

N° ORDRE :

N° SIRC :

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

(U.S.T.H.B) ALGER

2143

INSTITUT DE PHYSIQUE

THESE

1982: p. 02



Présentée à l'U.S.T.H.B Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Baya ALLILI

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PARAMETRE DE RESEAU
DE LA SOLUTION SOLIDE CUIVRE - NICKEL**

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

M.BENDAOU	Mohamed	-Professeur	U.S.T.H.B	Président
M.MOHAMED-BRAHIM	Tayeb	-Professeur	U.S.T.H.B	} Examineurs
M.TATTAMANGALAM	Krishnan	-Professeur	U.S.T.H.B	
M.SEKKAL	Zouhir	-Professeur	U.S.T.H.B	
M.KADI-HANIFI	Mouhyddine	-Professeur	U.S.T.H.B	Rapporteur

0 05432

- REMERCIEMENTS -

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire "Solutions Solides" de l'U.S.T.H.B. , dirigé par Monsieur le Professeur M.KADI-HANIFI , je tiens à le remercier vivement de m'avoir accueillie avec bienveillance en m'initiant à la recherche et d'avoir suivi régulièrement et avec intérêt le déroulement de ce travail .

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M.BENDAOUD et je le remercie de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce Jury .

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur T.MOHAMED-BRAHIM d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse et de participer au Jury .

Je remercie vivement Monsieur le Professeur K.TATTA-MANGALAM qui a accepté de participer à ce Jury .

Que Monsieur le Professeur Z.SEKKAL trouve également l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail .

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de mes collègues du laboratoire "Solutions Solides" , pour leurs soutiens et leurs encouragements qu'ils m'ont apportée .

Je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire , notamment mes collègues de l'E.N.P. ; mes collègues du laboratoire de "cristallographie" de l'institut de chimie , mes collègues du laboratoire "Couches Minces" et ainsi que A.KHACEF et F.DEBAB pour leur aide précieuse .

Enfin , je remercie MM. A.DERROUCHE et M.
GUETTACHE pour avoir assuré le tirage de cette thèse .

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES BINAIRES	5
1.1. Généralités	5
1.1.1. Règle de 15%	5
1.1.2. Règle des électronégativités	5
1.1.3. Règle des valences	6
1.1.4. Règle de la concentration électronique	6
1.2. Solutions solides illimitées	6
1.2.1. Diagramme de phases	6
1.2.2. Etude thermodynamique	7
1.2.2.1. Energie libre des solutions solides de substitution	7
1.2.2.2. Variation de la solubilité avec la température	10
1.3. Structure des solutions solides	12
1.3.1. Structure cubique à faces centrées (c.f.c.) de la matrice	14
1.3.2. Structure hexagonale compacte (h.c.) de la matrice	15
1.4. Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X	15
CHAPITRE II : LE SYSTEME Cu-Ni	22
II.1. Diagramme d'équilibre	22
II.2. Matériaux de base	23

CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES	25
III.1. Elaboration et traitements thermiques	25
III.1.1. Montage d'élaboration	26
III.1.2. Mode opératoire	27
III.1.3. Préparation des échantillons	27
III.1.4. Traitements thermiques	27
III.1.4.1. Dispositif de recuit d'homogénéisation et de trempe	28
III.1.4.2. Mode opératoire	29
III.2. Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X	29
III.2.1. Principe	29
III.2.2. Technique	32
III.2.2.1. Chambre DEBYE-SCHERRER	32
III.2.2.2. Echantillon	32
III.2.2.3. Générateur et tube de rayons X	35
III.3. Détermination du paramètre de réseau	35
III.3.1. Principe et précision de la mesure	35
III.3.2. Méthode DEBYE-SCHERRER (D.S.)	36
III.3.3. Cas du système cubique à faces centrées (c.f.c.)	37
 CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	 40
IV.1. Résultats	40
IV.1.1. Caractérisation des solutions solides	40
IV.1.2. Paramètre de réseau des solutions solides	48
IV.2. Interprétations	60

CONCLUSION	66
ANNEXE	68
Détermination avec précision du paramètre de réseau	69
Programme	70
BIBLIOGRAPHIE	72

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les paramètres cristallins constituent une des données fondamentales pour la connaissance de la structure des solides . Lors de transitions de phases par exemple , les structures cristallines peuvent se modifier , cette modification étant liée généralement à un changement de propriétés physiques .

