendant 1h (a) 900°C, (b) 1000°C. Quelques petites particules de Nb sont sous forme de franges à l'intérieur du grain de Cu.

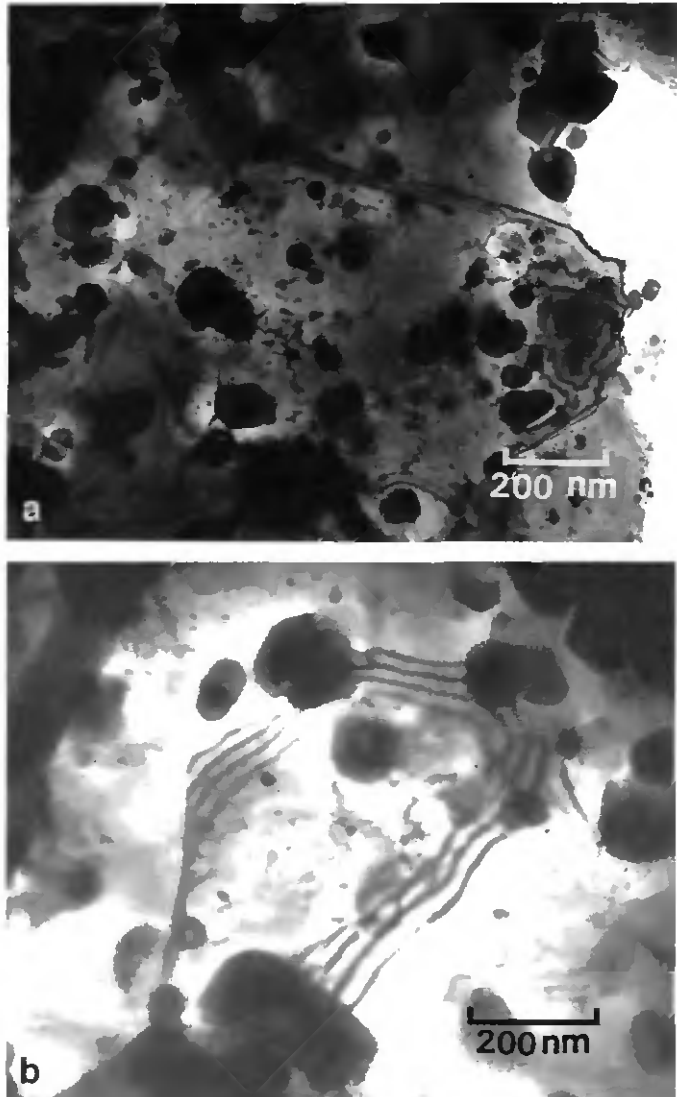


Figure V.21: (a) Photos prises au MET de Cu-14vol%Nb broyé pendant 35h et compacté à 700°C, après traitement thermique à 1000°C pendant 1h. Quelques petites particules de Nb à l'intérieur du grain de Cu, (b) montre les deux sortes de taille des particules de Nb, les petites et les grandes.

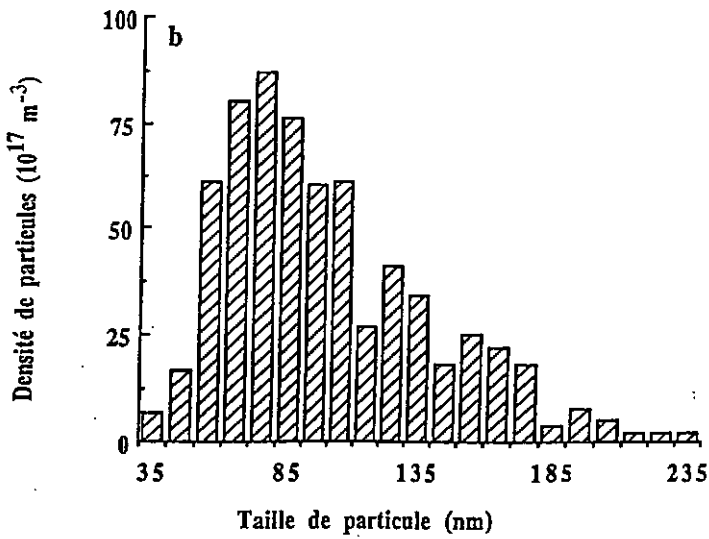
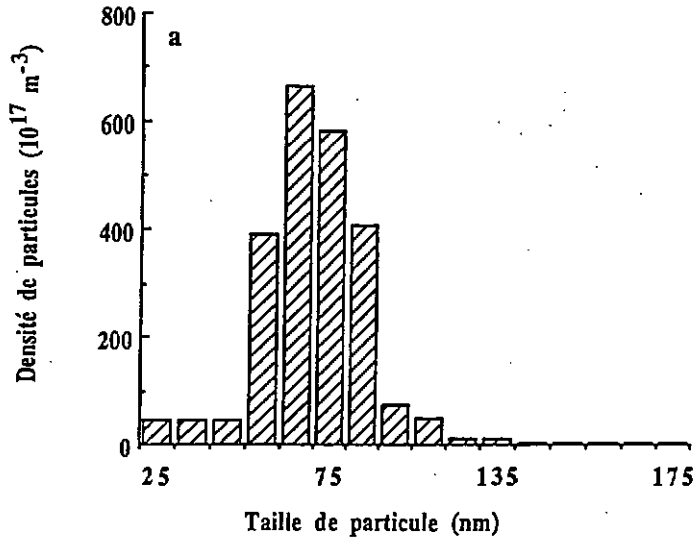
V.2.2 Quantification de la microstructure.

Afin de quantifier la microstructure qui sera utilisée par la suite pour évaluer la contribution du durcissement par les particules de Nb, il est nécessaire de connaître la densité des particules dans un matériau donné. Pour cela, la procédure suivante a été adoptée à partir des études de MEB et MET. La distribution de la taille des particules de Nb supérieures à 50nm a été mesurée à partir des photos prises au MEB en utilisant l'analyseur d'images Quantimet. Nous avons quantifié la microstructure de Nb détectée au MEB des trois alliages Cu-(10, 14, 28)vol%Nb compactés à 700°C et traités thermiquement à 800°C, 900°C et 1000°C pendant 1h sous Argon. En effet, le nombre de particules est faible et leur taille suffisamment grande pour les quantifier facilement. Par contre, les particules très fines ont été très difficiles à quantifier pour les deux températures 700°C et 800°C à cause de leur nombre très élevé. Les résultats seront donnés sous forme d'histogrammes montrant la variation de la densité de particules de Nb en fonction de leur taille pour chaque température donnée.

Des résultats typiques sont montrés dans ce chapitre pour les échantillons de Cu-(10, 14, 28)%Nb compactés à 700°C et après des traitements thermiques conséquents. Dans chaque cas, d'après des analyses au MEB, il y a beaucoup de particules près de la taille type qui varie autour de 75nm après une compaction à 700°C. Celle-ci atteint environ 250nm après un traitement thermique à 900°C ou 1000°C pendant 1h sous Argon.

La figure V.22 illustre la taille des particules mesurées sur des photos prises au MEB de l'alliage Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h et compacté à 700°C. Nous remarquons que la taille moyenne se situe vers 70nm. Pour l'alliage Cu-14vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 800°C pendant 1h sous Argon, la distribution de particules est devenue plus large et donne des tailles variant entre 35 et 235nm. La densité de celles-ci diminue à 800°C, voir figure V.22.(a, b).

Pour l'alliage Cu-14vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C et 1000°C pendant 1h sous Argon, la figure V.22.(d, c) montre une augmentation sensible de la taille des particules. Pour l'alliage traité thermiquement à 900°C, la taille des particules varie entre 55 et 235nm. Le mode est aux environs de 115nm. Quant à l'alliage traité à 1000°C sa taille varie entre 90 et 420nm. Le mode est aux environs de 190nm.



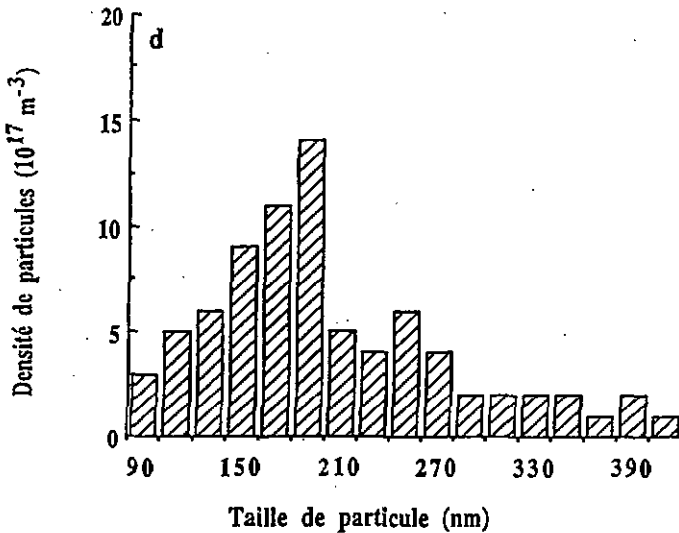
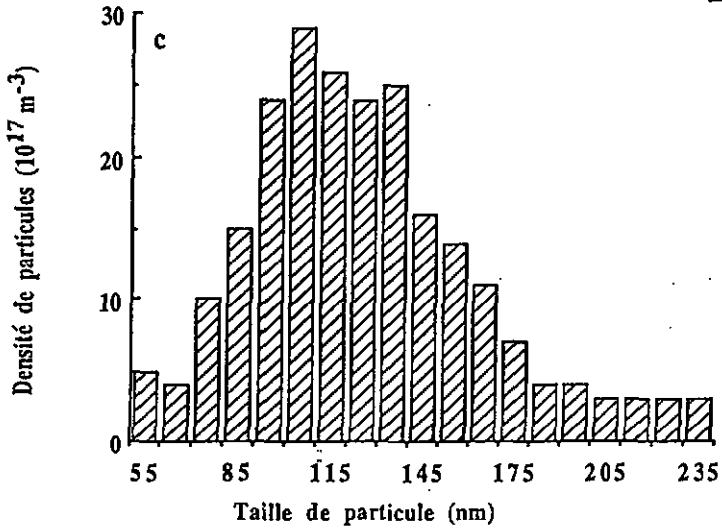


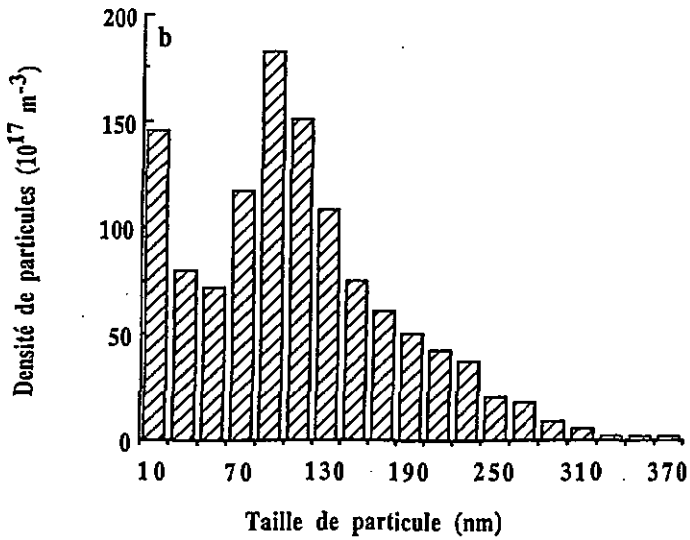
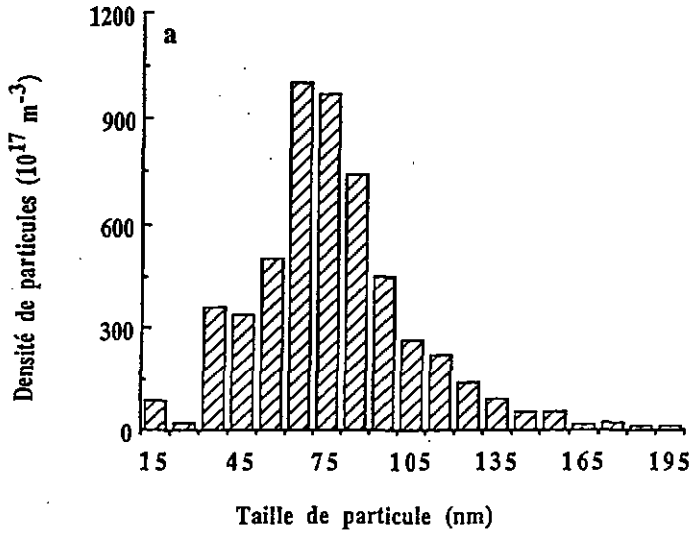
Figure V.22: Distribution des tailles des particules de Nb mesurées à partir des photos prises au MEB, Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h, (a) compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C.

La figure V.23.b présente le même alliage après un traitement thermique de 800°C pendant 1h sous Argon. Ce dernier a subi une augmentation sensible de la taille des particules: elle passe d'une taille moyenne de 70nm à 700°C à 110nm à 800°C. Ce grossissement se traduit par une diminution nette de la densité des particules.

La figure V.23.c présente la distribution du même alliage après un traitement thermique à 900°C pendant 1h sous Argon. Cette distribution se caractérise par des tailles de particules très grandes. Elles se situent entre 30 et 390nm. Le mode est aux environs de 90nm. Après un traitement thermique de 1000°C notre distribution devient très étendue. Elle varie de 15 à 605nm avec une valeur moyenne de 165nm. Cela est bien illustré par la figure V.23.d.

Nous présentons des exemples typiques de la quantification de la microstructure à partir des photos prises au MET. La figure V.24.a illustre une distribution des tailles des particules de l'alliage Cu-14vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C pendant 1h sous Argon. Nous remarquons que la valeur moyenne dans cet alliage se situe entre 3 et 14nm. Le mode est aux environs de 6nm. La figure V.24.b montre un histogramme représentant les tailles de particules de Nb. L'alliage est Cu-14vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 1000°C pendant 1h. Celui-ci montre des tailles de particules de Nb variant entre 4 et 17nm. Le mode est aux environs de 7nm.

La figure V.25.a représente la distribution de taille de l'alliage Cu-28vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C pendant 1h sous Argon. Notre histogramme débute avec une taille de particules de 2nm et finit avec une valeur de 14nm. Le mode est aux environs de 6nm. Quant à l'alliage Cu-10vol%Nb compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C pendant 1h sous Argon présente une distribution avec une taille de particules variant entre 2 et 13nm. Le mode est aux environs de 5nm, voir figure V.25.b.



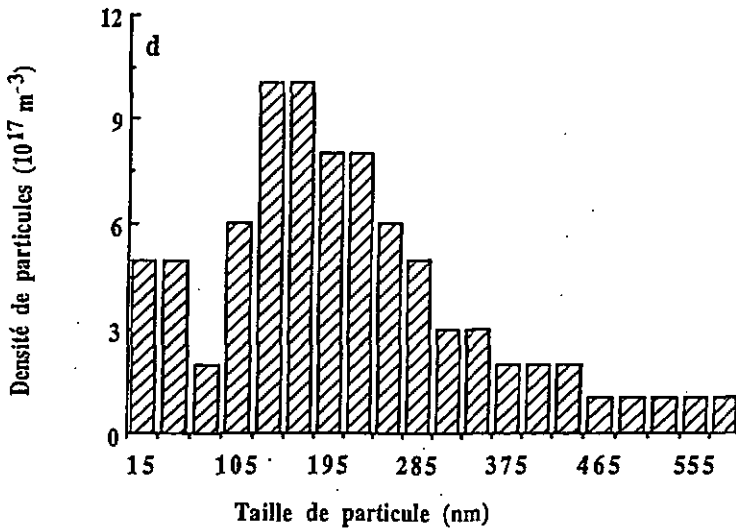
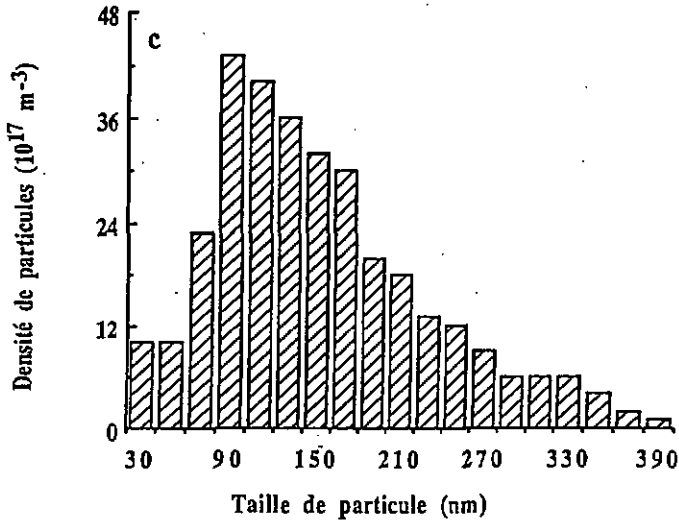


Figure V.23: Distribution des tailles des particules de Nb mesurées à partir des photos prises au MEB, Cu-28vol%Nb broyé pendant 12h, (a) compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C.

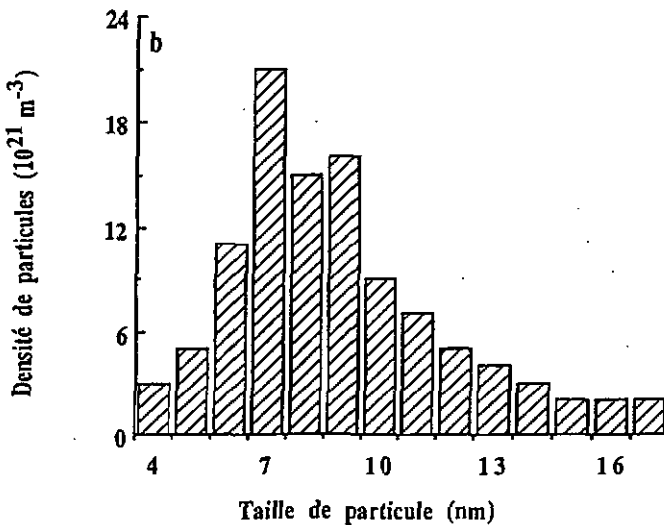
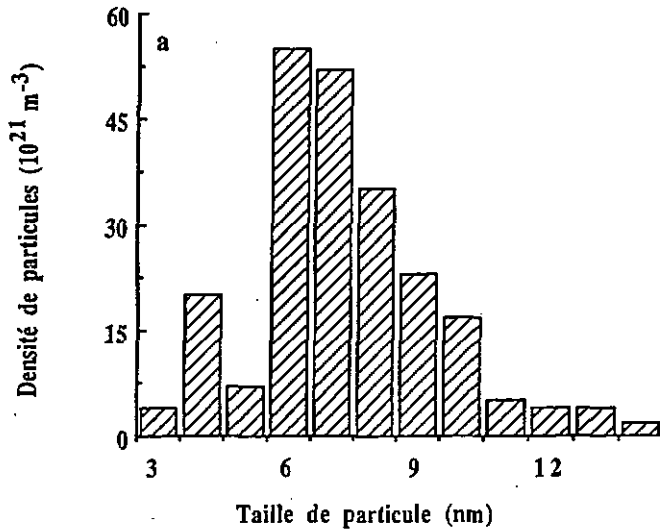


Figure V.24: Distribution des tailles des particules de Nb mesurées à partir des photos prises au MET, (a) Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à 900°C, (b) Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à 1000°C.

