

## EFFET DU TEMPS DE REVENU A 300 °C SUR LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS L'ALLIAGE CU-50% MASS. AU.

D. HAMANA, F. HANINI

Laboratoire de Transformations de Phases, Département de Physique,  
Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine, Algérie.

Reçu le 14/12/2011 – Accepté le 17/11/2012

### Résumé

Les transformations ordre-désordre dans les alliages Cu-Au attire l'attention des chercheurs depuis plusieurs décennies. En général le revenu à basse température mène à la formation des phases ordonnées ; en effet après un refroidissement lent ou le maintien prolongé à une température peu élevée, une redistribution bien définie des atomes du soluté se produit dans le réseau cristallin du solvant. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude des transformations dans l'alliage Cu-50 % mass. Au. Les échantillons homogénéisés à 500°C, trempés et ayant subi un revenu à 300 °C sont analysés, en utilisant essentiellement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie et les mesures de microdureté. Les résultats obtenus montrent la disparition d'un pic exothermique sur les courbes DSC et d'une contraction sur les courbes dilatométriques et une augmentation remarquable de la microdureté due à la formation de la phase ordonnée Cu<sub>3</sub>Au.

**Mots clés** : Système Cu-Au, transformation ordre-désordre, calorimétrie, dilatométrie, revenu, microdureté.

### Abstract :

**Effect of annealing time at 300 °C on the order-disorder transformation in Cu-50 wt. % Au alloy**

The order-disorder transformation in Cu-Au alloys attracts the attention of researchers for several decades. Generally annealing at low temperature leads to the formation of ordered phases; in fact after a low cooling or prolonged holding at low temperature, a well defined redistribution of solute atoms occurs in the solvent. We are interested in this work by the study of the Cu-50 % wt. Au alloy transformation. Samples are homogenized at 500 °C, quenched in water and annealed at 300°C, then analysed using essentially the differential scanning calorimetry (DSC), the dilatometry and the microhardness measurements. The obtained results showed the disappearance of the exothermic peak on the DSC curves and the contraction on the dilatometric curves, and a remarkable increase of the microhardness due to the formation of the Cu<sub>3</sub>Au ordered phase.

**Keywords**: Cu-Au system, order-disorder transformation, calorimetry, dilatometry, annealing, microhardness.

**ملخص** : تأثير زمن التسخين في 300 °C على التحول ترتيب-عشوائية لسبيكة Cu-50% وزن. Au

التحولات ترتيب عشوائية في سبائك النحاس الذهب (Cu-Au) تجتذب انتباه الباحثين لعدة عقود. عموما عملية المعالجة في درجة الحرارة المنخفضة يؤدي إلى تشكيل الأطوار المرتبة، في الواقع بعد التبريد أو المعالجة الطويلة عند درجة حرارة منخفضة تقود إلى إعادة توزيع ذرات المذاب في المذيبات. الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة التحولات الطورية المرتبة غير المرتبة لسبيكة Cu-50% وزن. Au. بعد السقاية لهذه العينات المعالجة حراريا في درجة الحرارة 500 °C، عولجت في الحرارة 300 °C، ثم تم تحليلها بصفة خاصة بواسطة التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الطولي و قياس الصلادة. أظهرت النتائج اختفاء الذروة الناشئة للحرارة على منحنيات التحليل الحراري التفاضلي و اختفاء النقص في منحنيات التحليل الحراري الطولي مع ارتفاعا ملحوظ في قياس الصلادة بسبب تشكل الطور ال مرتب Cu<sub>3</sub>Au.

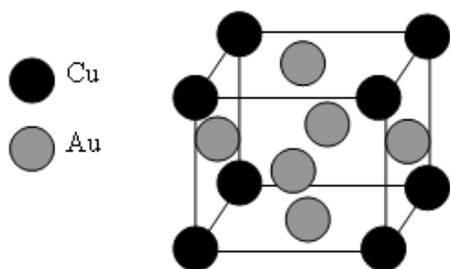
**الكلمات المفتاحية** : النظام Cu-Au ، التحول ترتيب-عشوائية، التمدد الحراري الطولي، التحليل الحراري التفاضلي ، التسخين ، الصلادة.