Ainsi , en métallurgie , au cours d'une transition ordre-désordre d'un alliage , la formation d'une structure ordonnée entraîne des changements de propriétés physiques et mécaniques .

Dans les diagrammes de phases , les limites de solubilité peuvent être déterminées en suivant la variation du paramètre cristallin :

-Par ailleurs , la variation du paramètre cristallin (ou de réseau) avec la concentration de l'élément dissous , dans le cas des alliages à structure c.f.c. , permet des dosages précis .

-Il nous a paru intéressant d'établir la variation du paramètre de réseau de la solution solide Cu-Ni en fonction de la concentration de Ni , et la comparer à celle prévue par la loi de VEGARD ; ceci , en raison de la faible distorsion de réseau créée par le nickel dans le cuivre (le paramètre de distorsion η est de l'ordre de 0.02) et de la solubilité mutuelle illimitée de Cu et Ni .

Dans ce cadre , notre travail a consisté , d'abord à élaborer les différentes solutions solides Cu-Ni ; puis à leur faire subir les traitements thermiques adéquats pour les homogénéiser . Après identification de ces solutions solides par diffraction des rayons X , leur paramètre de réseau est déterminé avec précision par la méthode de DEBYE-SCHERRER en utilisant la fonction d'extrapolation de NELSON-RILEY .

Nous avons consacré le chapitre I de ce mémoire aux généralités sur les solutions solides binaires .

Dans le chapitre II nous avons décrit brièvement le diagramme de phases du système Cu-Ni .

Le chapitre III est consacré aux techniques expérimentales .

Enfin , dans le chapitre IV nous présentons les résultats et leurs interprétations .

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES
BINAIRES

I - CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES BINAIRES

I.1 - Généralités

Les métaux peuvent former entre eux des solutions solides de concentration étendue .Des solutions solides binaires se forment lorsque deux éléments A et B entrent en solution .Un des composants conserve son réseau cristallin et il joue le rôle de solvant, alors que l'autre composant devient le soluté . On distingue deux types de solutions solides : les solutions solides illimitées ou continues dont les éléments sont solubles en toutes proportions ; et les solutions solides limitées dont l'étendue de la concentration est limitée.

Afin de déterminer la solubilité d'un composant métallique dans un autre , HUME-ROTHERY (1959) a établi certaines règles de façon empirique ,fondées sur des critères simples comme l'effet de taille , la valence et plus généralement l'effet stérique et électronique. On peut les résumer ainsi :

I.1.1 - Règle des 15 %

Si les rayons atomiques des éléments A et B diffèrent de plus de 15% ,la solubilité mutuelle de A et B est limitée . lorsqu'ils diffèrent de moins de 15 % , d'autres facteurs peuvent encore limiter la miscibilité des éléments .

I.1.2 - Règle des électronégativités

Plus les éléments A et B ont des électronégativités différentes et plus ils auront tendance à donner des phases intermédiaires stables .

1.1.3 - Règle des valences

La validité de cette règle est la moins générale . La solubilité d'un métal de valence élevée dans un solvant de valence faible est plus forte que celle observée dans le cas inverse . Ceci s'explique par la différence de nature des forces de cohésion.

1.1.4 - Règle de la concentration électronique

La solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique (nombre d'électrons de valence par atome).

1.2 - Solutions solides illimitées

1.2.1 - Diagramme de phases

L'exemple le plus simple est le diagramme de phases à un seul fuseau , dans le cas de deux métaux A et B solubles en toutes proportions , représenté sur la figure 1 .