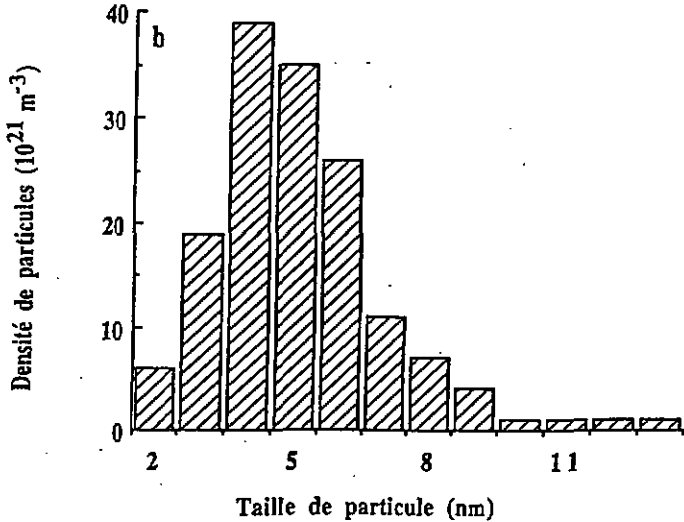
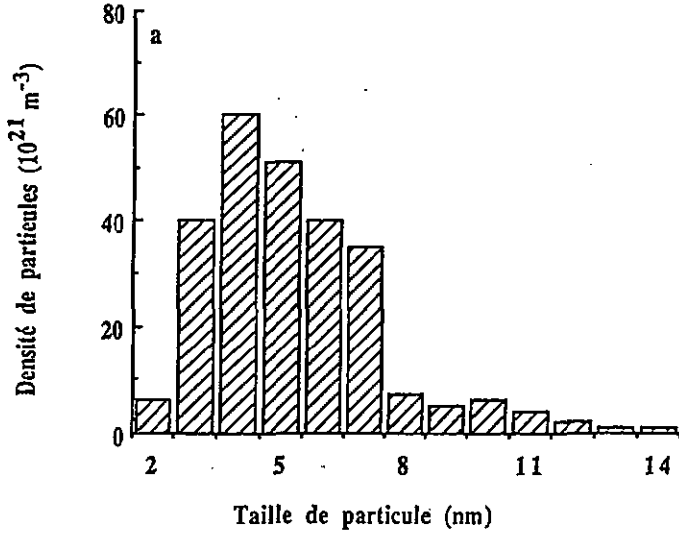


Figure V.25: Distribution des tailles des particules de Nb mesurées à partir des photos prises au MET, (a) l'alliage Cu-28vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à 900°C, (b) l'alliage Cu-10vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement pendant 1h à 900°C.

La figure V.26 illustre une distribution des particules de Nb observées au MEB et au MET du matériau Cu-14vol%Nb après des traitements thermiques à 900°C et 1000°C pendant 1h sous Argon. Des tailles de particules variant de $\approx 4\text{nm}$ à environ $1\mu\text{m}$ sont montrées. Nous remarquons une nette diminution de la densité de particules et un déplacement du graphe vers des tailles plus grandes chaque fois que nous augmentons la température de recuit de 900°C à 1000°C, cette observation est confirmée par les photos prises au MEB au chapitre V.2.1.a. Cela est vrai pour les trois compositions étudiées dans ce travail.

Le broyage des poudres entraîne la mise en solution une quantité de Nb et une autre est sous forme de particules très fines. En plus une fraction volumique de Nb n'est pas bien broyée est également présente. Pendant les traitements thermiques une grande densité de ces particules de Nb de petite taille se forme. Cependant la fraction volumique de Nb mal broyée grossit vite et coagule, formant des particules de taille supérieure à 200nm. Cette distribution de particules est clairement illustrée sur les photos MET avec des particules de Nb de taille très fine, distribuées à l'intérieur du grain et des particules de grande taille qui sont principalement sur les joints de grains voir figures V.(18, 19, 20, 21)

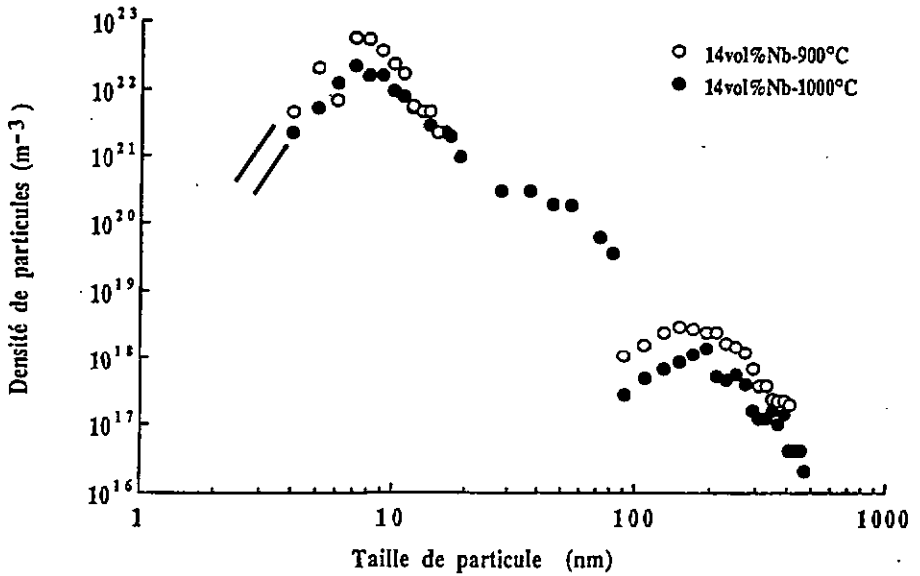


Figure V.26: Distribution complète de la taille des particules de Nb déduite des deux études faites aux MEB et MET, Cu-14vol%Nb broyé pendant 12h, compacté à 700°C et traité thermiquement à 900°C et 1000°C pendant 1h.

V.2.3 Essais mécaniques.

V.2.3.a Matériaux broyés pendant un temps de 12h.

Les résultats des essais mécaniques sur les poudres et les matériaux compacts sont présentés à la figure V.27, et résumés dans le tableau V.1. La figure V.27 montre les données du travail précédant sur les matériaux dilués Cu-(1.5, 3, 5)vol%Nb broyés aussi pendant 12h et traités thermiquement pendant 1h sous Argon dans les mêmes conditions que nos alliages [2]. Les résultats présentés dans le tableau V.1 montrent que la microdureté est beaucoup plus élevée dans les poudres et chute continûment au fur et à mesure que la température augmente. Cela est vrai pour les trois compositions d'alliages étudiées dans ce travail. En plus, cette chute de microdureté s'accroît pour l'alliage ayant la concentration la plus élevée (Cu-28vol%Nb). Cependant, nous remarquons une légère augmentation de la microdureté aux environs de 400°C. Cela peut être dû aux précipitations des particules fines de Nb dans les poudres broyées. Cette remarque a été prouvée aussi par des études similaires faites par Courtney sur des alliages Cu-15vol%Nb traités à différentes températures de recuit pendant 1h, fabriqués par broyage des poudres [4]. Pourtant cette remarque n'a été constatée que pour l'alliage avec la fraction volumique la plus élevée (28vol%Nb) où la mesure était effectuée.

Une bonne compaction des alliages Cu-(10, 14, 28)vol%Nb nécessite des températures supérieures à 600°C. Cela a pour conséquence une diminution de microdureté. Elle est plus faible par rapport à celle mesurée sur l'état poudre, et diminue avec l'augmentation de température. D'après la figure V.27, il est intéressant de noter que, après des traitements thermiques à haute température, l'alliage le plus dur est celui qui contient uniquement 10vol%Nb, suivi par l'alliage Cu-5vol%Nb.

La figure V.27 et le tableau V.1 montrent les données de contrainte d'écoulement sur les matériaux présents et les matériaux à faible fraction volumique de Nb. La plupart de ces données a été obtenue sur des matériaux compactés à 700°C mise à part l'alliage Cu-28vol%Nb qui a été compacté en plus à 400°C, 500°C et 600°C. Nous remarquons que le rapport $\sigma_{0.2}/Hv$ est d'environ 2.3 pour les matériaux compactés à 500°C et 600°C, par contre, il est d'environ 3.2 pour les 3 compositions (10, 14, 28)vol%Nb à des températures entre 700°C et 1000°C. La variation des valeurs de $\sigma_{0.2}$ pour les matériaux compactés à 700°C et traités thermiquement à haute température pendant 1h sous Argon, est la même que celle remarquée sur les microduretés des poudres. Les contraintes d'écoulement ou maximales, diminuent donc avec l'augmentation de la température, et de façon plus rapide pour les alliages les plus concentrés que pour les alliages les plus dilués, contenant entre 5 et 10vol%Nb.

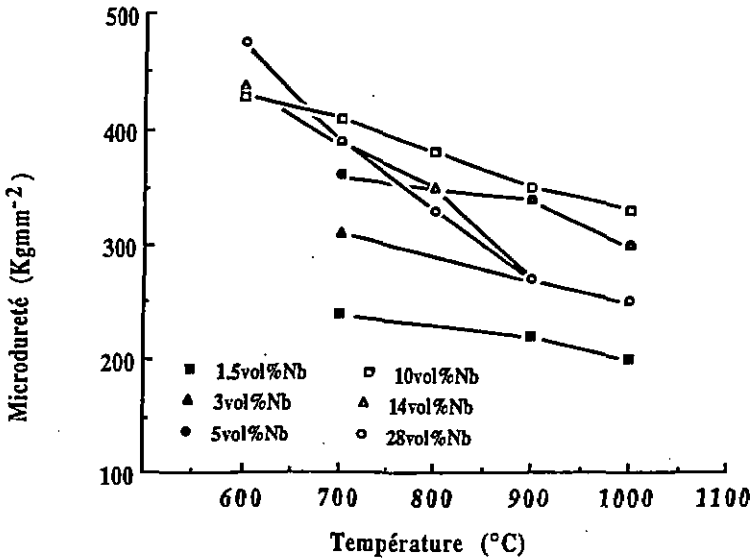
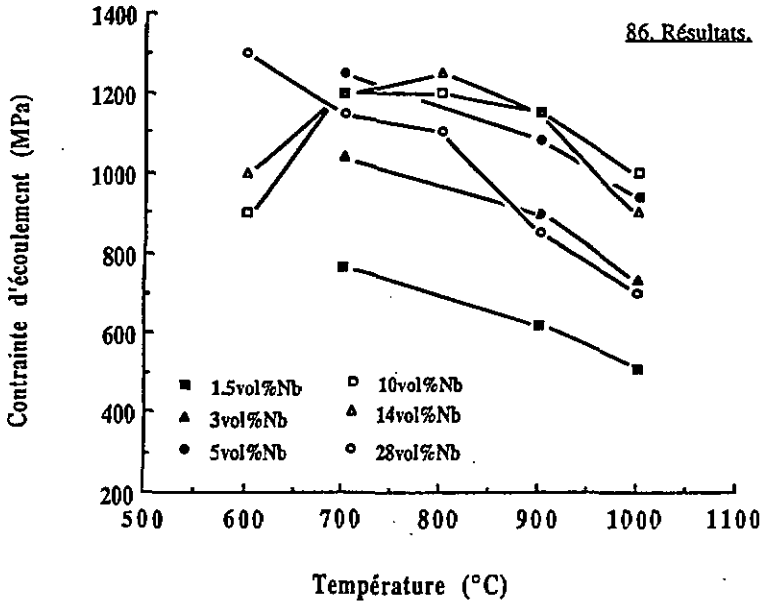


Figure V.27: La microdureté et la contraite d'écoulement mesurée sur les poudres et les matériaux compacts en fonction de la température de consolidation ou les traitements thermique pendant 1h. Les données des matériaux contenant entre 1.5 et 5vol% sont prises de [2].

vol%Nb	Préparation	Hv (Kgmm ⁻²)	$\sigma_{0.2\%}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	χ MPa / (Kgmm ⁻²)
10	poudre	470±10			
	compactée à 600°C	423±10	835±5	835±5	2.0
	compactée à 700°C	395±10	1300±5	1424±5	3.3
	recuit à 800°C	366±10	1207±5	1224±5	3.3
	recuit à 900°C	340±10	1114±5	1166±5	3.3
	recuit à 1000°C	320±10	970±5	1050±5	3.0
14	poudre	475±10			
	compactée à 600°C	427±10	977±5	977±5	2.3
	compactée à 700°C	380±10	1200±5	1347±5	3.2
	recuit à 800°C	344±10	1235±5	1354±5	3.6
	recuit à 900°C	320±10	1132±5	1237±5	3.5
	recuit à 1000°C	264±10	874	984±5	3.3
28	poudre	495±10			
	compactée à 400°C	550±10			
	compactée à 500°C	485±10	1274±5	1327±5	2.6
	compactée à 600°C	464±10	1328±5	1348±5	2.9
	compactée à 700°C	387±10	1198±5	1277±5	3.1
	recuit à 800°C	324±10	1087±5	1300±5	3.3
	recuit à 900°C	260±10	840±5	1000±5	3.2
	recuit à 1000°C	244±10	677±5	800±5	2.8

$\sigma_{0.2\%}$ est la contrainte d'écoulement .

σ_{\max} est la contrainte maximale.

Hv est la microdureté.

$\chi = \sigma_{0.2\%} / Hv$ est donné en unités de MPa / (Kgmm⁻²).

Tableau V.1: Propriétés mécaniques des trois alliages Cu-(10, 14, 28)vol%Nb broyés pendant 12h et traités à différentes températures de recuit pendant 1h.

V.2.3.b Influence du temps de broyage et de la température de recuit sur les propriétés mécaniques.

La figure V.28 montre les données de contrainte d'écoulement du matériau Cu-14vol%Nb compacté à 700°C après un broyage des poudres pendant 12 à 50h. Nous remarquons une nette amélioration des propriétés mécaniques manifestée ici par l'augmentation de la contrainte d'écoulement en fonction de la durée importante du processus de broyage des poudres. Nous pouvons constater également que la contrainte d'écoulement du matériau augmente considérablement en passant d'une valeur de 1200±5MPa pour un temps de broyage de 12h à

une valeur nettement supérieure qui est d'environ 1380 ± 5 MPa pour un temps de broyage de 50h.

L'augmentation de la contrainte d'écoulement est d'environ 15%, similaire à l'augmentation des valeurs de microdureté relevées sur des poudres broyées, et traitées thermiquement à 700°C pendant 1h sous Argon.

La figure V.29 montre clairement cette diminution de microdureté de l'échantillon Cu-14vol%Nb préparé par compaction à 700°C , et traité thermiquement pendant 1h à différentes températures. Les poudres sont préparées par broyage pendant 12 et 50h et font apparaître une différence de microdureté d'environ 80 Kgmm^{-2} . Nous constatons une chute faible de la microdureté à toutes les températures de recuit entre 700°C et 1000°C . Nous avons été limités à des tests seulement sur les compositions (10, 14)vol%Nb et à une température de consolidation à 700°C . Cela est à cause de la forte pression d'extrusion nécessaire rendant impossible l'extrusion pour des matériaux plus concentrés, et à de plus basses températures.

Le tableau V.2: présente les données des essais de traction en montrant l'influence des longues périodes de broyage et l'extrusion ou la compaction à chaud sur les propriétés mécaniques des matériaux Cu-(10, 14)vol%Nb.

vol%Nb	Temps de broyage (h)	Méthode consolidation	$\sigma_{0.2\%}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_{rup} (%)	Hv (Kgmm^{-2})
10	12	compaction	1300 ± 5	1440 ± 5	0.3	0.5	405 ± 10
	12	extrusion	1200 ± 5	1400 ± 5	1	15	380 ± 10
	20	extrusion	1330 ± 5	1425 ± 5	1	10	380 ± 10
14	12	compaction	1200 ± 5	1360 ± 5	0.2	1	390 ± 10
	12	extrusion	1205 ± 5	1350 ± 5	1.5	15	350 ± 10
	50	compaction	1380 ± 5	1400 ± 5	0.2	0.5	460 ± 10

$\sigma_{0.2\%}$ est la contrainte d'écoulement.

σ_{\max} est la contrainte maximale.

ϵ_{\max} est l'allongement mesuré à la contrainte maximale du matériau.

ϵ_{rup} est l'allongement mesuré à la rupture du matériau.

Hv est la microdureté.

Tableau V.2: Les données des essais de traction des alliages Cu-(10, 14)vol%Nb.

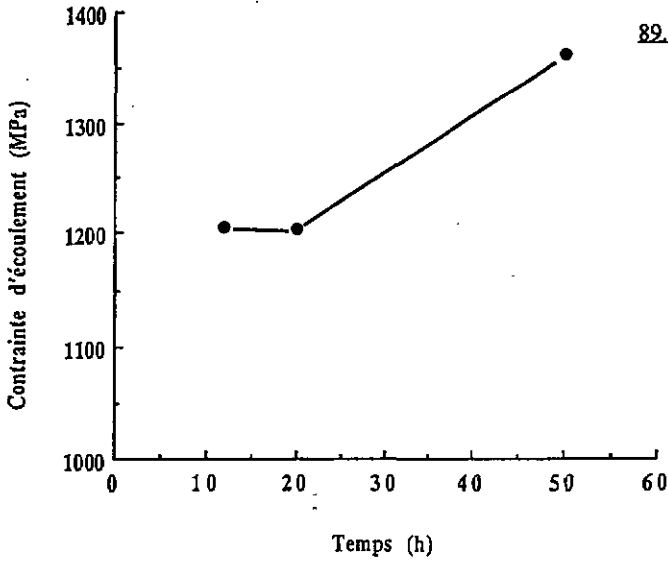


Figure V.28: La contrainte d'écoulement mesurée sur des échantillons Cu-14vol%Nb préparés par le broyage des poudres entre 12 et 50h.

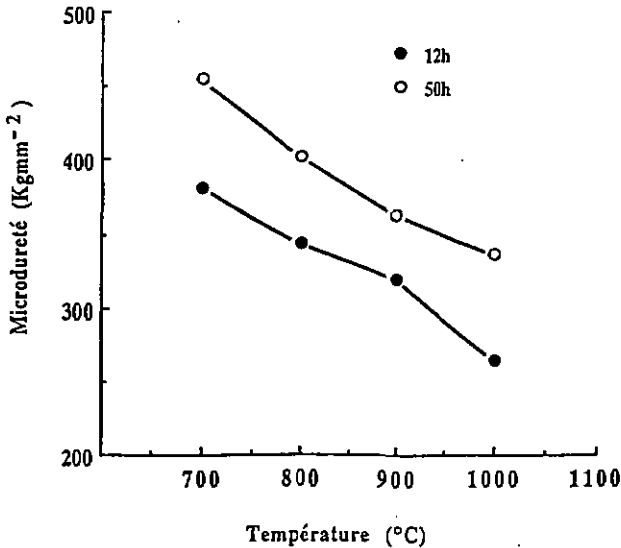


Figure V.29: Microdureté de l'échantillon Cu-14vol%Nb préparé par compaction à 700°C suivi d'un traitement thermique pendant 1h. Les poudres sont préparées par broyage pendant 12 et 50h.

90. Résultats.

Les données de microdureté et de contrainte maximale présentées dans le tableau V.2 sont légèrement différentes de celles trouvées à des conditions comparables et présentées dans le tableau V.1. Les conditions expérimentales différentes pour deux séries d'expérience ont conduit inévitablement à de légères variations de résultats. En comparant l'extrusion avec la compaction comme moyen de consolidation des poudres, nous remarquons que l'extrusion conduit à des valeurs de microdureté et à des contraintes plus basses. Par exemple, la contrainte d'écoulement de l'alliage Cu-10vol%Nb compacté est de $1300 \pm 10 \text{ MPa}$, tandis que pour le même alliage mais cette fois-ci extrudé, sa contrainte d'écoulement est seulement de l'ordre de $1200 \pm 10 \text{ MPa}$. D'un autre côté, l'extrusion conduit les matériaux à une ductilité considérablement améliorée. Cela est bien montré par le tableau V.2, par exemple ϵ_{max} de l'alliage Cu-10%Nb broyé 12h et consolidé par une compaction est de 0.3%, tandis que pour le même alliage mais cette fois-ci extrudé est de 1%. Cette différence peut être dû à des difficultés expérimentales pour maintenir des conditions de consolidation comparables.

En broyant les poudres plus longtemps que 12h, avant une consolidation, nous constatons à la fois l'augmentation de la contrainte d'écoulement de la contrainte maximale et de la microdureté. Cela est bien montré par le tableau V.2. Il est évident que les matériaux les plus durs, sont ceux préparés avec un long temps de broyage suivi par une extrusion. Une extrusion de matériaux très durs nécessite des pressions très élevées (1.5 GPa utilisé ici est déjà une valeur très haute, c'est la limite maximale de la presse utilisée) et / ou des hautes températures de traitement également indésirables du point de vue de la microstructure.

VI. Etudes des alliages Cu-Oxydes.

Après avoir remarqué l'instabilité des alliages CuNb à haute température notre perspective d'étude est de trouver des matériaux de microstructure différente caractérisée par des petites particules stables lors du chauffage. Cela peut se faire en incorporant mécaniquement par le broyage des poudres, cette fois-ci, des oxydes tels que Al_2O_3 et NbO ou NbO_2 . Cette méthode a été utilisée récemment [29, 41, 44, 106] en procédant par le broyage des poudres élémentaires pour compléter la réaction de réduction à l'état solide pour des mélanges de CuO et Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Fe, ou Ni à l'état poudre.