## **I**ntroduction :

Dans les solutions solides la distribution des atomes est généralement statistique et soumise aux lois du hasard mais, dans certaines conditions, ces solutions peuvent s'ordonner [1]. La transition ordre-désordre occupe une place très importante à cause de son influence sur les caractéristiques mécaniques et physiques des métaux, ce qui explique le nombre élevé des études qui lui ont été consacrées jusqu'à nos jours. Depuis son observation en 1934 [2] dans des alliages du type *Cu-Zn* (le laiton), cette transition qui se traduit par l'existence d'un état où ces groupes d'atomes sont ordonnés dans un réseau cristallin, a été très étudiée [3, 4]. Sur la base de spectres de rayons X, il a été montré qu'en dessous d'une certaine température de transition, les atomes s'ordonnent sur deux sous-réseaux qui s'interpénètrent, c'est à dire que les atomes de chaque sorte ont tendance à occuper dans le réseau du cristal des places déterminées par échange de position [1, 2].

Il existe des surstructures périodiques et des structures d'antiphase qui sont considérées comme un groupe spécial. Le système *Cu-Au* constitue un exemple classique de cette espèce de structures. Le cuivre et l'or constituent des séries continues de solutions solides aux hautes températures. En revanche différentes surstructures existent aux basses températures pour les compositions suivantes : *Cu<sub>3</sub>Au*, *CuAu* et *CuAu<sub>3</sub>*

La transition ordre-désordre dans l'alliage *Cu<sub>3</sub>Au*, s'effectue à 390 °C au-dessous de laquelle, les atomes d'or se trouvent aux sommets du cube et ceux de Cu aux centres des faces, ce qui donne la composition stoechiométrique *Cu<sub>3</sub>Au* (L12) (Figure 1); au dessus de cette température il y aura une ségrégation d'atomes et la symétrie de la maille deviendra cubique simple donnant des solutions solides désordonnées [5, 6].



**Figure (1):** Structures ordonnée de l'alliage *Cu<sub>3</sub>Au*.

Dans de précédents travaux [7,8] on a observé une anomalie correspondant à la phase ordonnée *Cu<sub>3</sub>Au* située entre 280°C et 380°C. Dans le présent travail on suit l'évolution de cette transformation dans l'alliage Cu-50 %

mass. Au. Les échantillons homogénéisés à 500°C, trempés et ayant subi un revenu à 300 °C avec différents temps de maintien sont analysés, en utilisant essentiellement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la dilatométrie et les mesures de microdureté.

## **2. Matériaux et méthodes expérimentales**

L'alliage étudié *Cu-50 % mass. Au* a été élaboré au laboratoire par fusion à partir de matériaux très purs (99.999 %) ; dans cette étude on a utilisé un appareil Setaram DSC131, un dilatomètre Adamel Lhomargy de type DI24 et un microduremètre semi-automatique de type ZWICK à pénétrateur Vickers avec une faible charge (P = 300 g)

### **2.1. Conditions optimales choisies**

a/-Les traitements thermiques appliqués à cet alliage, sont :

- un chauffage suffisant (2 à 4 h) à une température d'homogénéisation de l'ordre de 500 °C pour avoir une solution solide monophasée désordonnée,
- un revenu pour différents temps (10, 30, 45, 60 minutes,...) à 300 °C pour former la phase ordonnée.

Toutes ces opérations de traitements thermiques ont été réalisées sous vide primaire pour éviter l'oxydation des échantillons.

b/-Le cycle thermique appliqué dans les deux appareils d'analyses (DSC et dilatomètre) consiste en un chauffage jusqu'à 500 °C, un maintien d'une heure à cette température et un refroidissement avec la même vitesse de 2 °C/min, sous Argon pour éviter l'oxydation des échantillons.

