



**HAL**  
open science

# Equilibres de phases et microstructures d'alliages CU-FE-NI riches en FE

Coraline Crozet

► **To cite this version:**

Coraline Crozet. Equilibres de phases et microstructures d'alliages CU-FE-NI riches en FE. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI015 . tel-01330120

**HAL Id: tel-01330120**

**<https://theses.hal.science/tel-01330120>**

Submitted on 10 Jun 2016

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécaniques, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Coraline / CROZET** »

Thèse dirigée par « **Sabine/LAY** » et  
codirigée par « **Annie/ANTONI-ZDZIOBEK** »

préparée au sein du **Laboratoire de Science et Ingénierie des  
Matériaux et des Procédés**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production**

# Equilibres de phases et microstructures d'alliages Cu- Fe-Ni riches en Fe

Thèse soutenue publiquement le « **28 Janvier 2011** »,  
devant le jury composé de :

**Mme, Muriel, VERON**

Professeur, SIMaP, Président

**Mme, Elisabeth, GAUTIER**

Directeur de recherche, INPL, Rapporteur

**M, Gabriele, CACCIAMANI**

Professeur, Université de Gênes, Rapporteur

**M, Jean-Claude, VIALA**

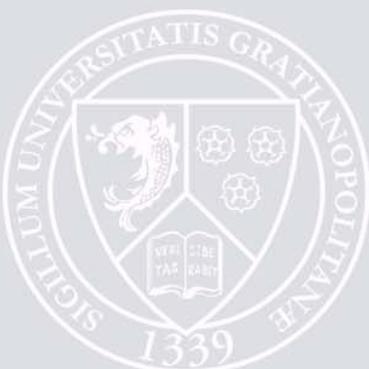
Directeur de recherche, Université Lyon 1, Membre

**Mme, Annie, ANTONI-ZDZIOBEK**

Enseignant-Chercheur, SIMaP, Membre

**M, Hervé, SENILLOU**

Responsable R&D, Eurotungstène, Membre





*A P p  'Mile*  
*A P p  Paul*



# Remerciements

J'ai été très heureuse de réaliser ma thèse au sein d'Eurotungstène et de son laboratoire R&D. Première rencontre avec Maxime à la gare routière de Grenoble où il était venu me chercher en Clio blanche qui n'était pas de toute première jeunesse...Je me suis fait la réflexion qu'Eurotungstène ne devait pas être une grosse entreprise mais Maxime m'a dit par la suite que c'était un choix personnel ! Merci Maxime pour votre ouverture d'esprit, vos réflexions autour de la thèse (qui parfois vous ont emmené loin) mais toujours en gardant à l'esprit qu'il fallait du concret, des résultats pour soutenir une thèse. Pour ne pas avoir imposé de trouver une solution à un problème, pour toujours avoir cherché des pistes scientifiques pouvant étayer la thèse et pour ne pas avoir oublié le thésard je vous remercie Maxime.

J'ai toujours été invitée aux réunions de service, j'ai pu présenter mes travaux en cours à l'équipe R&D, j'ai pu encadrer un stagiaire. A chaque présentation que j'ai pu faire et notamment la dernière (la soutenance !) tu as toujours montré du soutien par de bref hochements de tête et c'est très appréciable. Enfin, pour avoir soutenu ma candidature auprès d'Aubert&Duval et bien pour tout cela, Hervé, je te remercie.

Comme beaucoup d'autres stagiaires, intérimaires, CDD, thésards avant moi, je me suis demandée comment je m'en serais sortie si tu n'avais pas été là. Certes, comme tu le dirais si bien, j'aurais fait des choses mais ça n'aurait pas été pareil car tout juste sortie d'école, tout neuf dans l'industrie je n'étais pas très dégourdie...Tu as toujours pris le temps d'expliquer, de réexpliquer, de ré-réexpliquer, de montrer, d'accompagner sans jamais juger et je crois que c'est cette absence de jugement qui fait toute la différence. Tu as aussi une grande faculté à savoir comment vont les gens, à faire attention à eux alors même si je sais pertinemment que tu n'acceptes pas facilement les remerciements (blablabla.), je te prie d'accepter Thierry, très sincèrement, mes remerciements. Enfin, je crois ou il me plaît de croire que j'ai été la thésarde qui t'a convaincu que si je pouvais être ingénieur ( !) tu pouvais toi aussi largement l'être (et tu as parfaitement raison c'est dans mon étude ET3089 !).

Tu es ma « grande sœur » du monde du travail. Même école d'ingénieur, même date d'arrivée à ETP (ou presque), même situation personnelle avec un compagnon loin de nous mais un vécu plus riche que le mien. Alors avec toi j'ai appris que « si tu ne demandes pas, tu n'as pas », que les cadres ont droit à des jours de récupération, que bien sûr les 10 jours de RTT annuels on les prend tous, que oui une présentation et d'autant plus si c'est sa soutenance de thèse il faut la préparer et prendre le

temps de la préparer. Tu m'as aussi montré que même si on trouve que ce n'est pas facile, on peut téléphoner et parler en anglais, partir aux USA toute seule, tenir un stand dans une foire, animer des réunions, dire au directeur qu'il pourrait débarrasser son plateau repas, faire respecter les consignes de sécurité et enfin faire le point avec un stagiaire certes sympathique mais un peu décontracté. Et enfin, pour agrémenter tout cela tu es aussi une coéquipière d'aquagym et de pilates, de shopping (avec Souhila) et de resto (avec Souhila, Thierry et Christian). Et bien pour tout cela, Aurélie, je te remercie. Remercie aussi Cédric pour me permettre de dormir sur votre canapé !

Avant de te rencontrer, j'ai commencé à te connaître à travers les histoires racontées par les collègues. Puis tu es arrivée et la gente féminine à ETP s'est trouvée renforcée ! Alors avec toi j'ai découvert qu'on pouvait porter 15cm de talon dans une usine, travailler avec acharnement et envoyer paître les personnes nous manquant de respect ou nous ennuyant. Un franc parler, une fidélité à toute épreuve envers ses amis, des achats de cadeaux pour occasions diverses et variées et bien pour tout cela, Souhila, je te remercie.

Tu m'as intégrée très rapidement dans votre cercle « on va manger ? ». Je te revois demander à Thierry s'il venait manger, de me montrer et de dire « elle n'a qu'à venir avec nous ! » (trop timide j'avais dit non). Ce fut l'époque de la formule frite au Bootsy et c'était bien cette coupure à midi pour se raconter nos misères, nos ragots, nos scoops. Grâce à toi j'ai pu aller dans l'usine (ailleurs qu'au Cermep) sans me perdre (car déjà ton bureau c'était une expédition !). Alors Christian je te remercie pour toute cette gentillesse à mon égard.

Un grand éclat de rire qui se répercute dans le couloir et dans le grand bureau (à Thierry) : merci Sophie pour cette joie de vivre, tu as su remplacer Thierry en face de mon bureau (je crois que les photos de ta fille ont aidé !)

Laure, merci pour tes conseils polissages/micrographies et aussi pour ce voyage à Vérone ! Un grand merci aux « filles de la chimie », Valérie, Cécile et Marion qui ont toujours bien voulu analyser mes échantillons, les dosages et les cycles de dilatométrie au minimum par lot de 7 échantillons, et ce sans me faire la tête ! Un grand merci à Franck qui lui aussi a dû analyser tous ces échantillons mais qui a toujours pris le temps de discuter. Merci à Jean-Luc pour m'avoir prêté le MEB pour de longues journées d'observations. Mathieu, Philippe, Stéphane, Jean-Marc, Jean-François, Mario, l'équipe du DI : Ludo, Nourri, Anthony, Isidore (que je dérangeais en travaillant à l'inter-étage mais nous avons fini par bien cohabiter !), Anthony, Clarisse (merci pour ta disponibilité et les réponses à mes questions)...merci à vous tous pour cet accueil chaleureux au sein d'Eurotungstène et à mon intégration dans votre équipe.

Ahlalala, tous ces souvenirs au Simap et en particulier au bâtiment Thermo. Alors commençons par le bureau 217 ou le bureau des ex-ENSEEG ! A mon arrivée en 2007, je rejoins le bureau de Valérie (dont j'avais déjà fait la connaissance en Suède au cours de mon stage de fin d'étude, ne pas chercher les coïncidences...) et d'Oussama qui contre toute attente restera jusqu'à la fin de ma thèse ! Avec une équipe comme celle là, j'ai été rapidement intégrée et j'ai découvert les pauses café ou thé et les gâteaux qui vont avec. Valérie s'en est allée vivre sa vie en Allemagne et un rugbyman est venu compléter la dream team : Guilhem, camarade de bureau fort sympathique mais qui m'a fait plus d'une fois douter de mon implication dans ma thèse tellement lui était passionné ! Merci en tout

cas pour les histoires que tu nous racontais suite à tes TP, corrections de TP... et la palme revient à ton stagiaire « le chlore m'affecte... », formule devenue culte ! Je n'aurais jamais cru cela mais Oussama a réussi à me faire organiser un tournoi de foot, préparer une salade de fruit pour 40 personnes (2 fois !!!). Merci à tous les deux pour cette très bonne entente, ce bureau convivial où l'on sait à la fois travailler et s'amuser ! Après le bureau 217, il y avait une bonne concentration de thésards au bureau 109. Les « anciens » qui volent maintenant de leurs propres ailes: Sylvain qui ne se laisse pas démonter par un visage fermé lors d'un cours sur le frittage, merci d'avoir insisté car que de grandes conversations, petites moqueries depuis ! Et maintenant tu me supportes encore en Auvergne ! Jean-Jo qui a entraîné tout le monde à m'appeler Coco, je ne sais pas si je te remercie pour ça...☺, Aurélie qui malgré parfois une susceptibilité à fleur de peau est une personne sur qui on peut compter, Céline et la grande décontraction : road-trip Grenoble-la Dordogne sans carte de crédit, soirée pizza-tarot à 15 dans ton appart, rando raquette sans neige, en tout cas merci les filles d'avoir été là parmi tous ces gars ! Et si on remonte, il y a Greg qui lui aussi m'a fait parfois douter sur ma thèse mais finalement chacun vit sa thèse à sa façon ! Mais aussi Ian et nos soirées cinéma suivies de grandes conversations, Malika unie dans la même galère, Benjamin qu'il ne faut pas oublier au 3eme ! Après il y a ceux qui sont venus et repartis je pense à Seb, merci pour ta gentillesse, les parties de tarot en duo, les rigolades et beaucoup de choses encore, Jean-Phi notre déprimé national ! Et aussi ceux qui restent, merci Benoît pour ta bonne humeur, c'est toujours agréable de discuter avec toi. Les nouvelles recrues qui ont su perpétuer la bonne humeur et l'ambiance de ce labo alors un grand merci à Jean-Marie, Coraly, Claire, Fanny...vous verrez trois ans ça passe vite ! ☺ Je voudrais dire merci aussi à tous ceux que je n'ai pas cités : Nico, Torsten, Fabiola, Guillaume, Emre, Laurent, Antoine, Jennifer, Christophe... Un grand merci à toutes « les grandes personnes » qui nous épaulent, nous écoutent, nous supportent pendant la thèse et qui voient défiler des générations de thésards : merci à toi Alain pour ton aide, merci à Jean-Jacques, Nadine, Fabienne, Sandrine, Jacqueline, Augustine et tous les autres. Merci à Stéphane pour le temps que tu m'as accordé et ta bonne humeur, merci à Florence et toute l'équipe du CMTC. Enfin, merci Annie de m'avoir aidée à présenter mes résultats clairement. Un grand merci à Sabine car si tu n'avais pas été là pour cette thèse je ne sais pas si je serai allée au bout. Merci de m'avoir écoutée, encouragée, rassurée, d'avoir pris le temps de chercher des explications avec moi, de confronter nos avis, d'avoir toujours été positive et amicale : c'est une grande chance pour moi de t'avoir eu comme directrice de thèse. Merci aussi d'avoir pris le relais encore aujourd'hui pour les aspects administratifs, ça te prend beaucoup de temps, j'en suis consciente et je t'en remercie.

Je vais maintenant terminer tous ces remerciements sur un plan plus personnel. Je veux remercier à travers cette thèse mes parents et en particulier ma Maman car si depuis toute petite elle ne m'avait pas fait réciter mes leçons puis ensuite écoutée raconter mes journées, je n'aurais pas aujourd'hui ce doctorat. Je veux remercier aussi Nathalie et Corentin, ma grande sœur et mon petit frère, qui me ramènent sur terre quand je décolle, qui croient en moi et qui font de moi l'ingénieur que je suis (et ça peut entraîner de vives discussions le dimanche !). Merci aussi à toute ma famille qui m'entoure, merci à mes grand-mères, à Anne-Marie, Laurent, Raphaël et Romaric qui sont toujours fiers de moi. Merci à Sylvie qui sait écouter, qui me raconte la vie autrement et qui est toujours partante pour faire

quelque chose. Un grand merci aussi aux parents de Renaud, David, Sophie et Aloÿs qui m'acceptent dans leur vie.

Et enfin, Renaud, merci de m'avoir soutenue, d'être fier de moi et de partager ma vie. Après cette thèse une nouvelle vie commence et elle se passe avec toi.

# Table des matières

Table des matières .....	À
Introduction .....	3
Chapitre I Equilibre de phases .....	5
I.A Etude bibliographique .....	5
I.A.1 Les systèmes binaires limitrophes .....	5
I.A.2 Le système ternaire Fe-Ni-Cu .....	13
I.B Détermination expérimentale des équilibres de phases du système ternaire Fe-Ni-Cu entre 600°C et 1000°C dans le coin riche en fer .....	20
I.B.1 Elaboration des échantillons et calculs préliminaires .....	20
I.B.2 Section isotherme à 600°C .....	23
I.B.3 Section isotherme à 800°C .....	26
I.B.4 Section isotherme à 1000°C .....	32
I.C Synthèse sur le chapitre I .....	41
Chapitre II Microstructures des alliages gros grains .....	43
II.A Littérature sur les transformations de phases .....	43
II.A.1 Généralités sur les températures de transformation de phases .....	43
II.A.2 Transformations métastables dans les alliages du système Fe-Ni .....	44
II.A.4 Transformations de phases dans le système ternaire Fe-Ni-Cu .....	55
II.B Démarche de l'étude et élaboration des échantillons .....	55
II.B.1 Démarche .....	55
II.C.1 Microstructures des alliages trempés à 100°C/s .....	58
II.C.2 Microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s .....	67
II.C.3 Influence des vitesses de refroidissement sur la microstructure .....	79
II.D Groupe d'alliages Fe-10Cu-xNi (0<x<15% en masse) .....	83
II.D.1 Microstructures des alliages trempés à 100°C/s .....	83
II.D.2 Microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s .....	90
II.D.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur les microstructures .....	100
II.E Synthèse – Lien microstructure-dureté .....	103
II.E.1 Microstructures et dureté des alliages trempés à 100°C/s .....	104
II.E.2 Microstructures et dureté des alliages refroidis à 0.03°C/s .....	105
II.E.3 Conclusions .....	106
Chapitre III Microstructures des alliages industriels .....	109
III.A Démarche de l'étude et élaboration des échantillons .....	110
III.A.1 Démarche de l'étude .....	110
III.A.2 Elaboration des échantillons .....	110
III.B Alliages industriels – Préalliés bruts .....	113
III.B.1 Groupe d'alliages préalliés Fe-xCu-10Ni (0<x<15% en masse) .....	113
III.B.2 Groupe d'alliages préalliés Fe-10Cu-xNi (0<x<15% en masse) .....	121
III.B.3 Synthèse sur les alliages préalliés bruts .....	127
III.C Alliages industriels – Préalliés homogénéisés .....	127
III.C.1 Effet du cycle de dilatométrie sur la microstructure .....	127
III.C.2 Microstructures du groupe d'alliages préalliés à 10% de Ni après un cycle de dilatométrie .....	130
III.C.3 Microstructures après dilatométrie du groupe d'alliages à 10% de Cu .....	140
III.C.4 Synthèse sur les microstructures des préalliés après le cycle de dilatométrie .....	148
III.D Synthèse sur les préalliés industriels .....	150
III.D.1 Discussion sur les températures de transformation des phases métastables .....	150
III.D.2 Microstructures et propriétés mécaniques .....	153
Conclusion .....	159
Références .....	163
Annexes .....	167



## Introduction

La société Eurotungstène produit des poudres métalliques utilisées comme liant pour fabriquer des outils diamantés employés pour le tronçonnage de matériaux abrasifs. Les métaux entrant dans la composition du liant doivent permettre un bon compromis entre la vitesse de coupe et la durée de vie de l'outil. En effet, pour garantir un bon fonctionnement de l'outil, la résistance à l'abrasion de la matrice doit être telle qu'elle permette une mise en contact régulière de diamants non émoussés avec le matériau à couper sans toutefois déchausser prématurément les diamants.

Depuis maintenant presque 20 ans, Eurotungstène produit des poudres d'alliages Fe-Cu-Co satisfaisant pleinement le cahier des charges techniques. Cependant, ces dernières années, l'évolution du marché des outils diamantés ainsi que des impératifs sanitaires avec la mise en place du système REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances Chimiques) amènent la société Eurotungstène à développer une famille de poudres métalliques de substitution. Cette nouvelle famille d'alliages devra permettre de s'affranchir totalement du cobalt pour lequel la législation se renforce au niveau de son utilisation, sa traçabilité. De plus dans un contexte plus concurrentiel, l'utilisation de la nouvelle famille d'alliages devra permettre de réduire les coûts à la fois pour l'entreprise et pour ses clients. Une étude préliminaire au sein de l'entreprise a identifié la combinaison d'alliages Fe-Ni-Cu comme pouvant être un bon compromis : le cuivre permet une bonne frittabilité des poudres; associé au nickel, il améliore la dureté de l'alliage à base fer. La frittabilité de la poudre devrait encore être améliorée par l'utilisation d'une poudre fine issue d'un procédé innovant développé par la société Eurotungstène. Cette combinaison d'alliages étant totalement nouvelle pour la société Eurotungstène, cette dernière a souhaité développer ses connaissances théoriques sur le système en termes de microstructures et propriétés mécaniques attendues.

Les travaux que nous présentons ont suivi la démarche traditionnelle des métallurgistes cherchant à développer une nouvelle nuance d'alliages : étude des équilibres de phases dans le système ternaire Fe-Ni-Cu dans un domaine de température et de composition autour du procédé industriel, caractérisation des microstructures et des transformations de phases dans des alliages homogénéisés par des recuits longs conduisant à une microstructure « gros grains » par comparaison aux alliages élaborés d'après le procédé industriel.

---

La détermination des équilibres de phases du système ternaire Fe-Ni-Cu, présentée dans le premier chapitre, a été entreprise dans une gamme de températures 600°C-1000°C permettant d'encadrer le besoin de données du procédé industriel et de compléter les données expérimentales de la littérature peu fournies pour ces températures. L'étude bibliographique fait le point sur l'état actuel des connaissances relatives aux équilibres de phases dans ce système ternaire Fe-Ni-Cu ainsi que dans les trois systèmes binaires limitrophes. L'investigation expérimentale est basée à la fois sur l'étude de couples de diffusion ainsi que sur des échantillons massifs équilibrés. Les résultats expérimentaux obtenus par ces deux méthodes seront confrontés aux calculs thermodynamiques réalisés avec le support des bases de données existantes ainsi qu'aux résultats expérimentaux de la littérature.

Le second chapitre est consacré à l'étude des transformations de phase dans deux groupes d'alliages « gros grains » de composition Fe-xCu-10Ni et Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15\%$  en masse). L'utilisation de ce type d'alliages par rapport aux alliages industriels permet de s'affranchir dans un premier temps des contraintes liées au procédé d'élaboration telles que l'homogénéité des alliages ou bien le taux d'impuretés. L'étude bibliographique rassemble les travaux réalisés sur les transformations de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$ , stables et métastables, dans les alliages Fe-Ni, Fe-Cu et Fe-Ni-Cu. La caractérisation expérimentale d'échantillons trempés ou refroidis lentement permet d'évaluer l'influence de la composition et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure. L'influence de la microstructure sur la dureté est enfin discutée.

Le dernier chapitre s'intéresse aux transformations de phases dans les alliages industriels pour lesquels le procédé d'élaboration spécifique permet d'obtenir des tailles de grains très fines. Les microstructures des alliages industriels bruts de frittage puis celles des alliages partiellement homogénéisés sont étudiées et corrélées à celles obtenues dans les alliages gros grains. L'effet de la taille de grains et des impuretés sur les températures de transformation sera commenté en liaison avec les données de la littérature. L'influence de la microstructure sur la dureté sera enfin discutée.

## Chapitre I Equilibre de phases

Le diagramme de phases est un outil essentiel en métallurgie lors du développement de nouvelles compositions d'alliages. Il permet de déterminer les domaines d'existence des phases qui peuvent être rencontrées dans le système sélectionné et est un support incontournable pour interpréter les microstructures et comprendre leur genèse. Ainsi, afin de s'appuyer sur des données fiables concernant le système ternaire Fe-Ni-Cu, l'étude des équilibres de phases a été entreprise et ciblée plus particulièrement dans la gamme de température et de composition encadrant les conditions de réalisation du procédé industriel.

L'état actuel des connaissances sur les trois systèmes binaires limitrophes : Fe-Cu, Cu-Ni et Fe-Ni, est rassemblé dans une première partie. Ensuite, les données existantes dans la bibliographie sur le système ternaire Fe-Ni-Cu sont présentées. Enfin, une étude expérimentale complémentaire a été menée sur le système ternaire afin d'enrichir les connaissances du côté riche en fer entre 600°C et 1000°C. Une comparaison plus critique des données expérimentales de la littérature sera faite à la suite de l'exposé de nos propres résultats.

### I.A Etude bibliographique

Cette étude bibliographique rassemble les données existantes dans la littérature sur la constitution des alliages Fe-Ni-Cu. Les paragraphes suivants regroupent l'état actuel des connaissances sur les équilibres de phases et les données thermochimiques pour chacun des systèmes binaires limitrophes et pour le système ternaire.

#### I.A.1 Les systèmes binaires limitrophes

##### Le système binaire Fe-Cu :

Une synthèse sur le système Fe-Cu a été proposée par Swartzendruber [Swa93]. Le diagramme d'équilibre de phases de ce système (Figure I- 1) se caractérise par un large domaine biphasé qui s'étend de la solution solide cubique centrée (c.c)  $\alpha$  riche en Fe à la solution solide cubique face

---

## Chapitre I Equilibre de phases

---

centrée (c.f.c)  $\gamma$  riche en Cu. La solubilité du fer dans le cuivre est faible : 4.6 at% à 1090°C, qui est la température de la réaction péritectique  $\text{Liq.} + \gamma_{\text{Fe}} \rightarrow \gamma_{\text{Cu}}$  et 1.3 at% à 850°C, température de la réaction eutectoïde à basse température  $\gamma_{\text{Fe}} \rightarrow \alpha_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{Cu}}$ . Une large lacune de miscibilité existe ainsi dans la phase  $\gamma$ . Le cuivre présente une solubilité rétrograde dans  $\gamma_{\text{Fe}}$ , en-dessous de l'équilibre péritectique  $\text{Liq.} + \delta_{\text{Fe}} \rightarrow \gamma_{\text{Fe}}$  à 1485°C, avec un maximum de solubilité de 12 at% à 1410°C. Ce système présente de plus une tendance à la démixtion en phase liquide.

Les travaux expérimentaux sur les transformations de phases métastables dans des alliages Fe-Cu surfondus [Nak58 Eld89 Wil97 Ama99] sont discutés dans l'évaluation thermodynamique de Turchanin et al. [Tur03] (Figure I- 2). Une lacune de miscibilité métastable dans le liquide juste en-dessous du liquidus est mise en évidence ainsi que la réaction syntectique métastable  $\text{Liq.1} + \text{Liq.2} \rightarrow \gamma_{\text{Cu}}$ . La possibilité d'une réaction monotectique métastable  $\text{Liq.2} \rightarrow \text{Liq.1} + \delta_{\text{Fe}}$  est discutée.

Les données thermochimiques telles les enthalpies de formation des alliages liquides, les activités de Cu et Fe dans le liquide et les solutions solides  $\gamma_{\text{Fe}}$  et  $\gamma_{\text{Cu}}$ , disponibles jusqu'en 1993 ont été analysées par Swartzendruber [Swa93], celles plus récentes sont critiquées dans l'analyse de Turchanin et al. [Tur03].

Ansara et al. [Ans93] ont proposé une optimisation thermodynamique des données expérimentales sur le système Fe-Cu pour obtenir une modélisation de type Calphad de l'enthalpie libre des différentes phases présentes dans le système binaire. Cette modélisation est reprise dans le projet Européen COST 507 [Ans98] cité par [The05-1]. Une optimisation thermodynamique différente a été proposée en parallèle par Chen et al. [Che95]. Wang et al. [Wan04] ont construit une base de données pour le calcul des diagrammes de phases des systèmes d'alliages à base de cuivre. La description thermodynamique choisie pour le système binaire Fe-Cu est celle de Chen et al. [Che95]. Une autre modélisation thermodynamique qui prend en compte de nouvelles mesures expérimentales d'enthalpie de formation d'alliages liquides Fe-Cu à 1673 K et 1873 K [Nik97 Tur03] a été proposée récemment par Turchanin et al. [Tur03]

La modélisation thermodynamique de type Calphad pour le système binaire Fe-Cu retenue par la suite est celle d'Ansara et al. [Ans93] (Figure I- 3), incluse dans la base de données TCFE3.

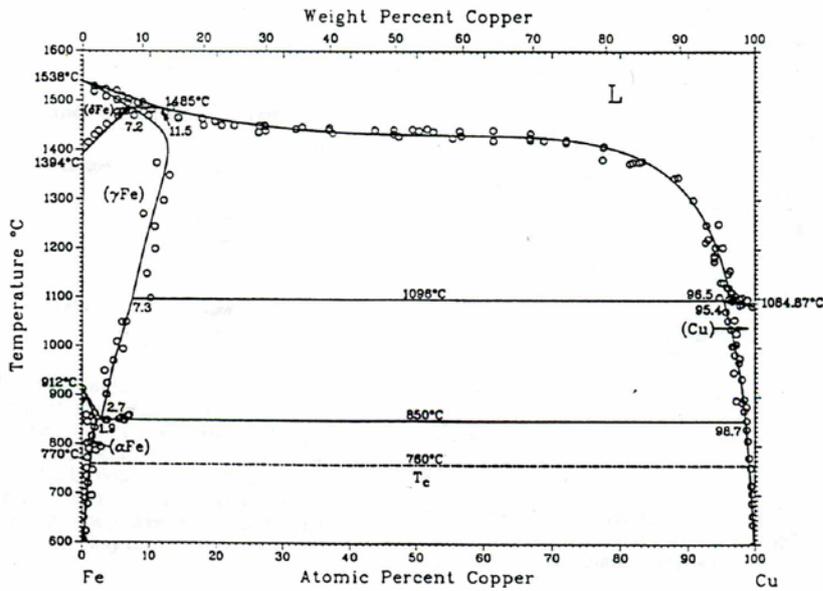


Figure I- 1 : Diagramme de phases du système Fe-Cu d'après Swartzendruber [Swa93]

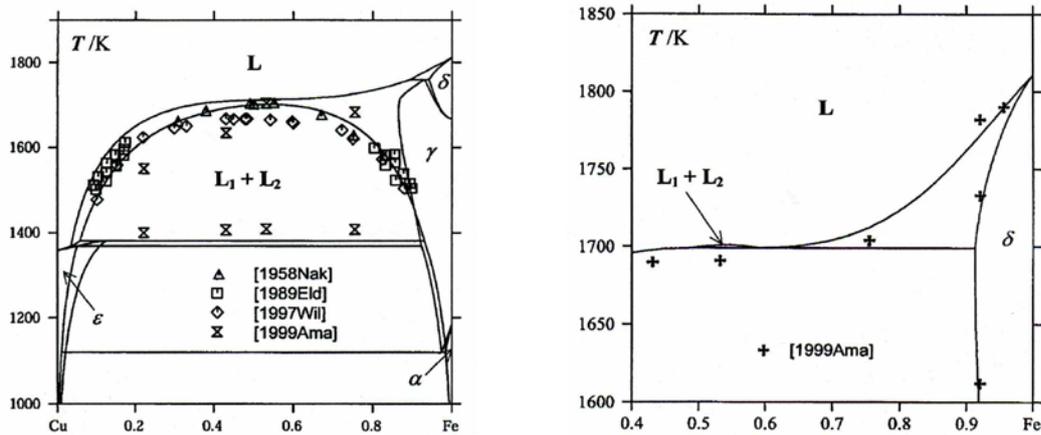
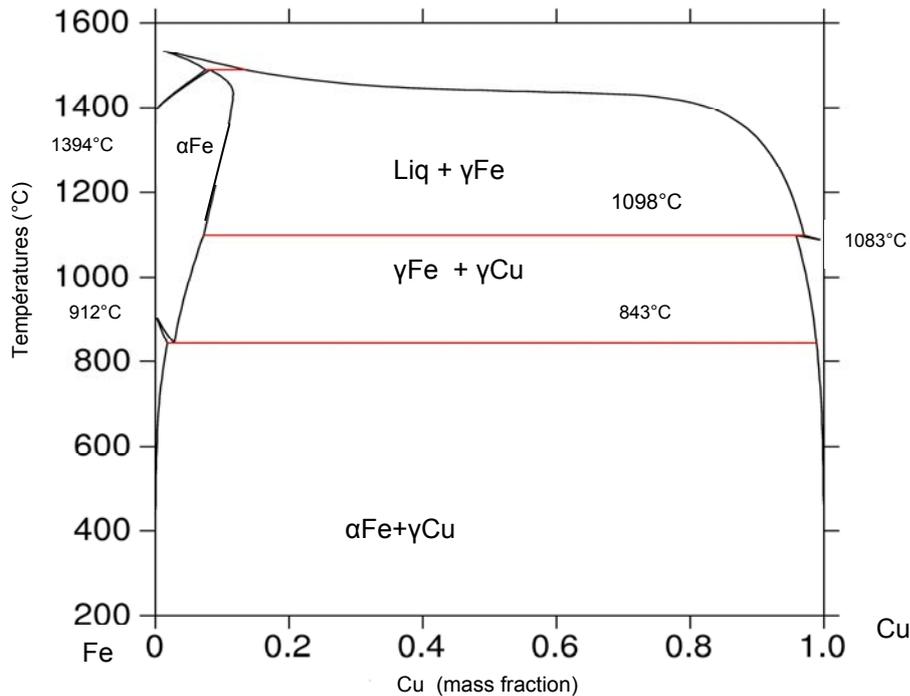


Figure I- 2 : Diagramme de phases du système Fe-Cu – Etude des transformations de phases métastables d'après Turchanin et al. [Tur03]



**Figure I- 3 : Diagramme de phases calculé du système Fe-Cu (base de données TCFE3, logiciel ThermoCalc (version s))**

Le système binaire Cu-Ni :

Le diagramme présenté sur la Figure I- 4 résulte de la revue critique des données bibliographiques jusqu'à 1984 réalisée par Chakrabarti et al. [Chak91]. Le diagramme de phases du système binaire Cu-Ni est un fuseau simple, Cu et Ni étant miscibles en toutes proportions au-dessus de 477°C. En-dessous de cette température, une lacune de miscibilité dans la solution solide c.f.c  $\gamma$  est suggérée par les calculs thermodynamiques : pour une teneur en Ni de 67.3 at%, la température critique calculée est de 368°C. Cette possibilité d'immiscibilité est d'ailleurs étayée par des mesures expérimentales indirectes (propriétés électriques et magnétiques des alliages, mesures de capacités thermiques) dont les résultats sont analysés dans les références [Cha91 Tur07]. Aucune expérience directe par métallographie conventionnelle ne permet cependant de confirmer cette valeur, compte-tenu des faibles cinétiques de réaction à ces températures.

An Mey [AnM87 AnM92] présente une analyse des données expérimentales (enthalpies de mélange des alliages Cu-Ni liquides, enthalpies de formation des alliages Cu-Ni solides, activités des deux constituants dans le liquide et dans la solution solide c.f.c  $\gamma$ ) établies jusqu'en 1992 sur le système. Les données plus récentes établies jusqu'en 2007 sont analysées par Turchanin et al. [Tur07] auxquelles il faut rajouter les mesures d'enthalpies de formation par calorimétrie de dissolution à 298 K réalisées par Giblin et al. [Gib05].

Une première modélisation thermodynamique de type Calphad du système binaire Cu-Ni a été proposée par Jansson [Jan87], réévaluée ensuite par An Mey [AnM92]. Cette modélisation est reprise

## Chapitre I Equilibre de phases

dans [The05-2]. Une nouvelle modélisation a été proposée par Turchanin et al. [Tur07] afin de prendre en compte les nouvelles données expérimentales. La lacune de miscibilité du système Cu-Ni a été calculée par Colinet et al. [Col98] par une méthode ab-initio (LMTO) conduisant à une température critique calculée de 647°C pour une teneur en Ni de 0.7 at.% Ni. Cette valeur élevée peut s'expliquer par le fait que les interactions magnétiques ne sont pas incluses dans ce calcul, et leur prise en compte devrait conduire à des valeurs moins élevées.

La version de modélisation thermodynamique de type Calphad retenue par la suite est celle de An Mey [AnM92] incluse dans la base de données TCFE3. Le diagramme de phases calculé correspondant est présenté sur la Figure I- 5.

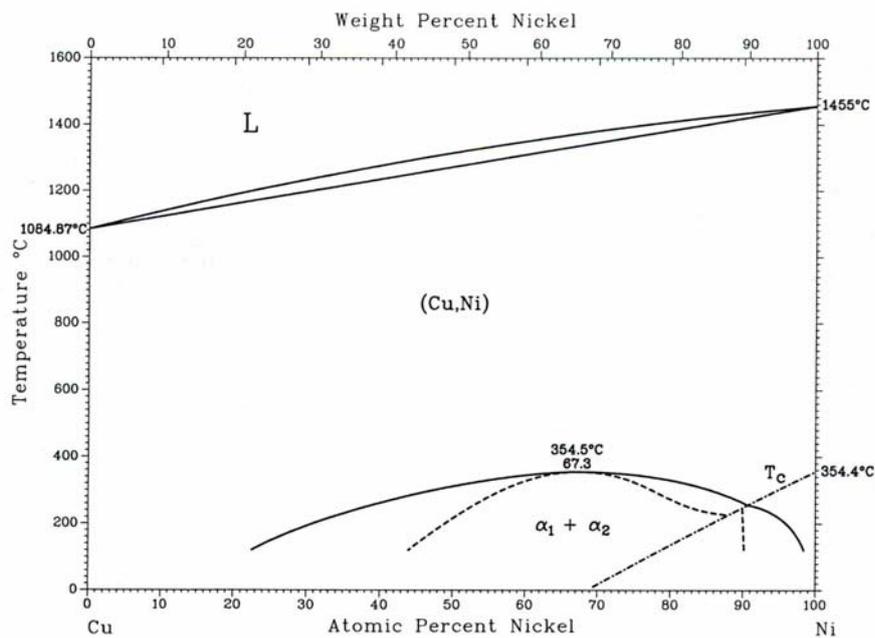


Figure I- 4 : Diagramme de phases du système Cu-Ni d'après Chakrabarti et al. [Cha91]

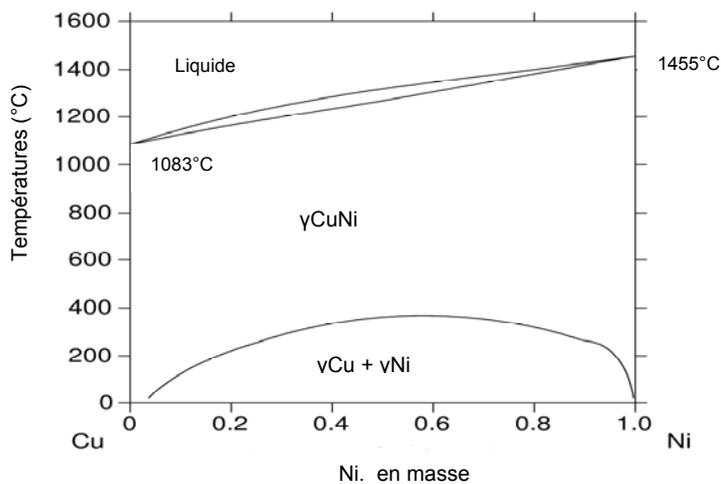


Figure I- 5 : Diagramme de phases calculé du système Cu-Ni

---

### Le système binaire Fe-Ni :

Une revue bibliographique du système Fe-Ni a été proposée par Swartzendruber et al. [Swa91] qui fait la synthèse des données disponibles jusqu'en 1989 (Figure I- 6). Les investigations plus récentes sont discutées dans la synthèse bibliographique de Cacciamani et al. [Cac06] (Figure I- 7). La solution solide c.f.c  $\gamma_{\text{FeNi}}$  s'étend sur tout le domaine de composition à haute température et forme un domaine biphasé très étroit avec le liquide avec un minimum à 1443°C pour 66 at.% Ni. La solution solide c.c.  $\delta_{\text{Fe}}$  occupe un domaine de composition réduit avec une solubilité maximale de 3.5 at.% Ni à 1514°C et forme un équilibre péritectique avec le liquide et la solution solide c.f.c  $\gamma$  à 1514°C. En-dessous de 912°C, les solutions solides  $\gamma_{\text{Fe}}$  et  $\alpha_{\text{Fe}}$  forment un domaine biphasé avec une solubilité rétrograde de Ni dans  $\alpha_{\text{Fe}}$  (solubilité maximum de 6 at.% Ni maximum à 500°C).

Les deux solutions solides  $\gamma_{\text{Fe}}$  et  $\alpha_{\text{Fe}}$  subissent une transformation paramagnétique-ferromagnétique lorsque la température décroît. La température de Curie passe par un maximum à 610°C pour 66 at.% Ni lorsque Fe est ajouté à Ni puis décroît avant de rencontrer le domaine biphasé  $\alpha_{\text{Fe}}+\gamma_{\text{Fe}}$ . La rencontre avec le domaine biphasé  $\alpha_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{Fe}}$  entraîne la formation d'une lacune de miscibilité dans la phase  $\gamma$  [Chu86], et celle d'un point tricritique à 462°C pour 48 at.% Ni suivi d'un équilibre monotectoïde  $\gamma(\text{para}) \rightarrow \alpha+\gamma(\text{ferro})$ . Cet équilibre monotectoïde n'est pas reporté par Swartzendruber et al. [Swa91] mais est confirmé par la suite par Yang et al. [Yan96] et la température de 415°C suggérée par Kuznetsov [Kuz03] est considérée comme la plus acceptable dans la synthèse proposée par Cacciamani et al. [Cac06].

Un composé ordonné  $L1_2\text{-FeNi}_3$  est mis en évidence en-dessous de 517°C pour des compositions autour de 72.5 at.% Ni. Le domaine biphasé  $\text{FeNi}_3 + \gamma(\text{ferro})$  du côté riche en Ni n'est pas bien défini mais la réaction eutectoïde  $\gamma(\text{ferro}) \rightarrow \alpha+\text{FeNi}_3$  à 345°C est confirmée [Yan96].

Dans l'étude de Cacciamani et al. [Cac10], la phase ordonnée  $L1_0\text{-FeNi}$  est prédite comme stable par le calcul, en-dessous de la température ambiante (Figure I- 8), mais ne peut être confirmée expérimentalement compte-tenu des cinétiques extrêmement lentes à ces températures.

Les données thermochimiques disponibles jusqu'en 1989 ont été analysées par Swartzendruber [Swa91] et celles plus récentes sont critiquées dans l'analyse de Cacciamani et al. [Cac06].

Les premières évaluations thermodynamiques de type Calphad [Xin85 Chu85 Chu86] ont été reprises par Lee [Lee93] qui a réoptimisé les paramètres pour la phase liquide. La version proposée par Ansara [Ans95] ajoute une description commune de la phase ordonnée  $\text{FeNi}_3$  et de la phase  $\gamma$ . L'adoption d'un modèle à quatre sous-réseaux pour cette phase ordonnée  $\text{FeNi}_3$  est proposée par Servant et al. [Ser01-1] sur la base d'une description de Ansara [Ans00]. Une description unifiée de ces différentes versions, incluant l'ordre à courte distance est proposée par Dupin et al. [Dup03], et citée dans [The-3]. Par la suite, Himuro et al. [Him04] ont proposé un nouveau modèle pour la prise en compte de la contribution magnétique à l'enthalpie libre de la phase ordonnée  $\text{FeNi}_3$ . Cacciamani et al. [Cac10], à partir d'une approche Calphad combinée à des calculs ab-initio, propose une nouvelle modélisation des phases ordonnées c.f.c. stables et métastables ( $L1_2\text{-FeNi}_3$ ,  $L1_2\text{-Fe}_3\text{Ni}$  et  $L1_0\text{-FeNi}$ )

---

## Chapitre I Equilibre de phases

et des phases ordonnées c.c. métastables ( $\text{DO}_3\text{-FeNi}_3$ ,  $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Ni}$ ,  $\text{B}_2\text{-FeNi}$ ,  $\text{B3}_2\text{-FeNi}$ ). Cette nouvelle modélisation se base sur un modèle à quatre sous-réseaux ainsi qu'une description du magnétisme, mettant ainsi en évidence l'influence du magnétisme sur les équilibres de phases.

La version de modélisation thermodynamique du système binaire Fe-Ni utilisée dans cette étude est celle de Lee et al. [Lee93] modifiée par [Dup03]. Le diagramme de phase calculé correspondant est présenté sur la Figure I- 9.

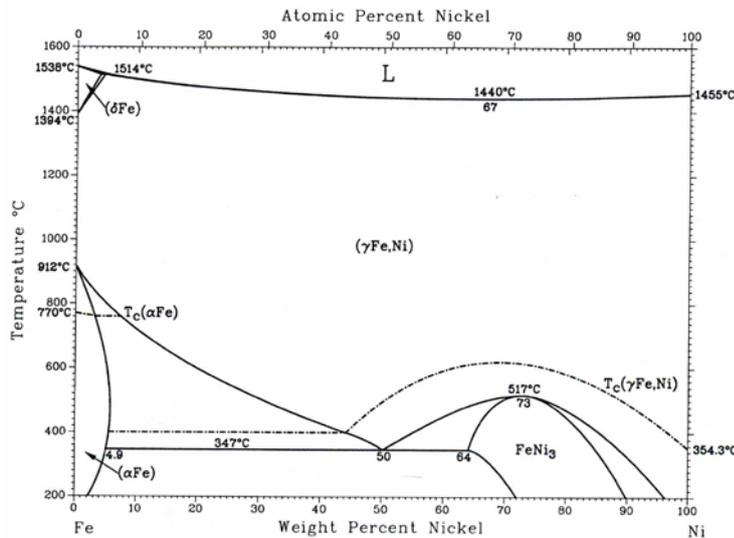


Figure I- 6 : Diagramme de phases du système Fe-Ni d'après Swartzendruber [Swa91]

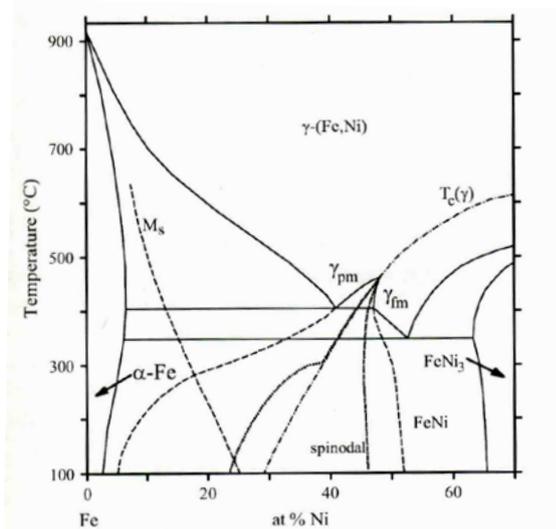


Figure I- 7 : Diagramme de phases du système Fe-Ni d'après Cacciamani et al. [Cac06] – Les lignes en pointillés représentent les limites des phases métastables

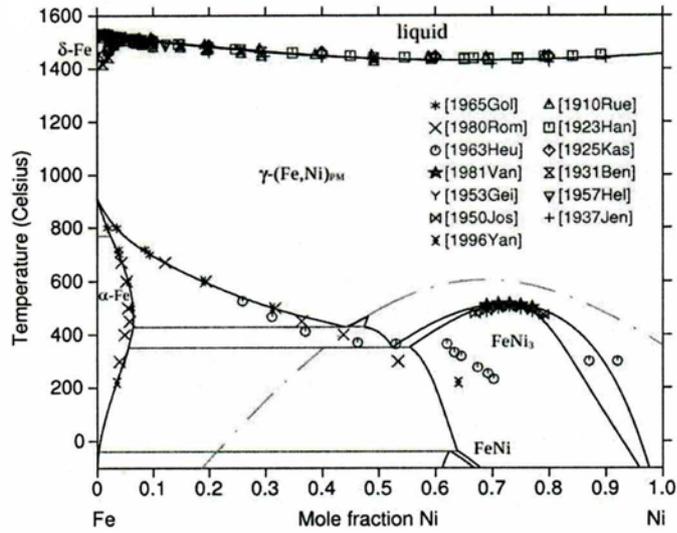


Figure I- 8 : Diagramme de phases du système Fe-Ni montrant la phase ordonnée FeNi à basse température d’après Cacciamani et al. [Cac10]

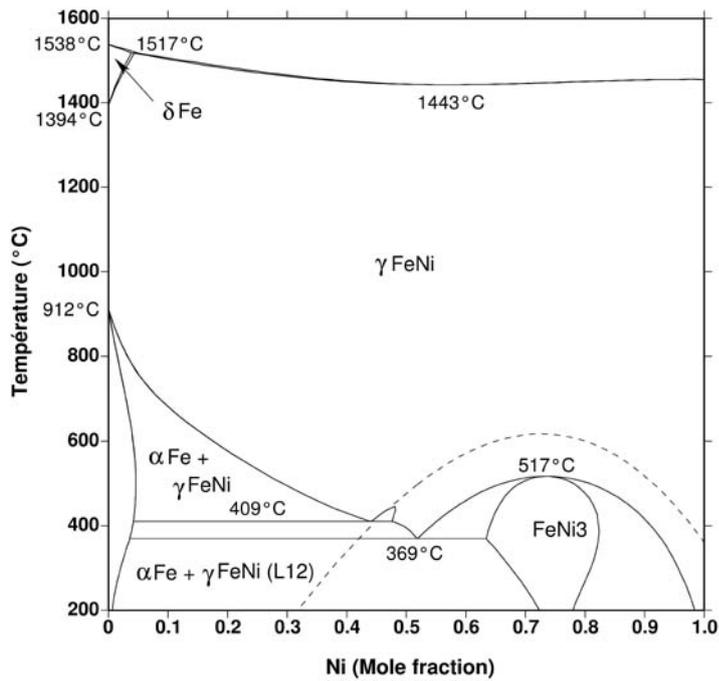


Figure I- 9 : Diagramme de phases calculé du système Fe-Ni – La ligne pointillée correspond à la transformation magnétique

## I.A.2 Le système ternaire Fe-Ni-Cu

Le diagramme de phases ternaire Fe-Ni-Cu a été exploré par un certain nombre d'auteurs depuis 1909 [Leb08], un article de revue sur ce système a été proposé par Gupta [Gup87], actualisé récemment par Raghavan [Rag04]. Une seule phase intermédiaire  $\text{FeNi}_3$  est présente dans le système binaire Fe-Ni en-dessous de  $550^\circ\text{C}$ , qui s'étend dans le système ternaire en dissolvant environ 5 at.% Cu à  $450^\circ\text{C}$ . Une nouvelle phase ternaire a été caractérisée par Servant et al. [Ser01-2], dans un échantillon de composition 80Cu-3Fe-17Ni (at.%) traité thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h. Elle est décrite comme une surstructure cubique basée sur  $\text{FeNi}_3$ , de paramètre de maille 1.08 nm. Cependant, des expérimentations complémentaires seraient nécessaires pour déterminer le domaine d'existence en composition de cette phase, autour de 5.6Cu-22.2Fe-72.2Ni (at.%). Il est probable que les indéterminations proviennent des temps de recuit relativement courts (2h) à  $500^\circ\text{C}$ .

Les données structurales de la littérature concernant les phases présentes dans les systèmes binaires limitrophes et leur extension dans le système ternaire sont résumées dans le Tableau I- 1. Par la suite, les solutions solides de Fe, Ni et Cu sont désignées par le symbole de leur structure cristallographique ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ) à qui l'on associe le symbole du ou des élément(s) majoritaire(s) dans la phase, ainsi, le nom  $\gamma_{\text{FeNi}}$  désigne la solution solide de Fe, Ni et Cu du côté riche en fer et nickel que l'on distingue de  $\gamma_{\text{Cu}}$ , solution solide de Fe, Ni et Cu du côté riche en Cu.

Phase	Groupe d'espace	Pearson symbole	Strukturbericht	Commentaires
$\alpha$	Im-3m	cI2	A2, W	$\alpha\text{Fe}$ , solution solide c.c de Fe, Cu, Ni riche en Fe a = 0.28665nm à 0% Cu et Ni [Swa91]
$\gamma$	Fm-3m	cF4	A1, Cu	$\gamma$ , solution solide c.f.c de Fe, Ni et Cu  $\gamma_{\text{FeNi}}$ , solution solide c.f.c de Fe, Ni et Cu riche en Fe et/ou Ni a ( $\gamma_{\text{Fe}}$ ) = 0.36467 nm a ( $\gamma_{\text{Ni}}$ ) = 0.35240 nm  $\gamma_{\text{Cu}}$ , solution solide c.f.c de Cu, Fe, Ni riche en Cu a( $\gamma_{\text{Cu}}$ ) = 0.36146 nm
$\delta$	Im-3m	cI2	A2, W	a = 0.29315 nm
$\text{FeNi}_3$	Pm-3m	cP4	L1 <sub>2</sub> , AuCu <sub>3</sub>	a = 0.35523 nm
FeNi	P4/mmm	tP4	AuCu	a = 0.3579 nm - métastable

**Tableau I- 1 : Données cristallographiques des phases solides présentes dans le système ternaire Fe-Ni-Cu et dans les systèmes binaires limitrophes**

Le diagramme de phases :

Projection du liquidus

## Chapitre I Equilibre de phases

Aucune réaction invariante n'existe dans le système ternaire. Du côté riche en Fe, une ligne monovariante péritectique se prolonge depuis le point représentatif du liquide en équilibre péritectique à 1514°C dans le système binaire Fe-Ni jusqu'au point représentatif du liquide en équilibre péritectique à 1485°C dans le système binaire Cu-Fe. Du côté riche en Cu, une ligne monovariante péritectique se prolonge jusqu'au point représentatif du liquide en équilibre péritectique à 1096°C dans le système binaire Cu-Fe, depuis un point critique à 1220°C. A cette température, le triangle de conodes  $\text{Liq} + \gamma_{\text{Cu}} + \gamma_{\text{Fe}}$  dégénère en une conode critique limitée par le point commun représentatif du liquide et de la phase  $\gamma$  de composition 67Cu-8.8Fe-24.2Ni (at.%) et le point représentatif de la phase  $\gamma$  de composition 37.5Cu-35.1Fe-27.4Ni (at.%). Des températures de liquidus sont caractérisées à partir de sections isoplètes [Kos35] ou à partir de mesures d'analyses thermiques [Has77 Sin09].

### Les équilibres liquide/solide

Les équilibres liquide/solide ont été peu étudiés. Hasebe et al. [Has77] ont déterminé expérimentalement les limites du domaine biphasé  $\text{Liq} + \gamma$  à 1150°C et 1250°C (Figure I- 10). Ohtani et al. [Oht97] propose une section isotherme à 1200°C.

### Lacune de miscibilité dans la phase $\gamma$

En-dessous de la température de fusion de Cu, le système ternaire Cu-Fe-Ni est caractérisé par une large lacune de miscibilité à l'état solide entre  $\gamma_{\text{Cu}}$  et  $\gamma_{\text{Fe}}$  dans le système binaire Cu-Fe qui se ferme dans le système ternaire par addition de Ni et s'élargit lorsque la température décroît. Le domaine à trois phases ( $\alpha_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{Cu}} + \gamma_{\text{FeNi}}$ ) se développe en-dessous de 912°C ; le composé  $\text{FeNi}_3$  devient stable en-dessous de 550°C et apparaît dans le système ternaire du côté du système binaire limitrophe Fe-Ni. Cependant aucune donnée expérimentale n'est disponible en-dessous de 600°C. Les différentes études expérimentales reportées dans la littérature sur l'extension de la lacune de miscibilité divergent. Les limites de cette lacune de miscibilité ont été déterminées de façon extensive entre 600°C et 800°C par Köster et al. [Kos35], après les premiers travaux sur le système réalisés par Vogel [Vog10], à partir de données établies sur des sections isoplètes. Gupta [Gup87] a compilé l'ensemble des données obtenues sur cette lacune de miscibilité entre 600°C et 1050°C; cependant, il ne prend pas en compte le domaine de stabilité de la phase  $\alpha_{\text{Fe}}$  en-dessous de 912°C. Parmi les travaux rassemblés, ceux de Bradley et al. [Bra41] et Counsell et al. [Cou71] conduisent à une lacune moins étendue. De plus, Bradley et al. [Bra41] détermine une large valeur de solubilité de Fe dans des alliages Cu-Ni riches en Ni, ce qui résulte dans une forme non régulière de la limite du domaine  $\gamma$  à 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C (Figure I- 11). Ces résultats ne sont pas confirmés par Lopez et al. [Lop93], dont les résultats s'accordent avec ceux de Hasebe [Has77]. Les travaux réalisés jusqu'en 2004 [Gan92 Ron96 Qin00] portant sur la détermination de sections isothermes entre 600°C et 1050°C sont reportés dans la revue de Raghavan [Rag04] (Figure I- 12). Plus récemment, Gallino et al. [Gal08] ont déterminé des conodes des sections isothermes à 750°C et 800°C. Les teneurs en Cu de la phase  $\gamma_{\text{Cu}}$  en équilibre avec la phase  $\gamma_{\text{FeNi}}$  dans la lacune de miscibilité sont trouvées de l'ordre de 80 à 85 at.% Cu.

## Chapitre I Equilibre de phases

Le rôle que peuvent jouer les impuretés présentes dans les métaux de base lors de l'élaboration est à souligner. En particulier, la présence d'éléments tels que C, N, Si ou O pourrait élargir la lacune de miscibilité de ce système ternaire [Qin00]. La présence de ces éléments en solution dans la phase  $\gamma_{\text{FeNi}}$  ou dans la phase  $\gamma_{\text{Cu}}$  pourrait diminuer respectivement la teneur en Cu dans  $\gamma_{\text{FeNi}}$  ou de Fe dans  $\gamma_{\text{Cu}}$ .

### Données thermochimiques

Les données expérimentales établies jusqu'en 2008 sont critiquées dans l'article de synthèse de Lebrun et al. [Leb08] et sont résumées dans le Tableau I- 2. Les mesures des activités thermodynamiques de Fe dans les solutions solides ternaires  $\gamma$  présentent une déviation positive par rapport à l'idéalité, qui s'accroît lorsque la teneur en Cu augmente.

Technique expérimentale	Domaine étudié Température/Composition	Grandeur mesurée	Référence
Calorimétrie	1050°C – phase $\gamma$	Enthalpie de mélange	[Cou71]
Haute température	33Cu, 33Fe (at.%)		
Force électromotrice (EMF)	800°C – 1000°C 50Cu, 50Fe (at.%)	Activités de Fe dans $\gamma$	
Mesures de pressions de vapeur	1520°C – Phase liquide 6.3 at.% Cu	Calcul d'activités	[Tse85]
Calorimétrie	1000°C 1.6Fe-9.9Ni et 0.8Fe-30.9Ni (mass%)	Capacités calorifiques	[Ric86]
Spectrométrie de masse	1350°C 50 at.% Ni	Activités dans la phase liquide	[Fuj97]

**Tableau I- 2 : Données thermochimiques établies dans le système ternaire Fe-Ni-Cu**

### Modélisations thermodynamiques de type Calphad

Plusieurs modélisations thermodynamiques ont été proposées successivement par Hasebe et al. [Has77], Chart et al. [Cha82], Spencer et al. [Spe85], Moser et al. [Mos85] et Chuang et al. [Chu85]. Dans la perspective de l'inclusion de la base de données thermodynamiques du système ternaire Cu-Fe-Ni dans une base de données thermodynamiques plus générale, Jansson [Jan87] a proposé une nouvelle évaluation thermodynamique de ce système ternaire. Ce système a été évalué, sur la base des données expérimentales disponibles, dans la gamme de température 850°C-1250°C (Figure I- 13). Les calculs permettent d'extrapoler en particulier les sections isothermes à basse et à haute températures où les données expérimentales sont manquantes. Néanmoins, les descriptions citées ci-dessus conduisent à des lacunes de miscibilité calculées systématiquement plus étendues du côté des fortes teneurs en Ni que ne le prévoient les données expérimentales. Ronka et al. [Ron96] ont réoptimisé les paramètres ternaires dans la phase  $\gamma$  sur la base de nouvelles données expérimentales obtenues par ces auteurs à 1000°C, de façon à obtenir un meilleur accord entre les limites de la

## Chapitre I Equilibre de phases

lacune de miscibilité expérimentale et calculée. Wang et al. [Wan04] (Figure I- 14), ont développé indépendamment une nouvelle base de données des systèmes Cu-Fe-X [X: Al, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, Ni, V]. L'optimisation thermodynamique proposée par Servant et al. [Ser01-1] prend en compte la transformation ordre-désordre dans la phase  $\gamma$ -Fe(Cu,Ni)<sub>3</sub>, ce qui permet le calcul de sections isothermes à des températures inférieures à 650°C, compatibles avec les systèmes binaires limitrophes, en particulier Fe-Ni (Figure I- 15).

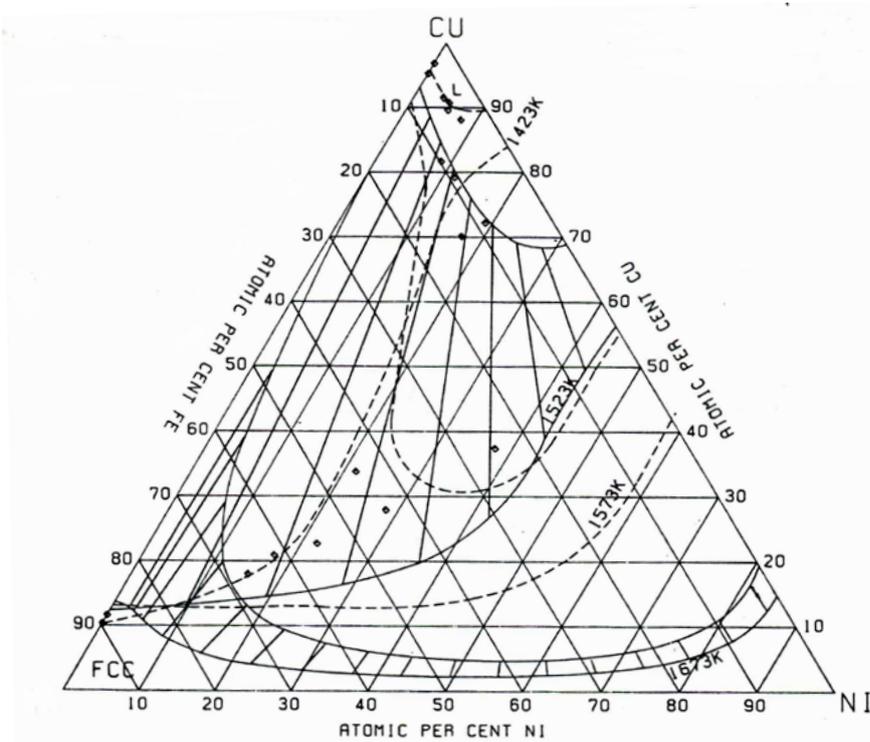


Figure I- 10 : Limites du domaine biphasé (Liq +  $\gamma$ ) à 1150°C et 1250°C déterminées par Hasebe et al. [Has77]

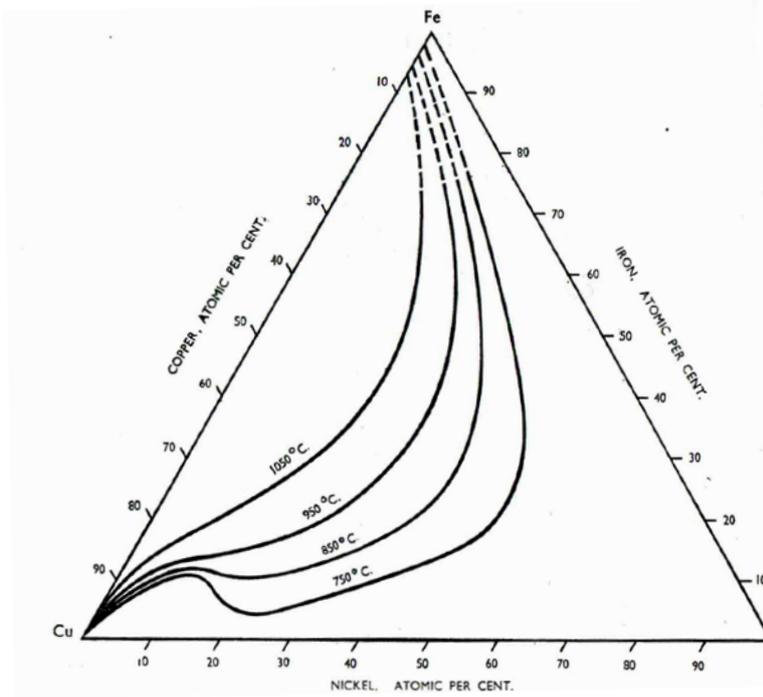
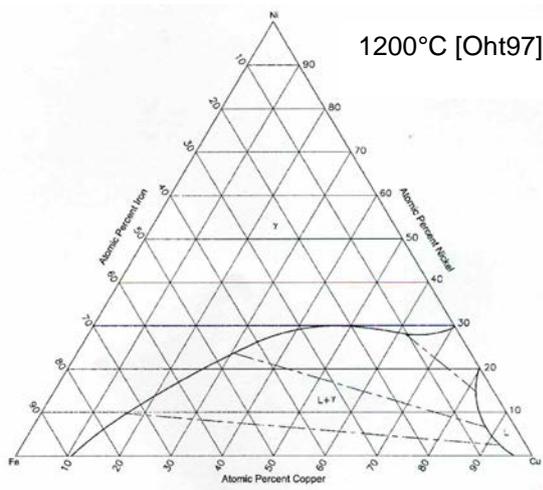
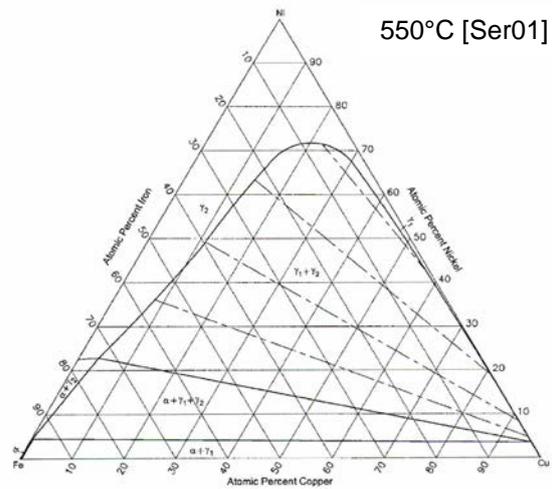


Figure I- 11 : Limites non régulières de la lacune de miscibilité déterminées par Bradley et al. [Bra41]



1200°C [Oht97]



550°C [Ser01]

Figure I- 12 : Sections isothermes à 1200°C et 550°C issues de la littérature depuis 2004 [Rag04]

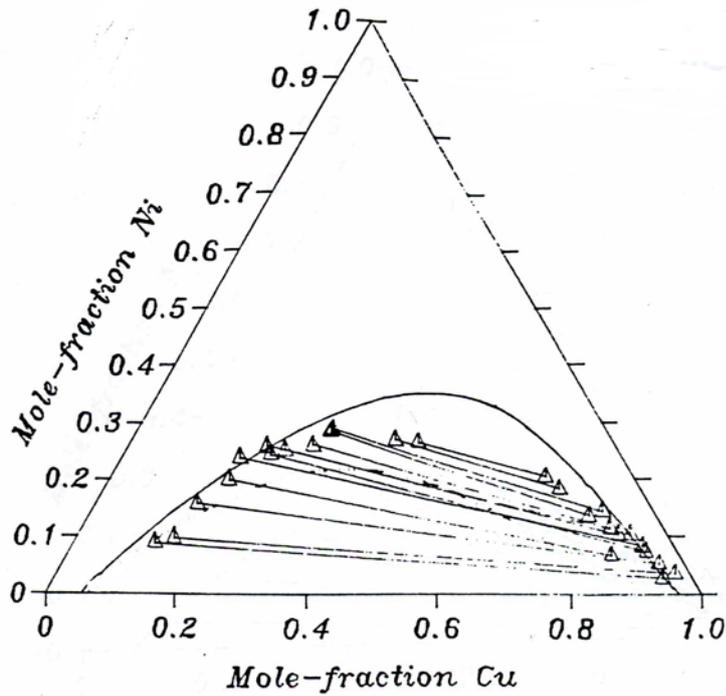


Figure I- 13 : Section isotherme calculée à 1050°C par Jansson [Jan87] avec les conodes expérimentales déterminées par Hasebe et al. [Has77]

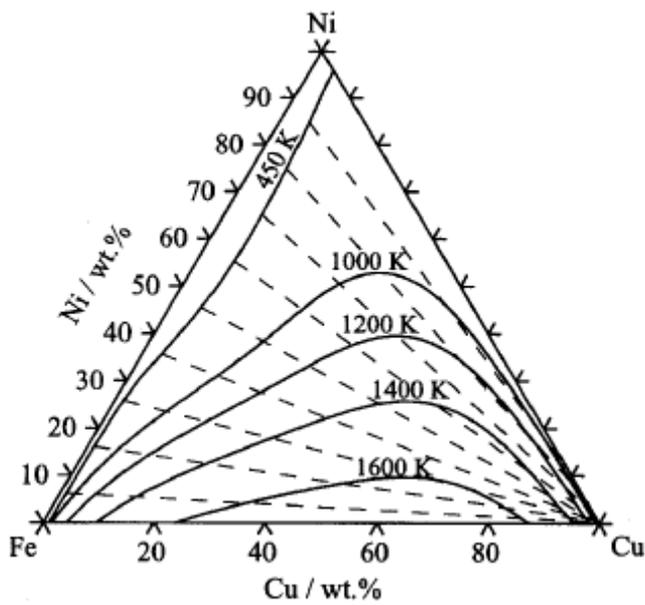


Figure I- 14 : Limites de la lacune de miscibilité calculée entre 177°C et 1327°C [Wan04]

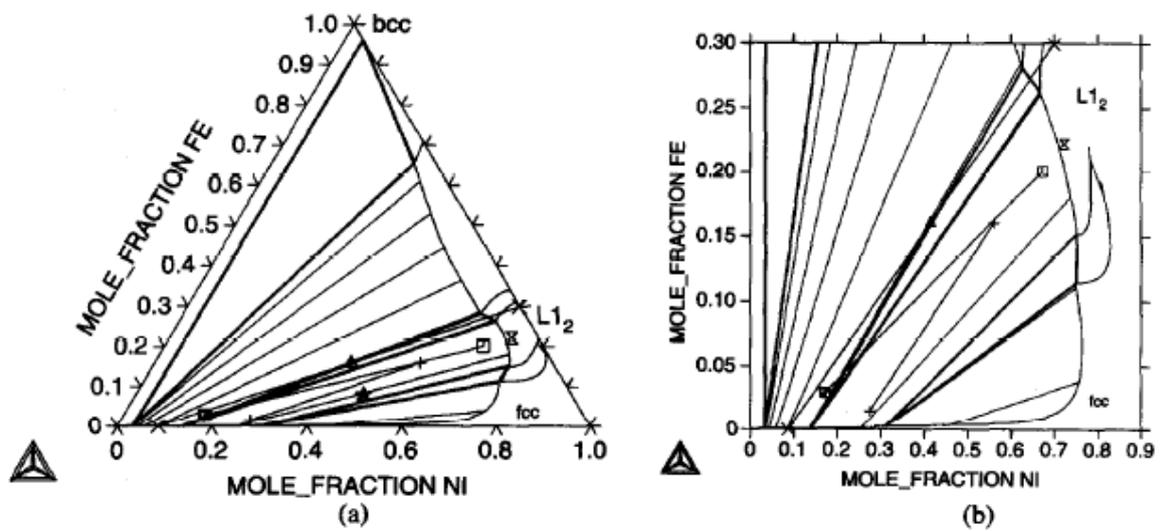


Figure I- 15 : Section isotherme calculée à 773 K par Servant et al. [Ser01-1] prenant en compte la transformation ordre-désordre dans la phase  $\gamma$ -Fe(Cu,Ni)<sub>3</sub>

---

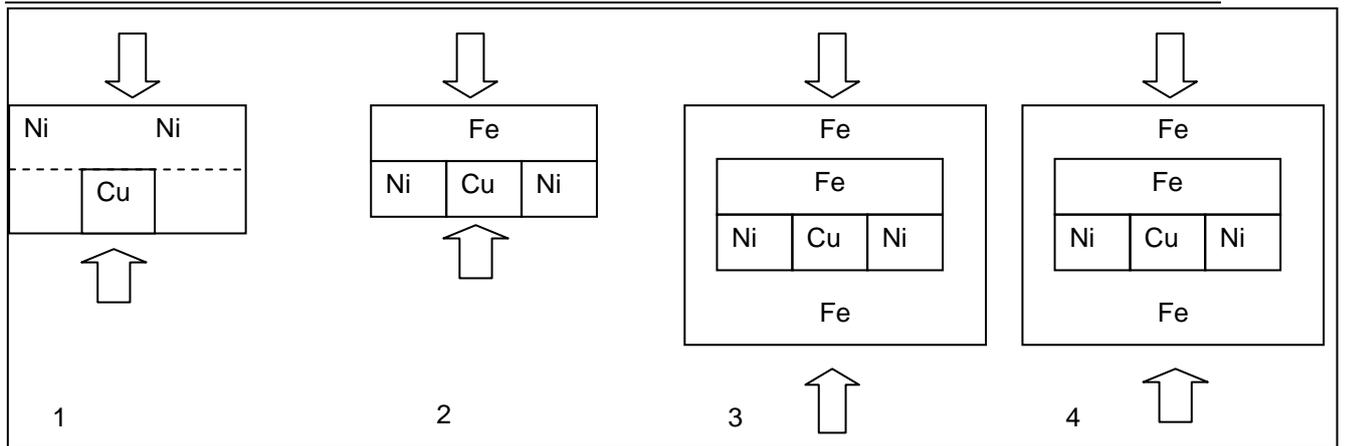
## I.B Détermination expérimentale des équilibres de phases du système ternaire Fe-Ni-Cu entre 600°C et 1000°C dans le coin riche en fer

### I.B.1 Elaboration des échantillons et calculs préliminaires

La synthèse bibliographique sur les équilibres de phases dans le ternaire Fe-Ni-Cu montre que peu de données sont disponibles dans la littérature pour les compositions riches en fer. Peu d'auteurs fournissent notamment des informations sur la nature cristallographique des phases. Ainsi, afin d'approfondir les connaissances sur le système Fe-Ni-Cu du côté riche en fer, deux approches ont été employées : la première consiste à étudier des couples de diffusion et la seconde à étudier des échantillons massifs équilibrés. La méthode des couples de diffusion permet une première détermination des conodes du système ternaire à partir d'un seul échantillon tandis que l'utilisation complémentaires d'échantillons massifs permet, pour des compositions ciblées, d'avoir accès à la fois à la composition et à la cristallographie des phases.

#### Couples de diffusion :

Les couples de diffusion ont été élaborés à partir de poudres de fer (99.9%) et de nickel (99.99%) pures de taille de grains environ 5  $\mu\text{m}$  et d'un barreau de Cu pur (99.999%). La formation d'un couple de diffusion se déroule suivant 4 étapes (Figure I- 16). La première étape consiste à fritter de la poudre de Ni autour d'un petit barreau de Cu, le frittage s'effectuant dans une presse à chaud maintenant l'échantillon à 850°C pendant 10 min sous une pression de 40 MPa. L'échantillon est ensuite découpé, poli et nettoyé afin de faire affleurer la surface Ni-Cu sur laquelle de la poudre de fer est frittée sous les mêmes conditions que la première étape. Les étapes trois et quatre qui consistent à fritter de la poudre de fer autour des trois éléments déjà comprimés ont été nécessaires pour maintenir l'ensemble solidaire et contenir au maximum les effets de gonflement. A la suite des étapes de compression-frittage, le couple est placé dans une ampoule de quartz sous vide dans laquelle il est recuit puis trempé à l'eau. Le couple de diffusion est ensuite découpé et poli pour faire apparaître l'interface Fe-Ni-Cu. L'exploitation du couple de diffusion consiste ensuite à tracer des profils de concentration perpendiculaires aux interfaces, profils réalisés en microsonde. Le Tableau I- 3 récapitule les températures et les temps de recuit utilisés pour l'exploitation des couples de diffusion.



**Figure I- 16 : Schéma représentant les différentes étapes de l'élaboration d'un couple de diffusion– Pour les quatre étapes, la température de frittage est 850°C pendant 10 min sous une pression de 40 MPa**

Températures de recuit	Temps de recuit	Commentaires
Couple de diffusion 800°C	30 jours	Conodes mesurées dans les domaines biphasés ( $\gamma\text{FeNi} + \gamma\text{Cu}$ ), ( $\alpha\text{Fe} + \gamma$ ) et ( $\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Cu}$ )
Couple de diffusion 1000°C	37 jours	Conodes mesurées dans le domaine biphasé ( $\gamma\text{FeNi} + \gamma\text{Cu}$ )

**Tableau I- 3 : Récapitulatif des données expérimentales sur les couples de diffusion**

Echantillons massifs :

Les échantillons massifs ont été élaborés à partir de poudres métalliques pures mélangées au turbula (Figure I- 17). Les mélanges ainsi obtenus ont ensuite été frittés en presse à chaud à 850°C pendant 5 min et sous 40 MPa (Annexe 1). Après le frittage, les échantillons ont été placés à l'intérieur d'ampoule de quartz, sous vide, avec un morceau de titane utilisé comme piège à oxygène. Les ampoules de quartz contenant les échantillons ont ensuite été disposées dans un four tubulaire de recuit. Les temps de recuit ont été adaptés en fonction des températures de recuit choisies (600°C, 800°C et 1000°C) afin que l'équilibre thermodynamique puisse être considéré comme atteint. Après chaque recuit, les échantillons ont été trempés à l'eau. Le Tableau I- 4 récapitule les conditions expérimentales concernant les échantillons massifs, notamment les compositions élaborées ainsi que les températures et durées de recuit. A la suite de la trempe, chaque échantillon a été caractérisé par diffraction aux rayons X afin de déterminer la nature des phases et les compositions des phases ont été analysées par microsonde ou par EDS. Le taux d'oxygène présent dans les phases a été dosé par microsonde après élaboration des alliages et ne dépasse pas la valeur de 0.2% en masse et le taux de carbone dosé sur les métaux de base varie entre 0.02% et 0.07% en masse.

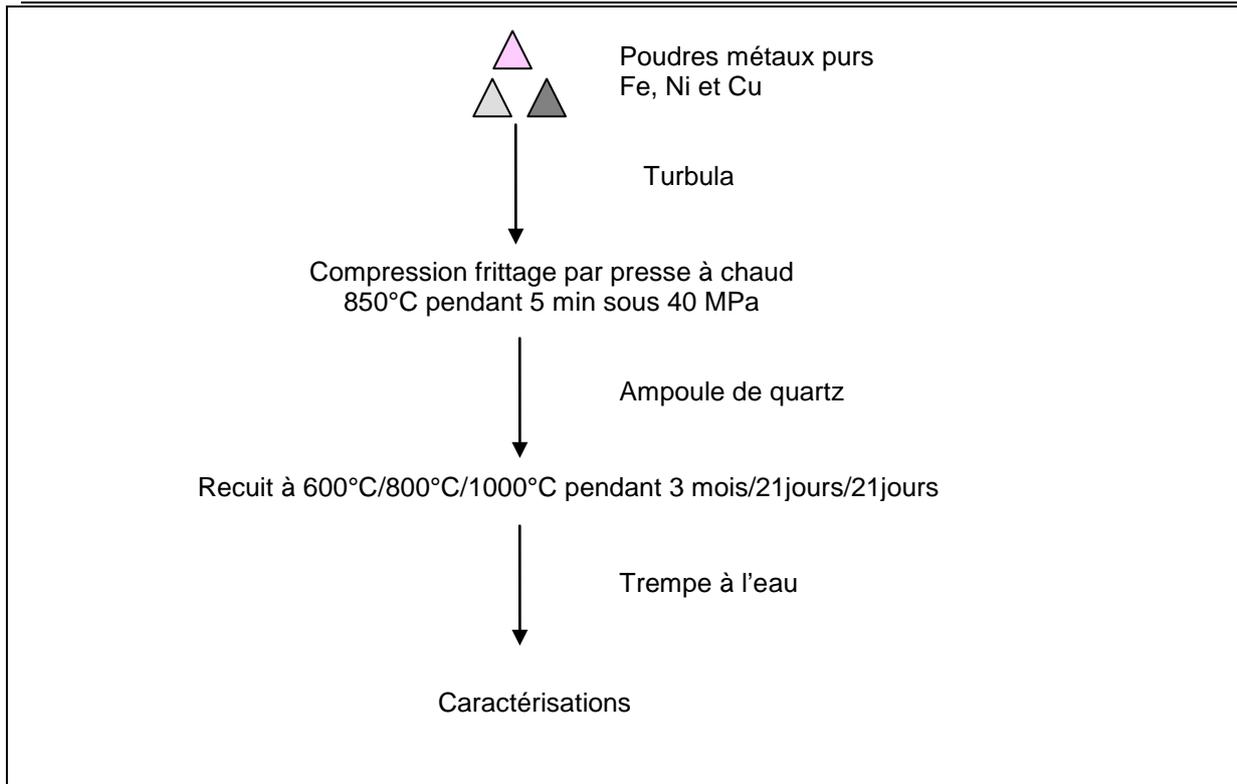


Figure I- 17 : Schéma du processus d'élaboration des échantillons massifs

Température du recuit (°C)	Temps de recuit	Alliages élaborés - Compositions en mass. %				
		N° échantillon	Fe	Cu	Ni	C
600 800 1000	3 mois	a	83	3.5	3.5	0.02
		b	86.5	10	3.5	0.02
	21 jours	c	86.5	3.5	10	0.02
		d	75	15	10	0.02
800	28 jours	e	70	16.6	15.3	
		f	40	32.3	29.8	
		g	20	42.3	39.1	
		h	10	52.2	38.6	
1000	37 jours	i	89.8	0	10.2	0.07
		j	86	3.7	10.3	0.07
		k	79.7	9.9	10.4	0.07
		l	75.2	14.8	10	0.07
		m	74.9	9.9	15.2	0.07
		n	86.5	9.9	3.6	0.07
		o	90.03	9.97	0	0.07

Tableau I- 4 : Tableau récapitulatif des alliages élaborés et des conditions expérimentales

## Chapitre I Equilibre de phases

---

### Méthodes de caractérisation des microstructures :

Pour l'observation, les échantillons sont tronçonnés, enrobés et polis au diamant jusqu'à la granulométrie 1  $\mu\text{m}$ .

Microscopie électronique à balayage :

L'appareil utilisé est un microscope à balayage (MEB) de type FEG (Field electron gun).

La caractérisation EBSD (Electron Backscattered Diffraction) a été effectuée sur un MEB FEG ZEISS ULTRA55 avec canon à émission de champ, équipé de 2 détecteurs in-lens SE et BSE et d'un système EBSD TSL (TexSEM Lab.) et une caméra CCD Digiview III. La description de la technique EBSD est présentée dans l'annexe 2.

Diffraction des rayons X :

La diffraction X est effectuée avec une cathode cobalt sur des échantillons massifs

Analyses chimiques :

Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées avec un MEB équipé d'un microanalyseur X à sélection d'énergie (EDS) Oxford muni d'une diode Si(Li) couplé au logiciel de traitement INCA. Les résultats obtenus ont été précisés par analyse quantitative en dispersion de longueur d'onde (WDS) sur microsonde de Castaing CAMECA SX50, 4 spectromètres verticaux dont un à haute pression argon-méthane (compteur proportionnel aux flux gazeux d'argon-méthane).

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons, pour le calcul de sections isothermes, la base de données TCFE3 [TCS03] modifiée pour tenir compte de la description thermodynamique de la phase ordonnée FeNi<sub>3</sub>-L12 proposée par Servant et al. [Ser01-1], et en prenant en compte la description proposée par Dupin pour le système Fe-Ni [Dup03], citée dans [The05]. Les calculs sont effectués avec le logiciel Thermo-Calc version s [Sun85].