Cette étude consiste donc à comprendre le mécanisme de la réaction de réduction de CuO par Nb pendant le broyage et d'étudier l'évolution de la microstructure des poudres en particulier Al_2O_3 , NbO ou NbO_2 pendant le broyage et après des traitements thermiques .

VI.1 Etude métallographique de Cu- Al_2O_3 .

Les études précédentes, faites sur l'oxydation interne de cuivre par Al_2O_3 , ne dépassent pas une fraction volumique de 5% [107, 108]. Nous avons broyé Cu-3at% Al_2O_3 correspondant à Cu-10vol% Al_2O_3 pendant 12 et 40h. La taille initiale de Al_2O_3 a été choisie très petite (50nm) afin de minimiser le temps de broyage. Nous avons effectué un examen des poudres, après le broyage à l'aide du microscope optique. La figure VI.1(a) montre des particules de poudres uniformes sans pouvoir distinguer les deux phases mises en cause, c'est à dire Al_2O_3 et Cu. Les particules de poudres ont des tailles moyennes entre 20 et 30 μm après un temps de broyage de 40h. Cependant, la figure VI.1(b) montre l'état de ces poudres après un traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes sous Argon. Nous avons constaté un gonflement des poudres dû probablement à la présence des oxydes de cuivre. La taille moyenne des poudres augmente et atteint des valeurs entre 60 et 80 μm . Dans ce cas, une observation des poudres au microscope électronique à balayage suivie d'une analyse avec le système EDS a été faite. La figure VI.2 (a) montre les poudres après le broyage, les taches noires représentent les particules de Al_2O_3 bien dispersées dans le matériau.

La figure VI.2 (b) représente l'état des poudres après les traitements thermiques à 700°C sous Argon. Les positions 1 et 2 montrent les oxydes à l'intérieur des poudres, les particules de Al_2O_3 agglomérées sont montrées par la position 3 et les positions 4 et 5 illustrent clairement une couche d'oxyde (CuO, Cu_2O). Les analyses par EDS relèvent l'excès d'oxygène dans le matériau. La présence des oxydes de cuivre (Cu_2O , CuO) rend le matériau fragile et cassant. Donc, afin d'améliorer la consolidation de ces alliages nous avons effectué des traitements thermiques à 700°C, pendant 4h sous une atmosphère de (N_2 et H_2) avant la consolidation.

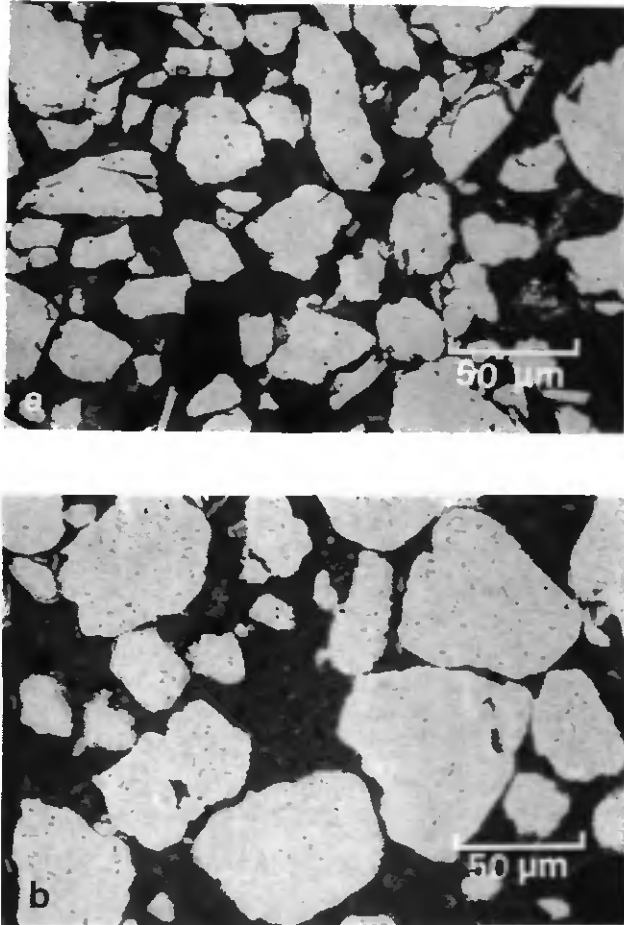


Figure VI.1: Photo optique montrant la microstructure de l'alliage Cu-10vol%Al₂O₃ sous forme de poudre (a) après le broyage pendant 40h, (b) après traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes.

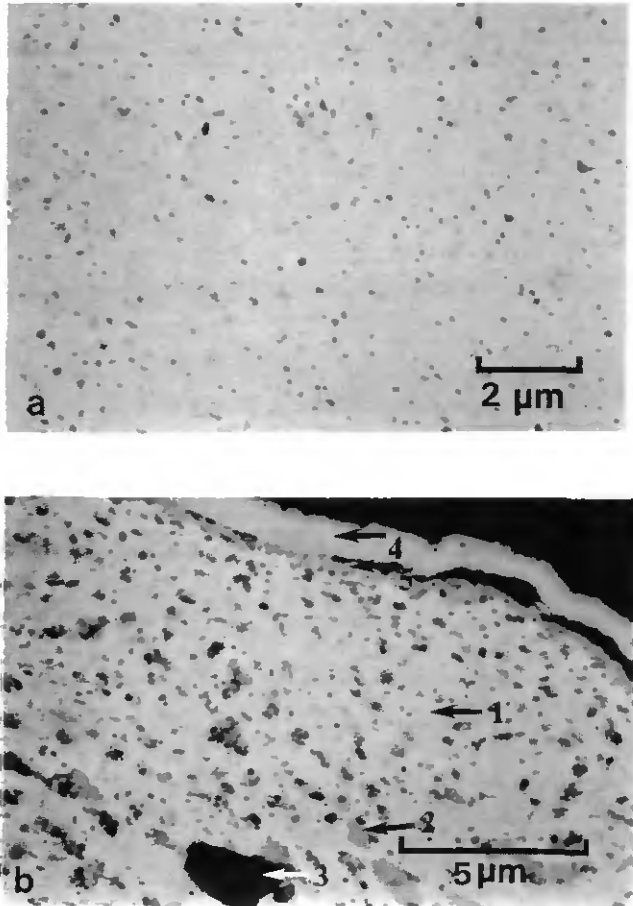


Figure VI.2: Photos prises au MEB montrant la microstructure de l'alliage Cu-10vol%Al₂O₃ sous forme de poudre, (a) après le broyage, (b) après traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes.

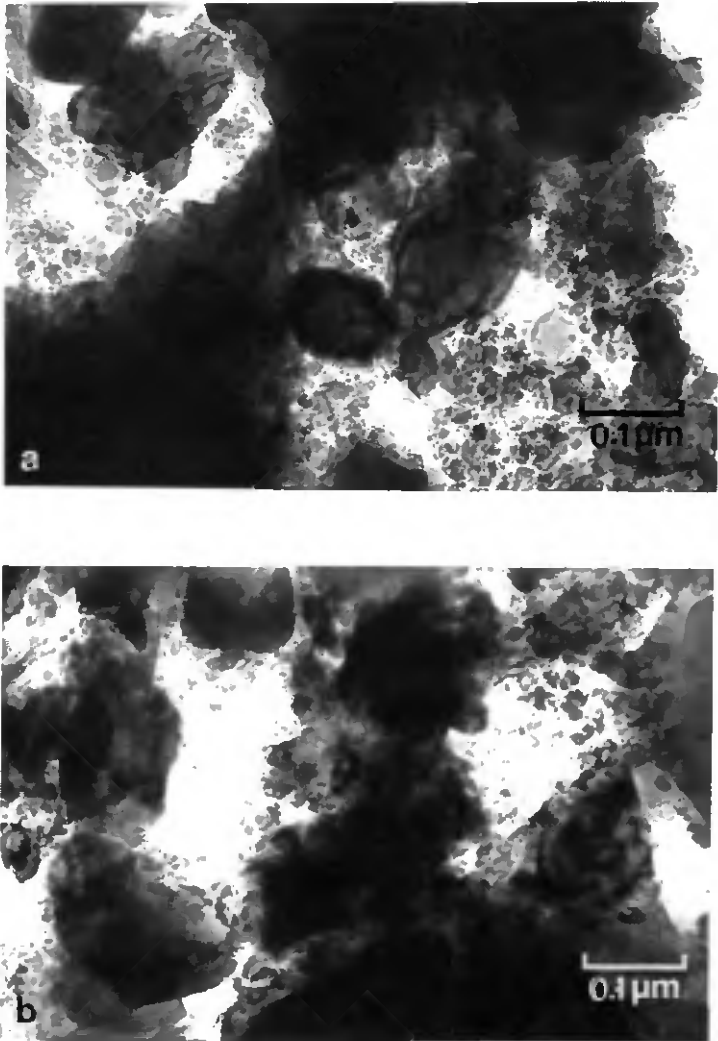


Figure VI.3: Photos prises au MET, (a) Cu-10vol%Al₂O₃ broyé pendant 12h, (b) 40h. Elles montrent que la microstructure n'est bien broyée.

La figure VI.3 montre une microstructure avec des tailles de Al_2O_3 entre 50 et 100nm. Cela est vrai pour les deux temps de broyage: 12 et 40h. Ceci confirme que les oxydes de taille 50nm mis au départ ne sont pas réduits par ce broyage.

VI.2 Résultats de Cu-Oxydes de Nb.

Le but de cette étude est d'examiner la formation des oxydes de NbO lors de broyage ou des recuits ultérieurs. Nous avons commencé avec Cu, Nb et CuO. Nous espérons par broyage et traitement thermique créer une oxydation interne afin d'avoir des dispersions durcissantes NbO: $\text{Nb} + \text{CuO} \longrightarrow \text{Cu} + \text{NbO}$.

VI.2.1 Etude de la stabilité des oxydes de Nb.

Le choix d'oxyde formé a été déterminé en fonction de deux facteurs:

1. ΔH^f enthalpie de formation qui doit être la plus grande.
2. Stabilité à haute température.

Le tableau VI.1 résume les points de fusion des différents oxydes et leurs enthalpies de formation standard, si l'enthalpie de formation d'un composé n'est pas connue. Nous pouvons utiliser le point de fusion afin de définir la stabilité de l'élément [100, 109]. Les oxydes de niobium (NbO , NbO_2) répondent à ces deux conditions avec des enthalpies de formation et un point de fusion très proches. Ces résultats sont résumés dans le tableau VI.1.

Oxydes	Point de fusion (°C)	$\Delta H^f_{(298K)}$ (kJmol^{-1})
NbO	1945	419
NbO ₂	1915	799
Nb ₂ O ₅	1495	1900

Tableau VI.1: Points de fusion et les enthalpies de formation des différents oxydes de Nb.

VI.2.2 Analyse des poudres par diffraction des rayons-x.

Nous avons choisi premièrement d'oxyder une fraction atomique 15.5at% de Nb. Pour cela il nous a fallu apporter 15.5at% de CuO afin d'obtenir 15.5at% de NbO. Nous avons pris cette forte fraction atomique de NbO afin d'augmenter la probabilité de produire l'oxydation interne et faciliter sa reconnaissance par une analyse thermique faite sur les poudres au calorimètre différentiel à balayage ou par diffraction des rayons-x.

A l'aide des diffractogrammes des échantillons traités à différentes températures, sous Argon, nous avons suivi l'évolution de la formation des oxydes de Nb en fonction de la température de recuit. Pendant le broyage d'une durée de 12h du Cu-15.5at%NbO aucune oxydation interne ne s'est produite. La réaction de réduction induite par le broyage des poudres élémentaires ne se produit pas automatiquement pendant le processus de broyage car la réaction à l'état solide ne prend pas place. Ce résultat est montré par la figure VI.4. Celle-ci ne montre aucun signe d'oxyde pour des poudres broyées seulement, mais après une température de recuit de 500°C pendant 1h nous constatons l'apparition du premier sigoe d'oxyde (NbO et NbO₂). Ce résultat a été confirmé par une analyse thermique des poudres au calorimètre différentiel à balayage. La distinction entre ces deux oxydes a été difficile.

Les poudres traitées thermiquement à 1000°C pendant 1h sont représentées par la figure VI.4.(c). Elles montrent la présence de deux sortes d'oxydes NbO et NbO₂ et l'absence totale de métal Nb.

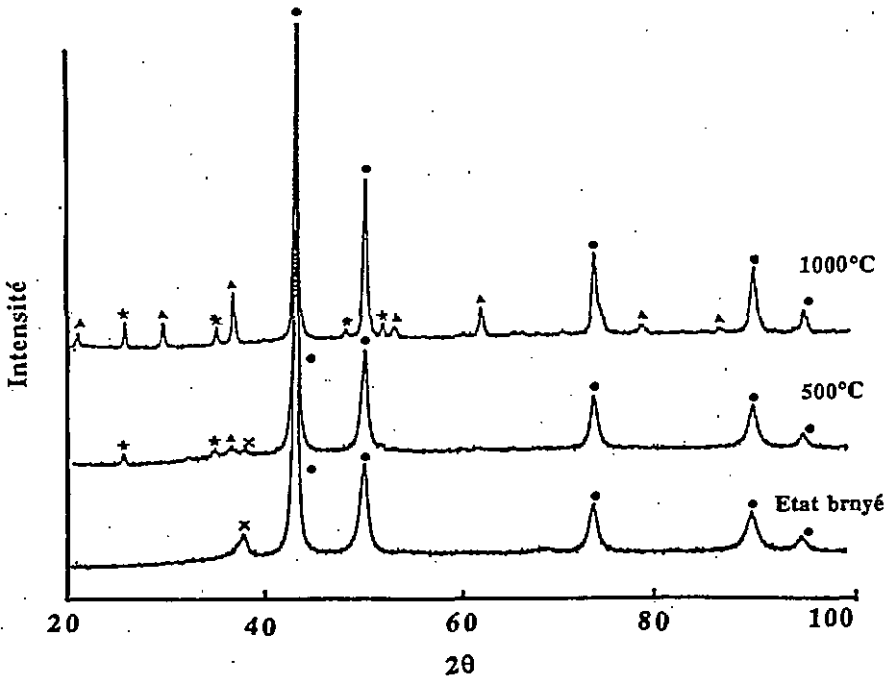


Figure VI.4: Les différents diagrammes de diffraction de l'alliage Cu-15at%(CuO+Nb) broyé pendant 12h, traité thermiquement à (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 1000°C. Cu (●), Nb (×), NbO (▲), NbO₂ (★).

VI.2.3 Détermination de la fraction d'oxygène dans le cuivre.

Les analyses chimiques des échantillons montrent qu'il y a environ 2.4% atomique d'oxygène dans le cuivre après le broyage, cette valeur diminue à 2.2% après la consolidation des matériaux. Le tableau VI.2 résume ces valeurs.

Etat des poudres	Fraction massique O ₂	Fraction atomique O ₂
Avant le broyage	0.005606	0.0199
Après le broyage	0.006145	0.0242
Après extrusion	0.005780	0.0228

Tableau VI.2: Fraction massique et atomique d'oxygène déterminées à partir des analyses par la méthode de combustion.

Pour calculer la fraction d'oxygène dans le cuivre nous avons choisi l'alliage Cu-14vol%Nb broyé pendant 35h et traité thermiquement à 1000°C pendant 1h sous Argon. Nous avons procédé à l'aide des analyses quantitatives des phases pour les plans (110) pour Nb et le plan (220) pour NbO ayant respectivement des angles de Bragg $\theta_{\text{Nb}(110)} = 19.23^\circ$ et $\theta_{\text{NbO}(220)} = 31.26^\circ$. M est le facteur de multiplicité égale à 12 et la valeur e^{-2m} où m est un facteur de température sont identiques pour les deux phases. Les paramètres de maille sont $a_{\text{Nb}} = 0.3306\text{nm}$ et $a_{\text{NbO}} = 0.4210\text{nm}$ [110]. Ces valeurs sont utilisées pour calculer le volume de maille de chaque élément, les facteurs de structure ont été calculés sachant que Nb est cubique centré et NbO a une structure de NaCl [110]. Par conséquent, le facteur de structure $F_{\text{Nb}} = 2f_{\text{Nb}}$ tandis que $F_{\text{NbO}} = 4(f_{\text{Nb}} + f_{\text{O}})$ avec $f_{(\text{Nb}, \theta=19.23^\circ)} = 31.7$, $f_{(\text{Nb}, \theta=31.26^\circ)} = 26.8$, et $f_{(\text{O}, \theta=31.26^\circ)} = 3.9$ [97]. Le produit du facteur de polarisation et de Lorentz est donné en fonction de l'angle tel que $(P.L.)_{(\theta=31.26^\circ)} = 5.292$ et $(P.L.)_{(\theta=19.23^\circ)} = 15.80$ [97]. Enfin, les mesures des pics ont été faites trois fois dans chaque cas. Les valeurs moyennes sont $I_{\text{Nb}(110)} = 2550\text{mm}^2$ et $I_{\text{NbO}(220)} = 400\text{mm}^2$. En utilisant l'expression (III.1.p 33) nous avons trouvé le rapport $V_{\text{NbO}}/V_{\text{Nb}} = 0.25$.

Nous pouvons conclure que dans 10%atomique de Nb mise au départ, nous aurons 1 / 5 de NbO et 4 / 5 de Nb après le broyage et traitement thermique sous Argon. Cela entraîne qu'il y a environ 2.0% atomique d'oxygène dans le cuivre.

Pour oxyder une fraction atomique de 3.3at%Nb, en sachant que la fraction atomique d'oxygène dans le cuivre est d'environ 2.0%, nous devons donc tenir compte de ces 2.0at% provenant du cuivre . Par conséquent, il faut ajouter seulement 1.3at% de monoxyde de cuivre. La réaction s'écrit de la façon suivante :



Après avoir connu parfaitement l'évolution des oxydes de Nb sous les deux formes nous étudions leur propriétés mécaniques afin de les comparer avec les études faites sur Cu-5vol%Nb [2].

VI.2.4 Essais mécaniques.

Nous avons procédé à des essais de traction et de compression afin de compléter les caractéristiques de cet alliage après des traitements thermiques ultérieurs.

Température (°C)	$\sigma_{0.2}$ (traction) (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (compression) (MPa)	σ_{\max} (traction) (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (traction) 10^{-2}	Hv (Kgmm ⁻²)
0°C	-	-	-	-	440±10
300°C	-	-	-	-	420±10
400°C	-	-	-	-	420±10
500°C	-	-	-	-	410±10
600°C	-	-	-	-	400±10
700°C	-	-	-	-	400±10
800°C	1152±5	1082±5	1166±5	4.0	345±10
900°C	861±5	880±5	979±5	11.0	314±10
1000°C	791±5	788±5	857±5	13.0	285±10

$\sigma_{0.2}$ est la contrainte d'écoulement.

σ_{\max} est la contrainte maximale.

$\epsilon_{\text{rupture}}$ est l'allongement à la rupture.

Hv est la microdureté.

Tableau VI.3: Les essais mécaniques sur l'alliage Cu-3.3at%NbO broyé pendant 20h.

Nous avons effectué des essais de microdureté sur les poudres en fonction de la température de traitement. Ces résultats sont montrés dans le tableau VI.3. Nous relevons que la microdureté de ces poudres est de 440±10kgmm⁻² juste après le broyage. Celle-ci chute continûment au fur et à mesure que la température de recuit augmente. La dureté perd environ 35% de sa valeur lors des traitements thermiques à 1000°C. Les valeurs de $\sigma_{0.2}$ ont des valeurs similaires pour les deux types d'essais: ils se situent entre 1082±5MPa pour l'essai de compression et 1152±5MPa pour l'essai de traction à une température de recuit de 800°C pendant 1h. Elles

chutent à $790 \pm 5 \text{MPa}$ pour les deux types d'essais à 1000°C . Les valeurs $\epsilon_{\text{rupture}}$ et σ_{max} ont été mesurées uniquement pour l'essai de traction car, pour l'essai de compression, il y a le problème du flambage pouvant fausser les résultats. Les valeurs $\epsilon_{\text{rupture}}$ sont de 4.0% après traitements thermiques à 800°C et augmentent en fonction de la température de recuit pour atteindre 13.0% à 1000°C .