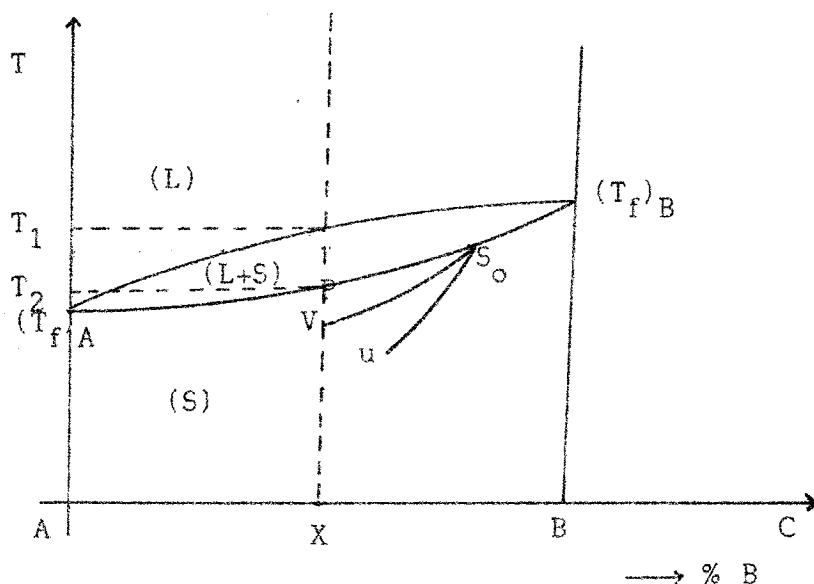


Fig. 1 : Diagramme d'équilibre pour le cas de la solubilité illimitée des composants A et B .

$(T_f)_A$ et $(T_f)_B$ sont les températures de fusion des constituants A et B .

Les courbes liquidus et solidus délimitent trois régions :

- la phase liquide (L)
- la phase solide (S)
- la phase du domaine biphasé (L+S)

Un alliage de composition X est caractérisé par un intervalle de température de solidification ($T_1 - T_2$) ; T_1 et T_2 représentent respectivement les températures de début et de fin de solidification .

Au cours de la solidification de cet alliage , la composition chimique des cristaux évolue : les premiers cristaux obtenus sont plus riches en éléments B qu'en éléments A et vont , à mesure que la température s'approche de la fin de solidification , s'enrichir en élément A .

Pour que ces cristaux formés soient homogènes , il faut que les atomes A provenant du liquide se répartissent uniformément à l'intérieur de leur volume . Mais la diffusion n'est pas assez rapide pour qu'il en soit ainsi , et les cristaux obtenus sont alors formés de couches successives de teneur croissante en élément A .

La courbe ξ_P représente l'évolution de la concentration des germes et ξ_S concerne celle de la surface des cristaux : on conçoit alors l'existence d'une courbe ξ_V qui donne à chaque température , la composition moyenne des cristaux ; ξ_V correspond aux conditions réelles de refroidissement .

12.2 - Etude thermodynamique

1.2.2.1 - Energie libre des solutions solides de substitution

Lorsque deux éléments A et B , de même nature , forment une solution solide , l'énergie potentielle (ou enthalpie à 0°K) de cette solution s'exprime par (A.H.COTTREL, 1948) :

$$H_o = \frac{1}{2} NZ \left[CV_{AA} + (1-C)V_{BB} + 2C(1-C) \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) \right]$$

où :

N est le nombre d'atomes contenus dans le cristal de la solution solide .

C sa concentration ; $C = \frac{n}{N}$.

n étant le nombre d'atomes A .

Z est l'indice de coordination de la structure .

V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} : sont respectivement les énergies d'interaction entre atomes A, entre atomes B et entre atomes A et B .