### I.B.2 Section isotherme à 600°C

Les résultats expérimentaux disponibles à cette température de 600°C sont fournis par les échantillons massifs équilibrés pendant trois mois choisis pour vérifier les limites du domaine triphasé ( $\alpha_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{FeNi}} + \gamma_{\text{Cu}}$ ) à 600°C. Les points représentatifs des alliages élaborés sont positionnés sur la section isotherme calculée à 600°C (Figure I- 18).

Les analyses cristallographique et microstructurale mettent en évidence la présence des trois phases dans les quatre échantillons vérifiant ainsi la présence du domaine triphasé (Figure I- 19). Les compositions des phases ont été analysées pour chaque échantillon par microsonde (Tableau I- 5) et sont reportées, avec les incertitudes associées, sur la section isotherme calculée (Figure I- 20).

Le domaine triphasé expérimental obtenu est en bon accord avec le domaine triphasé calculé dans le coin riche en fer (Figure I- 21). Les expériences indiquent une solubilité de Fe dans  $\gamma_{Cu}$  plus élevée de 2% en masse par rapport à ce que prévoient les calculs. De plus, le domaine triphasé expérimental est élargi vers des teneurs plus importantes en Ni : la solubilité de Ni dans  $\gamma_{FeNi}$  est diminuée de 2.5% en masse par rapport aux calculs. Cependant, les mesures des compositions à la microsonde font apparaître des hétérogénéités de composition, particulièrement dans la phase  $\gamma_{FeNi}$  (+/- 3.62% d'incertitude sur la teneur en Ni dans la phase  $\gamma_{FeNi}$ ). Le temps de recuit de trois mois est probablement encore insuffisant pour que l'équilibre thermodynamique à 600°C soit atteint.

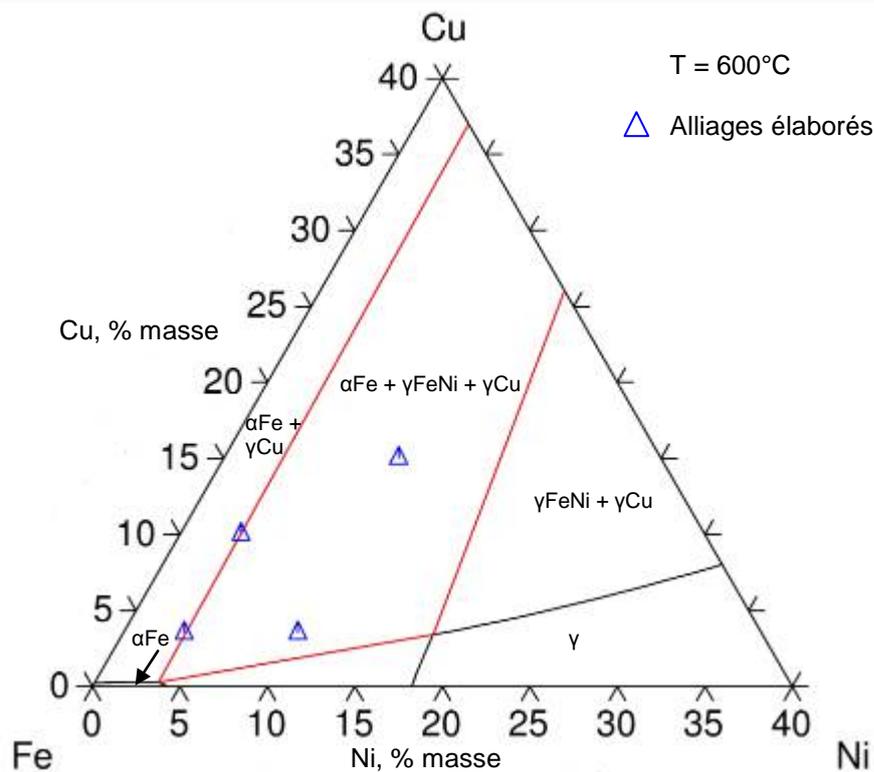


Figure I- 18 : Positionnement des points représentatifs des alliages élaborés sur la section isotherme calculée à 600°C du système Fe-Ni-Cu

Domaine de phases calculé	Phases identifiées par DRX	Compositions des phases analysées par microsonde					
		Fe	+/-	Cu	+/-	Ni	+/-
Triphasé ( $\alpha Fe + \gamma FeNi + \gamma Cu$ )	$\alpha Fe$	95.44	1.51	0.45	0.26	4.11	0.44
	$\gamma FeNi$	76.02	6.05	1.32	0.66	22.66	3.62
	$\gamma Cu$	2.26	1.45	96.31	0.69	1.43	0.39

Tableau I- 5 : Composition des phases des alliages recuits à 600°C

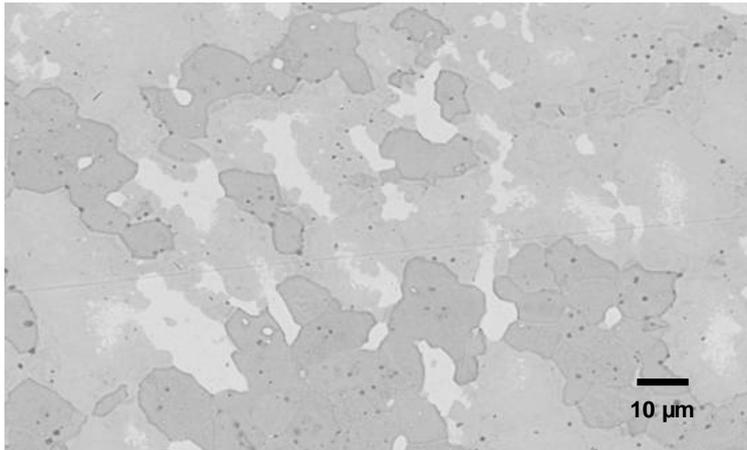


Figure I- 19 : Image en microscopie électronique à balayage après attaque au nital 5% de l'échantillon Fe-15Cu-10Ni recuit à 600°C pendant trois mois puis trempé à l'eau - Présence de trois phases, phase blanche riche en Cu ( $\gamma_{Cu}$ ), matrice gris foncé riche en Fe ( $\alpha_{Fe}$ ) et phase gris clair riche en Fe et Ni ( $\gamma_{FeNi}$ )

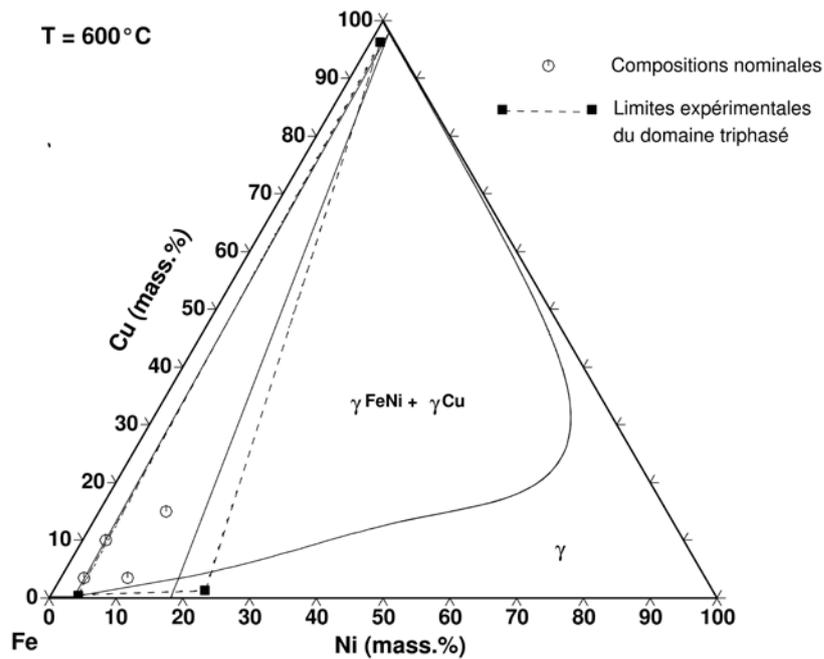


Figure I- 20 : Section isotherme calculée à 600°C avec positionnement du domaine triphasé déterminé expérimentalement

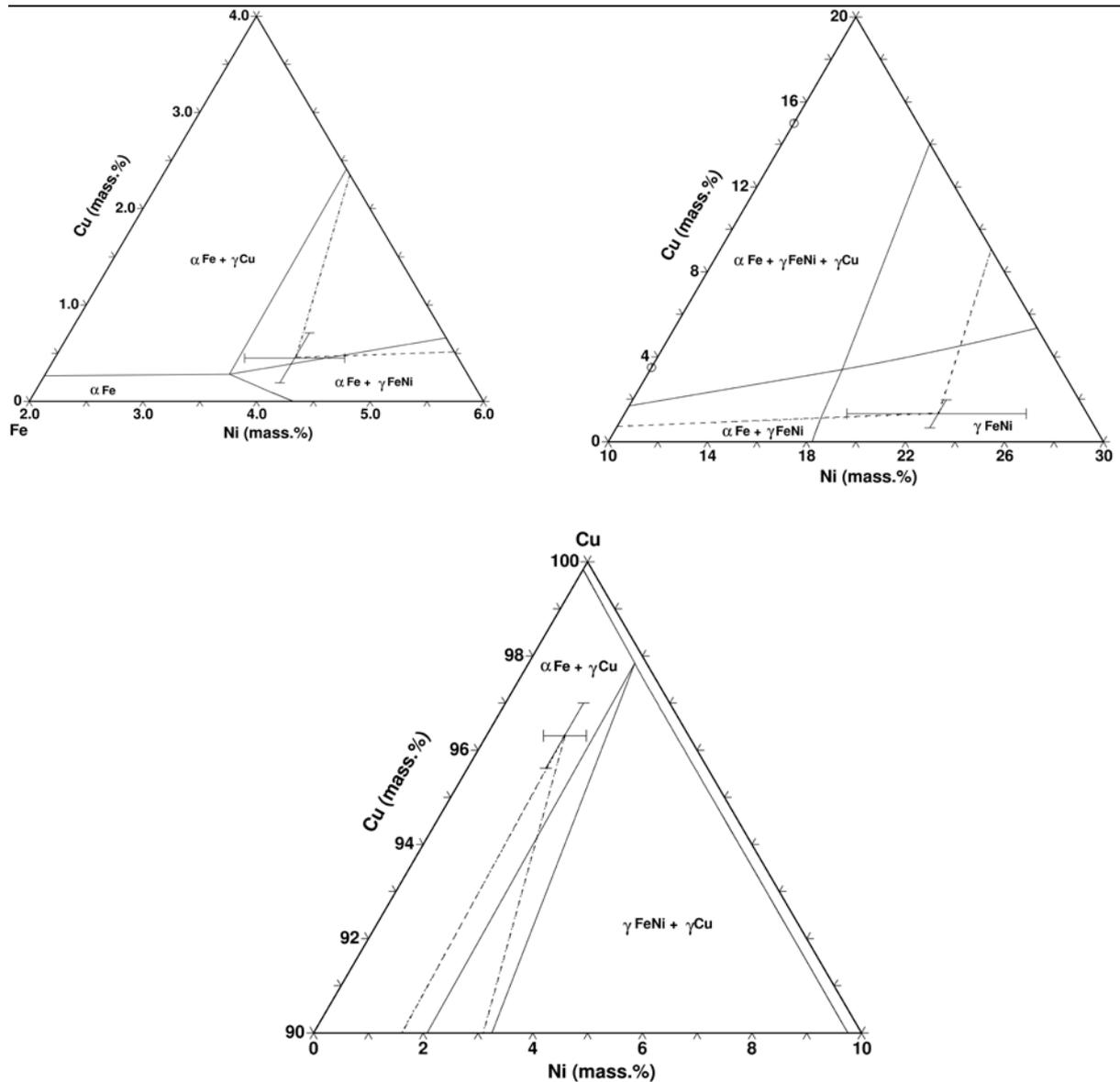
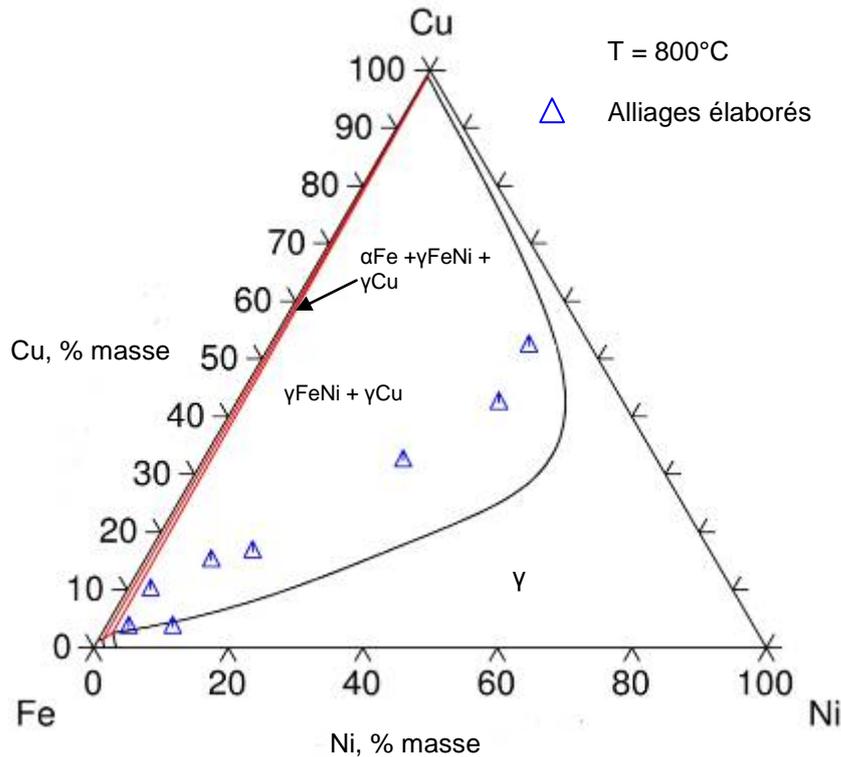


Figure I- 21 : Zoom du côté riche en fer, riche en Ni et riche en Cu de la section isotherme calculée à 600°C avec le positionnement du domaine triphasé déterminé expérimentalement et tracé des incertitudes de mesures

### I.B.3 Section isotherme à 800°C

Les résultats expérimentaux disponibles à 800°C sont fournis par les échantillons massifs équilibrés pendant 21 ou 28 jours (Tableau I- 6) ainsi que par un couple de diffusion également recuit pendant un mois (Tableau I- 3). Les points représentatifs des alliages élaborés sont positionnés sur la section isotherme calculée à 800°C (Figure I- 22).



**Figure I- 22 : Positionnement des points représentatifs des alliages élaborés sur la section isotherme calculée à 800°C du système Fe-Ni-Cu**

Couple de diffusion :

Des profils de concentration ont été effectués à la microsonde selon les directions perpendiculaires aux trois interfaces : Fe-Cu, Fe-Ni et Ni-Cu (Figure I- 23). Un profil de concentration typique, réalisé à travers l'interface Fe-Cu est reproduit sur la Figure I- 24. La discontinuité observée sur ce profil permet de délimiter le domaine biphasé  $\alpha_{Fe} + \gamma_{Cu}$  : la mesure des compositions en chaque élément au niveau des discontinuités permet de tracer une conode expérimentale du domaine  $\alpha_{Fe} + \gamma_{Cu}$  sur la section isotherme correspondante à 800°C.

L'exploitation des profils de concentration permet la détermination de conodes dans les domaines biphasés  $\alpha_{Fe} + \gamma_{Cu}$ ,  $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$  et  $\alpha_{Fe} + \gamma$ . Les conodes expérimentales sont reportées sur la section isotherme calculée à 800°C (Figure I- 26). Les deux premières séries de conodes permettent en particulier de localiser le domaine triphasé  $\alpha_{Fe} + \gamma_{Cu} + \gamma_{FeNi}$  décalé vers de plus fortes teneurs en Ni par rapport au calcul. Ce décalage vers de plus fortes teneurs en Ni a également été mis en évidence avec le domaine triphasé expérimental à 600°C (Figure I- 20). Des conodes  $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$  proches du côté Fe-Cu, pour des teneurs faibles en Ni n'ont cependant pas pu être obtenues, l'échantillon présentant de nombreuses porosités et une fissure au niveau de l'interface  $\gamma_{FeNi} - \gamma_{Cu}$  loin de Fe.

Les analyses des couples de diffusion ne permettent pas de préciser la cristallographie des phases en présence.

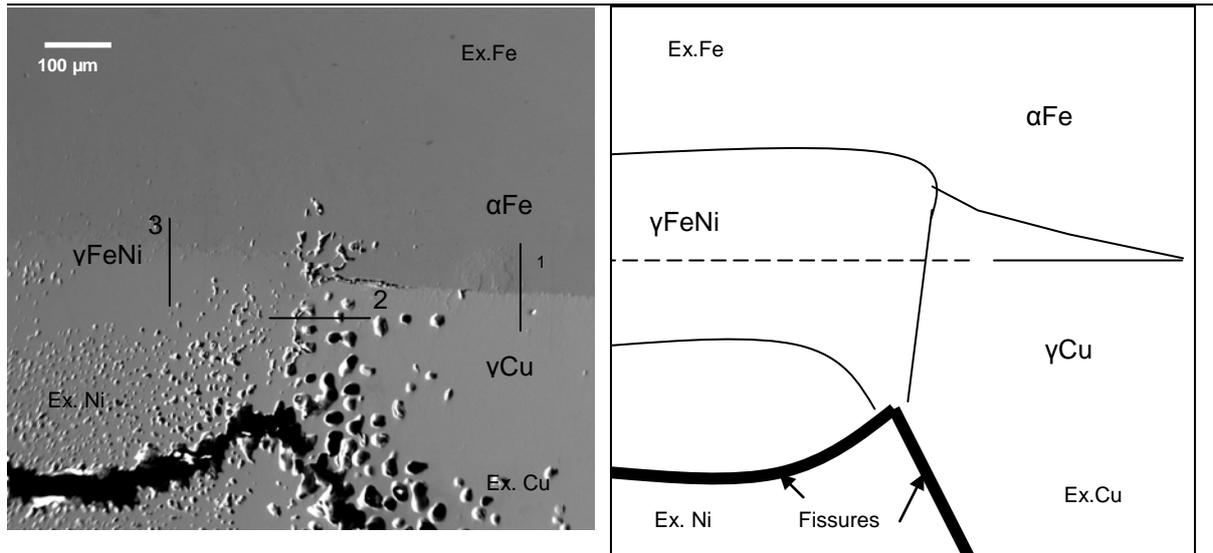


Figure I- 23 : Image réalisée au MEB en électrons rétrodiffusés et représentation schématique de l'interface triple Fe-Ni-Cu du couple de diffusion recuit à 800°C pendant un mois – Les profils réalisés à la microsonde perpendiculairement aux interfaces sont figurés par les traits 1, 2 et 3. On note de nombreuses porosités au niveau des interfaces et des fissures.

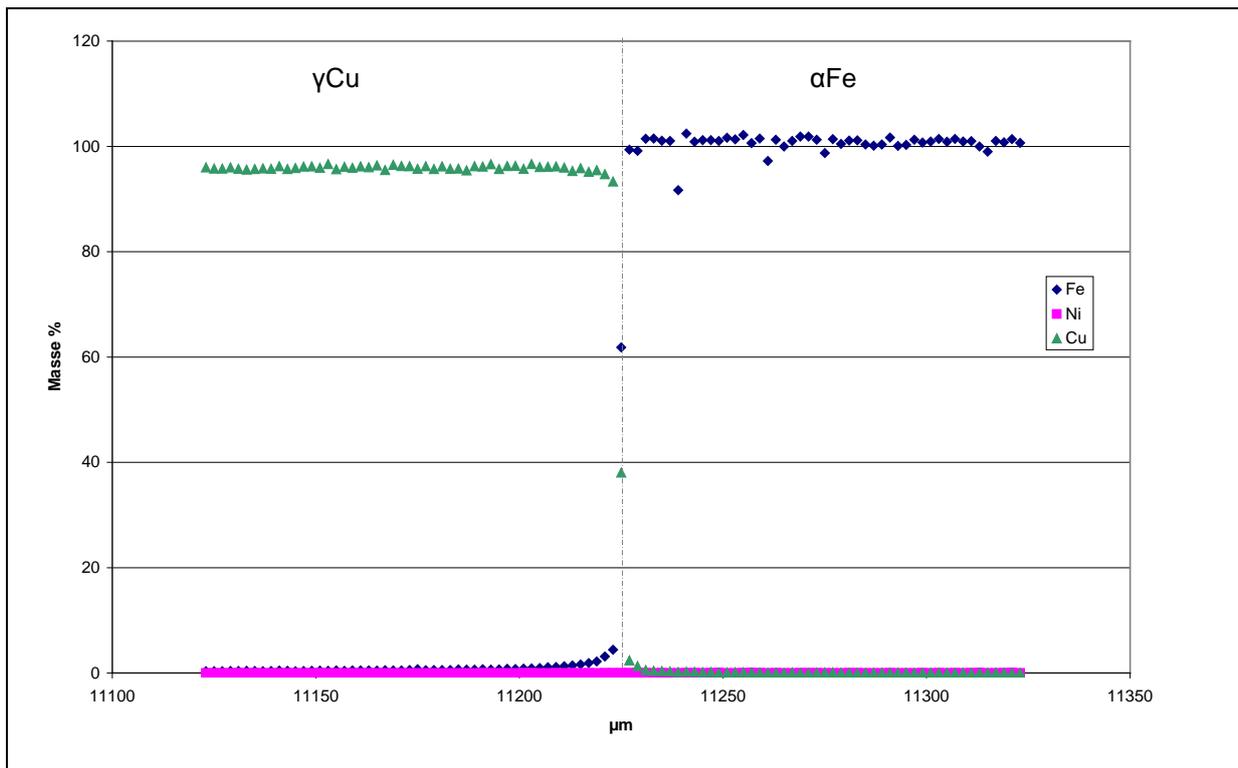


Figure I- 24 : Profil de concentration effectué à la microsonde selon une direction perpendiculaire à l'interface Fe-Cu (profil n°1) – Traversée des domaines αFe et γCu

### Echantillons massifs :

Afin de préciser les résultats sur le couple de diffusion, huit échantillons massifs équilibrés de compositions variant de 3.5 à 50% en Cu et Ni en masse ont été étudiés. D'après la section isotherme calculée à 800°C (Figure I- 22), tous ces alliages se situent dans le domaine biphasé ( $\gamma_{\text{FeNi}} + \gamma_{\text{Cu}}$ ).

Les analyses cristallographique et microstructurale ont mis en évidence la présence de deux phases dans les échantillons : l'une riche en fer et nickel et l'autre riche en cuivre (Figure I- 25). Les compositions des phases ont été analysées par microsonde (Tableau I- 6) et sont reportées sur la section isotherme calculée à 800°C (Figure I- 26).

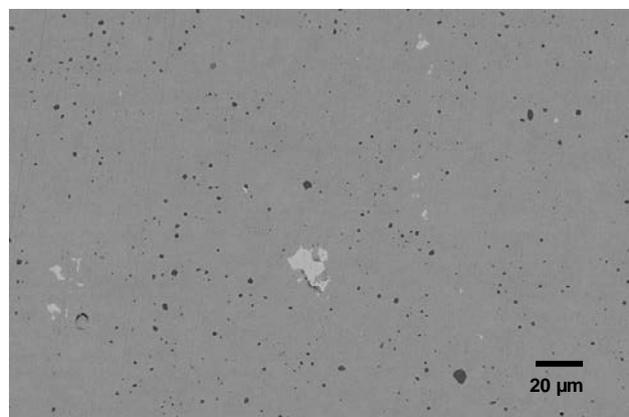
Suivant la composition des échantillons, la nature cristallographique de la phase riche en fer et nickel varie. Ainsi, les trois compositions supérieures à 30% en masse en Cu et Ni sont constituées de la phase cubique face centrée  $\gamma_{\text{FeNi}}$ , correspondant au diagramme de phase, tandis que les autres compositions, inférieures à 15% en masse de Cu et Ni, sont constituées d'une phase cubique centrée  $\alpha_{\text{FeNi}}$ . Ceci peut être dû à une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  au cours de la trempe. Ce point sera étudié dans le Chapitre II.

On peut noter que du côté du système binaire limitrophe (Figure I- 27) la lacune de miscibilité calculée est moins étendue que ne le prévoient les données expérimentales. Une hypothèse avancée dans la littérature est que ces écarts avec le calcul seraient dus à la présence d'éléments tels que le carbone dans les échantillons expérimentaux qui auraient tendance à élargir la lacune de miscibilité [Gal08]. Cependant, du côté du système binaire limitrophe Cu-Ni, les résultats expérimentaux indiquent des teneurs en Fe dans la phase  $\gamma_{\text{Cu}}$  jusqu'à près de 5% (en masse) plus importantes que ne le prévoient le calcul, rétrécissant ainsi les limites de la lacune de miscibilité.

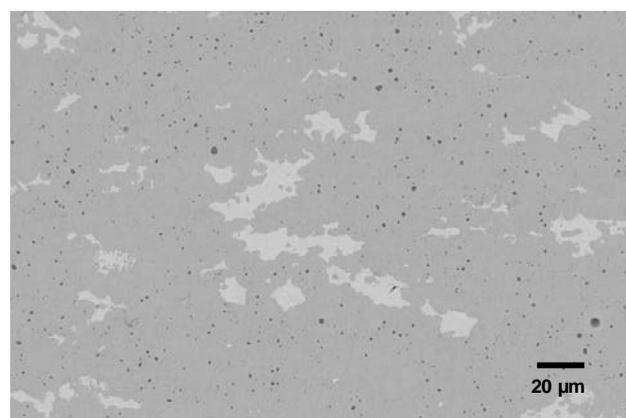
## Chapitre I Equilibre de phases

Domaine de phases calculé	Phases identifiées par DRX	Compositions des phases analysées par microsonde							
Biphasé ( $\gamma$ FeNi + $\gamma$ Cu)	a	$\alpha$ FeNi	94.61	2.02	2.08	0.73	3.31	1.32	
		$\gamma$ Cu	4.21	1.96	95.1	1.46	0.69	0.06	
	b	$\alpha$ FeNi	93.84	1.85	2.49	0.5	3.67	1.89	
		$\gamma$ Cu	2.19	1.5	97.1	1.27	0.71	0.06	
	c	$\alpha$ FeNi	86.29	3.05	3.6	0.39	10.11	2.67	
		$\gamma$ Cu	3.26		95		1.74		
	d	$\alpha$ FeNi	84.48	3.13	4.59	2.48	10.93	1.21	
		$\gamma$ Cu	2.29	1.32	95.8	1.02	1.91	0.08	
	e	$\alpha$ FeNi	76.7		5.71		17.59		
		$\gamma$ Cu	3.9		93.4		2.7		
	f	$\gamma$ FeNi	47.57		13.29		39.14		
		$\gamma$ Cu	4.45		88.07		7.48		
	g	$\gamma$ FeNi	22.7		28.3		49		
		$\gamma$ Cu	4.86		74.91		20.23		
	h	$\gamma$ FeNi	8.53		53.71		37.76		
		$\gamma$ Cu	7.04		56.96		36		

**Tableau I- 6 : Composition des phases des alliages recuits à 800°C**



Fe-3.5Cu-3.5Ni



Fe-10Cu-3.5Ni

**Figure I- 25 : Image en microscopie électronique à balayage des échantillons Fe-3.5Cu-3.5Ni et Fe-10Cu-3.5Ni recuit à 800°C pendant 21 jours puis trempé à l'eau - Présence de deux phases, phases blanches riches en Cu et matrice gris foncée riche en Fe et Ni**

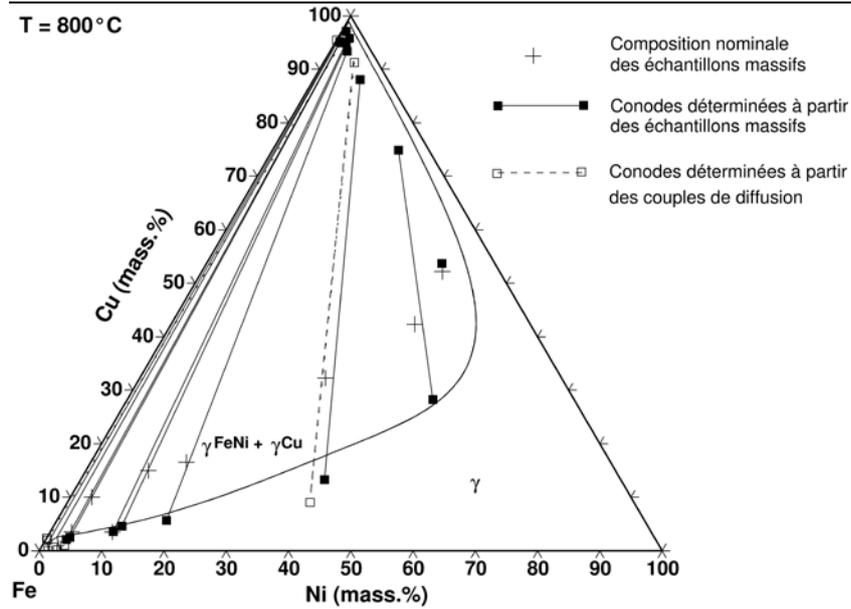


Figure I- 26 : Section isotherme calculée à 800°C avec positionnement des conodes expérimentales

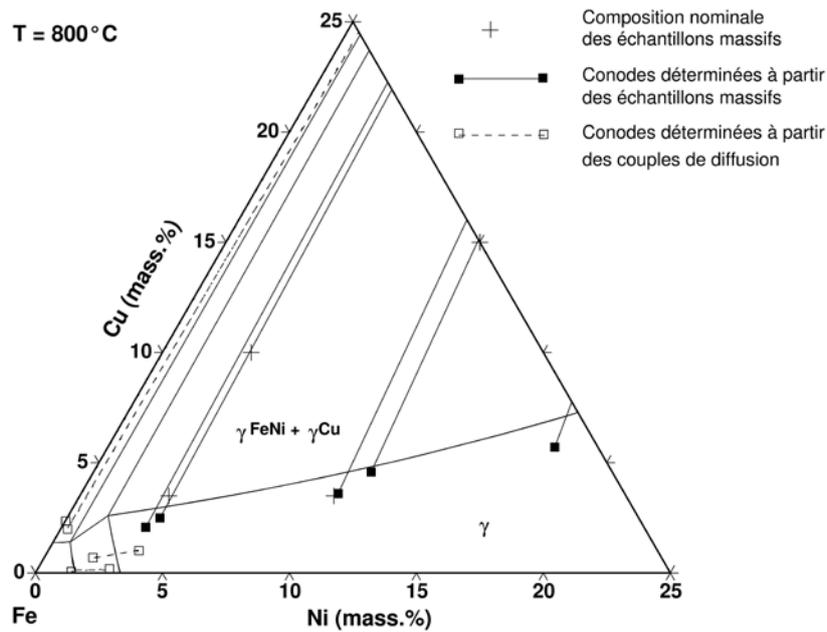
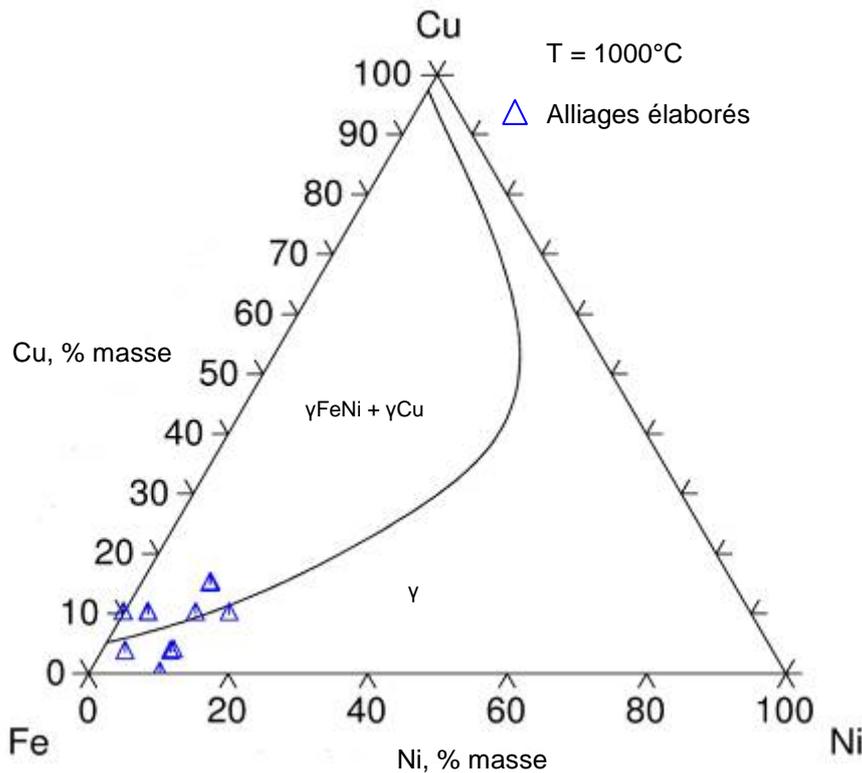


Figure I- 27 : Zoom du côté riche en fer de la section isotherme calculée à 800°C avec le positionnement des conodes expérimentales

### I.B.4 Section isotherme à 1000°C

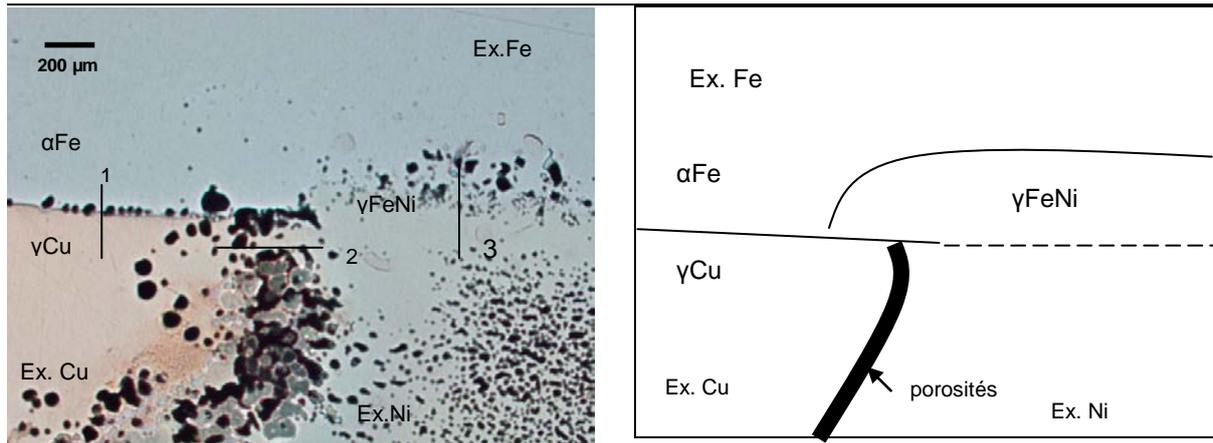
Les résultats expérimentaux disponibles à 1000°C sont fournis par les échantillons massifs équilibrés pendant 21 jours (Tableau I- 7) ainsi que par un couple de diffusion recuit pendant 37 jours (Tableau I- 3). Les points représentatifs des alliages élaborés sont positionnés sur la section isotherme calculée à 1000°C (Figure I- 28).



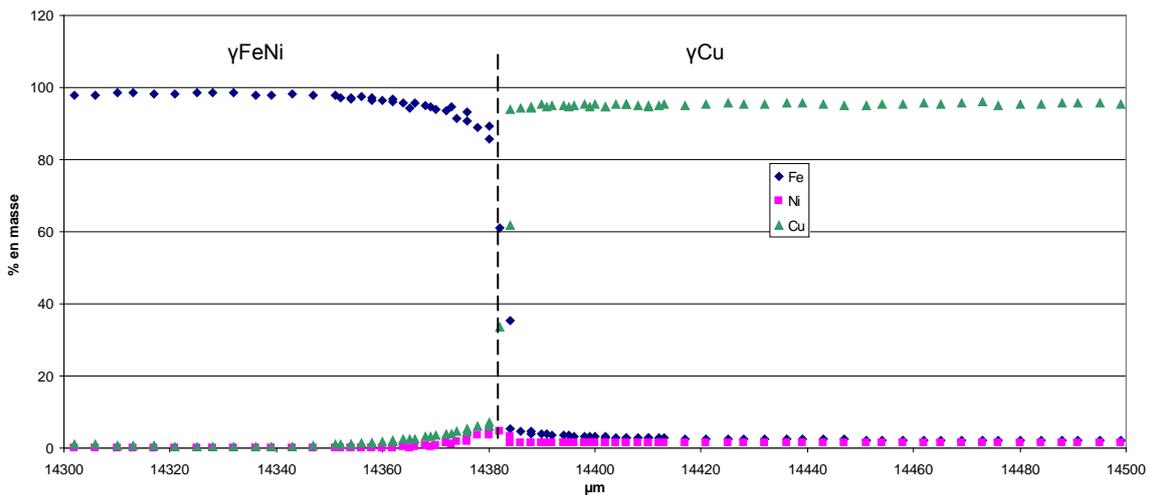
**Figure I- 28 : Positionnement des points représentatifs des alliages élaborés sur la section isotherme calculée à 1000°C du système Fe-Ni-Cu**

Couple de diffusion :

Des profils de concentration ont été effectués à la microsonde selon les directions perpendiculaires aux trois interfaces : Fe-Cu, Fe-Ni et Ni-Cu (Figure I- 29). Un profil de concentration typique, réalisé à travers l'interface Fe-Cu est reproduit sur la Figure I- 29. Les mesures des compositions des trois éléments au niveau de la discontinuité, observée sur ce profil, permettent de tracer une conode expérimentale de la lacune de miscibilité ( $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$ ) sur la section isotherme correspondante à 1000°C. Les conodes expérimentales obtenues, correspondant au domaine biphasé  $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$  sont reportées sur la section isotherme calculée à 1000°C (Figure I- 32).



**Figure I- 29 : Image en microscopie optique et représentation schématique de l'interface triple Fe-Ni-Cu du couple de diffusion recuit à 1000°C pendant un mois – Les profils de concentration réalisés en microsonde perpendiculairement aux interfaces Fe-Cu, Cu-Ni et Fe-Ni sont figurés par les traits 1, 2 et 3**



**Figure I- 30 : Profil de concentration effectué à la microsonde selon la direction perpendiculaire à l'interface Fe-Cu (trait 1) – Traversée des domaines γFeNi et γCu**

Echantillons massifs :

Quatre échantillons massifs équilibrés de compositions variant de 3.5 à 15% en Cu et Ni en masse ont été étudiés. D'après la section isotherme calculée à 1000°C (Figure I- 28), les alliages Fe-3.5Cu-3.5Ni et Fe-3.5Cu-10Ni se situent dans le domaine monophasé  $\gamma_{FeNi}$  tandis que les deux autres échantillons (Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu-15Ni) se situent dans le domaine biphasé ( $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$ ).

Les analyses cristallographique et microstructurale ont mis en évidence la présence de deux phases dans les échantillons : une phase cubique centrée riche en fer et nickel ( $\alpha_{FeNi}$ ) et une phase cubique

## Chapitre I Equilibre de phases

face centrée riche en cuivre ( $\gamma_{Cu}$ ) (Figure I- 31). Les compositions des phases analysées par microsonde ou EDS (Tableau I- 7) sont reportées sur la section isotherme calculée à 1000°C (Figure I- 32).

La présence de la phase ( $\alpha_{FeNi}$ ) au lieu de la phase attendue  $\gamma_{FeNi}$  peut s'expliquer par une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  au cours de la trempe. Ce point est développé dans le chapitre II. Du côté riche en fer, comme pour les résultats obtenus à 800°C, les conodes expérimentales délimitent une lacune de miscibilité plus large que celle décrite par le calcul alors que la lacune de miscibilité déterminée expérimentalement du côté riche en Cu semble plus étroite que ne l'indique le calcul.

Domaine de phases calculé		Phases identifiées par DRX		Compositions des phases analysées par microsonde (M) ou EDX (E)						
				Fe	+/-	Cu	+/-	Ni	+/-	% O
Monophasé $\gamma_{FeNi}$	a	$\alpha_{FeNi}$	M	93.05	0.95	3.47	0.3	3.48	0.1	0.16
	c	$\alpha_{FeNi}$	M	86.65	0.2	3.38	0.11	9.97	0.09	0
	i	$\alpha_{FeNi}$	E	89.8	2.4	0		10.2	2.4	
	j	$\alpha_{FeNi}$	E	86.4	1	4.1	1.1	9.5	0.8	
	m	$\alpha_{FeNi}$	E	74.6	0.48	10.2	0.28	15.2	0.22	
Biphasé ( $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$ )	b	$\alpha_{FeNi}$	M	89.55	0.2	6.86	0.06	3.59	0.5	0.06
		$\gamma_{Cu}$		5.5	1.08	93.67	0.5	0.83	0.03	0.06
	d	$\alpha_{FeNi}$	M	80.41	0.3	9.02	0.17	10.57	0.13	0.1
		$\gamma_{Cu}$		6.38	0.74	91.14	1.03	2.48	0.04	0.08
	k	$\alpha_{FeNi}$	E	80.9	0.06	8.7	0.16	10.4	0.12	
		$\gamma_{Cu}$		8.4	0.52	89.3	0.54	2.3	0.3	
	l	$\alpha_{FeNi}$	E	81.1	0.31	8.2	0.35	10.7	0.33	
		$\gamma_{Cu}$		7.4	0.43	90.1	0.68	2.5	0.68	
	n	$\alpha_{FeNi}$	E	89.43	0.39	7.01	0.66	3.56	0.1	
		$\gamma_{Cu}$		7.13	0.19	92.05	0.24	0.82	0.2	
	o	$\alpha_{FeNi}$	E	93.02	0.27	6.98	0.27	0		
	$\gamma_{Cu}$		6.93	0.69	93.07	0.69	0			

**Tableau I- 7 : Compositions des phases des alliages recuits à 1000°C**

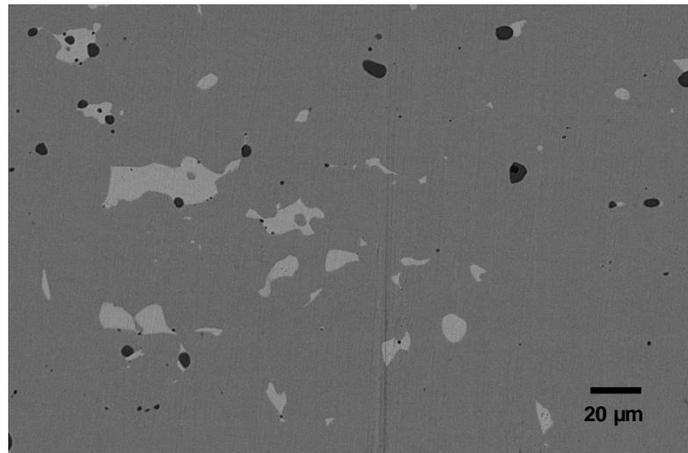


Figure I- 31 : Image en microscopie électronique à balayage de l'échantillon Fe-10Cu-3.5Ni recuit à 800°C pendant 21 jours puis trempé à l'eau - Présence de deux phases, phases blanches riches en Cu et matrice gris foncée riche en Fe et Ni – On note la présence de porosité en noir

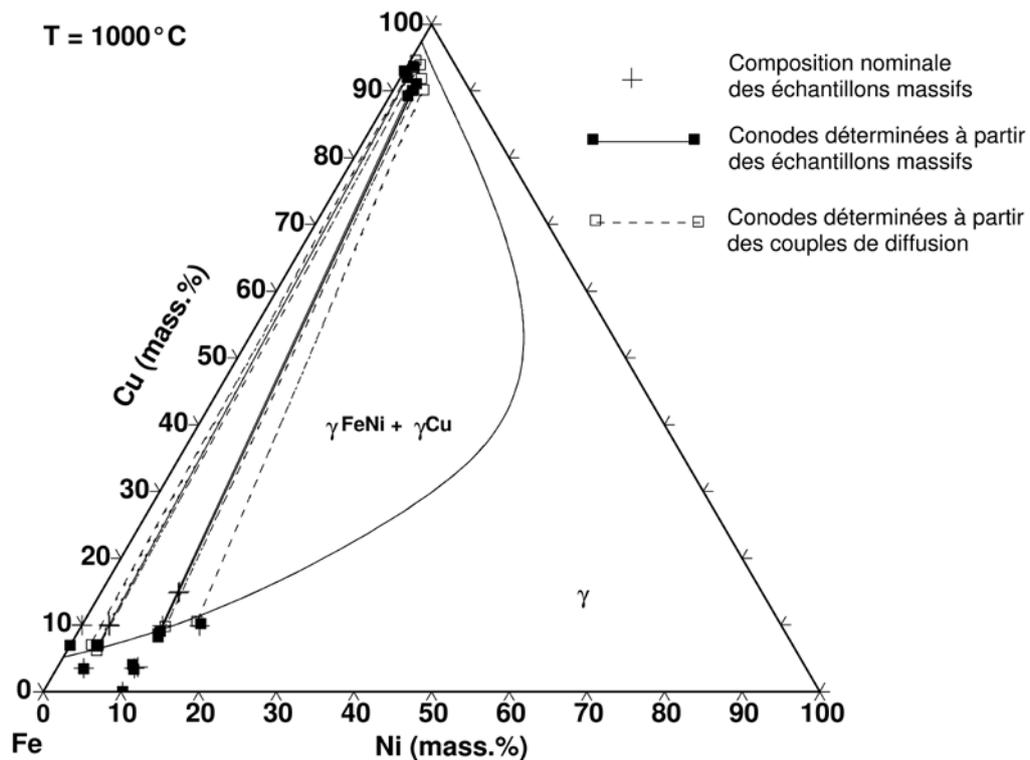
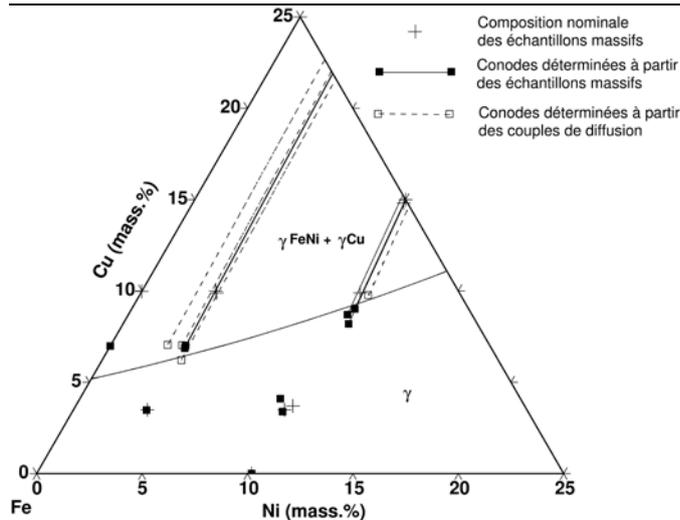


Figure I- 32 : Section isotherme calculée à 1000°C avec positionnement des conodes expérimentales déterminées à partir d'un couple de diffusion et d'échantillons massifs



**Figure I- 33 : Zoom du côté riche en fer de la section isotherme calculée à 1000°C avec le positionnement des conodes expérimentales**

### I.B.5 Analyse des résultats expérimentaux obtenus à 600°C, 800°C et 1000°C

Les données obtenues pour la température de 600°C montrent un décalage du domaine triphasé  $\alpha_{Fe} + \gamma_{Cu} + \gamma_{FeNi}$  vers de plus forte teneur en nickel. Bien que le temps de recuit employé (3 mois à 600°C) soit peut-être insuffisant au vu des hétérogénéités en composition, en particulier de la phase  $\gamma_{FeNi}$ , ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus à 800°C. Le positionnement des conodes  $\alpha_{Fe} + \gamma$  indique en effet que le domaine triphasé à 800°C est aussi déporté vers de plus fortes teneurs en Ni. Ceci change le sens du raccordement avec le système binaire limitrophe Fe-Ni pour ces deux températures par rapport au calcul.

A 800°C et 1000°C, une phase c.c  $\alpha_{FeNi}$  est identifiée à la place de la phase c.f.c  $\gamma_{FeNi}$ . On suppose donc qu'une transformation de phases  $\gamma \rightarrow \alpha$  a lieu lors de la trempe pour des échantillons de compositions inférieures à 15% en masse de Cu et Ni. Ce point sera approfondi dans le chapitre III.

Du côté riche en Cu du diagramme de phases, aussi bien à 800°C qu'à 1000°C, la lacune de miscibilité expérimentale est moins étendue que la lacune calculée (Figure I- 34). Le positionnement des points expérimentaux de la section à 1000°C montre une disparité des valeurs mesurées sur les échantillons massifs dans la phase  $\gamma_{Cu}$ . Les quatre compositions les plus faibles en cuivre (cercle rouge sur la Figure I- 34) correspondent à des échantillons massifs pour lesquels la composition des phases a été mesurée en EDX et non par microsonde. Ces valeurs peuvent être entachées d'une forte erreur et des analyses microsondes seraient nécessaires pour préciser les compositions. Les compositions en Cu de la phase  $\gamma_{Cu}$  en équilibre avec la phase  $\gamma_{FeNi}$ , obtenues à partir du couple de diffusion recuit à 1000°C sont supérieures à celles mesurées dans les échantillons massifs. Ces différences pourraient s'expliquer par des différences au niveau du procédé d'élaboration et de temps

## Chapitre I Equilibre de phases

---

de recuit (30 jours pour le couple de diffusion contre 21 jours pour les échantillons massifs (Tableau I-3 et Tableau I-7)). De la même façon à 800°C, dans les deux alliages ayant une composition nominale en Cu la plus faible (3.5% en masse) les teneurs en Cu de la phase  $\gamma_{Cu}$  en équilibre avec la phase  $\gamma_{FeNi}$  sont plus faibles. Cependant, les fractions de phase  $\gamma_{Cu}$  pour ces deux échantillons sont faibles, compte-tenu du choix des compositions nominales, riches en Fe.

Les valeurs expérimentales obtenues à 800°C sont comparées aux résultats expérimentaux de la littérature obtenus par Qin et al. [Qin00] et Gallino et al. [Gal08]. Les données de Qin et al. [Qin00] sont obtenus à partir de couple de diffusion recuit 50h à 1050°C puis 400h à 800°C et trempé à l'eau. Les matières premières utilisées sont pures à plus de 99.99%. Les données établies par Gallino et al. [Gal08] (Figure I-36) sont basées sur des échantillons massifs élaborés par coulée et recuit à 1100°C pendant 12h puis 400h à 800°C.

Les conodes expérimentales obtenues par Qin et al. [Qin00] ne sont pas en accord avec celles de notre étude : les conodes obtenues dans notre étude convergent toutes vers le coin riche en cuivre alors que celles de Qin sont décalées vers des compositions plus riches en nickel (Figure I-35). Par contre, l'orientation des conodes déterminées par Gallino et al. [Gal08] est plus en accord avec nos résultats (Figure I-36). Il est possible que les différences avec les résultats de Qin et al. [Qin00] soient liés à l'utilisation par ces auteurs de temps de recuit insuffisamment long (16 jours à 800°C) pour permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Par contre, tous les résultats expérimentaux confirment que la lacune de miscibilité est moins étendue du côté du système binaire limitrophe Cu-Ni. La Figure I-37 représente les différents résultats expérimentaux du côté riche en fer. Bien que les teneurs en Ni dans les phases  $\alpha_{Fe}$  et  $\gamma_{FeNi}$  en équilibre, mesurées par Qin et al. [Qin00], soient plus importantes que celles que nous obtenons, l'orientation des conodes est identique et indique une localisation du domaine triphasé  $\alpha_{Fe} + \gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$  vers des teneurs plus élevées en Ni.

A 1000°C, les valeurs expérimentales obtenues dans cette étude sont comparées à celles obtenues par Qin et al. [Qin00] et Ronka et al. [Ron96] (Figure I-38 et Figure I-39).

Qin et al. [Qin00] ont caractérisé un couple de diffusion recuit à 1050°C pendant 50h puis maintenu à 1000°C pendant 100h suivi d'une trempe à l'eau. Les données de Ronka et al. [Ron96] sont obtenues à partir d'échantillons massifs recuits à 1000°C entre 10 et 20 jours puis trempés à l'eau. Les compositions des phases ont été mesurées par microsonde. Les matières premières utilisées sont pures à plus de 99.98% en masse.

Les résultats expérimentaux de la littérature confortent les résultats de cette étude en démontrant que la lacune de miscibilité est moins étendue que ne le prévoit le calcul du côté du système binaire limitrophe Cu-Ni. Les limites de la lacune de miscibilité déterminées par les différents auteurs du côté du système binaire limitrophe Fe-Ni sont par contre en bon accord. Néanmoins, les résultats de Qin [Qin00] peuvent être discutés au regard du faible temps de recuit utilisé (4 jours) qui pourrait suggérer que l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint. Il faut aussi souligner les différences des procédés d'élaboration des échantillons massifs. Les échantillons massifs utilisés dans l'étude de Ronka et al. [Ron96] ont été élaborés par coulée alors que ceux employés dans cette étude ont été

élaborées par frittage de poudres, ce procédé étant plus sensible à l'oxydation. L'oxygène peut modifier de façon sensible la solubilité de Fe dans Cu, ce qui pourrait expliquer que les valeurs des compositions en Fe de la phase  $\gamma_{Cu}$  obtenues par Ronka et al. [Ron96] soient supérieures aux valeurs obtenues dans cette étude.

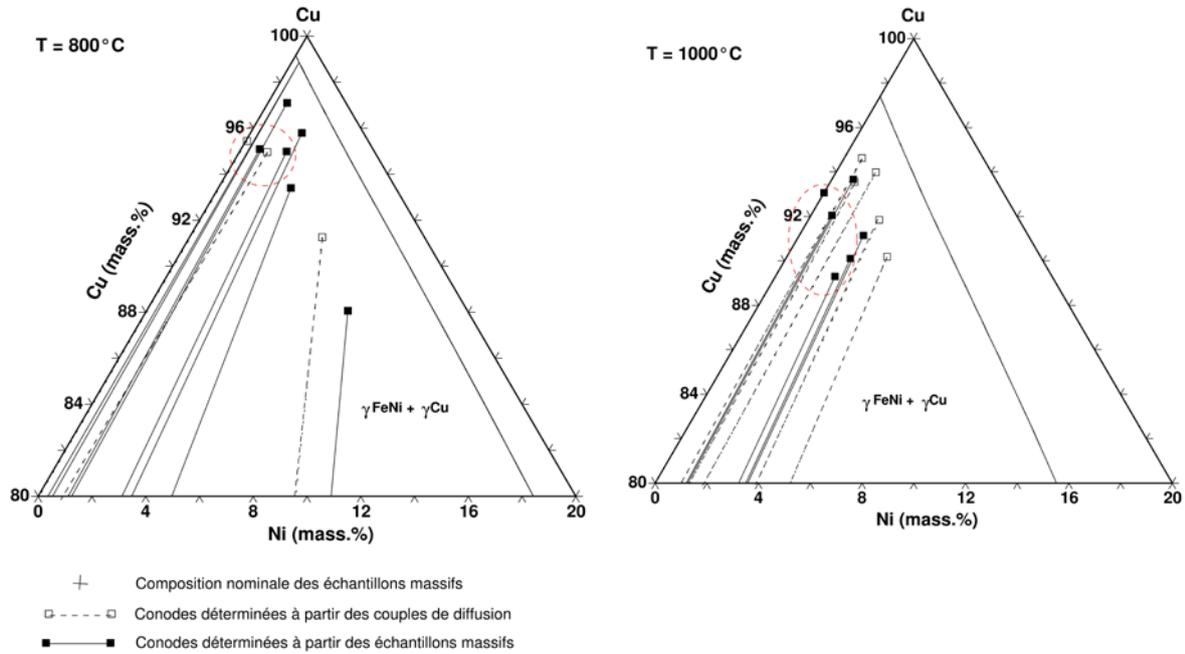


Figure I- 34 : Zoom du côté riche en Cu des sections isothermes calculées à 800°C et 1000°C avec le positionnement des conodes expérimentales – Le cercle rouge indique les compositions mesurées par EDS

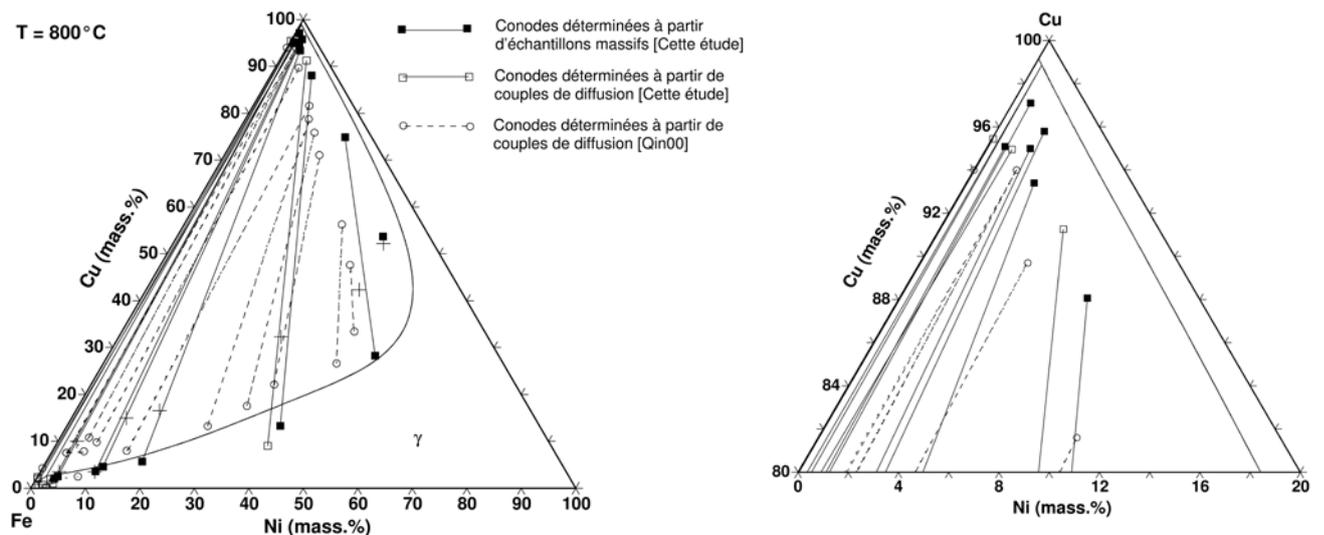


Figure I- 35 : Section isotherme calculée à 800°C avec le positionnement des conodes déterminées expérimentalement en comparaison avec les résultats expérimentaux de Qin et al. [Qin00]

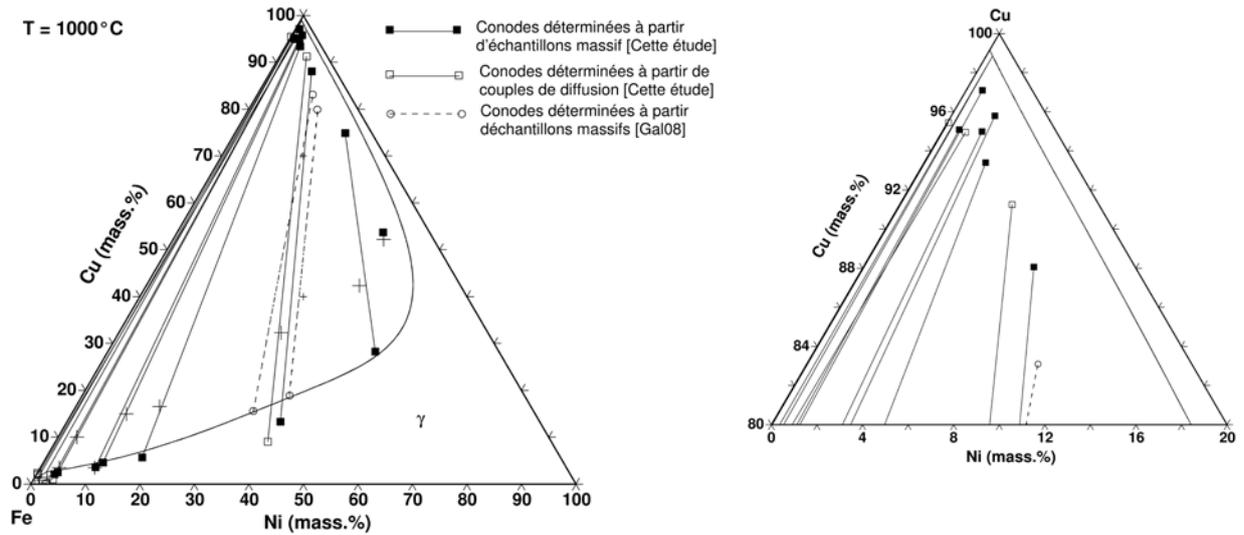


Figure I- 36 : Section isotherme calculée à 800°C avec le positionnement des conodes déterminées expérimentalement en comparaison avec les résultats expérimentaux de Gallino et al.[Gal08]

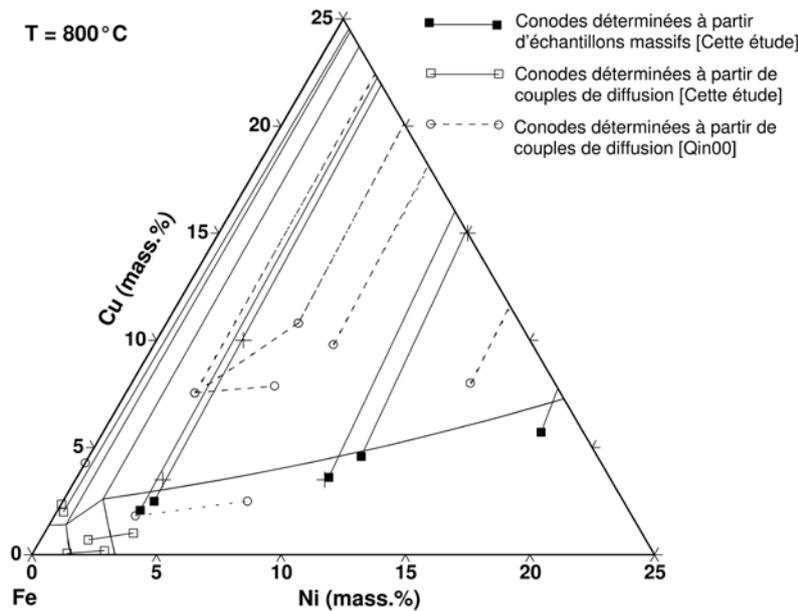


Figure I- 37 : Section isotherme calculée à 800°C avec le positionnement des conodes déterminées expérimentalement en comparaison avec les résultats expérimentaux de Qin et al. [Qin00]

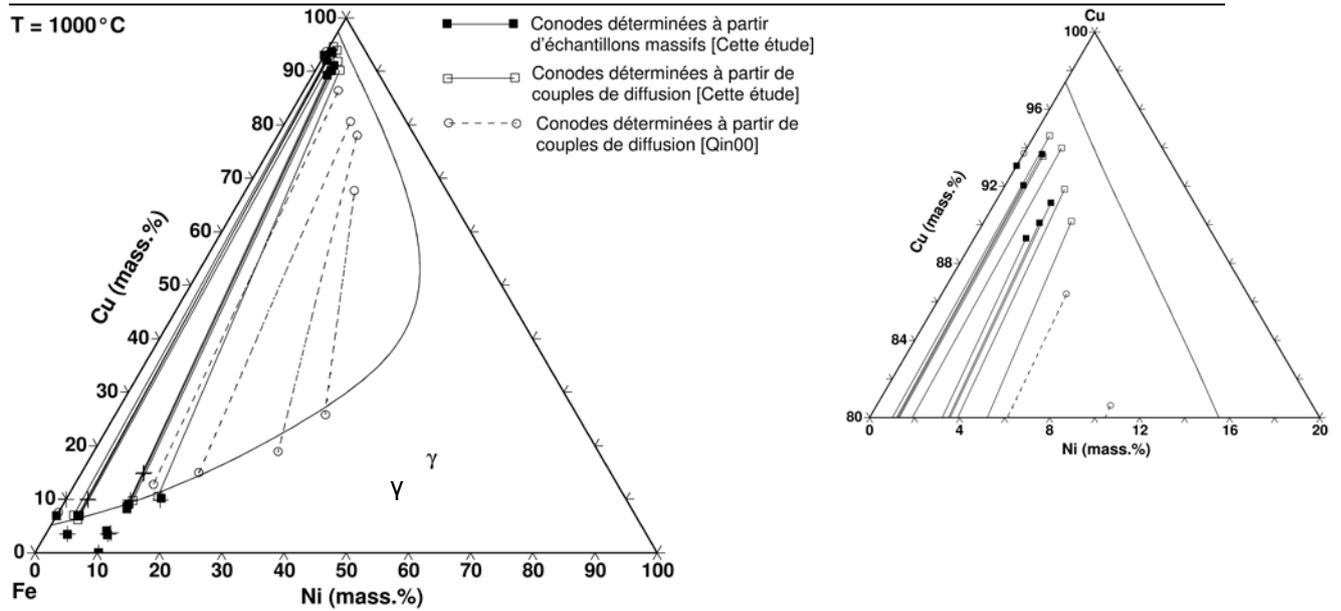


Figure I- 38 : Section isotherme calculée à 1000°C avec le positionnement des conodes déterminées expérimentalement en comparaison avec les résultats expérimentaux de Qin et al. [Qin00]

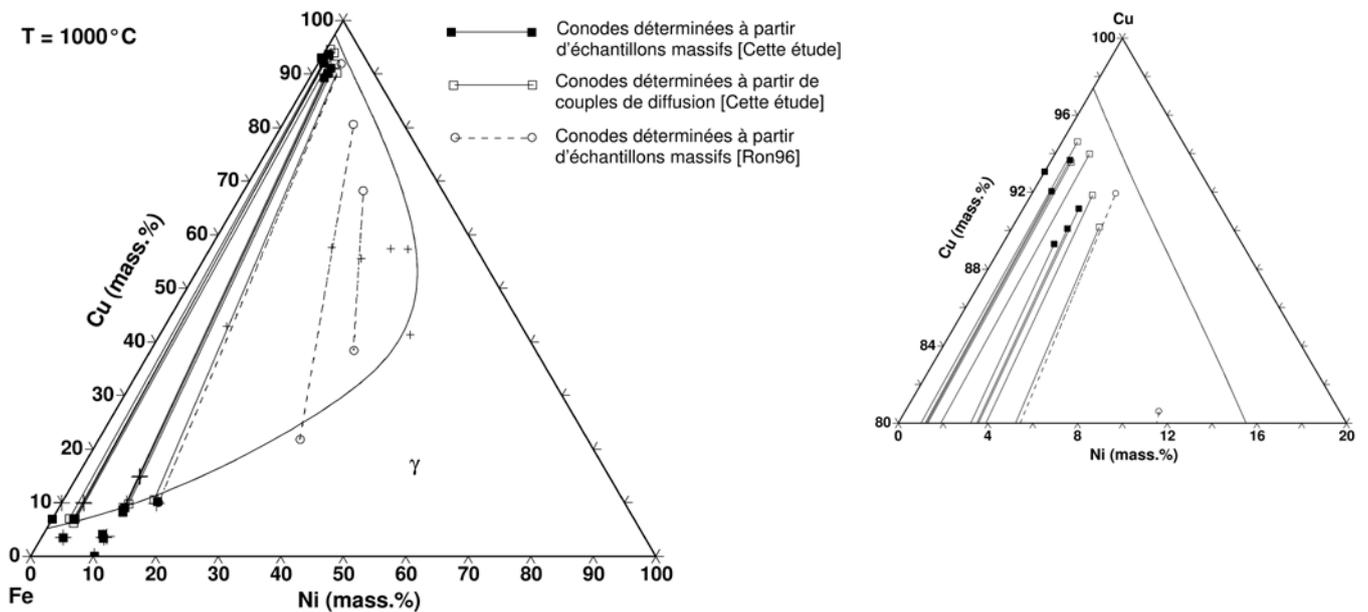


Figure I- 39 : Section isotherme calculée à 1000°C avec le positionnement des conodes déterminées expérimentalement en comparaison avec les résultats expérimentaux de Ronka et al. [Ron96]

### I.C Synthèse sur le chapitre I

L'analyse critique des données présentées dans la littérature sur les équilibres de phases du système ternaire Fe-Cu-Ni a fait ressortir la nécessité de compléter l'étude expérimentale de ce système dans la gamme de température et de composition encadrant celle du procédé industriel. En particulier, aucune donnée expérimentale n'est établie en-dessous de 600°C, et bien que les équilibres de phases de ce système puissent être considérés comme établis jusqu'à 1000°C, des divergences apparaissent entre les diverses déterminations expérimentales sur les limites en composition de la lacune de miscibilité dans la phase  $\gamma$ .

Une étude expérimentale du système ternaire a donc été entreprise dans le coin riche en fer, pour des températures comprises entre 600°C et 1000°C, à partir de deux méthodes complémentaires de préparation d'échantillons: couples de diffusion et échantillons équilibrés. La technique des couples de diffusion permet d'obtenir des données sur l'ensemble d'une section isotherme à partir d'un seul échantillon cependant il est nécessaire de la compléter par l'étude d'échantillons équilibrés de composition choisie, de façon à déterminer précisément les limites des domaines de phases et d'apporter des données sur la cristallographie des phases en présences. Un calcul thermodynamique préliminaire des sections isothermes correspondant aux températures explorées permet de cibler les nuances d'alliages à élaborer.

La caractérisation des échantillons a permis de déterminer des conodes et se traduit par le tracé des trois sections isothermes à 600, 800 et 1000°C.

A 600°C, la position du domaine triphasé a été précisée. Cependant, compte tenu de la dispersion des mesures de compositions dans la phase  $\gamma_{\text{FeNi}}$  (incertitude de l'ordre de 3.4%) quelques réserves sont à émettre sur la précision de cette localisation. Néanmoins, on peut déduire de ces déterminations que le domaine triphasé est sensiblement décalé vers des teneurs plus riches en Ni, par rapport à ce que prévoient les calculs. Ces résultats sont aussi corroborés par les déterminations obtenues à 800°C. Des conodes des domaines biphasés  $\alpha_{\text{Fe}}-\gamma_{\text{FeNi}}$ ,  $\alpha_{\text{Fe}}-\gamma_{\text{Cu}}$  et  $\gamma_{\text{Cu}}-\gamma_{\text{FeNi}}$  ont été déterminées à cette température. La localisation du domaine triphasé est esquissée à partir de l'encadrement réalisé par les conodes des domaines biphasés limitrophes mais sa détermination exacte nécessiterait l'analyse d'un échantillon de composition ciblée en fonction des résultats précédents, par exemple Fe-2.5Ni-2.5Cu (% en masse) équilibré à 800°C pendant 2 mois. Les résultats expérimentaux obtenus indiquent un élargissement des limites de la lacune de miscibilité du côté du système binaire limitrophe Fe-Ni par rapport au calcul de l'ordre de 1% en masse de Fe à 800°C et de 3% en masse de Fe à 1000°C. Au contraire, la solubilité du fer dans la phase riche en cuivre gamma-Cu apparaît plus importante que ne le prévoit le calcul (de l'ordre de 4% en masse de Fe à 800°C et de 7% en masse de Fe à 1000°C).

---

## Chapitre I Equilibre de phases

---

Les écarts entre les valeurs expérimentales données dans la littérature (variations d'environ 5% en masse de Fe) pourraient être à relier au procédé d'élaboration des échantillons équilibrés, soit par coulée, soit par frittage ainsi qu'aux temps de recuit employés parfois relativement courts.

La confrontation des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude avec les données disponibles dans la littérature nous permet de considérer que l'ensemble des déterminations expérimentales établi est fiable. Ces données devraient pouvoir être utilisées pour affiner la description thermodynamique du système ternaire Fe-Cu-Ni.

Pour des teneurs en Cu et Ni inférieures à 20% en masse, la caractérisation de la phase  $\alpha_{Fe}$  au lieu de la phase attendue  $\gamma_{FeNi}$  peut être le résultat d'une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  lors de la trempe sans que la nature cristallographique de cette phase ne soit représentative de celle de la phase existant à la température du recuit.

Pour essayer de cibler des compositions intéressantes pour leurs propriétés mécaniques et tenter de mettre en évidence une tendance entre l'évolution des propriétés mécaniques et la composition, une étude préliminaire de nanoindentation sur les couples de diffusion a été menée. Cette méthode présentée en annexe 3 s'est révélée très sensible à l'état de surface de l'échantillon ainsi qu'à la précision du couplage composition – propriétés mécaniques. Ainsi, une importante dispersion des valeurs de module d'Young et de dureté a été mise en évidence pour des compositions inférieures à 15% en Cu et Ni, dispersion qui ne semble pas liée uniquement à la procédure d'étude mais laissant plutôt penser que des phénomènes microstructuraux tels que les transformations de phase, la précipitation interviennent et peuvent contrebalancer les effets de la composition. Ce point fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre II.

# Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

## II.A Littérature sur les transformations de phases

### II.A.1 Généralités sur les températures de transformation de phases

Lors de l'étude d'alliages métalliques, le diagramme d'équilibre de phases est un outil incontournable pour prévoir la nature des phases présentes à une température donnée ainsi que les températures pour lesquelles les transformations de phases ont lieu.

Les diagrammes d'équilibre peuvent être établis expérimentalement grâce à l'identification des changements de phase dans un échantillon. Pour cela, on peut suivre par exemple, la variation d'une propriété caractéristique de l'alliage, telle que la dilatation, au cours du chauffage ou du refroidissement. On pourra ainsi mesurer au cours d'un essai de dilatométrie les températures, lors du chauffage et du refroidissement, pour lesquelles se produit une transformation de phases, caractérisée par un changement brusque de dilatation. Afin que les diagrammes d'équilibre de phases soient établis correctement par l'expérience, il faut que l'équilibre thermodynamique soit atteint ce qui suppose l'utilisation de vitesses infiniment lentes. Si la vitesse n'est pas suffisamment lente, les températures mesurées au chauffage ( $T_c$ ) et au refroidissement ( $T_r$ ) s'éloigneront d'autant plus de la température théorique que la vitesse sera élevée. Ainsi, au refroidissement, les valeurs des températures de début de transformation sont généralement déportées vers des valeurs plus basses que la valeur d'équilibre à cause de la surfusion nécessaire pour qu'un germe de la nouvelle phase atteigne une taille critique. De la même façon au chauffage, les températures de début de transformation sont généralement plus élevées que la valeur d'équilibre. Les températures de transformation mesurées expérimentalement encadrent donc généralement la température d'équilibre.

Un autre cas de figure, pour lequel les températures de début de transformation au refroidissement sont déportées vers des températures beaucoup plus basses que les températures de l'état d'équilibre, se rencontre lors de la formation de phases métastables [zha93] [59]. Au chauffage, les

températures de transformation de phases ainsi obtenues seront alors inférieures à ce que devrait être la température de transformation correspondant à l'état d'équilibre : ces températures caractérisent la transformation de la phase métastable. Pour une vitesse de refroidissement donnée, chaque phase métastable aura une température de transformation qui lui est propre. Ainsi, une séquence de phases métastables propre à un alliage donné peut être déterminée.

Une connaissance des transformations de phases en fonction de la cinétique est donc importante pour la détermination correcte des diagrammes d'équilibre de phases. De plus, même dans le cas de méthodes utilisant des alliages équilibrés ou des couples de diffusion, trempés depuis la température de maintien jusqu'à la température ambiante, il est important de savoir si les phases d'équilibre à hautes températures sont retenues ou si une transformation de phases a lieu pendant la trempe.

### II.A.2 Transformations métastables dans les alliages du système Fe-Ni

#### Généralités :

Cette étude a été dédiée à des alliages dont la composition ne dépasse pas 20% en masse de Ni, par conséquent, on résumera dans cette partie les données connues pour ce domaine de composition.

Dans le système Fe-Ni, la diffusion en volume étant très lente, la vitesse critique de refroidissement au-delà de laquelle il y a transformation sans partition est faible. Ainsi, une vitesse de 5°C/min est suffisante pour déporter largement les températures de transformation  $\gamma/(\gamma+\alpha)$  tant au chauffage qu'au refroidissement (Figure II- 1) et générer des transformations métastables [kau56, Swa91, Zha95 et Bor00] caractérisées à l'aide de techniques de trempe rapide. La nature de ces transformations va dépendre de la composition de l'alliage ainsi que de la vitesse de refroidissement (Figure II- 2) [Zha95].

La vitesse critique de formation d'une phase métastable est étroitement liée à la composition en Ni de l'échantillon : pour une même vitesse, il y aura formation de ferrite massive ou de ferrite bainitique selon la composition. Les températures de transformation dans les alliages Fe-Ni sont peu dépendantes des vitesses de refroidissement ce qui conduit à la formation de "plateaux" sauf pour de faibles vitesses ( $< 1000^\circ\text{C/s}$ ). Néanmoins, les températures des transformations métastables sont toujours inférieures à la température  $T_0$ , température pour laquelle les énergies de Gibbs des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont égales [Bor00].

La taille de grains de l'austénite ainsi que le taux de carbone influent aussi sur les transformations de phases dans les alliages Fe-Ni. La Figure II- 2 montre que pour l'alliage Fe-1%Ni par exemple, plus la taille des grains d'austénite est grande, moins la température de formation de la ferrite massive est élevée. De plus, l'effet de la taille de grains sur la température de formation de la martensite a été clairement démontré dans les alliages Fe-Ni ou Fe-Ni-C. Un abaissement de la température est mis en évidence lorsque la taille de grains décroît (Figure II- 3) [Ume74] et [Nic77]. Cet abaissement serait lié à la difficulté d'accommoder plastiquement la déformation engendrée par la germination des

plaquettes de martensite. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la limite élastique du matériau lorsque la taille de grains diminue [Bro83] et [Kaj86].

L'augmentation du taux de carbone dans les alliages Fe-Ni diminue les valeurs des températures de transformation [Goo63]. Par exemple, la Figure II- 4 montre que l'augmentation du taux de carbone (+0.1% en masse) dans un alliage Fe-9Ni diminue la température de transformation de la martensite d'environ 50°C.

Il est intéressant de noter que contrairement à la martensite des alliages Fe-C, la martensite des alliages Fe-Ni n'est pas tétragonale mais cubique centrée, [Swa91], ce qui peut entraîner une différence au niveau des propriétés mécaniques. Ainsi, Floreen [Flo64] met en évidence que la martensite d'un alliage Fe-18Ni présente une excellente ductilité.