La figure VI.5 montre la microdureté mesurée sur les poudres broyées en fonction des températures de recuit de 1h sous Argon. Nous avons constaté qu'au début, juste après le broyage, il y a une légère différence de dureté entre l'alliage Cu-5vol%Nb et l'alliage Cu-5vol%NbO broyé pendant 20h. L'alliage Cu-5vol%Nb broyé pendant 12h présente une microdureté d'environ $475 \pm 10 \text{Kgmm}^{-2}$ tandis que l'alliage Cu-5vol%NbO a seulement $440 \pm 10 \text{Kgmm}^{-2}$. Cependant à des températures entre 400°C et 1000°C , cette microdureté est presque égale pour les deux alliages en se situant aux environs de $280 \pm 10 \text{Kgmm}^{-2}$.

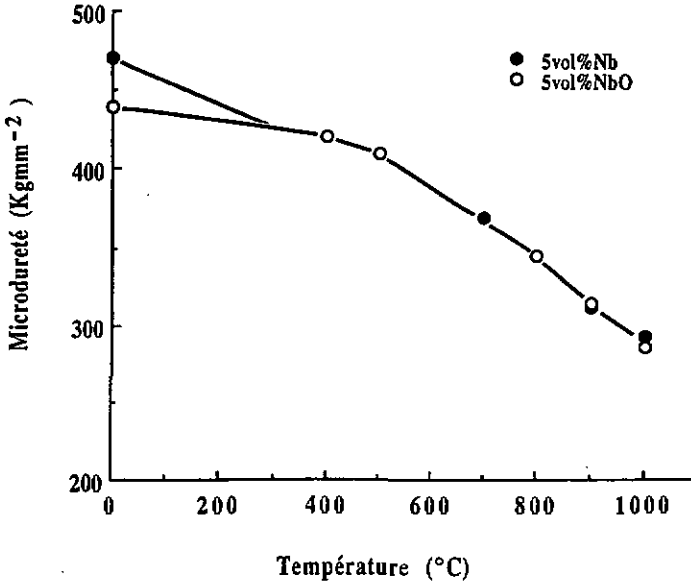


Figure VI.5: Les valeurs de microdureté des deux compositions Cu-5vol%Nb-12h [2] et Cu-3.3at%NbO broyé pendant 20h en fonction de la température de recuit.

100. Résultats.

La composition Cu+5vol%Nb broyée [2] correspond en pourcentage atomique à Cu+3.5at%Nb. Il y a au moins une fraction atomique d'oxygène de 2% dans le cuivre. Cette fraction d'oxygène va réagir avec le niobium métal en donnant des oxydes de Nb. L'alliage Cu+3.5at%Nb après broyage est normalement sous forme de Cu+(2at%NbO+1.5at%Nb) avec deux sortes de particules durcissantes. Les valeurs de microdureté des deux matériaux sont égales à haute température. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une fraction atomique non négligeable d'oxyde de NbO dans la composition Cu+3.5at%Nb. En plus la vitesse de grossissement à haute température des deux types de particules: Nb métal et NbO oxyde est égale. On suppose que la dispersion des résultats, juste après le broyage, est due tout simplement aux erreurs expérimentales.

INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

VII. Interprétation des résultats et discussion.**VII.1 l'interprétation de la dispersion des valeurs de l'élargissement des pics de diffraction après broyage des poudres.****VII.1.1 Influence des défauts d'empilement sur l'élargissement des pics de diffraction.**

Les premières tentatives pour expliquer cet élargissement variable des pics de diffraction ont été faites en considérant les effets de défaut d'empilement comme responsables de la dispersion des valeurs présentées par les pics. Cohen [111] a montré que la contribution du défaut d'empilement est variable selon chaque plan de diffraction de cuivre. Il a défini la contribution de ces défauts en fonction de a_0 , paramètre de maille, et α_d la densité de ces défauts. La valeur typique de α_d est de l'ordre 0.01 à 0.05 dans le réseau de cuivre et ses alliages fortement déformés [111]. On définit $1/\alpha_d$ comme le nombre moyen des plans entre la faute. Il a montré également que ces défauts sont additifs selon le mode de déformation. Les valeurs α_d impliquent qu'il y a une faute entre chaque 20 à 100 plans (111).

Plans de diffraction de Cu	Contribution des défauts d'empilement sur l'élargissement des raies de diffraction	Valeur moyenne de défaut d'empilement (degré)
(111)	$(1.5\alpha/a_0)\sqrt{3}/4$	$\approx 0.103^\circ$
(200)	$(1.5\alpha/a_0)$	$\approx 0.237^\circ$
(220)	$(1.5\alpha/a_0)1/\sqrt{2}$	$\approx 0.168^\circ$
(311)	$(1.5\alpha/a_0)3/2\sqrt{11}$	$\approx 0.107^\circ$
(222)	$(1.5\alpha/a_0)\sqrt{3}/4$	$\approx 0.103^\circ$
(400)	$(1.5\alpha/a_0)$	$\approx 0.237^\circ$

Tableau VII.1: Contribution des défauts d'empilement sur l'élargissement des raies de diffraction en considérant que $\alpha_d = 0.01$ [111].

La valeur moyenne de contribution du défaut d'empilement à l'élargissement des pics pour les raies (200) et (400) est 2.3 fois plus importante que celle des raies (111) et (222) tandis que la contribution des raies (311) est presque égale à celle des raies (111) et (222). La figure VII.1 représente la courbe de Hall-Williamson de cuivre corrigée en soustrayant de la valeur mesurée la valeur moyenne donnée par la contribution du défaut d'empilement.

Nous pouvons dire que l'effet de défaut d'empilement agit de la même façon pour l'élargissement des raies mais avec des amplitudes différentes suivant chaque direction cristallographique (voir tableau VII.1).

L'analyse de l'élargissement des raies de diffraction ne peut pas être effectuée sur la base d'effets combinés: des microdéformations internes uniformes et des effets de défaut d'empilement, car aucun choix de α_d (densité des défauts d'empilement) ne permet d'aligner les points représentant l'élargissement des raies des pics de diffraction sur la même ligne droite. Par conséquent, cette hypothèse est insuffisante pour expliquer cette dispersion et une explication alternative est nécessaire.

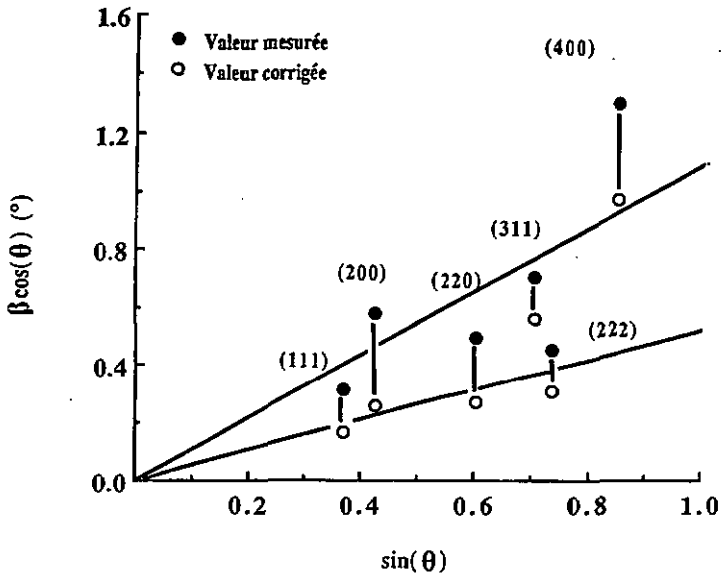


Figure VII.1: Courbe Hall-Williamson montrant la variation de largeur à mi hauteur avec l'angle de Bragg et corrigée en soustrayant la valeur due à la présence de le défaut d'empilement.

VII.1.2 Anisotropie élastique.

Les données expérimentales peuvent être interprétées en considérant une distribution de microcontraintes internes uniformes agissant dans le matériau broyé. Ces dernières sont en tension et en compression respectivement dans les parois et à l'intérieur des cellules.

103. Interprétation des résultats et discussion.

Ce mécanisme est bien illustré dans la figure VII.2 [113] en sachant que dans ce schéma le centre des cellules n'est pas sous une pression hydrostatique constante.

Ces microcontraintes entraînent des microdéformations anisotropiques mesurées par les rayons-x en fonction de la variation spatiale des modules d'élasticité propres à chaque matériau considéré. Il est intéressant de noter que des microdéformations anisotropiques ont été trouvées sur du palladium nanocristallin obtenu par le processus d'évaporation [114], même si ces matériaux n'étaient pas déformés. On suppose que le calcul de la contrainte moyenne agissant sur les poudres est une valeur constante quelque soit la direction. Or, ce n'est pas le cas ici: pour Ni et Fe il y a présence d'une légère dispersion dans les valeurs voir tableau VII.2.

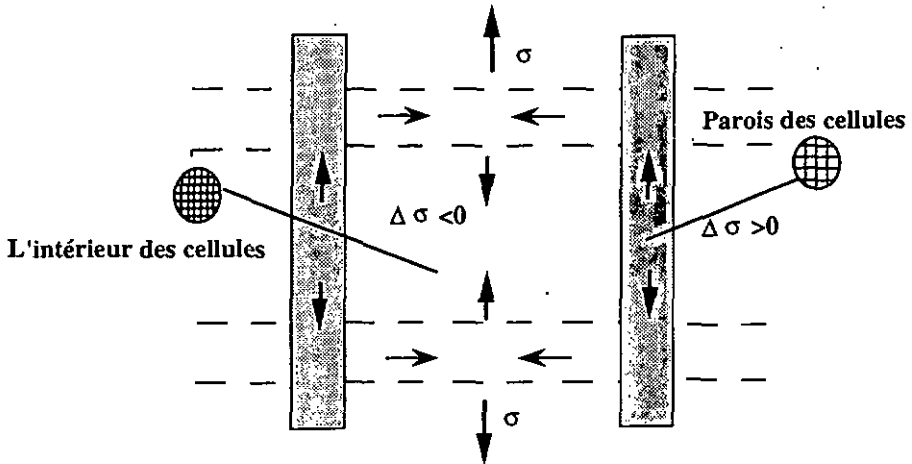


Figure VII.2: Schéma montrant les microcontraintes internes dans les parois et à l'intérieur des cellules.

Le calcul de la contrainte interne a été fait selon la formule de Hooke [81] $\sigma = \epsilon E$ où E et ϵ ont été données respectivement dans les tableaux IV.1 et IV.2. Le tableau VII.2 montre les différentes valeurs des contraintes internes. Ces dernières sont constantes quelque soit la direction cristallographique choisie. Elles sont très élevées pour W suivi de Fe, puis Ni, Cu et enfin Al.

104. Interprétation des résultats et discussion.

Elément	$\sigma_{(100)}$ (GPa)	$\sigma_{(110)}$ (GPa)	$\sigma_{(111)}$ (GPa)	$\sigma_{(311)}$ (GPa)
W	5.35	5.35	-	-
Fe	2.25	2.94	-	-
Cu	0.72	0.60	0.59	0.64
Ni	0.85	1.35	1.54	1.14
Al	0.23	0.27	0.28	0.26

Tableau VII.2: Les valeurs de contrainte interne pour les éléments W, Fe, Cu, Ni et Al.

Nous remarquons d'après la figure VII.3 que la contrainte interne calculée en fonction de l'orientation des plans est toujours constante quelque soit la direction cristallographique du plan choisi. Cela est également vrai pour les systèmes cubiques centrés, c'est à dire Fe et W avec des valeurs plus élevées que pour les systèmes cubiques à face centrée c'est à dire dans notre cas Cu, Al et Ni. Il y a une petite variation de la contrainte interne dans le cas du Fe entre le plan d'orientation (110) et (200). Cela est supposé être tout simplement des erreurs expérimentales faites lors de la mesure de largeur à mi hauteur des pics. Ces dernières influencent le calcul des microdéformations internes, par conséquent, les contraintes internes.

Ceci confirme que la dispersion des valeurs, constatée sur le cuivre, est d'origine anisotropie élastique en acceptant que le broyage produit un champ de contrainte uniforme dans nos matériaux.

La figure VII.4 montre que les valeurs des contraintes internes varient en fonction du point de fusion du métal. Cette variation est presque linéaire et débute avec des valeurs faibles pour Al, Cu, Ni et finit par une valeur de contrainte W élevée, correspondant à son point de fusion élevé. Nous remarquons que la contrainte interne varie d'une façon significative entre Al avec des valeurs des moyennes égales à 0.27 GPa à 660°C et W avec des valeurs de σ très élevées de l'ordre de 5.35 GPa. La valeur moyenne de cuivre est de 0.66 GPa à 1083°C. Cela peut être expliqué par la différence de l'énergie stockée pendant le broyage des poudres dans le système cubique centré Fe et W par rapport au système cubique à face centrée Al, Cu et Ni à cause des phénomènes de relaxation qui ont lieu dans les matériaux de faible point de fusion.

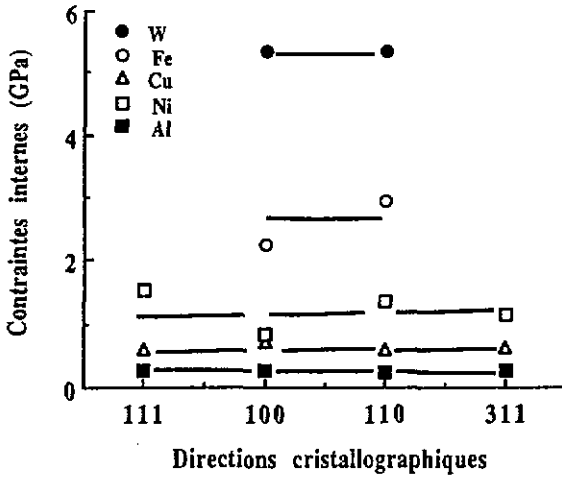


Figure VII.3: Variation de la contrainte interne des W, Fe, Ni, Cu et Al en fonction de la direction cristallographique du plan.

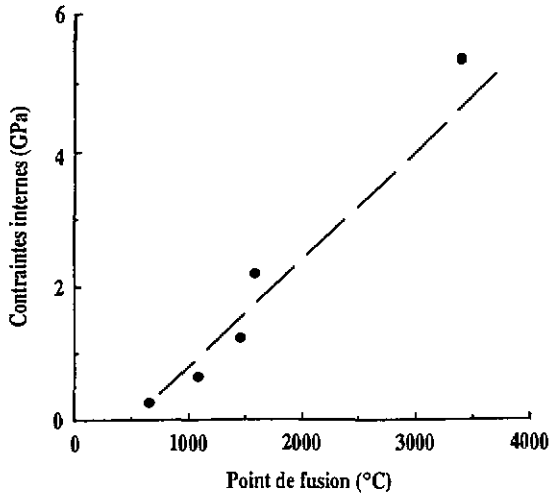


Figure VII.4: Variation des contraintes internes en fonction des points de fusion de W, Fe, Ni, Cu et Al.

VII.2 Evolution de la microstructure en fonction du temps de broyage.

A partir des observations métallographiques au microscope optique et MEB, nous avons pu suivre l'évolution des formes des poudres équiaxes. Pendant les premières heures de broyage la microstructure est sous forme de lamelles et en prolongeant le temps de broyage cette forme disparaît pour céder la place à une microstructure fine avec des particules de poudre de forme anguleuse. La même remarque a été faite par Morris et confirmée par Courtney [5, 16]. Cette étude microstructurale des poudres confirme qu'après un temps de broyage de 50h, Nb a une structure très fine.

Schlump, Sakurai et Gaffet [3, 10, 24] ont examiné le broyage des alliages concentrés de cuivre avec des métaux cubiques centrés pendant un temps de broyage élevé et ils ont trouvé l'état amorphe pour des compositions de métal cubique centré aux environs de 30 - 70%. Ils ont expliqué que l'apparence de l'état amorphe se crée par une instabilité de l'état cristallin provoqué par le stockage d'une énergie intense pendant le broyage et par la création de plusieurs interfaces internes. Dans notre cas, l'absence d'un état amorphe peut être expliqué par le processus de restauration qui se produit dans la matrice de cuivre en maintenant l'énergie stockée à niveau faible. Autrement dit, cela est dû à l'énergie insuffisante stockée sous forme de microdéformations ou de défauts d'interfaces dans la matrice de cuivre.

Les analyses faites par le système EDS au MEB confirment qu'il y a 0.40 pourcentage poids de fer sur la matrice de Cu et 0.73 sur les particules de Nb. La présence des impuretés de Fe a été confirmée aussi par Hellstern et Eckert [14, 15, 26]. La différence entre les valeurs trouvées sur la matrice de Cu et les particules de Nb est due à la différence de l'agressivité de contact avec des billes et des parois des contenueurs et le cuivre (qui est mou par rapport au Nb). Ces analyses ont confirmé qu'il y a peu d'impuretés dans les poudres. Celles-ci peuvent changer la composition chimique et par conséquent modifier les conditions thermodynamiques du processus. Ce phénomène a été étudié par Courtney pour les alliages Ni-W broyés [116]. Dans notre cas ces impuretés de Fe ont contribué au durcissement du matériau mais d'une façon négligeable par rapport au Nb.

VII.3 Evolution de la taille de cristallite et du paramètre de maille de cuivre en fonction du temps de broyage.

VII.3.1 Taille des cristallites.

La taille de cristallite finale de Al, Cu et Ni suit un ordre décroissant: Al a la taille la plus grande, puis il est suivi par Cu et enfin Ni. Cela peut être expliqué par la température de recristallisation légèrement supérieure pour Ni par rapport au Cu et Al. Le comportement du Fe et W est tout à fait différent de celui de Ni, Cu et Al car la taille des cristallites de W et Fe sont beaucoup plus petites après broyage. Cela suggère qu'aucun phénomène de restauration n'a pris place et que l'énergie a pu être stockée dans la structure cubique centrée du W et Fe par rapport au système cubique à face centrée. Le Brun a fait la même remarque en broyant Cu et Fe [25].

Malgré une déformation très forte due à un broyage très long, les cristallites des matériaux Cu (5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) mesurées par la diffraction des rayons-x, en parcourant la gamme du rapport (électron / atome), se stabilisent aux environs de 70 ± 30 nm. Or, il a été très difficile d'identifier les cristallites en se basant seulement sur l'analyse par diffraction des rayons-x. On peut penser, pour un matériau fortement déformé, que les dimensions moyennes par lesquelles la radiation a été diffractée de façon cohérente peuvent être dues à un nombre important de dislocations pouvant détruire la cohérence du matériau, en formant des cellules.

Au fur et à mesure que la déformation se poursuit, on génère des dislocations nouvelles puis elles se relaxent en migrant vers les interfaces. Les cellules d'écroutissage sont de mieux en mieux formées. Dans le cas de ces matériaux, il est difficile d'observer les dislocations à cause de la finesse de la microstructure. Pour ces matériaux appelés nanocristallins, les dislocations peuvent migrer aux joints de grains par des forces images [7]. L'énergie stockée dans la matrice a été fournie par la déformation de la poudre à froid dans laquelle la plus importante partie est due à la génération et à l'interaction des dislocations pendant le broyage des poudres. Nous pouvons en conclure que les cristallites mesurées par diffraction des rayons-x sont des cellules provoquées par l'écroutissage puisque les tailles de grain observées au MET dans les poudres sont aux environs de $1/2$ et $1/4 \mu\text{m}$.

Les poudres CuNb deviennent fortement déformées. La taille de grain de Cu demeure grande. Cependant quelques particules de Nb sont distribuées sous forme de particules très fines avec une partie sous forme de solution solide. Nous pouvons comparer la déformation du cuivre pendant le broyage à des déformations très fortes où les dislocations forment des configurations complexes. Elles s'arrangent pour former des écheveaux. Ces écheveaux constituent des parois

108. Interprétation des résultats et discussion.

qui délimitent des cellules. Pour le cuivre broyé, l'élimination d'une partie des dislocations, associée à leur réarrangement en cellules d'écroutissage, permet de réduire les contraintes internes que les dislocations doivent surmonter et le nombre des obstacles qu'elles doivent franchir au cours de leur déplacement. Le comportement du cuivre sous forme de poudre est gouverné par une restauration dynamique. Il n'est donc pas surprenant de constater un processus de restauration du Cu broyé car la température, lors des impacts entre les billes et les parois des conteneurs, peut atteindre à peu près 80°C [25] pendant une longue période de broyage.