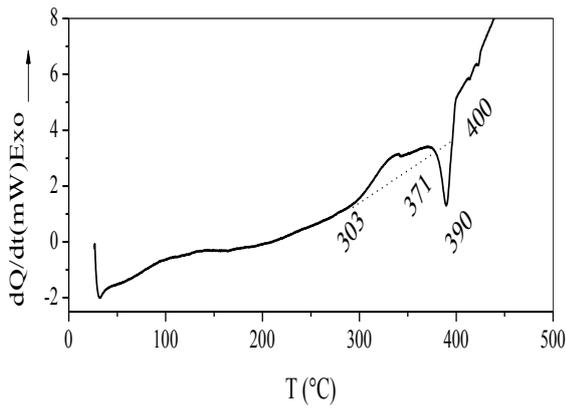
## **3. Résultats et discussion**

Les évolutions structurales du matériau étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC) montrent que les réactions de mise en ordre ou de désordre se manifestent par l'apparition de pics exothermiques et endothermiques respectivement.

### **3. 1. 1. L'état de trempé à partir de 500 °C**

Le segment de chauffage DSC enregistré au cours du chauffage de 25 à 500 °C avec une vitesse de 2 °C/min de l'alliage *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé et trempé, est présenté dans la figure 2. Un examen détaillé permet de constater une anomalie importante étalée sur l'intervalle [303-400 °C] constituée respectivement de :

- un pic exothermique lié à la formation des particules de la phase ordonnée *Cu<sub>3</sub>Au*,
- un pic endothermique dû à la diminution du degré d'ordre de la phase *Cu<sub>3</sub>Au* jusqu'à sa dissolution.

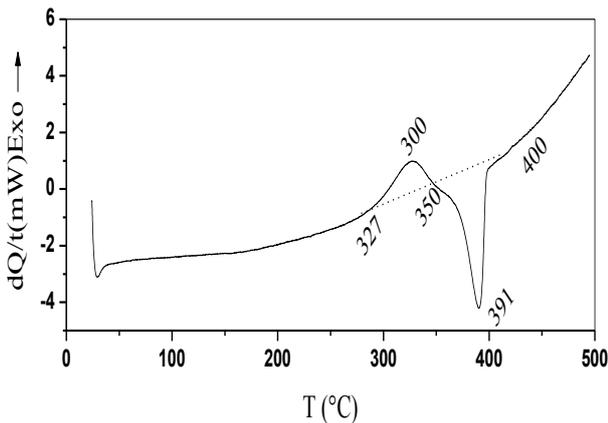


**Figure (2)** : Courbe de DSC de l'alliage *Cu-50 % mass.* *Au* homogénéisé et trempé ( $V=2\text{ °C/min}$ ).

### 3. 1. 2. L'état de revenu à 300 °C

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage de 25 à 500 °C avec une vitesse de 2 °C/min de l'alliage *Cu-50 % mass.* *Au* homogénéisé 3 h à 500 °C, après trempé et revenu pendant 10 minutes à 300 °C (Figure 3) présente:

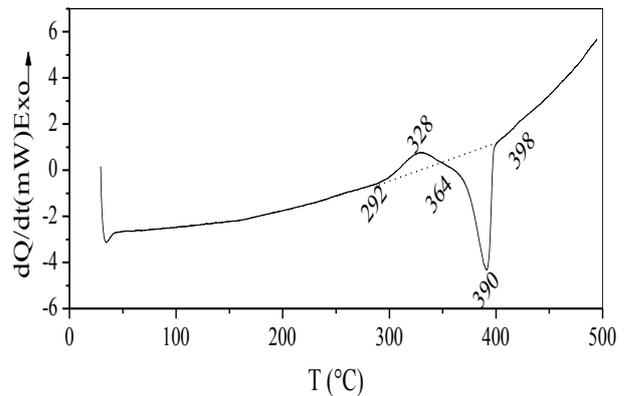
- un pic exothermique dans l'intervalle de température [327-350 °C] avec un maximum situé vers 300 °C, lié à la formation des particules de la phase ordonnée *Cu<sub>3</sub>Au*,
- un pic endothermique important dans l'intervalle de température [350-400 °C] avec un maximum situé vers 391 °C, lié à la diminution du paramètre d'ordre des particules de la phase ordonnée *Cu<sub>3</sub>Au* et à la formation de la phase désordonnée.