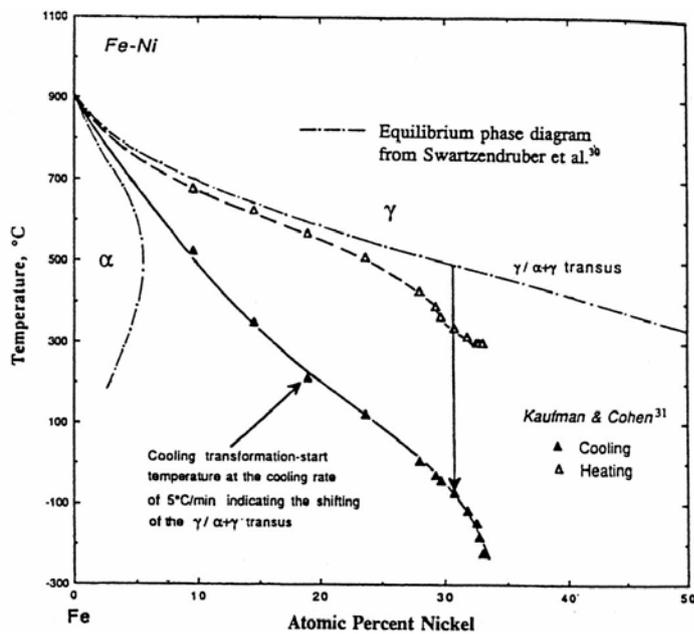


Figure II- 1 : Effet de la vitesse de refroidissement sur les températures de transformation  $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$  dans les alliages Fe-Ni au chauffage et au refroidissement (d'après Kaufman 1956 [Zha93])

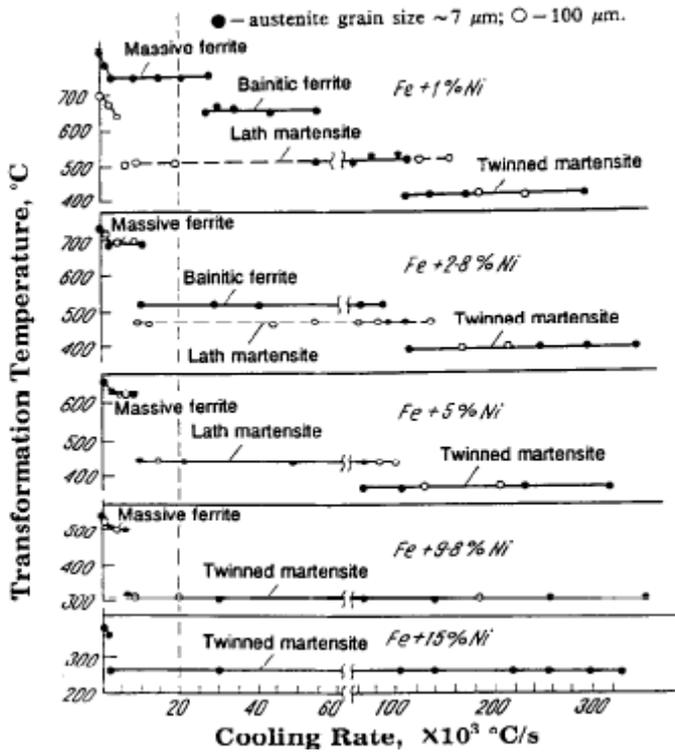


Figure II- 2 : Effet de la composition sur la séquence des transformations métastables – Mise en évidence de "plateaux" de transformation en fonction de la vitesse de refroidissement [Zha95]

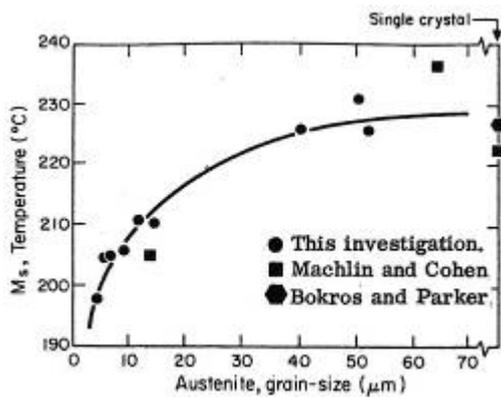
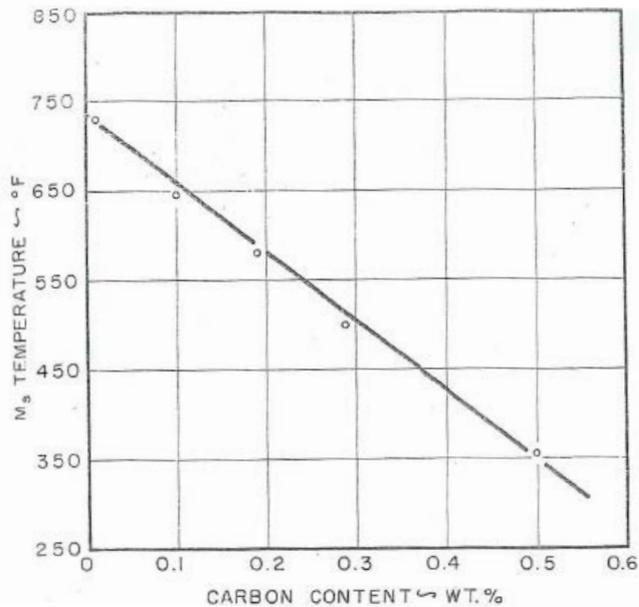


Figure II- 3 : Variation de la température de transformation martensitique  $M_s$  avec la taille de grains dans un alliage Fe-31Ni [Ume74]



**Figure II- 4 : Effet du taux de carbone sur la température de transformation de la martensite pour un alliage Fe-9Ni lors d'un refroidissement à 150°C/s [Goo63]**

### Caractéristiques microstructurales :

Cinq types de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  ont été répertoriés dans les alliages ferreux faiblement alliés par Zhao et al. [Zha90]: ferrite massive, ferrite bainitique, martensite X (transformation se produisant à des températures intermédiaires et dont les caractéristiques ne sont pas clairement définies), martensite en lattes et martensite maclée. Une étude plus récente menée par Borgenstam et al. [Bor00] a montré que seulement 4 grands modes de transformation se déroulaient dans les alliages Fe-Ni, la martensite X identifiée par Zhao et al. [Zha90] étant assimilée à de la ferrite bainitique. Les températures de transformation des quatre modes de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  sont représentées sur la Figure II- 5 : mode I, obtention de ferrite massive, mode II, ferrite bainitique, mode III, de martensite en lattes et mode IV, de martensite maclée.

La caractéristique commune à ces quatre modes de transformations métastables est qu'il s'agit de transformations dites sans partition, par conséquent les phases issues de ces transformations présenteront toutes une composition identique à la composition de l'austénite dont elles sont issues.

La première transformation qui se produit à plus haute température conduit à de la ferrite massive (Figure II- 6). Celle-ci germe aux joints de grains de l'austénite puis croît rapidement par migration de l'interface  $\gamma/\alpha$ . Elle est alors caractérisée par des joints de grains ondulés et irréguliers qui peuvent être directement observés en microscopie optique ou plus finement en MET (Figure II- 6). Elle présente également une densité de dislocations relativement importante [Kra95] et [Wil01].

La seconde transformation se produit à une température inférieure à la transformation massive et forme de la ferrite bainitique (Figure II- 7). La ferrite bainitique germe elle aussi sur les joints de grains de l'austénite. Typiquement, elle est caractérisée en microscopie optique par une surface striée sur laquelle sont conservés les anciens joints de grains de l'austénite (Figure II- 7a) mais cette observation macroscopique peut être moins évidente suivant l'attaque chimique réalisée (Figure II-

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

7b). Cependant, dans tous les cas, elle se présente microscopiquement sous forme de paquets de lattes parallèles entre elles et avec une forte densité de dislocations (Figure II- 7c et Figure II- 7d).

Enfin, les troisième et quatrième transformations métastables qui se produisent à très basse température correspondent respectivement à la formation de martensite en lattes et de martensite maclée (Figure II- 8). La martensite est produite par un mécanisme de cisaillement du réseau de l'austénite, sans changement de composition. La microstructure de la martensite en lattes est composée exclusivement par des lattes avec une densité de dislocations très importante (Figure II- 8). On note lors d'observations fines que les lattes sont alignées et parallèles et que l'interface entre les lattes est peu rectiligne (Figure II- 8). La martensite sera d'autant plus facile à réaliser que la température d'austénisation sera haute car la formation de la martensite est favorisée si les grains de l'austénite sont gros [Wil01].

Pour finir, il peut également y avoir formation d'une structure mixte (ferrite massive + lattes), car si la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, plusieurs transformations peuvent se dérouler à différentes températures (Figure II- 9) [Wil01].

Dans les alliages contenant des lamelles, les relations d'orientation entre ces lamelles peuvent fournir des indications sur le mode de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  à l'origine de leur formation. Ainsi Speich et Swann [Spe65] ont calculé les désorientations entre lamelles issues d'une transformation de type KS (Kurdjumov-Sachs) :

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha \text{ avec } [-110]_\gamma // [-1-11]_\alpha$$

Avec la restriction que la transformation s'opère seulement selon un seul plan (111) de l'austénite, il existera six variants de transformation possibles. En effet, le plan (111) $_\gamma$  contient les trois directions [01-1] $_\gamma$ , [1-10] $_\gamma$  et [-101] $_\gamma$  et le plan (011) $_\alpha$  contient les deux directions [-1-11] $_\alpha$  et [-11-1] $_\alpha$ .

A partir des six variants indiqués sur la Figure II- 10 il est possible de déduire les orientations mutuelles entre lamelles. Il s'agit de désorientations proches de 10°, 49°, 60° et 70.5° autour de l'axe [011] $_\alpha$ . La dernière désorientation correspond à la macle (112) des cristaux de maille cubique centrée.

### Propriétés mécaniques des alliages Fe-Ni :

Le renforcement des alliages Fe-Ni présentant une structure ferritique augmente avec le taux de Ni jusqu'à 15-20% de Ni puis se stabilise et diminue pour de plus fortes teneurs en Ni [Spe65, Cha72, Rob67]. Le nickel peut participer au renforcement par solution solide mais également favoriser des changements de microstructure (passage ferrite massive à ferrite en lattes) pouvant entraîner un durcissement. Speich et al. [Spe65] mettent en évidence en étudiant la limite d'élasticité dans des alliages Fe-Ni que bien que les deux phénomènes participent au renforcement, le renforcement par solution solide de Ni est prédominant. L'apparition d'une forte densité de dislocations à partir de 2% de Ni environ contribue aussi au durcissement de l'alliage.

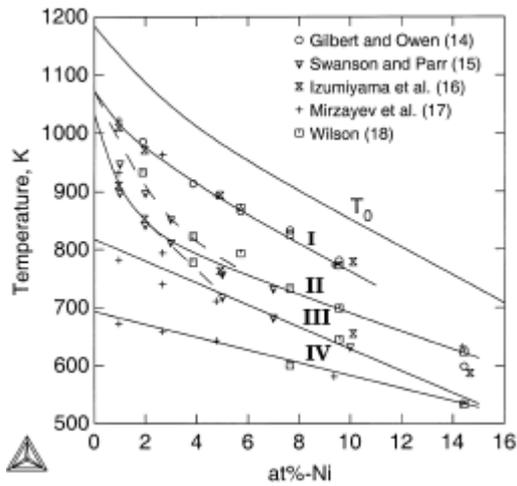
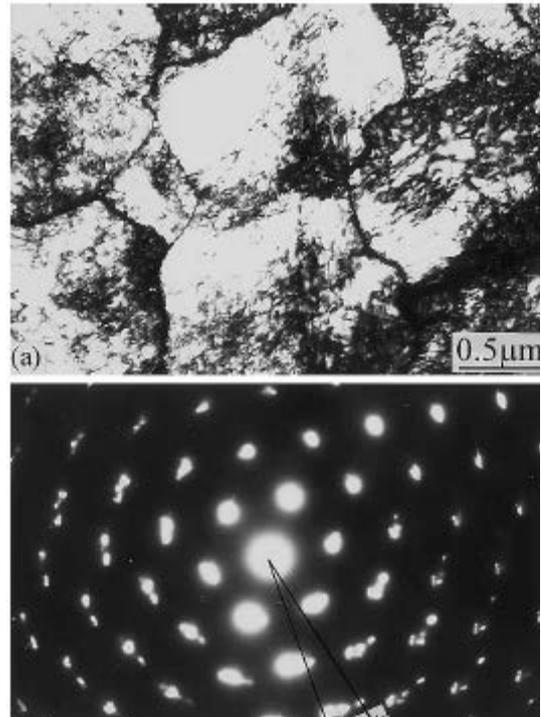


Figure II- 5 : Evolution en fonction du taux de Ni des températures de transformation obtenues lors de refroidissements rapides ( $> 1000^{\circ}\text{C/s}$ ) : I ferrite massive, II ferrite bainitique, III martensite en lattes, IV martensite maclée [Bor00]

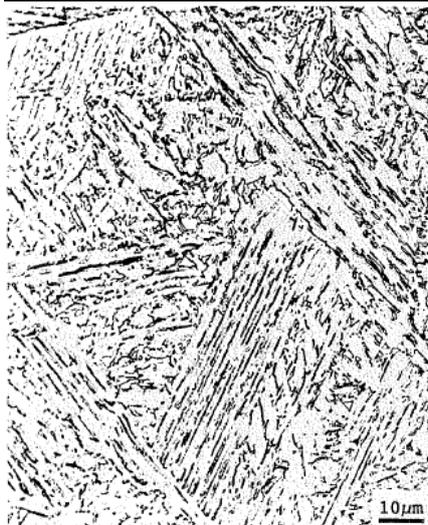


a) Image caractéristique en microscopie optique de ferrite massive – (Acier contenant 0.005C et 3Mn obtenue avec une vitesse de refroidissement de  $50^{\circ}\text{C/s}$ ) [Kra95]

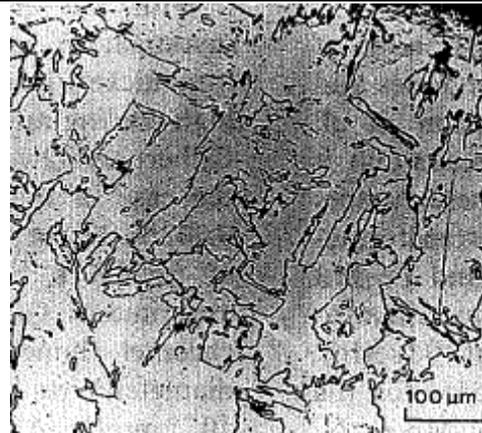


b) Ferrite massive en microscopie électronique en transmission de l'alliage  $\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{0.005}\text{C}$  austénisé à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 1h puis refroidi à  $50^{\circ}\text{C/min}$  [Wil01] – Le cliché de diffraction montre que les grains de ferrite sont faiblement désorientés entre eux

Figure II- 6 : Caractéristiques de la ferrite massive



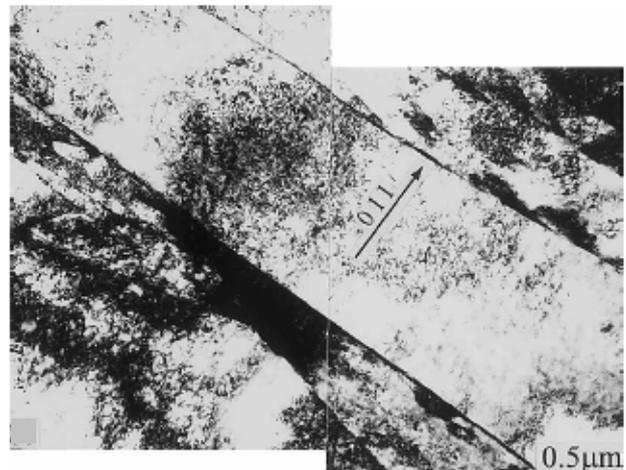
a) Image caractéristique en microscopie optique de ferrite bainitique (acier HSLA-80) [Kra95]



b) Ferrite bainitique en microscopie optique - Alliage Fe-15%Ni attaqué au nital et trempé à 100°C/s [Wil82]

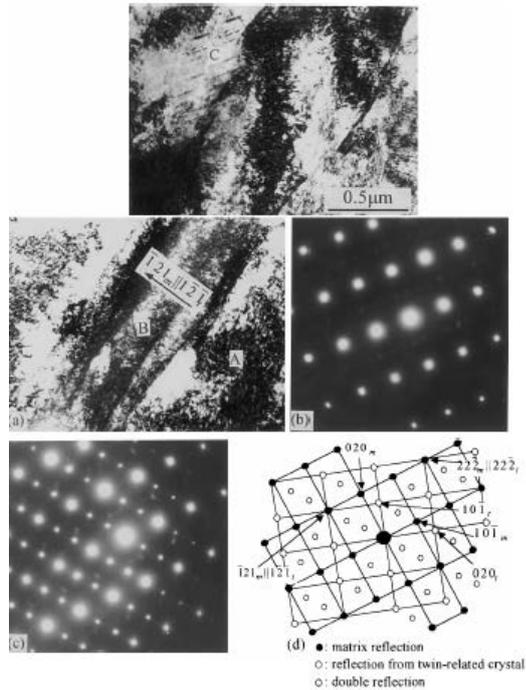


c) Ferrite bainitique en microscopie électronique en transmission – Alliage Fe-15%Ni trempé à 4000°C/s [Wil82] – Mise en évidence de lattes



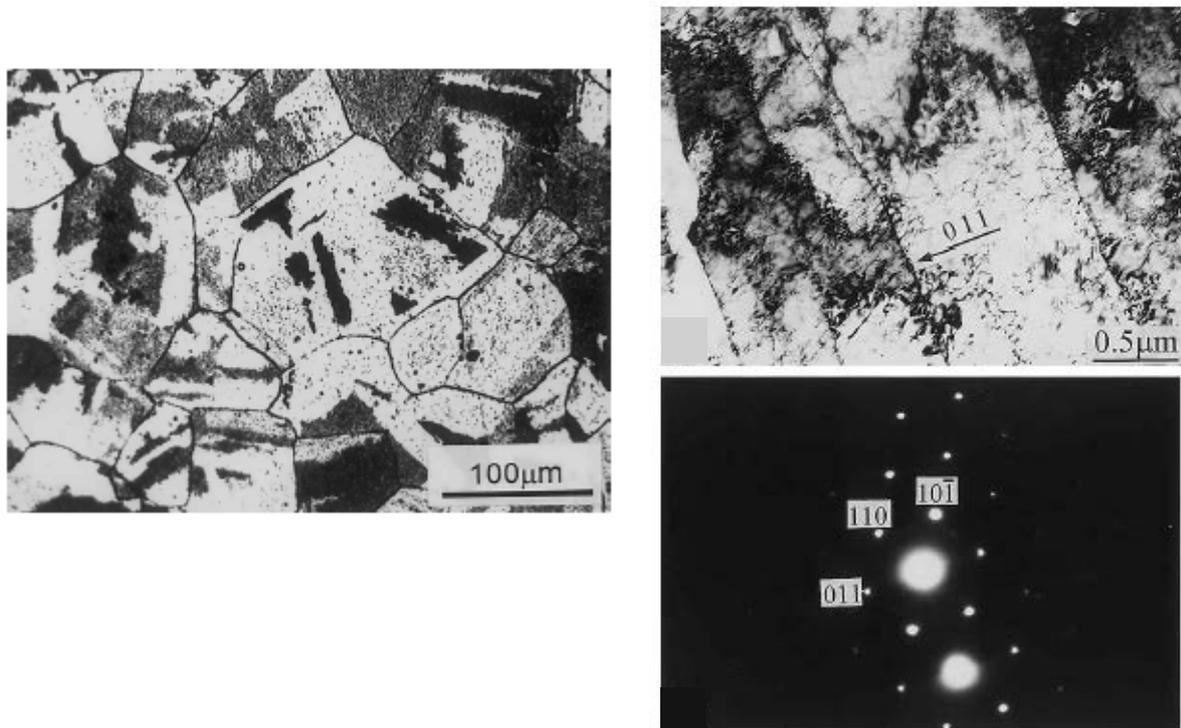
d) Ferrite bainitique en microscopie électronique en transmission – Alliage Fe-15Ni-0.005C austénisé 1h à 1000°C puis trempé à 44°C/s – Les joints de grains entre les lattes sont parallèles au plan (011) [Wil01]

**Figure II- 7 : Caractéristiques de la ferrite bainitique**



Martensite en microscopie électronique en transmission – Alliage Fe-15Ni-0.005C austénisé à 1200°C et trempé à 44°C/s – Mise en évidence de lattes qui présentent une forte densité de dislocation et dont les joints de grains entre lattes ne sont pas rectilignes. On note des plans de joints différents de (110) [Wil01]

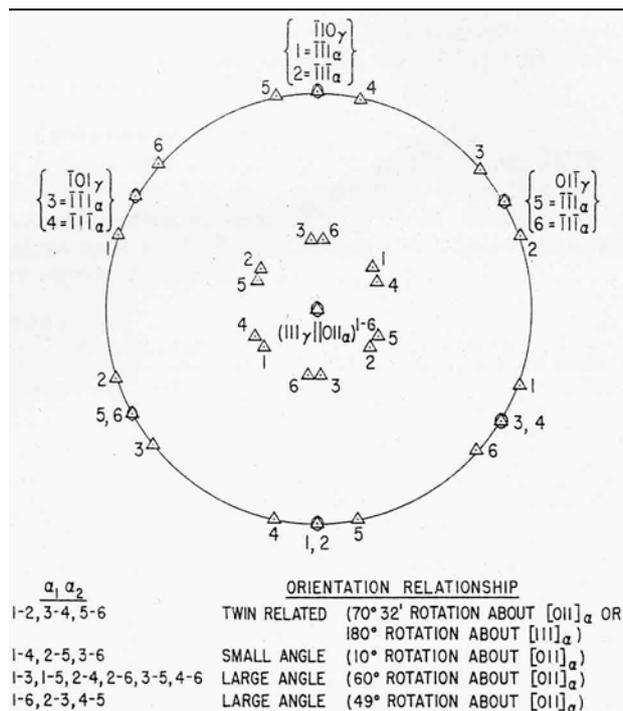
**Figure II- 8 : Caractéristiques de la martensite**



a) Ferrite mixte : ferrite massive + lattes en microscopie optique après attaque au nital – Alliage Fe-15Ni-0.01C austénisé à 1000°C et refroidi à 50°C/min [Wil01]

b) Ferrite mixte : ferrite massive + lattes en microscopie électronique en transmission – Alliage Fe-15Ni-0.01C austénisé à 1000°C et refroidi à 50°C/min – Mise en évidence de lattes très larges [Wil01]

**Figure II- 9 : Caractéristiques d'une ferrite mixte**



*Kurdjumov-Sachs variants from common  $(111)_\gamma$*

**Figure II- 10 : Orientations mutuelles entre lamelles de ferrite issues de la transformation KS selon le plan  $(111)$  de l'austénite [Spe65]**

### II.A.3 Transformations métastables dans les alliages du système Fe-Cu

#### Caractéristiques microstructurales :

Les transformations se produisant au cours du refroidissement dans les alliages Fe-Cu ont été moins étudiées que celles relatives au système Fe-Ni. Les principaux résultats ont été repris dans l'article de synthèse de Zhao et al. [Zha90]. Dans les alliages Fe-Cu, quatre types de transformation ont été mises en évidence : ferrite massive, martensite x, martensite en lattes et martensite maclée (Figure II- 11) [Fue80]. Il est probable que la martensite X soit en fait de la ferrite bainitique, comme pour les alliages Fe-Ni.

Les températures de début de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  pour ces types de transformation varient avec la composition en Cu de l'alliage (Figure II- 11) mais également avec la vitesse de refroidissement. Pour un type de transformation donnée, plus la vitesse de refroidissement augmente plus la température de début de transformation diminue [Hwa97]. Par exemple, Hwang et al. [Hwa97] ont mis en évidence que la transformation massive dans un alliage Fe-10Cu débute à 810°C lorsque la vitesse de refroidissement est de 0.1°C/s et à 750°C pour une vitesse de 1°C/s.

Kimura et al. [Kim97] montre qu'un alliage Fe-4Cu trempé à l'eau forme des lattes présentant une forte densité de dislocations (Figure II- 12). Ces lattes sont appelées martensite en liaison avec les transformations répertoriées dans ces alliages. Le même alliage refroidi plus lentement, par un

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

refroidissement dans un four, forme une structure ferritique issue de la réaction eutectoïde et présente des précipités de Cu sphériques de diamètre 50 nm et de structure cubique face centrée, (Figure II- 12). A la suite d'un refroidissement intermédiaire, type refroidissement à l'air, l'alliage Fe-4Cu forme cette fois-ci une ferrite massive avec de fins précipités de Cu, 10-20 nm (Figure II- 14). L'appellation de ferrite massive répond à deux caractéristiques : la première concerne la température de transformation et la seconde la microstructure. La température de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  lors du refroidissement à l'air est trouvée inférieure à la température  $T_0$  et, au niveau de la microstructure, l'échantillon présente de nombreux joints de grains irréguliers. En règle générale, les précipités de Cu sont facilement observables au MET mais, s'ils sont suffisamment gros, ils seront visibles au microscope optique après attaque au nital sous forme de petits points noirs dispersés dans la matrice (Figure II- 15). La taille de grains de la matrice ferritique ainsi que des précipités de Cu est directement liée à la vitesse de refroidissement : plus cette vitesse sera rapide plus la taille de grains sera petite [Kim97]. Au cours de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ , la précipitation de Cu va commencer sur les joints de grains de l'austénite puis va continuer dans tout le grain lorsque la transformation se sera étendue à tous les grains [Ama99].

### Propriétés mécaniques :

Dans les alliages Fe-Cu, le durcissement dû à la dispersion de précipités de Cu dans la matrice a été largement montré et modélisé [Des01, Rus72] bien que des questions se posent encore sur les mécanismes de durcissement [Fin05]. Le rôle durcissant des précipités de Cu est étroitement lié à leur taille et leur distribution : par exemple, dans un alliage Fe-4Cu, des précipités de Cu de 10 à 20 nm permettent d'augmenter la dureté d'environ 200 points par rapport à des précipités de 50 nm [Kim97].

Les structures ferritiques massive et martensite des alliages Fe-Cu semblent avoir une différence de dureté de 10 à 15 Hv ce qui serait dû à une plus forte densité de dislocations ainsi qu'à la petite taille des lattes de martensite [Wil68]. Néanmoins, Kimura et al. [Kim97] mettent en évidence que l'influence de la microstructure sur la dureté est moindre par rapport à l'influence des précipités de Cu.

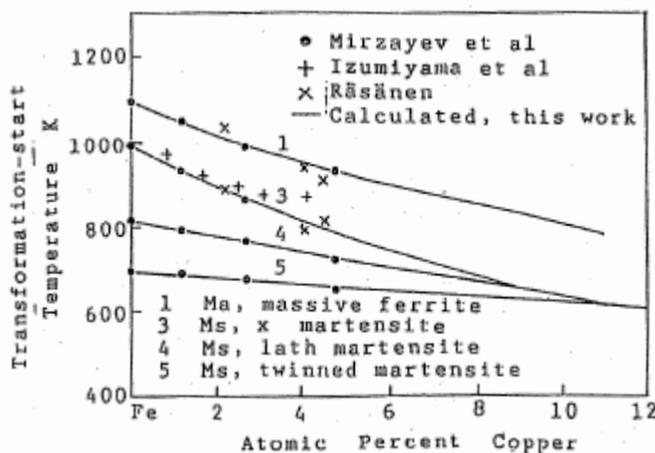


Figure II- 11 : Evolution, en fonction du taux de Cu, des températures de transformation identifiées dans les alliages Fe-Cu par la littérature [Fue80]

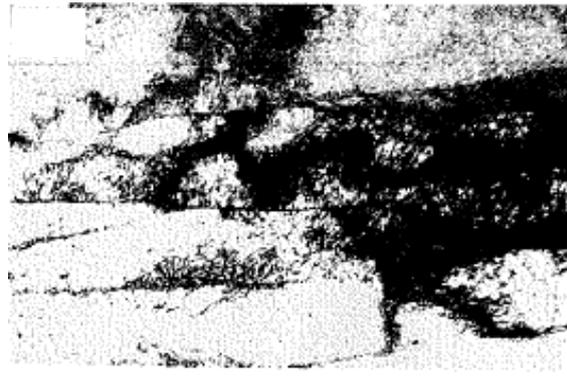
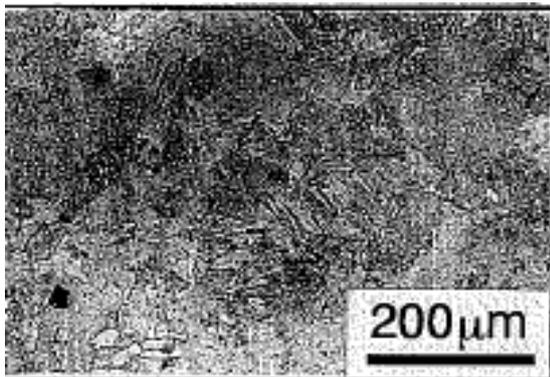


Figure II- 12 : Martensite observée en microscopie optique et en MET dans un alliage Fe-4Cu austénisé à 1250°C pendant 1h puis trempé à l'eau [Kim97]

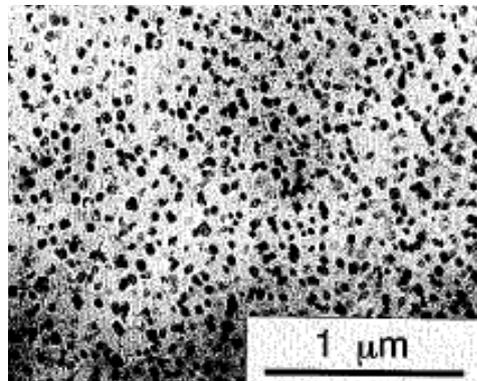


Figure II- 13 : Ferrite stable et précipités de Cu observés en microscopie optique et en MET dans un alliage Fe-4Cu austénisé à 1250°C pendant 1h puis refroidi lentement dans un four [Kim97]

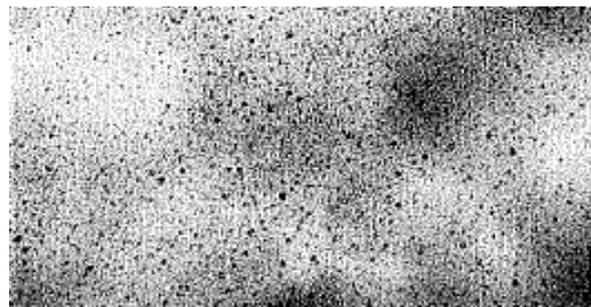
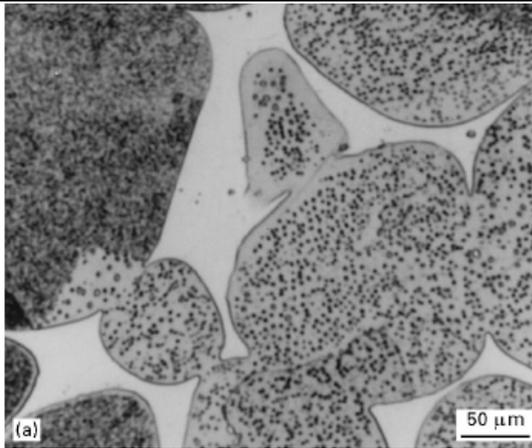


Figure II- 14 : Ferrite massive et précipités de Cu observés en microscopie optique et en MET dans un alliage Fe-4Cu austénisé à 1250°C pendant 1h puis refroidi à l'air [Kim97]



**Figure II- 15 : Fins précipités de Cu observés en microscopie optique dans un alliage Fe-20Cu austénisé à 1150°C pendant 12h puis maintenu à 830°C pendant 48h et trempé [Hwa97]**

### II.A.4 Transformations de phases dans le système ternaire Fe-Ni-Cu

Les transformations de phases dans le système ternaire Fe-Ni-Cu ont été peu étudiées dans la littérature comparées au système binaire Fe-Ni. Les travaux ont porté principalement sur l'évolution microstructurale lors de maintiens isothermes [Ric80]. Celles-ci ne nous intéressent pas pour cette étude, seuls les résultats sur les alliages trempés ou refroidis lentement seront présentés ici. Quelques données existent pour des alliages Fe-Ni-Cu à bas taux de Ni et Cu (< 7% en masse) [Ric79] et [Wil68]. La comparaison des microstructures de trempe d'alliages Fe-Cu et Fe-Ni-Cu montre que l'addition de Ni favorise l'apparition de ferrite lamellaire appelée martensite par les auteurs. Cette martensite a les mêmes caractéristiques que la bainite observées dans les alliages Fe-Ni, lattes organisées par paquets à l'intérieur desquels celles-ci sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres, chaque latte mesurant environ quelques microns de long et 0.5 µm d'épaisseur. Le plan d'habitat des lattes semble en accord avec le plan {011} de la ferrite mais d'importants écarts ont pu être notés. La ferrite équiaxe à joints de grains irréguliers observée par Ricks [Ric79] dans les alliages à faible taux de Ni s'apparente à de la ferrite massive, celle-ci étant aussi mise en évidence dans ce type d'alliages par Wilson [Wil68]. Des ferrites mixtes associées à plusieurs types de transformation lors de la trempe sont aussi observées dans les alliages à plus fort taux de Ni [Ric79] et [Wil68]. Enfin, Wilson [Wil68] rapporte qu'une teneur en carbone de 0.03-0.04% dans les alliages Fe-Ni-Cu peut entraîner une augmentation de la dureté des échantillons trempés par rapport à des alliages à plus faible teneur en carbone.

## II.B Démarche de l'étude et élaboration des échantillons

### II.B.1 Démarche

---

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

---

L'étude bibliographique a montré que contrairement aux systèmes binaires Fe-Ni et Fe-Cu largement étudiés, peu d'informations étaient disponibles sur les transformations de phases dans le système ternaire Fe-Ni-Cu pour les compositions riches en fer. C'est pourquoi l'identification et la caractérisation des transformations de phases au refroidissement sur les ternaires Fe-Ni-Cu riches en fer font l'objet de ce travail.

Nous proposons d'étudier l'effet d'une addition de Cu sur les modes de transformation observés dans les alliages Fe-Ni et l'effet d'une addition de Ni sur les types de microstructures observés en fonction des conditions de refroidissement d'alliages Fe-Cu. Il s'agira en particulier d'analyser dans quelle mesure les observations réalisées dans les systèmes binaires Fe-Ni et Fe-Cu peuvent s'étendre au comportement d'alliages dans le système ternaire Fe-Ni-Cu.

Sept compositions centrées autour de la valeur 10% en masse de Ni ou de Cu ont été choisies. Pour une teneur en Cu ou Ni fixée à 10% en masse, la composition du second élément varie de 0 à 15% en masse (Figure II- 16). On utilisera par la suite la notation Fe-xCu-10Ni et Fe-10Cu-xNi où  $0 < x < 15$  % en masse pour désigner les catégories d'échantillons. Cette symétrie dans les compositions permet ainsi d'étudier et comparer les influences respectives du cuivre et du nickel. La valeur 10% a été choisie afin de respecter le cahier des charges industriel qui limite la teneur maximale de chaque élément d'addition à 20% en masse.

Deux vitesses de refroidissement ont été choisies : un refroidissement rapide à une vitesse d'environ 100°C/s correspondant à une trempe à l'eau et un refroidissement lent à une vitesse de 0.03°C/s. Pour ces deux vitesses, la littérature sur les systèmes binaires décrit des transformations métastables. Ces deux vitesses de refroidissement encadrent la vitesse de refroidissement utilisée dans le procédé industriel (environ 2°C/s) et les résultats trouvés pour ces deux vitesses de refroidissement pourront servir de points de comparaison lors de l'étude des alliages industriels.

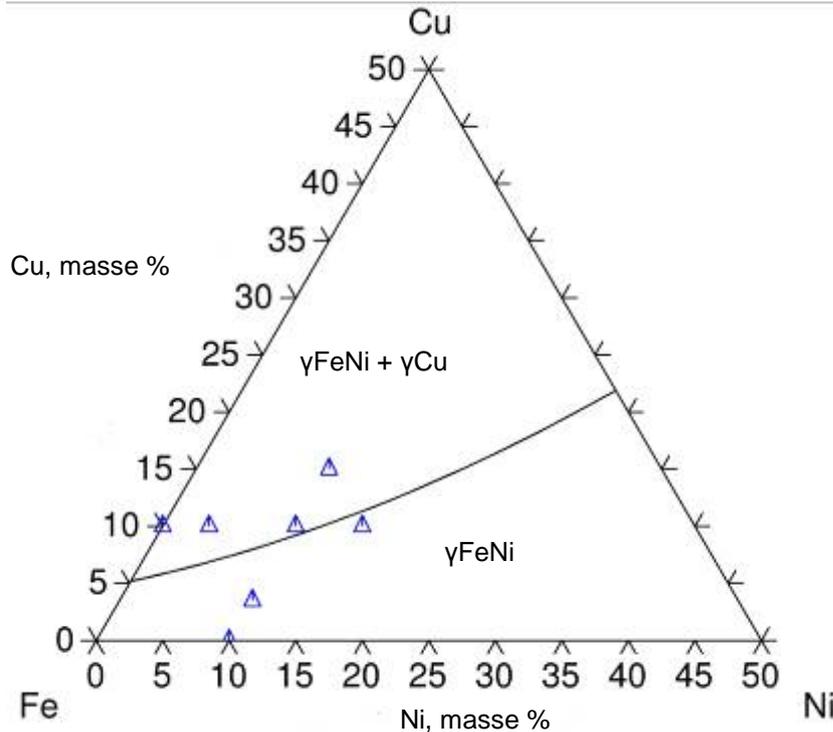


Figure II- 16 : Section isotherme à 1000°C avec le positionnement des compositions correspondant aux sept échantillons étudiés

## II.B.2 Elaboration des échantillons

Les échantillons massifs ont été élaborés à l'aide d'un turbula par mélange de poudres métalliques pures (Figure II- 17). Les mélanges ainsi obtenus ont ensuite été comprimés à froid sous forme de cylindres de 8 mm de diamètre puis frittés par frittage libre à 1000°C pendant 4h sous hydrogène. Après frittage, les échantillons ont été placés à l'intérieur d'ampoules de quartz, sous vide, avec un morceau de titane utilisé comme piège à oxygène. Les ampoules de quartz contenant les échantillons ont ensuite été placées à 1000°C pendant 37 jours puis trempées à l'eau. A la suite de la trempée, un échantillon de chaque composition a été mis de côté afin d'être caractérisé alors que les autres échantillons ont subi un cycle de dilatométrie sous hydrogène, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 0.03°C/s et un palier d'une heure à 1000°C. Les échantillons de référence pour une vitesse de refroidissement à 0.03°C/s sont ainsi obtenus à la suite du cycle de dilatométrie.

Après une préparation métallographique adéquate, les microstructures ont été observées au microscope optique (MO), en microscopie électronique à balayage (MEB), en transmission (MET) et par EBSD (Electron BackScattered Diffraction). Ces observations sont complétées par une analyse de la cristallographie des phases par diffraction aux rayons X (DRX) et des mesures des compositions de chacune des phases réalisées par l'analyse dispersive en énergie (EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) afin de caractériser le type de transformation réalisé au refroidissement.

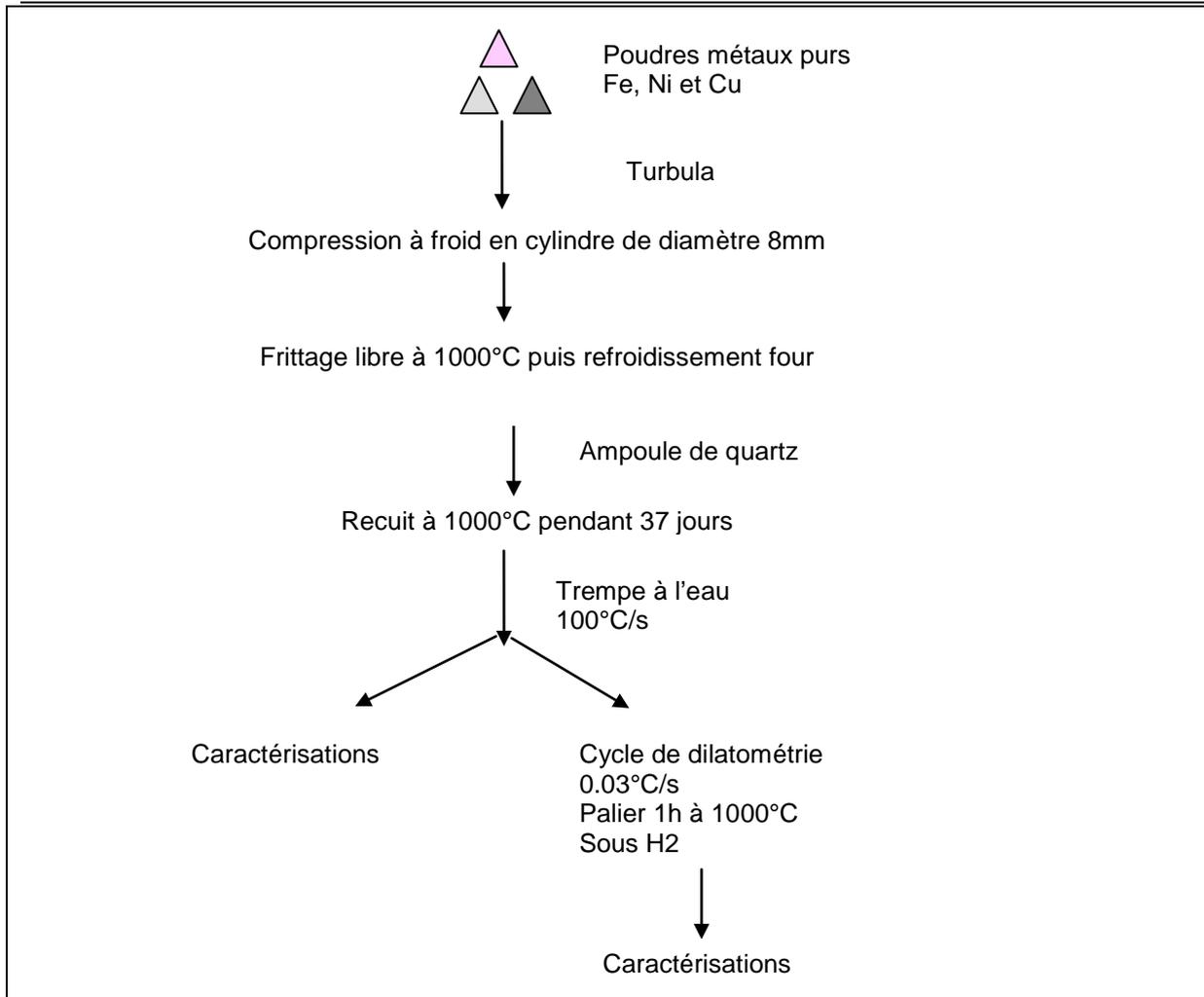


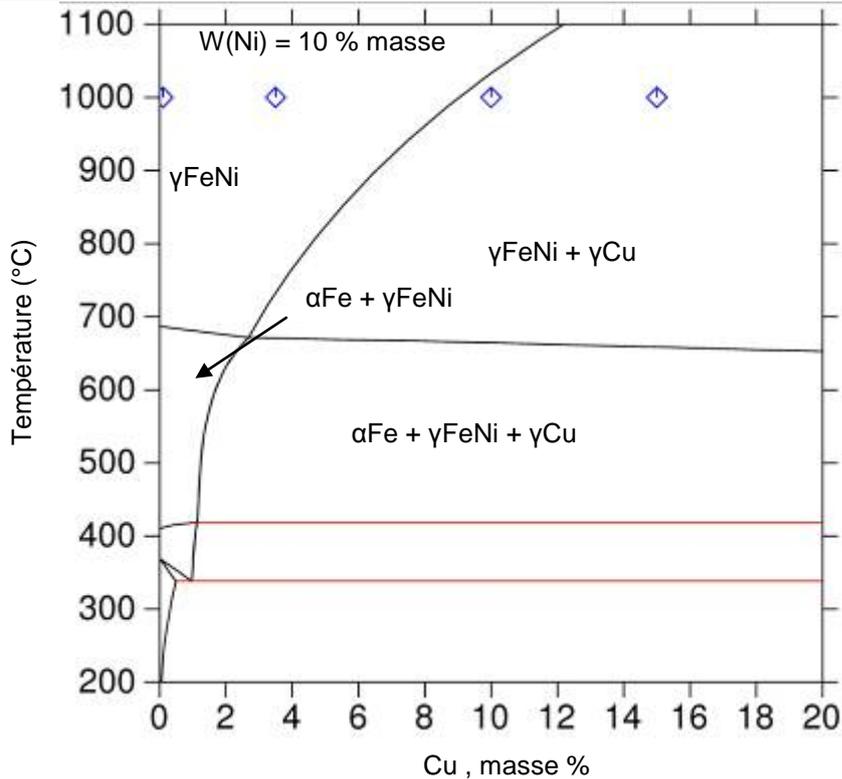
Figure II- 17 : Schéma du processus d'élaboration des échantillons modèles

## II.C Groupe d'alliages Fe-xCu-10Ni ( $0 < x < 15\%$ en masse)

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du taux de Cu sur la microstructure puis de mettre en évidence le rôle de la vitesse de refroidissement sur les transformations.

### II.C.1 Microstructures des alliages trempés à 100°C/s

A 1000°C, les deux alliages à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, se trouvent dans le domaine biphasé ( $\gamma_{\text{FeNi}} + \gamma_{\text{Cu}}$ ) où  $\gamma_{\text{FeNi}}$  et  $\gamma_{\text{Cu}}$  sont deux phases de structure cubique face centrée (c.f.c) respectivement riche en fer et nickel (nommée par la suite austénite) et riche en Cu tandis que les deux alliages à faible taux de Cu, Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni, se trouvent dans le domaine monophasé  $\gamma_{\text{FeNi}}$  (Figure II- 18).



**Figure II- 18 : Section isoplète à 10% en masse de Ni permettant de situer les domaines de phases des alliages Fe-xCu-10Ni ( $0 < x < 15$ ) à 1000°C**

Alliages à fort taux de Cu :

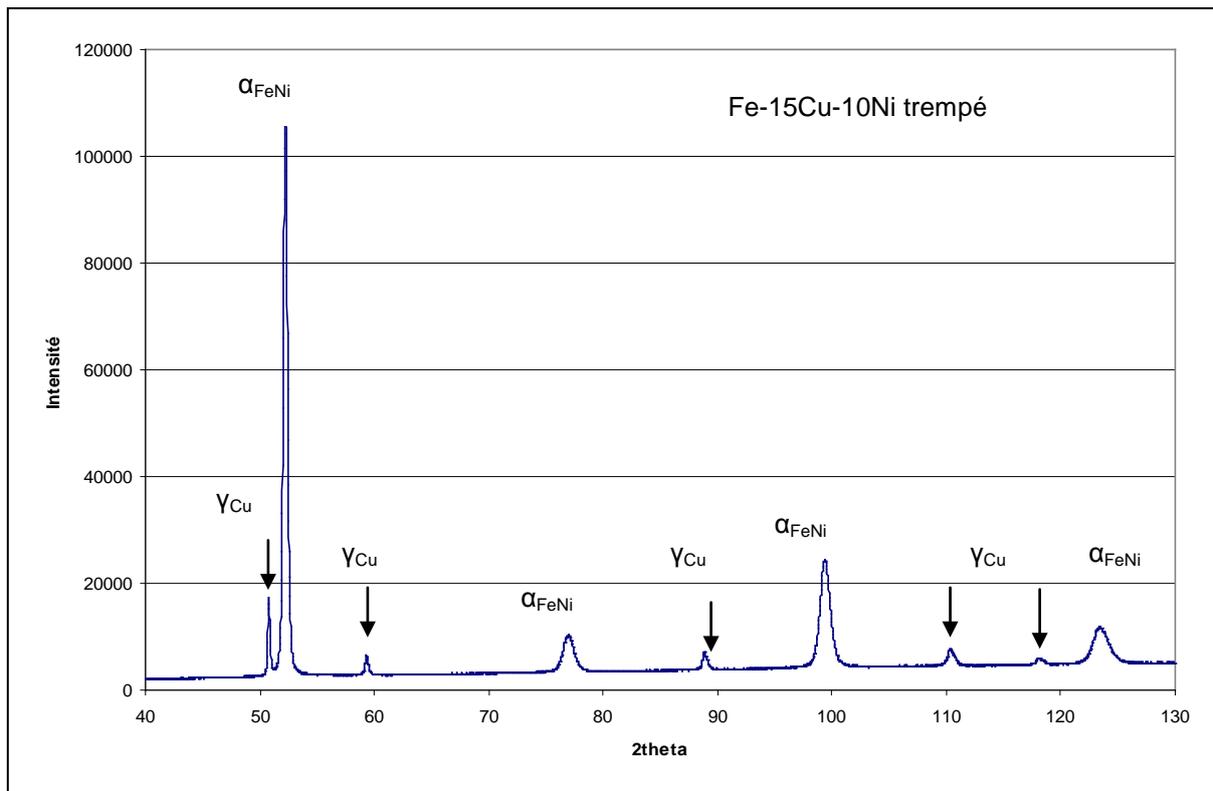
Après la trempe, les alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni sont constitués de deux phases : une phase cubique centrée (c.c) riche en Fe, ferrite  $\alpha$ , et une phase c.f.c riche en Cu,  $\gamma_{Cu}$  (Figure II- 19). A 1000°C ces deux alliages sont dans le domaine biphasé ( $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$ ), la trempe n'a donc pas permis de bloquer la structure à haute température et une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  a eu lieu. Les compositions des phases formées analysées par EDS sont regroupées dans le Tableau II- 1 et reportées sur la Figure II- 20 en comparaison avec les compositions calculées. La composition de la phase transformée  $\alpha$  est identique à la composition de la phase  $\gamma_{FeNi}$  prévue par le calcul. Lors de la trempe, la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  n'a donc pas entraîné de variation de composition, par conséquent, on fait l'hypothèse que cette transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  est de type métastable. Cette hypothèse sera vérifiée par la caractérisation des microstructures.

La microstructure des deux échantillons est caractérisée par la présence de stries après attaque au nital de la surface (Figure II- 21). L'observation fine au MET de ces microstructures striées révèle la présence de lamelles, d'environ 0.5  $\mu m$  d'épaisseur chacune, organisées par paquet d'environ 10  $\mu m$  d'épaisseur (Figure II- 22). Les lamelles au sein d'un même paquet sont légèrement désorientées les unes par rapport aux autres. Les paquets de lamelles sont identifiés en EBSD sous la forme de grains longilignes qui semblent avoir grossi à partir de joints de grains rectilignes (Figure II- 23). Les anciens joints de grains de l'austénite révélés par l'attaque au nital et visibles sur les images MO et MEB

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

présentent une bonne correspondance en terme de forme et de taille avec les joints de grains rectilignes observés en EBSD. Les lamelles sont désorientées de  $10^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  autour de la direction  $\langle 011 \rangle$  et chaque lamelle a le plan (011) comme plan de joint moyen. En plus des lamelles, on peut observer sur les clichés EBSD la présence de quelques grains présentant des joints de grains ondulés et perturbés (Figure II- 24). Enfin, les observations au MET ont permis de révéler la présence de très fins précipités de Cu inférieurs à 5 nm dispersés dans la matrice ferritique (Figure II- 25).

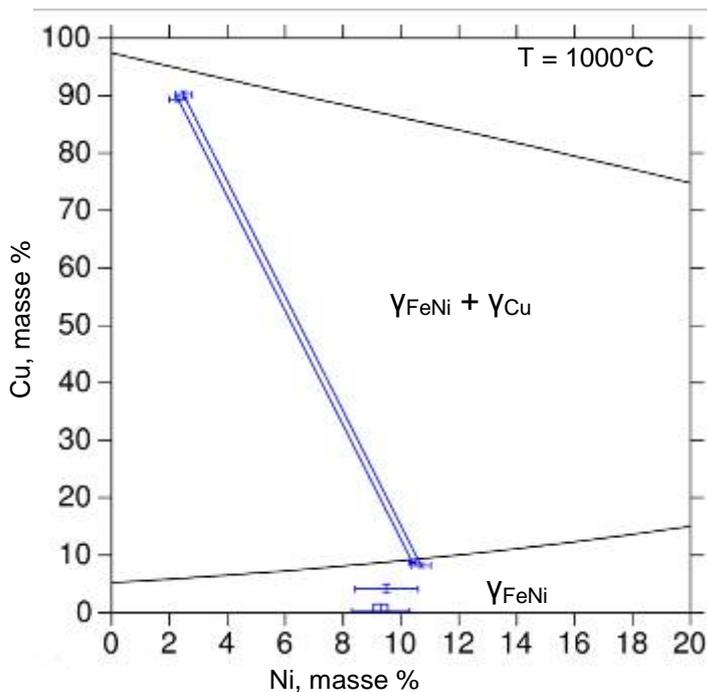
Ainsi lors de la trempe, les deux échantillons à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, subissent une transformation entraînant majoritairement la formation de lamelles regroupées en paquets ainsi que de très fins précipités de Cu dispersés dans la matrice.



**Figure II- 19 : Diagramme de diffraction de l'alliage Fe-15Cu-10Ni recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 37 jours puis trempé à l'eau - Mise en évidence de deux phases :  $\alpha_{\text{FeNi}}$  de structure cubique centrée et riche en Fe et Ni, et  $\gamma_{\text{Cu}}$  de structure cubique face centrée riche en Cu**

Composition (masse %)		Phases caractérisées		Phases prévues par le calcul à 1000°C	
		$\gamma_{Cu}$	$\alpha$	$\gamma_{Cu}$	$\gamma_{FeNi}$
Fe	79.7	8.3 +/-0.52	80.9 +/-0.06	2.9	80.3
Cu	9.9	89.3 +/-0.54	8.7 +/-0.16	94.8	9.2
Ni	10.4	2.3 +/-0.3	10.4 +/-0.12	2.2	10.5
Fe	75.2	7.4 +/-0.43	81.1 +/-0.31	2.9	80.2
Cu	14.8	90.1 +/-0.68	8.2 +/-0.35	94.8	9.3
Ni	10	2.5 +/-0.68	10.7 +/-0.33	2.2	10.5

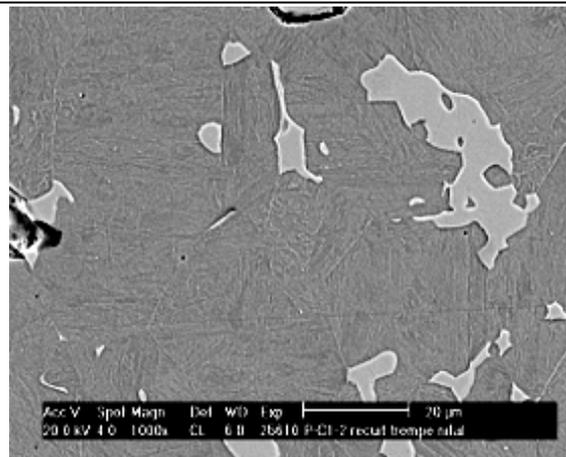
**Tableau II- 1 : Récapitulatif des compositions des phases formées pendant la trempe et mesurées par EDS**



**Figure II- 20 : Isotherme à 1000°C avec les compositions des phases des deux alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, représentées par des conodes**

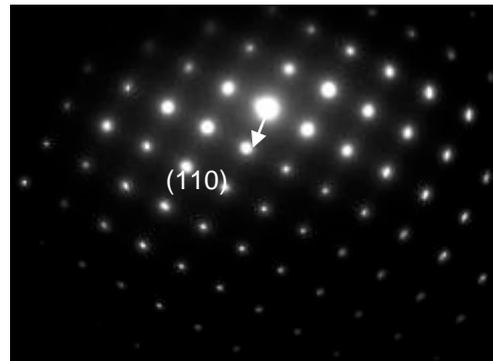
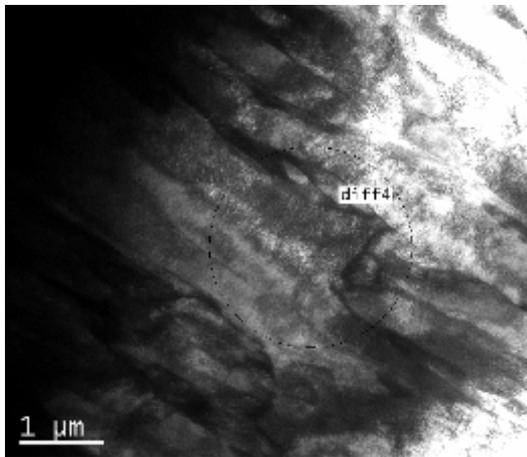


Fe-10Cu-10Ni attaque au nital 5%



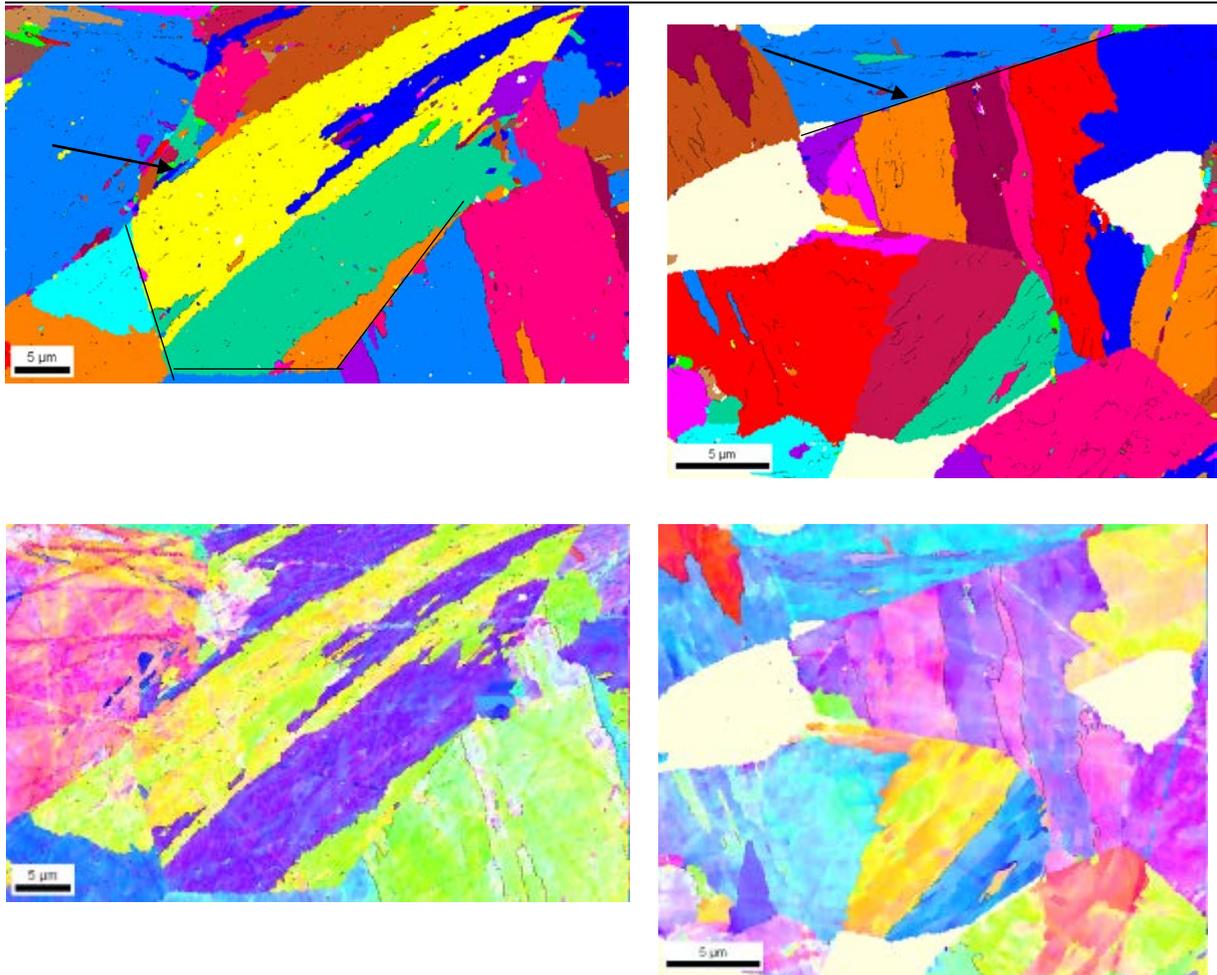
Fe-15Cu-10Ni attaque au nital 5%

**Figure II- 21 : Observation de stries après attaque au nital 5% dans les alliages trempés**



Fe-10Cu-10Ni trempé

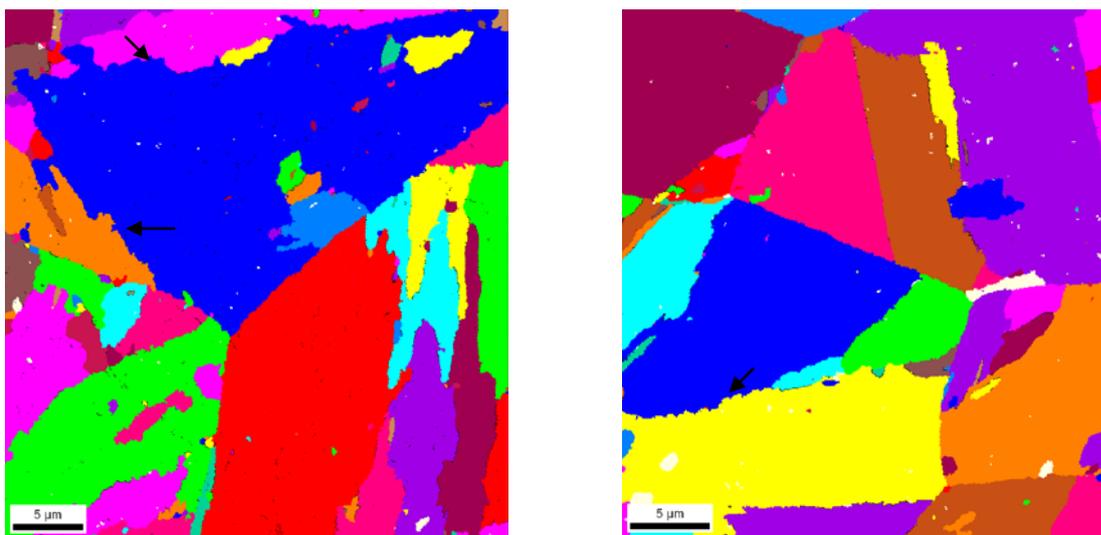
**Figure II- 22 : Observation de lamelles au MET, lamelles d'orientation proche et de plan de joint moyen (110)**



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

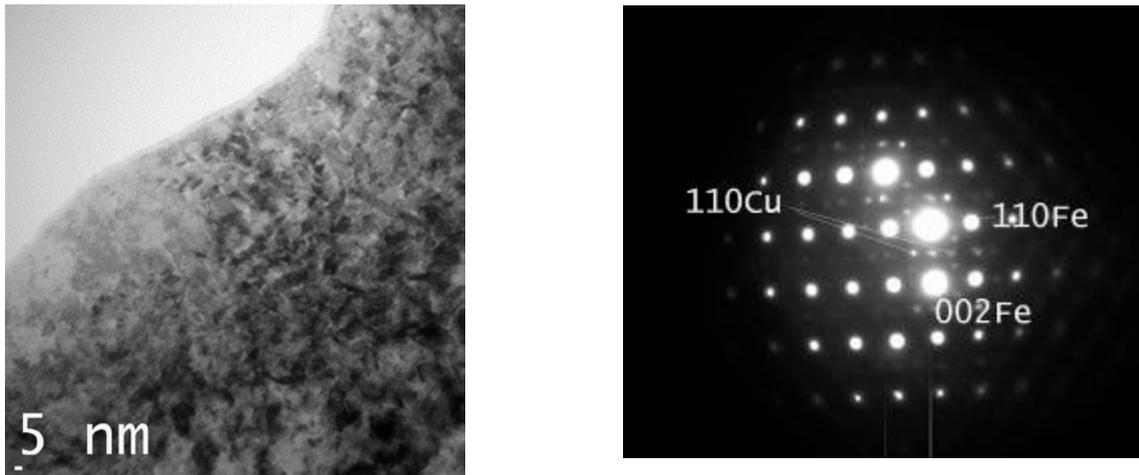
**Figure II- 23 : Observation en EBSD de grains longilignes s'apparentant à des paquets de lamelles et de joints de grains rectilignes dans les alliages trempés**



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

**Figure II- 24 : Observation de quelques grains avec des joints ondulés et perturbés indiqués par des flèches**



**Figure II- 25 : Observation sur les images au MET de petites zones sombres qui pourraient s'apparenter à de très fins précipités de Cu de diamètre inférieur à 5 nm et sur les diagrammes de diffraction, réflexions relatives à la phase Cu (c.f.c) – Alliage Fe-10Cu-10Ni recuit à 1000°C puis trempé à l'eau**

### Alliages à faible taux de Cu :

L'analyse cristallographique des phases se formant à la suite de la trempe dans les deux alliages Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni a montré la présence d'une seule phase cubique centrée, ferrite  $\alpha$  (Figure II- 26). A 1000°C, ces alliages se situent dans le domaine monophasé  $\gamma_{\text{FeNi}}$  (Figure II- 20). Par conséquent, de la même façon que pour les alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, la trempe n'a pas permis de bloquer la structure de haute température et lors de cette dernière, une transformation de type  $\gamma \rightarrow \alpha$  a eu lieu.

Les résultats d'analyses fines en MET et en EBSD montrent que la majorité des grains présente des joints de grains ondulés et perturbés caractéristiques d'une transformation massive (cf. II-A) (Figure II- 27). On observe également la présence de quelques lamelles avec des interfaces rectilignes et une désorientation de 10° autour de la direction  $\langle 011 \rangle$  (Figure II- 28). Enfin, l'observation poussée au MET de l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni indique que de très fins précipités de Cu sont dispersés dans la matrice. Ces précipités difficilement observables sur une image MET sont bien visibles sur les clichés de diffraction de la matrice (Figure II- 29).

Ainsi, lors de la trempe, les deux échantillons à bas taux de Cu, Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni, subissent une transformation entraînant majoritairement la formation de ferrite massive ainsi que, pour l'alliage contenant du Cu, la formation de très fins précipités de Cu dispersés dans la matrice.

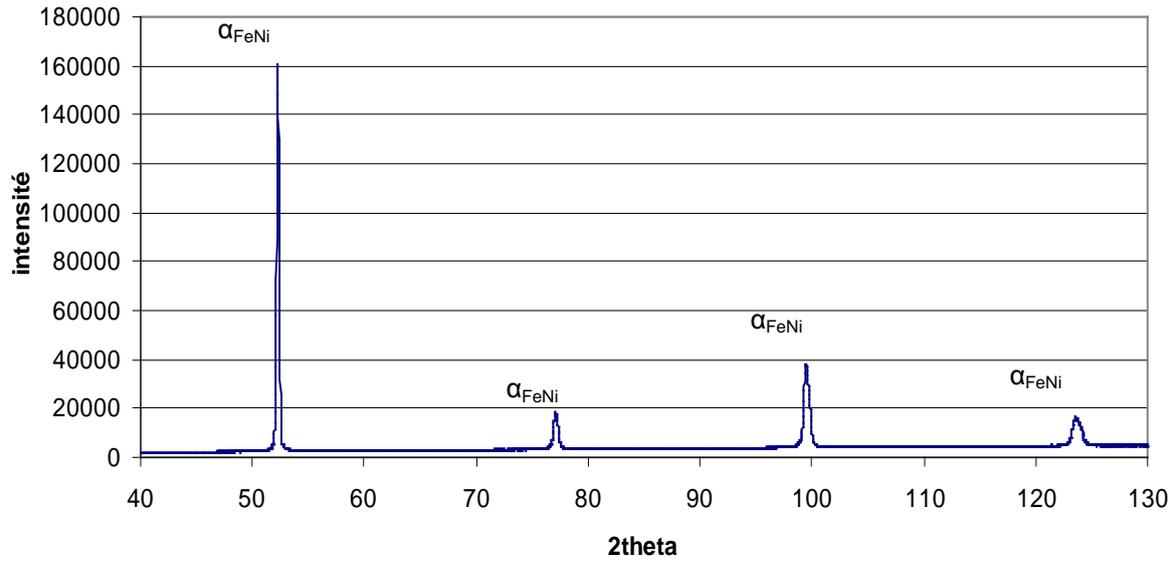


Figure II- 26 : Diagramme de diffraction des deux alliages à faible taux de Cu recuit à 1000°C pendant 37 jours puis trempé à l'eau - Mise en évidence d'une seule phase :  $\alpha_{FeNi}$  de structure cubique centrée riche en Fe et Ni

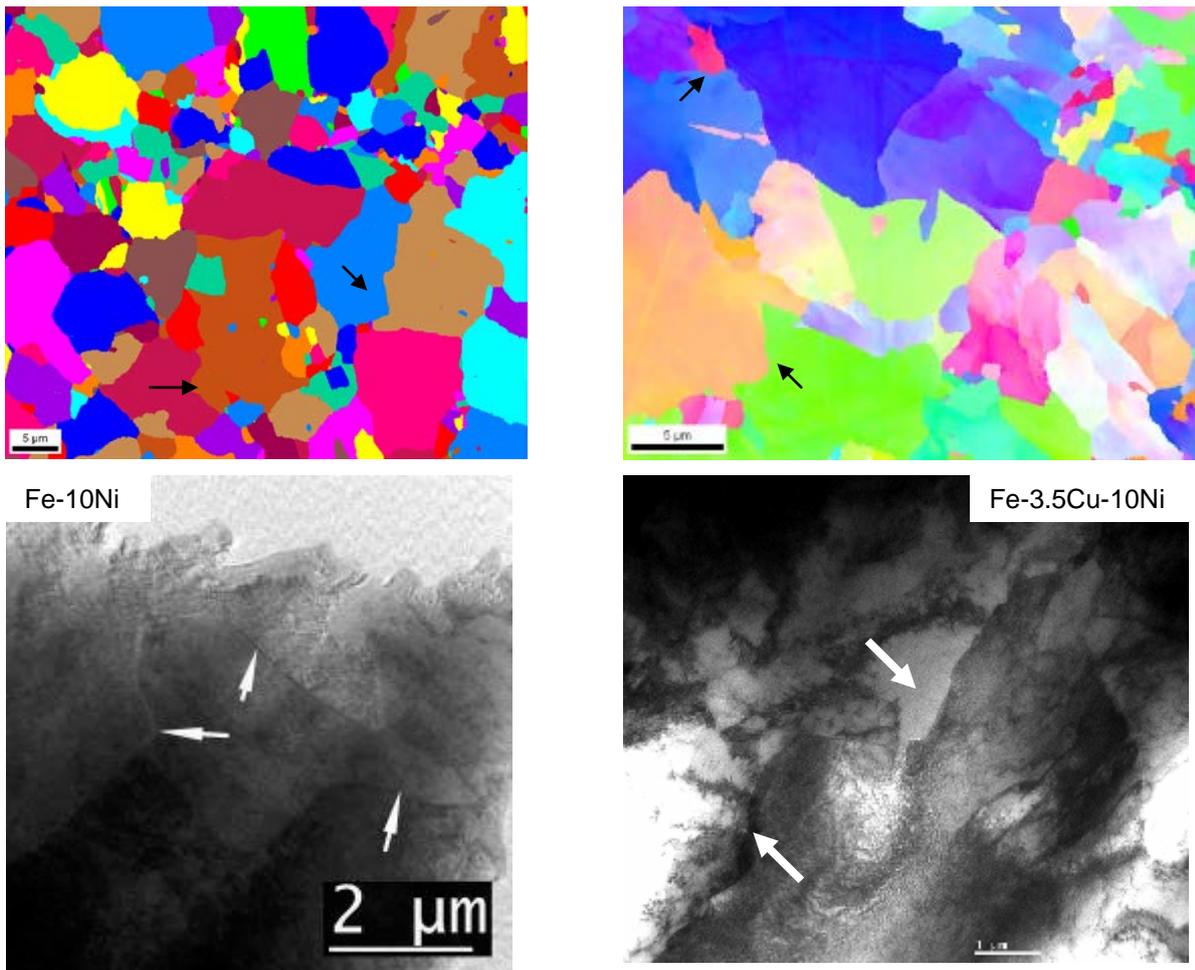
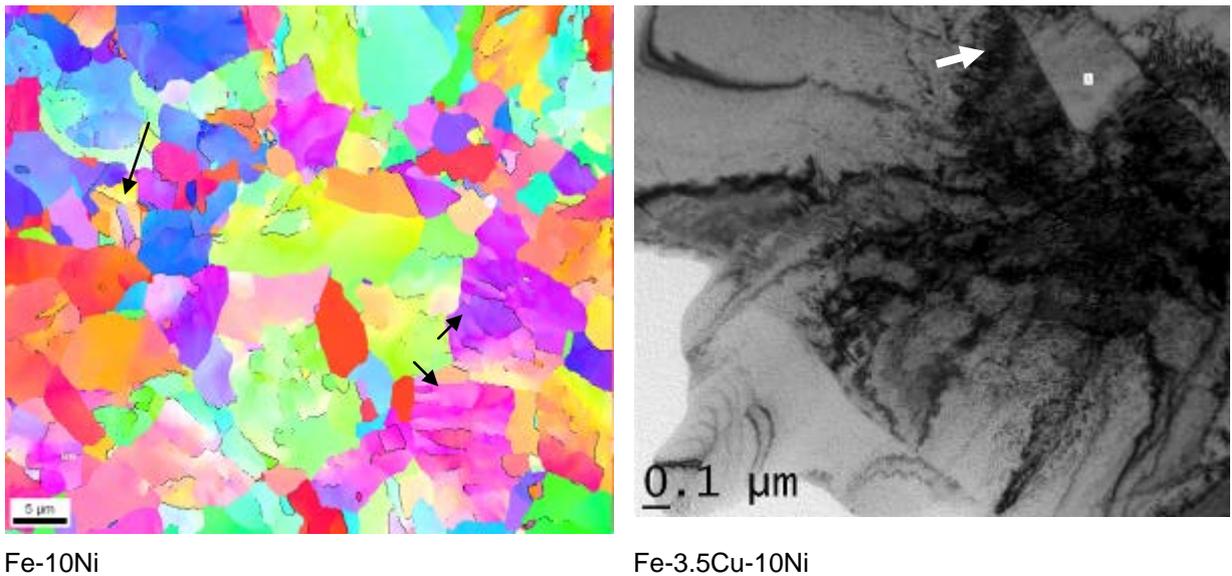
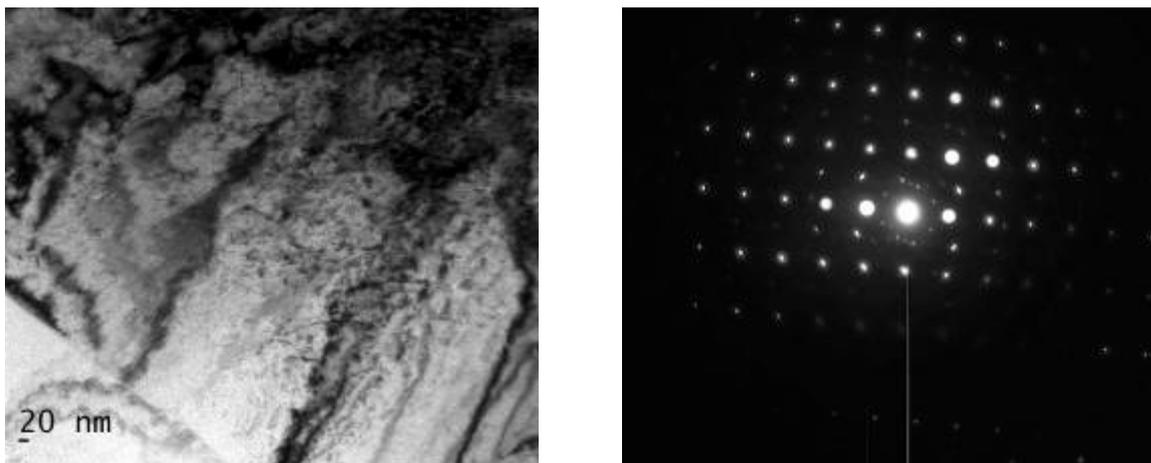


Figure II- 27 : Observation de grains aux joints ondulés et perturbés dans les alliages à faible teneur en Cu après trempé



**Figure II- 28 : Observation de quelques lamelles désorientées de 10° autour de la direction  $\langle 011 \rangle$**



**Figure II- 29 : Observation de très fins précipités de Cu dispersés dans la matrice : image en champ clair où les précipités de Cu sont difficilement observables et diagramme de diffraction montrant la présence de spots fins associés à la précipitation du Cu – Alliage Fe-3.5Cu-10Ni recuit à 1000°C puis trempé à l'eau**

Synthèse sur les microstructures des alliages trempés à 100°C/s :

Lors de la trempe, les quatre échantillons de composition Fe-xCu-10Ni ( $0 < x < 15\%$  en masse) ont subi une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Deux microstructures différentes ont pu être mises en évidence et dépendent de la composition des échantillons. Les échantillons dont la composition en Cu est inférieure à 3.5 % en masse forment une ferrite mixte composée majoritairement de ferrite massive ainsi que de quelques lamelles. Les échantillons dont la composition en Cu est supérieure à 3.5 % en masse forment lors de la trempe une ferrite mixte composée majoritairement de ferrite en lattes ainsi

---

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

---

que de quelques grains de ferrite massive. Les lattes observées peuvent correspondre à de la ferrite bainitique ou à de la martensite.

Dans les alliages Fe-Ni à faible taux de carbone, la différenciation entre la ferrite bainitique et la martensite est souvent sujette à discussion [83] ce qui conduit les auteurs à les différencier d'après les conditions expérimentales : température d'austénisation et vitesse de refroidissement [84] et [69]. Ainsi, les auteurs s'accordent à dire que dans les alliages Fe-Ni (%Ni <20%) à faible taux de carbone, la formation de martensite est favorisée par de hautes températures d'austénisation (> 1100°C) et par l'utilisation de très grandes vitesses de refroidissement (>1000°C/s). Au vu des conditions expérimentales utilisées dans cette étude, la ferrite en lattes observée dans les échantillons sera donc apparentée à de la ferrite bainitique.

Enfin, de très fins précipités de Cu (<5 nm) ont été mis en évidence dans les trois échantillons contenant du Cu.

### II.C.2 Microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s

#### Interprétation des courbes de dilatométrie :

Après le recuit à 1000°C et la trempe à l'eau, les quatre nuances de la famille Fe-xCu-10Ni ont suivi un cycle de dilatométrie de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 0.03°C/s et un palier d'une heure à 1000°C, tout le cycle s'étant déroulé sous hydrogène. Sur la Figure II- 30 sont représentés deux cycles caractéristiques des quatre compositions. Ces deux courbes de dilatométrie ont un certain nombre de points en commun. Lors du chauffage [AB], on note l'expansion de l'échantillon qui correspond à la dilatation thermique de la ferrite, un coefficient de dilatation proche de la valeur caractéristique du fer  $\alpha$  ( $14.10^{-6} K^{-1}$ ) est mesuré sur les courbes. Ensuite, on observe un important retrait [BC], variant entre 0.3% et 0.2% suivant la composition, et qui correspond à la transformation de phases  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Après la transformation, on observe l'expansion normale et constante de l'austénite [CD] jusqu'à atteindre le palier à 1000°C qui dure une heure. Les coefficients de dilatation mesurés sont proches du coefficient de dilatation du fer  $\gamma$  ( $20.10^{-6} K^{-1}$ ). Lors du refroidissement, on observe la contraction normale de l'austénite [DE] jusqu'à la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  se traduisant par une importante et rapide expansion [EF] variant de 0.2% à 0.3%. Enfin, le cycle se termine par la contraction normale de la ferrite [FG] lors du refroidissement.

Sur les courbes de dilatométrie des trois échantillons contenant du cuivre, un léger retrait, entre 300°C et 500°C, est observé lors de l'expansion de la ferrite au cours du chauffage, point A' sur la Figure II-30. Ce retrait n'est présent que pour les échantillons contenant du cuivre et semble être plus marqué pour les alliages à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni. Il semblerait donc que ce retrait soit lié à la présence du cuivre dans l'échantillon, ce type de retrait a déjà été observé entre 500°C et 600°C lors de mesures dilatométriques d'alliages Fe-3Cu [Dub02].

Les températures de début et de fin de transformation au chauffage et au refroidissement ont été relevées selon la méthode de la ligne de base : la température de début de transformation est assimilée à la température pour laquelle se produit un décrochement de la courbe par rapport à sa

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

tangente (Figure II- 31). Les températures de début de transformation au chauffage et au refroidissement sont identifiées respectivement par  $T_{c1}$  et  $T_{r1}$  tandis que les températures de fin de transformation sont identifiées par  $T_{c3}$  et  $T_{r3}$ .

La différence majeure entre les deux courbes présentée ici concerne la forme du retrait lors de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  au chauffage mais également au refroidissement (Figure II- 31). En effet, sur les cycles de dilatométrie des échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, une double inflexion nette lors de la transformation  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  (au chauffage et au refroidissement) est observée, double inflexion qui n'est pas visible sur les cycles des échantillons Fe-3.5Cu-10Ni et Fe-10Ni (Figure II- 31).