Pendant le processus de broyage le cuivre subit une forte déformation. Il est marqué par un premier stade dans lequel la majorité des microdéformations est déjà introduite. Des résultats similaires ont été déterminés par Hellstem en broyant des poudres de Ru-RuAl [26]. Pendant ce premier stade, nous suggérons que la densité de dislocations augmente rapidement et atteint un état de régime stationnaire au cours duquel la valeur de microdureté garde une valeur constante tant que les conditions de la déformation et la température restent constantes. Les paramètres de la microstructure, c'est à dire la taille de grain, le paramètre de maille de Cu et la densité de dislocations restent à peu près constants après une durée de broyage d'environ 50h. Cette stabilité des microdéformations résulte de l'équilibre entre la vitesse de création et la vitesse d'annihilation des dislocations, aidée par la température lors des impacts entre les poudres, les billes et les parois des conteneurs.

La vitesse de création des dislocations dépend essentiellement des caractéristiques de l'ensemble des parties du procédé utilisé, tandis que la vitesse d'annihilation dépend de la densité des dislocations et surtout de la facilité avec laquelle se produisent les mécanismes de restauration tel que la montée et les glissements déviés. Pour le cuivre broyé, la restauration dynamique, la dominance des événements de ressoudage sur les fractures des particules de poudres ne permettent pas de nouveaux raffinements de la taille du grain de Cu.

Les sous-grains sont sans cesse en destruction ou en construction de telle sorte que la sous-structure observée résulte d'un équilibre dynamique entre ces deux processus et limite le durcissement du matériau. Cette constatation a été confirmée par Le Brun [25] sur des poudres de cuivre broyées. Il a affirmé que la restauration dynamique explique la ductilité observée sur la surface des poudres de cuivre, car avec la déformation à froid toute seule, les fractures des poudres apparaîtraient plus pointues. La déformation du cuivre sous forme de poudres par broyage peut être comparée à des tôles de cuivre fortement laminées avec une taille des cellules aux environs de 300nm [57].

Cette limite dans le raffinement de la taille du grain, qui se stabilise aux environs de 300nm, ne donne pas un durcissement important par rapport à des nanocristaux de cuivre fabriqués par la méthode de condensation des gaz inertes pouvant donner un durcissement jusqu'à 2,5 GPa [32, 33]. En effet, quand la taille de grain du matériau polycristallin approche les dimensions de quelques nanomètres, d'autres phénomènes peuvent se produire et contrôlent le mécanisme de durcissement.

VII.3.2 Paramètre de maille.

Les défauts d'empilement ont une influence sur la variation du paramètre de maille de cuivre [111]. Ils déplacent les positions des pics vers les angles de Bragg les plus élevés de la raie (111) et vers les plus faibles angles de la raie (200). La présence de ces défauts provoque une augmentation de la position des plans de réflexion (111) qui tend à diminuer a_{Cu} . Pourtant, les plans (200) ont un effet opposé [111, 118]. Cohen a estimé la densité de ces défauts dans les alliages de cuivre fortement déformés de $\alpha_d = 0.01$ [111].

Cette variation nous ne l'avons pas constatée sur les diffractogrammes lors des analyses des pics (111). En plus lors des analyses métallographiques au MET sur ces alliages broyés sous forme de poudre ou consolidés, nous n'avons observé aucun signe de défaut d'empilement. Cela est vrai quelque soit le temps de broyage, la composition étudiée et la température de recuit. Donc, nous pourrions dire que l'influence des défauts d'empilement sur la variation du paramètre de maille de cuivre n'est pas important.

L'expansion de a_{Cu} est d'environ 0.6% après un temps de broyage de 50h. Elle a été provoquée par la dissolution de Nb dans la matrice de Cu. Ce phénomène a été remarqué sur les alliages Cu-Fe [22], Cu-Co [23] et Cu-W [3]. Celui-ci présente une totale immiscibilité dans les deux états: liquide et solide, en partant des poudres élémentaires de cuivre et tungstène, Gaffet [3] a remarqué une solubilité partielle du tungstène dans le cuivre aussi bien que du cuivre dans le tungstène introduite par le broyage. Il a conclu que l'expansion du paramètre de maille de cuivre atteint jusqu'à 0.9%. Il a attribué cette expansion à la solubilité partielle de W dans Cu. Cette interprétation a été donnée aussi par Hiller [119]. Ce dernier a développé des solutions solides métastables Cu-W induites par l'effet des irradiations par ion dans le système. Nous pouvons conclure que le changement de a_{Cu} est dû à la dissolution du niobium dans le cuivre.

De plus, en introduisant la loi linéaire de Vegard et en extrapolant sur les valeurs du paramètre a_{Cu} et $a_{Nb} = 0.3306nm$ [97] nous trouvons une mise en solution d'environ 5% de Nb dans la matrice de Cu après un temps de broyage de 150h. La solubilité de niobium dans le cuivre

110. Interprétation des résultats et discussion.

a été estimée à 50 fois plus grande que celle donnée à l'équilibre qui est de 0.1at% à 1084°C [109].

Morris et Morris ont étudié Cu-5at%Cr par la solidification rapide "Melt Spinning" [39] où ils ont constaté que la solubilité du chrome dans le cuivre est multipliée par 2 pour atteindre 2at%. Cette valeur est faible si nous la comparons à celle trouvée sur le système Cu-Nb préparé par broyage. Cette conclusion a été confirmée sur le système Cu-Fe [22]. Nous pouvons en déduire que l'extension de la solubilité dans la matrice dépend beaucoup des méthodes de procédés de fabrications utilisées par lesquelles le soluté est dispersé à l'intérieur de la matrice de cuivre et que le broyage peut conduire à des états beaucoup plus extrêmes que ceux de la solidification rapide.

VII.4 Evolution de la taille de grain et des microdéformations internes en fonction de la température de recuit.

La taille de grain et la microdéformation changent très faiblement entre 0 et 300°C, voir figures V.(10, 11). Cela peut être expliqué par un phénomène de restauration statique en se limitant, au début du recuit, à l'élimination des défauts ponctuels introduits par la déformation (lacune essentiellement) et en modifiant les propriétés physiques. Par la suite nous constatons une évolution des propriétés mécaniques pour le cuivre broyé où les dislocations très mobiles montent facilement. Elles peuvent s'arranger et s'annihiler, ce qui conduit à une diminution de la densité de dislocations, donc à un adoucissement appréciable, avant que la recristallisation ne se produise. L'adoucissement, dû à la restauration, est associé à la diminution progressive de la densité de dislocations pendant le recuit de restauration. Ce phénomène a été bien étudié par Ungar [113].

La taille de grain du cuivre diminue en fonction de la température de recuit. Entre des températures de 400°C et 700°C, elle atteint des valeurs moyennes qui varient entre 40 et 60nm, voir figures V.(11, 12). Ce phénomène peut être interprété par la recristallisation durant laquelle des grains à très basse densité de dislocations germent, puis se développent dans la matrice fortement déformée par migrations de leurs joints (la force motrice de la migration des joints est la différence de densité de dislocations qui existe entre l'intérieur des grains recristallisés et le matériau écroui environnant). La taille de grain dépend surtout du nombre de germes qui sont apparus pendant le recuit. Elle dépend aussi de la déformation et du procédé utilisé.

Nous constatons à des températures entre 800°C-1000°C une nette diminution des microdéformations qui deviennent très faibles et un grossissement de la taille de grain, de façon irréversible pour atteindre des valeurs aux environs de 300nm, voir figures V.(10, 11, 12).

1.1. Interprétation des résultats et discussion.

Le grossissement des grains se produit lorsque nous augmentons la température de recuit après la fin de la recristallisation. La force motrice pour la recristallisation était la réduction de l'énergie élastique stockée sous forme de dislocations dans les poudres broyées.

Bien que la recristallisation soit terminée, la microstructure n'est pas dans l'état énergétique le plus stable. La matrice recristallisée possède un excès d'énergie sous forme de joints de grains. Le grossissement des grains va permettre de réduire cet excès d'énergie. Cette chute de microdéformation et le grossissement des grains peuvent être expliqués par le phénomène de la coalescence de beaucoup de petites particules qui deviennent moins efficaces au piégeage des dislocations et des joints de grain.

VII.5 Origine du durcissement des poudres broyées.

Faire une distinction entre les effets, dus à la baisse de l'énergie de défaut d'empilement et les effets, dus au durcissement du matériau par soluté fut, en partie, un but de ce travail. Cette distinction peut être faite en examinant le comportement des alliages Cu-(Sn, Si): pendant que Si affecte significativement l'énergie de défaut d'empilement du cuivre et peu le durcissement du matériau [37].

L'expérience réalisée sur le Cu-10at%Si broyé pendant une durée de 40h et surtout confirmée, après avoir traité thermiquement l'alliage Cu-10at%Si à 600°C et broyé pendant 30h, voir figure IV.7 montre que cet élément ne donne pas le même degré de durcissement que l'alliage Cu-10at%Sn malgré le choix du rapport électron / atome identique et égal à 1.3. L'interaction chimique entre le soluté et les dislocations est donc mise en cause. Ce phénomène a été évoqué par Ainslie et Gallagher [34, 38]. Lorsque nous introduisons des atomes de soluté de nature différente dans le cuivre, les dislocations dissociées sont susceptibles d'avoir, avec les atomes des solutés, une interaction chimique différente caractérisant la nature de soluté. La modification de l'énergie des défauts d'empilement affecte la totalité de la relaxation des dislocations et induit un changement du durcissement par écrouissage. Ces résultats ont été confirmés également par Ainslie en étudiant les caractéristiques de déformation des alliages du cuivre avec des solutions solides diluées et déformées par le processus de tréfilage à froid [38].

La microdéformation présente dans les poudres est considérable. Une telle microdéformation peut, sans aucun doute, contribuer au durcissement des poudres et des matériaux compacts. Une estimation de la contribution de cet écrouissage du matériau peut être faite en se basant sur la valeur moyenne de la microdéformation introduite pendant le processus de broyage (déduite d'après l'analyse par diffraction des rayons-x). La pente de la droite, déduite de la courbe Hall-Williamson, montre une microdéformation interne moyenne de 1.60% dans les poudres

1.12. Interprétation des résultats et discussion.

Cu-14vol%Nb broyées pendant 35h et de 0.24% après traitement thermique à 1000°C pendant 1h sous Argon. Une estimation de la contrainte σ du matériau due aux microdéformations internes est donnée simplement par la loi de Hooke [81]: $\sigma = E \cdot \epsilon$ où ϵ est la microdéformation interne introduite par le broyage et E le module de Young de cuivre. Ils sont égaux respectivement, à 1.60% et 120GPa [100]. Dans le cas présent, nous déduisons des contraintes de 1920MPa pour des poudres broyées. Le même calcul a été fait avec le cuivre pur broyé qui a une microdéformation interne moyenne d'environ 0.65%. Nous avons trouvé une valeur de 780MPa. Donc cette différence des valeurs entre le cuivre et Cu-14vol%Nb pourrait être due en partie à une baisse d'énergie de défaut d'empilement provoquée par l'augmentation du rapport e/a qui est de 1.4 pour Cu-14vol%Nb.

Une partie de la fraction volumique de Nb mise au départ est sous forme de solution solide, elle est d'environ 5% après un temps de broyage de 50h. En considérant les atomes de Nb comme des obstacles faibles pour les dislocations, le durcissement, dû aux atomes de soluté de Nb, est donné par l'expression (II.10.p 21). Nous prenons comme module de cisaillement de cuivre $\mu = 48.3\text{GPa}$ [120], c est la concentration de soluté de Nb dans la matrice de cuivre égale à 0.051 et Φ_c est l'angle critique que fait la dislocation avec l'obstacle. Il est défini par $(\cos\Phi_c) = 1/5 \Omega$ où Ω est la différence de taille entre les atomes de soluté et la matrice, il est égal à 0.15 [81]. En remplaçant $(\cos\Phi_c)$ par $1/5 \Omega$ dans l'expression (II.10.p 21), nous obtenons l'expression (VII.1)

$$\tau_{\text{soluté}} = (2c)^{1/2} \mu (1/5 \Omega)^{3/2} \quad (\text{VII.1})$$

A partir de l'expression (VII.1) nous trouvons $\tau = 80\text{MPa}$ et en prenant $\sigma = 3\tau$, cela donne une valeur de contrainte $\sigma_{\text{soluté}} = 240\text{MPa}$. En tenant compte de l'influence de l'activation thermique sur le mouvement des dislocations, la contrainte due aux solutés de Nb se réduit et devient très faible.

Basé sur l'analyse des poudres au MET et la diffraction des rayons-x nous avons trouvé une taille moyenne de grains de cuivre aux environs de 300nm. Pour calculer le durcissement du matériau dû à des tailles de grain nanométriques, l'expression (VII.2) a été définie par plusieurs auteurs [33, 52, 54].

$$H = H_0 + K d^{-1/2} \quad (\text{VII.2})$$

113. Interprétation des résultats et discussion.

où $H_0 = 70 \text{ kgmm}^{-2}$ et $K = 570 \text{ kgmm}^{-2} / \text{nm}^{-1/2}$ pour le cuivre [33]. Nous avons trouvé une valeur de microdureté $H = 102 \text{ kgmm}^{-2}$, sachant la relation de $\sigma / H_v = 3.2$ [121]. Cela implique que la contribution de la taille de grain au durcissement du matériau est de $\sigma_{\text{Grain}} = 326 \text{ MPa}$.

L'efficacité de piégeage des dislocations est d'autant plus grande que les particules sont petites et rapprochées. Le plus intéressant est la distance moyenne planaire entre les obstacles puisqu'elle est liée à la possibilité de passage des dislocations à travers les tailles des obstacles. Donc une autre contribution importante au durcissement des poudres peut être due aux particules fines de Nb restant hors solution. En plus, les poudres broyées sont fortement déformées. Elles ont une densité de dislocations très élevée. Donc l'efficacité de piégeage des dislocations par l'écroutissage de la matrice est aussi importante que celle apportée par les petites particules de Nb. Nous pouvons conclure que malgré la petite taille de grain le mode d'écroutissage et l'interaction entre les petites particules de Nb (6-10nm) et les dislocations sont les responsables en grande partie du durcissement de ces poudres à l'état broyé.

VII.6 Analyses de la taille et de la fraction volumique des particules de Nb.

Les examens des matériaux au MEB sont utilisés pour définir précisément la fraction volumique et la taille des particules Nb pour des dimensions au dessus de 50nm. La taille et la fraction volumique des particules visibles par MEB ont précédemment été illustrées sur les figures V.(14, 15) et elles sont présentées dans le tableau VII.3. Celui-ci montre que seulement une partie de la fraction volumique de niobium mise au départ est détectée par MEB et que la plupart des particules grossissent avec la température. Par exemple, une proportion de 4%, 6% et 22% Nb est détectée par MEB dans les matériaux contenant respectivement 10, 14 et 28% Nb après un temps de broyage de 12h. Donc, 6 à 7% Nb est invisible c'est-à-dire est en dessous de la limite de résolution du MEB. La taille moyenne donnée par le Quantimet augmente à partir d'une valeur d'environ $75 \pm 10 \text{ nm}$ après une température de consolidation à 700°C jusqu'à près de $200 \pm 10 - 300 \pm 10 \text{ nm}$ après un recuit à 900°C ou 1000°C pendant 1h sous Argon, voir figures V.(23, 24). La même constatation a été faite par Patel en trouvant des particules de W très fines après consolidation des poudres dans le système Cu-40%W [40].

Le microscope électronique en transmission a été utilisé pour examiner la taille et le nombre des fines particules de Nb présentes dans les matériaux consolidés et traités thermiquement. Ces données sont utilisées seulement pour définir une distribution de taille de particules dans une gamme de taille fine (<20nm). Ce travail a été, en fait, seulement effectué sur les matériaux

114. Interprétation des résultats et discussion.

consolidés à 700°C et traités thermiquement à 900°C ou 1000°C pendant 1h sous Argon. En effet les matériaux traités à des températures plus basses (700°C - 800°C) se caractérisent par un grand nombre de petites tailles de particules rendant ainsi l'analyse de leur nombre et la détermination de leur fraction volumique difficile et imprécise.

Alliage	Température (°C)	ϕ_{MEB} (nm)	ϕ_{MET} (nm)	f_{MEB}	f_{MET}	D_{Cu} (nm)
10vol%Nb	700°C			0.7		
	800°C			4.0		
	900°C	200±10	6.0±1	4.7	1.8	140±50
	1000°C	290±10	10.0±1	4.9	4.1	250±50
14vol%Nb	700°C	76±10		3.5		
	800°C	116±10		6.8		
	900°C	143±10	7.2±1	4.8	3.3	160±50
	1000°C	245±10	10.3±1	6.7	5.6	190±50
28vol%Nb	700°C	88±10		23.0		
	800°C	162±10		26.0		
	900°C	216±10	6.2±1	21.0	7.9	165±50
	1000°C	341±10	10.1±1	20.0	7.0	280±50

Tableau VII.3: Résultats de la fraction volumique et les tailles des particules de Nb et grain de Cu quantifiés à partir des photos prises par MEB et MET.

La taille moyenne des particules, déterminée à partir des observations du MET est présentée dans le tableau VII.3 ainsi que la taille du grain de la matrice de cuivre. Nous constatons dans le tableau VII.3 que la taille des particules de Nb après un traitement thermique à 900°C ou 1000°C pendant 1h est d'environ 6 ± 1 à 10 ± 1 nm, indépendamment de la composition du matériau considéré.

Dans le même sens, la taille du grain de la matrice de cuivre est d'environ 150 ± 50 à 250 ± 50 nm après un recuit à 900°C ou 1000°C pendant 1h sous Argon, indépendamment de la composition du matériau considéré. Ces observations suggèrent que, ni la taille des petites particules de Nb, ni la taille du grain de cuivre n'est significativement affectée par les 5 - 20% de Nb sous forme de grosses particules. Nous avons constaté que l'addition des deux fractions volumiques de Nb données respectivement par le microscope électronique à balayage et en transmission, présentées par le tableau VII.3, ne donnent pas la fraction volumique de Nb mise au départ. Ce désaccord est dû à l'épaisseur de la lame qui est irrégulière et à la difficulté de détecter et

115. Interprétation des résultats et discussion.

compter toutes les particules présentes dans la lame. Les tentatives d'utiliser ces photos de MET pour déterminer la fraction volumique des petites particules de Nb ont été moins précises car l'épaisseur des lames minces examinées (nécessaire pour établir le volume étudié) n'est pas connue avec précision. Des observations du contraste de frange sur les joints de grain de cuivre facilitant la mesure de l'épaisseur de la lame mince suggèrent que celle-ci est un peu attaquée, et par conséquent, a une épaisseur irrégulière.

En conclusion cette étude montre que le broyage dans les conditions présentes 12h (temps choisi pour éviter le collage de nos poudres sur les billes et les conteneurs) est suffisant pour disperser environ 6 à 7% de Nb d'une finesse inférieure à la résolution du microscope électronique à balayage, c'est-à-dire, plus petit que 50nm quelque soit l'état du matériau. Cette affirmation est vraie pour les trois concentrations de CuNb examinées ici. Cela implique que le degré de raffinement est un état métastable caractérisant la machine de broyage. Nous pouvons dire, d'après ces observations que, indépendamment de la composition du mélange de poudre initiale, en broyant avec une machine caractérisée par une certaine forme géométrique et un rapport de poids des billes sur celui des poudres, pendant un temps de broyage donné, on produit quelques caractéristiques d'extension de solution et des particules de Nb très fines. Cette conclusion a été confirmée par Courtney et Hellstern [5, 26]. La non utilisation d'un lubrifiant organique a été justifiée car celui-ci contient beaucoup de carbone et d'hydrogène pouvant changer complètement la composition des poudres mises au départ en les contaminant lors du broyage.

Les particules variant de 5 à 50nm, sont difficilement visibles par le microscope électronique à balayage. Ces dernières ont rapidement une grande taille après un traitement thermique à 700°C ou au dessus (800°C, 900°C et 1000°C) pendant 1h, car ces particules de Nb de grosse dimension se développent au détriment des petites. Cela s'explique par la diminution de l'enthalpie libre. Cette dernière est liée à la diminution de la surface de contact entre la matrice et les particules de la deuxième phase. Cette transformation nécessite la diffusion des régions des petites particules vers les régions voisines des grosses particules car la concentration en soluté, voisine des petites particules, est plus élevée à l'équilibre qu'au contact de grosses particules.

VII.7 Cinétique de grossissement des particules et leur effet sur la taille de grain.

Le grossissement des particules de Nb devient rapide et important avec l'augmentation de la température et la fraction volumique de la deuxième phase mise au départ. La variation du

11.6. Interprétation des résultats et discussion.

rayon moyen de précipité dans le volume a été donnée par l'expression (II.1.p 13) [64, 65, 66].