**Figure (3)** : Courbe DSC de l'alliage *Cu-50 % mass.* *Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempé et revenu à 300 °C pendant 10 min avec  $V=2\text{ °C/min}$ .

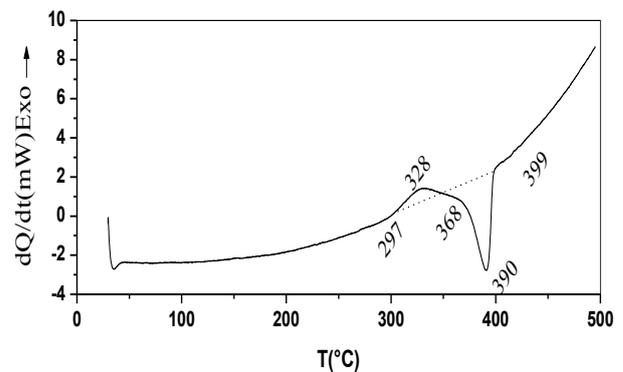
Pour l'échantillon revenu 30 min à 300 °C (Figure 4), on décèle sur la courbe DSC une diminution de l'amplitude

du pic exothermique due sûrement à la formation d'une première quantité de phase *Cu<sub>3</sub>Au* durant ce revenu.



**Figure (4)** : Courbe calorimétrique de l'alliage *Cu-50 % mass.* *Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempé et revenu à 300 °C pendant 30 min avec  $V=2\text{ °C/min}$ .

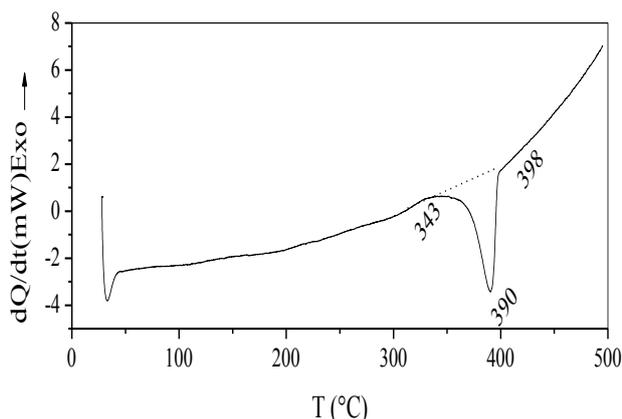
Après revenu de 45 min à 300 °C, la courbe calorimétrique différentielle (Figure 5) présente un pic exothermique moins important, attribué à la quantité de phase *Cu<sub>3</sub>Au* de plus en plus élevée qui s'est formée durant ce revenu.



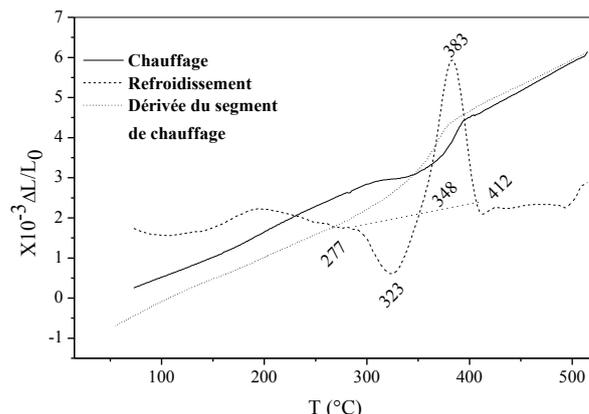
**Figure (5)** : Courbe calorimétrique de l'alliage *Cu-50 % mass.* *Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempé et revenu à 300 °C pendant 45 min avec  $V=2\text{ °C/min}$ .

Si le revenu à 300 °C est prolongé jusqu'à 1h, la courbe DSC (Figure 6) montre la disparition du pic exothermique, liée à la formation complète de la phase *Cu<sub>3</sub>Au* durant ce revenu.