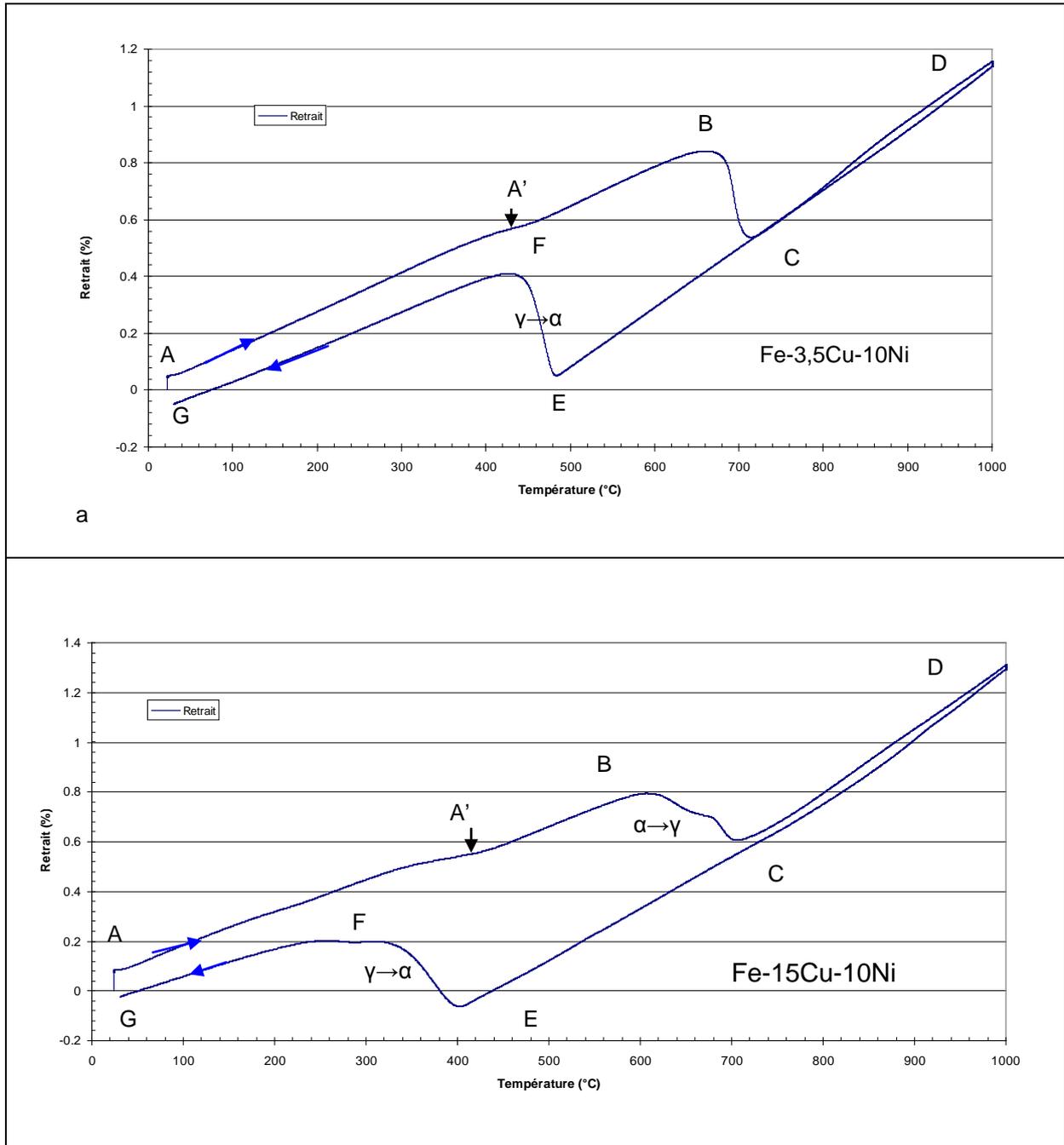
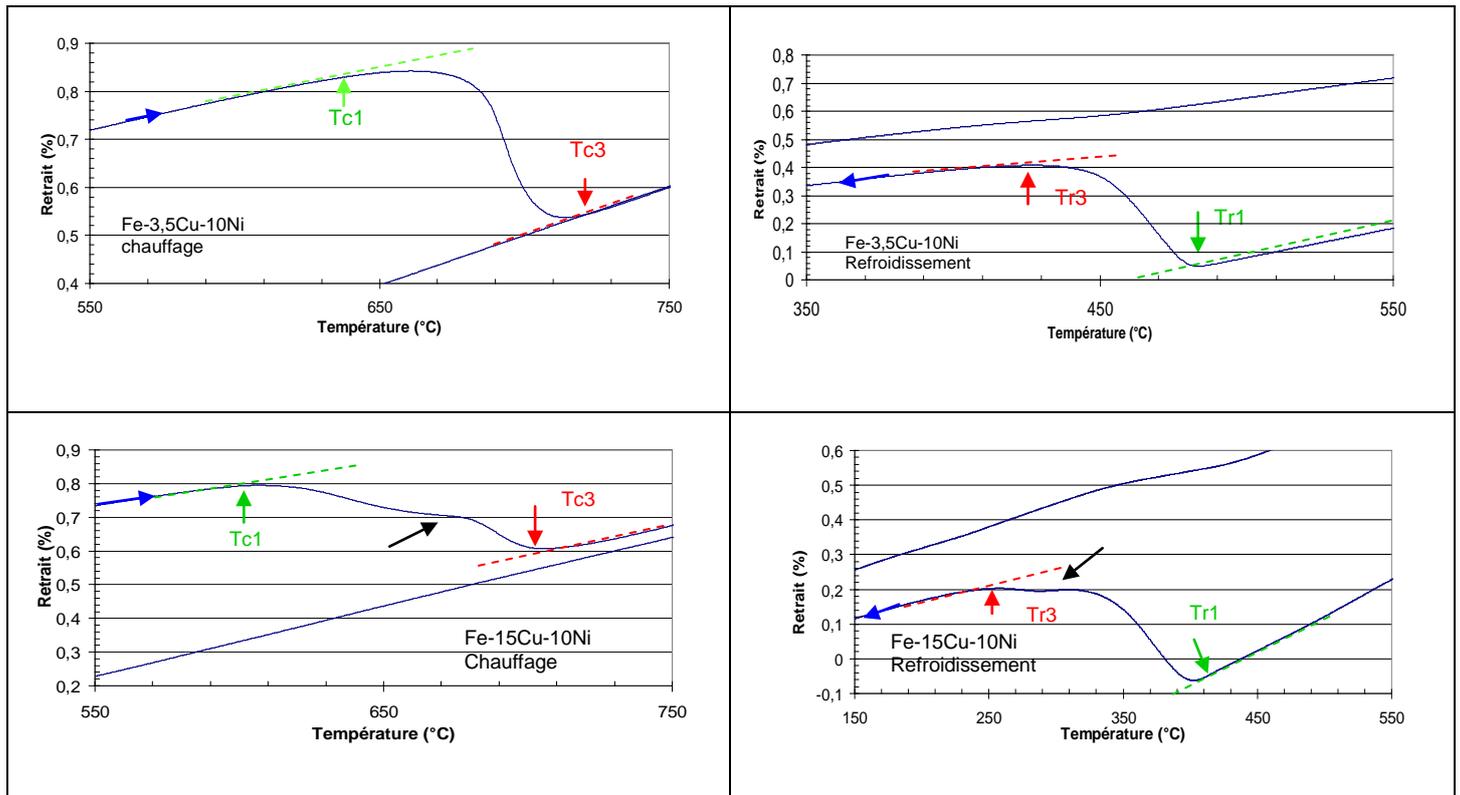


Figure II- 30 : Deux cycles de dilatométrie typiques des alliages de la famille Fe-xCu-10Ni – Vitesses de chauffage et de refroidissement à 0.03°C/s, palier d'1h à 1000°C, sous H<sub>2</sub>



**Figure II- 31 : Mesure des températures de transformation de phases au chauffage et au refroidissement**

Températures de transformation expérimentales et calculées :

Sur la section isoplète à 10% en masse de Ni (Figure II- 32), les températures de transformation expérimentales relevées pour les quatre échantillons sont reportées. Toutes les températures de transformation expérimentales, que ce soit lors du chauffage ou lors du refroidissement, sont inférieures aux températures de transformation de l'équilibre thermodynamique.

La structure initiale des échantillons avant dilatométrie correspond à une ferrite mixte issue d'une transformation et notée  $\alpha'$ . La température de transformation lors du chauffage en dilatométrie ne caractérise donc pas la transformation stable  $\alpha \rightarrow \gamma$  mais une transformation à partir de ferrite métastable  $\alpha' \rightarrow \gamma$  dont la température est inférieure à la température de transformation de l'équilibre. Lors du refroidissement lent en dilatométrie, on relève une température de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  très inférieure à la température d'équilibre. Il est donc vraisemblable que les quatre échantillons subissent lors du refroidissement lent à 0.03°C/s, une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  conduisant à de la ferrite métastable, ce qui sera par la suite vérifié avec la caractérisation des microstructures.

Trois échantillons (Fe-10Ni, Fe-15Cu-10Ni et Fe-10Cu-10Ni) ont suivi un second cycle de dilatométrie après le premier cycle. Les températures de transformation expérimentales obtenues lors du second

cycle de dilatométrie sont rassemblées sur la section isoplète de la Figure II- 33. Les températures de transformation n'évoluent pratiquement pas entre les deux cycles ce qui semble indiquer qu'à la suite d'un refroidissement lent, le même type de phase métastable se forme dans ces échantillons.

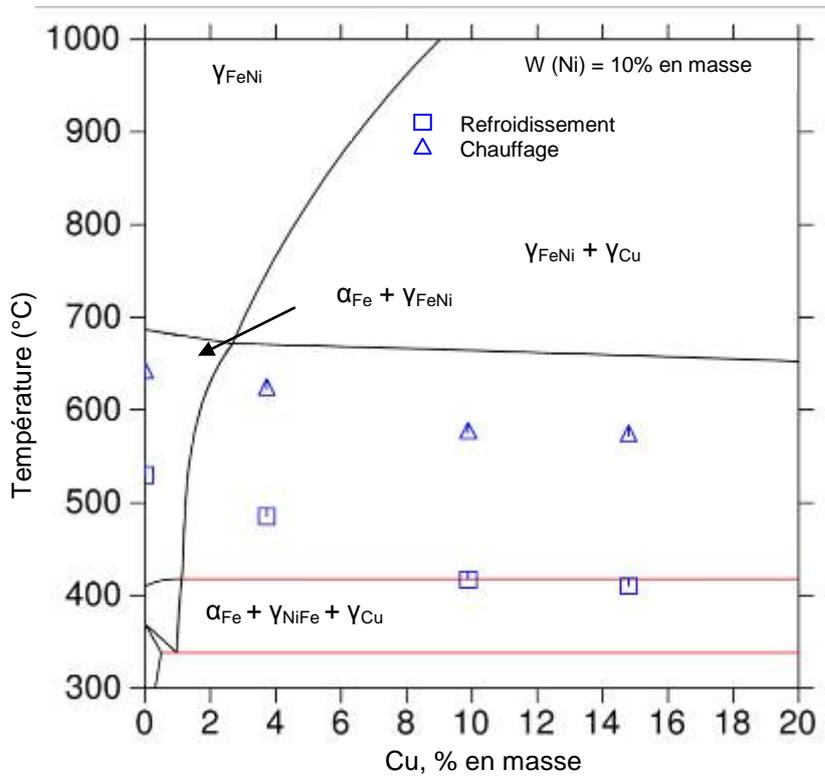
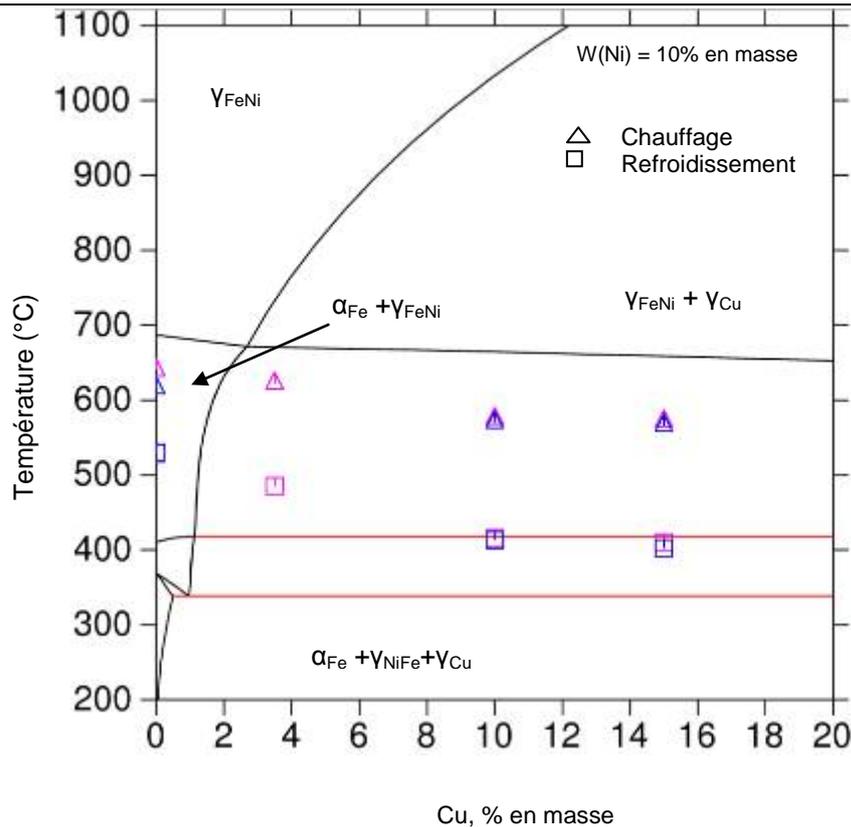


Figure II- 32 : Section isoplète calculée à 10% en masse de Ni – Valeurs expérimentales des températures de début de transformation au chauffage et au refroidissement



**Figure II- 33 : Section isopète calculée à 10% en masse de Ni – Valeurs expérimentales des températures de début de transformation au chauffage et au refroidissement, comparaison entre le premier (en violet) et le second (bleu) cycle de dilatométrie**

Influence de Cu sur les températures de transformation :

Le graphe (Figure II- 34) représente le taux de ferrite transformée lors du refroidissement lent en fonction de la température. Plus la teneur en Cu dans l'échantillon est importante plus les températures de transformation sont décalées vers de plus basses températures. On note également sur le graphe montrant la vitesse de transformation en fonction de la température que plus la teneur en Cu augmente plus la transformation met du temps à se terminer, on observe un étalement du pic de vitesse.

Les courbes de dilatométrie des alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni présentent une double inflexion lors de la transformation de phases  $\gamma \rightarrow \alpha$ . La Figure II- 35 représentant la vitesse de transformation de la ferrite indique que le premier pic correspond à environ 80-90% de ferrite transformée et que le second pic correspond à 10-20% de ferrite transformée.

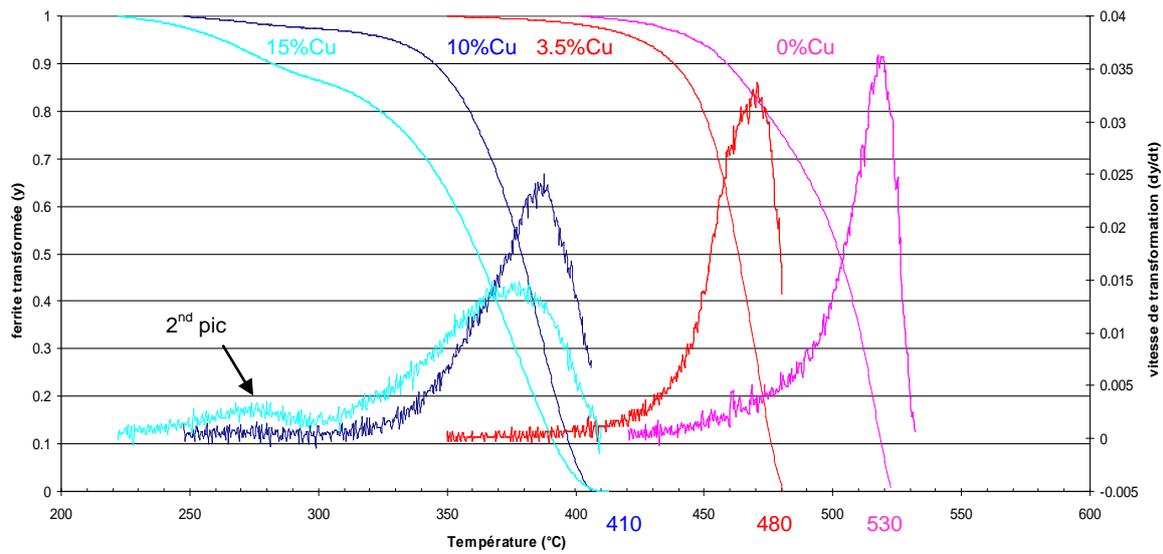


Figure II- 34 : Influence du taux de Cu sur les températures de début de transformation lors du refroidissement à 2°C/min

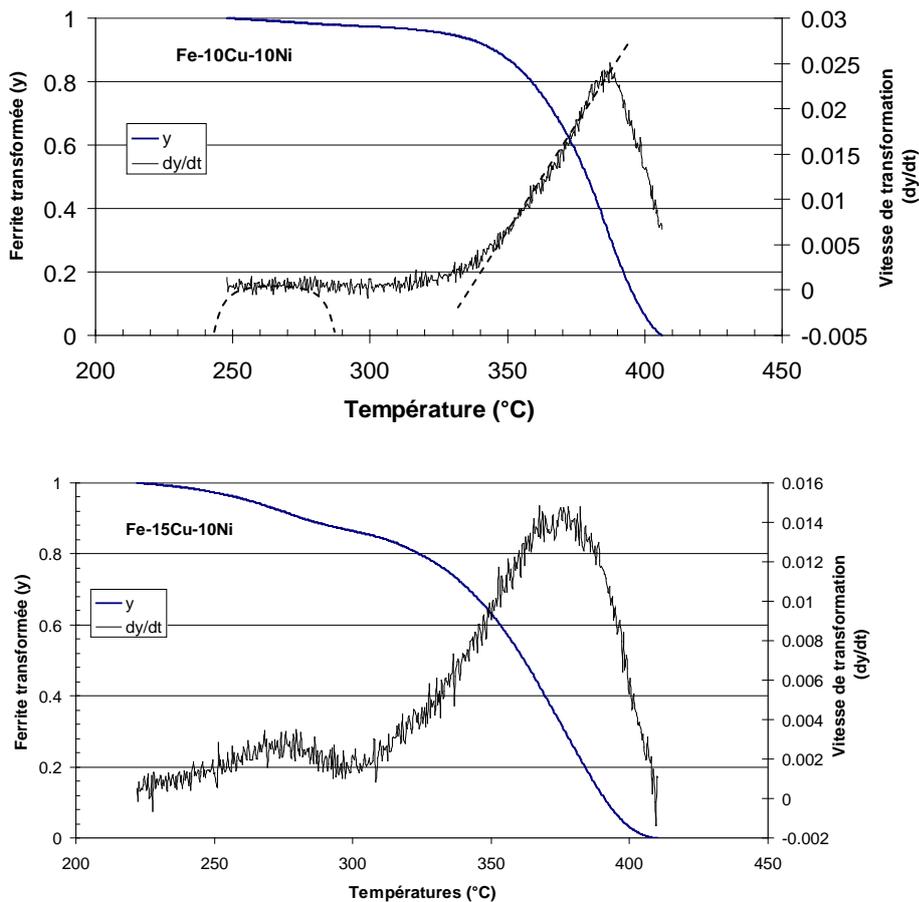


Figure II- 35 : Vitesse de transformation de la ferrite au refroidissement en fonction de la température – Présence de deux pics de transformation

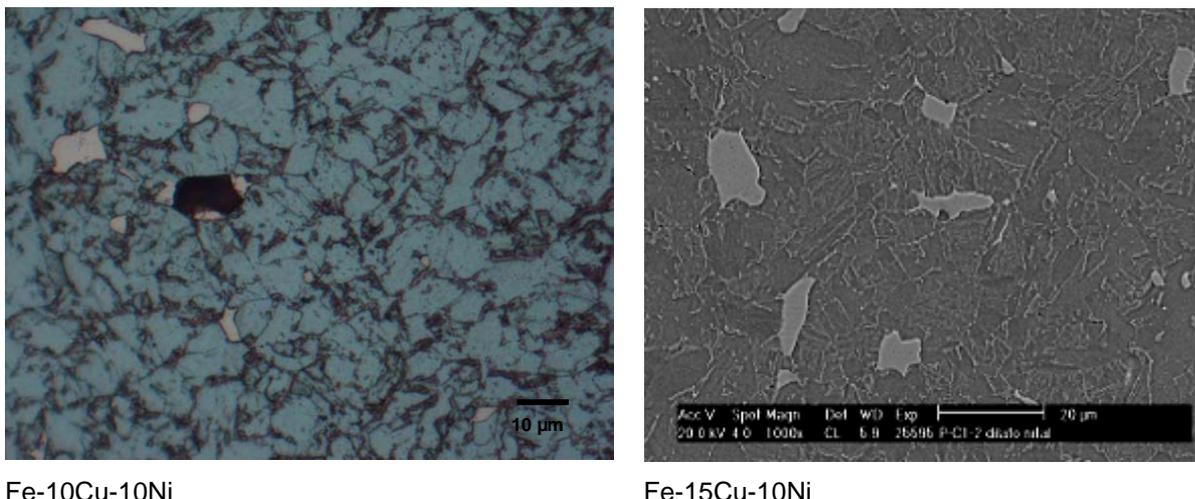
La caractérisation des microstructures est entreprise afin de déterminer quels sont les types de transformation qui apparaissent dans les échantillons lors d'un refroidissement lent à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  et la présence d'une double transformation sera recherchée. Les diagrammes DRX des échantillons refroidis lentement sont similaires à ceux des échantillons trempés et ils ne sont donc pas montrés dans cette partie.

### Microstructures des alliages à fort taux de Cu :

L'analyse cristallographique des phases se formant à la suite du cycle de dilatométrie à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  dans les deux échantillons, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, montre la présence de deux phases : une phase c.c riche en Fe, ferrite  $\alpha$ , et une phase c.f.c riche en Cu,  $\gamma\text{Cu}$ . La microstructure de ces deux échantillons est caractérisée par l'absence de stries lors de l'observation MO et MEB après attaque au nital (Figure II- 36). Les analyses fines au MET et en EBSD montrent que la majorité des grains présentent des joints ondulés et perturbés (Figure II- 37). Des lamelles organisées par paquet et présentant des désorientations de  $10^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  et  $70^{\circ}$  sont également visibles (Figure II- 38). Les paquets de lamelles semblent croître à partir des joints de grains ondulés. Enfin de nombreux précipités de Cu dont la taille varie de 10 nm à 200 nm sont dispersés dans toute la matrice (Figure II- 39).

D'après l'observation des microstructures, on peut donc supposer que lors du refroidissement à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$ , 80 à 90% d'austénite commence à se transformer pour former la ferrite aux joints ondulés et perturbés puis qu'ensuite les 20 à 10% d'austénite résiduelle finissent de se transformer, à plus basse température, pour former de la ferrite en latte. Ceci explique les deux pics observés sur la Figure II- 35.

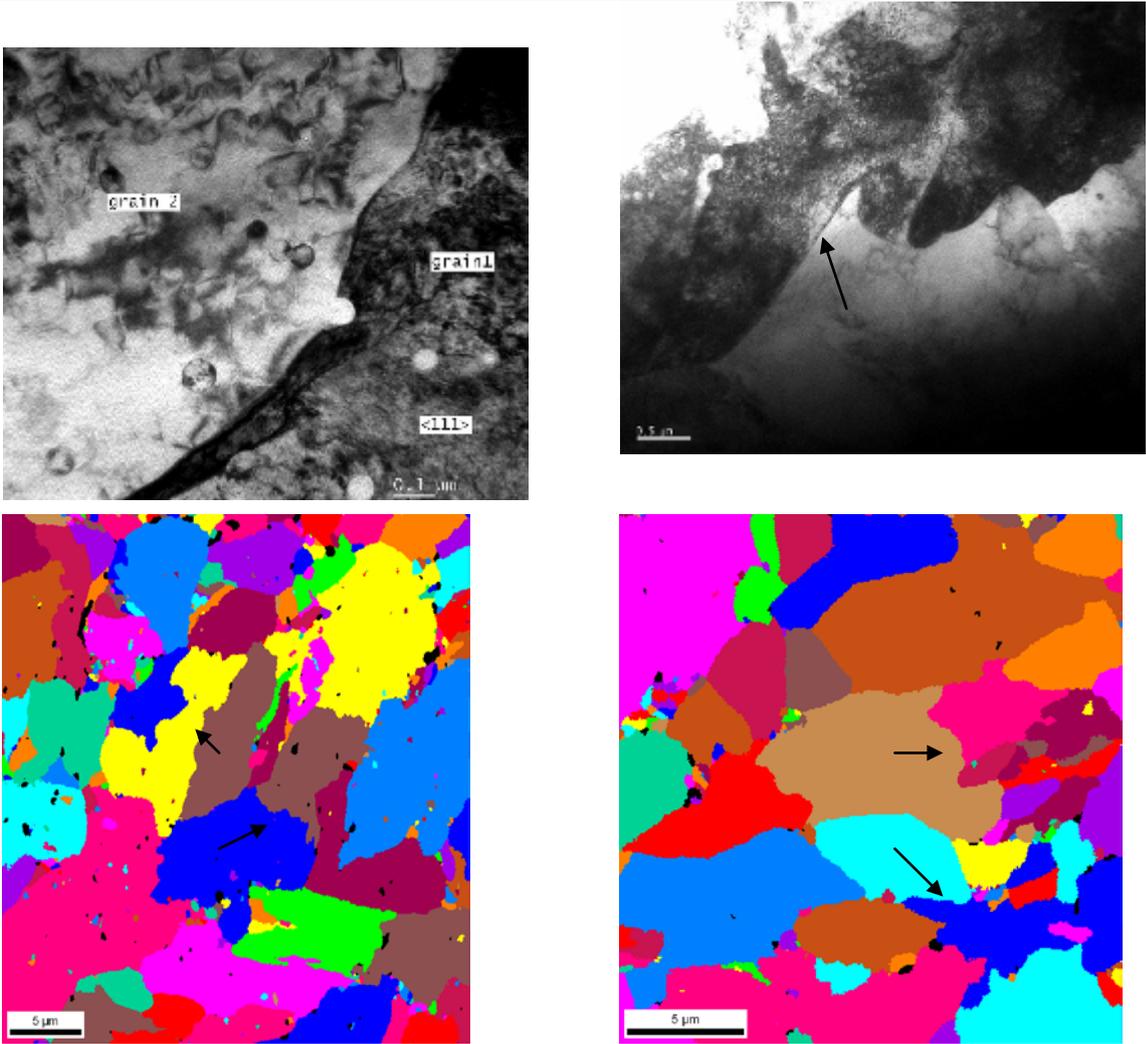
Ainsi, lors d'un refroidissement à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  les échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni subissent des transformations métastables entraînant la formation d'une ferrite mixte, composée de 80-90% de ferrite massive et 10 à 20% de ferrite en lattes, avec des précipités de Cu de différentes tailles.



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

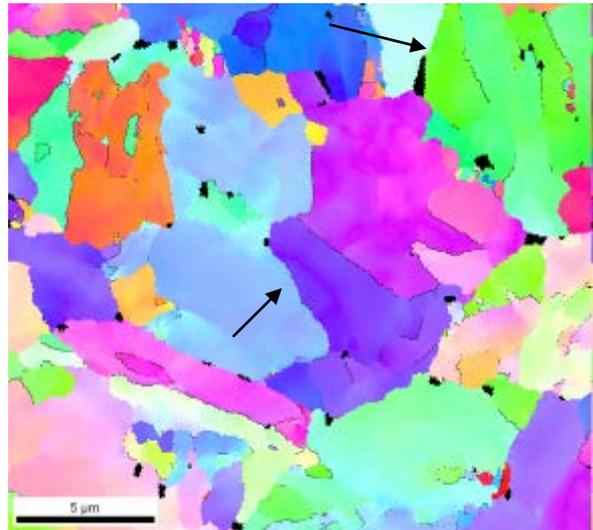
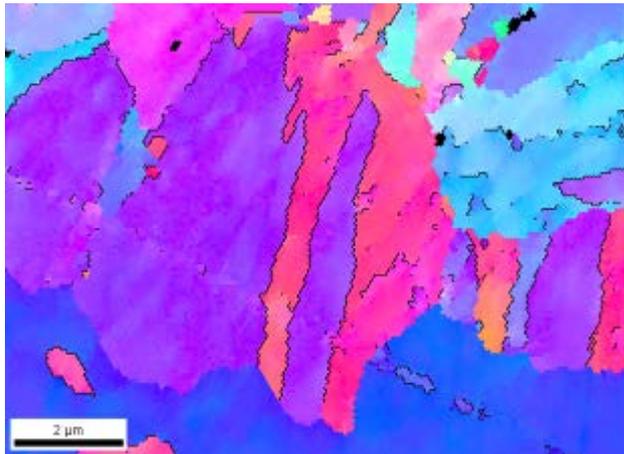
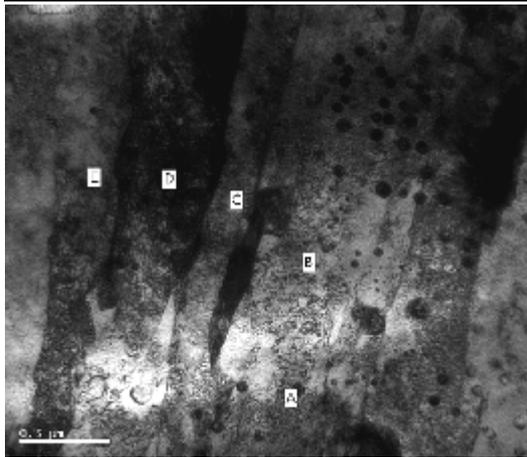
**Figure II- 36 : Les stries observées dans la microstructure de trempé ne sont plus visibles**



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

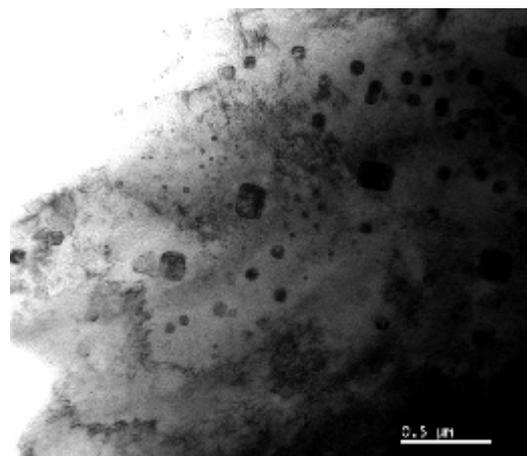
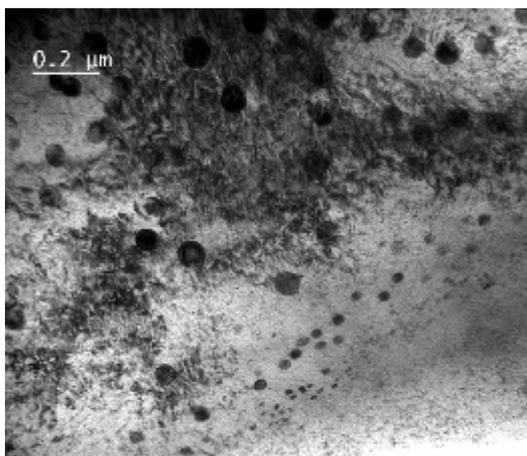
Figure II- 37 : Observation de joints de grains ondulés et perturbés



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

**Figure II- 38 : Observation de lamelles de 0.3 à 0.1 μm organisées par paquets et des désorientations de 10°, 60° et 70° autour de la direction <011>**



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

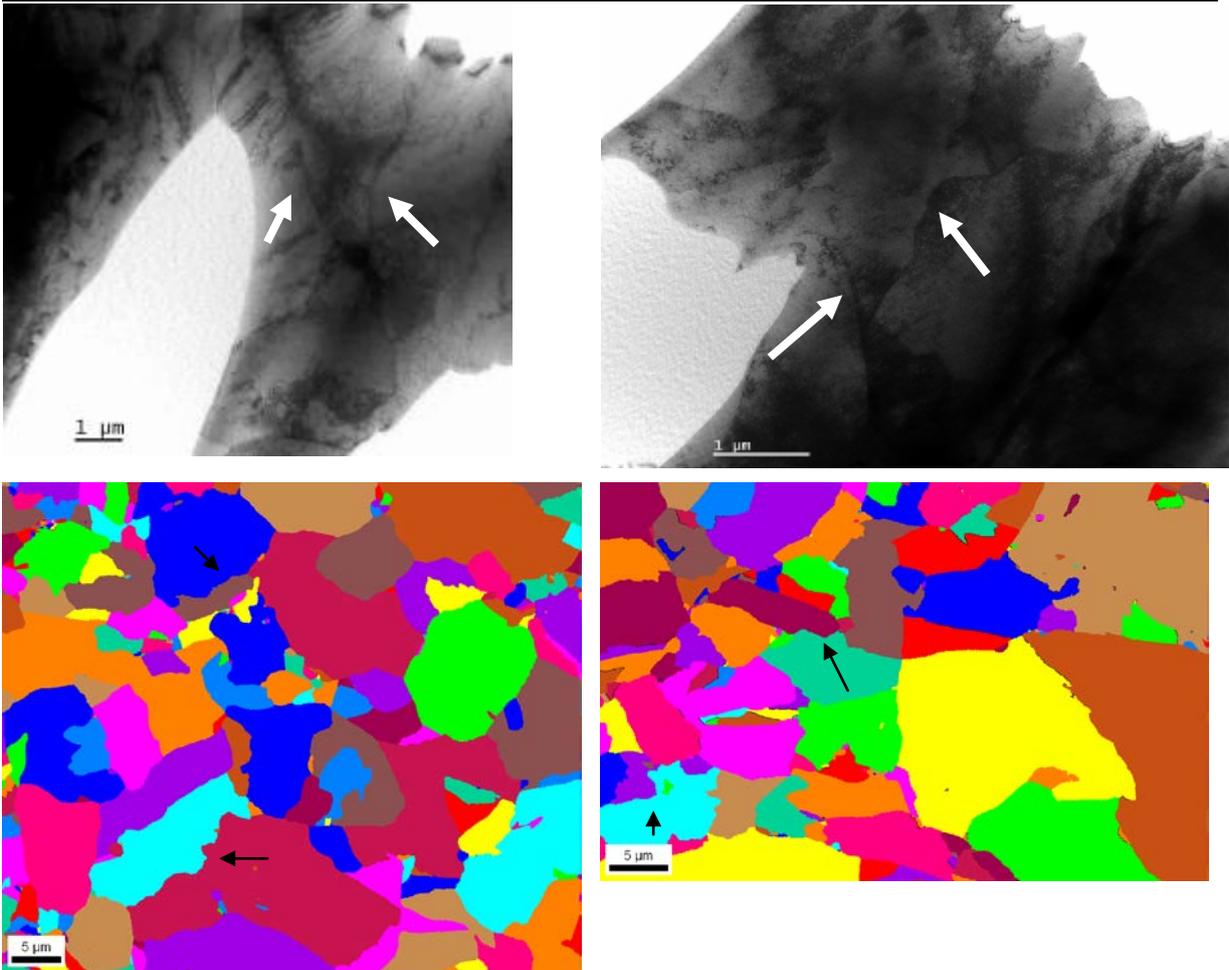
**Figure II- 39 : Observation de précipités de Cu de différentes tailles, 10 nm à 200 nm**

### Microstructures des alliages à faible taux de Cu :

L'analyse cristallographique des phases se formant à la suite d'un cycle de dilatométrie à 0.03°C/s dans les échantillons Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni montre la présence d'une seule phase c.c, ferrite  $\alpha$ . Les résultats d'analyse fines en MET et EBSD montrent que la majorité des grains présente des joints de grains ondulés et perturbés (Figure II- 40). On observe également la présence de quelques lamelles avec des interfaces rectilignes et une désorientation de 10° autour de la direction  $\langle 011 \rangle$  (Figure II- 41). Enfin, par analogie avec l'alliage trempé Fe-3.5Cu-10Ni, on suppose également que de très fins précipités de Cu sont dispersés dans la matrice.

Ainsi pour ces échantillons encore, et bien que la ferrite massive soit largement prépondérante, une ferrite mixte est observée car quelques lamelles ont pu être identifiées. Cependant, contrairement aux cycles de dilatométrie des deux échantillons à fort taux de Cu, les cycles de dilatométrie des échantillons Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni ne présentent pas la double inflexion nette lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ce qui est probablement lié au fait que la seconde transformation est très minoritaire et que les limites de détection du dilatomètre ne nous permettent pas de l'observer. Cette dernière hypothèse est validée par la Figure II- 42 montrant la vitesse de transformation de la ferrite pour le premier et second cycle de dilatométrie de l'échantillon Fe-10Ni. En effet, la vitesse de transformation pour le second cycle de dilatométrie montre clairement les prémices d'un second pic.

Ainsi, même lors d'un refroidissement lent à 0.03°C/s les deux échantillons à bas taux de Cu, Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni, subissent des transformations métastables entraînant la formation d'une ferrite mixte composée majoritairement par de la ferrite massive ainsi que par de très fins précipités de Cu dispersés dans la matrice et de ferrite en lattes.



Fe-10Ni

Fe-3.5Cu-10Ni

Figure II- 40 : Observation de grains aux joints ondulés et perturbés

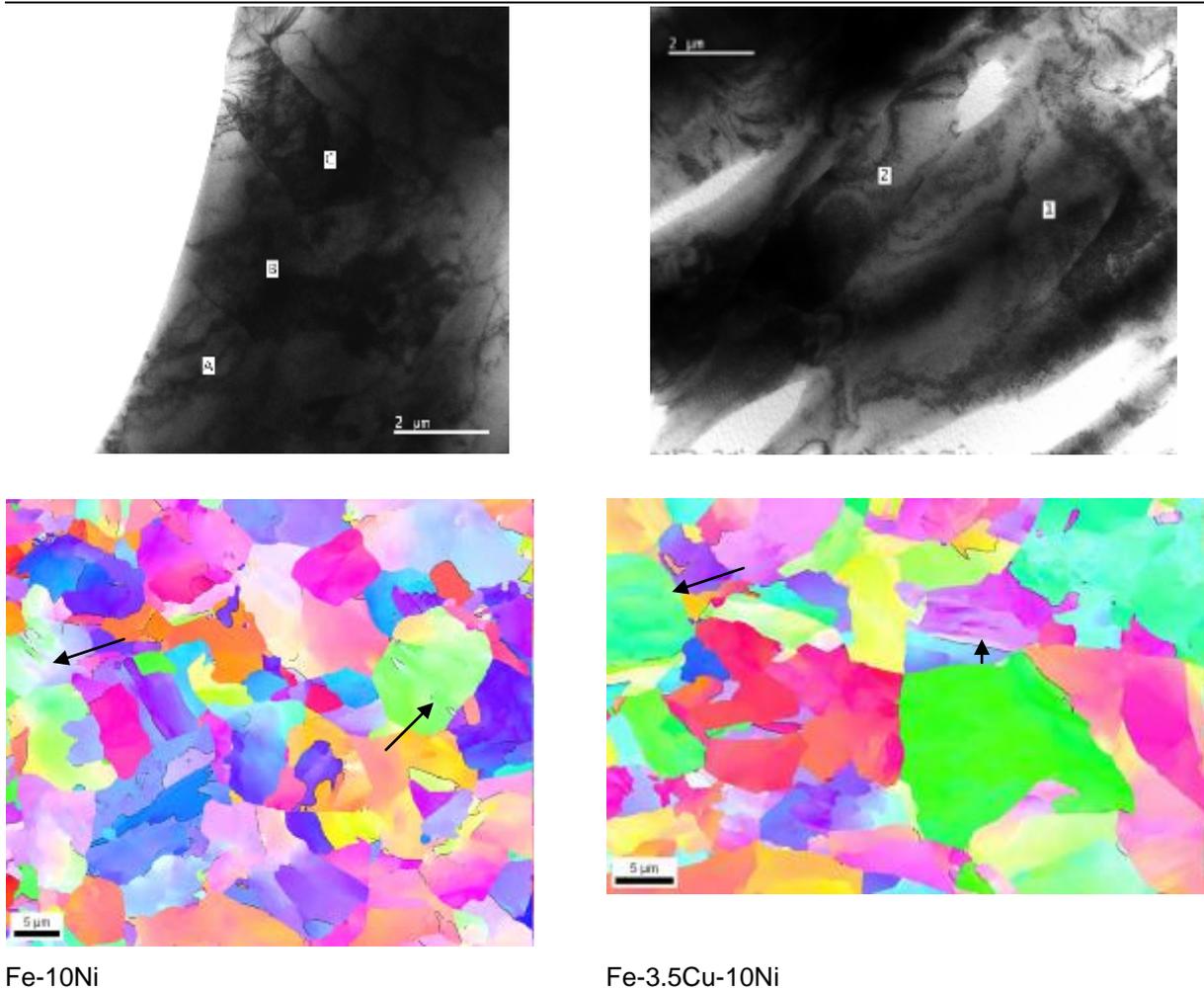


Figure II- 41 : Observation de quelques lamelles de 2 à 5 μm

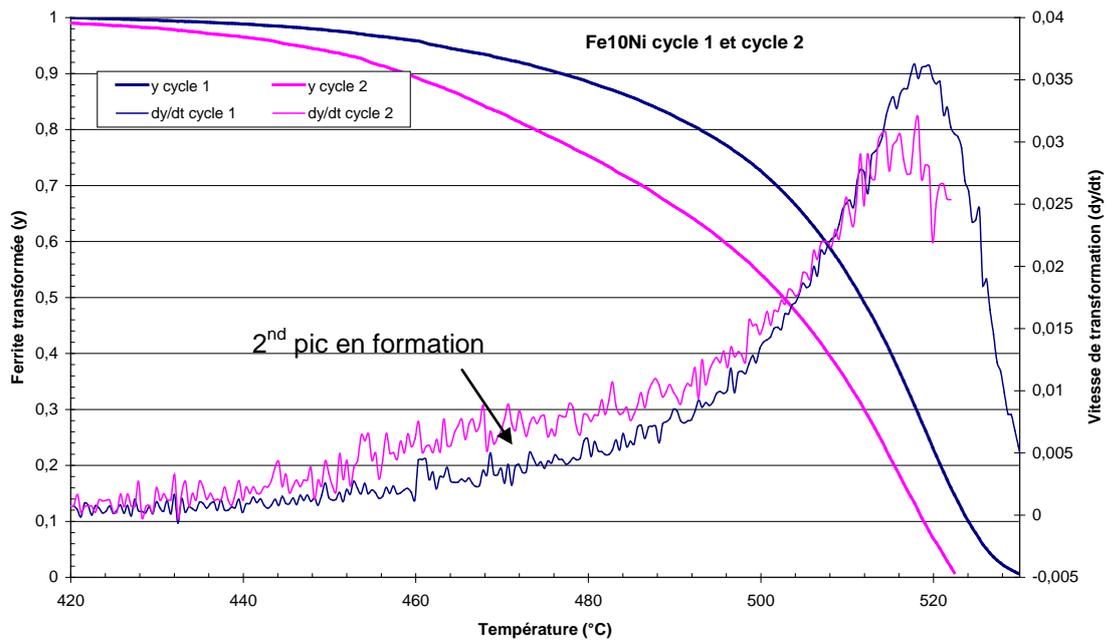


Figure II- 42 : Vitesse de transformation de la ferrite au refroidissement en fonction de la température

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

---

### Synthèse sur les microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s :

Lors du refroidissement lent à 0.03°C/s, les quatre échantillons de composition Fe-xCu-10Ni ( $0 < x < 15\%$  en masse) ont subi une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  de type métastable. Pour les quatre échantillons, un seul type de microstructure a été mis en évidence. Tous les échantillons ont formé une ferrite mixte composée majoritairement par de la ferrite massive et de quelques lamelles de ferrite en lattes. La ferrite en lattes observée s'apparente à de la ferrite bainitique. Pour les deux échantillons à fort taux de Cu, des précipités de Cu de différentes tailles, 10 nm à 200 nm, dispersés dans la matrice ont été observés alors que pour l'échantillon à 3.5% en masse de Cu seuls de très fins précipités de Cu (< 5 nm) ont été caractérisés.

Lors du refroidissement lent, deux transformations successives  $\gamma \rightarrow \alpha'$  conduisent à la formation de la ferrite mixte. En plus d'être visibles au niveau de la microstructure, les deux transformations sont mises en évidence par la présence de deux pics sur la courbe représentant la vitesse de transformation en fonction de la température. La seconde transformation n'est pratiquement pas visible dans les alliages à faible taux de Cu alors qu'elle apparaît plus nettement pour les alliages à fort taux de Cu. Ainsi la présence de Cu va favoriser la formation de ferrite sous forme de lamelles et l'augmentation du taux de Cu a pour effet de retarder la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ .

### II.C.3 Influence des vitesses de refroidissement sur la microstructure

#### Alliages à fort taux de Cu :

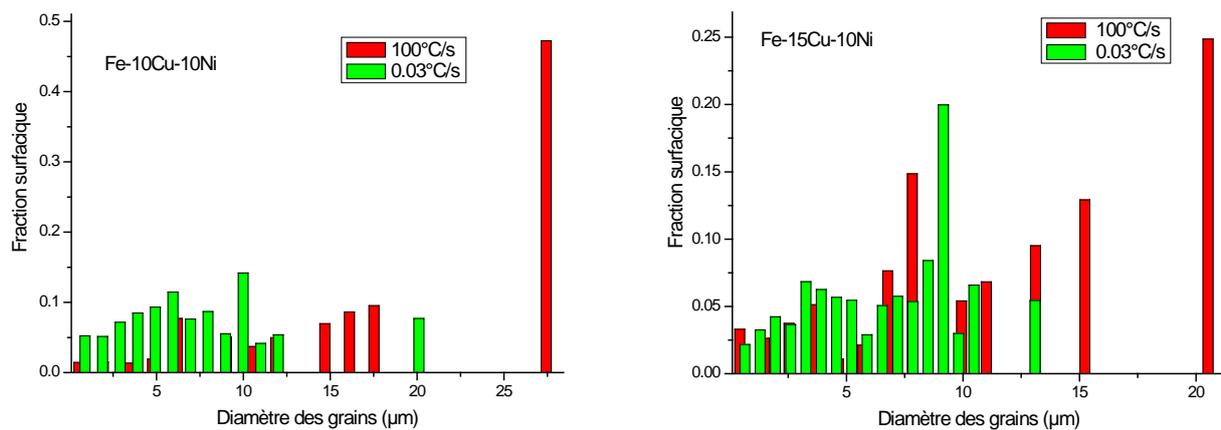
La microstructure des échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni est fortement différente après la trempe ou après le refroidissement lent. Lors de la trempe s'est formée une ferrite mixte composée majoritairement de ferrite bainitique, caractérisée par des lamelles, et quelques grains de ferrite massive ainsi que par de très fins précipités de Cu. Lors du refroidissement lent, il y a également eu formation de ferrite mixte mais composée majoritairement par de la ferrite massive, quelques lamelles de ferrite bainitique et des gros précipités de Cu dispersés dans la matrice. Ainsi, pour ces deux échantillons à fort taux de Cu, la variation de la vitesse de refroidissement a entraîné le changement de type de transformation : pour une vitesse de refroidissement d'environ 100°C/s se forme une ferrite mixte composée de 90% de ferrite bainitique alors que pour une vitesse de 0.03°C/s, il y a formation d'une ferrite mixte composée de 90% de ferrite massive.

La Figure II- 43 indique que la taille de grains de la ferrite issue du refroidissement lent, ferrite massive, s'est affinée par rapport à celle issue de la trempe, ferrite bainitique. Les tailles de grains utilisées dans cette étude sont issues des mesures EBSD et sont mesurées à partir des paramètres définis en annexe 2, soit un minimum de 2 points de mesure pour définir un grain et une désorientation maximale entre deux points de 5°. Le changement de taille de grains peut être lié à la différence de microstructure initiale entre la trempe et le refroidissement lent. Lors de la trempe, des lamelles fines et nombreuses ont germé et grossi à partir des joints de grains de l'austénite. L'étude

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

microstructurale a montré que la structure de grains grossière de l'austénite était conservée après la trempe. Lors du cycle de dilatométrie, il y a au cours du chauffage formation des grains d'austénite à partir des fines lamelles de ferrite : ainsi on obtient vraisemblablement à 1000°C une taille de grains de l'austénite plus fine que celle obtenue lors du recuit à 1000°C pendant un mois. Ensuite, lors du refroidissement lent, il y a germination de la ferrite massive sur les joints de grains de l'austénite. Les grains de l'austénite lors du cycle de dilatométrie étant plus fins que ceux lors du recuit à 1000°C, le nombre de joints de grains sera plus élevé et donc les germes de ferrite massive seront plus nombreux d'où l'affinement de taille de grains entre la ferrite issue de la trempe et la ferrite issue du refroidissement lent.

La transformation massive est une transformation dite « sans partition » indiquant que la composition de la ferrite produite lors de la transformation est la même que celle de la phase parente austénitique. La présence des précipités de Cu dans les grains de ferrite massive à la suite du refroidissement lent indique une décomposition de la matrice. Cette décomposition de la matrice a probablement démarré avant la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  lors du cycle de dilatométrie. Dans la ferrite bainitique issue de la trempe, des précipités de Cu sont également observés. La transformation bainitique se produisant à des températures plus basses que celles de la transformation massive, il est fortement probable que les précipités de Cu se forment cette fois encore dans la phase  $\gamma$ , avant la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ .



**Figure II- 43 : Observation d'un affinement de la taille de grains entre la microstructure trempée et la microstructure refroidie à 0.03°C/s**

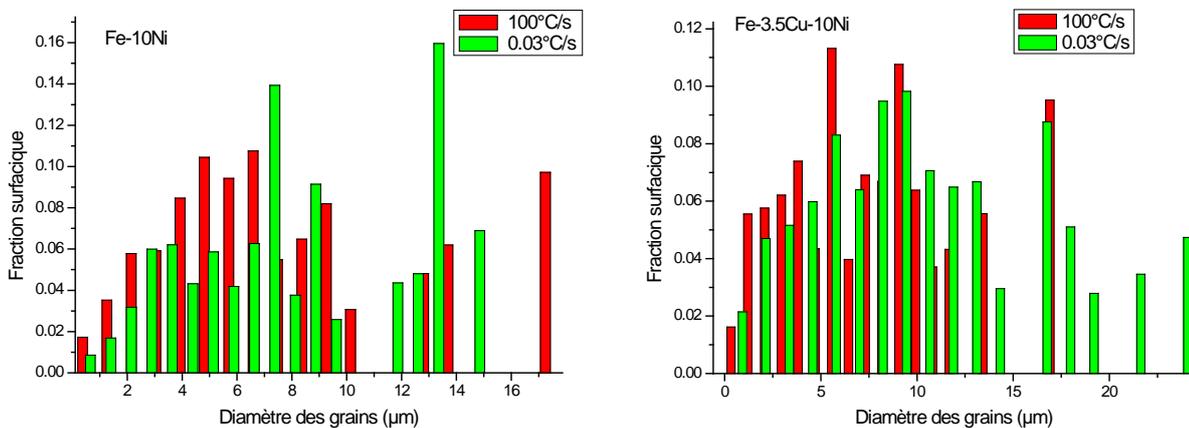
### Alliages à faible taux de Cu :

La microstructure des échantillons Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni a très peu évolué entre la trempe et le refroidissement lent. En effet dans les deux cas, il y a formation d'une ferrite mixte composée majoritairement par de la ferrite massive. Au cours du refroidissement, il y a également formation de quelques lamelles ainsi que de très fins précipités de Cu pour l'échantillon Fe-3.5Cu-10Ni. Bien que pour les deux vitesses de refroidissement, les précipités de Cu ne soient pas mesurables, il semble

correct de supposer que les précipités de Cu formés lors du refroidissement à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  sont plus gros que ceux formés lors de la trempe.

De plus, la Figure II- 44 indique que la taille de grains de la ferrite après le refroidissement lent a significativement augmenté par rapport à celle de la ferrite issue de la trempe. Etant donné que l'utilisation des deux vitesses de refroidissement, rapide et lente, conduit à la formation de ferrite massive dans les deux cas, le grossissement de grains a été favorisé pour l'alliage maintenu plus longtemps à hautes températures.

Ainsi, pour des alliages Fe-10Ni à faible taux de Cu, les vitesses de refroidissement utilisées dans cette étude ne sont pas suffisantes pour éviter la transformation massive. Il est probable que pour ces compositions, la vitesse critique de formation de la bainite soit largement supérieure à la vitesse de trempe utilisée ici. A priori, moins les échantillons sont alliés, plus il est nécessaire d'utiliser de grandes vitesses de refroidissement pour obtenir les phases métastables qui se forment à basse température (type bainite, martensite). Ce résultat est en accord avec l'exemple du fer pour lequel il est très difficile de former de la martensite [Wil94].



**Figure II- 44 : Observation d'un grossissement de la taille de grains entre la microstructure trempée et la microstructure refroidie à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$**

### Synthèse :

La Figure II- 45 récapitule les microstructures observées pour chaque échantillon et chaque vitesse de refroidissement. Pour tous les échantillons de la famille Fe-xCu-10Ni ( $0 < x < 15$  masse %), les vitesses de refroidissement utilisées ne permettent pas d'éviter la formation de phases métastables et tous les échantillons forment une ferrite mixte. De plus, les alliages contenant du Cu forment systématiquement des précipités de Cu dont la taille va dépendre de la vitesse de refroidissement.

Enfin, on peut voir sur la Figure II- 46 que le paramètre de maille de la phase  $\alpha'$  formée à la suite du refroidissement lent est systématiquement inférieur à celui de la phase  $\alpha'$  issue de la trempe. Ainsi, la vitesse de refroidissement à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  est suffisamment lente pour permettre la décomposition de la matrice. Les paramètres de maille ont été affinés grâce au logiciel CelRef [Lau02] qui calcule le

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

paramètre de maille afin de faire correspondre au mieux un modèle cristallographique défini et la position des raies expérimentales.

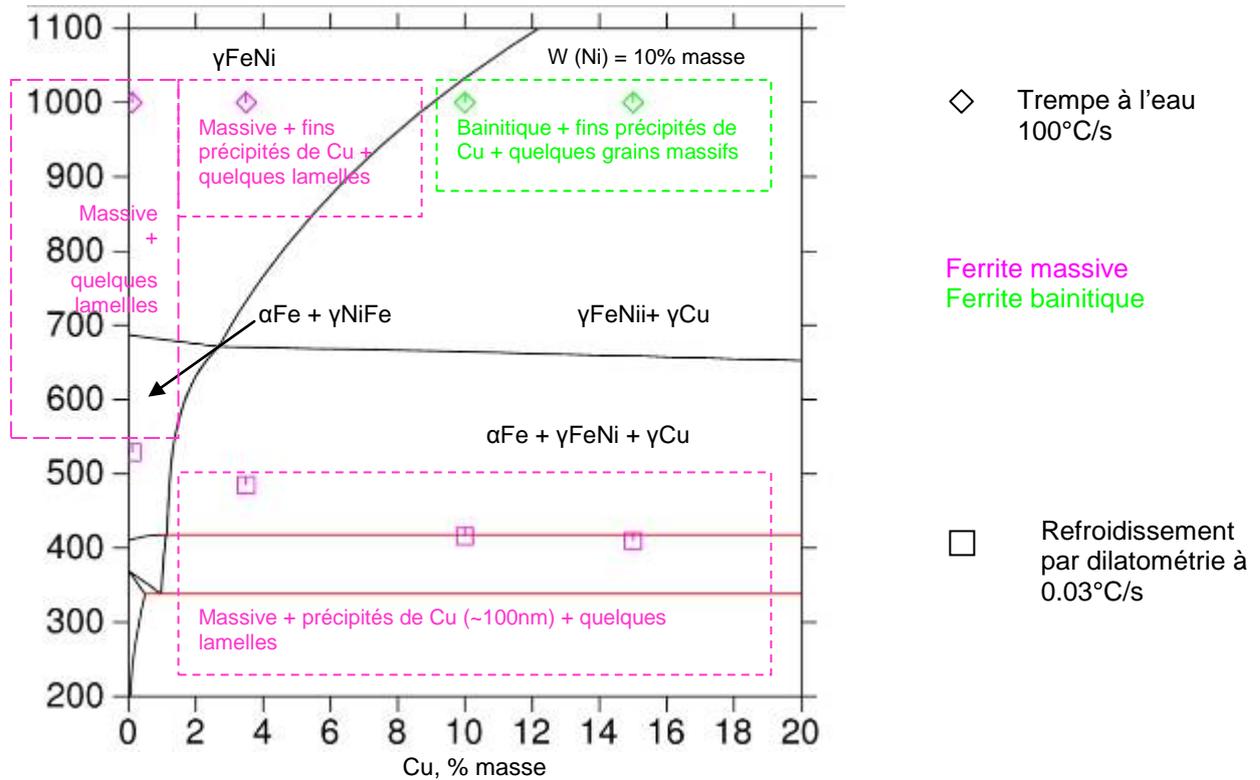


Figure II- 45 : Section isoplète à 10% en masse de Ni récapitulant les microstructures observées dans les échantillons à la suite de la trempe et du refroidissement lent (0.03°C/s)

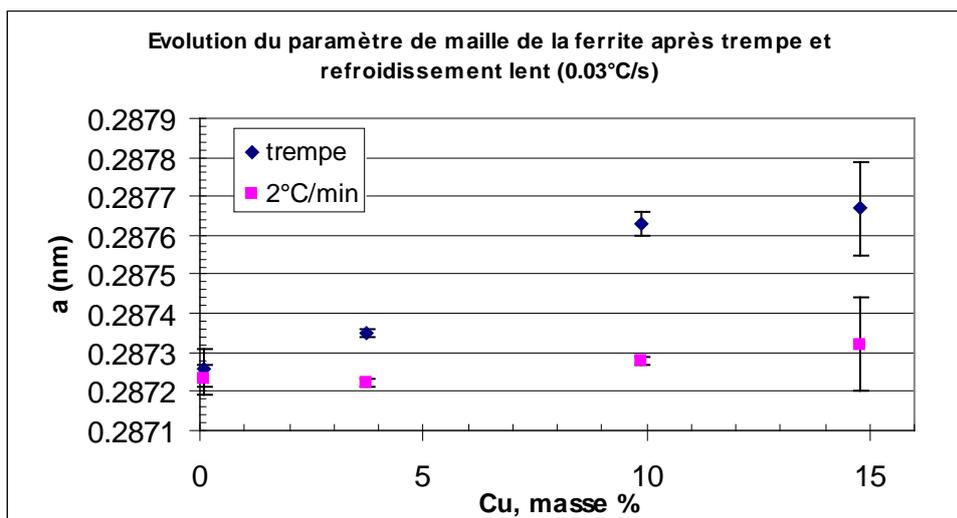


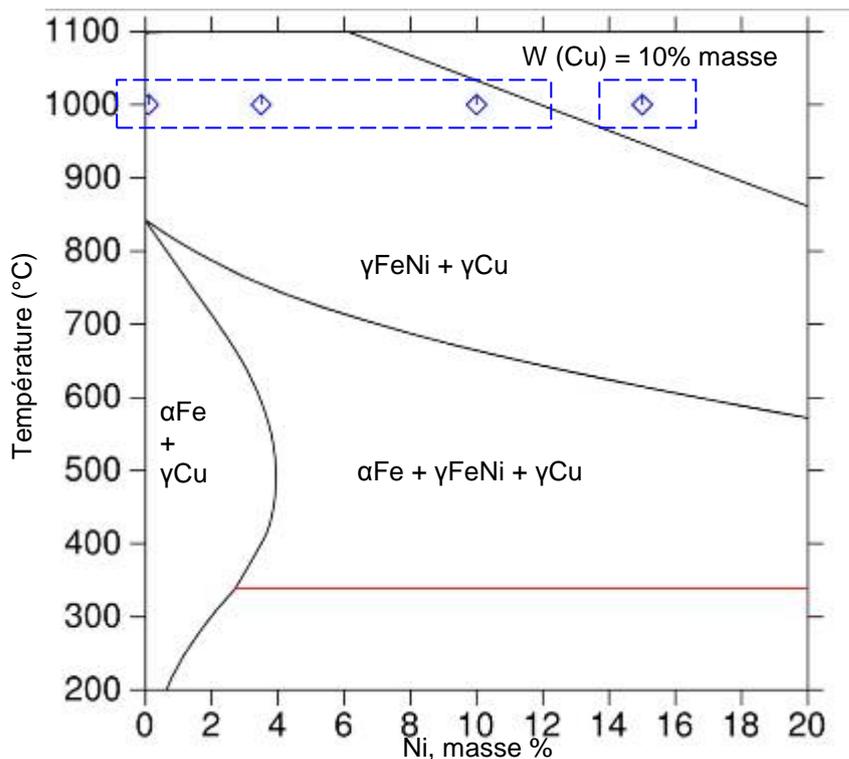
Figure II- 46 : Evolution du paramètre de maille après un affinement avec le logiciel CelRef [Lau02] de la ferrite issue de la trempe et du refroidissement lent à 0.03°C/s

## II.D Groupe d'alliages Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15\%$ en masse)

Les alliages Fe-10Cu-xNi ont été étudiés de la même façon que les alliages Fe-xCu-10Ni présentés dans la partie précédente. On étudie dans un premier temps l'influence de la composition sur la microstructure puis les résultats sont résumés en dégagant le rôle des vitesses de refroidissement ( $\sim 100^\circ\text{C/s}$  et  $0.03^\circ\text{C/s}$ ).

### II.D.1 Microstructures des alliages trempés à $100^\circ\text{C/s}$

A  $1000^\circ\text{C}$ , les trois alliages Fe-10Cu, Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu-10Ni se trouvent dans le domaine biphasé ( $\gamma\text{FeNi} + \gamma\text{Cu}$ ) où  $\gamma\text{FeNi}$  et  $\gamma\text{Cu}$  sont deux phases de structure c.f.c respectivement riche en fer et nickel et riche en Cu, tandis que l'alliage Fe-10Cu-15Ni se trouve dans le domaine monophasé  $\gamma\text{FeNi}$  également appelée austénite par la suite (Figure II- 47).



**Figure II- 47 : Section isoplète à 10% en masse de Cu indiquant les domaines de phases des alliages Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15$ ) à  $1000^\circ\text{C}$**

Alliages à fort taux de Ni :

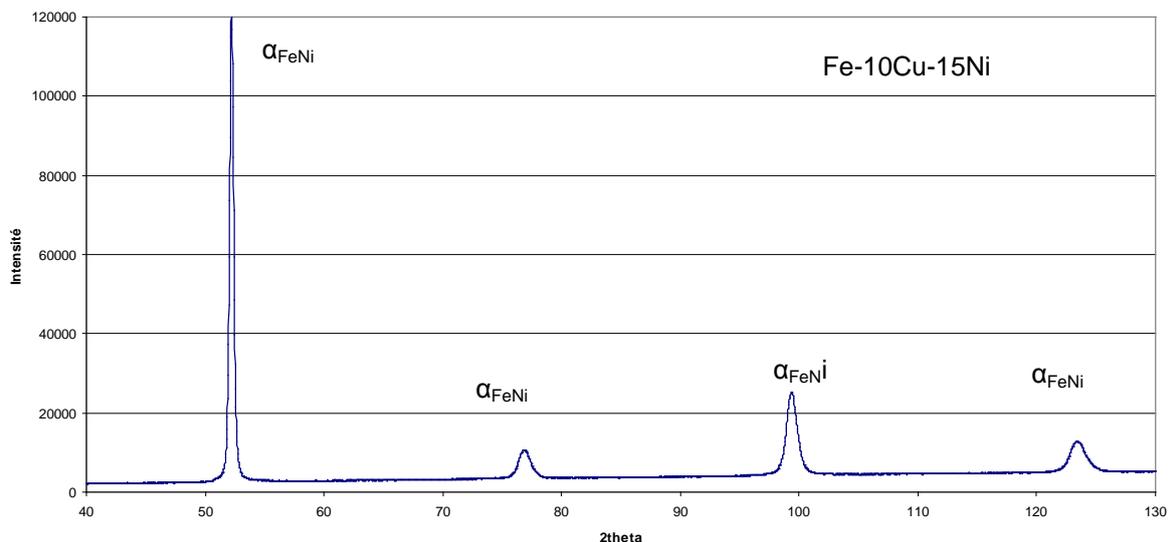
L'analyse cristallographique des phases formées à la suite de la trempe a montré la présence de la ferrite  $\alpha$  dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni (Figure II- 48) et de la ferrite  $\alpha$  associée à la phase  $\gamma_{\text{Cu}}$  dans

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

l'alliage Fe-10Cu-10Ni. Ainsi la trempe n'a pas permis de bloquer la structure haute température  $\gamma_{\text{FeNi}}$  et une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  a eu lieu. La composition des phases formées a été analysée par EDS et les résultats sont regroupés dans le Tableau II- 2 et reportés sur la Figure II- 49 en comparaison avec les compositions calculées. La composition de la phase transformée  $\alpha$  est identique à la composition de la phase  $\gamma_{\text{FeNi}}$  prévue par le diagramme. Lors de la trempe, la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  n'a donc pas entraîné de variation de composition. La caractérisation des microstructures est présentée dans le paragraphe suivant.

Après attaque au nital 5%, la surface de l'échantillon présente des stries et les anciens joints de grains de l'austénite sont mis en évidence (Figure II- 50). Lors de l'observation fine au MET, on retrouve la présence de lamelles, d'environ 0.5-0.7 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, organisées par paquets au sein desquels les lamelles sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres (Figure II- 51). Les paquets de lamelles semblent avoir grossi à partir de joints de grains rectilignes (Figure II- 52). On associe ces joints de grains rectilignes aux anciens joints de grains de l'austénite. On identifie également des grains dont les joints sont ondulés et perturbés (Figure II- 53). La présence des précipités de Cu nanométriques dans les grains de ferrite n'a pas été recherchée dans cet alliage mais elle est attendue par analogie aux observations réalisées dans les autres nuances.

Ainsi lors de la trempe, l'échantillon Fe-10Cu-15Ni présente le même comportement que les échantillons à fort taux de Cu et Ni, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, en subissant partiellement une transformation massive puis une transformation entraînant la formation de lamelles regroupées par paquets.

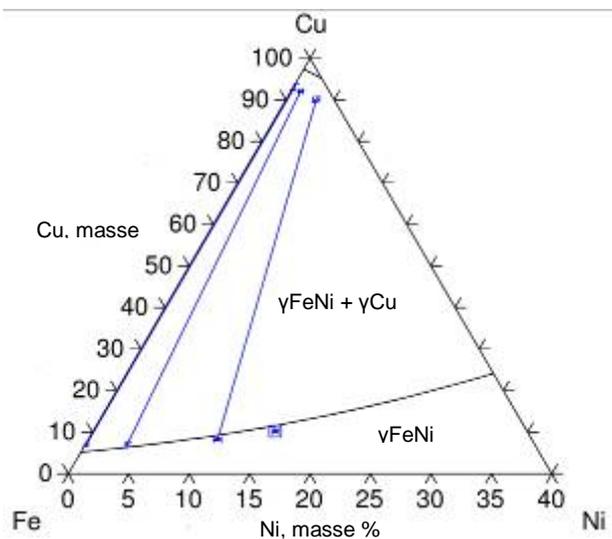


**Figure II- 48 : Diagramme de diffraction de l'alliage Fe-10Cu-15Ni recuit à 1000°C pendant 37 jours puis trempé à l'eau - Mise en évidence d'une seule phase :  $\alpha_{\text{FeNi}}$  de structure cubique centrée riche en Fe et Ni**

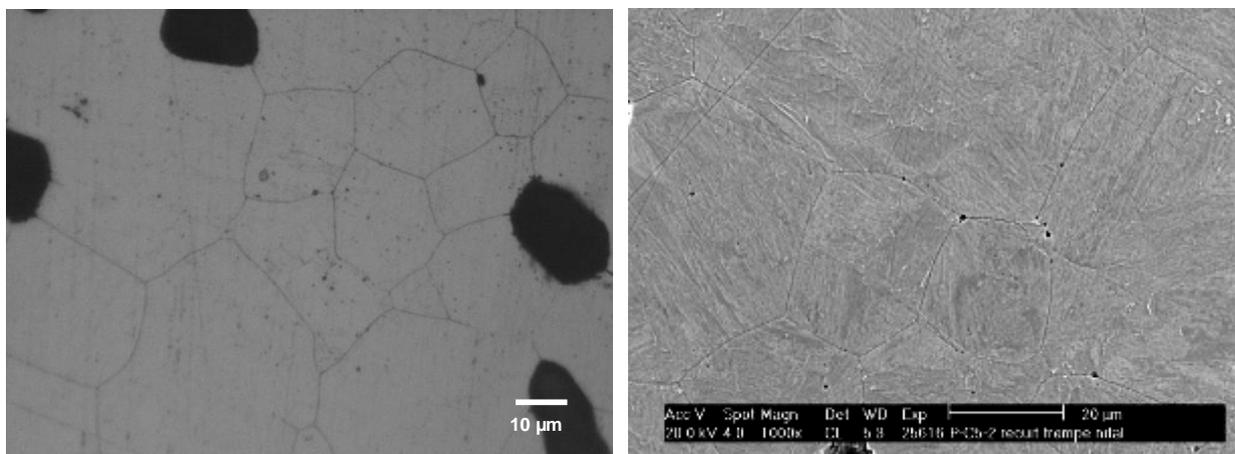
## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

Composition (masse %)		Phases caractérisées		Phases prévues par le calcul à 1000°C	
		$\gamma_{Cu}$	$\alpha_{FeNi}$	$\gamma_{Cu}$	$\gamma_{FeNi}$
Fe	79.7	8.3 +/-0.52	80.9 +/-0.06	2.9	80.3
Cu	9.9	89.3 +/-0.54	8.7 +/-0.16	94.8	9.2
Ni	10.4	2.3 +/-0.3	10.4 +/-0.12	2.2	10.5
Fe	74.9		74.7 +/-0.48		74.9
Cu	9.9		10.2 +/-0.28		9.9
Ni	15.2		15.2 +/-0.22		15.2

**Tableau II- 2 : Récapitulatif des compositions des phases formées pendant la trempe et mesurées par EDS**



**Figure II- 49 : Section isotherme à 1000°C avec le positionnement des compositions des phases expérimentales des alliages Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15$ ) mesurées par EDS**



**Figure II- 50 : Observation de stries après attaque au nital 5% et présence des anciens joints de grains de l'austénite dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni. Les parties noires sont des porosités.**

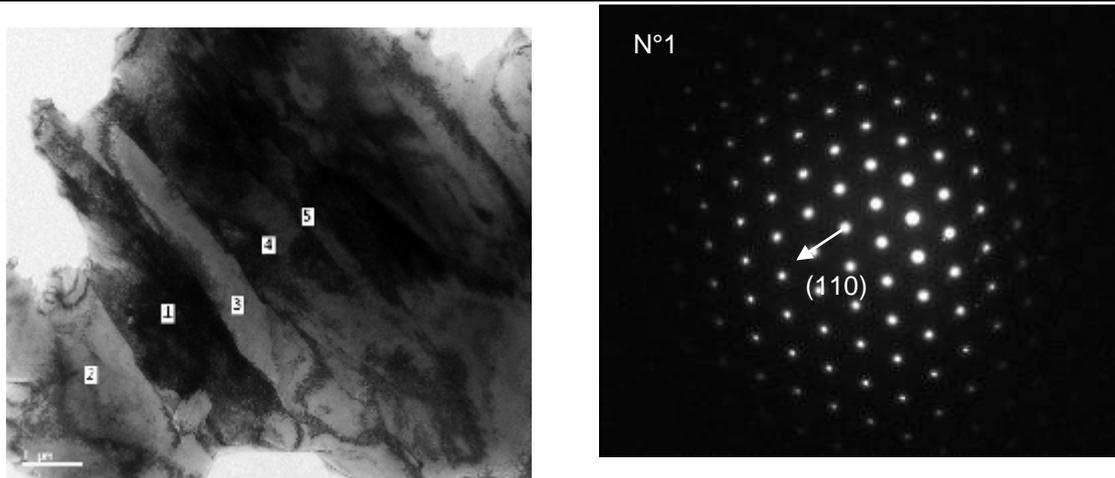


Figure II- 51 : Observation dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni de lamelles fines au MET, 0.5-0.7μm, faiblement désorientés les unes par rapport aux autres – On note que le plan moyen des joints entre lamelles est du type (110)

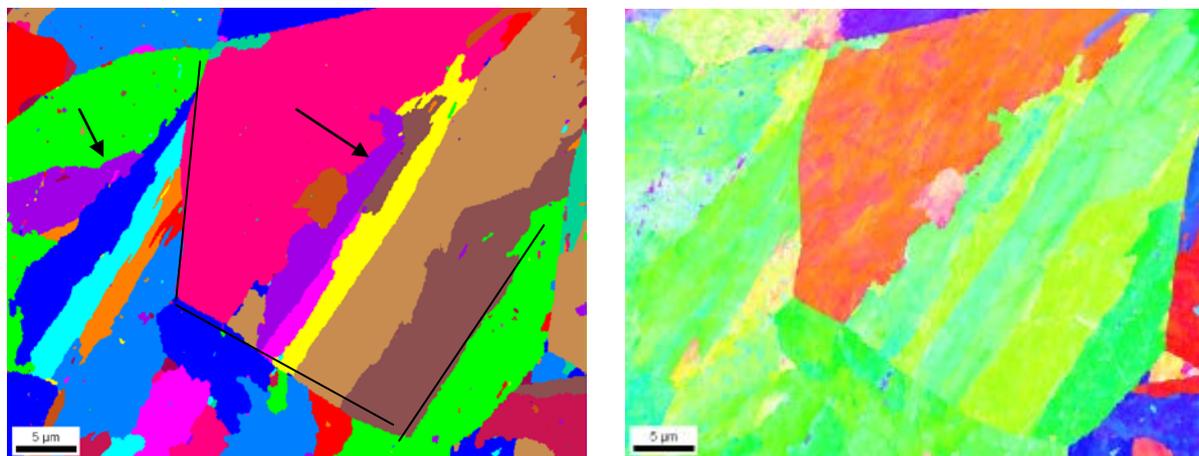


Figure II- 52 : Observation en EBSD de grains longilignes, s'apparentant à des paquets de lamelles, ainsi que de joints de grains rectilignes dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni



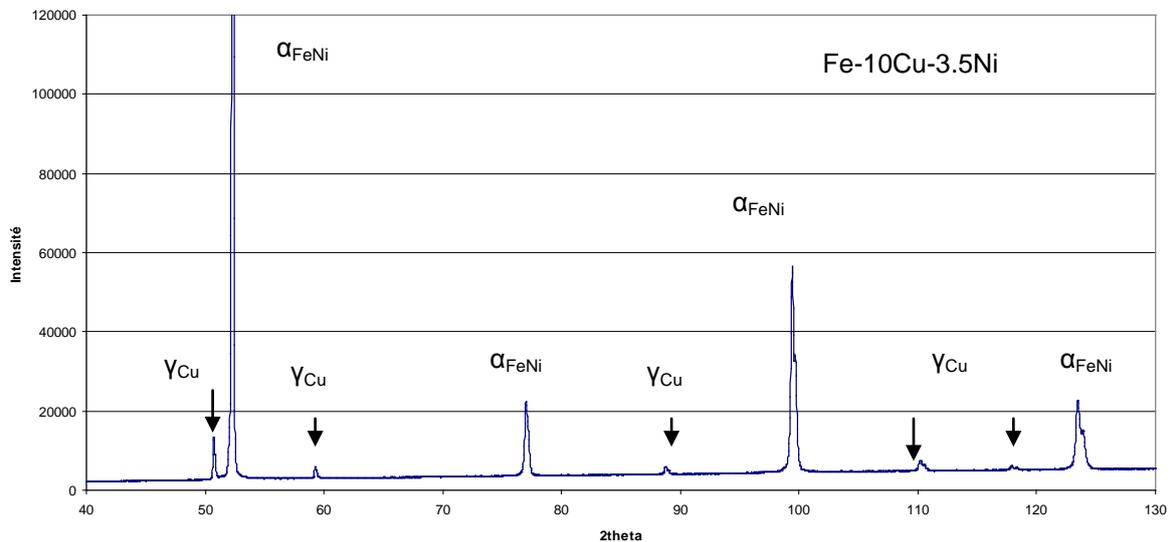
Figure II- 53 : Observation de grains aux joints ondulés et perturbés dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni

### Alliages à faible taux de Ni :

L'analyse cristallographique des phases se formant à la suite de la trempe dans les deux échantillons, Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni, a montré la présence de deux phases (Figure II- 54) : une phase c.c, ferrite  $\alpha$  et une phase c.f.c riche en Cu,  $\gamma_{Cu}$ . A 1000°C, ces alliages sont dans le domaine biphasé ( $\gamma_{FeNi} + \gamma_{Cu}$ ), la trempe n'a donc pas permis de bloquer la structure à haute température et une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  a eu lieu. Les compositions des phases formées dans chaque échantillon ont été analysées à l'EDS et sont rassemblées dans Tableau II- 3 et reportées sur la Figure II- 55. La composition de la phase  $\alpha$  est identique à la phase  $\gamma_{FeNi}$  prévue par le diagramme de phase, ce qui peut être l'indication d'une transformation massive.

La microstructure de ces deux échantillons est caractérisée en microscopie optique et électronique à balayage par une surface mouchetée (Figure II- 56). Les observations en MET et en EBSD montrent que les grains présentent des joints de grains ondulés et perturbés (Figure II- 57). De plus l'analyse poussée au MET révèle la présence d'une forte densité de dislocations ainsi que de nombreux précipités de Cu dispersés dans la matrice (Figure II- 58). Ces précipités de Cu sont très fins, de diamètre inférieur à 5 nm et sont plus facilement détectables sur les clichés de diffraction que sur les images MET.

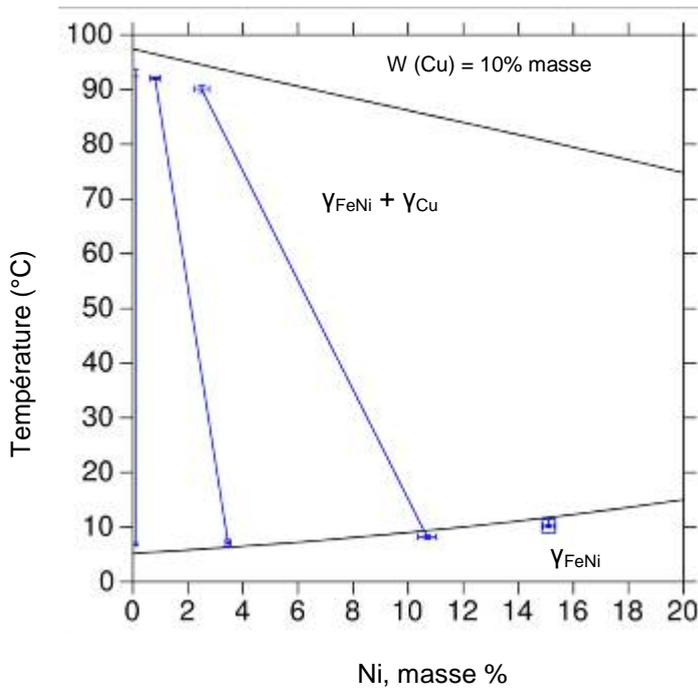
Ainsi, lors de la trempe, les deux échantillons à bas taux de Ni, Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni subissent une transformation entraînant la formation de ferrite massive ainsi que de fins précipités de Cu dispersés dans la matrice.



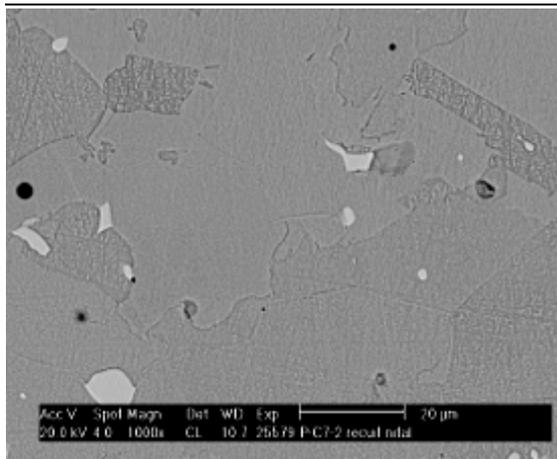
**Figure II- 54 : Diagramme de diffraction correspondant à l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni trempés - Mise en évidence de la présence de deux phases :  $\alpha_{FeNi}$  de structure cubique centrée et riche en Fe et Ni et  $\gamma_{Cu}$  de structure cubique face centrée riche en Cu – Un diagramme identique est obtenu pour l'alliage Fe-10Cu**

Composition (masse %)		Phases caractérisées		Phases prévues par le calcul à 1000°C	
		$Y_{Cu}$	$\alpha$	$Y_{Cu}$	$Y_{FeNi}$
Fe	86.5	7.13+/-0.19	89.5+/-0.4	2.7	89.9
Cu	9.9	92.1+/-0.24	7.01+/-0.66	96.5	6.4
Ni	3.6	0.82+/-0.2	3.56+/-0.1	0.8	3.7
Fe	90	9.63+/-0.7	93.02+/-0.3	2.6	94.8
Cu	9.97	93.1+/-0.7	6.98+/-0.3	97.4	5.2
Ni	0	0	0	0	0

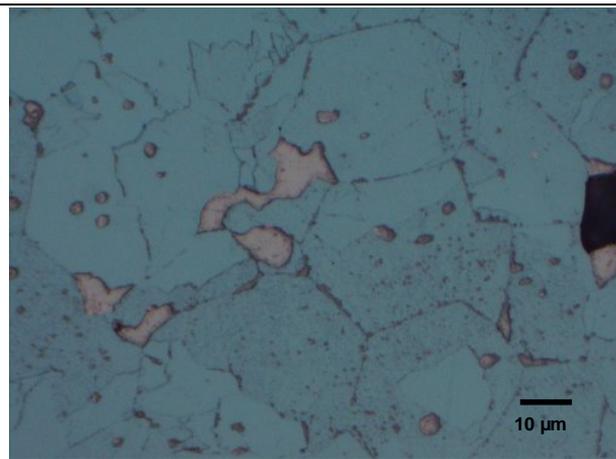
**Tableau II- 3 : Récapitulatif des compositions des phases formées pendant la trempe et mesurées par EDS**



**Figure II- 55 : Section isotherme calculée à 1000°C avec le positionnement des compositions des phases des quatre alliages Fe-10Cu-xNi (0<x<15)**

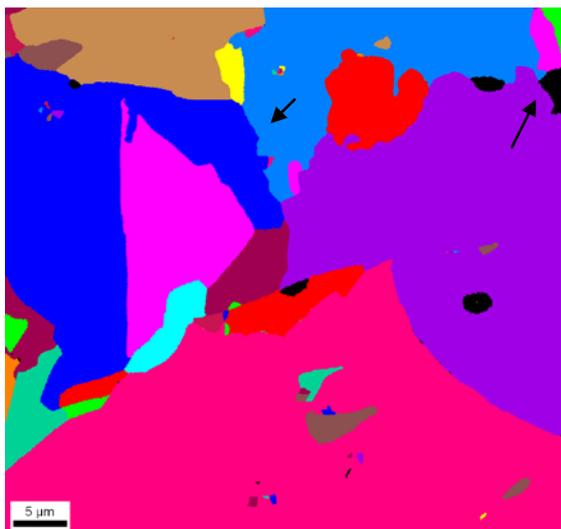
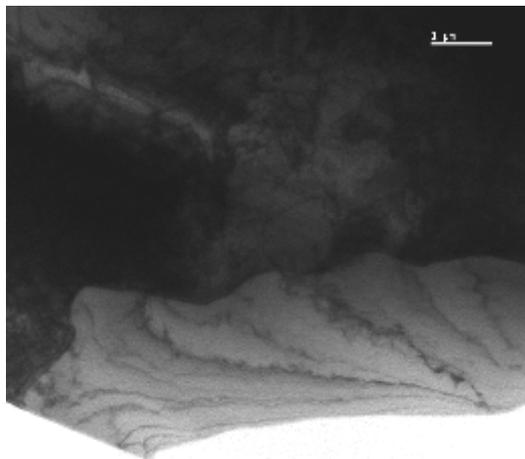


Fe-10Cu (image MEB)



Fe-10Cu-3.5Ni (image optique)

**Figure II- 56 : Observation en microscopie optique d'un mouquetage de Cu après attaque au nital 5%**

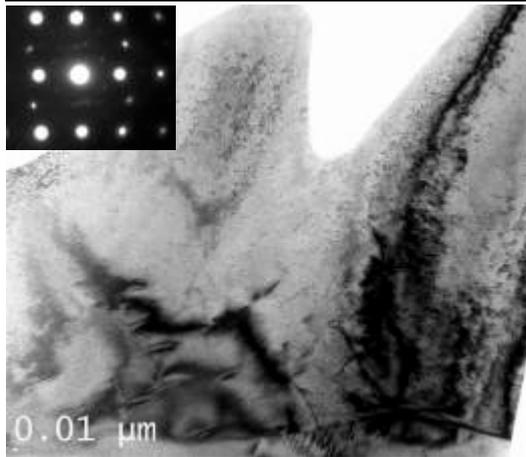


Fe-10Cu



Fe-10Cu-3.5Ni

**Figure II- 57 : Observation en EBSD de joints de grains ondulés et perturbés**



**Figure II- 58 : Observation au MET de grains aux joints ondulés avec une forte densité de dislocations ainsi que de très nombreux petits précipités de Cu inférieurs à 5 nm dans l'alliage trempé Fe-10Cu-3.5Ni**

### Synthèse sur les microstructures des alliages trempés à 100°C/s :

Lors de la trempe, les quatre échantillons de composition Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15\%$  en masse) ont subi une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  de type métastable. Deux microstructures différentes ont pu être observées et mises en relation avec la composition des échantillons.