Les recuits suivants à 900°C et 1000°C, sont les seuls à avoir été analysés de façon détaillée au microscope électronique en transmission. Les tailles des particules de Nb étaient de 6 ± 1 ou 10 ± 1 nm respectivement à des températures 900°C et 1000°C pour chacune des compositions des matériaux examinés, voir tableau VII.3. Ces tailles de particules sont très proches de celles observées auparavant sur des alliages plus dilués [2], et peuvent être expliquées sur la base d'un mécanisme de grossissement et coalescence des particules.

La quantification de ces particules fines a été faite en utilisant l'expression (II.1.p 13) en prenant une taille initiale de particules de Nb égale à 0, V_m (volume molaire de Nb) défini par le rapport de M (masse atomique de Nb) par ρ (densité volumique de Nb) est égal à $92.90 \cdot 10^{-3} / 8.57 \cdot 10^3 = 10.84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, la valeur γ (énergie d'interface) $\approx 0.1 \text{ Jm}^{-2}$ [124], C_m (solubilité molaire de Nb dans Cu) est de 10^{-3} à 1080°C [109], R constante de gaz parfait et en supposant que la solution est régulière [125], nous trouvons: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H$.

La réaction est : $\text{Nb}_{(\text{hors sol})} \longrightarrow \text{Nb}_{(\text{sol})}$

Pour calculer ΔH_{Nb} (enthalpie responsable de la mise en solution de Nb dans le cuivre) nous avons procédé de la façon suivante:

$K_C = \exp(-\Delta H_v / RT)$ [126] où $K_C = C_{(\text{Nb sol})} / C_{(\text{Nb hors sol})}$, d'après la loi d'action des masses un solide n'a pas d'influence sur l'équilibre de la réaction. Nous posons $C_{(\text{Nb hors sol})} = 1$, d'où, $K_C = C_{(\text{Nb sol})}$ donc, $\exp(-\Delta H_v / RT) = C_{(\text{Nb sol})}$. Sachant que la solubilité de Nb dans le cuivre est de 10^{-3} à 1080°C [109], nous pouvons déduire la valeur de $\Delta H_{\text{Nb}} = 77.6 \text{ kJmol}^{-1}$. et $C_{(\text{Nb sol})} = \exp(-77 \cdot 10^3 / 8.3T)$.

Température (°K)	C_{Nb}
1273	$6.5 \cdot 10^{-4}$
1173	$3.5 \cdot 10^{-4}$
1073	$1.7 \cdot 10^{-4}$
973	$6.7 \cdot 10^{-5}$

Tableau VII.4: Concentrations de Nb dans le cuivre pour les différentes températures de recuit.

Le tableau VII.4 montre les différentes concentrations de Nb en fonction de la température de recuit. La solubilité de Nb dans le cuivre est très faible, elle est de l'ordre de $6.7 \cdot 10^{-5}$ à 700°C, puis elle augmente avec la température pour atteindre $6.5 \cdot 10^{-4}$ à 1000°C. Le calcul du coefficient de diffusion de Nb dans Cu est donné par une expression de type Arrhenius:

117. Interprétation des résultats et discussion.

$D_v = D_0 \exp(\Delta H_v / RT)$ avec un terme exponentiel, une constante $D_0 = 2.04 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation $\Delta H_{\text{Nb}} = 249 \text{kJmol}^{-1}$ [127].

En considérant un recuit pendant une période de 1h sous Argon, le coefficient de diffusion de Nb dans le cuivre augmente avec la température de recuit. Elle passe de $8.30 \cdot 10^{-18}$ pour 700°C à $1.18 \cdot 10^{-14}$ pour 1000°C .

Température ($^\circ\text{K}$)	D_{vNb} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Δr_{vNb} (nm)
1273	$1.18 \cdot 10^{-14}$	20.0
1173	$1.59 \cdot 10^{-15}$	8.0
1073	$1.47 \cdot 10^{-16}$	3.0
973	$8.30 \cdot 10^{-18}$	2.0

Tableau VII.5: Les rayons moyens des particules de Nb grossies selon le mode de diffusion dans le volume.

Les tailles des particules déterminées selon le mode de coalescence par diffusion dans le volume sont respectivement de 40, 16, 6 et 4nm pour les températures 1000°C , 900°C , 800°C et 700°C . Le tableau VII.5 résume ces résultats. En se rappelant qu'il y a des imprécisions dans les données utilisées dans ce calcul, ces valeurs théoriques sont légèrement différentes des données expérimentales. Cela confirme que la croissance de ces particules fines est contrôlée par la diffusion intragranulaire. Cette affirmation est en accord avec les observations au microscope électronique en transmission.

Morris et Morris ont comparé la stabilité des particules de Cr pendant la consolidation des alliages de Cu-5at%Cr obtenus par broyage et la solidification rapide [39]. Ils attribuent la forte vitesse de grossissement à haute température des particules de Cr, fabriquées par le processus de solidification rapide, à la distribution des particules dans le matériau sur les joints de grain et le point triple. Par contre le procédé de broyage conduit à une distribution beaucoup plus uniforme des particules en diminuant le nombre des particules de taille très grande ce qui n'était pas le cas ici. Celles-ci ont tendance à grossir à haute température. La vitesse faible de grossissement des particules dans des alliages préparés par broyage est plus évidente que celle des alliages conventionnels.

Nous avons constaté qu'en utilisant l'expression (II.1.p 13), il n'est pas possible d'expliquer la vitesse rapide de croissance de ces particules de Nb (tailles très grandes d'après le microscope électronique à balayage et en transmission), voir figures V.(14, 15, 25, 26). Les grosses particules variant de 160 à 350nm ne peuvent être expliquées que par un modèle

118. Interprétation des résultats et discussion.

décrivant la diffusion intergranulaire. Ce phénomène a été décrit par l'expression (II.4.p 15) [66, 128, 129].

Dans ce modèle nous avons introduit des valeurs approximatives qui caractérisent les différents paramètres. Nous avons estimé le coefficient de diffusion sur le joint de grain, l'épaisseur de joint de grain, et l'énergie de joint de grain. Mais, tous ces termes sont mal définis. En prenant l'hypothèse que A défini par le rapport entre $\gamma_{(\text{joint de grain})}$ et $\gamma_{(\text{Nb-Cu})}$ est égal à 1, nous assumons que la moitié de la surface de joint de grain est convertie par ces larges particules de Nb définies par le paramètre $B = 0.5$ (cette valeur est approximative). On définit que $\xi = \text{épaisseur du joint de grain} \approx 1 \text{ nm}$ [115], et que l'énergie d'interface du joint de grain est égale à celle de l'énergie d'interface de la matrice de Cu et des particules de Nb:

$\gamma_{(\text{joint de grain})} \approx 0.11 \text{ J m}^{-2}$ [124]. On prend l'hypothèse que l'énergie d'activation pour la diffusion sur le joint de grain est approximativement la moitié de celle trouvée pour la diffusion dans le volume, c'est à dire $(\Delta H_{gb} = \Delta H_v / 2)$ [130, 131].

Température (°K)	D_{gb} (m^2s^{-1})
1273	$1.52 \cdot 10^{-9}$
1173	$5.58 \cdot 10^{-10}$
1073	$1.69 \cdot 10^{-10}$
973	$4.03 \cdot 10^{-11}$

Tableau VII.6: Les valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la température de recuit.

Donc ce terme est défini comme suit: D_{gb} = coefficient de diffusion du soluté sur les joints de grain avec $D_{gb} = D_0 \exp(\Delta H_v / 2 RT)$ où D_0 est égal à $2.04 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Nous constatons que le coefficient de D_{gb} dans le tableau VII.6 est beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion dans le volume.

Par exemple, à une température de 1000°C , D_{gb} est environ 10^5 plus grand que D_v . Nous déduisons du tableau VII.7 que, après 1h de recuit à 700°C , 800°C , 900°C et 1000°C , la taille moyenne des particules de Nb est respectivement autour de 60, 102, 160 et 240nm. Ces valeurs sont un peu plus faibles que les 4 valeurs expérimentales des particules de Nb observées au microscope électronique à balayage. La figure VII.5 montre cette comparaison entre les valeurs calculées suivant notre modèle et les valeurs expérimentales pour les trois compositions étudiées dans ce travail. Ce léger désaccord peut être expliqué par les approximations caractérisant les différents paramètres utilisés dans le calcul.

Température (°K)	Δr_{gb} (nm)
1273	120.0
1173	80.0
1073	51.0
973	30.0

Tableau VII.7: Rayons moyens des particules de Nb grossies selon le mode de diffusion intergranulaire.

Les analyses par diffraction des rayons-x et les analyses chimiques nous ont révélé la présence d'oxygène dans notre matériau avant et après le broyage. La fraction d'oxygène a été calculée par une méthode d'analyse quantitative des phases, et confirmée par des analyses par méthode de combustion (voir tableau VI.2). La question maintenant est de savoir quelle est la cinétique de grossissement de ces oxydes de Nb par rapport aux particules de Nb. Nous admettons que le mode de diffusion des oxydes est intragranulaire.

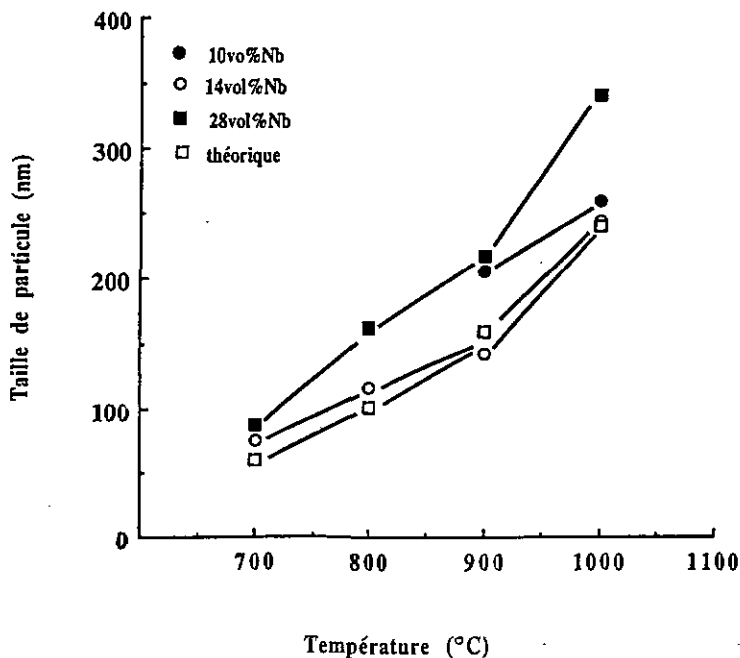
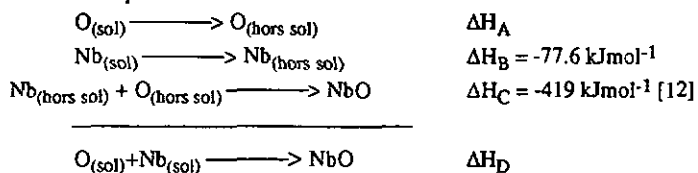


Figure VII.5: Variation des rayons mesurés expérimentalement des trois compositions, et celle des rayons des particules Nb calculés selon le mode de coalescence par diffusion sur les joints de grain.

120. Interprétation des résultats et discussion.

Russell a modifié l'équation (II.1.p 13) pour le cas des précipités élémentaires afin de décrire des composés de dispersoïdes qui diffusent dans une matrice dans des proportions stoechiométriques. La loi de grossissement pour ces composés diffère complètement de celle des précipités élémentaires pour le choix du coefficient de diffusion et de solubilité [63]. Dans ce cas, le calcul pour des particules de NbO avec un mode de diffusion dans le volume se fait à partir de la même équation (II.1.p 13) utilisée pour le calcul des précipités élémentaires, mise à part le choix de $\langle D_v C_m \rangle$. Russell a défini l'expression (II.2.p 14) [63].

les réactions possibles sont :



Calcul de ΔH_A :

A une température de 1080°C, $C_O = 4 \cdot 10^{-2}$ dans le cuivre [109]. D'après la loi d'action de masse $Kc = \exp(-\Delta H_A / R T)$ et $C_{O(\text{hors sol})} = 1$, donc $Kc = C_{O(\text{sol})}$, nous déduisons une valeur de $\Delta H_A = -36.22 \text{ kJmol}^{-1}$.

Calcul de ΔH_D :

$$\Delta H_D = \Delta H_C - \Delta H_B - \Delta H_A = -305 \text{ kJmol}^{-1}.$$

On sait que, $Kc = \exp(-\Delta H_D / R T) \Rightarrow C_{\text{NbO}} / C_O \cdot C_{\text{Nb}} = \exp(-\Delta H_D / R T)$.

D'après la loi d'action des masses $C_{\text{NbO}} = 1$ alors $Kc = \exp(-305 \cdot 10^3 / 8.3T) = 1/C_O \cdot C_{\text{Nb}}$.

D'après cette équation, sachant que la solubilité de Nb dans le cuivre évolue en fonction de la température, on peut définir la solubilité d'oxygène dans le cuivre tel que: $1/C_O = C_{\text{Nb}} \exp(305 \cdot 10^3 / 8.3T)$. Dans ce cas, Nb diffuse lentement mais avec une solubilité plus forte par rapport à celle de l'oxygène. Ce dernier diffuse rapidement mais avec une très faible fraction atomique. Le coefficient de diffusion d'oxygène est $D_{\text{Oxy}} = 2.4 \cdot 10^{-2} \exp(-77.8 \cdot 10^3 / 8.3T)$ [134].

Les valeurs de D_{Oxy} et C_{Oxy} représentées dans le tableau VII.8 diminuent en fonction de la température de recuit. Par exemple, la concentration d'oxygène à 1000°C était $4.472 \cdot 10^{-10}$ mais à une température de 700°C cette concentration devient $5.916 \cdot 10^{-13}$. Par contre, nous avons remarqué que ces concentrations sont beaucoup plus faibles que celles trouvées pour Nb et le coefficient de diffusion d'oxygène est beaucoup plus élevé que celui de Nb (voir tableau VII.4). Le coefficient de diffusion d'oxygène augmente aussi avec la température de recuit.

121. Interprétation des résultats et discussion.

Température (°K)	D_{Oxy} (m^2s^{-1})	C_{Oxy}
1273	$1.521 \cdot 10^{-5}$	$4.472 \cdot 10^{-10}$
1173	$8.123 \cdot 10^{-6}$	$7.089 \cdot 10^{-11}$
1073	$3.857 \cdot 10^{-6}$	$7.875 \cdot 10^{-12}$
973	$1.571 \cdot 10^{-6}$	$5.916 \cdot 10^{-13}$

Tableau VII.8: Valeurs de solubilité et de diffusivité de l'oxygène en fonction des températures de recuit.

Le tableau VII. 9 montre des valeurs de $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$ et $C_{Oxy} \cdot D_{Oxy}$ en fonction de la température de recuit. Nous constatons que les valeurs de $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$ sont beaucoup plus faibles que celles de $C_{Oxy} \cdot D_{Oxy}$. Par exemple, pour une température de recuit de 1000°C, $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$ est égal à $7.72 \cdot 10^{-18}$ tandis que $C_{Oxy} \cdot D_{Oxy}$ est de $6.80 \cdot 10^{-15}$.

Température (°K)	$C_{Nb} \cdot D_{Nb}$	$C_{Oxy} \cdot D_{Oxy}$
1273	$7.72 \cdot 10^{-18}$	$6.80 \cdot 10^{-15}$
1173	$5.56 \cdot 10^{-19}$	$5.75 \cdot 10^{-16}$
1073	$2.49 \cdot 10^{-20}$	$3.037 \cdot 10^{-17}$
973	$5.56 \cdot 10^{-22}$	$9.294 \cdot 10^{-19}$

Tableau VII.9: Valeurs de $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$ et $C_{Oxy} \cdot D_{Oxy}$.

Pour le calcul des tailles d'oxyde NbO en fonction de la température de recuit pendant 1h, la valeur de γ a été estimée à 0.5 Jm^{-2} et nous avons calculé le volume molaire de NbO qui est égal à $14.83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Nous remarquons au tableau VII.10 que, après 1h de recuit à différentes températures 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, les valeurs de $\langle D_v \cdot C_m \rangle$ ne diffèrent pas beaucoup de celles trouvées pour le produit $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$, présentées dans le tableau VII.9.

Température (°K)	$\langle D_v \cdot C_m \rangle$	Δr_{NbO} (nm)
1273	$7.711 \cdot 10^{-18}$	26.0
1173	$5.380 \cdot 10^{-19}$	11.0
1073	$2.461 \cdot 10^{-20}$	4.0
973	$5.556 \cdot 10^{-22}$	1.0

Tableau VII.10: Rayons moyens des oxydes de NbO grossis par le mode de diffusion intragranulaire.

122. Interprétation des résultats et discussion.

Par exemple, à une température de recuit à 1000°C la différence entre $\langle D_v \cdot C_m \rangle$ et $C_{Nb} \cdot D_{Nb}$ n'est que de $9.0 \cdot 10^{-21}$ ce qui est très faible.

Les rayons moyens des oxydes NbO ne varient pas beaucoup par rapport à ceux du métal Nb. Ils se situent respectivement aux environs de 1, 4, 11 et 26nm pour les températures de recuit de 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C. Ces résultats sont résumés dans le tableau VII.11. La figure VII.6 montre la comparaison entre les tailles moyennes théoriques des oxydes NbO et de métal Nb grossies suivant le mode de diffusion dans le volume. Nous constatons presque une égalité entre les deux tailles de Nb et NbO. L'écart qui existe est dû aux incertitudes de définition de plusieurs paramètres utilisés dans le calcul.

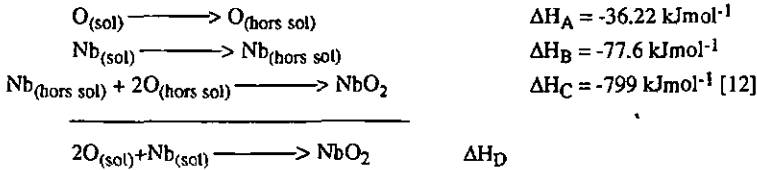
Température (°K)	Δr_{vNbO} (nm)	Δr_{vNb} (nm)
1273	26.0	20.00
1173	11.0	8.0
1073	4.0	3.0
973	1.0	2.0

Tableau VII.11: Grossissement des particules de Nb et NbO selon le mode de diffusion dans le volume.

Nous constatons dans le tableau VII.10 que $C_{Nb} \cdot D_{Nb} \llll D_{Oxy} \cdot C_{Oxy}$, nous pouvons déduire que $D_{Nb} C_{Nb} + D_{Oxy} \cdot C_{Oxy} \approx D_{Oxy} \cdot C_{Oxy}$.

Par conséquent, $\langle D_v \cdot C_m \rangle = D_{Nb} C_{Nb} \cdot D_{Oxy} \cdot C_{Oxy} / D_{Oxy} \cdot C_{Oxy}$, et en conclusion finale nous trouvons $\langle D_v \cdot C_m \rangle = D_{Nb} \cdot C_{Nb}$. Cette conclusion explique que les vitesses de grossissement des particules de Nb et les oxydes NbO sont presque égales. Cependant il peut y avoir des oxydes NbO₂ où la concentration des deux composés Nb et O₂ ne sont pas dans des proportions stoechiométriques dans la matrice.