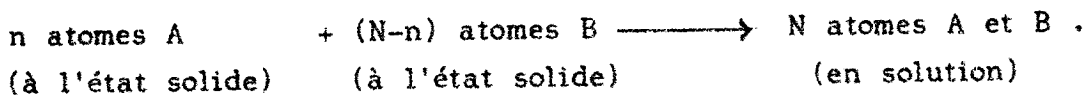
H_o peut-être écrit sous la forme suivante :

$$H_o = \frac{1}{2} NZCV_{AA} + \frac{1}{2} NZ (1-C) V_{BB} + \Delta H$$

où:

$$\Delta H = NZC (1-C) \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right)$$

est l'enthalpie de dissolution qui représente l'énergie de l'alliage correspondant à l'opération :



L'expression de l'énergie libre $G = H - TS$ s'écrit alors (P. CHAMPION et al , 1981) :

$$G = H_o + \lambda(T) + kNT [C \log C + (1-C) \log(1-C)]$$

en remarquant que les expressions de l'enthalpie et de l'entropie s sont données par :

$$H = H_o + \int_0^T C_p dT$$

et

$$S = - kN [C \log C + (1-C) \log(1-C)]$$

on pose :

$$\lambda(T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT .$$

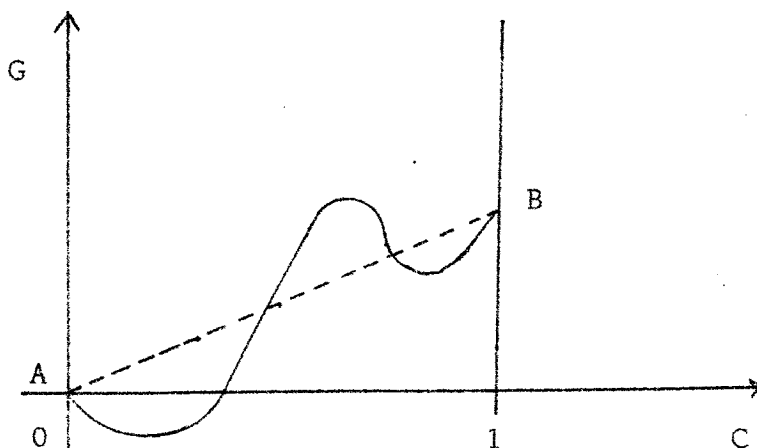
C_p étant la capacité thermique massique du cristal à pression constante .

Selon la valeur de ΔH ($\Delta H > 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta H = 0$), trois cas sont à considérer et pour chacun d'eux, à une température donnée, on a une certaine variation de l'énergie libre en fonction de la concentration.

$$a/ \Delta H > 0 \text{ ou } V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$$

L'enthalpie de dissolution étant ainsi positive, cela signifie que le système constitué par des agrégats d'atomes de même espèce, tend à être plus stable. Ces conditions sont favorables à la démixtion. Ce cas concerne les solutions solides limitées.

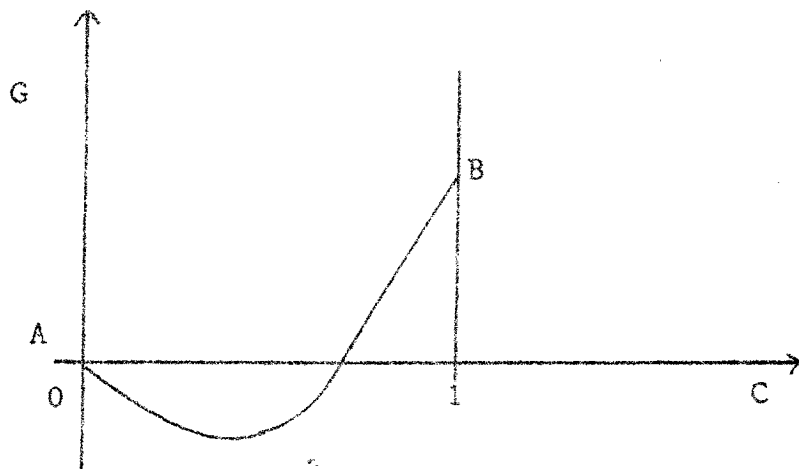
La courbe de variation de G en fonction de C présente deux inflexions (ou minima)



$$b/ \Delta H = 0 \text{ ou } V_{AB} = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$$

C'est le cas de la solution idéale : l'enthalpie de la solution est indépendante de la distribution des atomes. Chaque atome d'une espèce s'entoure indifféremment d'atomes de même espèce ou d'atomes d'espèce différente.