Ainsi, les échantillons dont la composition en Ni est supérieure à 10% en masse forment lors de la trempe une ferrite mixte composée majoritairement de ferrite en lattes ainsi que de quelques grains de ferrite massive. Cette microstructure étant similaire à celle trouvée dans les échantillons à fort taux de Cu de la famille Fe-10Ni-xCu étudiée précédemment, on identifie cette ferrite en lattes comme étant de la ferrite bainitique.

Les échantillons dont la composition en Ni est inférieure à 3.5% forment une ferrite simple composée de ferrite aux joints de grains ondulés et perturbés. Cette microstructure s'apparente à de la ferrite massive.

### II.D.2 Microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s

#### Interprétation des courbes de dilatométrie :

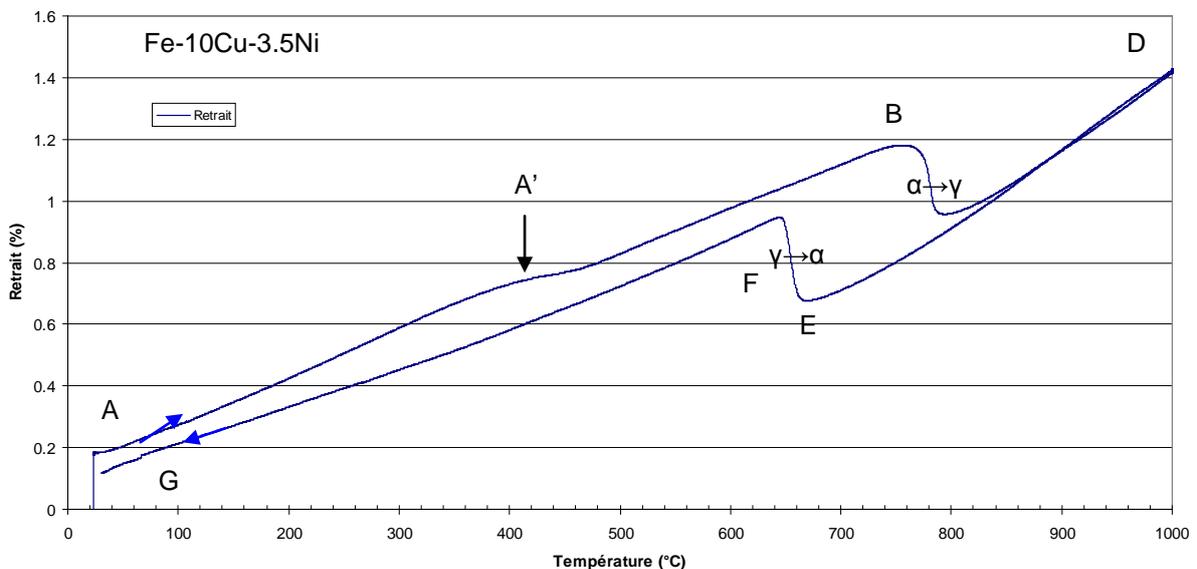
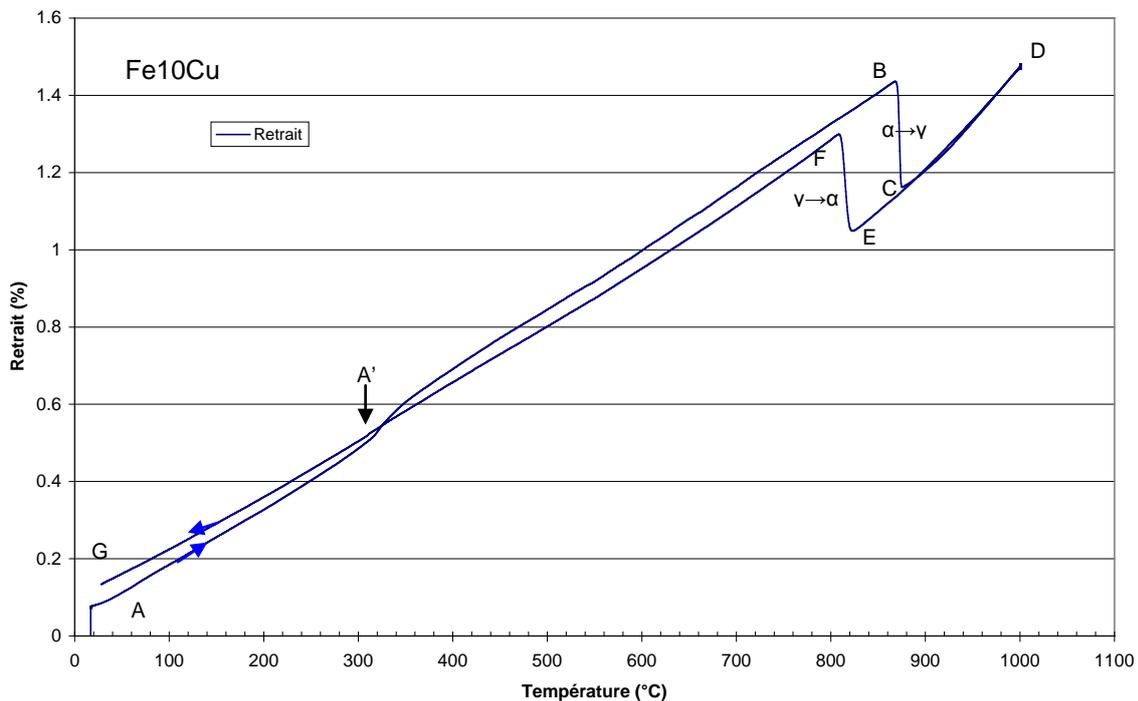
A la suite du recuit à 1000°C et de la trempe à l'eau, les quatre échantillons de la famille Fe-10Cu-xNi ont suivi un cycle de dilatométrie jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 0.03°C/s avec un palier d'1h à 1000°C, tout le cycle s'étant déroulé sous hydrogène. Sur la Figure II- 59 sont représentés trois cycles caractéristiques des quatre compositions.

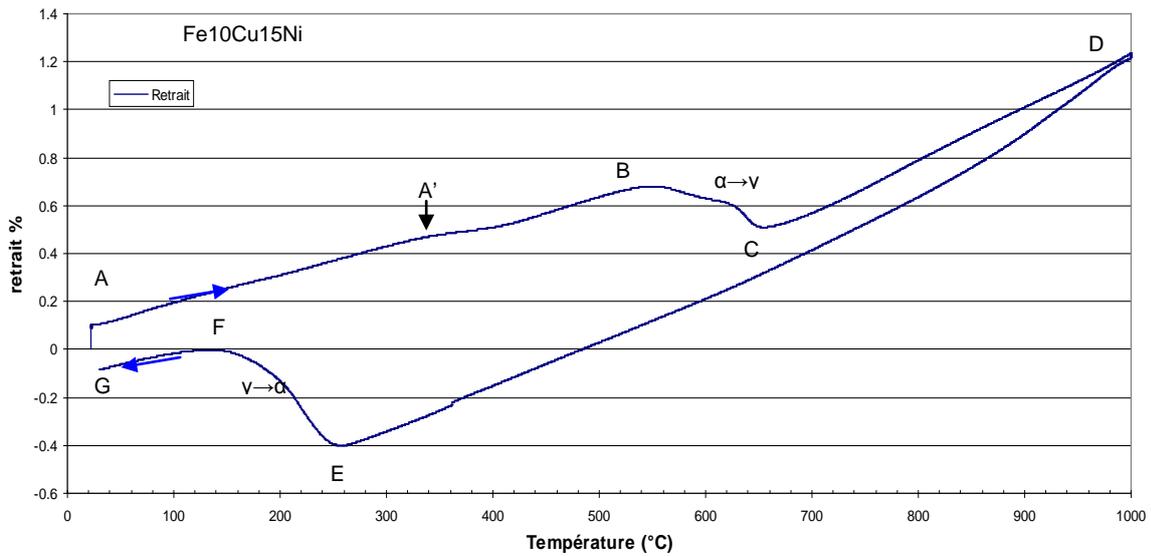
La différence majeure entre les trois types de courbes concerne le retrait lors de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  au chauffage mais également au refroidissement (Figure II- 59). La courbe de dilatométrie de

---

## Chapitre II Microstructures des alliages gros grains

l'échantillon Fe-10Cu-15Ni présente une double inflexion lors de la transformation  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  (au chauffage et au refroidissement), double inflexion qui n'est pas visible sur le cycle de l'échantillon Fe-10Cu. De plus dans le cas de la courbe de dilatométrie de l'alliage Fe-10Cu, l'hystérésis est très faible contrairement à la courbe de dilatométrie pour la composition Fe-10Cu-15Ni. Sur les trois courbes de dilatométrie présentées ici, on observe de nouveau que l'expansion de la ferrite au cours du chauffage n'est pas uniforme: l'alliage Fe-10Cu présente une expansion, notée A' sur la courbe, d'environ 0.1% alors que les alliages Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu-15Ni présentent eux un retrait d'environ 0.1%. Tous ces changements se déroulent entre 300 et 400°C et uniquement dans les échantillons contenant du Cu.

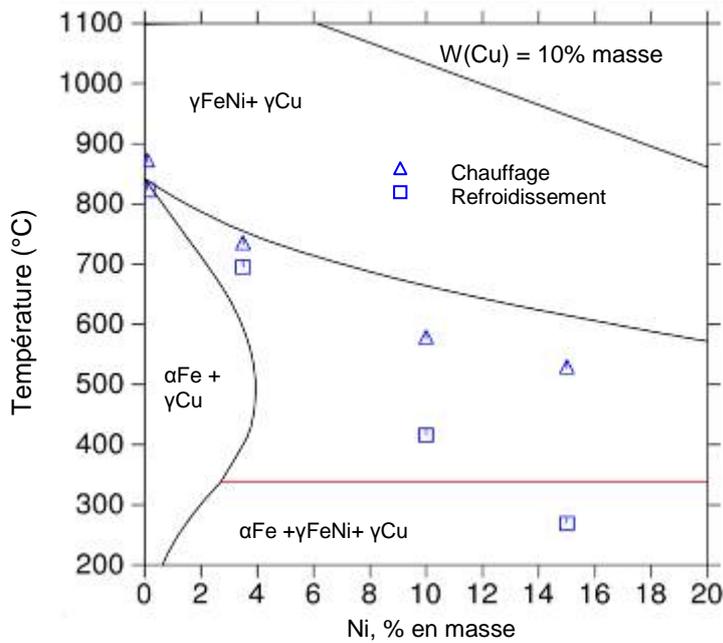




**Figure II- 59 : Trois cycles de dilatométrie typiques des alliages de la famille Fe-10Cu-xNi – Vitesses de chauffage et de refroidissement de 0.03°C/s, palier d’1h à 1000°C, sous H<sub>2</sub>**

Températures de transformation expérimentales et calculées :

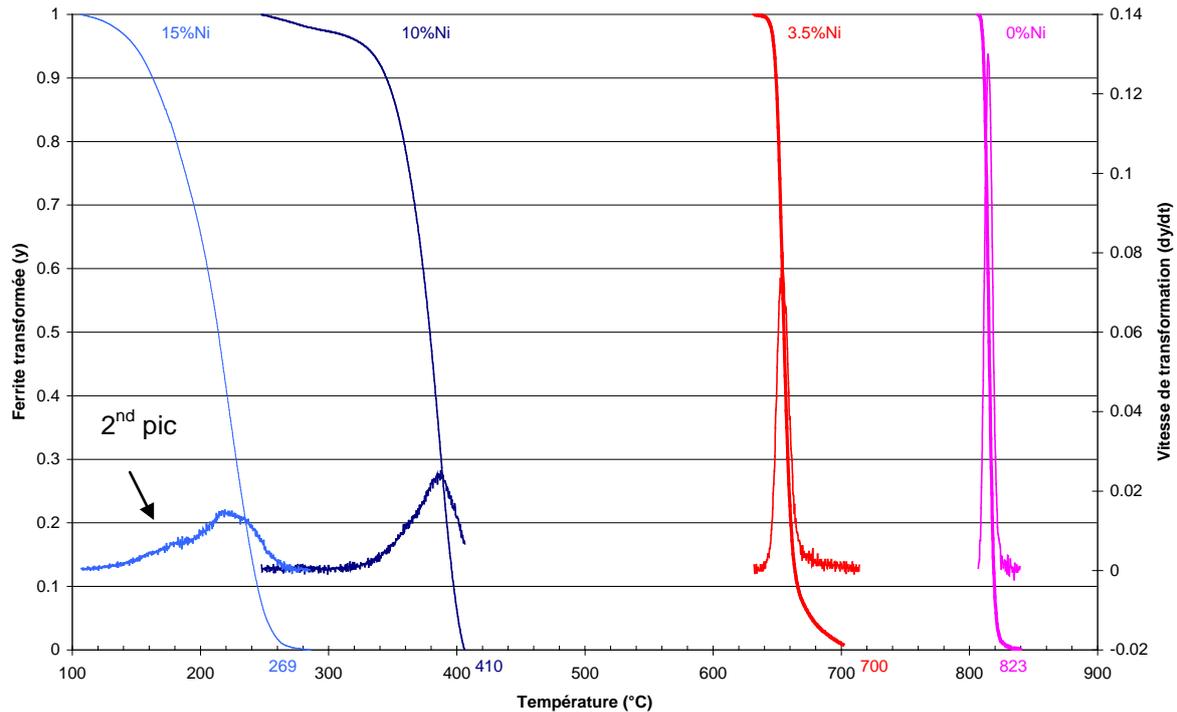
Sur la section isoplète à 10% en masse de Cu (Figure II- 60), les températures de transformation expérimentales relevées pour les quatre échantillons ont été récapitulées. Pour les trois échantillons présentant un taux de Ni non nul, les températures de transformation expérimentales que ce soit lors du chauffage ou lors du refroidissement sont inférieures aux températures de transformation de l'équilibre thermodynamique. Les températures de transformation au chauffage et au refroidissement de l'échantillon Fe-10Cu encadrent la température de transformation thermodynamique correspondant à la transformation eutectoïde ( $\gamma_{FeNi} \rightarrow \alpha_{Fe} + \gamma_{Cu}$ ) à 843°C.



**Figure II- 60 : Section isoplète calculée à 10% en masse de Cu – Valeurs expérimentales des températures de début de transformation au chauffage et au refroidissement**

Influence de Ni sur les températures de transformation :

Le graphe de la Figure II- 61, représentant le taux de ferrite transformé lors du refroidissement lent en fonction de la température, indique que plus la teneur en Ni dans l'échantillon est importante, plus les températures de transformation sont décalées vers de plus basses températures. On note également un étalement du pic de vitesse quand la teneur en Ni augmente, montrant que la transformation met plus de temps à se terminer. Un second pic est visible pour la composition Fe-10Cu-15Ni qui doit correspondre à la présence d'une seconde transformation au cours du refroidissement.



**Figure II- 61 : Influence du taux de Ni sur les températures de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  et les vitesses de transformation lors du refroidissement à 0.03°C/s**

Microstructures des alliages à fort taux de Ni :

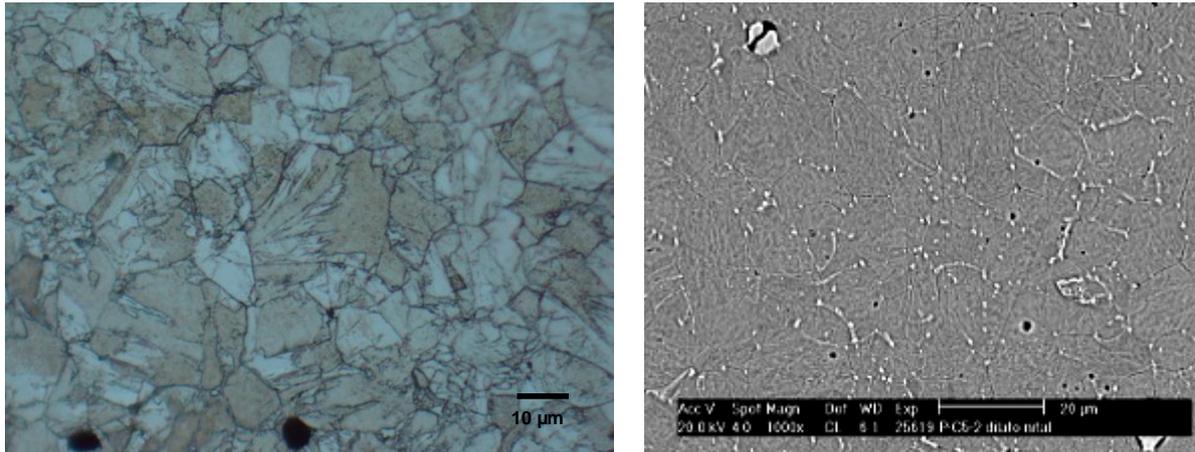
Après le refroidissement à 0.03°C/s, l'échantillon Fe-10Cu-15Ni est composé de ferrite  $\alpha$  riche en fer et de la phase  $\gamma_{Cu}$ , comme les deux échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni traités dans la partie précédente (III-C-2).

La microstructure de cet échantillon après attaque au nital semble présenter des stries (Figure II- 62) contrairement à celle de l'échantillon Fe-10Cu-10Ni (Figure II- 36). On note également l'apparition de nombreux précipités de Cu aux joints de grains (Figure II- 62). Les analyses fines au MET et en EBSD montrent que de nombreux grains présentent des joints ondulés et perturbés (Figure II- 63). Des lamelles organisées par paquets et présentant des désorientations de 10°, 60° et 70° autour de la direction  $\langle 110 \rangle$  sont également observées (Figure II- 64). Enfin de nombreux précipités de Cu de diamètre inférieur à 100 nm sont dispersés dans toute la matrice (Figure II- 65).

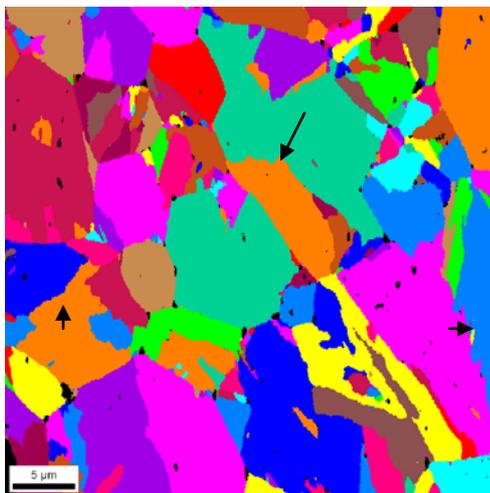
Le cycle de dilatométrie des deux échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-10Cu-15Ni présente une double inflexion lors de la transformation de phases  $\gamma \rightarrow \alpha$ . La Figure II- 66 représentant la vitesse de transformation de la ferrite au cours du refroidissement pour l'échantillon Fe-10Cu-15Ni indique que le premier pic se termine lorsque 70% environ de ferrite a été transformée. Le second pic correspond alors à la formation des 30% de ferrite restante. D'après l'observation des microstructures, on peut donc supposer que lors du refroidissement à 0.03°C/s, environ 70% d'austénite commence à se transformer en ferrite massive puis les 30% d'austénite résiduelle finissent de se transformer, à plus basses températures, en ferrite en lattes. On peut noter que la proportion de ferrite en lattes dans

l'échantillon Fe10Cu15Ni (~30%) est plus importante que celle dans l'échantillon Fe-10Cu-10Ni (environ 15%). Cette différence de proportion entre les deux échantillons peut expliquer que l'on observe des stries dans l'échantillon Fe-10Cu-15Ni et que l'on ne les voit pas dans l'échantillon Fe-10Cu-10Ni.

Ainsi lors d'un refroidissement à 0.03°C/s, les échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-10Cu-15Ni subissent une transformation entraînant la formation d'une ferrite métastable mixte composée majoritairement de ferrite massive avec des précipités de Cu de différentes tailles ainsi qu'une faible proportion de lamelles.



**Figure II- 62 : Observation sur la micrographie optique (a) et au MEB (b) après attaque au nital de stries avec de nombreux précipités de Cu aux joints de grains dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni refroidi à 0.03°C/s**



**Figure II- 63 : Observation de grains aux joints ondulés dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni refroidi à 0.03°C/s**

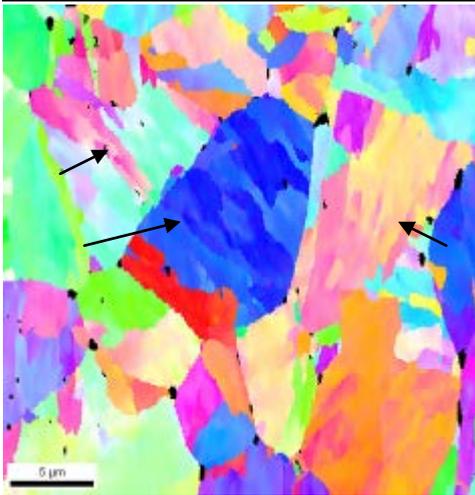


Figure II- 64 : Observations de lamelles de 0.3 à 0.1 µm organisées par paquets avec des désorientations de 10°, 60° et 70° autour de la direction <011> dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni refroidi à 0.03°C/s

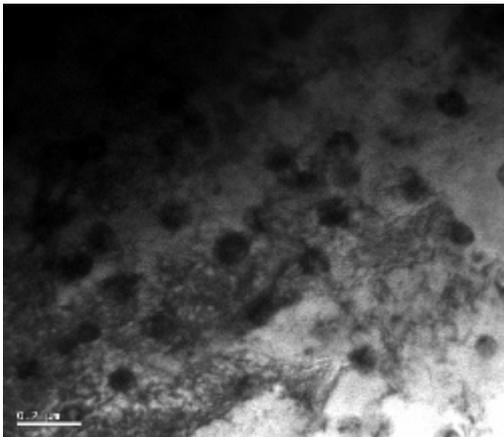
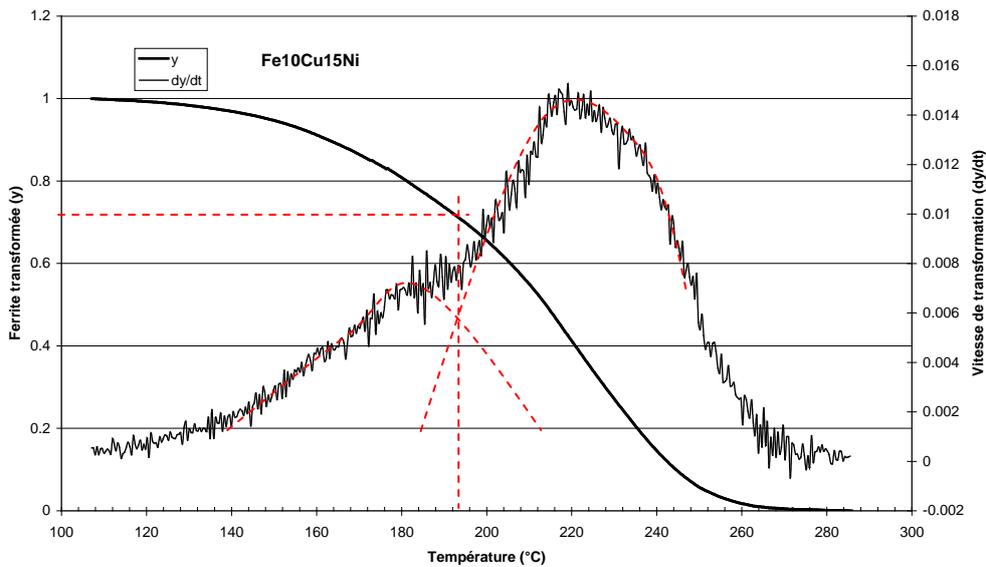


Figure II- 65 : Observation de précipités de Cu de différentes tailles (<100 nm) dans l'alliage Fe-10Cu-15Ni refroidi à 0.03°C/s

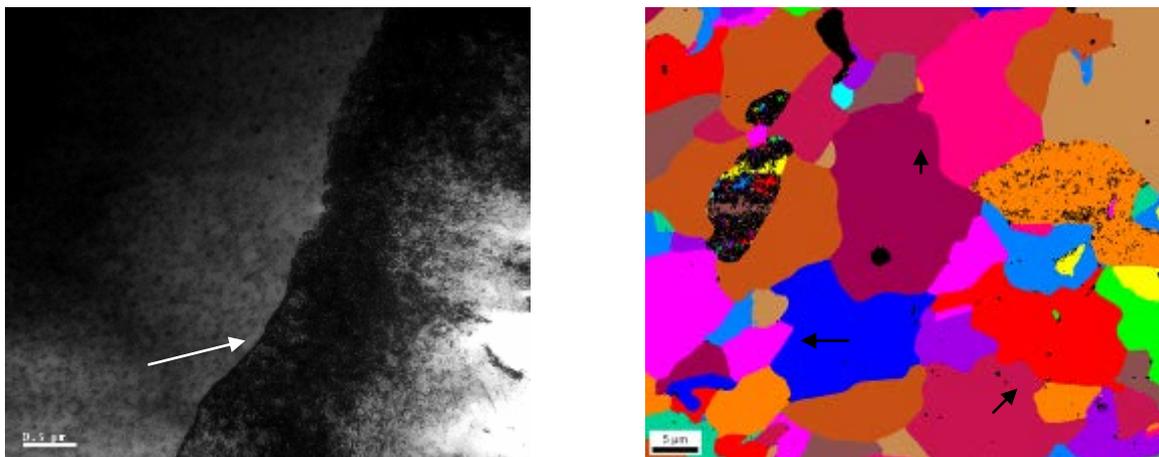


**Figure II- 66 : Vitesse de transformation de la ferrite lors du refroidissement en fonction de la température**

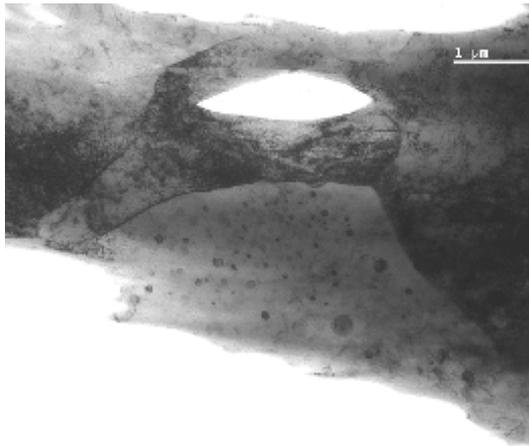
Microstructure de l'alliage à faible teneur en Ni :

L'analyse cristallographique des phases se formant à la suite d'un cycle de dilatométrie à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$  dans l'échantillon Fe-10Cu-3.5Ni montre la présence de deux phases : de la ferrite  $\alpha$  et une phase c.f.c riche en Cu. Les grains de ferrite  $\alpha$  présentent des joints de grains ondulés et perturbés (Figure II- 67). On observe également la présence de précipités de Cu de différentes tailles ( $<300\text{ nm}$ ) dispersés dans les grains (Figure II- 68).

Ainsi lors d'un refroidissement lent à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$ , l'échantillon Fe-10Cu-3.5Ni subit une transformation entraînant la formation d'une ferrite métastable simple caractérisée par des grains aux joints ondulés et perturbés dans laquelle sont dispersés de nombreux précipités de Cu.



**Figure II- 67 : Observation de joints de grains ondulés et perturbés dans l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni après le refroidissement à  $0.03^{\circ}\text{C/s}$**



**Figure II- 68 : Observation de précipités de Cu de différentes tailles (<300 nm) dans l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni après le refroidissement à 0.03°C/s**

### Microstructure de l'alliage sans Ni :

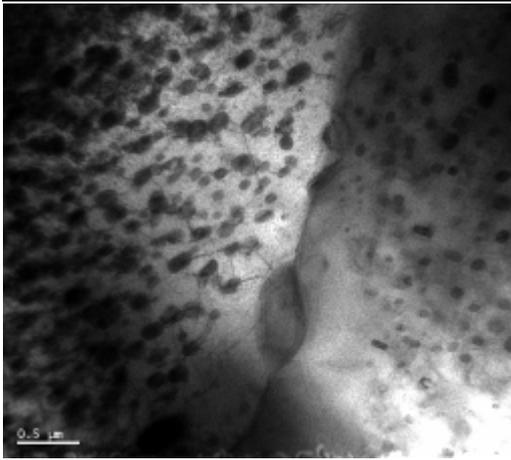
Après le cycle de dilatométrie à 0.03°C/s, l'échantillon Fe-10Cu est constitué de deux phases : de la ferrite  $\alpha$  et une phase c.f.c riche en Cu. Les résultats d'analyse fine en MET et EBSD montrent que tous les grains présentent des joints de grains ondulés (Figure II- 69). On observe également la présence de précipités de Cu de différentes tailles (<200 nm) dispersés dans la matrice, (Figure II- 70).

Ainsi lors d'un refroidissement lent à 0.03°C/s l'échantillon Fe-10Cu subit une transformation stable entraînant la formation d'une ferrite simple caractérisée par des grains aux joints ondulés et sans heurts dans laquelle sont dispersés de nombreux précipités de Cu.



**Figure II- 69 : Observation de grains aux joints ondulés dans l'alliage Fe-10Cu refroidi à 0.03°C/s**

---



**Figure II- 70 : Observation de nombreux précipités de Cu (<200 nm) dispersés dans la matrice et dans les joints de grains**

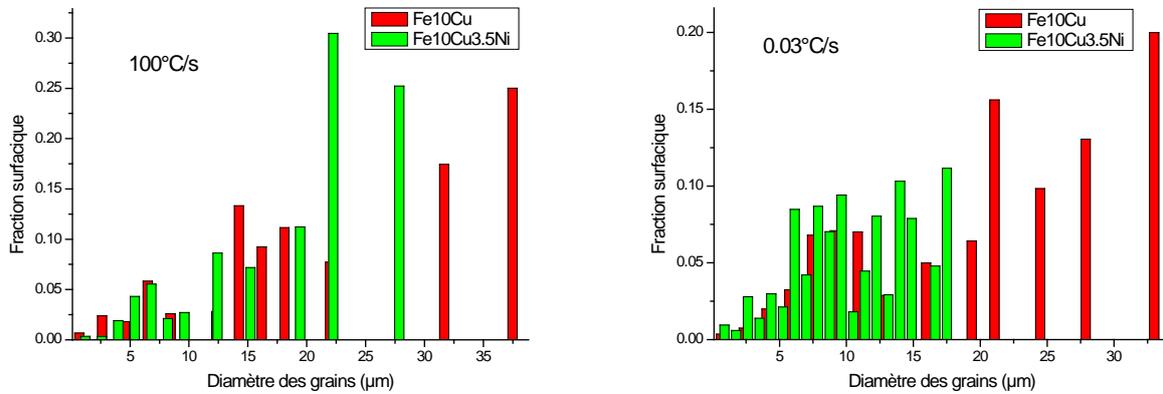
### Synthèse sur les microstructures des alliages refroidis à 0.03°C/s :

Lors du refroidissement lent à 0.03°C/s, les trois échantillons de composition Fe-xCu-10Ni (3.5<x<15% en masse) ont subi une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  de type métastable. L'échantillon Fe-10Cu, sans nickel, a subi lors du refroidissement lent, la transformation eutectoïde prévue par le diagramme de phases.

Pour ces quatre échantillons, trois microstructures différentes ont été mises en évidence. Tout d'abord, la microstructure de l'échantillon Fe-10Cu issue de la transformation stable est caractérisée par des grains aux joints ondulés et sans heurts. L'alliage avec une faible teneur en Ni, Fe-10Cu-3.5Ni est composée d'une ferrite simple caractérisée par des grains aux joints ondulés et perturbés qui s'apparente à de la ferrite massive. Enfin, les alliages à fort taux de Ni, Fe-10Cu-10Ni et Fe-10Cu-15Ni, forment une ferrite mixte composée majoritairement par de la ferrite massive et quelques lamelles. La ferrite caractérisée par des lamelles s'apparente à de la ferrite bainitique. Pour les quatre échantillons, la taille des précipités de Cu observés est bien supérieure à celle observée dans les échantillons trempés. Le grossissement des précipités est lié en partie à la diffusion du Cu dans l'alliage au cours du refroidissement lent.

En ce qui concerne la taille de grains, on peut noter qu'après le refroidissement lent, la taille de grains est plus fine dans l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni que dans l'alliage Fe-10Cu (Figure II- 71). Cependant, on observe déjà la même différence entre les alliages après la trempe (Figure II- 71), ce qui laisserait penser que la présence du Ni favorise la diminution de la taille de grains.

Ainsi, il apparaît que dès les faibles teneurs en Ni, la formation de phase métastable lors d'un refroidissement lent est favorisée.



**Figure II- 71 : Observation de l'évolution de la taille des grains des alliages Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni après la trempe et le refroidissement à 0.03°C/s**

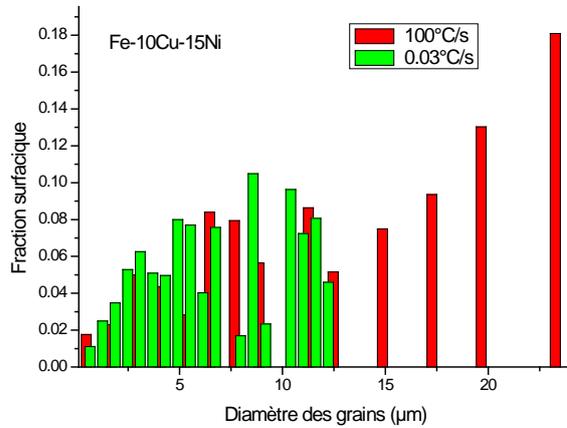
### II.D.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur les microstructures

#### Alliages à fort taux de Ni :

Le comportement de l'alliage Fe-10Cu-15Ni au cours de la trempe et du refroidissement lent est similaire au comportement des échantillons à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, étudiés dans la partie précédente. Lors de la trempe il y a formation d'une ferrite mixte composée majoritairement par de la ferrite bainitique, caractérisée par des lamelles, et minoritairement par de la ferrite massive ainsi que par de très fins précipités de Cu. Lors du refroidissement lent il y a également formation de ferrite mixte mais composée majoritairement par de la ferrite massive, de gros précipités de Cu dispersés dans la matrice ainsi que minoritairement par de la ferrite bainitique. Pour cet échantillon à fort taux de Ni, deux types de transformation sont observés en fonction de la gamme de vitesse de refroidissement. La proportion de ferrite bainitique à la suite du refroidissement lent est plus importante dans l'échantillon Fe-10Cu-15Ni (environ 30% de ferrite bainitique) que dans les deux autres échantillons Fe-10Cu-10Ni et Fe-10Ni-15Cu (environ 15% de ferrite bainitique). Un fort taux de Ni semble donc favoriser la formation de la ferrite bainitique.

La Figure II- 72 indique que la taille de grains de la ferrite issue du refroidissement lent, ferrite massive, s'est affinée par rapport à celle issue de la trempe, ferrite bainitique. Cet affinement de la taille de grains est probablement lié au changement de type de transformation. On peut penser que les lamelles fines issues de la trempe ont produit une microstructure fine pour l'austénite formée au cours du chauffage du cycle de dilatométrie puis que ces grains fins ont servi de sites de germination

pour la ferrite massive lors du refroidissement. Une grande densité de lamelles après la trempe produit ainsi de nombreux grains de ferrite massive.



**Figure II- 72 : Observation d'un affinement de la taille de grains entre la microstructure trempée et la microstructure refroidie à 0.03°C/s**

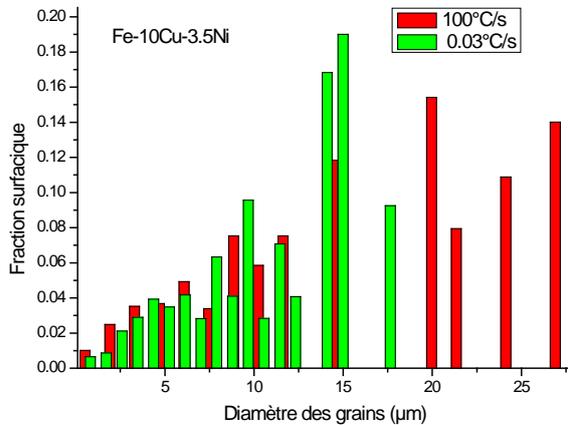
### Alliages à bas taux de Ni :

La microstructure de l'échantillon Fe-10Cu-3.5Ni a peu évolué entre la trempe et le refroidissement lent : dans les deux cas, il y a eu formation de ferrite massive. Seule la taille des précipités de Cu a évolué entre les deux modes de refroidissement : lors de la trempe il y a formation de fins précipités de Cu de diamètre inférieur à 5 nm alors que lors du refroidissement lent à 0.03°C/s les précipités de Cu sont plus gros de diamètre maximal de l'ordre de 300 nm.

Lors de la trempe, l'alliage Fe-10Cu subit une transformation de type métastable entraînant la formation de ferrite massive alors que lors du refroidissement à 0.03°C/s, l'alliage Fe-10Cu subit la transformation de phases prédite par le diagramme de phases. La ferrite massive est caractérisée par des grains aux joints ondulés et perturbés alors que la ferrite stable est caractérisée par des joints ondulés et sans heurts.

Contrairement aux alliages Fe-10Ni à bas taux de Cu (Figure II- 44), l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni voit sa taille de grains diminuée à la suite du refroidissement à 0.03°C/s par rapport à la trempe (Figure II- 73). Les précipités de Cu présents dans cet alliage étant relativement gros (300 nm), on peut supposer que leur présence a gêné le grossissement des grains de ferrite lors du refroidissement à 0.03°C/s. De plus cette différence de comportement entre l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni (grossissement des grains entre la trempe et le refroidissement lent) et Fe-10Cu-3.5Ni (diminution de la taille de grains) pourrait également être liée à la vitesse de diffusion des éléments dans la matrice  $\alpha$ Fe. Cependant, les phénomènes de grossissement et d'affinement de la taille de grains vont fortement dépendre de l'histoire thermique des échantillons donc des données supplémentaires, comme la taille de grains de

l'austénite à haute température, seraient nécessaires pour approfondir l'explication de ces phénomènes.



**Figure II- 73 : Observation de l'affinement de la taille de grains entre la microstructure trempée et la microstructure refroidie à 0.03°C/s**

### Synthèse :

La Figure II- 74 récapitule les microstructures observées pour chaque échantillon et chaque vitesse de refroidissement. Pour les alliages Fe-10Cu-xNi ( $0 < x < 15$  % en masse), il apparaît qu'un faible taux de Ni est suffisant pour induire la formation de ferrite métastable lors d'un refroidissement lent à 0.03°C/s. La Figure II- 75 montre que le paramètre de maille de la phase  $\alpha$  formée à la suite du refroidissement lent est systématiquement inférieur à celui de la phase  $\alpha$  issue de la trempe. Ainsi, la vitesse de refroidissement à 0.03°C/s est suffisamment lente pour permettre la diffusion du cuivre de la matrice vers la phase Cu, les phases tendant ainsi vers les conditions d'équilibre.

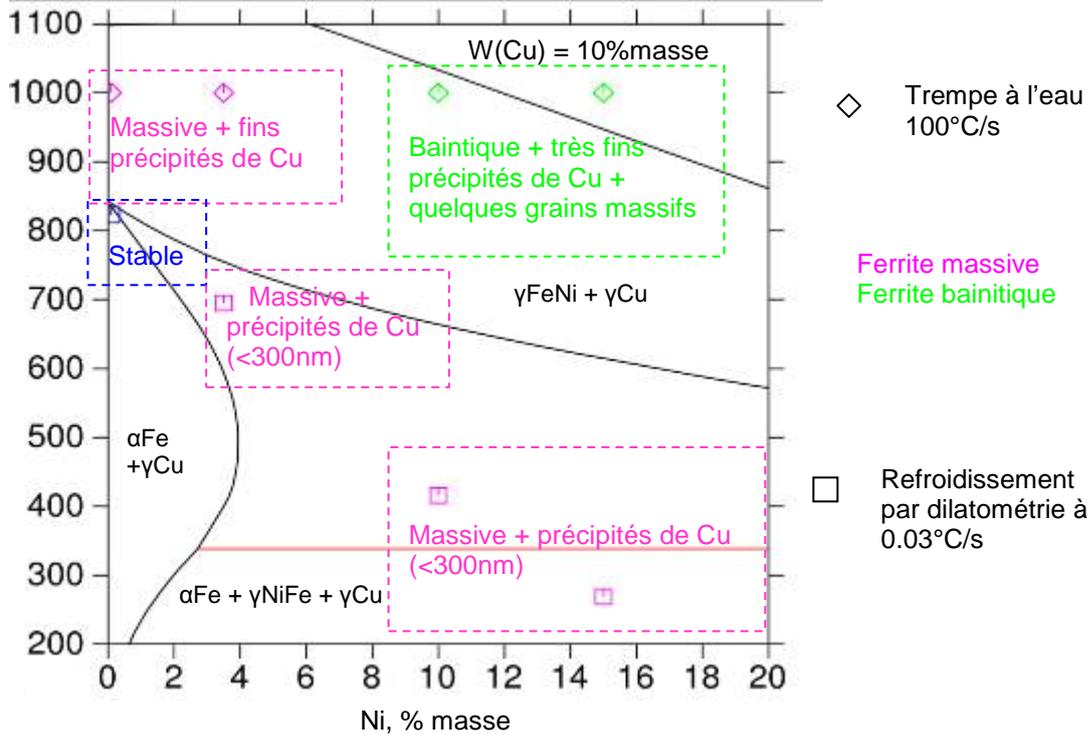


Figure II- 74 : Section isoplète calculée à 10 % en masse de Cu récapitulant les microstructures observées dans les échantillons à la suite de la trempe et du refroidissement lent (0.03°C/s)

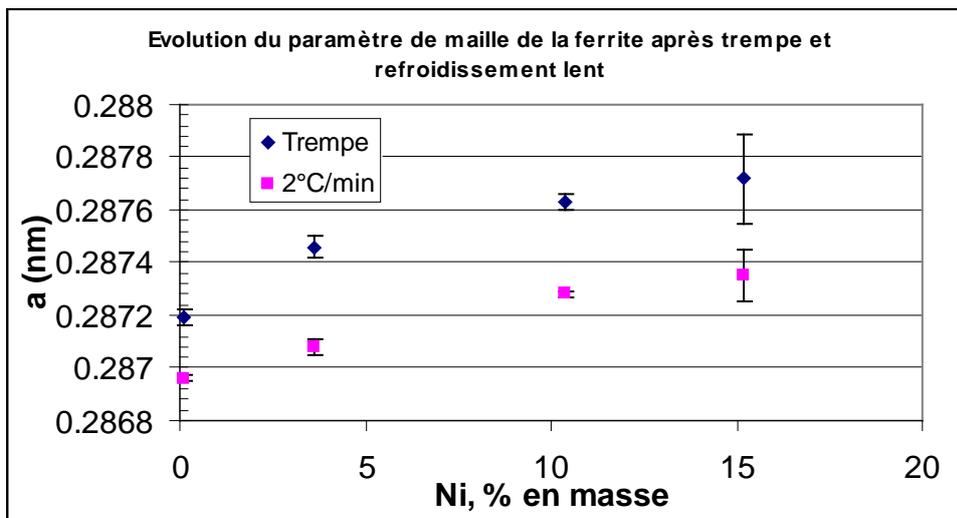


Figure II- 75 : Evolution du paramètre de maille de la ferrite issue de la trempe et issue du refroidissement lent, après affinement avec le logiciel CelRef [Lau02] [87]

## II.E Synthèse – Lien microstructure-dureté

Les essais de nanoindentation ont révélé des dispersions des valeurs de module d'Young et de dureté pour les teneurs en Cu et Ni inférieures à 20% en masse et l'on avait émis l'hypothèse que ces variations pouvaient être dues à des variations microstructurales. Etant donné que l'analyse des microstructures qui vient d'être présentée met en évidence la présence de différents types de ferrites ainsi que de précipités de Cu de différentes tailles, il est intéressant d'étudier l'évolution des duretés

---

de ces alliages gros grains. L'essai de dureté a été privilégié sur l'essai de flexion trois points (détermination du module d'Young) en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son caractère peu destructif.

### II.E.1 Microstructures et dureté des alliages trempés à 100°C/s

Des mesures de microdureté ont été effectuées dans la matrice ferritique sur tous les échantillons sous une charge de 0.01 Kg. L'utilisation de la microdureté par rapport à la macrodureté permet de réduire les effets de taille de grains ainsi que de l'influence de la phase riche en Cu,  $\gamma_{Cu}$ .

Les mesures de microdureté réalisées sur les alliages trempés à 100°C/s mettent en évidence deux domaines (Figure II- 76). Le premier domaine dans lequel on retrouve les quatre alliages à bas taux de Cu et Ni : Fe-10Ni, Fe-3.5Cu-10Ni, Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni se situe dans une gamme de microduretés inférieures à 300 HV<sub>0.01</sub>. Ces quatre échantillons sont composés majoritairement de ferrite massive. A l'intérieur de ce domaine, il semble possible de distinguer deux sous-domaines : l'un composé par les alliages Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni qui ont des microduretés inférieures à 220 HV<sub>0.01</sub> et un autre composé par les alliages Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni avec des microduretés comprises entre 220 et 290 HV<sub>0.01</sub>. Les deux derniers échantillons ont la particularité d'avoir formé pendant la trempe de nombreux et fins précipités de Cu nanométriques. L'alliage de composition Fe-3.5Cu-10Ni a également formé des précipités de Cu nanométriques mais du fait de la faible teneur en Cu, leur proportion est plus faible que celle présente dans les deux alliages à fort taux de Cu. La présence des précipités nanométriques de Cu pourrait ainsi expliquer les différences de dureté.

Les trois alliages à fort taux de Cu et Ni : Fe-10Cu-10Ni, Fe-15Cu-10Ni et Fe-10Cu-15Ni constituent le domaine de microdureté supérieure à 300 HV<sub>0.01</sub>. Ces trois échantillons sont composés majoritairement de ferrite en lattes d'épaisseur de l'ordre de 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ . Ils ont également formé du fait de leur important taux de Cu de nombreux précipités nanométriques de Cu. De plus ils combinent aussi un important taux de Ni, le nickel se trouvant ainsi en solution solide dans la matrice, il participe à son durcissement. L'action conjuguée des précipités nanométriques de Cu et du nickel en solution solide permettent ainsi d'augmenter significativement la dureté dans les échantillons trempés à 100°C/s.

Les résultats obtenus en microdureté diffèrent de ceux obtenus en nanoindentation (Annexe 3). En nanoindentation les valeurs de dureté les plus élevées correspondent à un taux de Cu autour de 10% et des teneurs en Ni entre 0 et 15%. Cependant, des erreurs au niveau des compositions des indents peuvent entacher les résultats de nanoindentation ce qui nous incite à considérer les mesures de micro et macrodureté plus fiables.

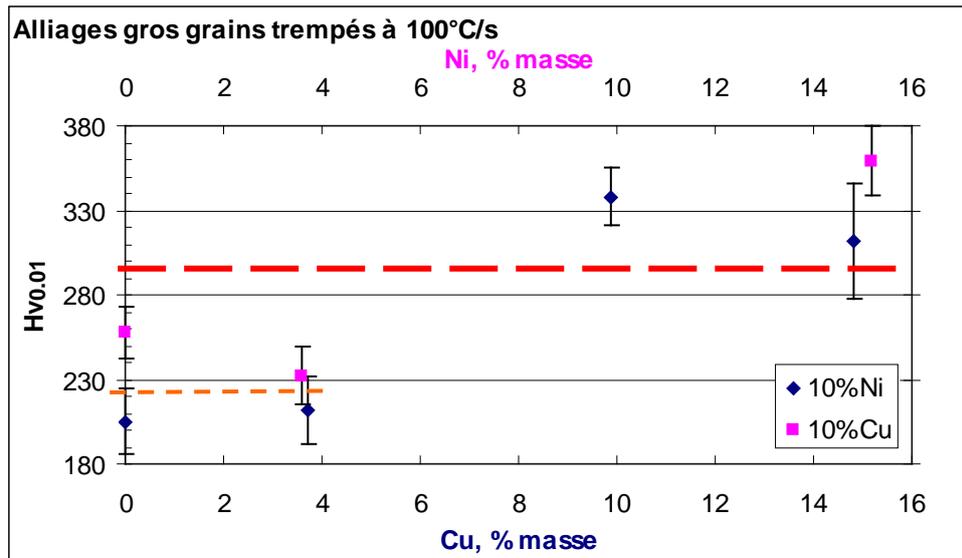


Figure II- 76 : Evolution de la dureté avec la composition pour les alliages gros grains trempés

## II.E.2 Microstructures et dureté des alliages refroidis à 0.03°C/s

En ce qui concerne l'évolution des microduretés des alliages refroidis lentement à 0.03°C/s, on peut distinguer aussi deux domaines de dureté distincts (Figure II- 77). Dans le premier domaine correspondant aux duretés les plus faibles, on retrouve les alliages faiblement alliés : Fe-10Ni, Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni. Il apparaît dans ce cas que ce sont les deux échantillons à plus fort taux de Cu qui présentent les microduretés les plus faibles (inférieures à 270 HV<sub>0.01</sub>) comparés à l'échantillon de composition Fe-10Ni. L'étude des microstructures a permis de mettre en évidence que les deux échantillons à fort taux de Cu présentaient de nombreux précipités de Cu de diamètre inférieur à 300 nm. Il semble donc qu'à la suite du refroidissement lent les précipités de Cu ont grossi et dépassé la taille critique permettant le durcissement de la matrice ferritique.

Le second domaine regroupe comme dans le cas des échantillons trempés, les trois échantillons fortement alliés Fe-10Cu-10Ni, Fe-15Cu-10Ni et Fe-10Cu-15Ni ainsi que l'échantillon Fe-3.5Cu-10Ni. Les trois échantillons fortement alliés présentent encore de nombreux précipités de Cu de diamètre inférieur à 200 nm. Cette fois encore la présence conjuguée des précipités de Cu et du Ni en solution solide favorise le durcissement (supérieur à 270 HV<sub>0.01</sub>).

En ce qui concerne l'échantillon Fe-3.5Cu-10Ni, l'augmentation significative de plus de 70 points de la microdureté à la suite du refroidissement lent par rapport à la trempe est relativement surprenante. Cependant, l'étude des microstructures a permis de mettre en évidence dans cet échantillon de fins précipités de Cu de diamètre inférieur à 5 nm. On peut supposer que les précipités de Cu du fait du refroidissement lent seront plus gros que ceux issus de la trempe. Les précipités de Cu auront ainsi eu le temps d'atteindre une taille critique qui, combinée au nickel présent en solution solide, a permis le durcissement significatif de la matrice.

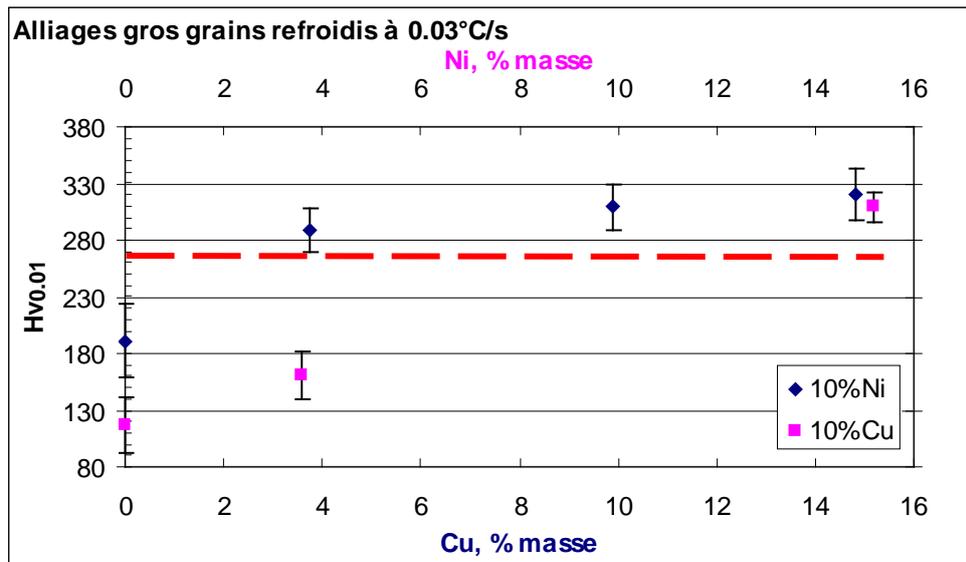


Figure II- 77 : Evolution de la dureté avec la composition pour les alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s

### II.E.3 Conclusions

Ainsi, il apparaît que le durcissement de la matrice ferritique est favorisé par de nombreux et fins précipités de Cu conjugués à la présence de Ni en solution solide. Pour un même taux de Ni, les précipités de Cu d'environ 5 nm auront un effet durcissant supérieur à ceux de diamètre d'environ 200 nm. L'étude menée n'a cependant pas permis de mettre en évidence si le type de ferrite bainitique ou massive jouait un rôle significatif ou non sur la microdureté (Figure II- 78 et Figure II- 79).

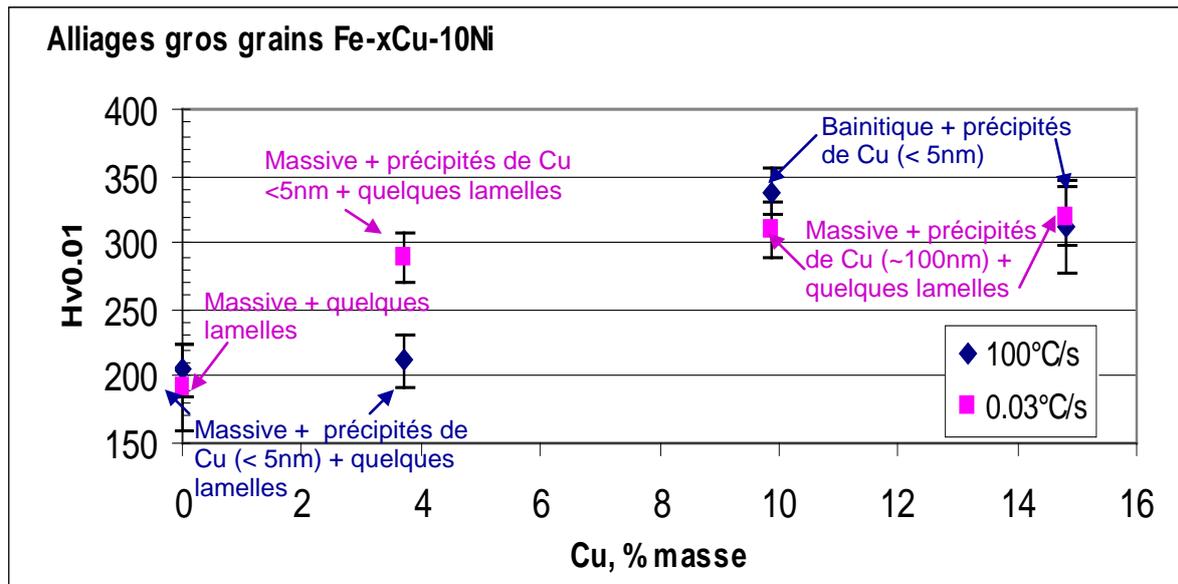


Figure II- 78 : Parallèle entre les valeurs de dureté et la microstructure des alliages gros grains de la famille Fe-xCu-10Ni (0<x<15) trempés et refroidis lentement

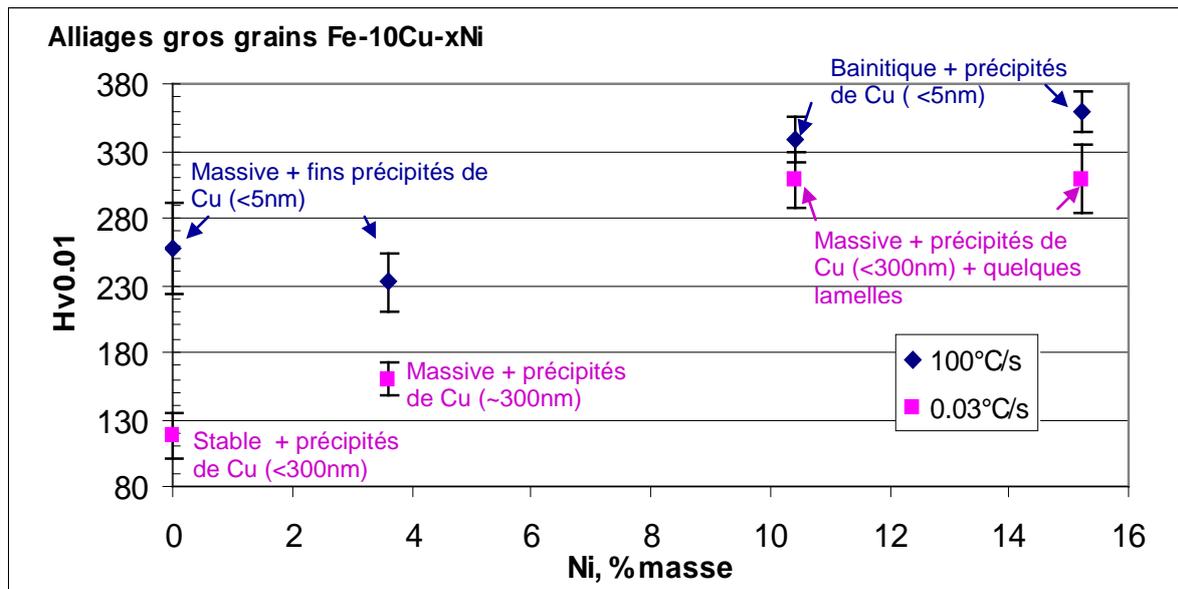


Figure II- 79 : Parallèle entre les valeurs de dureté et la microstructure des alliages gros grains de la famille Fe-10Cu-xNi (0<x<15) trempés et refroidis lentement



## Chapitre III Microstructures des alliages industriels

L'étude des alliages gros grains a permis de caractériser les transformations de phase dans le système Fe-Ni-Cu en limitant les facteurs pouvant agir sur ces transformations. Cette étude servira de référence pour interpréter le comportement des alliages industriels également appelés « préalliés ».

L'analogie entre les deux séries d'alliages ne pourra se faire qu'en tenant compte des facteurs les différenciant, ceux-ci pouvant avoir une influence sur les transformations de phase au refroidissement. Un des premiers facteurs significatifs concerne la taille de grains des alliages : les alliages gros grains présentent une taille de grains variant entre 5 et 40  $\mu\text{m}$  alors que les alliages industriels préalliés ont une taille de grains inférieure à 5  $\mu\text{m}$  (Figure III- 1). Le second facteur est le taux d'impuretés, nettement plus important dans les alliages industriels préalliés que dans les alliages gros grains. Pour ce qui concerne le taux de carbone, il est plus important dans les alliages gros grains (0.07% en masse) que dans les alliages préalliés (0.04% en masse). Enfin, le dernier facteur concerne l'homogénéité des échantillons : les alliages gros grains étant parfaitement homogénéisés suite au recuit qu'ils ont subi tandis que les alliages préalliés peuvent présenter d'importantes hétérogénéités liées à une diffusion limitée lors du procédé de préparation.

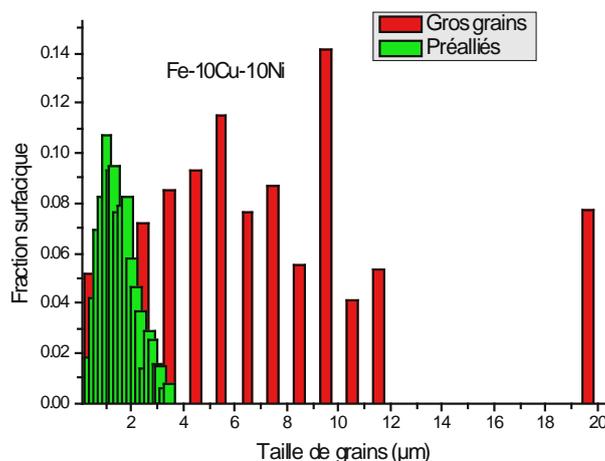


Figure III- 1 : Comparaison des tailles de grains des alliages gros grains et préalliés Fe-10Cu-10Ni refroidis à 0.03°C/s

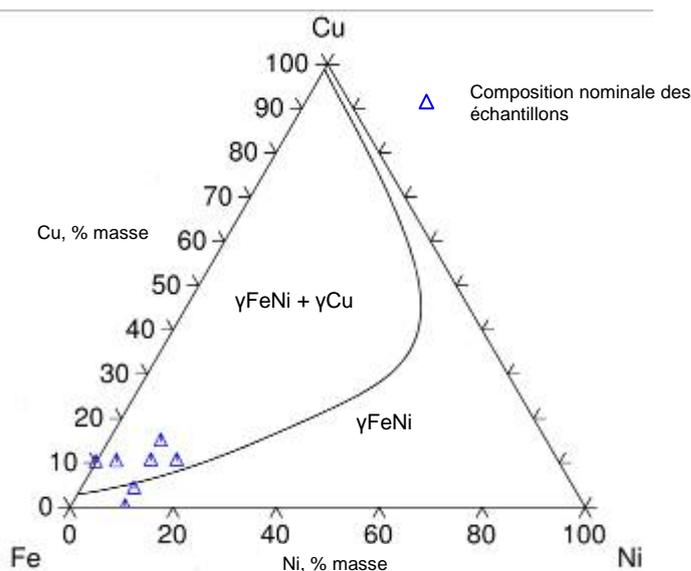
---

## III.A Démarche de l'étude et élaboration des échantillons

### III.A.1 Démarche de l'étude

Les alliages industriels ou « préalliés » sont élaborés à partir d'une méthode développée par Eurotungstène permettant l'obtention de poudres très fines où les éléments d'alliage Ni et Cu sont en partie en solution dans Fe. L'élaboration de ces poudres se déroule en deux étapes : le co-broyage des matières premières puis la réduction des mélanges de poudres. A la suite de ces deux étapes, la poudre métallique obtenue peut être mise en forme et frittée. La température de frittage des alliages industriels étant de 850°C, les compositions étudiées sont reportées sur la section isotherme à 850°C (Figure III- 2).

Les microstructures des alliages industriels préalliés seront détaillées dans un premier temps puis un point concernant l'homogénéité de ces alliages sera fait. A la suite de cela, une analogie sera faite entre la microstructure d'alliages préalliés homogénéisés lors d'un cycle de dilatométrie et celle des alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s.



**Figure III- 2 : Section isotherme calculée à 850°C avec le positionnement des compositions étudiées**

### III.A.2 Elaboration des échantillons

#### Co-broyage des matières premières :

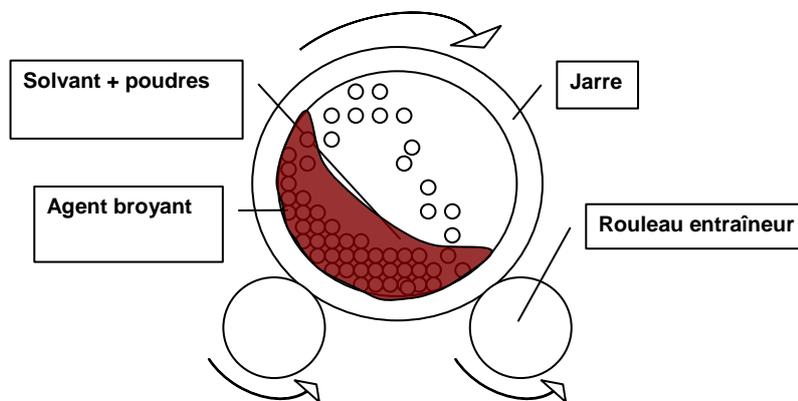
Les matières premières utilisées pour élaborer les alliages industriels sont des oxydes. De plus, afin de limiter les coûts de production, les taux d'impuretés notamment dans l'oxyde de fer utilisé ne sont pas négligeables (Tableau III- 1).

## Chapitre III Microstructures des alliages industriels

Afin d'obtenir un mélange intime et fin, les matières premières sont placées dans une jarre avec un solvant et un corps broyant (billes) afin de subir un co-broyage par voie liquide (Figure III- 3). Le co-broyage va permettre un échange permanent entre les particules et va assurer le mélange et l'affinement des différents constituants. Une fois le broyage terminé, le mélange obtenu est séché à l'évaporateur rotatif et l'on obtient alors une poudre d'oxydes qu'il va falloir réduire.

Matières premières	Ca	Mg	Al	Mn	Si
Oxyde de Fe ( $Fe_2O_3$ )	0.083	0.003	0.038	0.17	0.028
Oxyde de Cu ( $CuO$ )	0.0075	<0.001	<0.001	<0.001	0.011
Hydroxycarbonate de Nickel ( $HNiCOOH$ )	0.0025	-	0.0001	<0.0005	0.0018

**Tableau III- 1 : Taux d'impuretés présent dans les matières premières (% en masse)**



**Figure III- 3 : Schéma du co-broyage par voie liquide**

### Réduction des poudres d'oxydes :

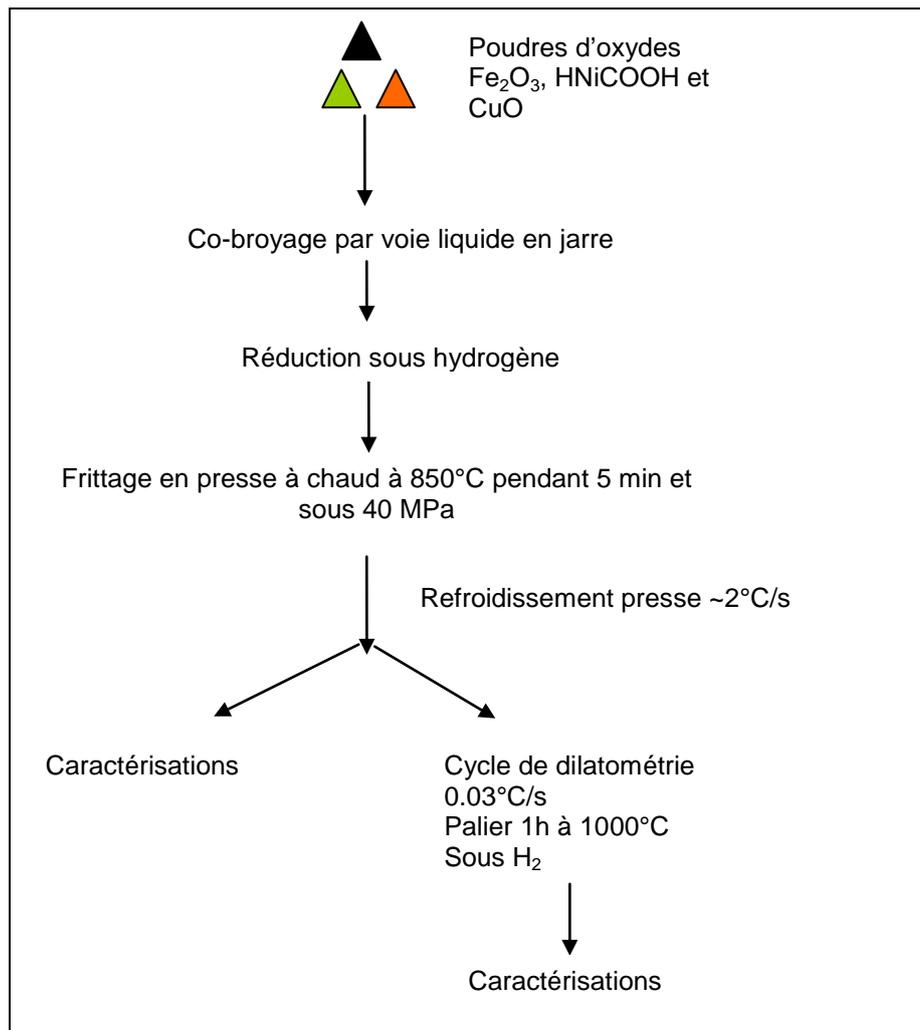
Les poudres d'oxydes sont réduites puis subissent un broyage servant à réduire la granulométrie par attrition jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie homogène exempte de grosses particules. Le tamisage final sert enfin à éliminer les gros agglomérats non broyés. Le taux d'impuretés de chaque mélange est ensuite mesuré (Tableau III- 2).

Echantillons	Ca	Mg	Al	Mn	Si
Fe-15Cu-10Ni	0.071	0.007	0.032	0.22	0.015
Fe-10Cu-10Ni	0.076	0.0075	0.036	0.24	0.021
Fe-3.5Cu-10Ni	0.083	0.008	0.037	0.25	0.011
Fe-10Ni	0.088	0.008	0.037	0.26	0.027
Fe-10Cu-15Ni	0.07	0.007	0.03	0.23	0.024
Fe-10Cu-3.5Ni	0.076	0.007	0.034	0.25	0.026
Fe-10Cu	0.12	0.0065	0.042	0.25	0.04
moyenne	0.08	0.01	0.04	0.24	0.02

**Tableau III- 2 : Taux d'impuretés dans chaque mélange de poudres (% en masse)**

### Frittage des échantillons :

Tous les échantillons préalliés ont été compactés et frittés en presse à chaud à 850°C pendant 5 min et sous 40 MPa, seule la forme des pièces a été adaptée en fonction des caractérisations microstructurales ou mécaniques à effectuer (Annexe 1). A la suite du palier de 5 min à 850°C, les pièces sont refroidies, sans pression, grâce à une circulation d'eau au niveau des électrodes en acier. La vitesse de refroidissement des échantillons n'est pas constante: environ 2°C/s entre 850°C et 400°C, 1°C/s entre 400°C et 200°C et enfin 0.5°C/s de 200°C jusqu'à la température ambiante (Annexe 1). Par la suite, on utilisera la valeur de 2°C/s pour désigner la vitesse de refroidissement en presse à chaud, même si cette vitesse évolue au cours du temps, elle reste toujours dix fois supérieures au moins à celle utilisée dans les cycles de dilatométrie. Enfin, comme pour les alliages gros grains, un échantillon de chaque composition sera caractérisé à la suite du refroidissement à 2°C/s et d'autres échantillons subiront un cycle de dilatométrie au cours duquel ils seront chauffés à la vitesse de 0.03°C/s jusqu'à 1000°C puis refroidis à 0.03°C/s jusqu'à température ambiante (Figure III-4).



**Figure III- 4 : Schéma du processus d'élaboration des alliages industriels**

## III.B Alliages industriels – Préalliés bruts

### III.B.1 Groupe d'alliages préalliés Fe-xCu-10Ni (0<x<15% en masse)

#### Alliages à fort taux de Cu :

A la suite du frittage en presse à chaud, les deux alliages préalliés Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni sont constitués de trois phases (Figure III- 5) : la ferrite  $\alpha$  riche en fer, la phase c.f.c riche en Cu ( $\gamma_{Cu}$ ) ainsi qu'une phase c.f.c riche en FeNi ( $\gamma_{FeNi}$ ) pouvant correspondre d'après son paramètre de maille (0.358 nm) à des compositions en Ni variant entre 30 et 60% en masse.

Trois contrastes de composition sont également observables sur les Figure III- 6 et Figure III- 7 après attaque au nital des échantillons. Les zones gris foncé en microscopie optique (Figure III- 6) apparaissant sous forme de cupules sur les images en électrons rétrodiffusés (Figure III- 7) correspondent à des zones fortement attaquées par le nital et donc plus riches en fer que les zones gris claires. Les zones gris claires quant à elles correspondent à des zones enrichies en nickel. Enfin, les zones roses ou blanches sont des zones riches en cuivre. Des analyses EDS (Figure III- 8) réalisées dans les zones gris clair montrent que leur composition en Ni peut varier entre 10 et 25% en masse. A 850°C, la solution solide  $\gamma_{FeNi}$  existe pour toutes les compositions et d'après la littérature dans les alliages Fe-Ni [Zha93], cette phase n'est stable à basse température que pour de fortes teneurs en Ni (> 30%). Pour de plus faibles teneurs en Ni (<30%), une transformation de phases métastable  $\gamma \rightarrow \alpha'$  se produit systématiquement lors du refroidissement. Ainsi, les zones gris clair présentant d'importantes variations de compositions en Ni sont constituées, d'après les analyses DRX, à la fois de grains c.c ( $\alpha_{FeNi}$ ) et de grains c.f.c ( $\gamma_{FeNi}$ ).

Ces observations ont ainsi mis en évidence que les alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni présentent d'importantes hétérogénéités de composition.

Les observations au MET de l'alliage Fe-10Cu-10Ni ont mis en évidence la présence de nombreuses lamelles à l'intérieur de grains équiaxes (Figure III- 9). Les lamelles sont très fines avec des épaisseurs inférieures à 250 nm et un plan de joint moyen de (011). La présence de lamelles dans l'alliage Fe-15Cu-10Ni a également pu être montrée grâce aux clichés EBSD (Figure III- 10) sur lesquels des lamelles de moins de 250 nm d'épaisseur et désorientées de 10°, 60°, 70° et 49° autour de l'axe <011> ont pu être identifiées. Enfin, des précipités de Cu de diamètre inférieur à 5 nm ont été mis en évidence sur les clichés de diffraction (Figure III- 11).

Finalement, la Figure III- 12 met bien en évidence la finesse de la microstructure de ces deux alliages préalliés qui ont une taille de grains moyenne de 0.75  $\mu\text{m}$ .