Le calcul de l'énergie nécessaire pour la mise en solution de NbO₂ dans le cuivre a été fait en posant les réactions possibles:



Calcul de ΔH_D :

$$\Delta H_D = \Delta H_C - \Delta H_B - 2\Delta H_A = -648 \text{ kJmol}^{-1}.$$

D'après la loi d'action des masses, nous définissons:

$$K_{\text{NbO}} = C_{\text{Oxy}} \cdot C_{\text{Nb}} = \exp(-305 \cdot 10^3 / 8.3 T) \Rightarrow C_{\text{Nb}} = 1 / C_{\text{Oxy}} \exp(-305 \cdot 10^3 / 8.3 T).$$

$$K_{\text{NbO}_2} = C_{\text{Oxy}}^2 \cdot C_{\text{Nb}} = \exp(-648 \cdot 10^3 / 8.3 T) \Rightarrow C_{\text{Nb}} = 1 / C_{\text{Oxy}}^2 \exp(-648 \cdot 10^3 / 8.3 T).$$

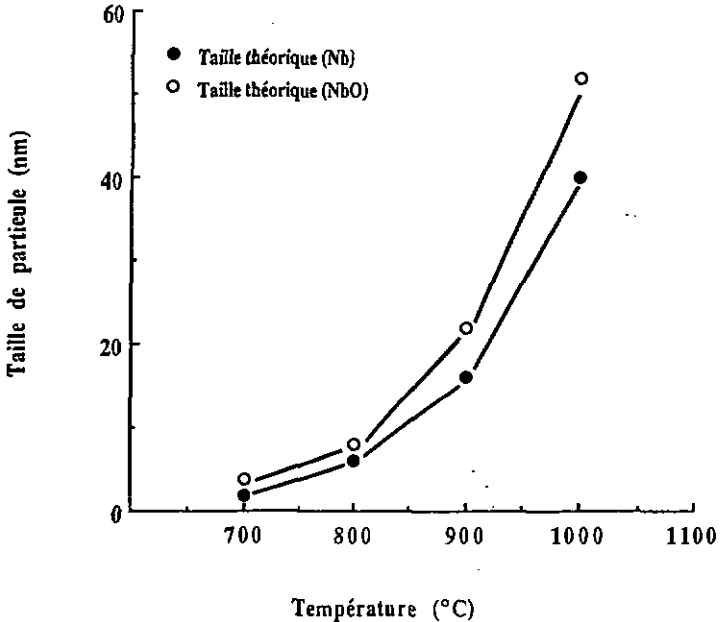


Figure VII.6: Variation des rayons mesurés expérimentalement pour les trois compositions et celles des rayons calculés avec le mode de diffusion dans le volume des deux sortes de particules (Nb métal et NbO oxyde).

A une température de 1000°C la matrice fixe $C_{\text{Oxy}} = 4.472 \cdot 10^{-10}$ et les valeurs trouvées de C_{Nb} respectivement dans les deux composés NbO et NbO₂ sont égales à $6.5 \cdot 10^{-4}$ et 1.1510^{-8} . Nous remarquons que C_{Nb} est plus faible dans le composé NbO₂ par rapport à celle donnée par le composé NbO. Cela a pour conséquence la diminution de la valeur $\langle D_v \cdot C_m \rangle$ et par conséquent une vitesse de grossissement des particules plus faible.

Nous pouvons en conclure que la vitesse de grossissement dans ce système est minimisée en ajoutant une forte concentration d'oxygène. Cet excès va diminuer fortement la concentration de Nb en solution et conduit à une valeur $\langle D_v \cdot C_m \rangle$ la plus faible possible. Cela entraîne une

124. Interprétation des résultats et discussion.

diminution de vitesse de grossissement des particules. La stabilité thermique des alliages durcis par des dispersoïdes peut être augmentée pour un composé $A_\alpha B_\beta$ quand la composition de l'alliage est non stoechiométrique. Ce composé est beaucoup plus stable au fur et à mesure que le rapport α / β augmente lorsque A_α est élément qui diffuse lentement.

Par rapport aux études sur la solidification rapide des alliages cuivreux [94, 67], nous pouvons affirmer que la vitesse de grossissement de la deuxième phase varie avec les procédés de fabrication utilisés. Ces derniers sont responsables de la distribution de la deuxième phase à l'intérieur de la matrice de cuivre. Alors les mêmes particules dans les mêmes alliages ont des énergies d'interface différentes, car ces derniers dépendent beaucoup des conditions de procédé. Par exemple, les dispersoïdes introduits par broyage ont des énergies d'interface très élevées, car l'interface particule - matrice est toujours incohérente.

Après traitement thermique de l'alliage CuNb à haute température 700°C - 1000°C pendant 1h, nous avons constaté un grossissement des particules de Nb et une augmentation de la taille du grain. L'expression (II.6.p 16) [74, 135, 136] relie la taille maximum de grain D à la taille de particule ϕ et la fraction volumique f_v des particules. Cette dernière a donné des bons accords entre les résultats expérimentaux et théoriques dans beaucoup de systèmes cuivreux [2, 7, 12, 13].

L'équation (II.6.p 16) de Zener-Gladman pour décrire la taille de grain stabilisé par les particules décrit la taille de grain dans ce cas. En effet, en prenant des particules de taille entre 6nm et 10nm respectivement pour les températures 900°C et 1000°C et une fraction volumique efficace pour le durcissement du matériau d'environ 4% pour les trois compositions analysées ici, nous avons calculé des tailles de grain approximativement de 100 et 170nm. Nous constatons un léger désaccord entre les valeurs calculées à l'aide de cette formule et celles trouvées par les mesures sur des photos prises avec le microscope électronique en transmission qui sont aux environs de 150 ± 50 et 250 ± 50 nm, voir tableau VII.3. Ces tailles de grain sont relativement faibles par rapport à celles trouvées par Schroth en étudiant des alliages Cu-ZrO₂ fabriqués par broyage. Ces alliages ont une microstructure très fine avec des tailles de grain variant entre 200 et 500nm [18]. La raison de ce léger désaccord entre les valeurs théoriques données par le modèle d'équilibre statique de Zener-Gladman et les valeurs expérimentales des grains obtenus dans ce travail peut être due aux manques de données expérimentales.

VII.8 Analyse des propriétés mécaniques.

Les résultats obtenus illustrent clairement que le durcissement du matériau est indépendant de la composition à une température de consolidation (compaction ou extrusion) ordinairement

125. Interprétation des résultats et discussion.

utilisée entre 600°C et 700°C. Pourtant ces alliages sont légèrement plus durs que l'alliage contenant 5vol%Nb préparé dans les mêmes conditions [2]. Cependant, à haute température entre 800°C et 1000°C, la microdureté des alliages les plus concentrés chute plus rapidement que celle des alliages les plus dilués.

Pour les matériaux bien compacts, le rapport contrainte d'écoulement / microdureté est aux environs de 3 à 3.3 (voir tableau V.1). Cependant, les valeurs du rapport contrainte / microdureté pour les matériaux compactés à faible température suggèrent qu'ils ne sont pas bien compacts et que la contrainte d'écoulement, dans les essais de compression ou de traction, est limitée d'avantage par des ruptures fragiles que par la plasticité dans ce cas. Cette remarque a été confirmée lors de la consolidation des poudres broyées Ni-Ti par Morris et Morris [102].

Différents mécanismes peuvent contribuer au durcissement des alliages CuNb préparés par broyage. En premier lieu, les dislocations interagissent avec d'autres dislocations et se bloquent sur les précipités fins et uniformément dispersés. Ensuite, la petite taille du grain, en raffinant les particules de la deuxième phase, améliore le durcissement et la ductilité de ce matériau. La déformation ne se fera que lorsque la contrainte sera suffisante pour que les précipités soient contournés selon un mécanisme type Orowan.

La microdéformation interne calculée à l'aide de l'expression de Hall-Williamson (IV.2.p 38) à une température entre 900°C et 1000°C est d'environ 0.24%. En prenant le module du cuivre E égal à 120 GPa [100] et à l'aide de la formule de Hooke, nous avons trouvé une contrainte due à l'écroutissage de l'ordre de 270 MPa. Toutes les particules de Nb en solution dans la matrice de cuivre pendant le broyage ont précipité pendant la consolidation des matériaux et leur traitement thermique à des températures entre 700°C et 1000°C pendant 1h sous Argon. Cela a impliqué une réduction de la contribution de soluté du Nb au durcissement du matériau consolidé.

Nous avons essayé d'interpréter la contrainte d'écoulement de ces matériaux sur la base du modèle d'Orowan. Ce dernier a été expliqué antérieurement [93, 94, 123, 124]. Les particules présentes dans les matériaux consolidés sont supérieures à 6nm. Donc elles sont incohérentes. Cela montre qu'une coupe de ces particules est improbable [93]. D'où le choix d'un tel mécanisme au lieu d'un mécanisme où les particules sont coupées par les dislocations entraînant un faible durcissement du matériau. Cette possibilité peut être examinée par le terme $F / 2T_1$ où F est la force maximale qu'une seule particule peut supporter et T_1 la tension de ligne de dislocation. Il faut que la valeur $F / 2T_1$ soit au moins égale à 1 pour que le mécanisme d'Orowan soit applicable [93].

1.26. Interprétation des résultats et discussion.

L'évaluation de la contrainte σ_{Or} due aux particules pour un matériau de cuivre contenant des particules de Nb de taille ϕ et d'espacement λ dans le plan de glissement, peut être exprimée par l'expression (II.15, p 26). Le détail de cette expression est donné dans le chapitre II. Dans le cas présent, les matériaux consolidés à 700°C puis traités thermiquement pendant 1h à 900°C et 1000°C sous Argon, ont été examinés au microscope électronique à balayage.

Le tableau VII.12 montre les données microstructurales utilisées pour un tel calcul typique. Par exemple, pour l'alliage Cu-28vol%Nb traité thermiquement à haute température entre 900°C et 1000°C pendant 1h sous Argon, même si la plupart de la fraction volumique de Nb d'une taille moyenne supérieure à 200nm est d'environ 21%, voir tableau VII.3 elles contribuent dans une faible proportion, à la contrainte d'écoulement.

Température (°C)	700°C	800°C	900°C	1000°C
Taille de particule ϕ (nm)	88±10	162±10	216±10	341±10
V (m ³)	3.50 10 ⁻²²	2.20 10 ⁻²¹	5.20 10 ⁻²¹	2.00 10 ⁻²⁰
Ns (m ⁻²)	5.70 10 ⁺¹³	1.90 10 ⁺¹³	8.70 10 ⁺¹²	3.30 10 ⁺¹²
λ (nm)	132	229	339	547
$\lambda - \phi$ (nm)	44	67	123	206
Contrainte d'Orowan σ_{Or} (MPa)	706	517	296	190

Tableau VII.12: Valeurs des contraintes déduites à partir des études de MEB pour l'alliage Cu-28vol%Nb broyé pendant 12h.

Cette constatation est vraie pour les trois compositions de Nb examinées dans cette étude. En conclusion, ces grosses particules et peu nombreuses sont incapables d'expliquer le durcissement du matériau relativement important après une consolidation et traitement thermique à haute température.

La distribution de taille des particules très fines, inférieures à 50nm, a été déduite à partir de la distribution de taille des particules mesurées par le microscope électronique en transmission. Le nombre de particules par unité de volume dans chaque gamme de taille a été calculé.

127. Interprétation des résultats et discussion.

Les largeurs des classes ont été choisies en fonction du nombre total de particules et de la largeur de la distribution. Les valeurs sont groupées sous forme de classes de 1nm dans la gamme de taille de 1 à 10nm, de 2nm dans la gamme de taille de 10 à 30nm, et 5nm pour des particules plus grandes. Pour chaque gamme de taille le nombre de particules par unité de surface N_s a été déduit en utilisant la relation suivante $N_s = N_v \phi$ [94] où ϕ est la taille de particule moyenne dans la gamme de taille considérée. N_v est le nombre de particules par unité de volume, celui-ci a été calculé en divisant le nombre de particules fines de Nb trouvées par MET, par le volume d'analyse. L'espace planaire des particules est ensuite déterminé par l'expression suivante $\lambda = 1/N_s^{1/2}$ [123], à partir de laquelle la contribution de contrainte due à ces particules peut être déterminée.

Le broyage des poudres pendant un temps de 12h peut disperser une fraction volumique d'environ 6% de particules de tailles fines (4-100nm). Cette fraction de particule est la cause principale de durcissement du matériau. En plus il y a environ une fraction volumique de 4% de particules fines de taille entre 6-10nm voir tableau VII.3. Elles contribuent fortement au durcissement du matériau. Par exemple, pour l'alliage Cu-28vol%Nb traité thermiquement à 900°C pendant 1h, la gamme de taille de particules entre 6 et 10nm correspond à une densité de particules par unité de surface: $N_s = 1.11 \cdot 10^{+15} \text{ m}^{-2}$. L'espace planaire entre les particules est: $\lambda = 30 \text{ nm}$. Dans ce cas en utilisant l'expression (II.15.p 26) la contrainte d'Orowan calculée est de $654 \pm 50 \text{ MPa}$. Le tableau VII.13 montre les valeurs des contraintes d'Orowan calculées pour les trois compositions Cu-(10, 14, 28)vol%Nb.

Nb (%vol)	Condition de préparation	Contrainte d'écoulement (σ_{exp}) (MPa)	Taille de particules ϕ (nm)	Espace entre particules λ (nm)	Contrainte d'Orowan (σ_{Or}) (MPa)	$\sigma_{exp} - \sigma_{Or}$ (MPa)
10	900°C	1114±5	6.0±1	20.0	1060±150	±50
	1000°C	970±5	10.0±1	53.0	677±150	±300
14	900°C	1132±5	7.2±1	27.0	865±200	±260
	1000°C	874±5	10.3±1	50.0	735±200	±140
28	900°C	840±5	6.2±1	30.0	654±50	±180
	1000°C	677±5	10.1±1	67.0	514±50	±160

Tableau VII.13: Contraintes d'écoulement expérimentales et valeurs de contrainte déduites par le modèle d'Orowan.

Il y a une erreur relativement importante de l'estimation de σ_{Or} , voir tableau VII.13. Cela est dû à la difficulté pour déterminer la taille et le nombre des particules fines. Une analyse détaillée

128. Interprétation des résultats et discussion.

des contributions de contrainte restante ($\sigma_{Or} - \sigma_{exp}$) est donc très incertaine. En tout état de cause, plusieurs hypothèses peuvent être discutées. Le choix entre $\lambda - \phi$ (la distance comptée de centre à centre entre les particules, lorsque la taille des particules est grande) et λ (l'espacement considéré de surface à surface) entraîne une différence dans le résultat d'environ 30%. Par exemple, pour l'alliage Cu-10vol%Nb traité thermiquement à 900°C pendant 1h, la valeur de contrainte trouvée par l'expression (II.16.p 26) reliant σ_{Or} à λ est de 700MPa. Elle est plus petite que la valeur expérimentale qui est de 1114 ± 5 MPa, voir tableau VII.13. Le choix de $\lambda - \phi$ a été justifié car nous avons constaté que la taille moyenne des particules représente environ 35% de la distance moyenne entre les particules, ce qui n'est pas négligeable. En plus l'expression (II.15.p 26) reliant σ_{Or} à $\lambda - \phi$ a donné un bon accord quantitatif pour des résultats expérimentaux dans beaucoup de systèmes cuivreux [2, 7].

La contribution au durcissement du matériau de l'écroissage de la matrice à une température entre 900°C et 1000°C et de la fraction des particules de tailles comprises entre 10-100nm restante est non négligeable. Ces termes pourraient expliquer la valeur légèrement plus large de σ_{exp} par rapport à σ_{Or} , tandis que la contribution des solutés de Nb (présents dans les poudres après le broyage) au durcissement du matériau a été réduite. En plus, la présence d'un nombre important de particules très fines à l'intérieur du grain entraîne que la concentration des contraintes ne s'applique pas sur les joints de grain. Ceci implique qu'il n'y a aucune contribution directe au durcissement du matériau due à la taille de grain. Cette conclusion s'applique même si la taille de grain est petite, (dans une gamme de 150 ± 50 à 300 ± 50 nm) pour les trois compositions (10, 14, 28)vol%Nb analysées dans cette étude, voir tableau VII.13. La contribution au durcissement du matériau due à la taille de grain est minimale ou non existante. Alors, le mécanisme de durcissement d'Orowan, basé sur l'interaction dislocation-particule, peut être considéré comme le mécanisme principal du durcissement de ces matériaux.

VII.9 Analyse des oxydes de Nb et Al_2O_3 .

VII.9.1 Oxyde Al_2O_3 .

La fabrication des alliages avec des oxydes est beaucoup plus intéressante (stabilité meilleure à haute température), même si dans quelques cas il est à noter que l'effort demandé pour disperser des matériaux inertes (stables) peut être considérable. Les poudres broyées (Cu-10vol% Al_2O_3) avant et après traitement thermique présentent un gonflement dû à des pores provoqués par l'oxygène. Ce dernier se décompose à haute température et provoque des dilatations locales. Cet excès d'oxygène pourrait venir de plusieurs causes, dont les plus probables sont:

129. Interprétation des résultats et discussion.

1. Les oxydes de CuO et Cu₂O qui existent déjà dans les poudres de cuivre.
2. L'oxygène adsorbé sur la surface des molécules de Al₂O₃ et le cuivre.
3. Les chambres de traitement thermique sous Argon n'étaient pas bien protégées contre l'air.

L'examen des lames au MET prouve que la deuxième phase (Al₂O₃) n'était pas bien broyée. Elles contenaient des particules de taille 100nm. Dans ce cas l'alliage Cu-10vol%Al₂O₃ préparé par broyage sous ces conditions n'est pas intéressant pour avoir des bonnes propriétés mécaniques.

VII.9.2. Oxyde de Niobium (NbO).

La réduction directe de CuO pendant la réaction par Nb ne peut se produire qu'à partir d'une certaine température. Cela a été confirmé par une analyse thermique par calorimètre différentiel à balayage et à l'aide des diffractogrammes des échantillons traités à différentes températures. Ces derniers montrent que la température d'initiation de la réaction est d'environ 500°C. Le processus de broyage ne peut pas atteindre la température nécessaire pour induire cette oxydation interne de Nb par CuO. Néanmoins, il a été montré que la température d'initiation des réactions de réduction est faible pour des poudres qui ont subi un processus de broyage [44, 41].

Le déplacement de la réaction à l'état solide peut être réalisé par le broyage des poudres en montrant une enthalpie de formation négative très importante. La cinétique de cette réaction peut être favorisée à l'aide de l'introduction de beaucoup de défauts. Une haute déformation plastique pendant le broyage des poudres génère un nombre important de défauts dans le réseau tels des lacunes, des interstices, des dislocations et des défauts d'empilement. Ceux-ci fournissent beaucoup de chemin pour que la diffusion des atomes d'oxygène et de niobium se fasse facilement dans la matrice de cuivre, et que le transfert du produit à travers les surfaces de rupture se fasse par la répétition des phénomènes de soudage à froid et des ruptures des surfaces des poudres. Ces phénomènes de rupture et de soudure qui se succèdent permettent d'incorporer par réaction chimique sur les surfaces des ruptures fraîches, un grand nombre de défauts et des fines couches superposées de CuO et Nb dans le mélange de poudres pendant le broyage. Ces derniers peuvent augmenter la température dans la région de départ de la réaction d'oxydation. Elle favorise également la diffusion d'atomes qui deviennent rapides, en induisant une diminution de température d'initiation de la réaction d'oxydation lors des traitements thermiques ultérieurs [42, 43].

CONCLUSIONS

VIII. Conclusions.

Les premières tentatives pour expliquer la variation des valeurs des microdéformations en fonction de la direction cristallographique des plans diffractés ont été faites en considérant les effets de défaut d'empilement et de déformation plastique. Ces hypothèses étaient insuffisantes pour expliquer cette variation. Une interprétation était donnée en considérant une distribution de microcontraintes internes uniformes agissant dans tout le matériau broyé. Ces dernières sont en tension et en compression respectivement dans les parois et à l'intérieur des cellules. Elle entraîne des microdéformations anisotropiques mesurées par les rayons-x en fonction de la variation spatiale des modules d'élasticité propre à chaque matériau considéré.

Les études des alliages Cu-(5, 10)at%(Zn, Al, Sn, Si, Nb) broyés en augmentant le rapport électron / atome de 1 jusqu'à 1.4 ont montré que le durcissement des alliages de cuivre est dû à la baisse de l'énergie de défaut d'empilement. La baisse de cette énergie rend difficile le glissement dévié des dislocations. Donc, le taux de relaxation de la structure disloquée est diminué. Dans ces solutions solides à base de cuivre, les cristallites mesurées par diffraction des rayons-x sont des cellules provoquées par l'écroutissage. Elles ont une taille limite ($\approx 100\text{nm}$).

Cette étude montre que le broyage des poudres dans les conditions présentes est suffisant pour disperser environ 6 à 7% de Nb d'une finesse inférieure à 50nm. Cette affirmation est vraie pour les trois concentrations de CuNb examinées dans ce travail. Le degré de raffinement de la microstructure et la vitesse de création des dislocations dépend essentiellement des caractéristiques de l'ensemble des parties du procédé utilisé et des conditions de broyage.