**EFFET DU TEMPS DE REVENU A 300 °C SUR LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS L'ALLIAGE CU-50% MASS. AU.**



**Figure (6) :** Courbe calorimétrique de l'alliage *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempe et revenu à 300 °C pendant 1 h avec  $V=2$  °C/min.



**Figure (7) :** Courbe dilatométrique  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500 °C et trempé ( $V = 2$  °C/min).

### 3. 2. Etude par dilatométrie

Les évolutions structurales du matériau étudié par analyse dilatométrique différentielle montrent que les réactions de mise en ordre ou de désordre se manifestent sur les courbes dilatométriques par l'apparition respectivement d'une contraction ou d'une expansion.

#### 3. 2. 1. L'état de trempe à partir de 500 °C

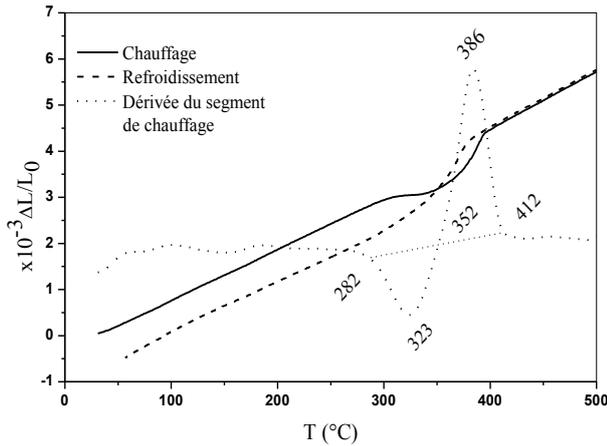
La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle complet d'un échantillon homogénéisé 3 h à 500 °C, trempé et chauffé avec une vitesse  $V = 2$  °C/min est présentée dans la figure 7 ; la courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalies particulières mais la courbe de chauffage est assez intéressante. En effet, un examen détaillé permet de constater une anomalie située entre 277 et 412 °C. Cette dernière est composée d'une contraction située entre 277 et 348 °C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 323 °C et une expansion comprise entre 348 et 412 °C avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 383 °C :

- la contraction est certainement due à la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ ,
- l'expansion ne peut être due qu'à la diminution du paramètre d'ordre des particules  $Cu_3Au$  puis à la formation de la phase désordonnée.

#### 3. 2. 2. L'état de revenu à 300 °C

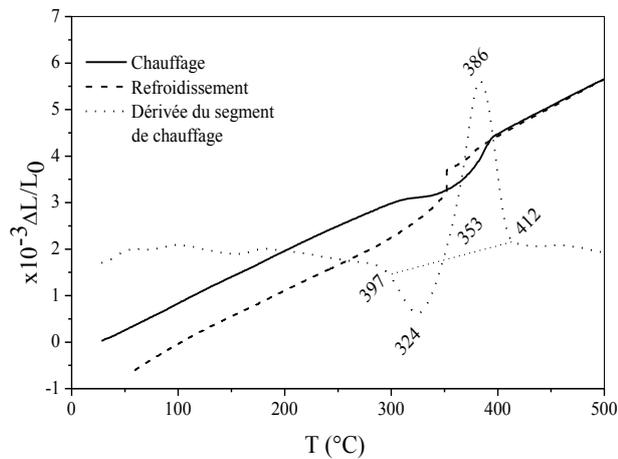
La courbe dérivée du segment de chauffage avec une vitesse de 2 °C/min du cycle dilatométrique complet de l'alliage *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3 h à 500 °C, après trempe et revenu pendant 10 minutes à 300 °C (Figure 8), montre l'existence d'une anomalie dans l'intervalle [282-413 °C] constituée respectivement de :

- une contraction entre 282 et 352 °C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 323 °C, liée à la formation de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ ,
- et d'une expansion dans l'intervalle de température [352-413 °C] avec un maximum situé vers 386 °C, attribuée au passage de la phase  $Cu_3Au$  à la phase désordonnée.