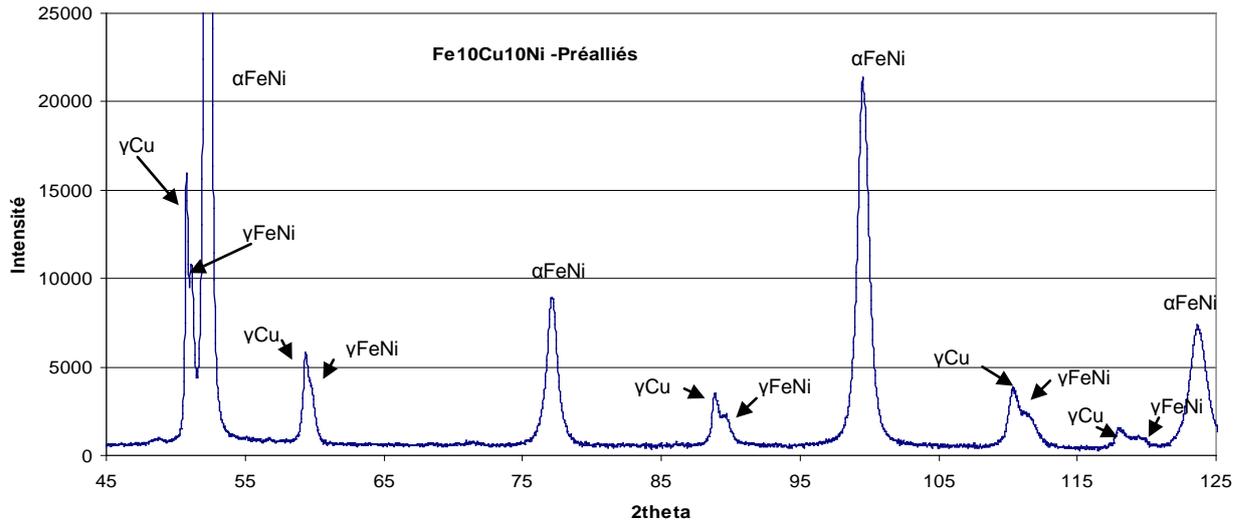
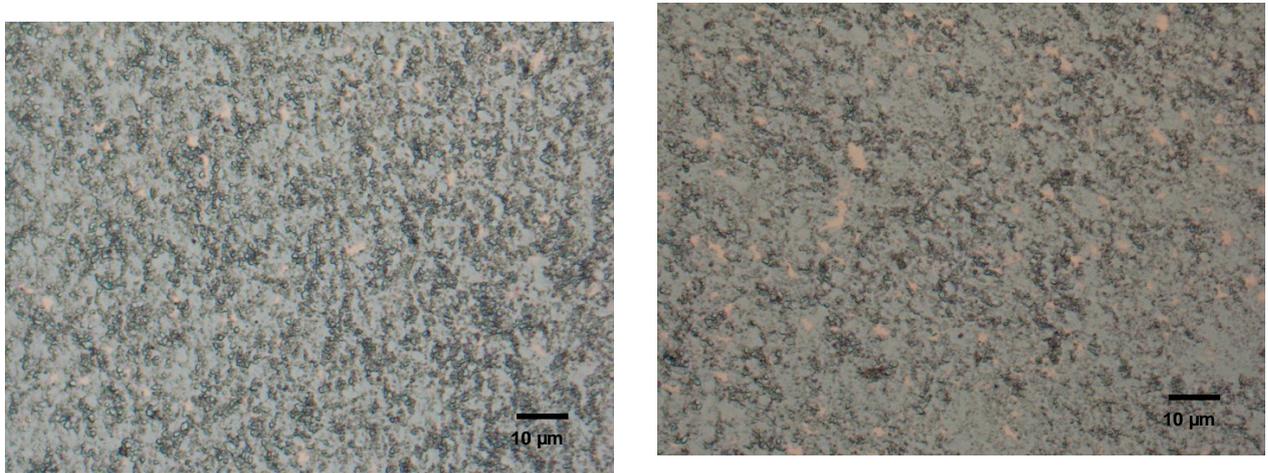


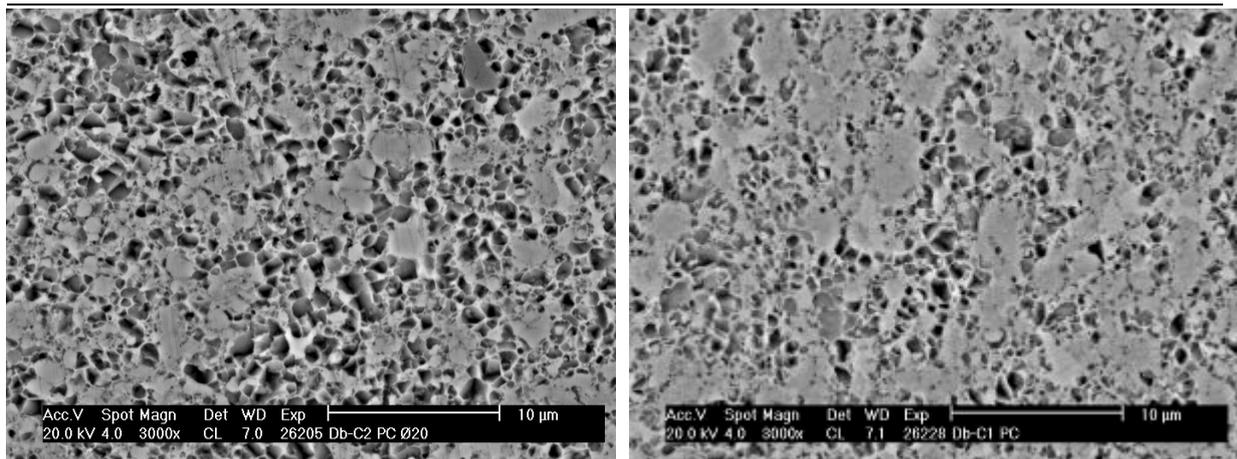
Figure III- 5 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-10Cu-10Ni



Fe-10Cu-10Ni brut

Fe-15Cu-10Ni brut

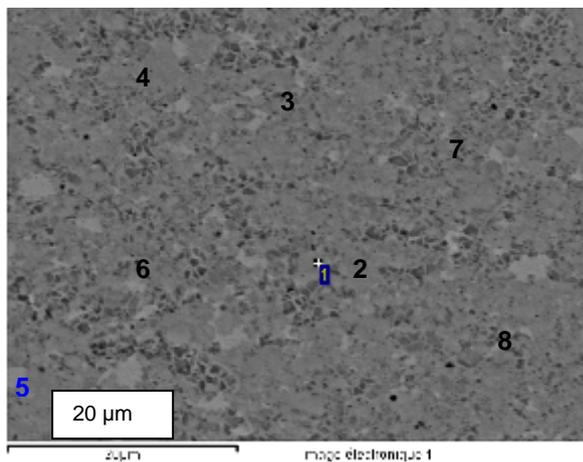
Figure III- 6 : Images en microscopie optique des alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni bruts après le frittage presse à chaud et après attaque au nital 5%



Fe-10Cu-10Ni brut

Fe-15Cu-10Ni brut

**Figure III- 7 : Images en électrons rétrodiffusés des alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni après attaque au nital 5% - Inhomogénéité de composition**



Compositions moyennes :

Pointés	Fe	+/-	Cu	+/-	Ni	+/-
1 et 5	77.3	3	9.5	1.3	13.2	2.4
2, 3, 4,	68.7	5.1	10.1	2.1	21.2	3.6
6, 7						

**Figure III- 8 : Analyses EDS dans les zones gris clair de l'alliage préallié Fe-15Cu-10Ni**

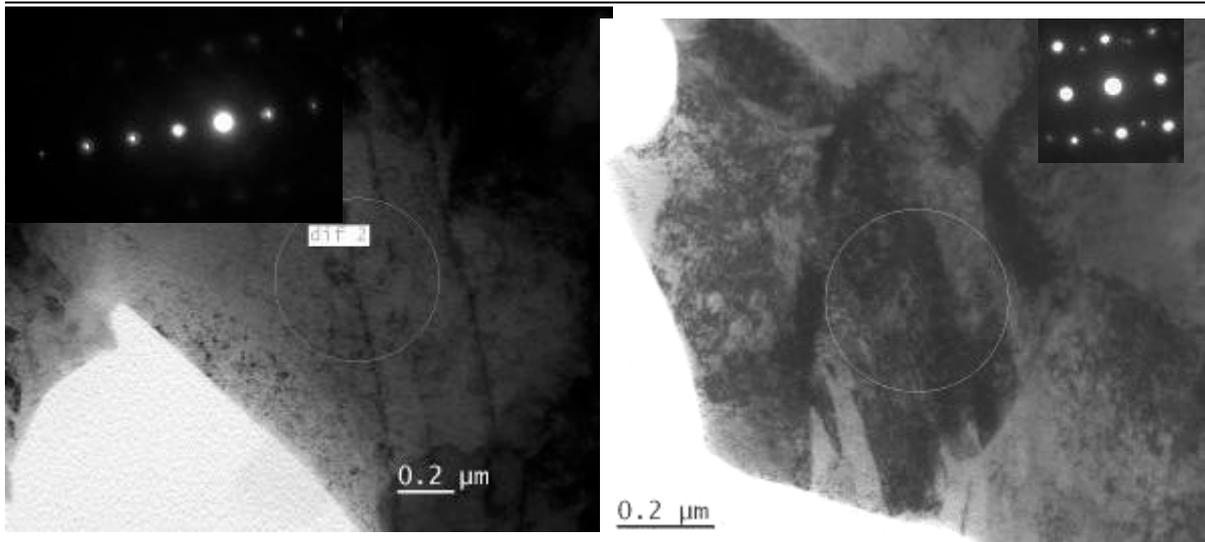
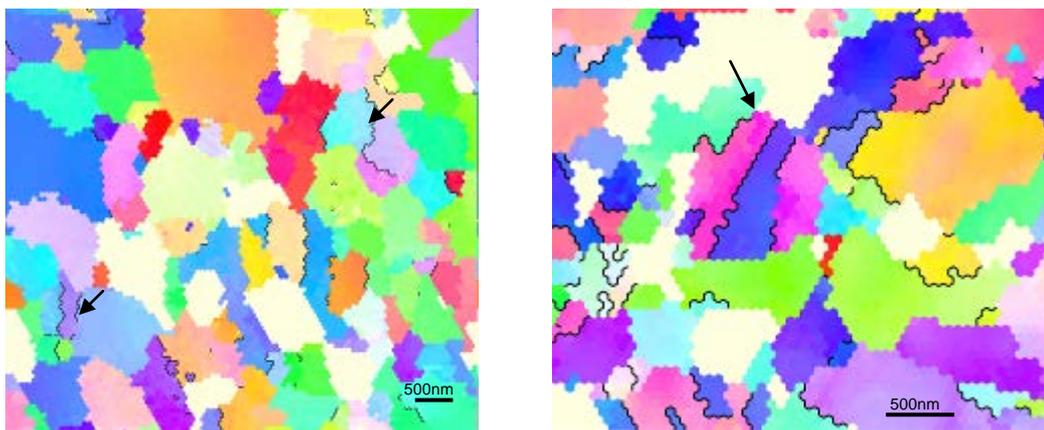


Figure III- 9 : Images MET de l'alliage Fe-10Cu-10Ni– Lamelles fines dans les grains ~70 à 250 nm d'épaisseur et de plan de joint moyen (011)



Fe-10Cu-10Ni brut

Fe-15Cu-10Ni brut

Figure III- 10 : Images en EBSD – Observations de fines lamelles à l'intérieur des grains et d'épaisseur inférieure à 250 nm

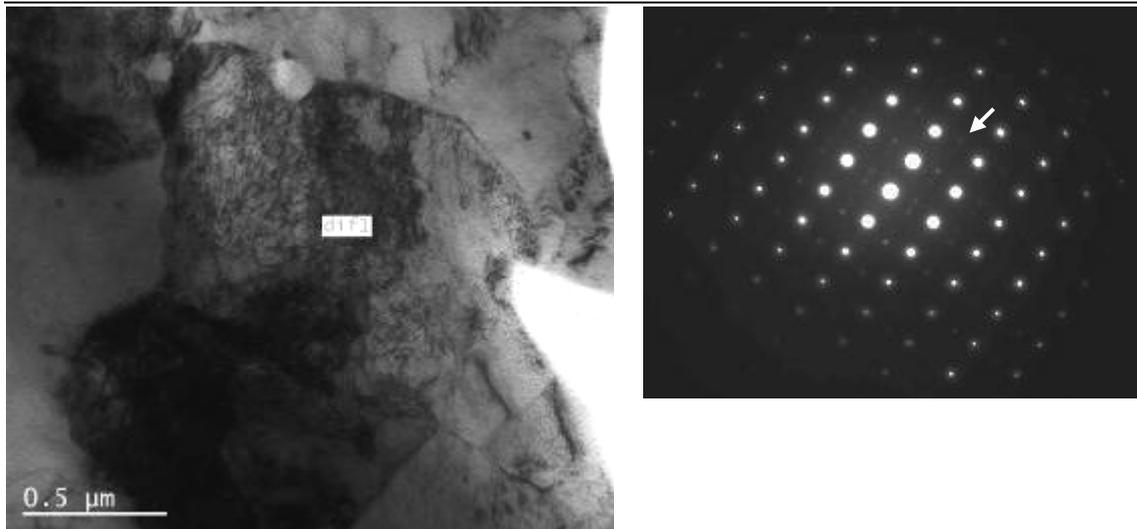


Figure III- 11 : Image MET de l'alliage Fe-10Cu-10Ni – Présence de fins précipités de Cu

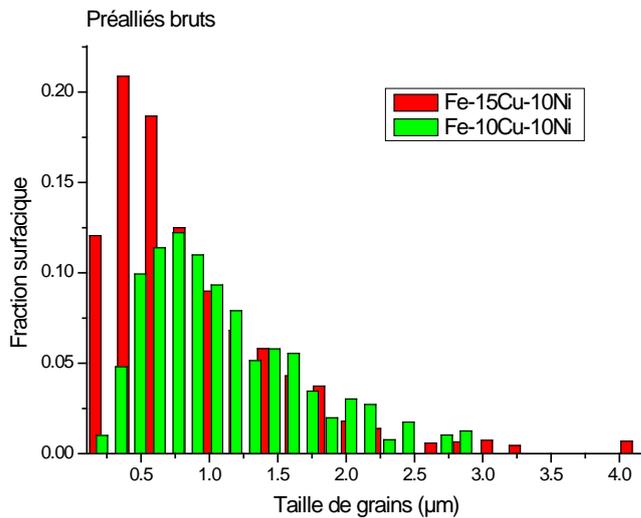


Figure III- 12 : Taille de grains des alliages préalliés bruts à 10% de Ni et fort taux de Cu refroidis à 2°C/s

Alliages à faible taux de Cu :

Les alliages à faible taux de Cu, Fe-3.5Cu-10Ni et Fe-10Ni sont constitués de deux phases d'après les analyses DRX (Figure III- 13) : la ferrite  $\alpha_{\text{FeNi}}$  et la phase  $\gamma_{\text{FeNi}}$ . Les observations optiques et MEB à la suite de l'attaque au nital, mettent en évidence des contrastes de composition : les zones gris foncé (optique) ou les cupules (MEB) sont riches en fer alors que les zones gris clair sont plus riches en nickel (Figure III- 14 et Figure III- 15). Les zones gris clair, suivant leur teneur en nickel, vont correspondre soit à la phase c.c soit à la phase c.f.c. Les images EBSD (Figure III- 16) montrent que

les deux échantillons sont composés de grains aux joints ondulés et quelques fines lamelles peuvent être identifiées dans l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni. Finalement, la Figure III- 17 traduit cette fois encore la finesse de la microstructure de ces alliages avec une taille de grains moyenne centrée autour de 1.5  $\mu\text{m}$ .

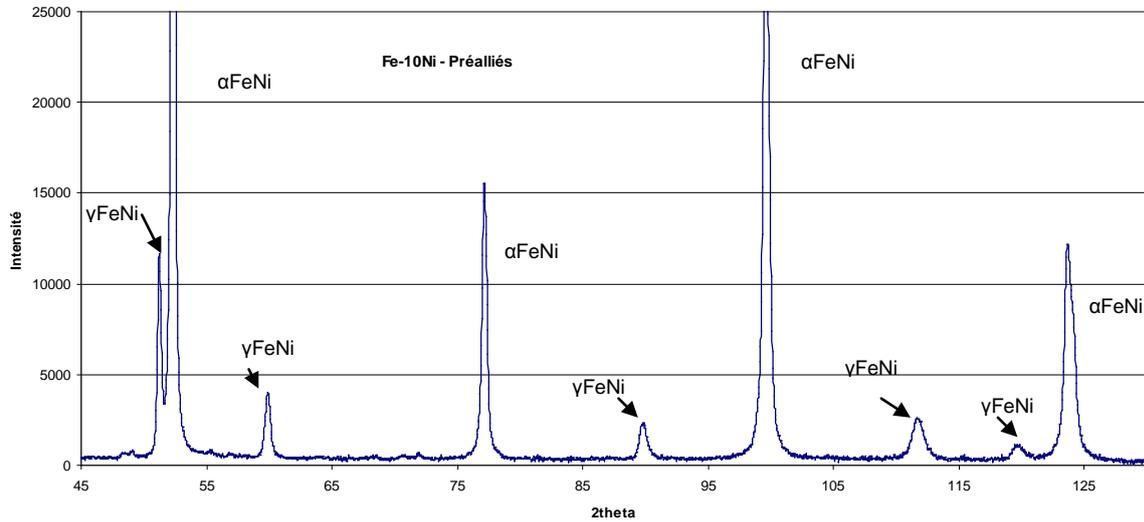
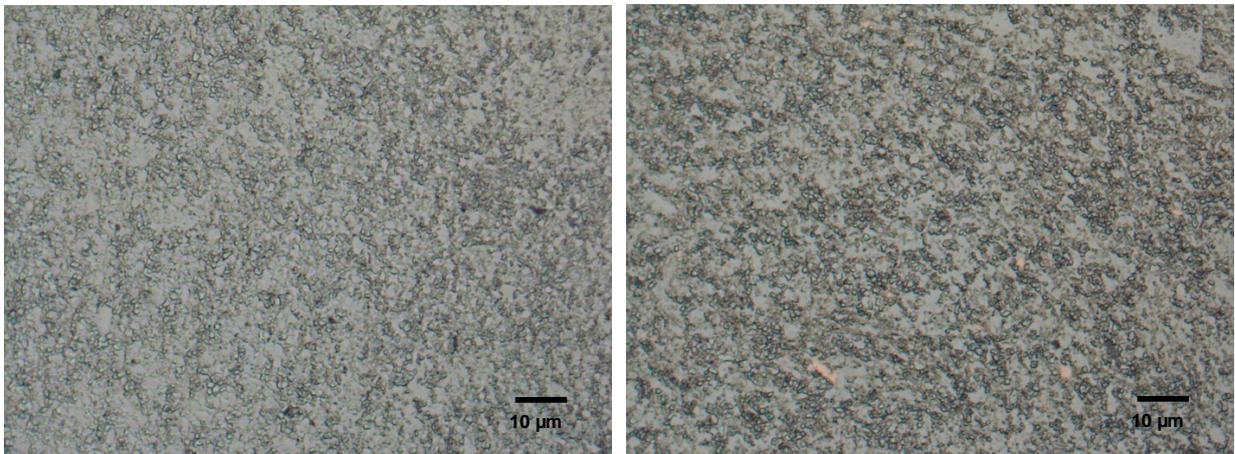


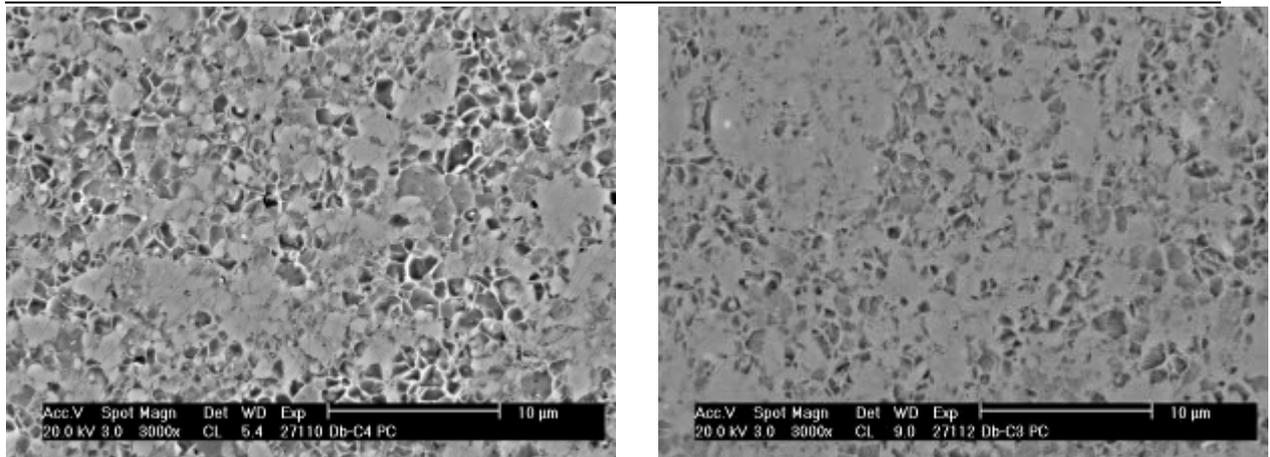
Figure III- 13 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-10Ni



Fe-10Ni brut

Fe-3.5Cu-10Ni brut

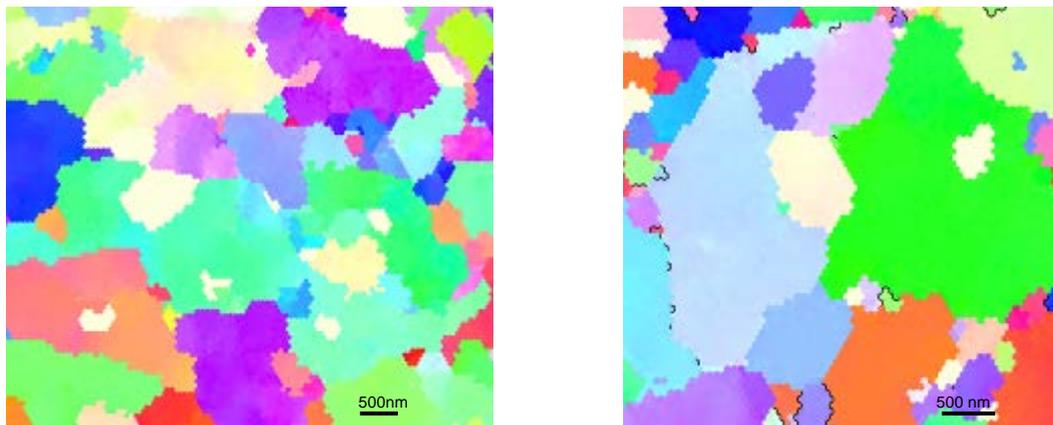
Figure III- 14 : Images en microscopie optique des alliages Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni bruts après le frittage presse à chaud et après attaque au nital 5%



Fe-10Ni brut

Fe-3.5Cu-10Ni brut

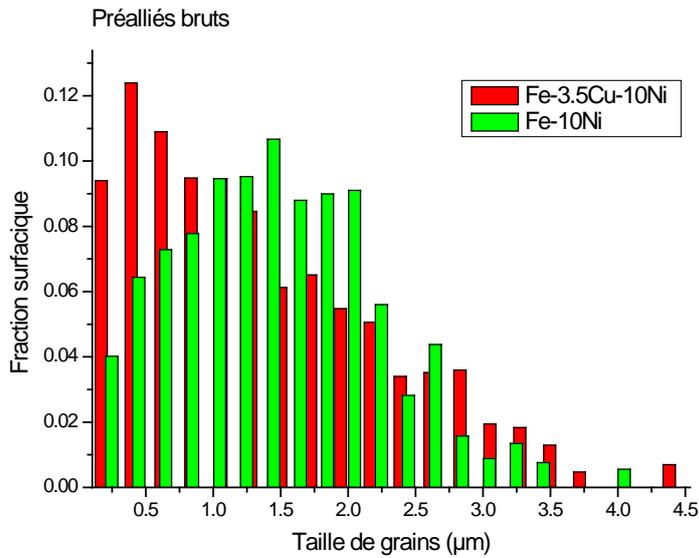
**Figure III- 15 : Images en électrons rétrodiffusés des alliages Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni après attaque au nital 5% - Inhomogénéité de composition**



Fe-10Ni brut

Fe-3.5Cu-10Ni

**Figure III- 16 : Images en EBSD de grains aux joints ondulés et quelques lamelles**



**Figure III- 17 : Taille de grains des alliages préalliés bruts à 10% de Ni et à faible taux de Cu refroidis à 2°C/s**

Synthèse sur les préalliés bruts à 10% de Ni :

Ces premières observations confirment que les alliages bruts de frittage en presse à chaud présentent des inhomogénéités de composition. Ces hétérogénéités se traduisent par une matrice composée d'une phase ferritique  $\alpha_{FeNi}$ , d'une phase austénitique  $\gamma_{FeNi}$  et d'une phase c.f.c riche en Cu ( $\gamma_{Cu}$ ) pour les alliages avec Cu, ce qui est différent des alliages équilibrés qui présentent uniquement les phases  $\alpha_{FeNi}$  et  $\gamma_{Cu}$ . Néanmoins, une microstructure similaire à celle des alliages gros grains équilibrés et trempés est observée pour la phase  $\alpha_{FeNi}$ . Les alliages à fort taux de Cu et Ni vont ainsi former préférentiellement une structure ferritique en lamelles tandis que les alliages à faibles taux de Cu vont former de la ferrite massive. Enfin, il apparaît sur la Figure III- 18 que l'ajout de Cu tend à diminuer la taille de grains : l'ajout de 15% de Cu diminue de moitié la taille de grains moyenne ce qui est lié à la formation de la ferrite lamellaire.

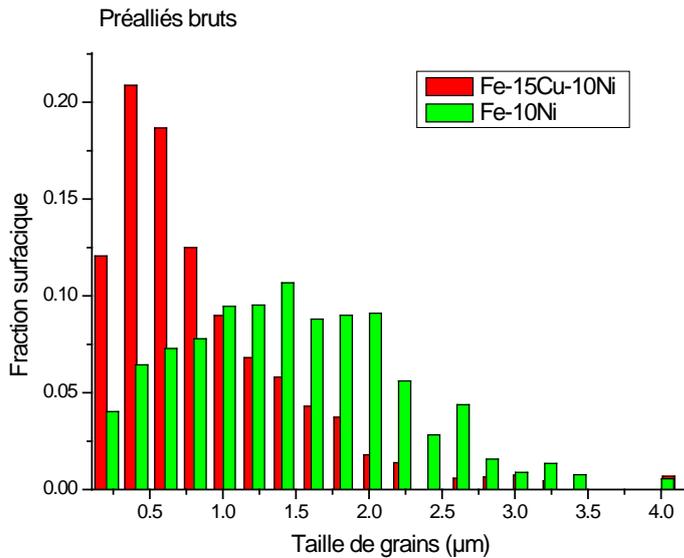


Figure III- 18 : Evolution de la taille de grains des alliages préalliés bruts à 10% de Ni refroidis à 2°C/s avec la composition

### III.B.2 Groupe d'alliages préalliés Fe-10Cu-xNi (0<x<15% en masse)

#### Alliages à fort taux de Ni :

Les trois phases (ferrite  $\alpha_{FeNi}$ ,  $\gamma_{FeNi}$  et  $\gamma_{Cu}$ ) précédemment observées dans les alliages à 10% de Ni sont présentes dans l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni (Figure III- 19). Néanmoins, il est intéressant de noter que la phase austénitique  $\gamma_{FeNi}$  est prédominante sur la phase  $\gamma_{Cu}$ , ce qui n'était pas le cas dans les autres alliages.

L'inhomogénéité de composition de l'alliage Fe-10Cu-15Ni est de nouveau mise en évidence sur les micrographies optique et MEB après attaque au nital, on retrouve notamment les zones gris clair pour lesquelles la teneur en Ni peut fortement varier (Figure III- 20). Les images EBSD (Figure III- 21) révèlent la présence de grains aux joints ondulés. Contrairement aux alliages Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, on observe peu de lamelles dans cet échantillon. Il est ainsi possible qu'elles soient présentes mais qu'elles soient trop fines pour être détectées lors de l'analyse EBSD. De plus par analogie avec les autres alliages, des précipités de Cu de taille inférieure à 5 nm doivent également être dispersés dans la matrice. Enfin, la Figure III- 22 montre une augmentation significative de la taille de grains de l'alliage Fe-10Cu-15Ni par rapport à l'alliage Fe-10Cu-10Ni. Cette augmentation de la taille de grains qui, on le verra par la suite, se rapproche de celles des alliages Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu est cohérente avec le fait que l'on n'observe pas de lamelles mais que l'on serait plutôt en présence de grains aux joints ondulés. Une analyse MET permettrait de vérifier ces hypothèses.

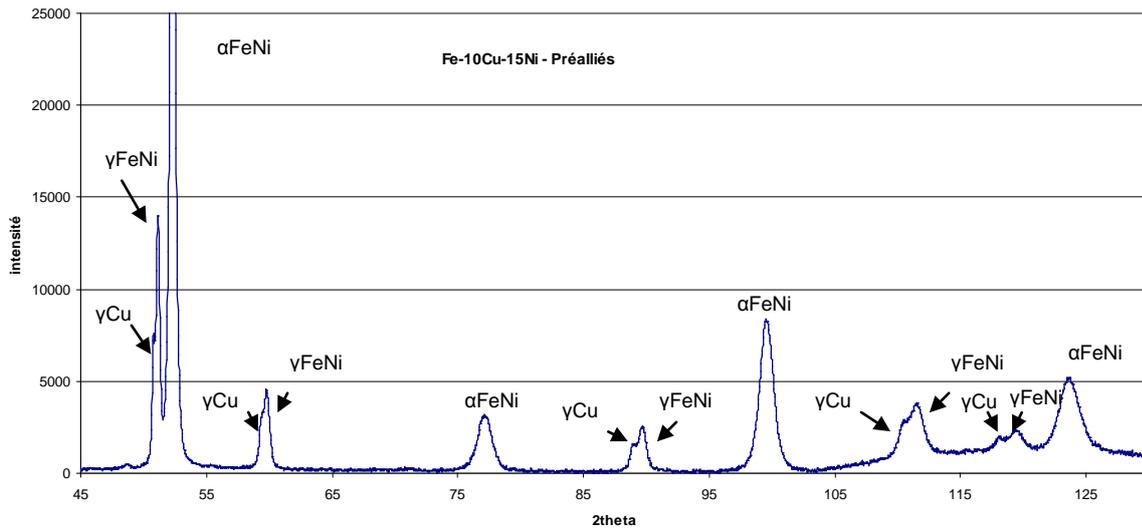


Figure III- 19 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni

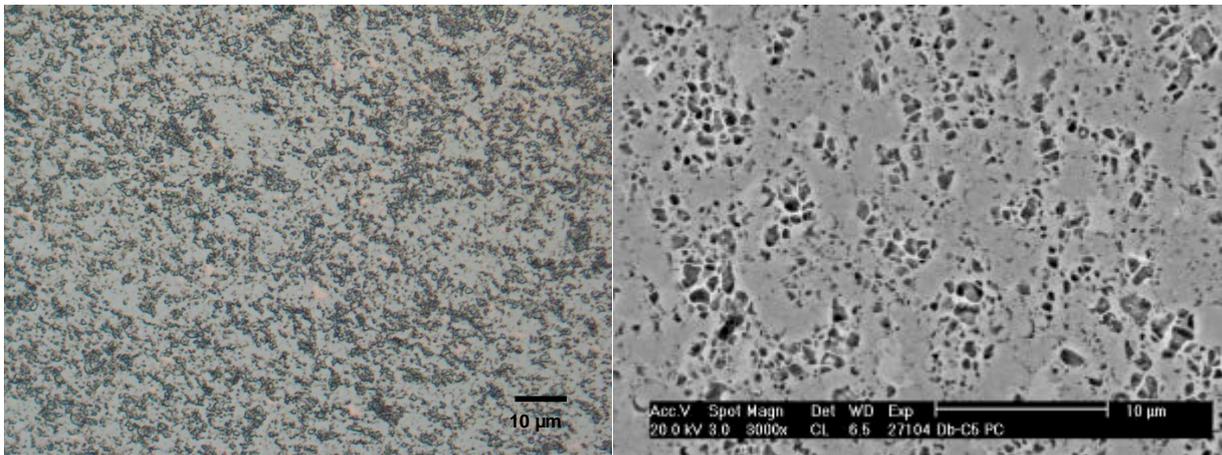


Figure III- 20 : Image en microscopie optique et en électrons rétrodiffusés après attaque au nital de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni brut après frittage en presse à chaud

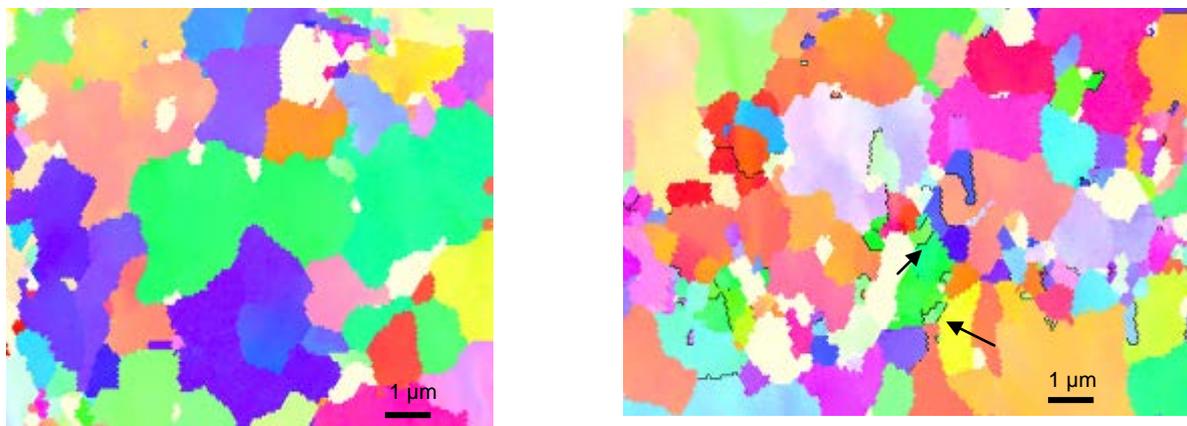
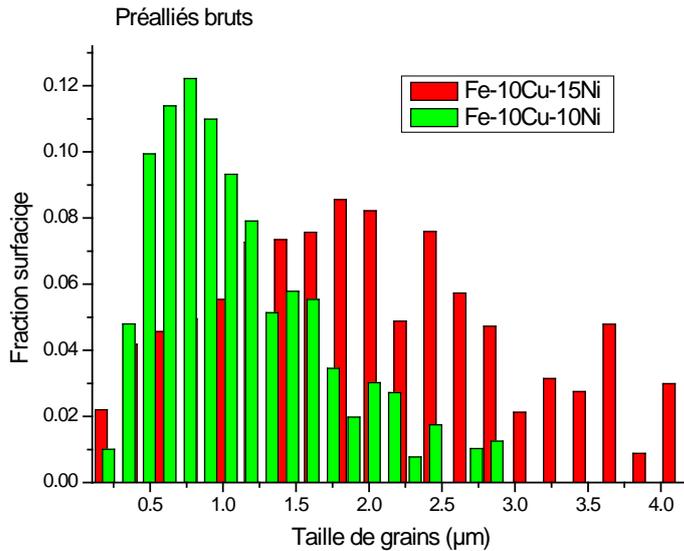


Figure III- 21 : Images en EBSD de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni brut de presse à chaud – Quelques lamelles semblent être présentes



**Figure III- 22 : Taille de grains des alliages préalliés bruts à 10% de Cu et fort taux de Ni refroidis à 2°C/s**

Alliages à faible taux de Ni :

Les alliages préalliés à faible taux de Ni, Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu, sont constitués de deux phases ( $\alpha_{FeNi}$  et  $\gamma_{Cu}$ ) (Figure III- 23). Les micrographies optiques (Figure III- 24) montrent clairement la présence dans les alliages de nombreuses impuretés apparaissant sous forme de petits oxydes noirs. Les images réalisées au MEB (Figure III- 25) quant à elles mettent en évidence des dégradés de gris traduisant des hétérogénéités de composition. Les clichés EBSD (Figure III- 26) confirment la présence de grains aux joints ondulés caractéristiques de ces compositions. La Figure III- 27 montre également que ces deux alliages ont une taille de grains très similaire centrée autour de 3.5 µm, taille de grains la plus grande observée dans les alliages préalliés.

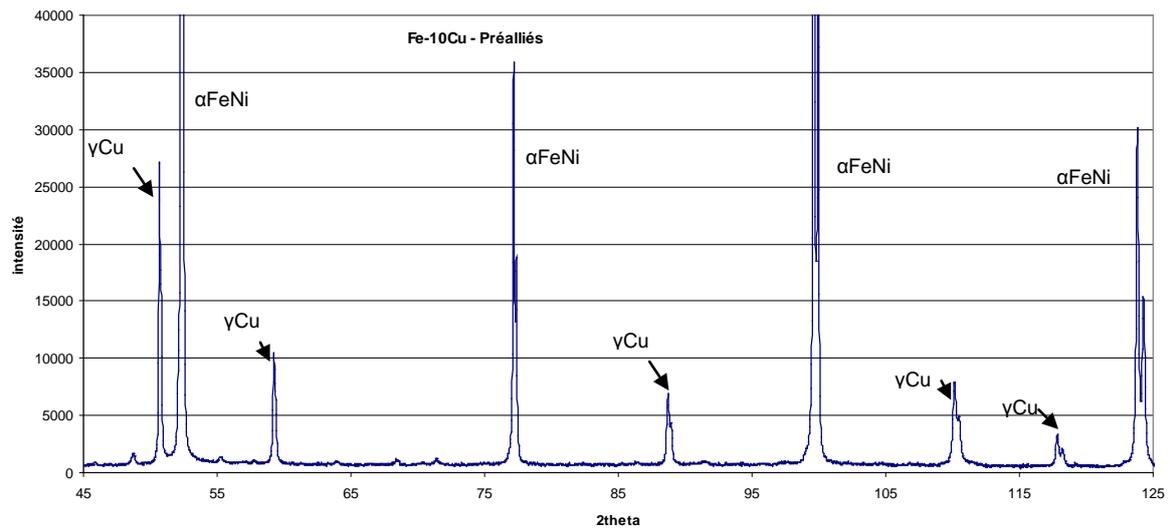
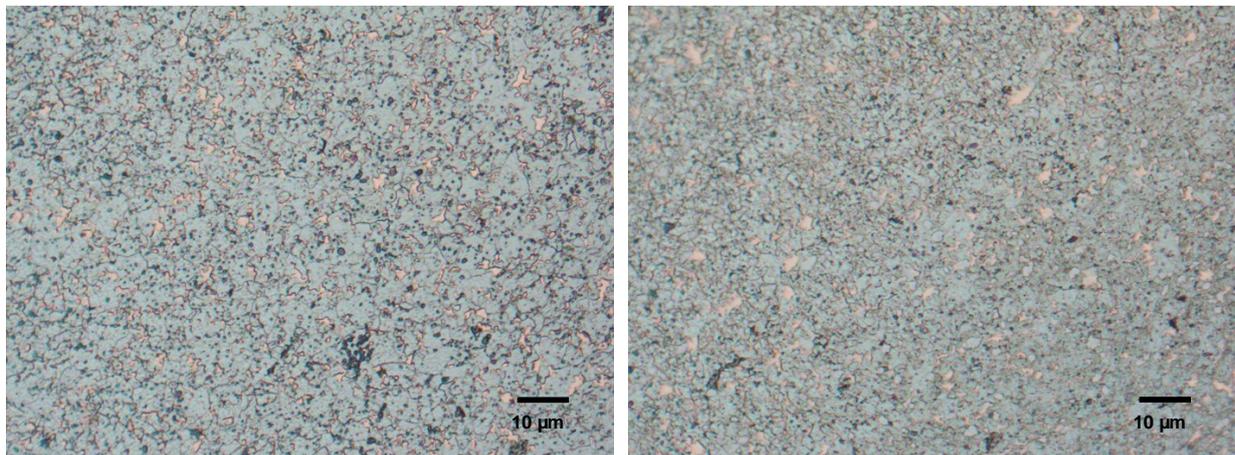


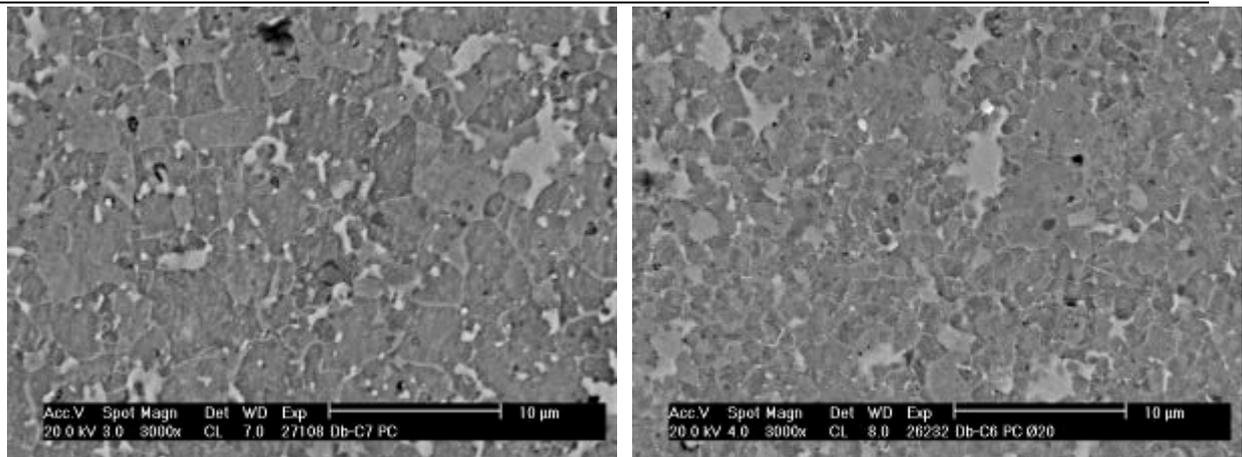
Figure III- 23 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-10Cu



Fe-10Cu brut

Fe-10Cu-3.5Ni brut

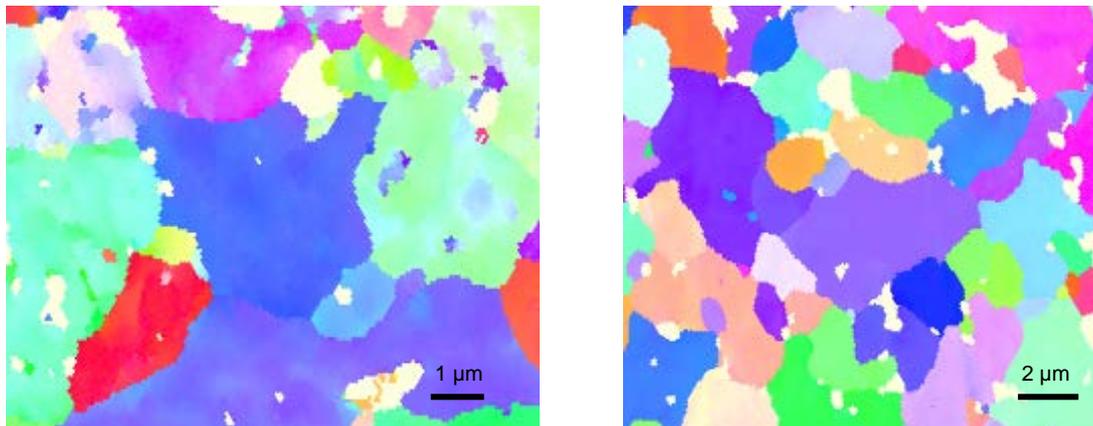
Figure III- 24 : Image en microscopie optique après attaque au nital des alliages préalliés Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni bruts après frittage en presse à chaud



Fe-10Cu brut

Fe-10Cu-3.5Ni

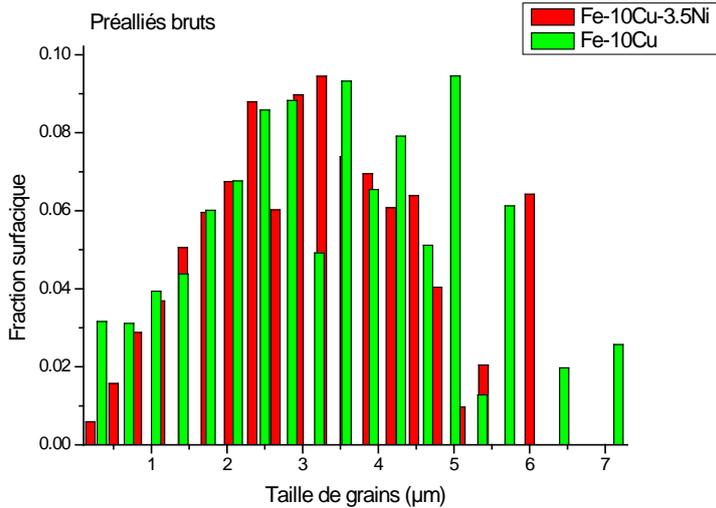
**Figure III- 25 : Images en électrons rétrodiffusés après attaque au nital des alliages préalliés Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni bruts après frittage en presse à chaud**



Fe-10Cu brut

Fe-10Cu-3.5Ni brut

**Figure III- 26 : Images en EBSD des alliages préalliés brut de frittage en presse à chaud Fe-10Cu et Fe-10Cu-3.5Ni – Présence de gros grains aux joints ondulés**



**Figure III- 27 : Evolution de la taille de grains des alliages à bas taux de Ni refroidis à 2°C/s**

Synthèse sur les alliages à 10% de Cu :

Comme pour la série des alliages à 10% de Ni, en plus des phases  $\alpha_{FeNi}$  et  $\gamma_{Cu}$ , la phase  $\gamma_{FeNi}$  est présente, sauf dans l'alliage Fe-10Cu, alors qu'elle n'était pas présente dans les alliages gros grains. On retrouve pour ces alliages préalliés à 10% de Cu des tendances microstructurales similaires à celles trouvées dans les alliages gros grains trempés : les alliages Fe-10 et Fe-10Cu-3.5Ni présentent ainsi des grains aux joints ondulés plus gros que ceux des autres compositions. L'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni quant à lui diffère de l'alliage gros grains car dans ce dernier des lamelles sont visibles après le refroidissement à 100°C/s et 0.03°C/s alors que dans l'alliage préallié brut les lamelles ne sont pas clairement détectées.

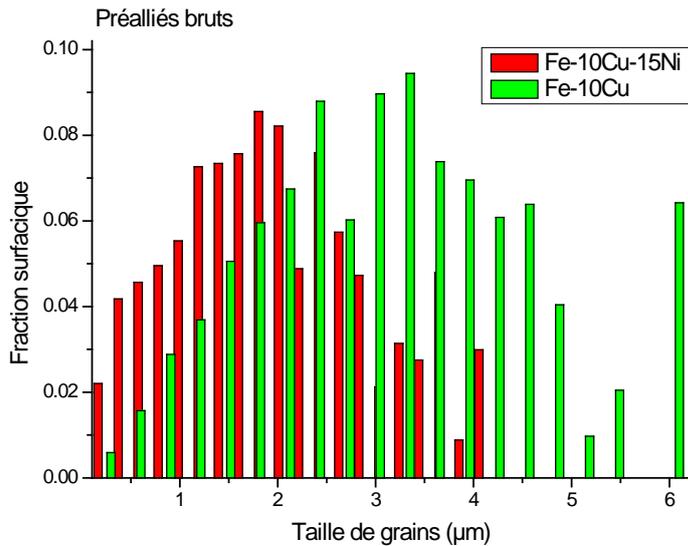


Figure III- 28 : Evolution avec le taux de Ni de la taille de grains des alliages préalliés bruts à 10% de Cu refroidis à 2°C/s

### III.B.3 Synthèse sur les alliages préalliés bruts

Malgré les hétérogénéités au sein des échantillons, liées au procédé de fabrication, et la présence de la phase austénitique  $\gamma_{FeNi}$ , les microstructures observées de ferrite et donc les transformations de phase se produisant lors du refroidissement en presse à chaud sont proches de celles précédemment observées dans les alliages gros grains trempés.

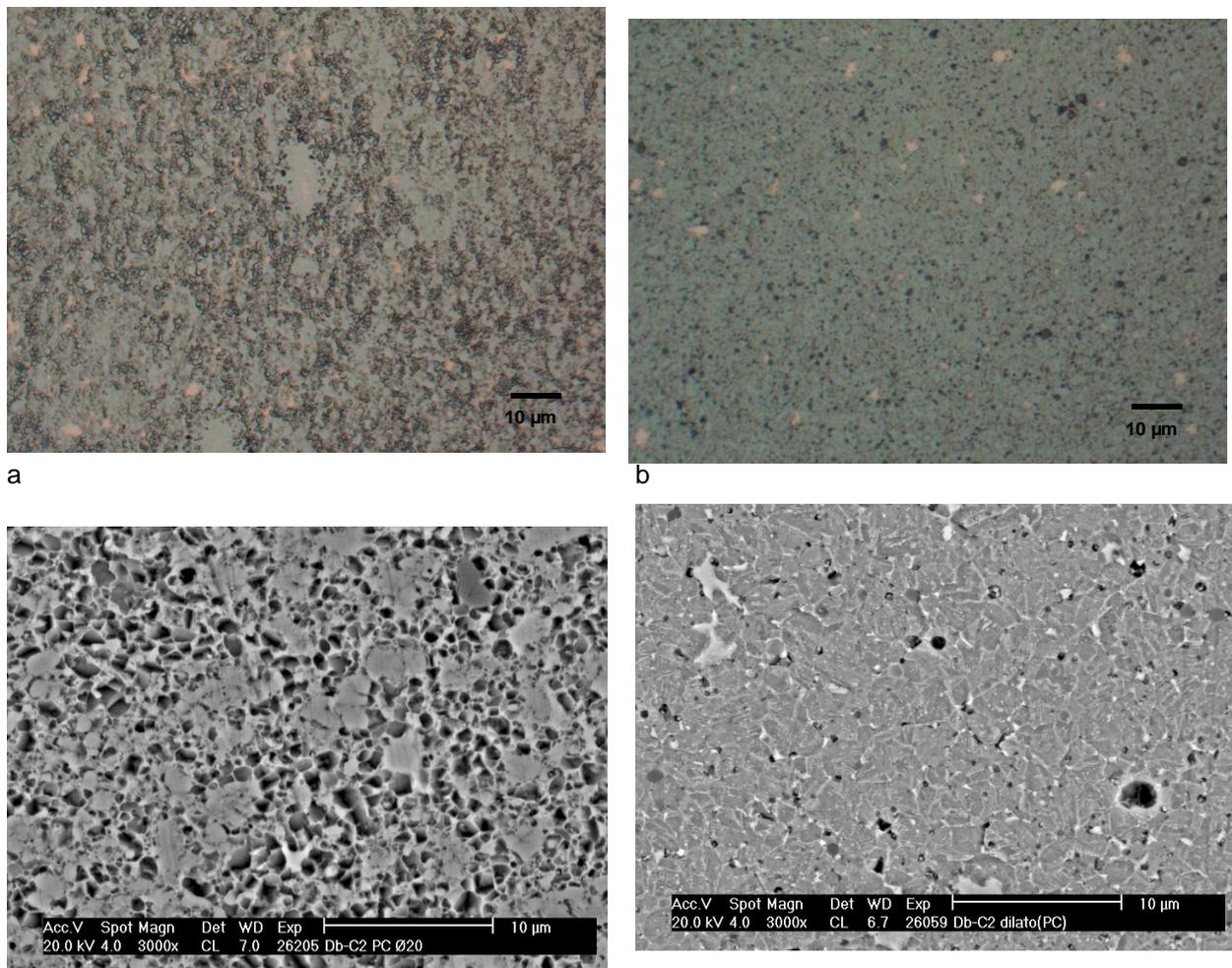
Afin d'étudier les températures de transformation au refroidissement, les alliages préalliés ont tous subi, à la suite du frittage en presse à chaud, un cycle de dilatométrie identique à celui des alliages gros grains, soit une vitesse de chauffe et de refroidissement de 0.03°C/s avec un palier d'une heure à 1000°C. Bien que les alliages bruts de presse à chaud présentent d'importantes hétérogénéités de composition, on s'attend à ce qu'ils soient plus homogènes à la suite du cycle de dilatométrie. Cette homogénéisation des compositions permettra ainsi de déterminer l'influence des impuretés et de la taille de grains sur les températures de transformation en comparant les résultats à ceux des alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s.

## III.C Alliages industriels – Préalliés homogénéisés

### III.C.1 Effet du cycle thermique sur la microstructure

L'homogénéisation des alliages préalliés sera mise en évidence à travers l'alliage de composition Fe-10Cu-10Ni, les autres alliages se comportant de façon similaire. Les premières observations optiques

et MEB de l'alliage préallié avant et après essai de dilatométrie (Figure III- 29), montrent qu'à la suite du cycle de dilatométrie, la matrice s'est uniformisée. En effet, lors de l'attaque au nital de l'alliage préallié brut, des zones sombres riches en fer et des zones claires plus riches en nickel sont mises en évidence alors que dans l'alliage ayant subi le cycle de dilatométrie, la matrice est uniforme. De plus, des analyses EDS effectuées en MET dans l'alliage Fe-10Cu-10Ni brut de presse à chaud ont montré une forte disparité des compositions au sein même des grains ce qui n'est plus le cas après le cycle de dilatométrie (Tableau III- 3). Enfin, la comparaison des diagrammes de diffraction met en évidence (Figure III- 30) que la phase  $\gamma_{FeNi}$  tend à disparaître à la suite du cycle de dilatométrie. La disparition progressive de la phase  $\gamma_{FeNi}$  signifie qu'il y a eu homogénéisation des compositions dans les échantillons, les zones de fortes concentrations en Ni (> 30% en Ni) ayant disparu, la phase  $\gamma_{FeNi}$  n'est plus stable à basse température et la formation de ferrite métastable a lieu au refroidissement.



Brut presse à chaud – zones gris sombre riche en Fe, zones gris clair riches en Ni

Après le cycle de dilatométrie – matrice plus uniforme

**Figure III- 29 : Alliage préallié de composition Fe-10Cu-10Ni avant et après le cycle de dilatométrie – Images effectuées en microscopie optique et électronique à balayage après attaque au nital 5%**

Fe-10Cu-10Ni brut de presse à chaud		Fe-10Cu-10Ni après dilatométrie
Types de grains	Compositions moyennes en % (masse)	Composition moyenne (% masse)
Grains riches en Ni	Fe-2.8Cu-36.1Ni	Fe-2.7Cu-6.3Ni
Grains riches en Cu	Fe-12.5Cu-3Ni	
Grains avec des lattes	Fe-2.3Cu-6.5Ni à Fe-0.7Cu-2.7Ni	
Grains sans lattes	Fe-1Cu-4.1Ni à Fe-0.6Cu-2.2Ni	

Tableau III- 3 : Composition des grains de l'alliage préallié Fe-10Cu-10Ni avant et après dilatométrie, analysé par EDS au MET

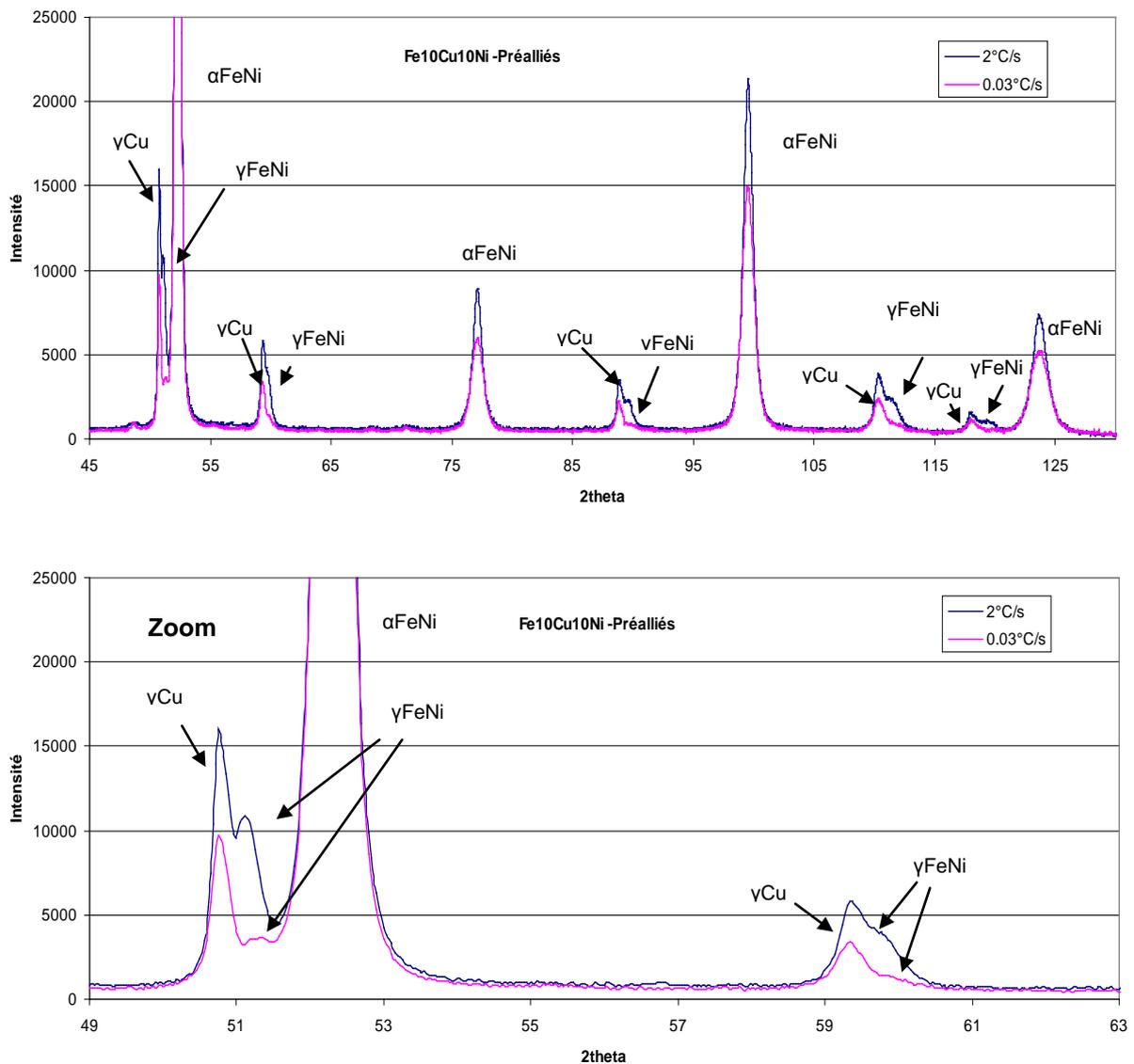


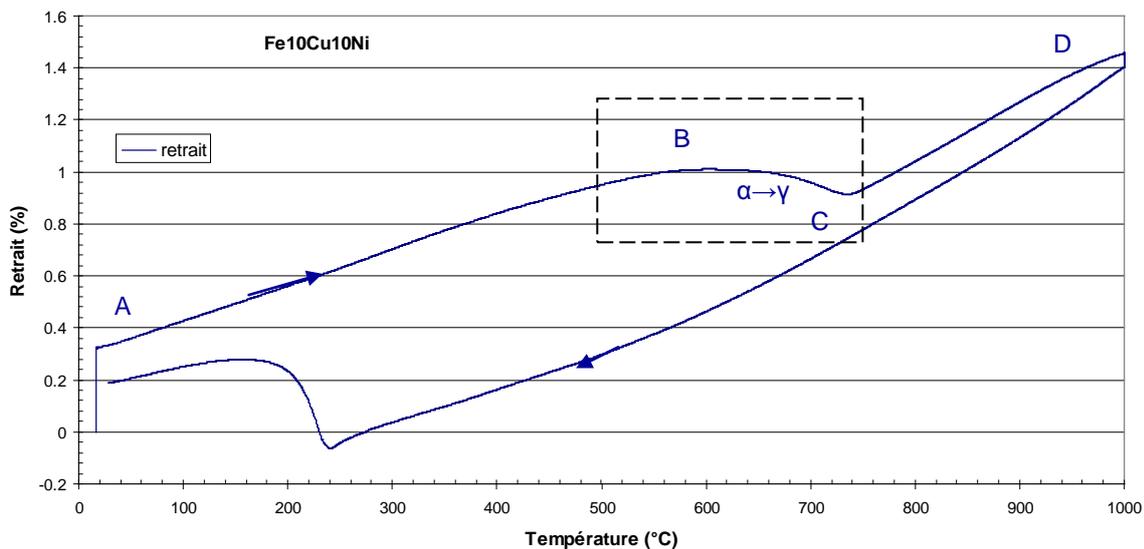
Figure III- 30 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-10Cu-10Ni avant et après le cycle de dilatométrie – Disparition progressive de la phase  $\gamma_{FeNi}$  après le refroidissement à 0.03°C/s

### III.C.2 Microstructures du groupe d'alliages préalliés à 10% de Ni après un cycle de dilatométrie

Interprétation des courbes de dilatométrie :

a. Au chauffage :

Pour les quatre compositions étudiées dans cette partie, l'allure des courbes de dilatométrie au chauffage est assez similaire (Figure III- 31). On peut voir, zone [BC], que le retrait correspondant à la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  s'étend sur une large gamme de température d'environ 200°C. Contrairement aux alliages gros grains (Figure II- 30), cet étalement en température du retrait est associé à la formation de l'austénite à partir d'un mélange de phases et donc traduit un état de départ des alliages compliqué [Cab03], dû certainement au problème d'hétérogénéité des alliages bruts de presse à chaud.



**Figure III- 31 : Courbe de dilatométrie typique des alliages industriels préalliés Fe-xCu-10Ni – Allure de la courbe au chauffage**

b. Au refroidissement :

Allure des courbes :

Deux comportements au refroidissement lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  peuvent être mis en évidence dans les alliages préalliés Fe-xCu-10Ni (Figure III- 32). Pour les deux alliages à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, une double inflexion est observée tandis que pour les deux autres alliages à bas taux de Cu, Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni, une seule inflexion est mise en évidence. Ces deux types de comportement suivant le taux de Cu des alliages ont déjà été montrés lors de l'étude des alliages gros grains (cf. III-C-2 ). Néanmoins, si l'on compare les courbes des alliages préalliés et gros grains (Figure III- 33), une différence peut être notée pour les alliages à fort taux de Cu. En effet,

on peut voir pour les alliages préalliés que l'expansion est plus importante pour la seconde transformation, notée 2 sur les courbes, alors que pour les alliages gros grains, le retrait le plus important est pour la première transformation, notée 1 sur les courbes.

Ainsi, comme pour les alliages gros grains, la première transformation avait été identifiée comme formant de la ferrite massive et la seconde de la ferrite en lattes, on peut supposer que les alliages préalliés à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, seront composés majoritairement par de la ferrite en lattes.

En ce qui concerne les alliages à faible taux de Cu, Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni, l'allure des courbes de dilatométrie étant similaire pour les alliages gros grains et préalliés, on fait donc l'hypothèse que comme les alliages gros grains (cf. III-D-2), les alliages préalliés seront composés majoritairement par de la ferrite massive. L'étude des microstructures permettra de vérifier ces hypothèses.

Température de transformation :

Malgré des allures de courbe similaire, il est important de noter que les températures de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  des alliages préalliés sont systématiquement inférieures à celles des alliages gros grains : un écart d'environ 60°C est observé pour la première transformation (Figure III- 34) et d'environ 130°C pour la seconde transformation (Figure III- 35). Les deux facteurs principaux différenciant les alliages gros grains des alliages préalliés étant la taille de grains et le taux d'impuretés, on peut donc supposer qu'ils jouent un rôle dans l'abaissement des températures de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . On discutera de l'influence de chaque facteur dans la dernière partie après l'analyse des microstructures.

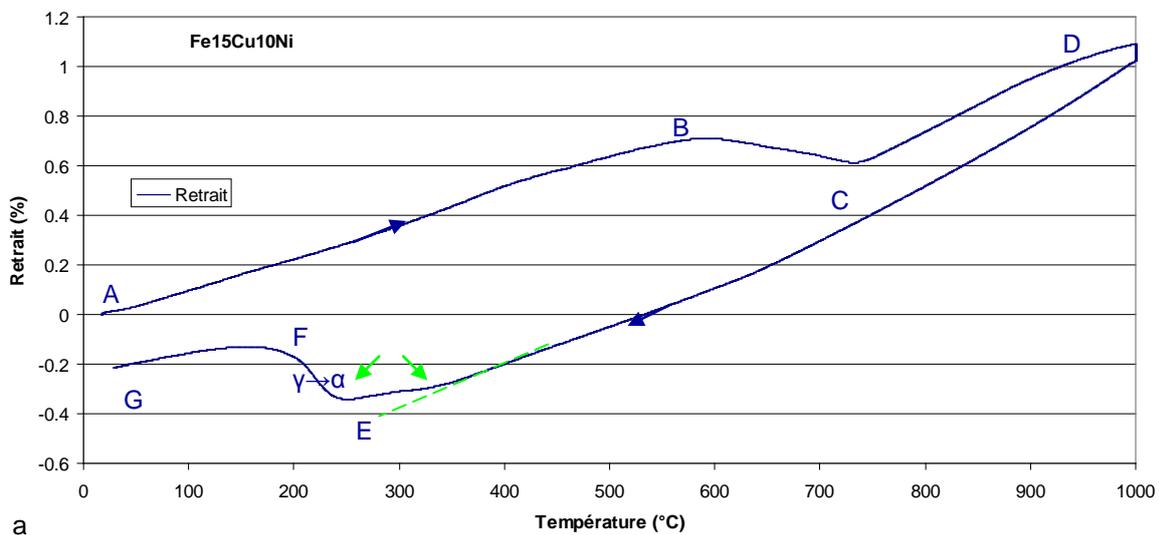


Figure III- 32 : Courbes de dilatométrie typiques des alliages préalliés FexCu10Ni – Une ou deux inflexions lors de la transformation au refroidissement

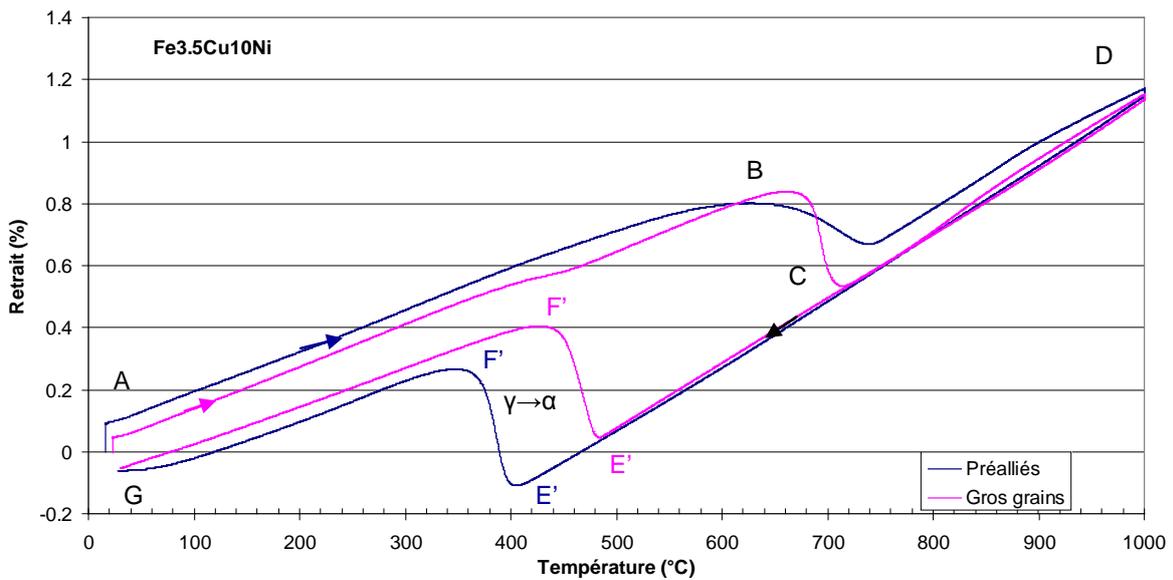
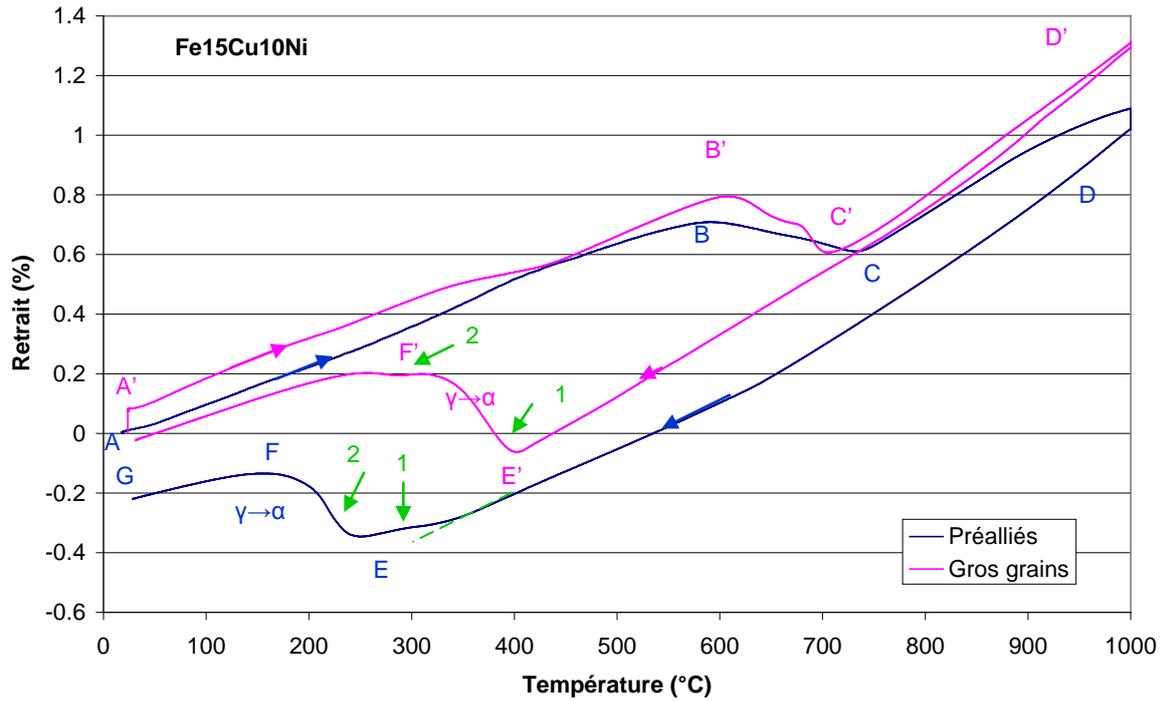


Figure III- 33 : Comparaison des courbes de dilatométrie des alliages préalliés et gros grains

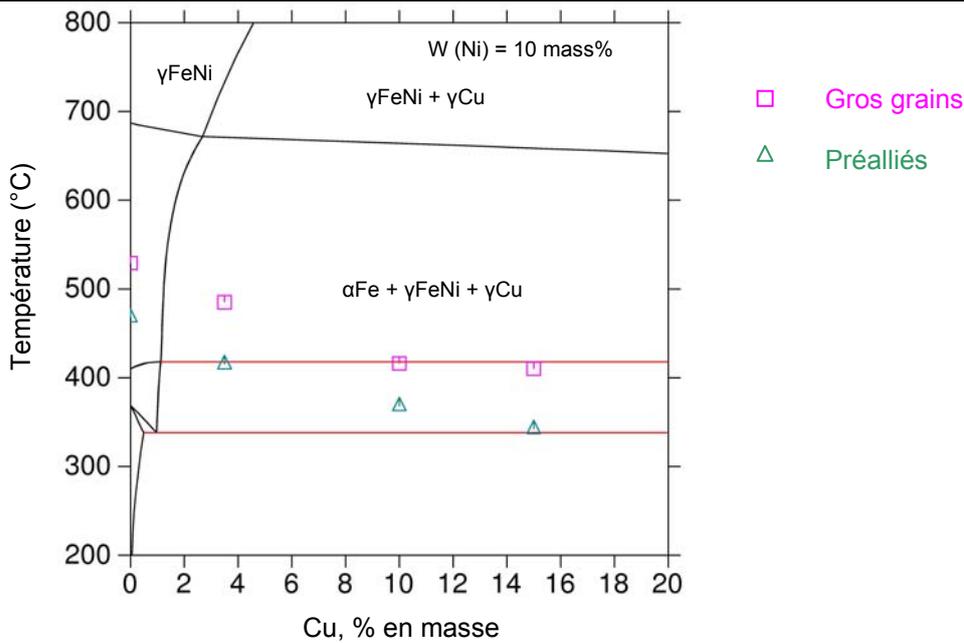


Figure III- 34 : Températures de transformation de la ferrite massive pour les alliages gros grains et les alliages préalliés

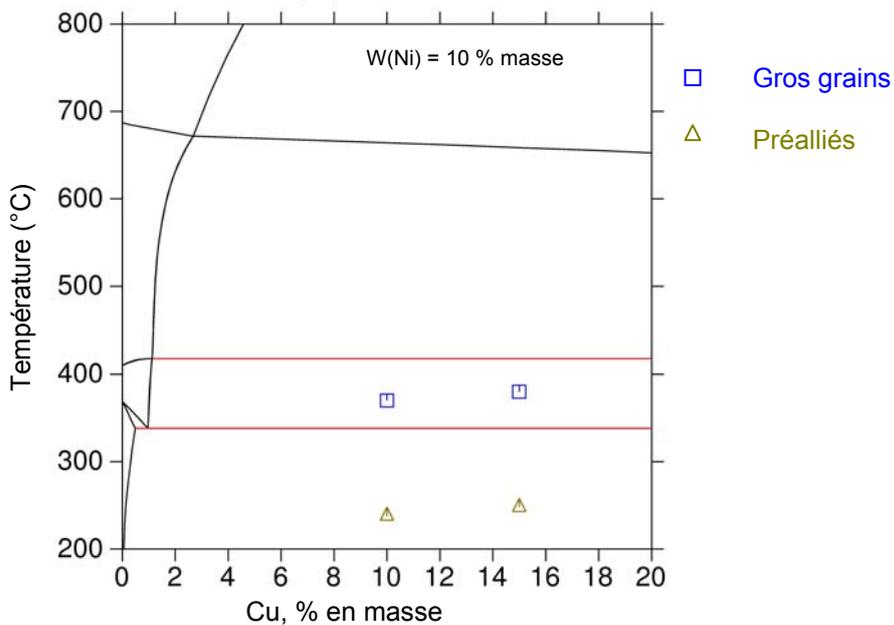


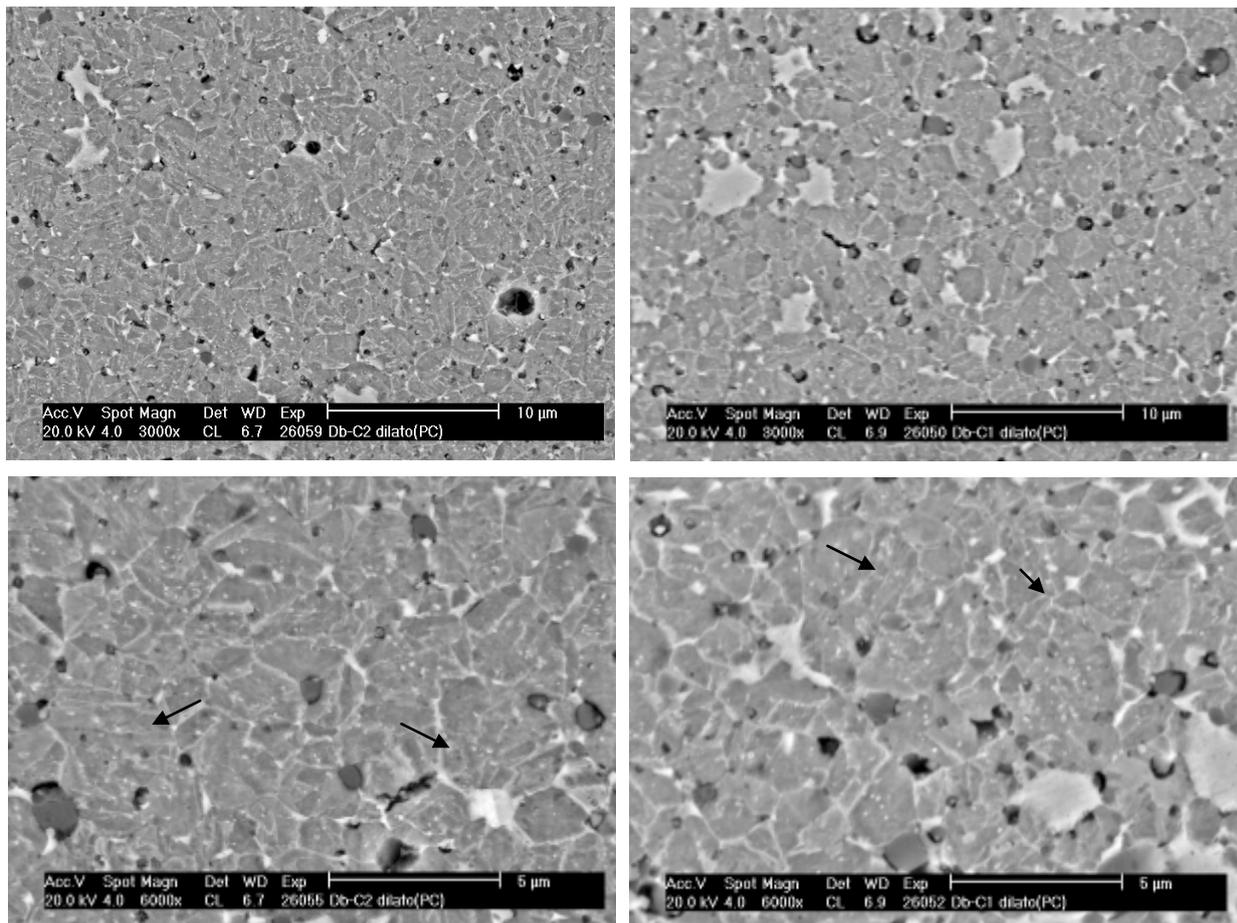
Figure III- 35 : Températures de transformation de la ferrite en lattes pour les alliages gros grains et les alliages préalliés

Alliages à fort taux de Cu :

Les premières observations au MEB (Figure III- 36) des deux alliages à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, après attaque au nital 5% montrent des stries à l'intérieur de petits grains équiaxes. Les analyses en EBSD (Figure III- 37) et au MET (Figure III- 38) confirment la présence d'une majorité de lamelles de plan de joint moyen (110). Néanmoins, quelques grains aux joints ondulés sont

également observés (Figure III- 39). L'analyse EDS au MET des grains de ferrite donne pour l'alliage préallié Fe-10Cu-10Ni, une composition moins riche en Ni et Cu (Fe-2.7Cu-6.3Ni) que celle des grains de ferrite de l'alliage gros grains (Fe-6.3Cu-8.9Ni). Ces différences de composition montrent que les alliages préalliés ne sont pas encore complètement homogénéisés à la suite du cycle de dilatométrie. De nombreux précipités de Cu de différentes tailles variant de 5-120  $\mu\text{m}$  sont également dispersés dans la matrice (Figure III- 40). Enfin, la Figure III- 41 montre que la finesse des grains est conservée dans ces deux alliages après le cycle de dilatométrie et le maintien d'une heure à 1000°C (taille de grains moyenne de 1.25  $\mu\text{m}$ ).

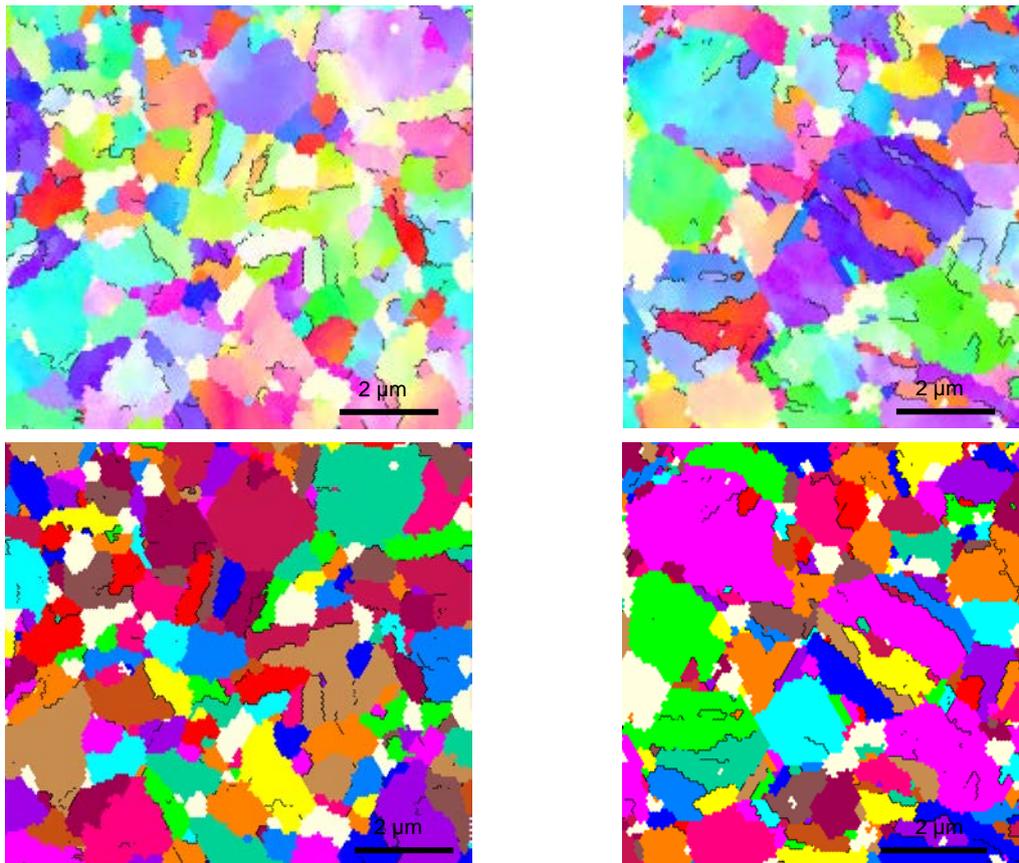
Finalement, l'analyse des microstructures indique que les alliages préalliés à fort taux de Cu sont majoritairement composés de ferrite en lattes avec des précipités de Cu et quelques grains de ferrite massive. On confirme ainsi l'hypothèse émise que la seconde transformation au refroidissement est prédominante sur la première. On montre également des similitudes avec les alliages gros grains notamment la présence de précipités de Cu de différentes tailles et des différences en ce qui concerne la taille de grains et la nature de la ferrite mixte.