Le temps de broyage joue un rôle très important dans le raffinement de la microstructure surtout dans le cas des matériaux à grande fraction volumique (Nb). L'augmentation du temps de broyage est considérée comme un facteur important afin d'obtenir une microstructure avec une deuxième phase fine et uniformément distribuée. Cela a été confirmé à l'aide de l'analyse par diffraction des rayons-x, MEB et MET. L'extension de la solubilité dans la matrice par le broyage des poudres est bien supérieure à celle donnée par d'autres procédés de fabrication (la solidification rapide).

Malgré l'augmentation de temps de broyage, la restauration dynamique, la dominance des événements de ressoudage sur les fractures des poudres ne permettent pas de nouveaux raffinements de la taille du grain de cuivre. Les tailles de grain observées au MET sont aux environs de $1/4\mu\text{m}$.

Après un traitement thermique la taille de grain de Cu diminue en fonction de la température en passant d'une taille supérieure à 300nm à une valeur plus petite. En plus, on constate une diminution des microdéformations qui deviennent très faibles à 1000°C. Ceci peut être expliqué par la succession de phénomènes de recristallisation ou relaxation des dislocations. L'origine de ces phénomènes est peut être le grossissement de beaucoup de petites particules à haute température entre 900°C et 1000°C. Elles deviennent moins efficaces au piégeage des dislocations.

L'écroissage de la matrice et l'interaction dislocation-petites particules de Nb sont les phénomènes responsables du durcissement des poudres broyées. La contribution de la taille du grain et de soluté du Nb est faible. Pendant les recuits, les phénomènes de restauration et de recristallisation de la matrice prennent place et favorisent la germination de grain très fin Or, la consolidation de ces matériaux à ces températures de recristallisation est très difficile et conduit à des matériaux très fragiles. En plus, la contrainte d'écoulement de ces matériaux à haute température diminue à cause du grossissement et de la coalescence des particules de la deuxième phase. Ces derniers impliquent indirectement le grossissement de la taille de grain.

Après traitement thermique à haute température les particules de Nb ont rapidement une grandes taille. Ceci est du au particules de Nb de grosse dimension qui se développent au détriment des petites. Le grossissement et la coalescence des particules de petites tailles peuvent être expliqués par un mécanisme de diffusion dans le volume. Pourtant, les particules de grande taille ont été expliquées par le mécanisme de diffusion sur les joints de grain. La présence d'oxygène n'a pas d'influence sur la vitesse de grossissement des particules de Nb. Cela est bien montré par l'égalité de deux termes $\langle D_v \cdot C_m \rangle$ et $D_{Nb} \cdot C_{Nb}$.

L'une des conséquences du processus de broyage des poudres dans ce travail est l'étude du durcissement des alliages à l'aide du raffinement de grains. Cependant, l'analyse des propriétés mécaniques des ces matériaux montre que la contribution de taille de grain est négligeable comparé à celle apportée par la deuxième phase (Particule fine de Nb). Seules les particules de tailles très petites contribuent au durcissement du matériau. La contrainte d'écoulement de ces matériaux peut être expliquée par le mécanisme de durcissement par particules sur la base du modèle d'Orowan.

La préparation de Cu-10vol%Al₂O₃ par broyage dans ce cas n'est pas intéressante. les observations métallographiques au MET montrent que la deuxième phase (Al₂O₃) n'est pas bien broyée. Elle contenait des particules de grande taille.

La réduction directe de CuO pendant la réaction par Nb ne peut se produire qu'à partir d'une certaine température. La température d'initiation de la réaction est d'environ 500°C. Le processus de broyage ne peut pas atteindre la température nécessaire pour induire cette oxydation interne de Nb par CuO. La cinétique de cette réaction peut être favorisée par l'introduction de beaucoup de défauts: une haute déformation plastique pendant le broyage génère un nombre important de défauts dans le réseau qui fournissent beaucoup de chemin pour que la diffusion des atomes d'oxygène et de niobium se fasse facilement dans la matrice de cuivre.

Dans l'avenir, il sera intéressant de broyer du cuivre avec des dispersoïdes sous forme de composé $A_\alpha B_\beta$ non stoechiométrique et avec un rapport α / β le plus grand possible.

BIBLIOGRAPHIES

IX. Bibliographie.

- [1] P.S. Gilman, J.S. Benjamin, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 279 (1983).
- [2] M.A. Morris et D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **111**, 115 (1989).
- [3] E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin et F. Faudot, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1380 (1991).
- [4] R.R. Vance et T.H. Courtney, *Scripta Metall. Mater.*, **26**, 1435 (1992).
- [5] B.J.M. Aikin et T.H. Courtney, *Metall. Trans. A*, **24**, 647 (1993).
- [6] C. Biselli et D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **148**, 163 (1991)
- [7] D.G. Morris et M.A. Morris, ed. at ASM Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying 26-29 March 1990, South Carolina, USA.
- [8] Chung Hyo Lee, Toshiharu Fukunaga et Uichiro Mizutani, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1334 (1991).
- [9] G. Veltl, B. Scholz et H.D. Kunze, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1410 (1991).
- [10] K. Sakurai, Y. Yamada, C.h. Lee, T. Fukunaga et U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1414 (1991).
- [11] M.A. Morris et D.G. Morris, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4687 (1991).
- [12] D.G. Morris et M.A. Morris, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 1763 (1991).
- [13] D.G. Morris et M.A. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1418 (1991).
- [14] J. Eckert, J.C. Holzer et W.L. Johnson, *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 1105 (1992).
- [15] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill et W.L. Johnson, *J. Mater. Res.*, **7**, 1980 (1992).
- [16] M.A. Morris, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1157 (1991).
- [17] D.G. Morris et M.A. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **110**, 139 (1989).
- [18] J.G. Schroth et V. Franetovic, *J. Mater. Sci.*, **41**, 37 (1989).
- [19] L. Schultz, *New Materials by Mechanical Alloying Technique*, E. Arzt et L. Schultz Editors, Calw-Hirsau (FRG), p 53 (1988).
- [20] W.L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**, 81 (1986).
- [21] R.B. Schwartz et C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986).
- [22] K. Uenishi, K.F. Kobayashi, H. Hatano, K.N. Ishihara et P. H. Shingu, *Z. Metall.*, **83**, 132 (1992).
- [23] J.G. Cabanas-Moreno, V.M. Lopez, H.A. Calderon et J.C. Rendon-Angeles, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 645 (1993).
- [24] W. Schlump, H. Grewe, *New Materials by Mechanical Alloying Technique*, E. Arzt et L. Schultz Editors, Calw-Hirsau (FRG), p 307 (1988).
- [25] P. Le Brun, E. Gaffet, L. Froyen et L. Delaey, *Scripta Metall. Mater.*, **26**, 1743 (1992).
- [26] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu et W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **65**, 305 (1989).
- [27] R. Schulz, M.L. Trudeau et A. van Neste, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1354 (1991).

- [28] M.L. Trudeau et R. Schulz, *Mater. Sci. Eng.*, **134**, 1361 (1991).
- [29] G.B. Schaffer et P.G. McCormick, *Metall. Trans. A*, **23**, 289 (1992).
- [30] D.R. Maurice et T.H. Courtney, *Metall. Trans. A*, **21**, 1071 (1990).
- [31] A.K. Bhattacharya et E. Arzt, *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 749 (1992).
- [32] C. Suryanarayana et F.H. Froes, *Metall. Trans. A*, **23**, 1071 (1992).
- [33] C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S.N. Patankar et F.H. Froes, *J. Mater. Res.*, **7**, 2114 (1992).
- [34] P.C.J. Gallagher, *Metall. Trans. A*, **1**, 2429, (1970).
- [35] A. Howie et P.R. Swann, *Phil. Mag.*, **6**, 1215 (1961).
- [36] M.M. Hutchison et R.W.K. Honeycombe, *J. Mater. Sci.*, **1**, 186 (1967).
- [37] R.W.K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals*, Edward Arnold, London, p 159 (1968).
- [38] N.G. Ainslie, R.W. Guard et W.R. Hibbard, *Trans. of the Metall. Society of AIME*, **215**, 42 (1959).
- [39] D.G. Morris et M.A. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **104**, 201 (1988).
- [40] A.N. Patel et S. Diamond, *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 329 (1988).
- [41] G.B. Schaffer et P.G. McCormick, *Metall. Trans. A*, **22**, 3019 (1991).
- [42] G.B. Schaffer et P.G. McCormick, *Metall. Trans. A*, **21**, 2789 (1990).
- [43] G.B. Schaffer et P.G. McCormick, *Scripta Metall. Mater.*, **23**, 835 (1989).
- [44] T.D. Shen, K.Y. Wang, J.T. Wang et M.X. Quan, *Mater. Sci. Eng.*, **151**, 189 (1992).
- [45] T. Takahashi, Y. Hashimoto et K. Suzuki, *Elsevier Applied Science*, 659 (1987).
- [46] E.P. Daneliya, M.D. Teplitskii et V.I. Solopov, *Fiz. Met. Metalov*, **47**, 595 (1979).
- [47] T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori et K. Koyama, *Trans. J. Inst. Metall.*, **26**, 271 (1985).
- [48] M.J. Luton, C.S. Jayanth, M.M. Disko, S. Matras et J. Vallone, *Multicomponent Ultrafine Microstructures*, **132**, 79 (1989).
- [49] T. Takahashi et Y. Hashimoto, *J. Jpn. Inst. Metall.*, **54**, 67 (1990).
- [50] A. Calka et W.A. Kaczmarek, *Scripta Metall. Mater.*, **26**, 249 (1992).
- [51] R. Birringer, *Mater. Sci. Eng.*, **117**, 33 (1989).
- [52] G.W. Nieman, J.R. Weertman et R.W. Siegel, *J. Mater. Res.*, **6**, 1012 (1991).
- [53] T. Haubold et V. Gertsman, *Nano Struc. Mater.*, **1**, 303 (1992).
- [54] G.W. Nieman, J.R. Weertman et R.W. Siegel, *Scripta Metall. Mater.*, **23**, 2013 (1989).
- [55] T.R. Jervis et L.R. Newkirk, *J. Mater. Res.*, **1**, 420 (1986).
- [56] K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo et K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 2711 (1991).
- [57] A.L. Windgrove, *J. Inst. Metall.*, **100**, 313 (1972).

- [58] L.M. Hsiung, J.Z. Zhang, D.C.McIntyre, J.W. Golz, B.L. Halpern, J.J. Schmitt et H.N.G. Wadley, *Scripta Metall. Mater.*, **29**, 293 (1993).
- [59] S.K. Ganapathi, D.M. Owen et A.H. Chokshi, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 2699 (1991).
- [60] F.H. Froes, C. Suryanarayana, Guo-Hao Chen, Abdulbaset Frefer et G.R. Hyde, *J.O.M.*, **29**, 26 (1992).
- [61] M.J. Mayo, D.C. Hague et D.J. Chen, *Mater. Sci. Eng.*, **166**, 145 (1993).
- [62] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989).
- [63] K.C. Russel, F.H. Froes, *J.O.M.*, p 29 (1988).
- [64] J. M. Lifshitz et V. V Slyozov, *J. phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
- [65] C.Wagner, *Z. Electrochem.*, **65**, 581 (1961).
- [66] A. Ardell, *Acta Metall. Mater.*, **20**, 601 (1972).
- [67] E. Batawi, M.A. Morris et D.G. Morris, *Acta Metall. Mater.*, **36**, 1755 (1988).
- [68] S.K. Bhattacharyya et K.C. Russel, *Metall. Trans.*, **3**, 2195 (1972).
- [69] M.V. Speight, *Acta Metall. Mater.*, **16**, 133 (1968).
- [70] E. Hart, *Acta Metall. Mater.*, **5**, 597 (1957).
- [71] P. Gaunt, *Phil. Mag.*, **48**, 261 (1983).
- [72] C.H Wörner et J.E. Valdés, *J. Appl. Phys.*, **63**, 4324 (1988).
- [73] A.W. Weeber et H. Bakker, *Physica B.*, **153**, 93 (1988).
- [74] T. Gladman, *Proc. R. Soc. London, Ser.A*, 294 (1966).
- [75] T. Gladman et F.B. Pickering, *J. Iron Steel Inst.*, **205**, 653 (1967).
- [76] P. Hellman et M. Hillert, *Scan. J. Metall.*, **4**, 211 (1975).
- [77] M. Hillert, *Acta Metall. Mater.*, **13**, 227 (1965).
- [78] G.N. Hassold, E.A. Holm et D.I. Srolovitz, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 101 (1990).
- [79] P.R. Rios, *Acta Metall. Mater.*, **35**, 2805 (1987).
- [80] S.P. Ringer, W.B. Li et K.E. Easterling, *Acta Metall. Mater.*, **37**, 831 (1989).
- [81] D.Hull et D.J. Bacon, *Intoduction to dislocation*, 3rd Edition International Series on Materials Sciencee and Technology, Pergamon Press, Oxford, **37**, 74 (1984).
- [82] N.J. Petch, B. Sc.et B. Met, Ph. D., *Journal of the Iron and Steel Insitute*, **25**, 174, (1953).
- [83] E.O. Hall, *The Deformation and Ageing of Mild Steel*, p 747 (1951).
- [84] T. Tobata, K. Takagi et H. Fujita, *Trans. JIM*, **16**, 570 (1975).
- [85] D. Korn, A. Morsch, R. Birringer, W. Arnold et H. Gleiter, *J. Phys.*, **49**, 769 (1988).
- [86] G.W. Nieman, J.R. Weertman et R.W. Siegel, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 145 (1990).
- [87] J.S.C. Jang et C.C. Koch, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 1599 (1990).
- [88] H.J. Höfler et R.S. Averback, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 2401 (1990).

- [89] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, et H. Gleiter, *Scripta Metall. Mater.*, **23**, 1679 (1989).
- [90] T.G. Nieh et J. Wadsworth, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 955 (1991).
- [91] K. Lu et M.L. Sui, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 1465 (1993).
- [92] J.W. Martin, *Micromechanisms in particle-hardened alloys*, Cambridge University Press, p 60 (1980).
- [93] F.R.N. Nabarro, V. Gerold, *Precipitation Hardening in Dislocation in solids*, North-Holland, Publishing Comp., **15**, 221 (1979)
- [94] M.A. Morris et D.G. Morris, *Acta Metall. Mater.*, **36**, 1187 (1988).
- [95] E. Batawi, D.G. Morris et M.A. Morris, *Mater. Sci. Tech.*, **6**, 892 (1990).
- [96] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley et M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, p 510 (1977).
- [97] B.D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub., Reading Mass., p 259 (1967).
- [98] Charles Barrett et T.B. Massalski, *Structures of Metals*, 3rd revised Edition, Oxford, p 155 (1980).
- [99] W.H. Hall, *J. Inst. Metall.*, **75**, 1127 (1948).
- [100] *Smithells Metals Reference Book*, 6^e Edition, Eric A. Brandes, London.
- [101] G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3^e Edition, Mc Graw - Hill Book Company, New York, p 59 (1988).
- [102] D.G. Morris et M.A. Morris, *Journal of the Less-Common Metals*, **145**, 277 (1988)
- [103] D.G. Morris et M.A. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, **110**, 139 (1989).
- [104] *Mise en forme de Métaux et Alliages*, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, p 67 (1976).
- [105] *JPCDS Powder Diffraction File*, International Centre For Diffraction Data, Swaethmore Pennsylvania.
- [106] K.Y. Wang, A.Q. HE et J.T. Wang, *Metall. Trans. A*, **24**, 225 (1993).
- [107] O. Preston, N.J. Grant, *Trans. of the Metall. Society of AIME*, **221**, 164 (1961).
- [108] K.M. Zwilsky et N.J. Grant, *Trans. of the Metall. Society of AIME*, **221**, 371, (1961)
- [109] N. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New york, 1958.
- [110] P. Villars et L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases*, American Society for Metals, Metals Park, 2, p 1559 (1985).
- [111] L.H. Schwartz et I.B. Cohen, *Diffraction from Materials*, Springer-Verlag, Berlin, p 382.
- [112] M.J. Gore, M. Grujicic, G.B. Olson et M. Cohen, *Acta Metall. Mater.*, **37**, 2849 (1989).
- [113] T. Ungar, H. Biermann et H. Mughrabi, *Mater. Sci. Eng.*, **164**, 175 (1993).

- [114] J.A. Eastman, M.R. Fitzsimmons et L.J. Thompson, *Phil. Mag.*, **66**, 667 (1992).
- [115] L. Martinez, *J.O.M.*, p 15 (1992).
- [116] T.H. Courtney et Z. Wang, *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 777 (1992).
- [117] J. Gil Sevillano, P. van Houtte et E. Aernoudt, *Large Strain Work Hardening and Textures*, *Prog. Mater. Sci.*, **25**, 69 (1980).
- [118] S. Lele et P. Rama Rao, *Scripta Metall. Mater.*, **4**, 43 (1970).
- [119] W. Hiller, M. Buchgeister, P. Eitner, K. Kopitzki, V. Lilienthal et E. Peinert, *Mater. Sci. Eng.*, **115**, 151 (1989).
- [120] *Metals Handbook Ninth Edition, Properties and Selection: Non ferrous Alloys and Pure Metals*, American society For Metals, Ohio, **2**, 732 (1977).
- [121] D. Tabor, *The Harness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, p 104 (1951).
- [122] F.J Humphreys, *Dislocations and Properties of Real Materials*, Book 323, The Institute of Metals, London, p 175 (1985).
- [123] D.J. Lloyd, *Strength of Metals and Alloys*, Oxford, **3**, 1745 (1985).
- [124] N.A. Gjostein et F.N. Rhines, *Acta Metall. Mater.*, **7**, 319 (1959).
- [125] David A. Porter et Kenneth E. Easterling, *Phase Trans. in Metals and Alloys*, van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., p 18 (1986).
- [126] G.B. Olson, H.C. Ling, J.S. Montgomery, J.B. Vander Sande et M. Cohen, in *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, *Mrs Proc.*, Eds. B.H Kear and BC Giessen, Elsevier Sci. Pub. Co., **28**, 355 (1984).
- [127] D.B. Butrymowics, *Diffusion Rate Data et Mass Transport Phenomena for Copper Systemes*, INCRA Serie on the Metallurgiy of Copper, Washington D.C., **1**, p 144 (1977).
- [128] H. Gleiter, *Microstructure*. In R. W. Cahn et P. Haasen (eds.), *Physical Metallurgy*, Amsterdam, p.650 (1983).
- [129] H.O.K. Kirchner, *Metall. Trans.*, **2**, 2861 (1971).
- [130] D.B. Butrymowics, *Diffusion Rate Data and Mass Transport Phenomena for Copper Systems*, INCRA Serie on the Metallurgiy of Copper, Washington D.C., **1**, p 56 (1977).
- [131] T.E. Volin, K.H. Lie et R.W. Balluffi, *Acta Metall. Mater.*, **19**, 253 (1971).
- [132] K.Y. Wang, T.D. Shen, J.T. Wang et M.X. Quan, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 2227 (1991).
- [133] K.T Chiang, K.J. Kallenborn, J.L. Yuen et N.E. Paton, *Mater. Sci. Eng.*, **156**, 85 (1992).
- [134] *Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Group III: Crystal and Solid State Physics*, Springer-Verlag Berlin, p 483 (1990).
- [135] C. Zener. private communication to C.S.Smith, *Trans. AIME*, **15**, 175 (1949).

138. Bibliographies.

- [136] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie Générale*, Edition Masson, p 44 (1969).
- [137] N. Hansen et B. Ralph, *Acta Metall. Mater.*, **30**, 411 (1982).
- [138] M.F. Ashby, *Phil. Mag.*, **21**, 399 (1970).

REMERCIEMENTS

139. Remerciements.

Les travaux qui ont permis la réalisation de cette thèse ont été effectués au laboratoire de Métallurgie structurale de l'université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur D.G. Morris. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements pour son accueil.

Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a donnés et pour les discussions enrichissantes dont j'ai pu bénéficier. J'aimerais également le remercier pour sa grande disponibilité et pour l'enthousiasme qu'il a porté à ce travail durant lequel j'ai pu profiter au maximum de sa grande expérience.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Madame le Professeur M.A. Morris pour sa participation au jury de thèse et pour les conseils et les encouragements qu'elle a toujours su m'adresser.

Je remercie vivement Monsieur le professeur C. Oytana, directeur du laboratoire de mécanique appliquée à l'université de Franche-Comté et Monsieur le professeur M. Grosbras, directeur du laboratoire de métallurgie physique à l'université de Poitiers de faire partie du jury et de l'honneur qu'ils me font en examinant ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier les collègues et amis de l'IMS pour leurs contributions diverses, pour leur soutien et leur aide.