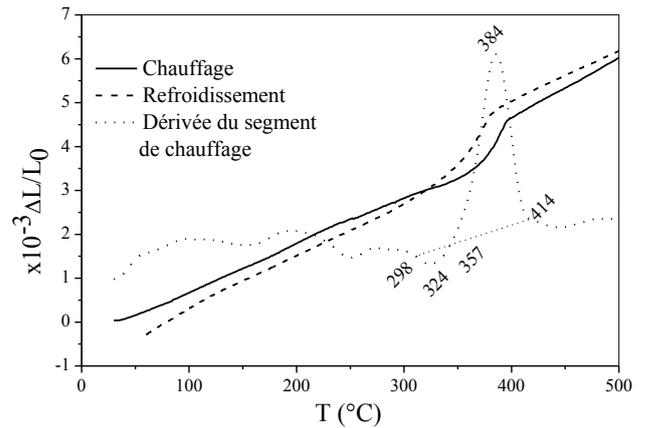
**Figure (8) :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempe et revenu à 300 °C pendant 10 min avec  $V=2$  °C/min.

Après un revenu de 30 min à 300 °C (Figure 9), on décèle sur la courbe dilatométrique différentielle une diminution remarquable de l'amplitude de la contraction due sûrement à la formation d'une première quantité de phase  $Cu_3Au$  durant ce revenu.



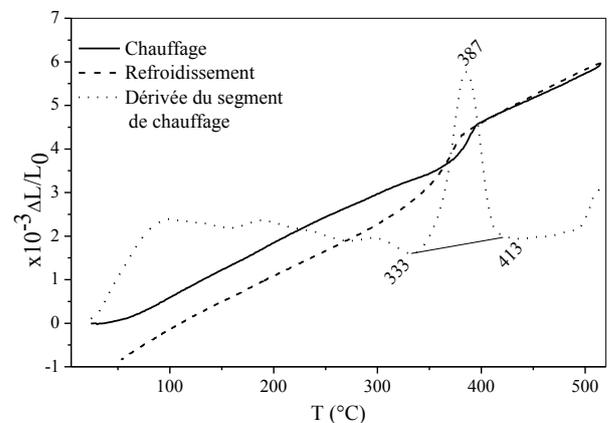
**Figure (9) :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempe et revenu à 300 °C pendant 30 min avec  $V=2$  °C/min.

La courbe dérivée du segment de chauffage après revenu pendant 45 minutes à 300 °C (Figure 10) présente une contraction moins importante que celle de l'état précédent, attribuée à la quantité de phase  $Cu_3Au$  de plus en plus élevée qui s'est formée durant ce revenu.



**Figure (10) :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempe et revenu à 300 °C pendant 45 min avec  $V=2$  °C/min.

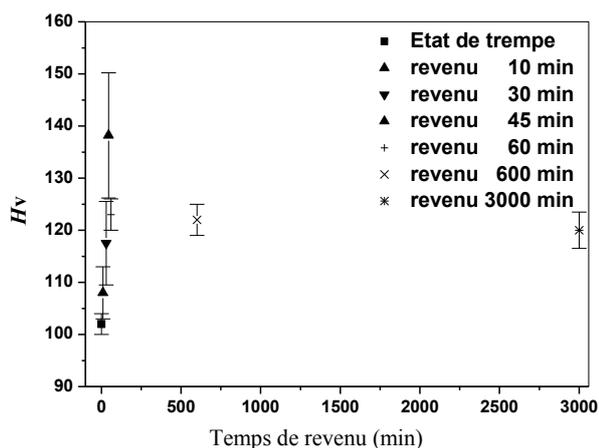
Si le revenu à 300 °C est prolongé jusqu'à 1 h, la dérivée du segment de chauffage (Figure 11) montre la disparition de la contraction, liée à la formation complète de la phase  $Cu_3Au$  durant ce revenu.



**Figure (11) :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon *Cu-50 % mass. Au* homogénéisé 3h à 500°C, après trempe et revenu à 300 °C pendant 1h avec  $V=2$  °C/min.

### 3. 3. Mesures de la microdureté

On constate que l'apparition des structures ordonnées dans le matériau s'accompagne d'une augmentation remarquable de la microdureté (Figure 12).