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

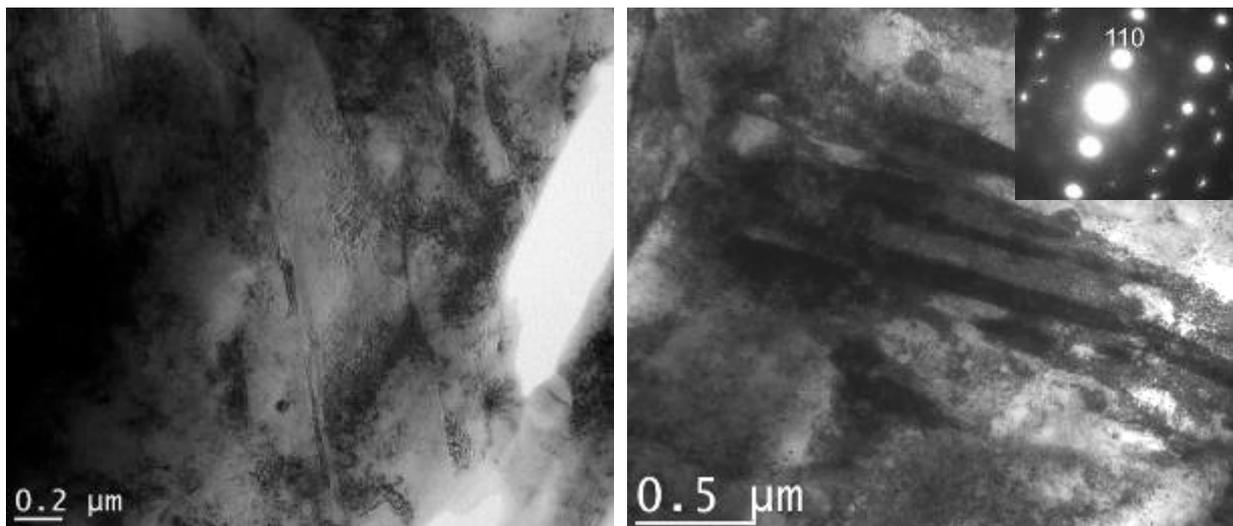
**Figure III- 36 : Images MEB des alliages préalliés à fort taux de Cu après attaque au nital 5% – Présence de stries**



Fe-10Cu-10Ni

Fe-15Cu-10Ni

**Figure III- 37 : Images en EBSD des alliages préalliés Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni – Présence de lamelles désorientées de 10°, 49°, 60° et 70° autour de <011>**



**Figure III- 38 : Alliage préallié Fe-10Cu-10Ni – présence de lamelles**

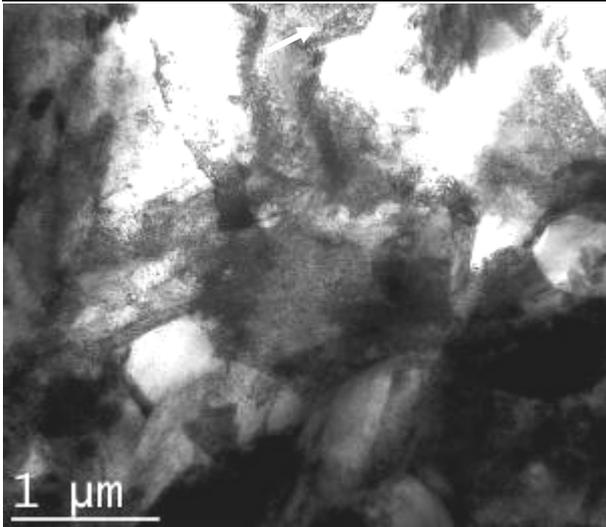


Figure III- 39 : Alliage préallié Fe-10Cu-10Ni – Présence de grains aux joints ondulés

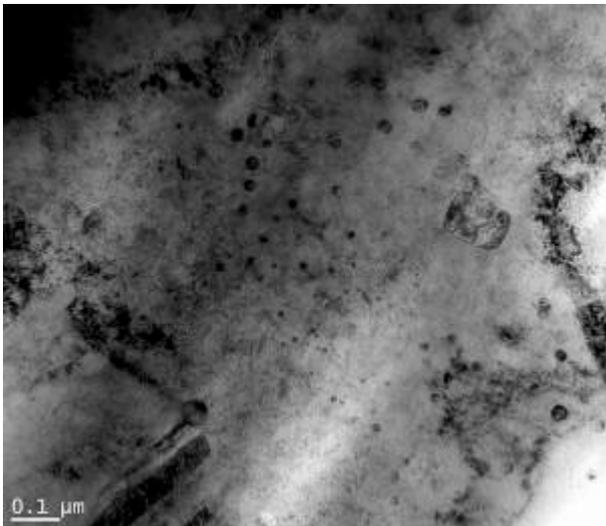


Figure III- 40 : Image en MET de précipités de Cu de différentes tailles (5-120 nm) pour l'alliage Fe-10Cu-10Ni

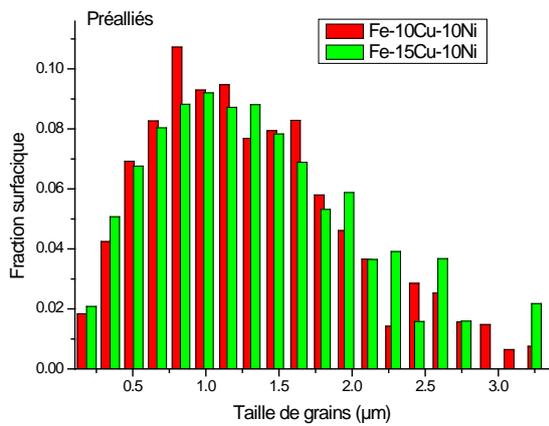
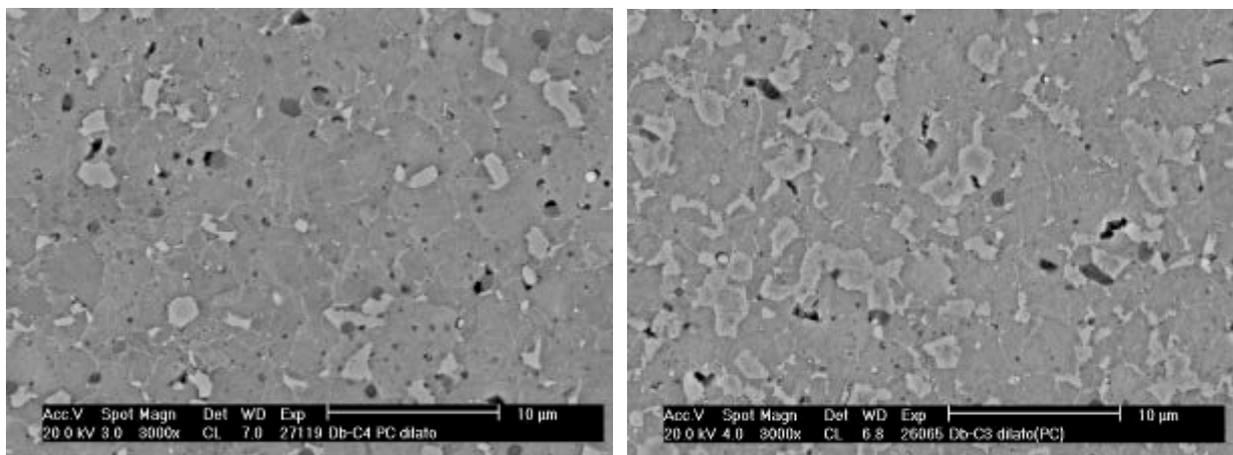


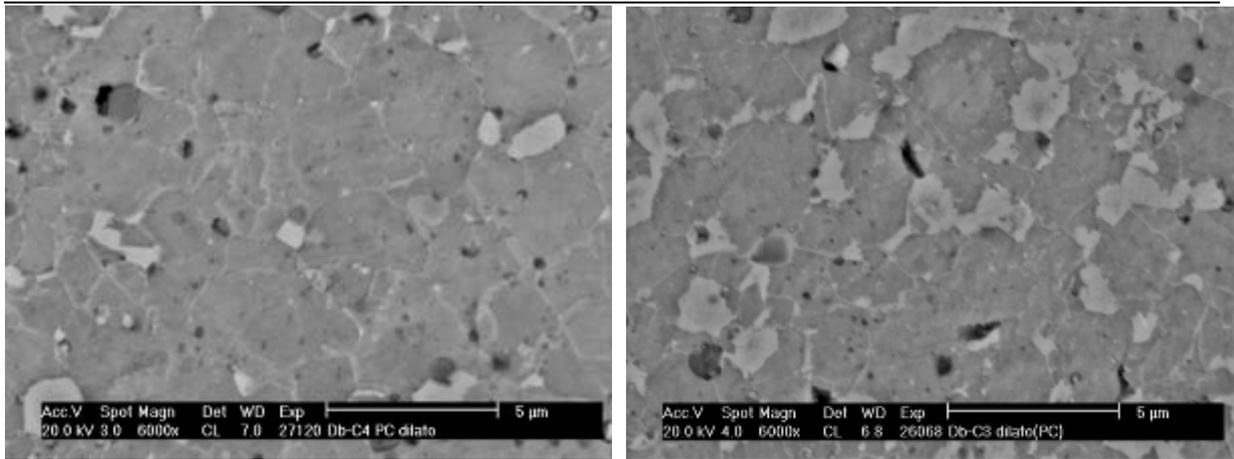
Figure III- 41 : Evolution de la taille de grains des alliages préalliés refroidis à 0.03°C/s à 10% de Ni et fort taux de Cu

### Alliages à faible taux de Cu :

Les premières analyses effectuées au MEB après attaque au nital 5% montrent que les deux échantillons à faible taux de Cu (Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni) présentent encore un contraste de composition avec des zones sombres plus riches en fer et des zones gris clair plus riche en nickel (Figure III- 42). L'hétérogénéité de composition est confirmée par le diagramme DRX (Figure III- 43) qui indique que la phase  $\gamma_{FeNi}$  est encore présente dans ces deux échantillons. Contrairement aux microstructures des alliages à fort taux de Cu, aucune strie n'est visible. Les images prises en EBSD (Figure III- 44) montrent que les deux alliages sont constitués de grains aux joints ondulés. Enfin, la Figure III- 45 montre la finesse de la microstructure pour ces deux alliages ainsi que l'influence de la teneur en Cu qui semble contribuer à l'affinement de la taille de grains.

Finalement, ces observations sur les alliages préalliés à faible taux de Cu sont très proches de celles effectuées sur les alliages gros grains de même composition trempés et refroidis à 0.03°C/s (Figure II- 27 et Figure II- 40) avec la formation lors du refroidissement de ferrite massive. On peut également supposer par analogie aux alliages gros grains, que de très fins précipités de Cu sont dispersés dans la matrice de l'alliage préallié Fe-3.5Cu-10Ni. On remarquera que les lamelles observées dans les alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s (Figure II- 41) n'ont pas été identifiées dans les alliages préalliés.

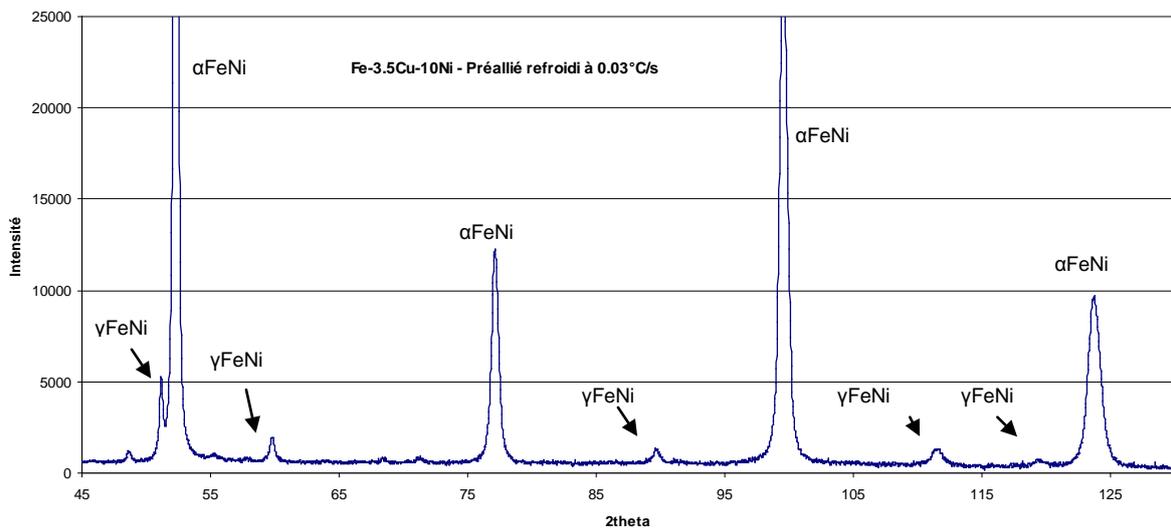




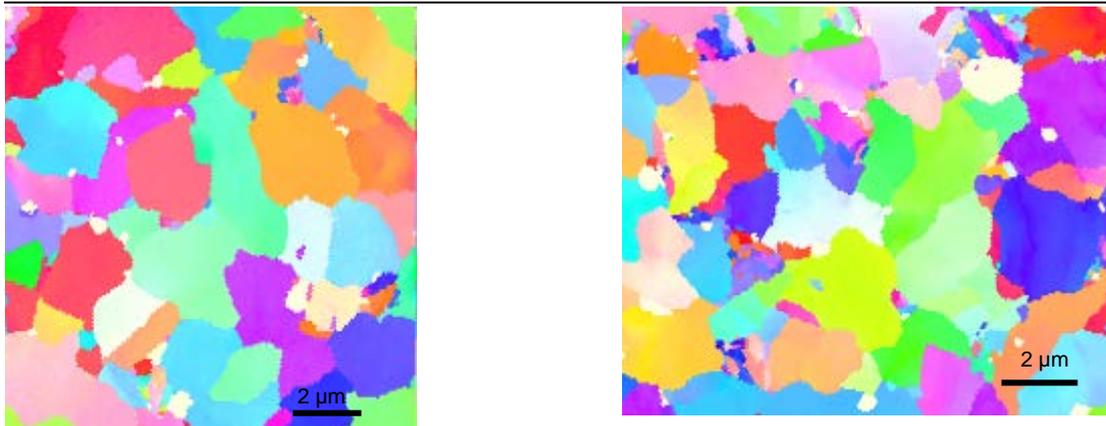
Fe-10Ni

Fe-3.5Cu-10Ni

**Figure III- 42 : Images MEB après attaque au nital 5% des alliages préalliés à faible taux de Cu (Fe-10Ni et Fe-3.5Cu-10Ni) refroidis à 0.03°C/s - Echantillons biphasés ( $\alpha_{FeNi}$  +  $\gamma_{FeNi}$ )**



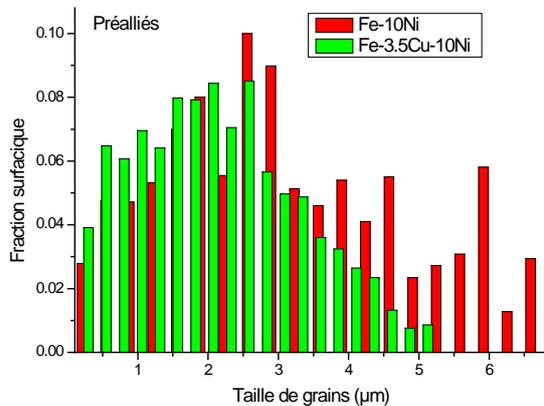
**Figure III- 43 : Diagramme de diffraction de l'alliage préallié Fe-3.5Cu-10Ni refroidi à 0.03°C/s – Un diagramme identique est obtenu pour l'alliage Fe-10Ni**



Fe-10Ni

Fe-3.5Cu-10Ni

**Figure III- 44 : Observation de grains aux joints ondulés dans les alliages préalliés à bas taux de Cu refroidis à 0.03°C/s**



**Figure III- 45 : Evolution de la taille de grains des alliages préalliés refroidis à 0.03°C/s à 10% de Ni et faible taux de Cu**

Synthèse sur les alliages préalliés à 10% de Ni après cycle thermique :

L'observation des microstructures a donc permis de confirmer les différentes hypothèses liées à l'interprétation des courbes de dilatométrie et d'établir des différences avec le comportement des alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s. Ainsi, les deux alliages préalliés à fort taux de Cu, Fe-10Cu-10Ni et Fe-15Cu-10Ni, subissent lors du refroidissement à 0.03°C/s, une transformation entraînant la formation d'une ferrite mixte métastable composée majoritairement de lamelles avec de fins précipités de Cu et quelques grains de ferrite massive. Les deux alliages à faible taux de Cu quant à eux forment de la ferrite massive. Enfin, la Figure III- 46 montre que l'ajout de Cu tend à diminuer la taille de grains ce qui est liée, cette fois encore, à la formation de ferrite lamellaire.

Ainsi, dans le cas des alliages à fort taux de Cu refroidis à 0.03°C/s, il apparaît que les alliages préalliés forment préférentiellement de la ferrite en lattes alors que les alliages gros grains forment de la ferrite massive. Dans le cas des alliages à faible teneur en Cu, une tendance inverse est observée

avec l'absence de lamelles dans les alliages préalliés alors qu'elles avaient été observées dans les alliages gros grains. Enfin, une dernière différence notable entre les deux types d'alliages est la température de transformation au refroidissement qui est déportée vers les basses températures pour les alliages préalliés.

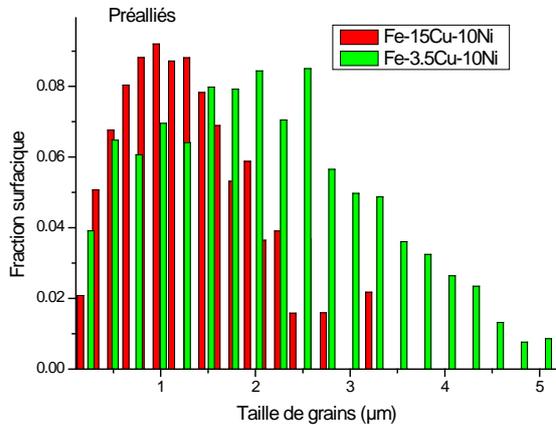


Figure III- 46 : Evolution de la taille de grains avec la composition en Cu

### III.C.3 Microstructures après dilatométrie du groupe d'alliages à 10% de Cu

Interprétation des courbes de dilatométrie :

a. Au chauffage :

L'allure du retrait lié à la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  lors du chauffage pour les alliages à 10% de Cu montre un étalement en température de la transformation traduisant comme pour les alliages à 10% de Ni un état de départ compliqué (Figure III- 47). L'alliage de composition Fe-10Cu-10Ni ne sera pas retraité dans cette partie.

b. Au refroidissement :

Allure des courbes :

En ce qui concerne la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  au refroidissement, on peut voir que les trois alliages à 10% de Cu (Fe-10Cu-15Ni, Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu) ont des comportements assez différents (Figure III- 48 et Figure III- 49 et Figure III- 50).

La courbe de dilatométrie de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni (Figure III- 48) montre que la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  au refroidissement se déroule à plus basse température que celle de l'alliage

gros grains. Néanmoins, pour les deux courbes, on retrouve les deux inflexions caractérisant la présence de deux transformations  $\gamma \rightarrow \alpha'$  successives au cours du refroidissement. Ces deux transformations avaient été identifiées dans l'alliage gros grains : la première transformation à plus haute température formant la ferrite massive et la seconde, à plus basse température, formant la ferrite en lattes. On fait donc l'hypothèse qui devra être vérifiée par la microstructure que l'alliage préallié de composition Fe-10Cu-15Ni est composé d'une ferrite mixte. Dans l'alliage préallié, le passage de la ferrite massive à la ferrite en lattes se fait sur une gamme de température de 25°C alors que pour l'alliage gros grains, la gamme de température est de 60°C environ, on peut donc supposer que la proportion de ferrite en lattes dans l'alliage préallié sera supérieure à celle de l'alliage gros grains. L'analyse des microstructures permettra de mettre en évidence si l'alliage Fe-10Cu-3.5Ni est majoritairement composé de ferrite massive et si l'alliage Fe-10Cu-15Ni est composé d'une ferrite mixte.

Températures de transformation :

Les alliages préalliés et gros grains de composition Fe-10Cu-3.5Ni et Fe-10Cu ont au refroidissement des allures de courbe similaires (Figure III- 49 et Figure III- 50) qui laissent supposer que le même type de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  se produit dans les échantillons préalliés et gros grains. L'étude des gros grains avait mis en évidence la formation de ferrite massive pour l'alliage de composition Fe-10Cu-3.5Ni et de ferrite stable (équiaxe) pour l'alliage de composition Fe-10Cu. Ainsi il apparaît qu'en terme de transformation stable ou métastable, les alliages gros grains et préalliés se comportent de la même manière. Dans le cas de l'alliage préallié Fe-10Cu, la température de transformation au refroidissement est identique à celle mesurée pour l'alliage gros grains (Figure III- 50). Par conséquent, la taille de grains et le taux d'impuretés ne modifient pas les températures de transformation de phases stable. Par contre, pour les trois alliages préalliés contenant du nickel (Fe-10Cu-15Ni, Fe-10Cu-10Ni et Fe-10Cu-3.5Ni), les températures de transformation pour la ferrite massive (Figure III- 51) et la ferrite en lattes (Figure III- 52) sont inférieures à celles des alliages gros grains de même composition. Cette comparaison des températures laisse à penser que la taille de grains et le taux d'impuretés agissent sur les températures de transformation des phases métastables.

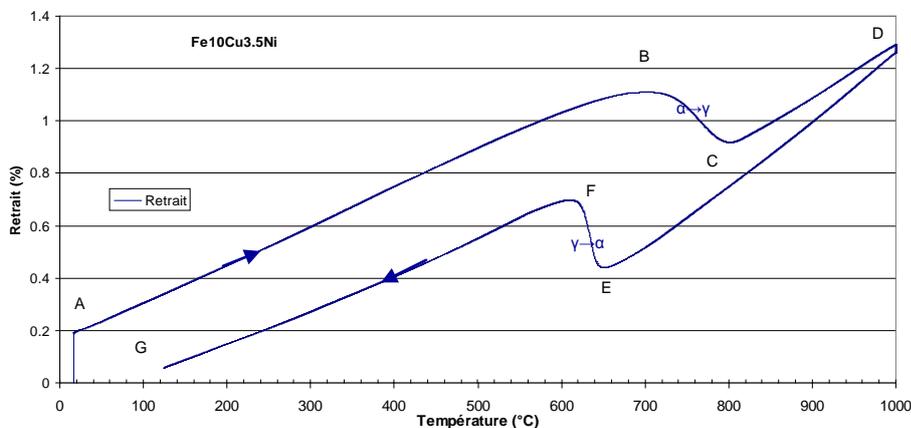


Figure III- 47 : Courbe de dilatométrie de l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni

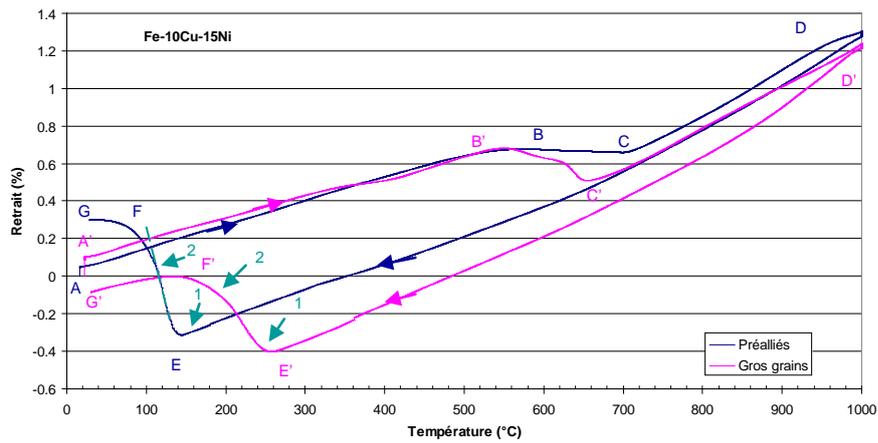


Figure III- 48 : Comparaison des courbes de dilatométrie des alliages Fe-10Cu-15Ni gros grains et préallié

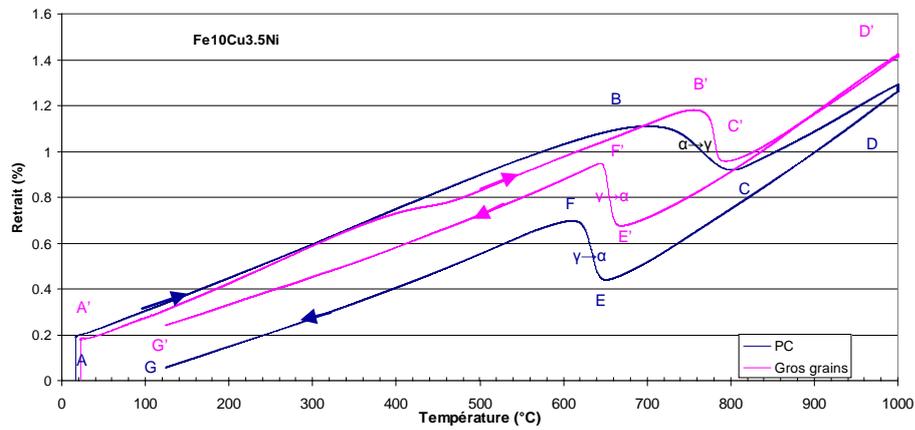


Figure III- 49 : Comparaison des courbes de dilatométrie des alliages Fe-10Cu-3.5Ni gros grains et préallié

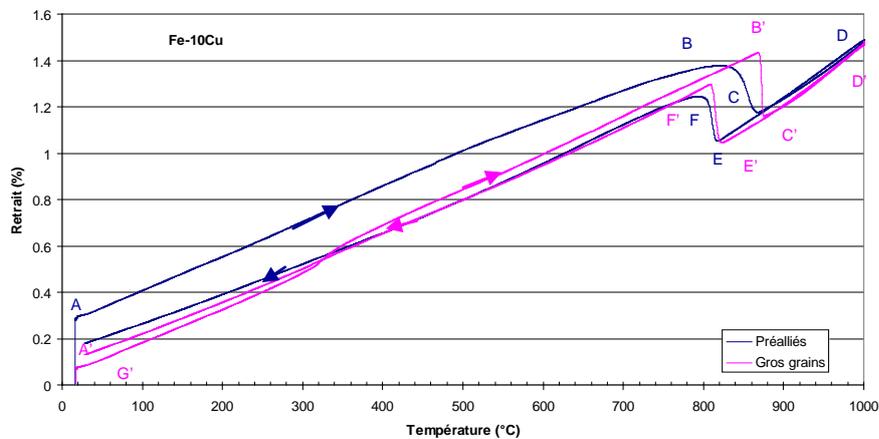


Figure III- 50 : Comparaison des courbes de dilatométrie des alliages Fe-10Cu gros grains et préallié

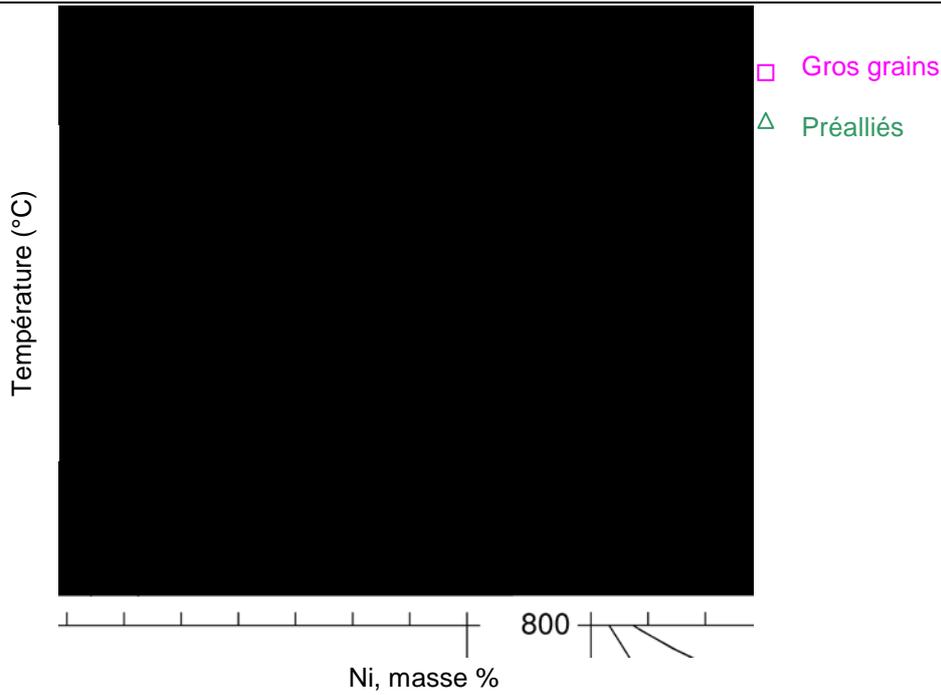


Figure III- 51 : Températures de transformation de la ferrite massive pour les alliages gros grains et les alliages préalliés

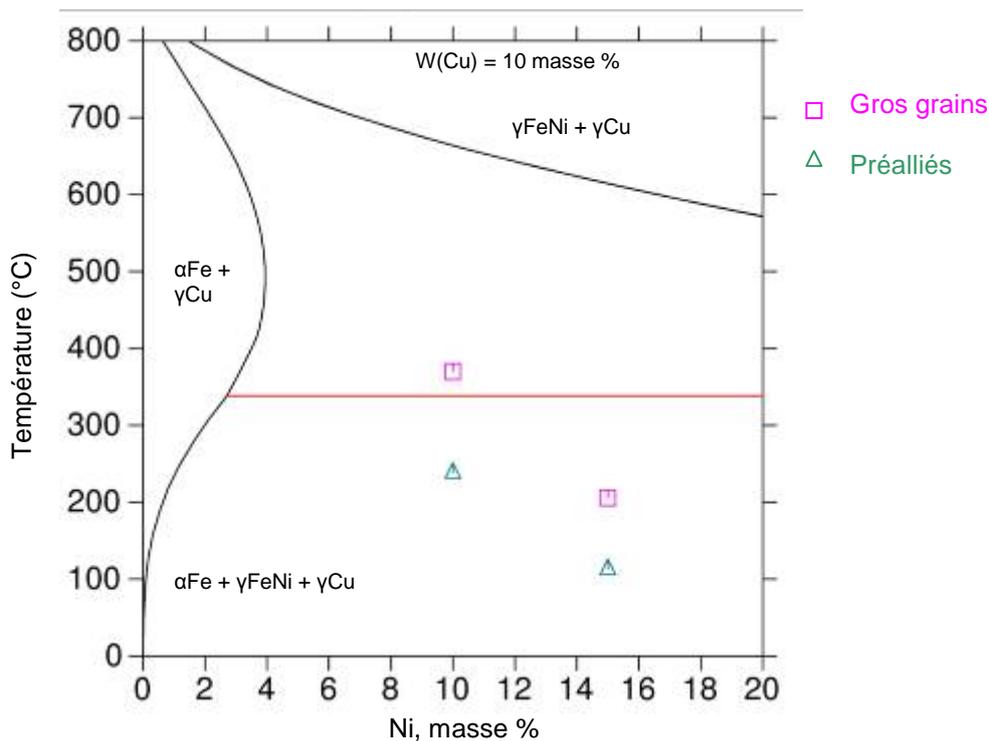


Figure III- 52 : Températures de transformation de la ferrite en lattes pour les alliages gros grains et les alliages préalliés

Alliage à fort taux de Ni :

Les observations au MEB de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni après attaque au nital 5% mettent en évidence des stries à l'intérieur de petits grains équiaxes (Figure III- 53). Les images EBSD (Figure III-

54) confirment la présence de nombreuses lamelles à l'intérieur des grains. On retrouve pour les lamelles les désorientations caractéristiques de  $10^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  autour de la direction  $\langle 011 \rangle$ . Par analogie avec l'alliage préallié Fe-10Cu-10Ni, des précipités de Cu de différentes tailles (5-120 nm) doivent être également dispersés dans la matrice. La Figure III- 55 confirme la finesse de la microstructure dans cet alliage.

Les grains aux joints ondulés sont difficilement observables ce qui ne permet pas de conclure sur la présence d'une ferrite mixte comme on l'avait supposé lors de l'étude des courbes de dilatométrie. Cependant, l'inflexion correspondant à la première transformation identifiée sur la courbe de dilatométrie (Figure III- 48) est peu visible ce qui laisse penser que cette première transformation est peu marquée et donc ce qui expliquerait que les grains aux joints ondulés soient difficilement observables au milieu des lamelles.

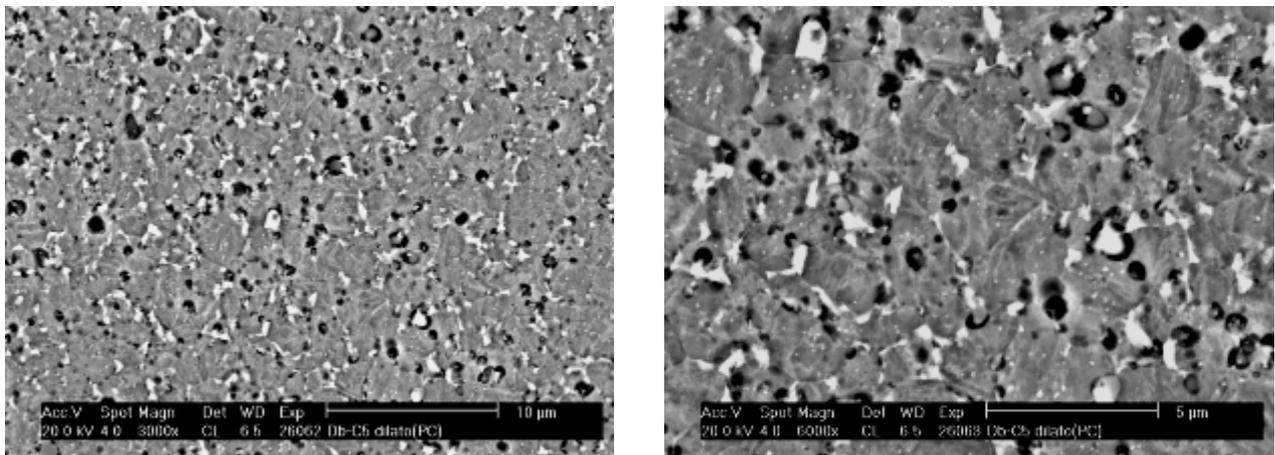


Figure III- 53 : Images MEB de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni après attaque au nital 5% - Présence de stries

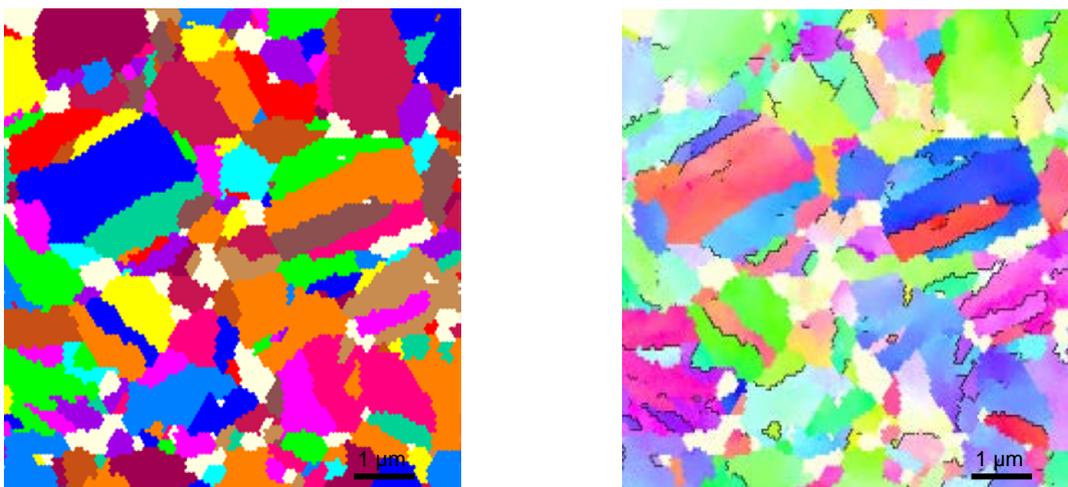
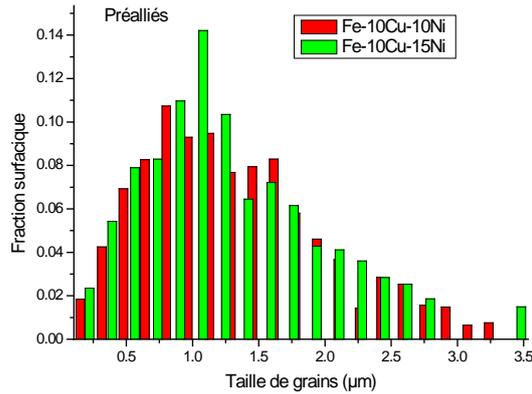


Figure III- 54 : Image en EBSD de l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni – Présence de nombreuses lamelles ou de groupes de lamelles (grains allongés)

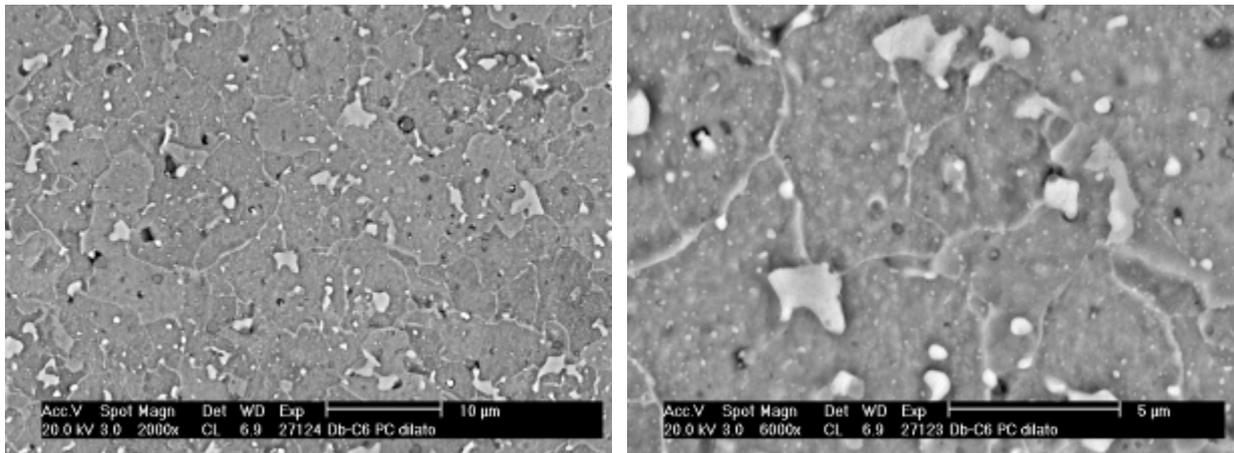


**Figure III- 55 : Evolution de la taille de grains des alliages préalliés à 10% de Cu et fort taux de Ni refroidis à 0.03°C/s**

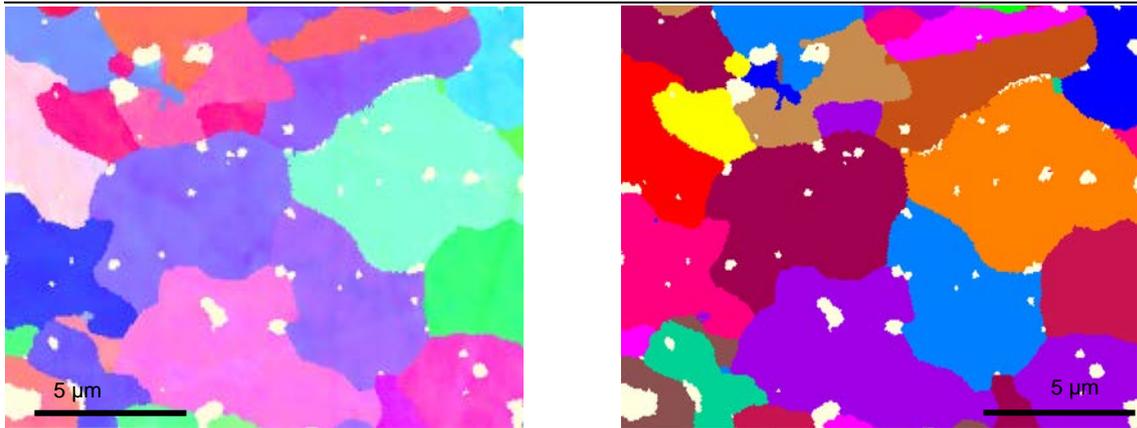
Alliage à faible taux de Ni :

Les observations MEB de l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni montrent la présence de joints de grains ondulés ainsi que de précipités de Cu de différentes tailles et apparaissant en blanc sur les images (Figure III- 56). Les images EBSD (Figure III- 57) confirment bien la présence de grains aux joints ondulés similaires à ceux observés pour l'alliage gros grains de même composition refroidi à 0.03°C/s (Figure II- 67 et Figure II- 68).

Ainsi, l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni possède une microstructure similaire à celle de l'alliage gros grains mais avec une taille de grains plus fine. Cette microstructure correspond à de la ferrite massive.



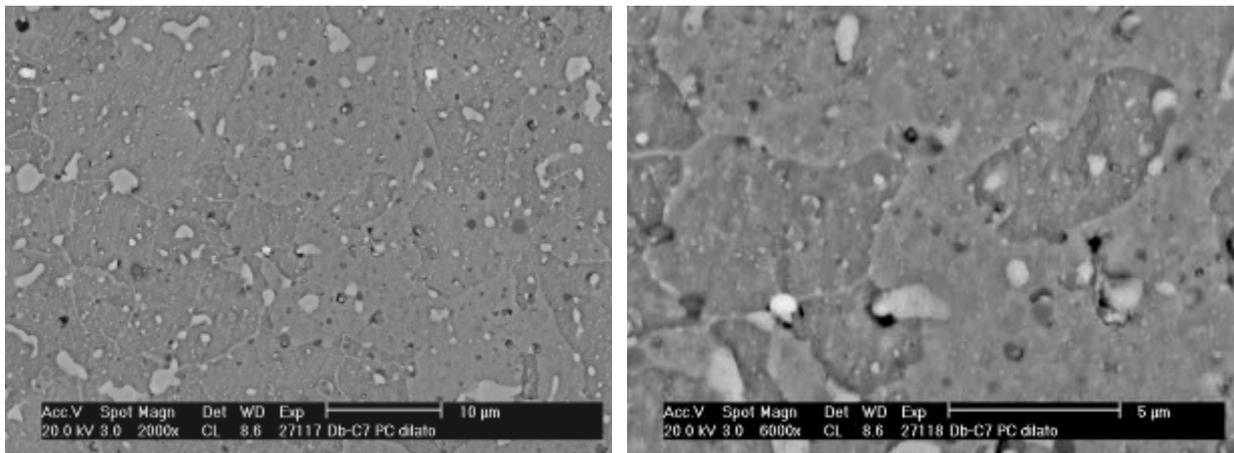
**Figure III- 56 : Images MEB de l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni après attaque au nital 5% - Présence de grains aux joints ondulés et de mouchetage par Cu de la matrice**



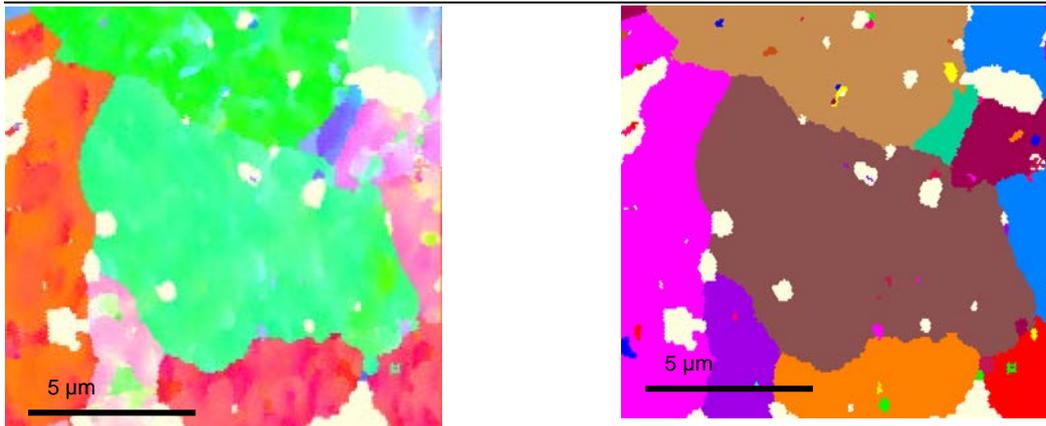
**Figure III- 57 : Images en EBSD de l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni - Présence de nombreux grains aux joints ondulés**

Alliage sans Ni :

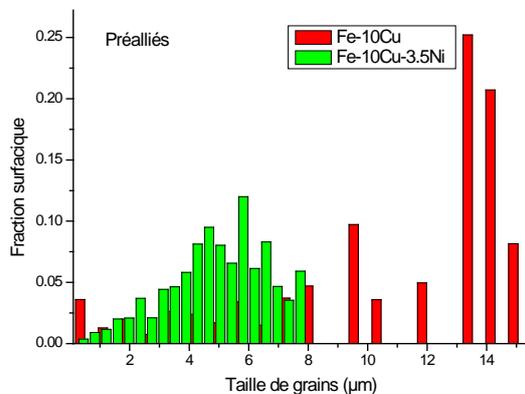
Les observations au MEB et en EBSD (Figure III- 58 et Figure III- 59) mettent en évidence la présence de gros grains d'environ 15 μm de diamètre aux joints ondulés ainsi que de précipités de Cu de différentes tailles. Cette microstructure est similaire à celle observée pour l'alliage gros grains de même composition mais avec une taille de grains plus fine. On remarque que la taille de grains de ce préallié est significativement plus grosse que celle de tous les autres échantillons, phénomène qui a déjà été observé pour les alliages gros grains et qui serait lié au fait que le nickel favoriserait la diminution de la taille de grains (Figure III- 60).



**Figure III- 58 : Images MEB de l'alliage préallié Fe-10Cu après attaque au nital 5% - Présence de grains aux joints ondulés**



**Figure III- 59 : Images en EBSD de l'alliage préallié Fe-10Cu – Présence de grains aux joints ondulés**

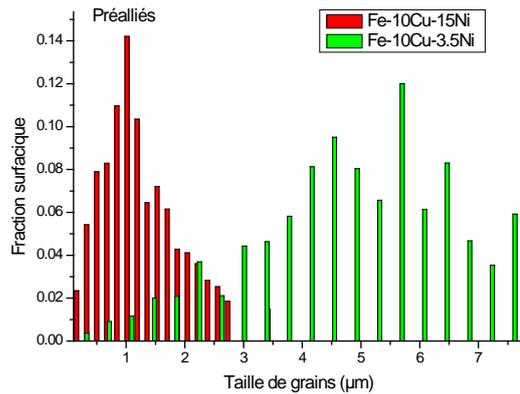


**Figure III- 60 : Evolution de la taille de grains des alliages préalliés à 10% de Cu et faible taux de Ni refroidis à 0.03°C/s**

Synthèse sur les alliages préalliés à 10% de Cu après dilatométrie :

Pour ces alliages à 10% de Cu, l'observation des microstructures a permis de confirmer en partie les hypothèses émises lors de l'interprétation des courbes de dilatométrie et a montré que les microstructures étaient très différentes de celles des alliages gros grains refroidis à 0.03°C/s pour les compositions les plus riches en Ni. Ainsi, l'alliage préallié Fe-10Cu-3.5Ni forme de la ferrite massive et l'alliage préallié Fe-10Cu forme de la ferrite équiaxe stable similaires à celles des alliages gros grains tandis que l'alliage préallié Fe-10Cu-15Ni est composé majoritairement de ferrite en lattes alors que l'alliage gros grains refroidi à 0.03°C/s forme majoritairement de la ferrite massive. La Figure III- 61 montre clairement que l'ajout de Ni diminue fortement la taille de grains, ce qui est lié à la formation de la ferrite lamellaire.

Enfin, en ce qui concerne les températures de transformation, ce groupe d'alliages a permis de montrer que ni la taille de grains ni les impuretés n'influençaient la température de transformation stable  $\gamma \rightarrow \alpha$  mais qu'elles jouaient un rôle sur les températures de transformation de la ferrite massive et de la ferrite en lattes.



**Figure III- 61 : Evolution avec la teneur en Ni de la taille de grains des alliages préalliés à 10% de Cu refroidis à 0.03°C/s**

### III.C.4 Synthèse sur les microstructures des préalliés après le cycle de dilatométrie

Finalement bien que d'importantes hétérogénéités soient présentes au sein des alliages préalliés, il a été montré que le refroidissement à 2°C/s conduisait à la formation de microstructures proches de celles formées lors d'un refroidissement à 0.03°C/s (Figure III- 62 et Figure III- 63).

Il s'agit maintenant de comprendre l'origine de la modification des températures de transformation entre les alliages gros grains et les alliages préalliés ainsi que d'identifier l'influence des microstructures sur les propriétés mécaniques des alliages.

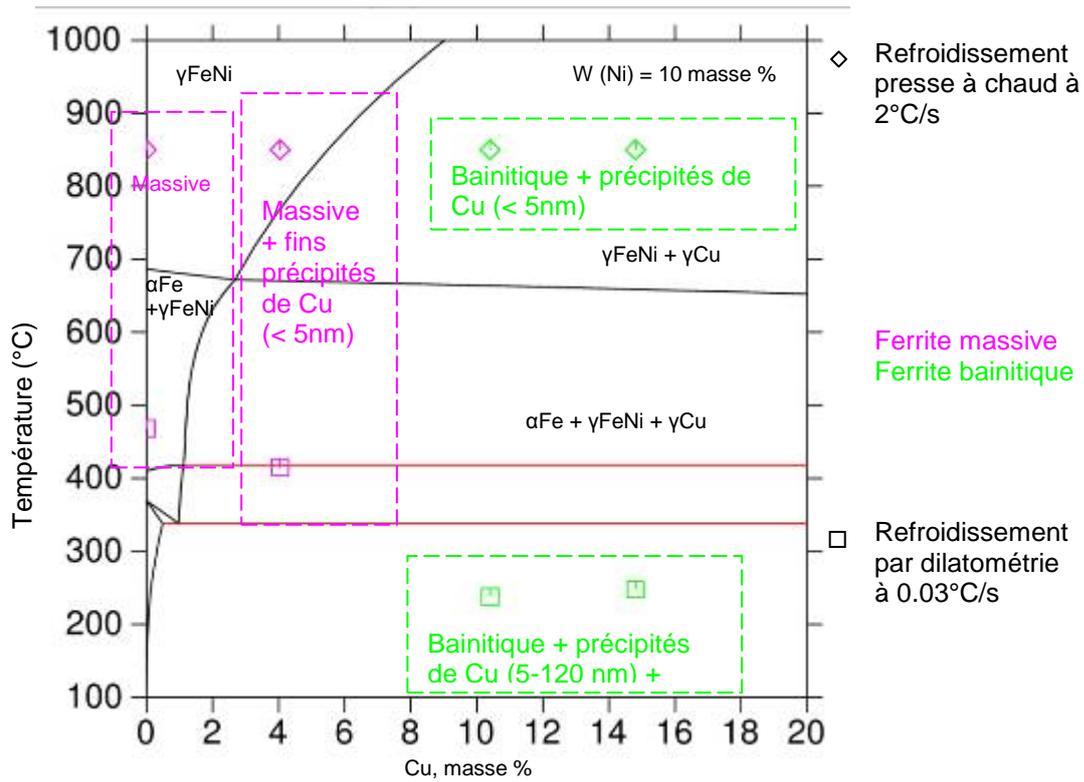


Figure III- 62 : Section isoplethe calculée à 10% en masse de Ni récapitulant les microstructures observées dans les alliages préalliés à la suite des refroidissements à 2°C/s et 0.03°C/s

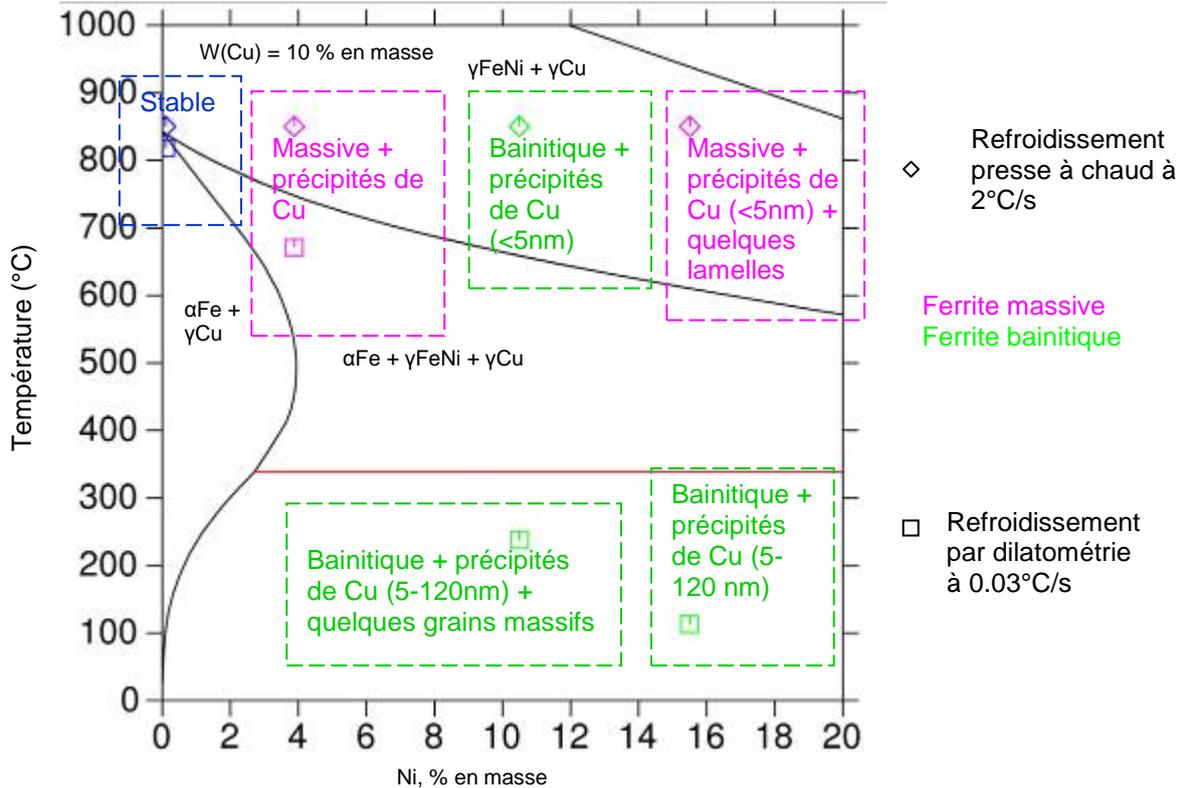


Figure III- 63 : Section isoplète calculée à 10% en masse de Cu récapitulant les microstructures observées dans les alliages préalliés à la suite des refroidissements à 2°C/s et 0.03°C/s

### III.D Synthèse sur les préalliés industriels

#### III.D.1 Discussion sur les températures de transformation des phases métastables

On discutera dans cette partie de l'influence des impuretés et de la taille de grains sur les températures de transformation des phases métastables.

##### Rôle des impuretés :

Le rôle des impuretés est abordé en deux fois: le rôle du carbone et le rôle des autres impuretés (Ca, Mg, Al, Mn et Si) présentes dans les alliages préalliés et absentes des alliages gros grains.

Les impuretés autres que le carbone sont présentes dans les alliages préalliés sous forme d'oxydes. Leur présence peut entraîner l'apparition de contraintes internes localisées générant ainsi des zones ayant une forte densité des dislocations au sein des échantillons. Ces dislocations pourraient constituer des sites de germinations pour la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Cependant, Kajiwara [Kaj86] [89]

met en évidence, dans des alliages Fe-Ni, que bien que la présence de nombreuses dislocations favorisent la transformation martensitique, c'est la taille de grains qui est le facteur prédominant.

Le carbone quant à lui se trouve en position interstitielle dans la maille du fer et il a été montré dans les alliages Fe-Ni que lorsque la teneur en carbone augmente, les températures de transformation diminuent. Si l'on reprend la Figure II- 4 on peut estimer que la température de la transformation martensitique augmenterait dans un alliage Fe-9Ni d'environ 12°C lorsque la teneur en carbone varie de 0.07% à 0.04% en masse. Dans notre étude, une diminution d'environ 60°C est observée. Il apparaît donc, dans le cas de nos échantillons, que le taux de carbone n'est pas le facteur prédominant sur les variations de température de transformation.

L'influence des impuretés sur les transformations métastables et plus particulièrement sur les températures de transformation ayant été discutée, il s'agit maintenant d'étudier le rôle de la taille de grains.

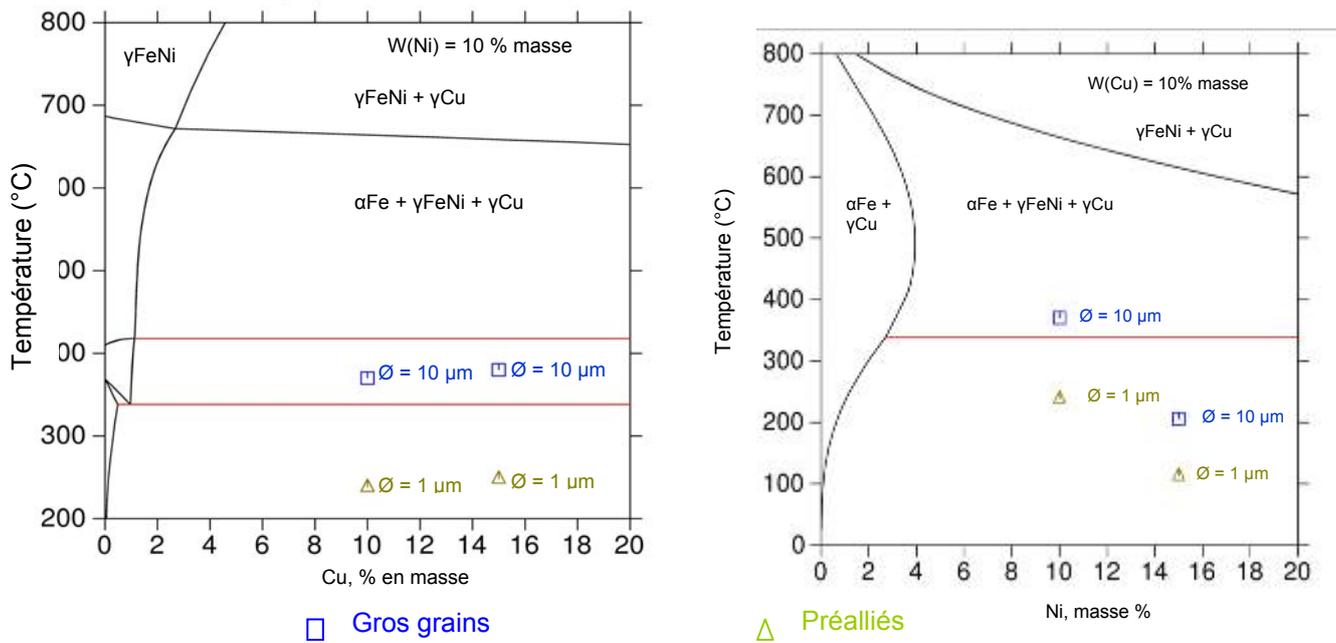
### Rôle de la taille de grains :

Comme on l'a vu précédemment, les températures de transformation de phases métastables sont systématiquement plus faibles pour les alliages préalliés que pour les alliages gros grains. La Figure III- 64 et la Figure III- 65 récapitulent, sur les sections isoplètes à 10% de Ni et 10% de Cu, l'évolution des températures de transformation en ferrite massive et en ferrite en lattes avec la taille de grains.

Dans le cas de la transformation martensitique des alliages Fe-Ni, il a été montré que l'abaissement de la température de transformation suite à l'affinement de la taille de grains était lié à la difficulté à accommoder plastiquement la déformation engendrée par la germination de la martensite. La déformation associée à la transformation martensitique comprend une composante  $\gamma$  (~ 22%) due au cisaillement du réseau de l'austénite, parallèle au plan d'habitat des lattes et une composante  $\varepsilon$  (~ 3.6%) perpendiculaire au plan d'habitat due à l'augmentation de volume de la ferrite comparée à l'austénite [Bha87]. Dans le cas d'un germe de martensite, la déformation  $\varepsilon$  peut être négligée par rapport à  $\gamma$  [Kaj86]. La formation de la bainite s'apparente à celle de la martensite dans la mesure où elle résulte d'un cisaillement du réseau de l'austénite. La différence entre ces deux transformations se situe au niveau du processus contrôlant la réaction, la formation de la bainite étant dépendante de la diffusion des éléments contrairement à la martensite [Por92]. La déformation associée à l'apparition d'un germe de bainite est ainsi du même ordre que celle associée à la martensite et la diminution de la taille de grains doit conduire à une réduction de la température de transformation bainitique. Un autre facteur pourrait intervenir sur cette transformation. Cet effet pourrait être lié à une forte densité de dislocations générées dans les alliages préalliés par le procédé de préparation des poudres, notamment le co-broyage des oxydes et par le procédé de frittage sous une pression de 40 MPa. Ces dislocations pourraient être à l'origine d'un durcissement du matériau et gêner l'accommodation plastique des plaquettes de bainite entraînant une réduction de la température de transformation comme cela a été mis en évidence pour la martensite [Kaj86].

Dans le cas de la transformation massive, on observe que cette dernière aussi est retardée pour les alliages préalliés. Cette transformation procède par germination surtout sur les joints de grains et se





**Figure III- 65 : Evolution des températures de transformation au retour en ferrite en lattes avec la taille de grains**

### III.D.2 Microstructures et propriétés mécaniques

Des mesures de dureté ont été réalisées afin de caractériser les alliages préalliés et mesurer l'importance des microstructures observées ainsi que le rôle de la vitesse de refroidissement. La connaissance et le contrôle de ces microstructures pourra ainsi permettre de piloter les propriétés mécaniques et d'élaborer, en fonction de la demande des clients, des alliages ayant une dureté donnée.

#### Influence de la microstructure sur la dureté des alliages préalliés :

Des mesures de dureté ont été effectuées dans la matrice ferritique sur tous les échantillons sous une charge de 10 Kg. Les Figure III- 66 et Figure III- 67 indique que les duretés des alliages préalliés refroidis à 2°C/s sont quasiment identiques à celles des alliages refroidis à 0.03°C/s. L'examen des microstructures des alliages préalliés dans la partie précédente a montré également une grande similitude entre les microstructures des alliages bruts de presse à chaud (refroidis à 2°C/s) et celles des alliages refroidis à 0.03°C/s ce qui est donc cohérent avec des duretés équivalentes. Les alliages à plus fort taux de Cu et Ni présentent les duretés les plus importantes, ainsi, de la même façon que pour les alliages gros grains, les précipités de cuivre nanométriques et le nickel en solution solide participent significativement au durcissement des alliages. On notera que les alliages à fort taux de Cu et Ni refroidis à 0.03°C/s présentent des précipités de Cu légèrement plus gros (5-120 nm) que ceux des alliages refroidis à 2°C/s (< 5 nm) ce qui correspond également à des duretés légèrement

---

supérieures. Il est probable que le nombre de précipités de Cu ayant atteint le diamètre critique pour participer au durcissement soit légèrement plus grand dans les alliages refroidis à 0.03°C/s.

La comparaison des duretés pour les alliages gros grains et préalliés refroidis à 0.03°C/s (Figure III-68) montre que la dureté augmente lorsque la taille de grains diminue, confirmant ainsi la loi de Hall-Petch.

### Influence de la microstructure sur le module d'Young et la résilience des alliages préalliés :

Les mesures de dureté ont montré que malgré d'importantes hétérogénéités, les alliages préalliés refroidis à 2°C/s se comportaient de façon similaire à ceux refroidis à 0.03°C/s. A partir de là, d'autres propriétés mécaniques intéressantes pour l'industriel, tels que le module d'Young et la résilience, peuvent être mesurées sur les alliages préalliés bruts de presse à chaud (refroidis à 2°C/s) afin d'analyser l'impact de la microstructure.

Les Figure III- 69 et Figure III- 70 montrent qu'à taux de Ni constant, l'ajout de Cu n'influence ni le module d'Young, ni la résilience alors que la dureté, elle, augmente (Figure III- 66). L'augmentation de dureté ayant été imputée à la présence de précipités de Cu nanométriques, on en déduit que dans le cas du module d'Young et de la résilience, les précipités de Cu ne jouent pas un rôle particulier sur leur évolution. De plus, comme pour la dureté, la nature cristallographique de la matrice (massive ou en lattes) ne semble pas avoir une influence significative sur le module d'Young et la résilience (exemple de l'alliage Fe-10Cu-15Ni).

A contrario, à taux de Cu constant, l'ajout de Ni provoque la diminution du module d'Young (Figure III- 69), de la résilience (Figure III- 70) et de la dureté (Figure III- 67) : la présence du Ni en solution solide influence donc beaucoup plus le module d'Young et la résilience que les précipités de Cu.

### Synthèse :

Les mesures de dureté dans les alliages préalliés ont donc permis de mettre en avant les rôles majeurs joués par les précipités de Cu nanométriques et le nickel en solution solide sur la dureté, résultats qui avaient déjà pu être montré dans les alliages gros grains. Elles ont également permis de montrer que la vitesse de refroidissement, légèrement plus élevée, dans les alliages bruts de presse à chaud ne semble pas avoir d'impact sur les microstructures et la dureté. Enfin, le rôle, sur le module d'Young et la résilience, des précipités de Cu semble moindre.

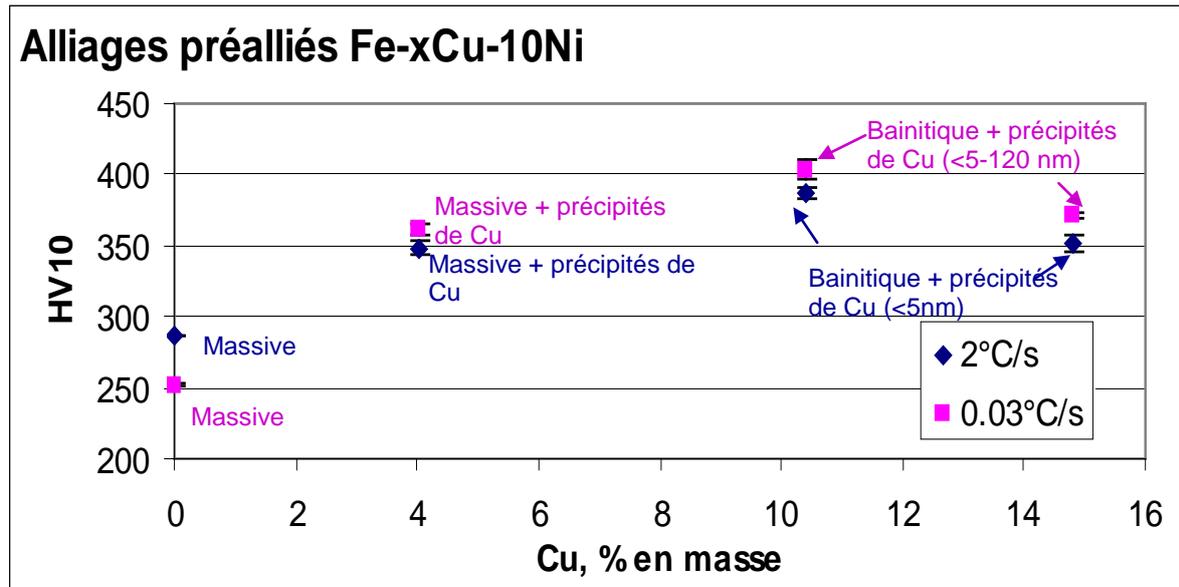


Figure III- 66 : Parallèle entre les valeurs de dureté et la microstructure des alliages préalliés de la famille Fe-xCu-10Ni (0<x<15) bruts de presse à chaud (refroidis à 2°C/s) et refroidis à 0.03°C/s. La présence et la taille des précipités de Cu ont été validés en MET seulement pour l'alliage Fe-10Cu-10Ni. Les indications portées pour les autres alliages, par analogie à l'alliage Fe-10Cu-10Ni, demanderaient confirmation au MET

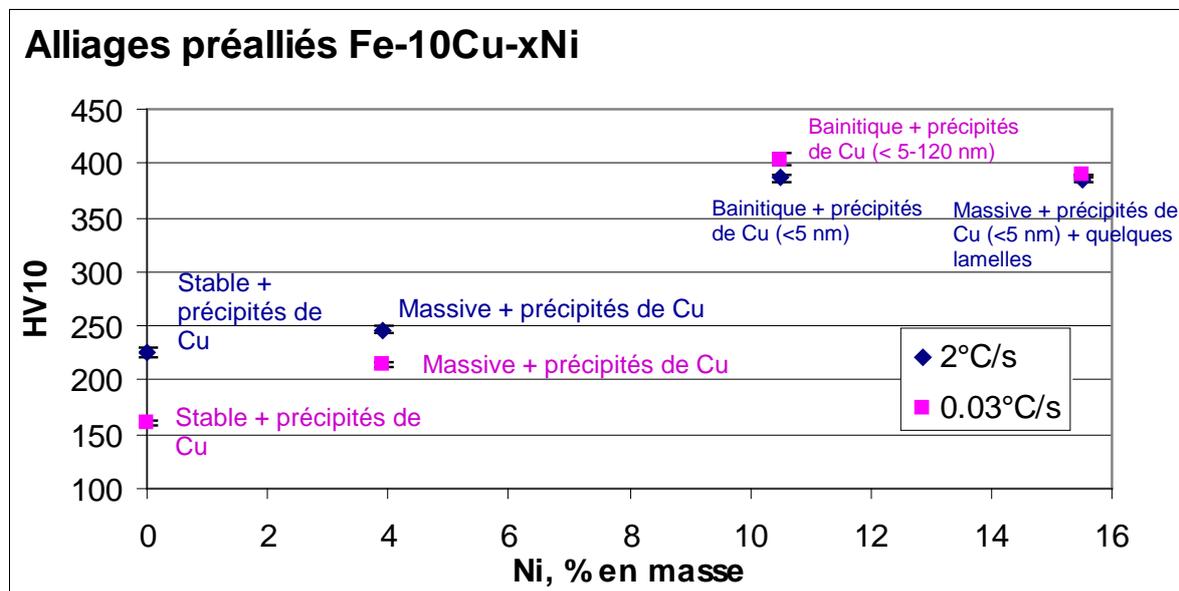


Figure III- 67 : Parallèle entre les valeurs de dureté et la microstructure des alliages préalliés de la famille Fe-10Cu-xNi (0<x<15) bruts de presse à chaud (refroidis à 2°C/s) et refroidis à 0.03°C/s. La présence et la taille des précipités de Cu ont été validés en MET seulement pour l'alliage Fe-10Cu-10Ni. Les indications portées pour les autres alliages, par analogie à l'alliage Fe-10Cu-10Ni, demanderaient confirmation au MET

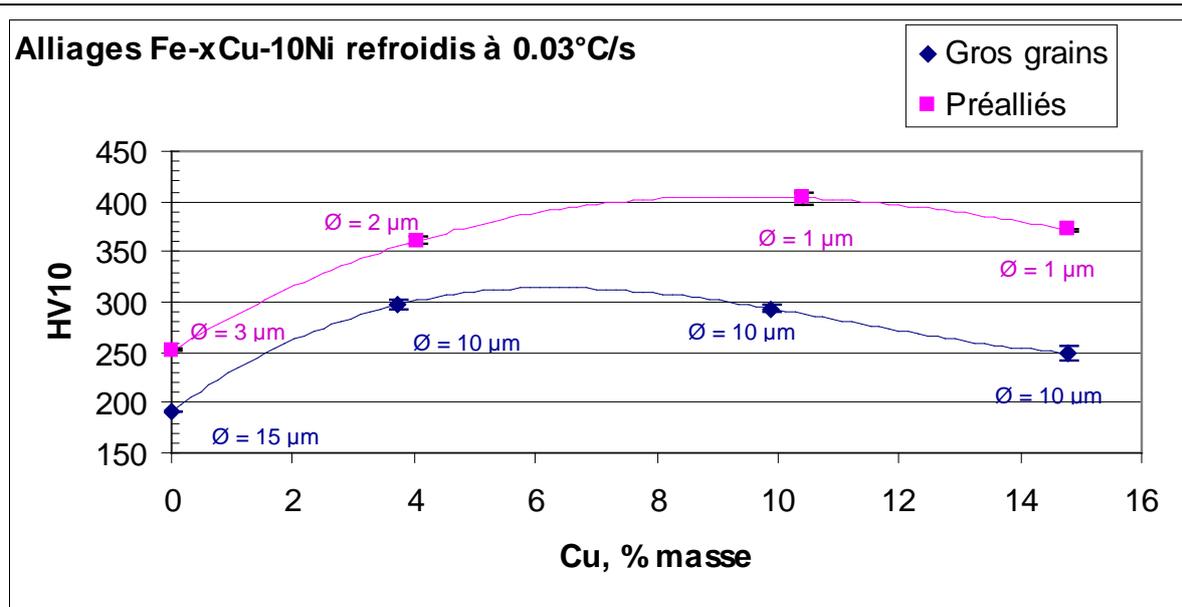


Figure III- 68 : Comparaison des duretés HV10 des alliages Fe-xCu-10Ni (0<x<15) gros grains et préalliés refroidis à 0.03°C/s en fonction de leur taille de grains

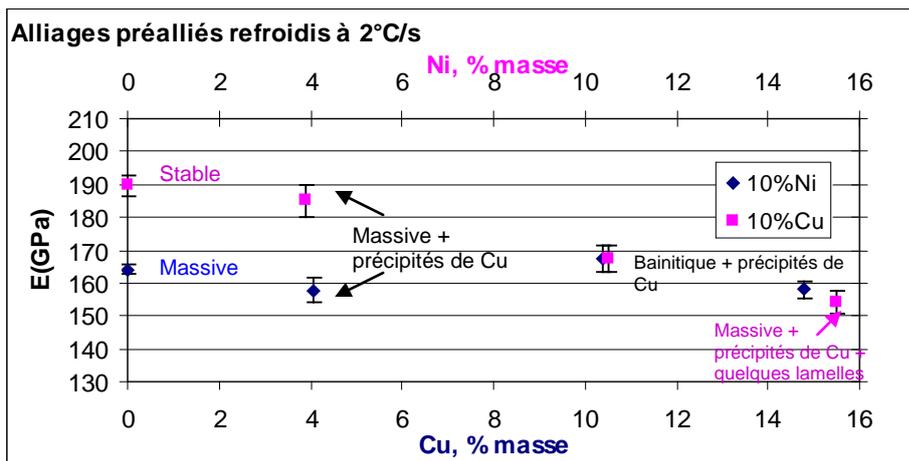


Figure III- 69 : Evolution du module d'Young dans les alliages préalliés à 10% de Ni et 10% de Cu, bruts de presse à chaud (2°C/s)

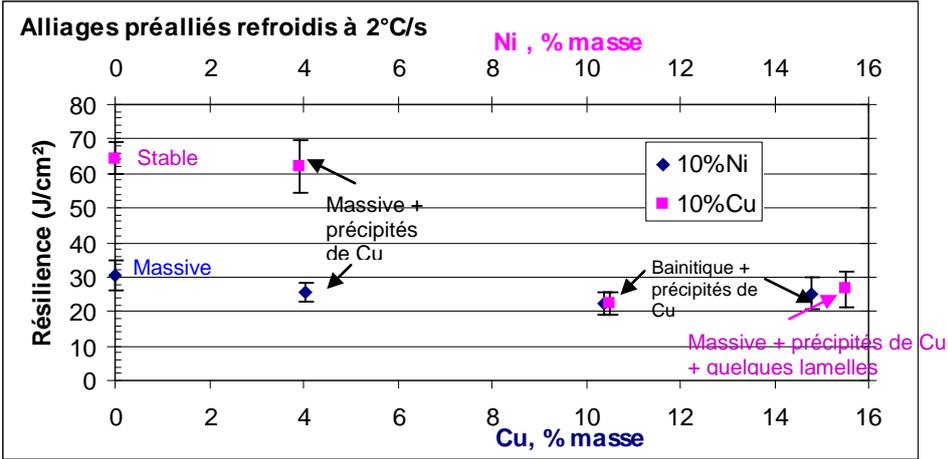


Figure III- 70 : Evolution de la résilience dans les alliages préalliés à 10% de Ni et 10% de Cu, bruts de presse à chaud (2°C/s)



# Conclusion

L'objectif de ce travail était multiple : il s'agissait tout d'abord d'approfondir les connaissances sur le système ternaire Fe-Ni-Cu dans le coin riche en Fe en comparant, critiquant et complétant les données de la littérature sur le diagramme de phases. Cette étude a montré la nécessité de caractériser les transformations de phase se produisant au cours du refroidissement dans les alliages. Ensuite ces données ont été utilisées pour comprendre la genèse des microstructures des alliages industriels. Enfin, dans un but applicatif, un lien entre composition, microstructure et dureté a été recherché.

### **Equilibres de phases**

L'ensemble des données de la littérature sur les équilibres de phases du système ternaire Fe-Ni-Cu a fait l'objet d'une analyse critique. Des divergences sont apparues entre les diverses déterminations expérimentales sur les limites en composition de la lacune de miscibilité dans la phase  $\gamma$ . L'étude expérimentale entreprise dans le coin riche en fer, pour des températures comprises entre 600°C et 1000°C a permis de préciser la position du domaine triphasé à 600°C ainsi que les limites de la lacune de miscibilité à 800°C et 1000°C, du côté riche en fer et du côté riche en cuivre. Ainsi, il est apparu que le domaine triphasé expérimental est sensiblement décalé vers des teneurs plus riches en nickel. De plus, en ce qui concerne la lacune de miscibilité, un élargissement des limites du côté du système binaire limitrophe Fe-Ni a été montré tandis que du côté riche en Cu, les limites expérimentales sont moins étendues que celles du calcul.

Les différences entre les données issues de la littérature sont à mettre en relation avec les méthodes de préparation des alliages : la préparation par fusion donne des alliages relativement exempt d'oxygène mais la mise en équilibre est alors lente. La méthode par frittage ne génère pas de sursaturation mais l'oxygène présent même en faible quantité peut modifier les équilibres thermodynamiques.

Un point qui reste critiquable, mais difficilement comparable entre les études de sources différentes, est le taux de carbone (de l'ordre de 0.02 à 0.07% en masse) présent dans les échantillons de notre étude et hérité de la poudre de fer employée.

La confrontation des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude avec les données disponibles dans la littérature nous permet de considérer que l'ensemble des déterminations

## Conclusion

---

expérimentales établies dans cette étude est fiable. Ces données devraient pouvoir être utilisées pour affiner la description thermodynamique du système ternaire Fe-Cu-Ni.

### **Microstructure : effet de la composition et de la vitesse de refroidissement**

L'intervention de transformations de phases dans la formation des microstructures des alliages a conduit à caractériser des alliages homogénéisés pour deux vitesses de refroidissement encadrant le procédé industriel. Pour simplifier l'étude, deux familles d'alliages ont été choisies, une famille Fe-10Ni avec addition de Cu et une famille Fe-10Cu avec addition de Ni. Le suivi des transformations de phase par dilatométrie et l'analyse des microstructures des alliages à la suite d'une trempe et d'un refroidissement lent apportent de nouveaux éléments concernant l'effet de l'addition de Cu et Ni sur dans ces alliages. Tout d'abord, un effet de la vitesse de refroidissement est observé comme pour les alliages Fe-Cu ou Fe-Ni.

- La transformation est principalement massive pour l'alliage Fe-10Ni et massive ou stable pour Fe-10Cu.
- L'addition de Cu dans les alliages Fe-10Ni favorise la transformation bainitique dans les alliages trempés mais n'a pas d'effet quand la vitesse est lente. La transformation est alors essentiellement massive.
- L'addition de Ni dans les alliages Fe-10Cu entraîne la formation de phases métastables quelle que soit la vitesse de refroidissement et favorise la transformation bainitique seulement pour les alliages trempés. La transformation est essentiellement massive dans les alliages refroidis lentement.

Dans les alliages refroidis lentement, la mise en évidence des transformations métastables a été possible grâce à l'étude combinée des températures de transformation et de la microstructure. Pour tous les alliages contenant Ni, les températures de transformation au refroidissement sont systématiquement plus basses (écart minimum de 60°C) que les températures d'équilibre. On notera que l'abaissement des températures de transformation est le plus important pour les alliages ayant les teneurs en Cu et Ni les plus grandes.

De plus, la présence de ferrite mixte est bien corrélée à la présence de deux inflexions successives sur les courbes de dilatométrie lors du refroidissement : la première inflexion, à plus haute température, correspond à la transformation massive et la seconde à la ferrite en lattes. Dans les alliages présentant une ferrite mixte, la seconde inflexion apparaît plus nettement pour les alliages à fort taux de Cu et Ni. Dans ces alliages la proportion de lamelles est plus importante et donc la présence de Cu et de Ni va favoriser leur formation.

L'abaissement des températures suite à l'ajout de Cu et Ni suggère que la présence des éléments d'additions gêne, de la même façon que l'affinement de la taille de grains, l'accommodation plastique de germes de ferrite massive et bainitique ou leur grossissement, que ce soit par effet de solution solide dû à Ni ou Cu, ou par la présence des précipités de Cu.

## Conclusion

---

### Alliages industriels : effet de la taille de grains et des hétérogénéités

Une diminution notable des températures de transformation massive et bainitique a été observée dans les alliages industriels. Un tel effet avait déjà été mis en évidence pour la transformation martensitique dans les alliages Fe-Ni dans le cas d'un affinement de taille de grains et a été attribué à la difficulté d'accommoder plastiquement la déformation engendrée par la germination de la martensite.

L'abaissement des températures de transformation bainitique dans les alliages préalliés a certainement la même origine en raison de la formation de lattes dans les deux transformations. Dans le cas de la transformation massive, le rôle de la taille de grains semble plus nuancé car la déformation liée à la transformation ne comprend pas la composante liée au cisaillement et est donc plus faible. De plus, la littérature indique que la migration des interfaces  $\alpha/\gamma$  ne semble pas vraiment gênée par la présence des joints de grains. Une hypothèse serait la présence d'une forte densité de dislocations dans les alliages après l'étape de broyage des poudres et de pressage à chaud, qui entraverait la germination ou la migration de l'interface. Une étude récemment publiée relie aussi la diminution de la température de transformation et la présence de dislocations dans un alliage FeNi. Ce point serait intéressant à approfondir.

Les alliages bruts de frittage en presse à chaud présentent des hétérogénéités de composition qui se traduisent par une matrice en partie ferritique  $\alpha_{\text{FeNi}}$ , en partie austénitique  $\gamma_{\text{FeNi}}$  et une phase c.f.c riche en Cu ( $\gamma_{\text{Cu}}$ ) pour les alliages avec Cu, ce qui est différent des alliages équilibrés qui présentent uniquement les phases  $\alpha_{\text{FeNi}}$  et  $\gamma_{\text{Cu}}$ . Les alliages préalliés ayant subi un cycle de dilatométrie présentent quant à eux une microstructure plus homogène dans laquelle la phase austénitique tend à disparaître. Néanmoins, malgré les hétérogénéités de composition observées, une microstructure similaire entre les alliages préalliés bruts de presse à chaud et ceux ayant subi le cycle de dilatométrie est observée pour la phase  $\alpha_{\text{FeNi}}$ , microstructures assez proches de celles observées dans les alliages gros grains équilibrés et trempés.

### Dureté et composition

L'étude a montré que le durcissement de la matrice ferritique des alliages gros grains est favorisé par de nombreux et fins précipités de Cu conjugués à la présence de Ni en solution solide. Pour un même taux de Ni, les précipités de Cu d'environ 5 nm auront un effet durcissant supérieur à ceux de diamètre d'environ 200 nm. L'étude menée n'a cependant pas permis de mettre en évidence si le type de ferrite bainitique ou massive jouait un rôle significatif ou non sur la microdureté.

Les mesures de dureté sur les alliages préalliés indiquent, par comparaison à celles des alliages gros grains, une augmentation de dureté en accord avec la loi de Hall-Petch. De la même façon que pour les alliages gros grains, les duretés les plus élevées correspondent aux compositions les plus riches en Cu et Ni. Néanmoins, dans les alliages préalliés bruts de presse à chaud, on a pu voir d'importantes différences de composition entre les grains qui rendent difficile d'associer une dureté à une composition.

## Conclusion

---

Pour ce type d'alliages présentant d'importantes hétérogénéités liées au procédé d'élaboration, l'utilisation de la nanoindentation pourrait être une méthode prometteuse pour coupler une composition à une propriété mécanique. Néanmoins, comme on a pu le voir lors de l'étude préliminaire de nanoindentation sur les couples de diffusion, cette méthode nécessite de mettre en place un protocole fiable pour mesurer précisément la composition de chaque zone indentée. De plus elle devrait être couplée à la caractérisation des microstructures et prendre en compte la vitesse de refroidissement qui influe sur le type de transformation ferritique et sur la précipitation des phases.

## Références

- [Ama99] S.-E. Amara, A. Belhadj, R. Kesri *et al.*, "Stable and metastable equilibria in the binary Fe-Cu and ternary Fe-Cu-C systems," *Z. Metallkd.*, vol. 90, pp. 116-123, 1999
- [AnM87] S. An Mey, "A thermodynamic evaluation of the Cu-Ni system," *Z. Metallkde*, vol. 78, no. 7, pp. 502-505, 1987
- [AnM92] S. An Mey, "Thermodynamic re-evaluation of the copper-nickel system," *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 16, no. 3, pp. 255-260, 1992
- [Ans93] I. Ansara, and A. Jansson, "Assessment of the copper-iron system," *Report Tritamac-0533 Royal Institute of Technology Stockholm*, 1993
- [Ans95] I. Ansara, 1995 Unpublished work
- [Ans98] I. Ansara, and A. Jansson, *Cost 507 Thermochemical database for light metal alloys Rand, M.H.*, vol. 2, pp. 165-167, 1998
- [Ans00] I. Ansara, 2000, Unpublished work
- [Bha87] H. K. D. H. Bhadeshia, "Worked examples in the geometry of crystals," *The Institute of Metals*, 1987.
- [Bor00] A. Borgenstam, and M. Hillert, "Massive transformation in the Fe-Ni system," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 11, pp. 2765-2775, Jun, 2000
- [Bra41] Bradley, and AJ, "An x-ray study of the iron-copper-nickel equilibrium diagram at various temperatures," Cox and WF, eds., 1941, pp. 189-201
- [Bro83] P. J. Brofman, and G. S. Ansell, "On the effect of fine grain size on the Ms temperature in Fe-27Ni-0.025C alloys," *Metallurgical transactions A*, vol. 14A, pp. 1929-1931, 1983
- [Cab03] F. G. Caballero, C. Capdevila, and A. C. G. De, "An attempt to establish the variables that most directly influence the austenite formation process in steels," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 726-735, 2003.
- [Cac05] G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro *et al.*, "Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems." pp. 1312-1325, 2005.
- [Cac10] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo *et al.*, "The Fe-Ni system : thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations," *Intermetallics*, pp. 1-15, 2010
- [Cha91] D. J. Chakrabartiand, D. E. Laughlin, S. W. Chen *et al.*, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys ASM*, pp. 85-95, 1991
- [Cha82] G. Chart, D. D. Gohol, and Z. S. Xing, "Calculated phase equilibria for the cu-ni-fe system," *Natl. Phys. Lab. Report DMA (A)*, vol. 54, pp. 191-198, 1982
- [Cha72] Chaudhuri, and DK, "Comparative X-ray diffraction and electron microscopic study of the transformation-induced substructures in the iron-nickel martensites and their influence on the martensite properties," Ravindran and PA, eds., 1972, pp. 778-788
-

## Références

- 
- [Chu85] Y. Y. Chuang, R. Schmid, and Y. A. Chang, "Calculation of the equilibrium phase-diagrams and the spinodally decomposed structures of the Fe-Cu-Ni system," *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 8, pp. 1369-1380, 1985
- [Chu86] Y. Y. Chuang, Y. A. Chang, R. Schmid *et al.*, "Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe-Ni system below 1200 K," *Metallurgical Transaction A*, vol. 17A, pp. 1361-1372, 1986
- [Che95] Q. Chen, and Z. P. Jin, "The Fe-Cu system : a thermodynamic evaluation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26A, pp. 417-426, 1995
- [Cho98] S. H. Chong, A. Sayles, R. Keyse *et al.*, "Examination of microstructures and microanalysis of all Fe-9% Ni alloy," *Materials Transactions Jim*, vol. 39, no. 1, pp. 179-188, Jan, 1998.
- [Col98] C. Colinet, and A. Pasturel, "Theoretical calculation of the Cu-Ni, Ag-Ni and Au-Ni miscibility gaps," *Z. Metallkd*, vol. 89, no. 12, pp. 863-867, 1998.
- [Cou71] J. F. Counsell, E. B. Less, and Spencer, P.J, "Computer calculation of phase boundaries in the cu-fe-ni and fe-cr-ni systems," *Metallurgical chemistry symposium*, pp. 451, 1971
- [Des01] A. Deschamps, M. Militzer, and W. J. Poole, "Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0.8wt%Cu alloy," *Isij International*, vol. 41, no. 2, pp. 196-205, 2001
- [Dub02] D. Dubief, "Frittage de mélanges Fe-Cu-C: Evolution physicochimique et dimensionnelle," Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, 2002
- [Dup03] N. Dupin, and B. Sundman, "Including sro in Al-Ni and Fe-Ni," *JEEP*, 2003.
- [Eld89] S. P. Elder, A. Munits, and G. J. Abashian, "Metastable liquid immiscibility in Iron-Copper and Cobalt", 1989.
- [Fine05] M. E. Fine, and D. Isheim, "Origin of copper precipitation strengthening in steel revisite," *Scripta Materialia*, vol. 53, no. 1, pp. 115-118, Jul, 2005
- [Flo64] Floreen, and S, "Deformation characteristics of an Iron-18 Pct Nickel Binary Alloy," 1964
- [Fue80] M. Fuentes, J. G. Sevillano, J. J. Urcola *et al.*, "A transmission electron-microscopy study of lath martensite habit plans in Fe-Cu alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 43, no. 2, pp. 109-113, 1980.
- [Fuj97] Y. Fujita, R. U. Pagator, M. Hino *et al.*, "Thermodynamic investigation on molten cu-ni-fe alloys by the double knudsen cell-mass spectrometer system," *J.Jpn.Inst.Met.*, vol. 61, no. 7, pp. 619-624, 1997
- [Gal08] I. Gallino, S. Curiotto, M. Baricco *et al.*, "Homogenization of highly alloyed Cu-Fe-Ni: A phase diagram study," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 29, no. 2, pp. 131-135, Apr, 2008
- [Gan92] W. Gan, and Z. Jin, "Miscibility gap in the cu-fe-ni system at 1173K," *Chin.J.Met.Sci.Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 181-184, 1992
- [Gib05] V. P. Giblin, B. V. Kuznestsov, and T. N. Vorobyova, "Investigation of the thermodynamic properties of Cu-Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting," *J.alloys and Comp.*, vol. 386, pp. 139-143, 2005
-

## Références

---

- [Goo63] R. H. Goodenow, S. J. Matas, and R. F. Hehemann, "Growth kinetics and the mechanism of the bainite transformation," *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.*, vol. 227, pp. 651-8, 1963.
- [Goo65] R. H. Goodenow, "Transformations in Iron and Fe-9Pct Ni Alloys," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 233, pp. 1777, 1965.
- [Gup87] Gupta, and K. P, "The copper-iron-nickel system," Rajendraprasad and S. B, eds., 1987, pp. 116-27
- [Has77] Hasebe, and M, "Analysis and synthesis of phase diagrams of the iron-chromium-nickel, iron-copper-manganese and iron-copper-nickel systems," Nishizawa and T, eds., 1978, pp. 911-54
- [Him04] Y. Himuro, Y. Tanaka, N. Kamiya *et al.*, "Stability of ordered L1<sub>2</sub> phase in Ni<sub>3</sub>Fe–Ni<sub>3</sub>X (X:Si and Al) pseudobinary alloys," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 635-643, 2004.
- [Hwa97] N. M. Hwang, and D. Y. Yoon, "Massive transformation in an Fe-Cu alloy," *Journal of Materials Science*, vol. 32, no. 18, pp. 4847-4855, Sep, 1997
- [Jan87] A. Jansson, "Thermodynamique evaluation of the Cu-Fe-Ni system," *Report Tritamac-0340. Royal Inst. Tech. Stockholm*, 1987
- [Kaj86] S. Kajiwara, "Roles of dislocations and grain-boundaries in martensite nucleation," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 17, no. 10, pp. 1693-1702, Oct, 1986.
- [Kim97] Y. Kimura, and S. Takaki, "Phase transformation mechanism of Fe-Cu alloys," *Isij International*, vol. 37, no. 3, pp. 290-295, 1997.
- [Kos35] W. Köster, W. Dannoehl, and O. Lyon, "The copper-iron-nickel system," *Z.Metallkd*, vol. 27, pp. 220-226, 1935
- [Kra95] G. Krauss, and S. W. Thompson, "Ferritic microstructures in continuously cooled low-carbon and ultra-low carbon steels," *Isij International*, vol. 35, no. 8, pp. 937-945, 1995
- [Kuz03] V. Kuznetsov, *MSTI report MSI Stuttgart*, 2003
- [Lau02] J. Laugier, and B. Bochu, "CelRef, LMGP-Suite Suite of programs for the interpretation of X-Ray experiments," ENSP, L. d. M. e. d. G. Physique, <http://www.inpg.fr/LMGP> *et al.*, eds., 2002.
- [Leb08] N. Lebrun, P. Perrot, M. Turchanin *et al.*, "Copper-Iron-Nickel," *Landolt-Boernstein*, vol. IV/11D3, pp. 15-17, 2008
- [Lee93] Lee, and B. Joo, "Revision of thermodynamic descriptions of the iron-chromium and iron-nickel liquid phases.," 1993, pp. 251-268
- [Lee02] J.-M. Lee, K. Shibata, K. Asakura *et al.*, "Observation of gamma/alpha transformation in ultralow-carbon steel under a high temperature optical microscope," *ISIJ Int.*, vol. 42, pp. 1135-1143, 2002.
- [Lop93] W. M. Lopez, N. Sano, T. Sakurai *et al.*, "A study of phase decomposition in cu-fe-ni alloys," *Acta Metall. Mat.*, vol. 41, no. 1, pp. 265-271, 1993
- [Moh07] G. Mohapatra, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, "The austenite to ferrite transformation of Fe-Ni under the influence of a uniaxially applied tensile stress," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 13, pp. 4359-4368, Aug, 2007
-

## Références

---

- [Mos85] Z. Moser, W. Zakulski, P. Spencer *et al.*, "Thermodynamic investigations of solid copper-nickel and iron-nickel alloys and calculation of the solid state miscibility gap in the copper-iron-nickel system," *Calphad*, vol. 9, no. 3, pp. 257-269, 1985
- [Nak58] Y. Nakagawa, "Liquid immiscibility in the Copper-Iron and Copper-Cobalt systems in the super-cooled state," *Acta Metallurgica*, vol. 6, no. 11, pp. 704-711, 1958.
- [Nic77] T. J. Nichol, G. Judd, and G. S. Ansell, "The relationship between austenite strength and the transformation to martensite in Fe-10 pct Ni-0.6 pct C alloys," *Metallurgical transactions A*, vol. 8A, pp. 1877-1883, 1977
- [Nik97] I. V. Nikolaenko, and M. A. Turchanin, "Enthalpies of formation of liquid binary (Copper+Iron, Cobalt and Nickel) alloys," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 28B, no. 6, pp. 1119-1130, 1997.
- [Oht97] H. Ohtani, H. Suda, and K. Ishida, "Solid/liquid equilibria in fe-cu based ternary systems," *ISIJ Int*, vol. 37, no. 3, pp. 207-216, 1997
- [Por92] D. A. Porter, and K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, 1992.
- [Rag04] V. Raghavan, "Cu-Fe-Ni (copper-iron-nickel)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, no. 6, pp. 547-549, Dec, 2004
- [Ric86] F. Richter, and L. Born, "Specigic heat capacities of metallic materials.iii. five non-ferrous metals, including ni-cr-15fe(inconel600)," *Z.Werkstofftech.*, vol. 17, no. 7, pp. 233-237, 1986
- [Ric79] R. A. Ricks, "The gamma-alpha transformation in iron-copper alloys and some alloy steels," Darwin College, University of Cambridge, Cambridge, 1979
- [Ric80] R. A. Ricks, P. R. Howell, and R. W. K. Honeycombe, "Formation of supersaturated ferrite during decomposition of austenite in iron-copper and iron-copper-nickel alloys," *Metal Science*, vol. 14, no. 12, pp. 562-568, 1980.
- [Rob67] M. Roberts, and W. Owen, "The strength of martensitic iron-nickel alloys," *Transactions of the ASM*, vol. 60, pp. 687-692, 1967
- [Ron96] K. J. Ronka, A. A. Kodentsov, P. J. H. VanLoon *et al.*, "Thermodynamic and kinetic study of diffusion paths in the system Cu-Fe-Ni," *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 27, no. 8, pp. 2229-2238, Aug, 1996
- [Rus72] K. C. Russel, and L. M. Brown, "A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system," *Acta Metallurgica*, vol. 20, pp. 969-974, 1972
- [Ser01-1] C. Servant, B. Sundman, and O. Lyon, "Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-Ni system," *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 25, no. 1, pp. 79-95, Mar, 2001
- [Ser01-2] C. Servant, M. Guymont, and O. Lyon, "A new phase in the ternary system Cu-Fe-Ni," *Scripta Materialia*, vol. 45, no. 1, pp. 103-108, Jul, 2001
- [Sin09] S. I. Sineva, R. V. Starykh, M. V. Frolenkova *et al.*, "The study of liquidus and solidus surfaces of the four-component system fe-ni-cu-s. part 1. graphing of meltability in the three-component system fe-ni-cu," *Russian metallurgy*, vol. 3, pp. 263-270, 2009
-

## Références

- 
- [Spe65] G. R. Speich, and P. R. Swann, "Yield strength and transformation substructure of quenched iron-nickel alloys," *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. May, pp. 480-485, 1965
- [Spe85] P. Spencer, K. Hack, Z. Moser *et al.*, "Calculation of the fcc liquid-phase equilibria in the Fe-Cu-Ni system," *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 9, no. 2, pp. 191-198, 1985
- [Sun85] B. Sundman, A. Jansson, J.O. Andersson, "The Thermo-Calc database system", *Calphad*, vol. 9, no. 2, pp. 153-190, 1985
- [Swa91] L. J. Swartzendruber, "The Fe-Ni (Iron-Nickel) System," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, no. 3, pp. 288-312, 1991
- [Swa93] L. J. Swartzendruber, "Cu-Fe (copper-iron)," *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ASM Int*, pp. 131-137, 1993.
- [Tcs03] TCS Steels/Fe Alloys Database version 3.0, "Thermo Calc Software AB, Stockholm, Sweden", 2003
- [The05-1] Scientific-group-Thermodata-Europe, "Thermodynamic properties in inorganic materials," *Springer-Verlag Landolt-Boernstein IV/19B3*, vol. 2, pp. 15-17, 2005
- [The05-2] Scientific-Group-Thermodata-Europe, "Thermodynamic properties of inorganic materials," *Springer-Verlag Landolt-Boernstein IV/19B3*, vol. 2, pp. 35-38, 2005
- [The05-3] Scientific-Group-Thermodata-Europe, "Thermodynamic properties of inorganic materials," *Springer-Verlag Landolt Boernstein IV/19B3*, vol. 2, pp. 120-124, 2005
- [Tur03] M. A. Turchanin, P. G. Agraval, and I. V. Nikolaenko, "Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the Copper-Iron system," *Journal of phase equilibria*, vol. 24, no. 4, pp. 307-319, 2003.
- [Tur07] M. A. Turchanin, P. G. Agraval, and A. R. Abdulov, "Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper-Nickel system" *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 46, no. 9-10, pp. 467-477, 2007.
- [Tse86] L. S. Tsemekhman, Mintsis, W.P, B. P. Burylev *et al.*, "Physicochemical interactions in the cu-fe-ni system," *Chern.Metall*, vol. 3, pp. 1-4, 1986
- [Ume74] M. Umemoto, and W. S. Owen, "Effect of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy," *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, vol. 5, no. 9, pp. 2041-6, 1974
- [Vog10] R. Vogel, "Metallographics studies in the physico-chemical institute of the goettingen university on the iron-copper-nickel ternary system," *Z.Anorg. Chem*, vol. 67, pp. 1-16, 1910
- [Wan04] C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma *et al.*, "Thermodynamic database of the phase diagrams in Cu-Fe base ternary systems," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, no. 4, pp. 320-8, 2004.
- [Wil97] G. Wilde, R. Willnecker, R. N. Singh *et al.*, "The metastable miscibility gap in the system Fe-Cu," *Z.Metallkd*, vol. 88, no. 10, pp. 804-809, 1997.
- [Wil68] E. A. Wilson, "Copper maraging steels," *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. Feb, pp. 164-168, 1968
-

## Références

- 
- [Wil82] E. A. Wilson, S. P. Allen, and J. Butler, "gammaa-transformation in Fe-15Ni," *Metal Science*, vol. 16, no. 11, pp. 539-42, 1982
- [Wil94] E. A. Wilson, "The Gamma-Alpha transformation in low-carbon irons," *Isij International*, vol. 34, no. 8, pp. 615-630, 1994
- [Wil01] E. A. Wilson, D. V. Shtansky, and Y. Ohmori, "A kinetic and electronmicroscopic study of transformations in continuously cooled Fe-15%Ni alloys," *Isij International*, vol. 41, no. 8, pp. 866-875, 2001
- [Xin85] Z. S. Xing, D. D. Gohil, A. T. Dinsdale *et al.*, *Report DMA(A) London*, vol. 103, 1985
- [Yan96] C. W. Yang, K. Hsieh, and Y. A. Chang, "A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (<400C)," *Journal of phase equilibria*, vol. 17, pp. 522-531, 1996
- [Zha93] J. Zhao, and M. R. Notis, "Phase transformation kinetics and the assessment of equilibrium and metastable states," *Journal of Phase equilibria*, vol. 14, no. 3, pp. 303-315, 1993.
- [Zha95] J. Zhao, and M. R. Notis, "Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations," *Materials Science & Engineering R: Reports*, vol. R15, no. 4-5, pp. 135-207, 1995.
- [Zha90] J. C. Zhao, and Z. P. Jin, "Thermodynamics of the massive, bainitic and martensitic transformations in Fe-C, Fe-Ni, Fe-Cr and Fe-Cu alloys," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 38, no. 3, pp. 425-431, Mar, 1990.
-

---

## Annexes

Annexe 1 : Procédé d'élaboration par frittage en presse à chaud .....	170
A. Procédé d'élaboration :.....	170
B. Vitesse de refroidissement .....	171
Annexe 2 : La technique EBSD .....	172
Annexe 3 : Etude préliminaire – Nanoindentation .....	177
A. Principe de la mesure.....	177
B. Résultats sur le couple de diffusion recuit à 1000°C.....	180
C. Résultat sur le couple de diffusion recuit à 850°C .....	184
D. Conclusion.....	186

## Annexe 1 : Procédé d'élaboration par frittage en presse à chaud

### A. Procédé d'élaboration :

Une presse à chaud uniaxiale « *Uniaxial Hot Pressing* » réalise simultanément la compression et le frittage des pièces. La poudre à fritter est placée dans une matrice en graphite entre deux poinçons, le tout est ensuite placé dans la presse qui va chauffer la matrice à l'aide d'un courant électrique tout en appliquant une pression (Figure A1- 1). Les matrices en graphite présentent des formes diverses permettant ainsi l'obtention de pièces adaptées à la caractérisation voulue : le Tableau A1- 1 récapitule la forme des pièces utilisées dans l'étude et frittées en presse à chaud. Tous les échantillons frittés en presse à chaud ont été frittés à 850°C pendant 5min et sous 40MPa.

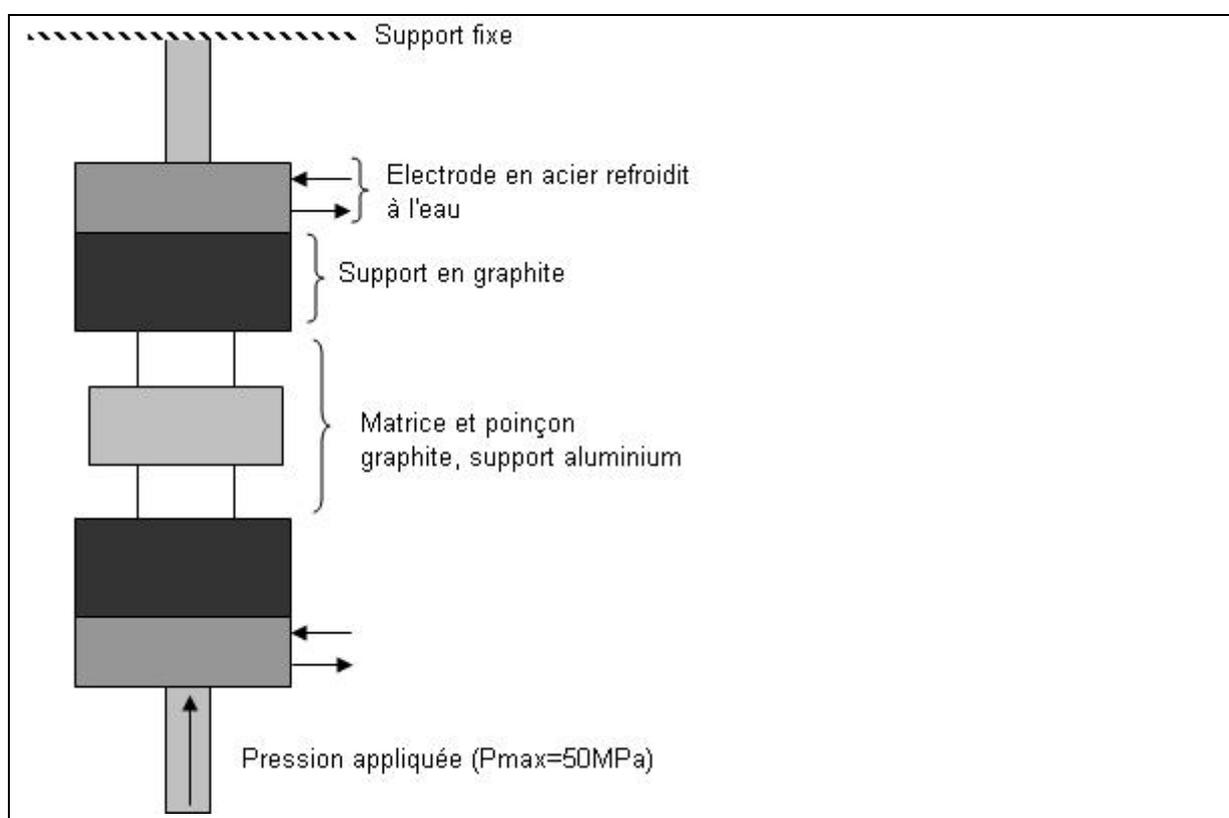


Figure A1- 1 : Schéma de fonctionnement de la presse à chaud

Noms	Forme des pièces	Commentaires
Echantillons massifs utilisés pour l'étude des équilibres de phases (Chapitre I)	Cylindre de diamètre 20 mm	4 pièces par matrice
Couples de diffusion	Cylindre de diamètre 20 mm	4 pièces par matrice
Echantillons préalliés utilisés pour les essais mécaniques	Parallélépipèdes: Essai de résilience : 55 mm x 10 mm x 10 mm Essai de flexion : 55 mm x 10 mm x 5 mm	2 pièces par matrice

Tableau A1- 1 : Récapitulatif des types de pièces utilisées au cours de l'étude

B. Vitesse de refroidissement

La Figure A1- 2 indique la gamme des vitesses de refroidissement pouvant être atteinte lors du refroidissement en presse à chaud. Suivant la forme des échantillons, la vitesse de refroidissement varie d'environ 1°C puis, au cours du temps, la vitesse de refroidissement diminue en variant de 2.5°C/s à 0.5°C.

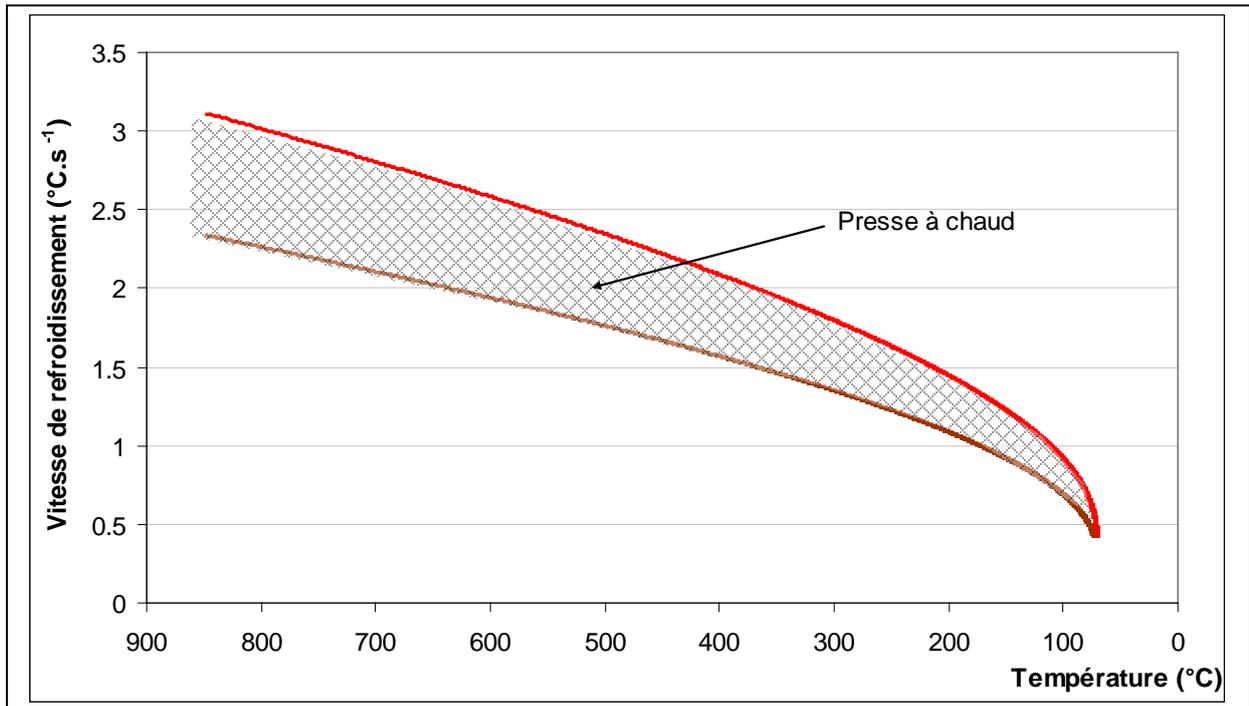


Figure A1- 2 : Evolution de la vitesse de refroidissement des pièces après frittage en presse à chaud et maintien 5 min à 850°C

## Annexe 2 : La technique EBSD

La technique EBSD (Electron Backscattered Diffraction) est une méthode d'analyse cristallographique locale basée sur l'indexation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés [Bri08]. Cette technique permet de déterminer l'orientation cristalline des constituants de l'échantillon. L'analyse EBSD fournit également des informations microstructurales portant à la fois sur la morphologie, la taille et la répartition des phases.

Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, ces derniers, sous l'effet d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'échantillon, sont diffusés et ralentis dans l'échantillon. Une fraction minoritaire des électrons rétrodiffusés intercepte les plans cristallins du matériau avec un angle d'incidence  $\theta$  respectant la relation de Bragg  $2d\sin(\theta) = n\lambda$ , où  $d$  est l'espacement entre les plans réticulaires et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau. Pour  $\lambda$  et  $d$  fixés, les électrons rétrodiffusés diffractés se répartissent sur deux cônes qui interceptent l'écran EBSD cathodoluminescent, formant ainsi des bandes appelées « bandes de Kikuchi » (Figure A2- 1). Les bandes observées sur l'écran EBSD contiennent ainsi la trace des plans diffractant.

Les diagrammes EBSD sont constitués de bandes de diffraction nettes. Les électrons rétrodiffusés caractérisés par une longueur d'onde bien définie, et non par une large distribution de  $\lambda$ , en sont donc à l'origine (cf. relation de Bragg). Ils ont une énergie proche de l'énergie des électrons incidents (20 kV, dans le cas de cette étude) et pour une inclinaison de l'échantillon de  $70^\circ$  (configuration de l'analyse EBSD), leur profondeur d'échappement n'est que d'une dizaine de nanomètres environ. Par conséquent, la profondeur concernée par l'analyse EBSD étant faible, cette technique nécessite une préparation d'échantillon adaptée. La préparation doit préserver la structure cristalline de l'échantillon à l'échelle du volume analysé, en éliminant le mieux possible la contamination de surface (oxydation superficielle), sans créer d'écrouissage ni de rugosité excessive [Pou04]. Les échantillons utilisés dans cette étude ont donc été polis mécaniquement sur des disques diamantés de grades successifs. Enfin, pour améliorer la qualité des diagrammes, un polissage à la pâte diamantée  $1\ \mu\text{m}$  et une finition à la silice colloïdale ont été effectués.

La détection des bandes de Kikuchi est réalisée à l'aide de la transformation de Hough [Pou04]. Dans l'espace de Hough ( $\rho, \theta$ ), chaque bande du diagramme apparaît sous forme d'un point (Figure A2- 2) et toutes les bandes de Kikuchi passant par un point  $(x,y)$  du diagramme sont décrits par la courbe sinusoïdale ( $\rho = x\cos\theta + y\sin\theta$ ) (Figure A2- 3).

Une fois les bandes de Kikuchi détectées, les diagrammes sont indexés automatiquement à condition que toutes les structures cristallines présentes dans l'échantillon aient été déclarées. Le logiciel EBSD génère les valeurs des angles inter-planaires entre familles de plans diffractant pour l'ensemble des structures cristallines déclarées. Puis, le logiciel considère toutes les combinaisons possibles de  $n$

---

## Annexe 2 : La technique EBSD

bandes parmi N (par exemple si  $n=3$  et  $N=7$ , il y aura 35 triplets possibles) et compare les angles entre ces bandes aux valeurs théoriques des angles inter-planaires. Pour chaque triplet de bandes, plusieurs solutions d'indexation sont parfois possibles. Ainsi, pour un diagramme EBSD donné, la solution d'indexation indiquée par le logiciel est celle la plus fréquemment trouvée sur l'ensemble des combinaisons de bandes. On en déduit un indice de confiance en l'indexation CI pour chaque diagramme, calculé à partir des probabilités  $V_1$  et  $V_2$  des deux solutions les plus fréquemment trouvées :  $CI = (V_1 - V_2) / V_{total}$ , où  $V_{total}$  correspond au nombre total de solutions trouvées pour l'ensemble des combinaisons de bandes.

A la suite de l'acquisition EBSD, les données ont été traitées à l'aide du logiciel OIM, version 4. Plusieurs représentations des données ont été utilisées dans cette étude :

- l'**image de qualité (IQ) des diagrammes EBSD**. Le paramètre IQ définit le degré de netteté des bandes de Kikuchi qui dépend de la qualité cristalline du volume analysé. Ainsi, si la surface de l'échantillon n'est pas amorphisée ni contaminée, l'analyse EBSD d'un grain bien cristallisé donne un diagramme de Kikuchi net, alors qu'il est diffus aux joints de grains en raison de la superposition de deux diagrammes correspondant aux grains situés de part et d'autre du joint. En affectant un niveau de gris à chaque valeur de l'indice de qualité IQ, on peut reconstruire la microstructure de l'échantillon (Figure A2- 4).

- la **cartographie d'orientation des grains** (ou figure de pôle inverse) qui donne, en chaque point de mesure, l'orientation du cristal par rapport à un axe du repère macroscopique lié à l'échantillon (axes RD, TD dans le plan et ND normal à l'échantillon) en utilisant le code de couleur de la Figure A2- 5. Cette représentation permet de mettre en évidence les désorientations entre les grains (Figure A2- 6) mais également à l'intérieur d'un même grain (Figure A2- 7).

- la **cartographie des grains** utilisant un code de couleur aléatoire. Le logiciel EBSD définit un grain comme un ensemble de points de mesure adjacents présentant la même orientation cristallographique avec une tolérance angulaire donnée. Dans ce travail, nous avons utilisé une -tolérance de  $5^\circ$  ainsi qu'un minimum de deux points de mesure pour définir un grain, la mesure ayant été réalisée avec un pas de 70 nm. Ainsi, si un point de mesure possède une orientation cristallographique qui diffère de moins de  $5^\circ$  avec celle du point adjacent, les deux points appartiennent au même grain et sont représentés par la même couleur (Figure A2- 8). Dans cette représentation, la désorientation entre deux points situés d'un bout à l'autre d'un grain peut être assez élevée (Figure A2- 9).

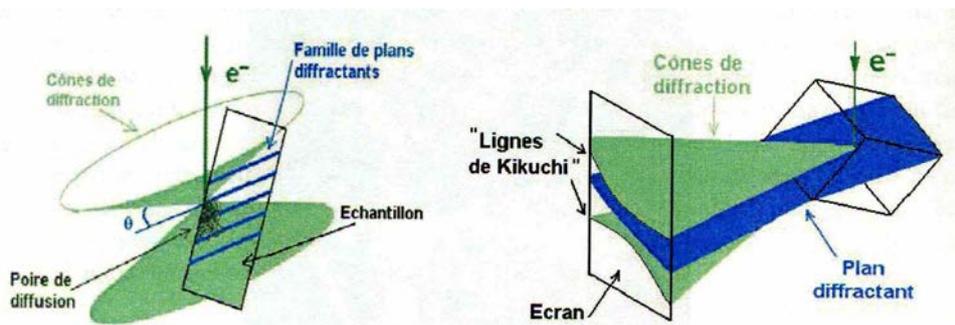


Figure A2- 1 : Principe de formation des diagrammes EBSD – Cônes de diffraction des électrons et formation de bandes sur l'écran EBSD cathodoluminescent [Bri08]

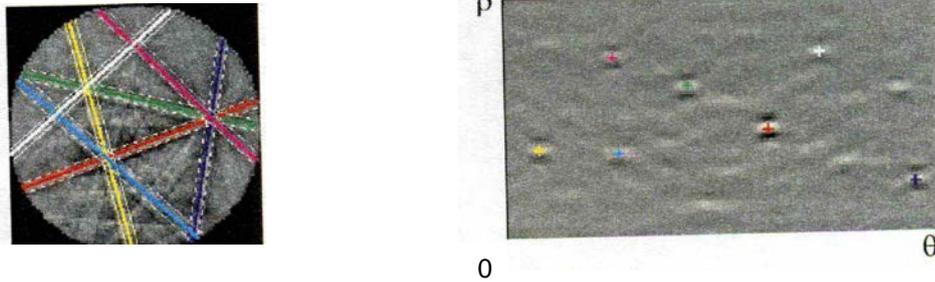


Figure A2- 2 : Diagramme EBSD et représentation des bandes de Kikuchi dans l'espace de Hough [Pou04]

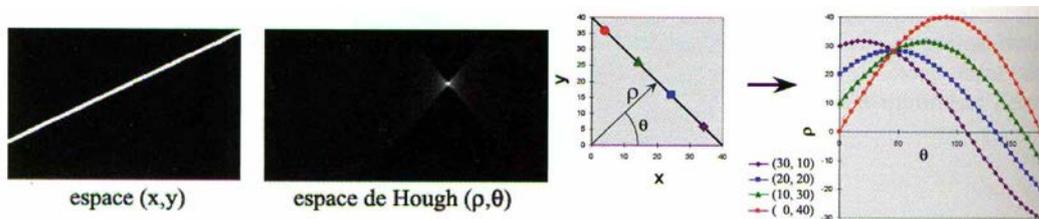


Figure A2- 3 : Transformation d'une droite de l'espace (x,y) en un point dans l'espace de Hough ( $\rho, \theta$ ) [Bri08]

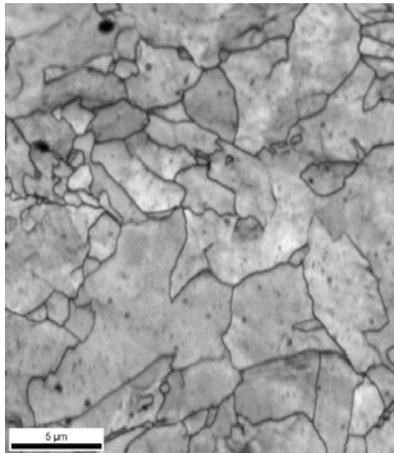


Figure A2- 4 : Image de qualité du diagramme EBSD pour l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni trempé à l'eau, Affectation d'un niveau de gris à chaque indice de qualité : plus le point de l'image est clair, plus l'indice de qualité est fort – Mise en évidence de la microstructure avec notamment les joints de grains.

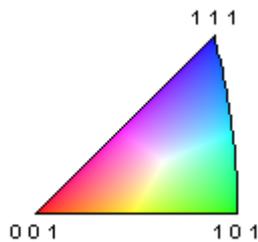
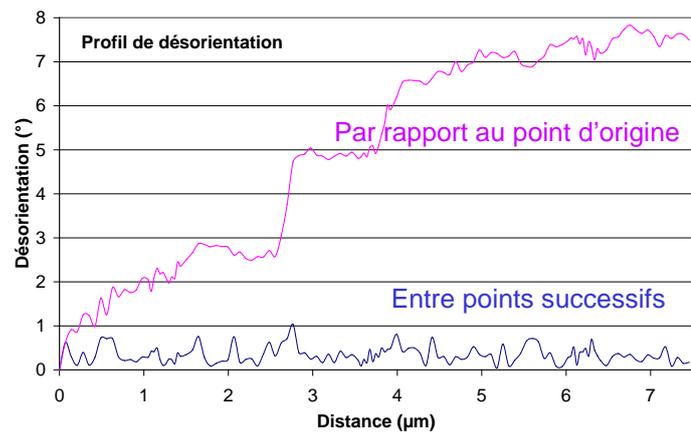


Figure A2- 5 : Code de couleur utilisé pour la représentation des cartographies d'orientation (ou figures de pôle inverse)



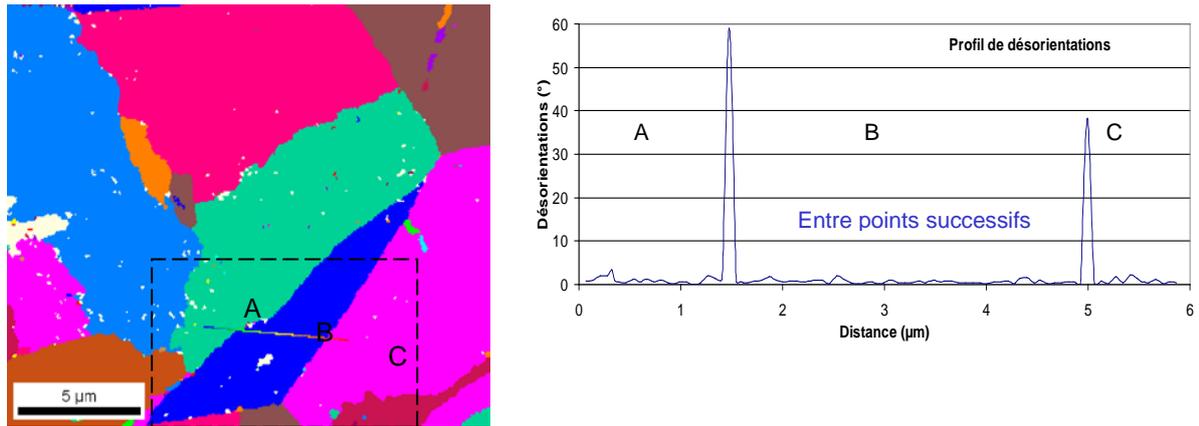
Figure A2- 6 : Cartographie d'orientation des grains suivant la normale à l'échantillon pour l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni trempé à l'eau – Mise en évidence des désorientations entre les grains (changement de couleur).



(a)

(b)

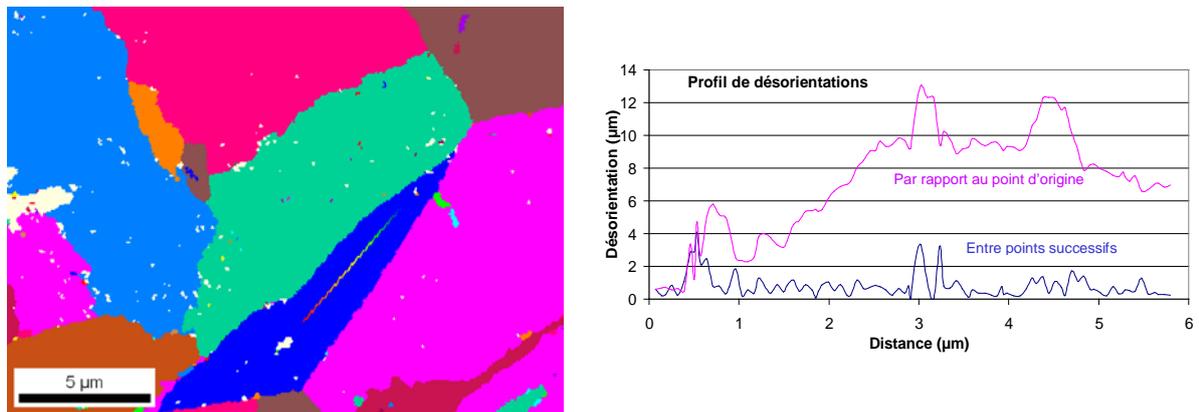
Figure A2- 7 : (a) Cartographie d'orientation des grains suivant la normale à l'échantillon pour l'alliage Fe-3.5Cu-10Ni – Mise en évidence de la désorientation à l'intérieur d'un même grain (b) Désorientation le long du profil repéré sur (a), par rapport au point d'origine (courbe rose), entre points successifs (courbe bleue).



(a)

(b)

Figure A2- 8 : (a) Cartographie des grains avec code de couleur aléatoire (b) Désorientation le long du profil repéré sur (a) entre points successifs - Désorientation importante lors d'un changement de grains.



(a)

(b)

Figure A2- 9 : (a) Cartographie des grains avec code de couleur aléatoire (b) Désorientation le long du profil -repéré sur (a)- à l'intérieur d'un grain, par rapport au point d'origine (courbe rose), entre points successifs (courbe bleue) – Désorientation faible entre les points successifs, plus élevée par rapport au point d'origine.

[Bri08] F.Brisset, M.Repoux, J.Ruste et al. «Microscopie électronique à balayage et microanalyses », *EDP Sciences*, pp.521-578, 2008

[Pou04] J.L. Pouchou, « L'analyse EBSD – Principe et applications », *EDP Sciences*, 2004

---

## Annexe 3 : Etude préliminaire – Nanoindentation

### A. Principe de la mesure

#### Théorie [Mac07] :

Les mesures de dureté par indentation quasi statique consistent à presser un objet de grande dureté et de géométrie connue sur la surface du matériau à tester. Suivant la charge mise en jeu, on peut distinguer trois techniques : la macro-indentation (charge supérieure à 10 N), la micro-indentation (charge comprise entre 0.1 et 10 N) et la nano-indentation (charge inférieure au newton). La technique de nanoindentation, contrairement aux deux autres techniques qui mesurent optiquement une empreinte résiduelle, va consister à étudier et suivre de façon continue la profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la charge appliquée.

L'appareillage utilisé ici applique une force à travers un ressort. Comme l'illustre le schéma de la Figure A3- 1, un générateur de force applique une force à une extrémité du ressort entraînant un déplacement de la pointe de l'indenteur se situant à l'autre extrémité. Au moment où l'indenteur entre en contact avec la surface, la résistance du ressort change et la mesure est déclenchée. L'appareillage mesure alors le déplacement de l'indenteur dans le matériau. La force appliquée  $F$  sera donc égale à la rigidité totale ( $k = k_r + k_{ech}$ ) multipliée par le déplacement mesuré.

L'indenteur utilisé est un indenteur Berkovich, pyramide à trois faces à pointe très plate (Figure A3- 2). Cet indenteur est le plus communément utilisé dans le cas d'échantillons massifs. On définit dans un premier temps  $A_r$  comme étant l'aire de contact réelle entre la pointe de l'indenteur et l'échantillon. L'aire de contact projetée  $A_p$  est la projection de  $A_r$  sur la surface initiale de l'échantillon. L'angle  $\theta$  (Figure A3- 2) de la pointe Berkovich est égal à  $65.27^\circ$ , ce qui implique un angle  $\omega$  de  $77.03^\circ$  et un angle total de  $142.30^\circ$ . La valeur de  $\theta$  a été choisie de telle façon que le rapport de  $A_p/h^2$ , où  $h$  correspond à la profondeur de pénétration, soit le même que celui d'une pointe Vickers, régulièrement utilisée en macro et micro-indentation. La mesure s'effectue au cours d'un cycle de charge-décharge (Figure A3- 3) qui permet l'obtention d'une courbe caractéristique force-pénétration (Figure A3- 4). Le paramètre mesuré lors de l'expérience est la profondeur de pénétration  $h$  obtenue pour une force donnée. La profondeur  $h$  va vérifier la relation  $h = h_s + h_c$  (Figure A3- 3) où  $h_s$  représente le déplacement élastique de la surface quand il y a contact avec l'indenteur et  $h_c$  représente la profondeur de pénétration quand l'indenteur est en contact avec l'échantillon.

L'analyse de la courbe de décharge va permettre de remonter à la rigidité  $S$  puis via des modèles à l'aire de contact projetée  $A_p$ , au module d'Young et à la dureté du matériau étudié. La rigidité  $S$  correspond à la pente de la courbe de décharge au sommet c'est-à-dire pour la force maximale (Figure A3- 4). Elle est donnée par l'équation :  $S = (dF/dh)_{h \text{ max}}$ . Dans le cas d'un indenteur conique parfait comme la pointe Berkovich, l'aire de contact projetée  $A_p$  est donnée par  $A_p = B \times h_c^2$  où  $B$  est

### Annexe 3 : Nanoindentation

une constante. Le module d'Young quant à lui sera déterminé grâce à la relation  $S = E \times hc$  et la dureté par la relation  $H = F/hc^2$ . La dureté s'exprime ainsi en Pa. Les trois grandeurs seront donc accessibles à la condition de déterminer la profondeur de contact  $hc$ . Pour cela, on fait l'hypothèse que le modèle élastique d'Oliver et Pharr s'applique et on peut donc calculer  $hc$  par la relation  $hc = h - 0.75 F/S$ .

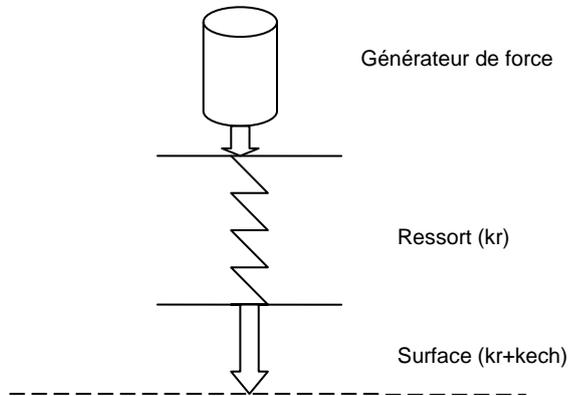


Figure A3- 1 : Schéma du dispositif de mesure

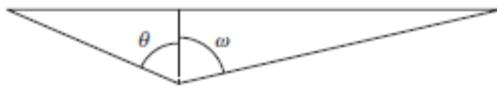


Figure A3- 2 : Profil d'un indenteur Berkovich

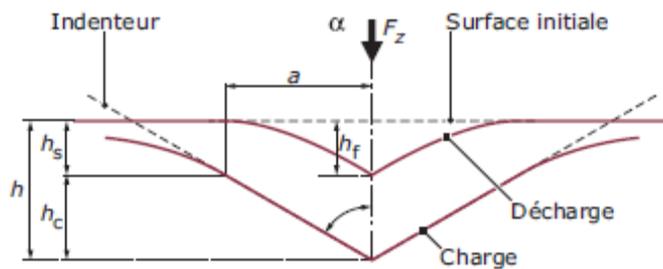
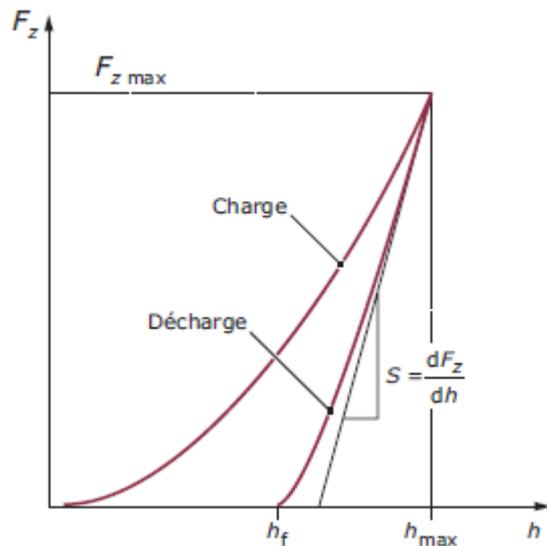


Figure A3- 3 : Schéma explicatif du processus de charge-décharge [Mac07] –  $h_s$  est le déplacement élastique de la surface lors du contact avec l'indenteur,  $h_c$  est la profondeur de contact soit la profondeur de pénétration quand l'indenteur est en contact avec l'échantillon et  $h_f$  est la profondeur de l'empreinte après déchargement



**Figure A3- 4 : Schéma caractéristique d'une courbe charge-décharge représentant la force appliquée en fonction du déplacement [Mac07]**

Technique expérimentale :

Les couples de diffusion utilisés pour cette étude préliminaire sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude des équilibres de phase donc le procédé d'élaboration est présenté dans le Chapitre I.

La Figure A3- 5 illustre un effet Kirkendall important au niveau de la jonction triple mais les mesures de nanoindentation ont pu être réalisées dans la gamme de compositions intéressantes.

Avant d'effectuer les mesures de nanoindentation, des mesures de composition réalisées à la microsonde aux abords de la jonction triple ont été effectuées afin de repérer en composition la zone à analyser. En effet, à la suite de l'analyse microsonde, de légères marques de contamination, dues au faisceau d'électrons, sont visibles sur l'échantillon. Deux zones de  $100 \mu\text{m}$  sur  $100 \mu\text{m}$  ont ainsi été balayées : l'une avec un pas de  $20 \mu\text{m}$  et l'autre avec un pas de  $5 \mu\text{m}$ . Les marques de nanoindentation ont ensuite été réalisées pour correspondre au mieux aux points d'analyse de la microsonde. Puis pour les indents espacés de  $20 \mu\text{m}$ , une seconde analyse microsonde a été réalisée en se plaçant à  $5 \mu\text{m}$  de chaque indent. Fort de ces deux séries d'analyses, chaque indent a pu être associé à une composition la plus pertinente possible.

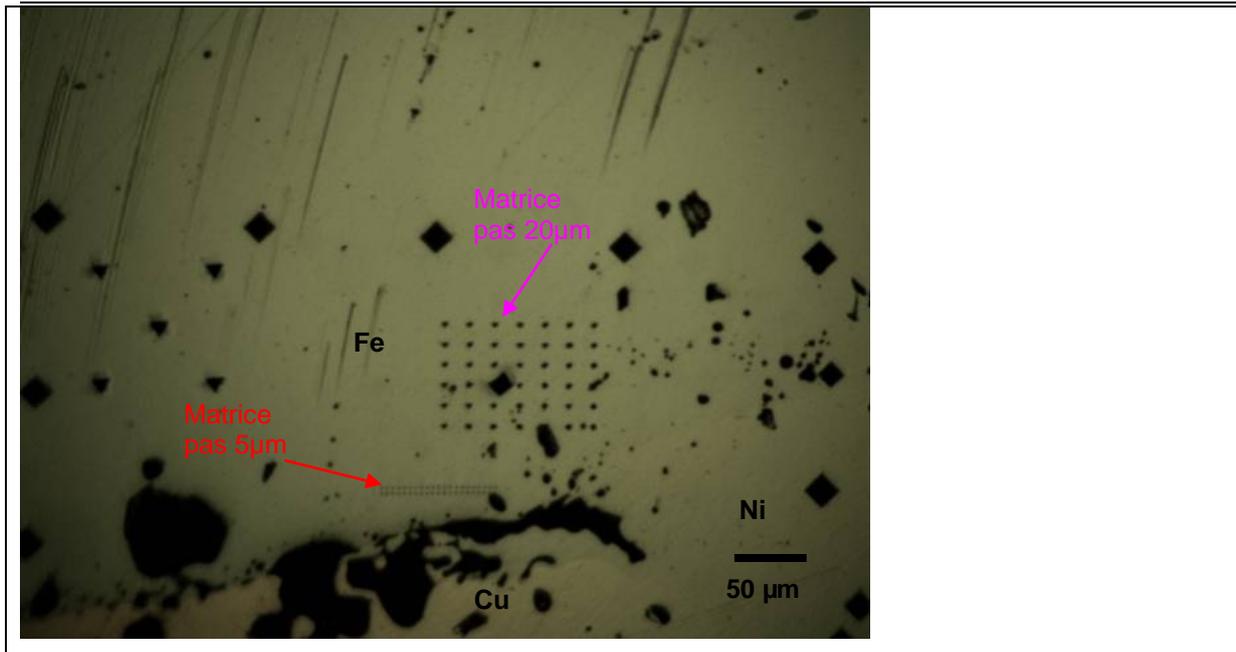


Figure A3- 5 : Image optique de l'interface Fe-Ni-Cu du couple de diffusion après recuit à 1000°C et trempe à l'eau – Marques de nanoindentation avec un pas de 20 µm et de 5 µm

## B. Résultats sur le couple de diffusion recuit à 1000°C

Les compositions balayées lors de l'analyse de nanoindentation varient de 0 à 35% en masse de Ni et de 0 à 20% en masse de Cu (Figure A3- 6). Les valeurs de référence des modules d'Young analysées dans le fer et le nickel massif sont respectivement 216 GPa et 201 GPa, le cuivre quant à lui possède un module d'Young nettement plus faible à 130 GPa. Les duretés de référence mesurées dans le fer, nickel et cuivre massifs sont respectivement : 2.6, 2.5 et 1.5 GPa.

L'évolution du module d'Young en fonction des compositions en Cu et Ni est mise en évidence sur la section isotherme calculée à 1000°C qui indique par l'utilisation de trois couleurs la gamme de module d'Young à laquelle appartient chaque composition (Figure A3- 7). Il apparaît nettement que les faibles valeurs de module d'Young correspondent aux fortes teneurs en Cu et Ni puis quand les teneurs diminuent, le module d'Young augmente mais une forte dispersion est visible. On note également une dispersion des mesures qui peut être imputée à l'état de surface de l'échantillon lors de l'analyse car la moindre rugosité de la surface peut entraîner une variation de mesure à laquelle s'ajoute une imprécision au niveau de l'association d'un indent à une composition.

L'évolution de la dureté avec les compositions en Cu et Ni est similaire à celle du module d'Young d'après la section isotherme calculée à 1000°C où la gamme de dureté à laquelle appartient chaque composition est indiquée par une couleur (Figure A3- 8). On note une forte dispersion des valeurs de dureté pour les teneurs en Ni variant entre 0 et 15% et en Cu entre 0 et 10% puis une diminution de la

### Annexe 3 : Nanoindentation

dureté pour les teneurs en Cu et Ni plus élevées. Les duretés les plus faibles correspondent aux compositions supérieures à 20% de Ni et 12% de Cu ensuite pour les teneurs plus faibles aucunes tendances ne peut être mises en évidence du fait de la trop grande dispersion des valeurs.

Les Figure A3- 9 et Figure A3- 10 récapitulent les observations présentées précédemment en représentant en trois dimensions l'évolution du module d'Young et de la dureté en fonction de la composition en Cu et Ni. La représentation en trois dimensions a été effectuée à l'aide du logiciel Origin et la méthode de corrélation dite Krigeage [Dav86]. On peut ainsi voir que le maximum de dureté et de module d'Young est atteint pour une plage de composition centrée autour d'environ 5% de Ni et 8% de Cu.

Finalement, à la suite de ces premières observations, il apparaît d'une part que les valeurs de module d'Young et de dureté les plus élevées sont obtenues pour des teneurs en Cu et Ni inférieures à 20% en masse et d'autre part que pour cette gamme de compositions, la présence d'une forte dispersion des valeurs, laissent supposer que d'autres phénomènes, prédominant sur la composition, interviennent.

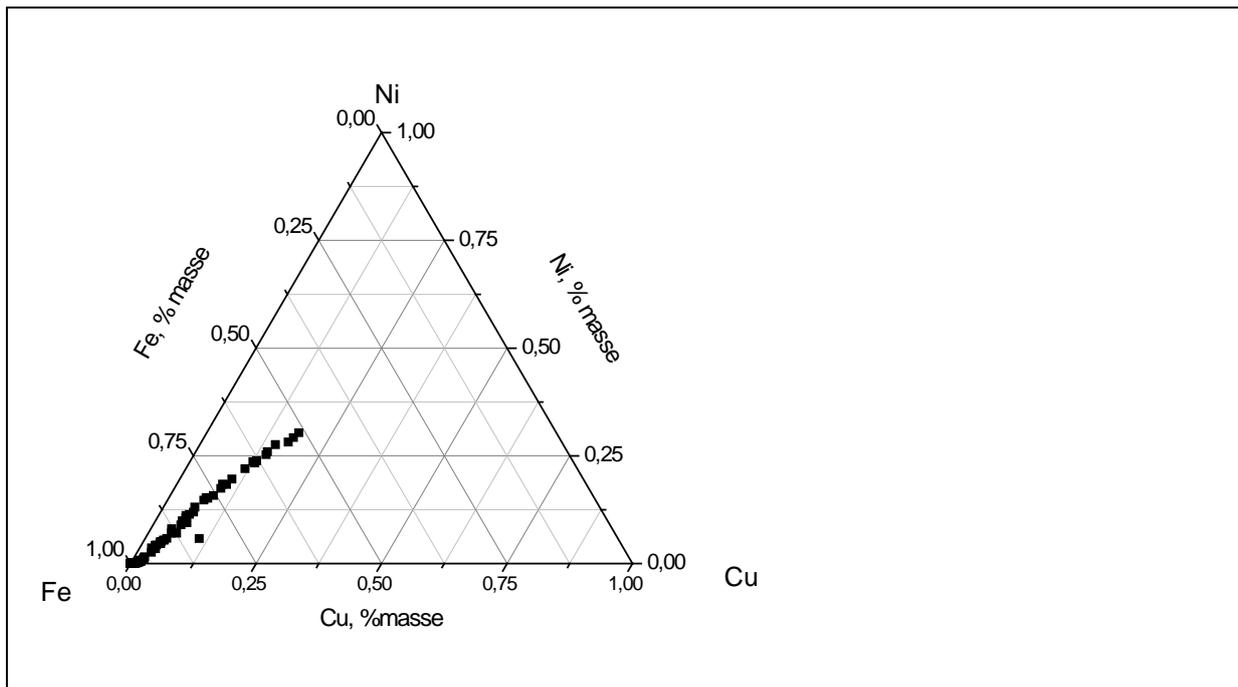


Figure A3- 6 : Compositions des pointés de nanoindentation analysés par microsonde

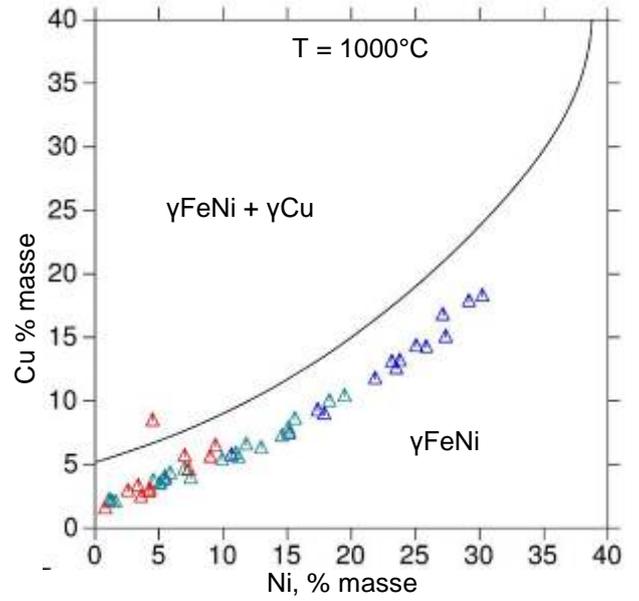
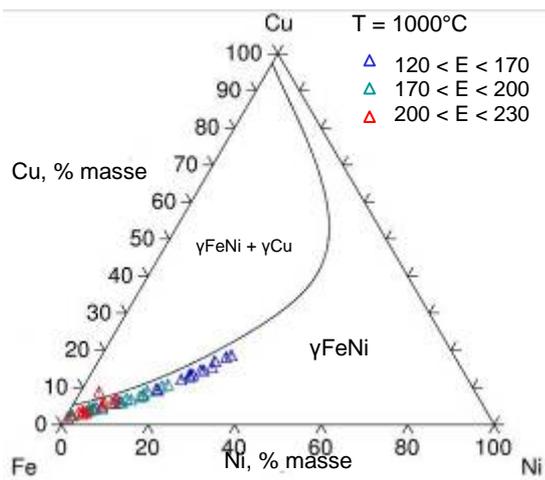


Figure A3- 7 : Représentation des points figuratifs des compositions étudiées sur la section isotherme à 1000°C – Les couleurs correspondent à un classement des valeurs du module d'Young

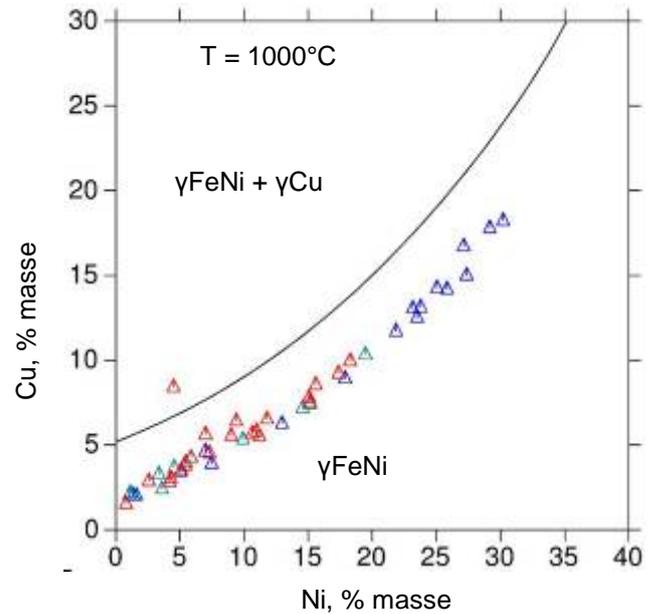
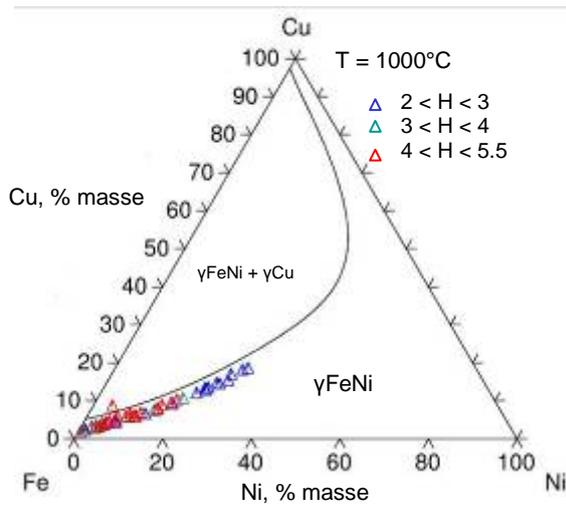


Figure A3- 8 : Représentation des points figuratifs des compositions étudiées sur la section isotherme à 1000°C – Les couleurs correspondent à un classement des valeurs de dureté

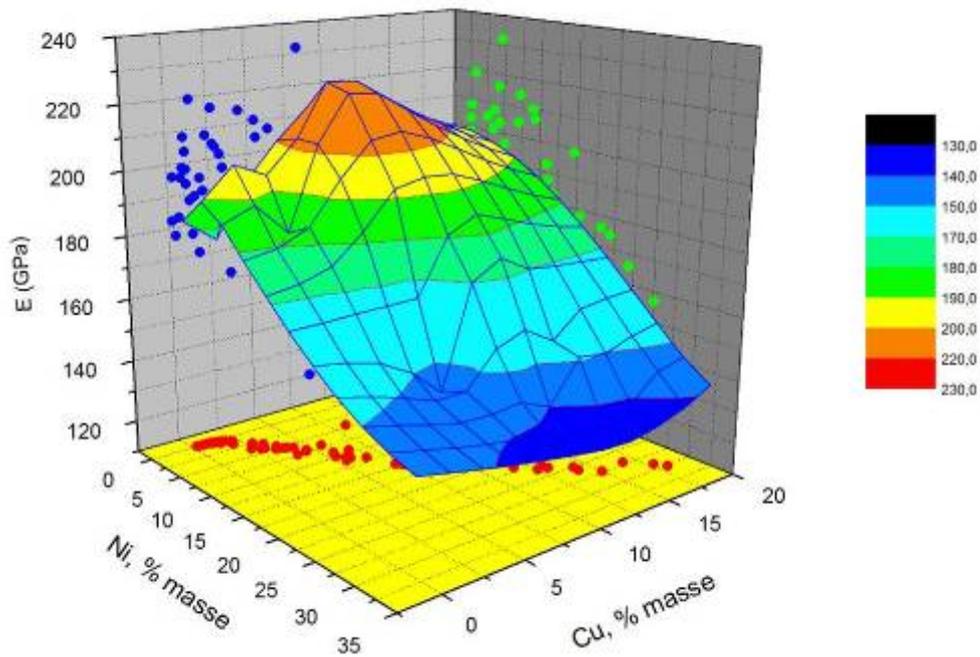


Figure A3- 9 : Evolution du module d'Young en fonction de la composition en Cu et Ni – Modélisation du comportement par la méthode de corrélation de Krigage

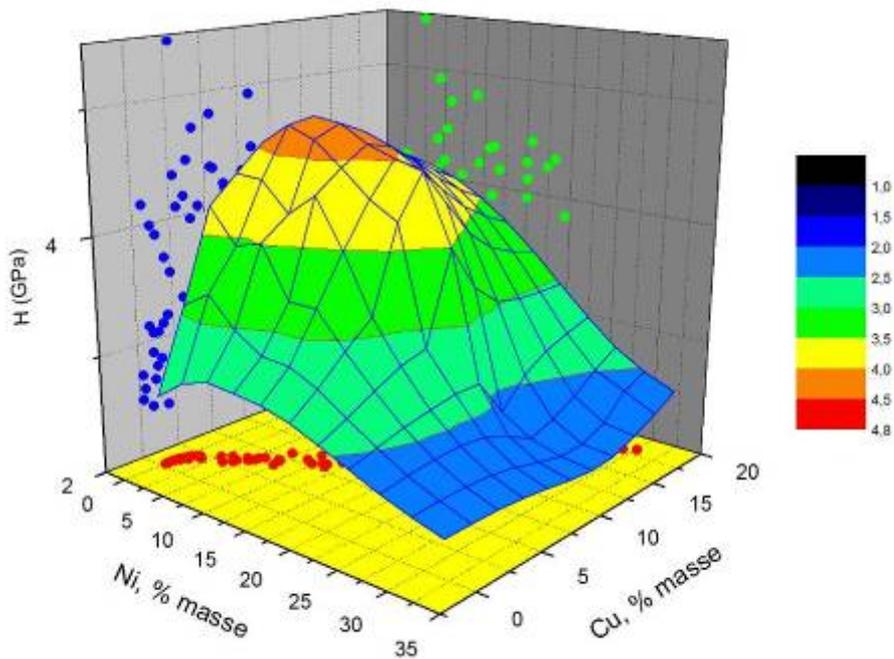


Figure A3- 10 : Evolution de la dureté en fonction de la composition en Cu et Ni – Modélisation du comportement par la méthode de corrélation de Krigage

### C. Résultat sur le couple de diffusion recuit à 850°C

Les compositions balayées lors de l'analyse du couple de diffusion recuit à 850°C sont similaires à celles balayées précédemment sur le couple de diffusion recuit à 1000°C : composition en Ni variant de 0 à 30% en masse et en Cu variant entre 0 et 20% en masse (Figure A3- 11). La section isotherme à 850°C (Figure A3- 12) indique par l'utilisation de trois couleurs la gamme de module d'Young à laquelle appartient chaque composition. On retrouve ainsi que les plus faibles valeurs de module d'Young correspondent aux fortes teneurs en Cu et Ni et que les valeurs sont très dispersées pour les compositions inférieures à 15% de Ni et 5% de Cu.

Les valeurs de dureté de chaque composition, représentées sur la section isotherme à 850°C (Figure A3- 13), diminuent fortement lorsque les teneurs en Ni et Cu augmentent. Une forte dispersion des valeurs est observée pour les compositions inférieures à 25% en Ni et 8% en Cu.

Les Figure A3- 14 et Figure A3- 15 récapitulent les observations présentées précédemment en représentant en trois dimensions l'évolution du module d'Young et de la dureté en fonction de la composition en Cu et Ni. A partir de cette représentation 3D, le module d'Young semble diminuer progressivement lorsque la composition en Cu et Ni augmente tandis que la dureté semble former un plateau pour des teneurs inférieures à 15% de Ni et 4% de Cu puis diminuer pour des teneurs plus élevées.

Finalement, à cette température également, une forte dispersion des valeurs de dureté et de module d'Young est observée pour les teneurs en Cu et Ni inférieures à 20% qui laisse là encore supposer que des phénomènes, autres que la composition, interviennent.

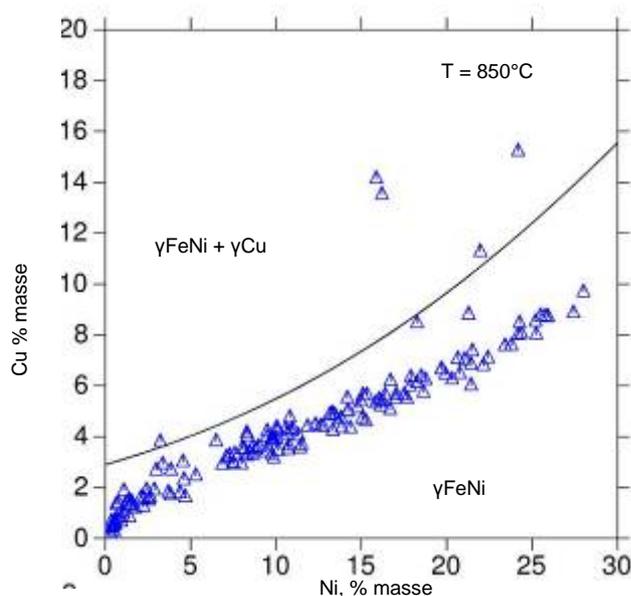


Figure A3- 11 : Composition des indents réalisés par nanoindentation

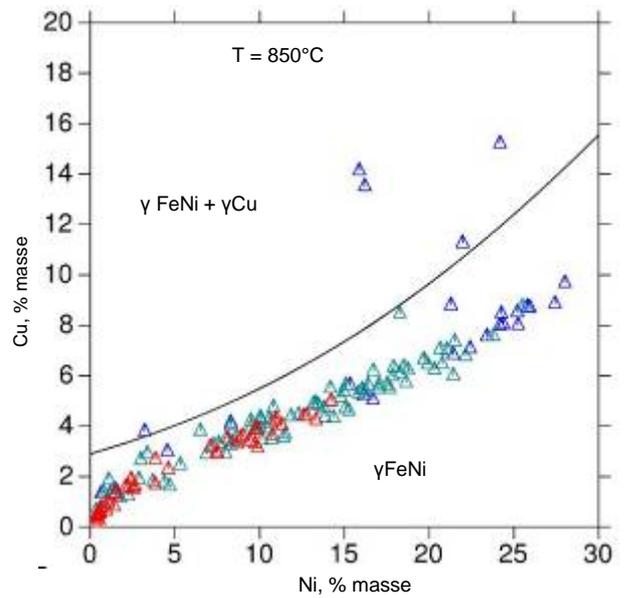
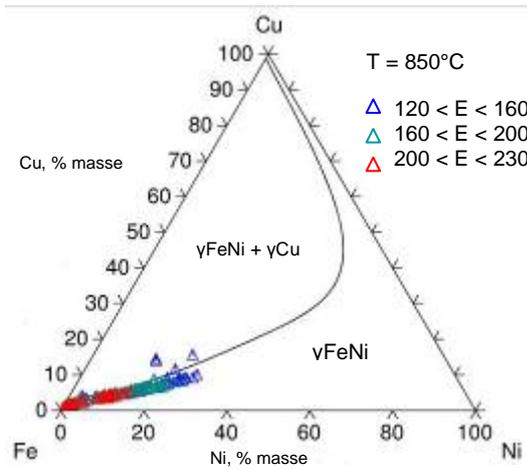


Figure A3- 12 : Représentation des compositions étudiées sur la section isotherme à 850°C – Couleurs suivant les valeurs des modules d'Young

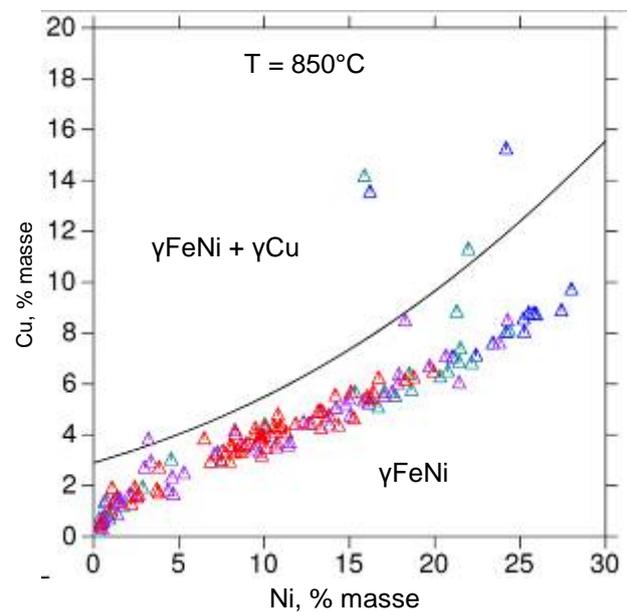
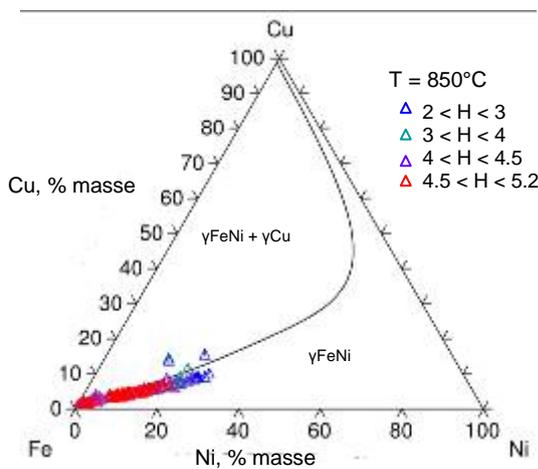


Figure A3- 13 : Représentation des compositions étudiées sur la section isotherme à 850°C – Couleurs suivant les valeurs des duretés

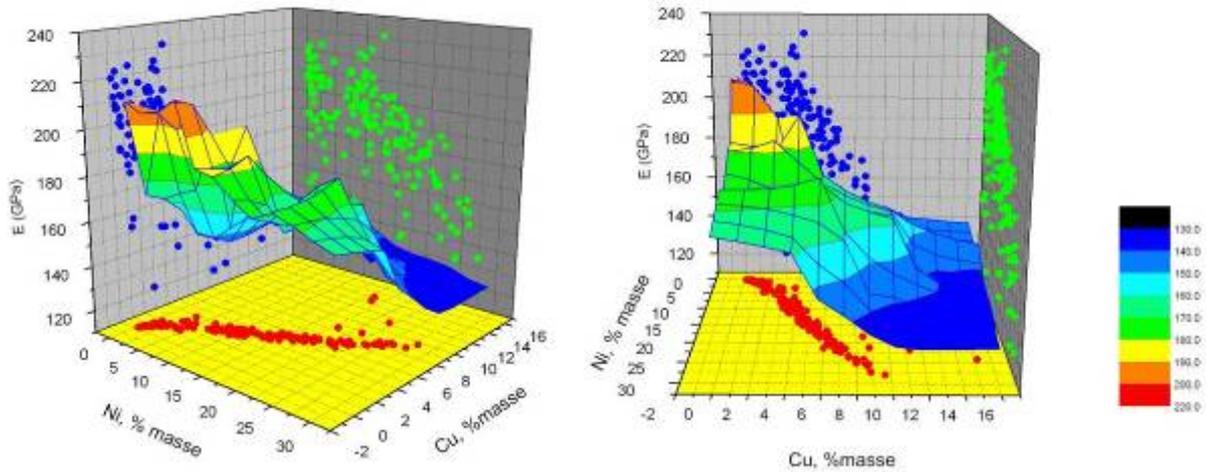


Figure A3- 14 : Représentation en 3 dimensions de l'évolution du module d'Young avec la composition en Cu et Ni – Méthode de corrélation Krigeage

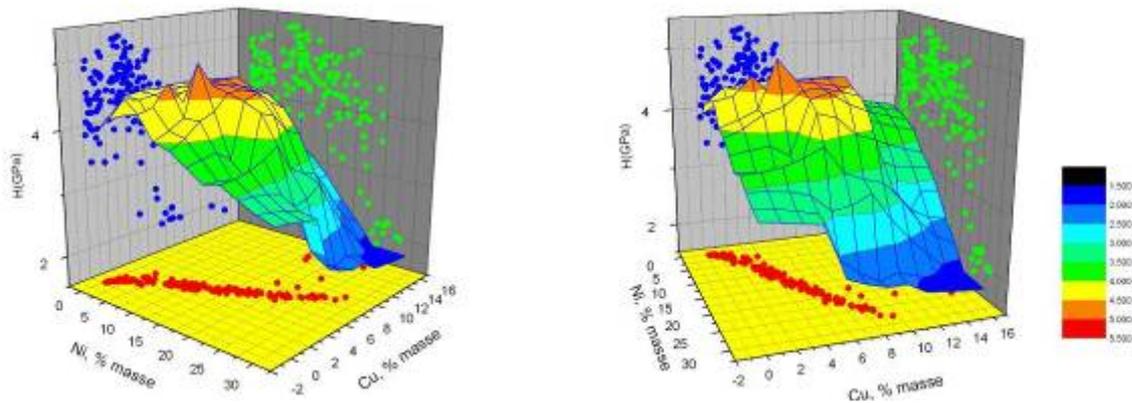


Figure A3- 15 : Représentation en trois dimensions de l'évolution de la dureté avec la composition en Cu et Ni – Méthode de corrélation krigeage

## D. Conclusion

Les mesures de nanoindentation effectuées sur les couples de diffusion recuit à 1000°C et 850°C montrent qu'entre 0 et 15% de Ni et 0 et 10% de Cu, les valeurs de module d'Young et de dureté présentent une importante dispersion laissant à penser que des phénomènes microstructuraux pouvant contrebalancer les effets de la composition, tels que les transformations de phase, la précipitation..., interviennent. Une étude microstructurale approfondie pour cette gamme de composition semble donc importante et nécessaire. Une étude microstructurale sur des alliages gros grains élaborés par un mélange standard poudre à poudre est présentée dans le chapitre II puis une étude sur les alliages industriels est présentée dans le chapitre III.

[Dav86] J. C. Davis, *Statistics and Data Analysis in Geology.*, p.^pp. 383: John Wiley & Sons, Inc. Second edition, 1986.

[Mac07] O. Maciejak, and P. Aubert, "Mesure de dureté par nano-indentation (Indentation et dureté)," *Les techniques de l'ingénieur*, no. NM7200, 2007