**Figure (12)** : Variation de la microdureté de l'alliage *Cu-50 % mass. Au* avec le temps de revenu.

Les valeurs de la microdureté à l'état de trempage sont similaires ( $\cong 102$  Hv). Après 30 min de revenu à 300 °C, c'est à dire après la formation des particules de la phase ordonnée  $Cu_3Au$ , on note que la microdureté augmente ( $\cong 117,5$  Hv). Le prolongement du temps de revenu jusqu'à 45 min mène à une autre augmentation de la microdureté ( $\cong 138$  Hv) liée à la formation d'une quantité plus grande de la phase ordonnée. Après une heure de revenu la valeur de la microdureté diminue jusqu'à 120 Hv ; cette diminution peut être justifiée par la coalescence des domaines ordonnés, donnant un nombre réduit de parois d'antiphases (PAPhs), ce qui facilite le mouvement des dislocations.

### 3. 4. Synthèse des résultats obtenus

Au cours du chauffage anisotherme de la solution solide *Cu-50 % mass. Au*, l'apparition de l'ordre et du désordre influent sur le comportement calorimétrique et dilatométrique, à cause des réarrangements atomiques. Sur la courbe de DSC la formation de la phase ordonnée ( $Cu_3Au$ ) est caractérisée par un pic exothermique dont l'amplitude diminue jusqu'à sa disparition après une heure de revenu à 300 °C, temps suffisant pour former complètement la phase ordonnée. Par ailleurs la formation de cette phase ordonnée mène à une anomalie sur la courbe dilatométrique caractérisée par une contraction. Avec le prolongement du temps de revenu à 300 °C, la quantité de phase ordonnée augmente, ce qui provoque une diminution graduelle de cette contraction qui disparaît après une heure de revenu à 300 °C, quand la totalité de la phase ordonnée  $Cu_3Au$  est formée. Les résultats de la microdureté sont en bon accord avec ceux obtenus par la dilatométrie et la DSC, puisqu'ils montrent que sa valeur

maximale est obtenue après 45 minutes de revenu à 300 °C et sa chute est expliquée par la coalescence des domaines ordonnés durant le prolongement du temps de revenu, ce qui rend le mouvement des dislocations beaucoup plus facile.

## 4. CONCLUSION

Cette étude a permis de montrer que la dilatométrie et l'analyse calorimétrique différentielle s'avèrent des méthodes expérimentales très sensibles aux transformations ordre-désordre et désordre-ordre. Les effets intéressants détectés et analysés sur un alliage typique *Cu-50% mass. Au* sont directement liés aux transitions qui s'y produisent suite aux différents traitements thermiques appliqués.

## REFERENCES

- [1] L. Guillet, "Précis de métallographie", Edition MASSON & Cie, Paris (1958) 49-51.
- [2] P. Papon, J. Leblond, Paul H.E. Meijer, "Physique des transitions de phases", Dunod, Paris. (1999) 212.
- [3] D. G. Papageorgiou, Ch. E. Lekka, G. A. Evangelakis, Molecular Dynamics study of Cu and Au 2D adlayers on the  $Cu_3Au(1\ 1\ 0)$  surface, Applied Surface Science, 219 (2003) 64.
- [4] R. Oguma, T. Eguchi, S. matsumura, S. K. Son, "Domain growth and off-phase boundary structures in L12-type ordering", Acta Materialia, 54 (2006)1533.
- [5] H. Dosch and H. Reichert, "Ordering disordering and segregation at binary interfaces: model system  $Cu_3Au(001)$ ", Acta Mater, 48 (2000) 4387.
- [6] Ch. S. Barrett, T. B. Massalski, "structure of metals, Mc graw-Hill", (London), (1966) 300.
- [7] D. Hamana L. Amieur, L. Chetibi, The apparition of a new reaction at lower temperature in equiatomic, phase transitions 82 (2009) 755.
- [8] D. Hamana, L. Chetibi, L. Amieur, F. Hanini, The possibility of new ordering in Cu-50% mass. Au alloy, Materials Transaction 52 (2011) 1132.