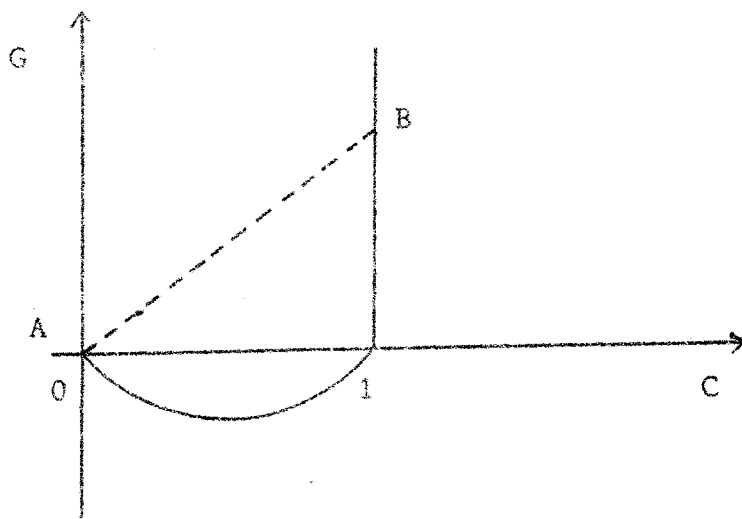
La courbe de variation de G en fonction de C est dans ce cas une courbe à un minimum.



$$c/ \Delta H < 0 \quad \text{ou} \quad V_{AB} < \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$$

Dans ce cas , les atomes dissemblables s'attirent fortement et il ya tendance à la formation d'une surstructure ou d'un composé .Ce cas est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide et concerne les solutions solides illimitées .

La courbe de variation de G en fonction deC est une courbe dont le minimum est plus accusé que le cas précédent .



1.2.2.2 - Variation de la solubilité avec la température

Dans un cas simple où $V_{AA} = V_{BB} = V_0$, on peut écrire :

$$V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} = V_{AB} - V_0 = V$$

Les expressions de l'enthalpie et de l'énergie libre deviennent :

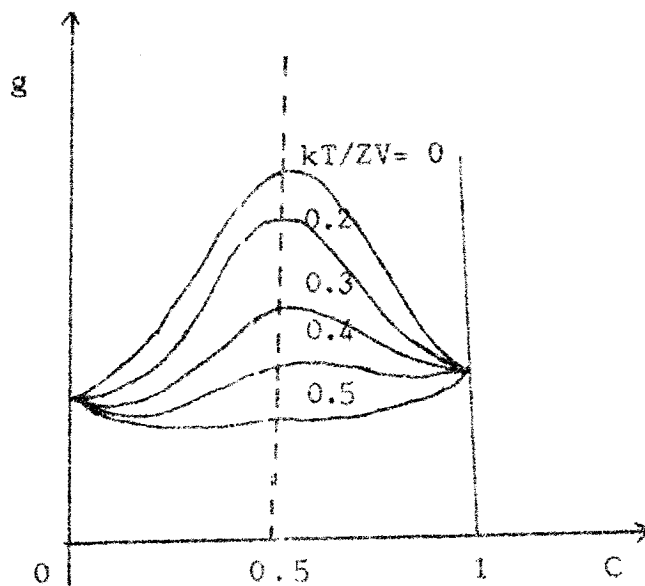
$$H_0 = \frac{1}{2} NZV_0 + NZC(1-C)V_0$$

$$G = \frac{1}{2} NZV_0 + NZC(1-C)V + (T) + kNT [C \log C + (1-C) \log(1-C)]$$

La variation de G avec la concentration C , pour un atome s'écrit :

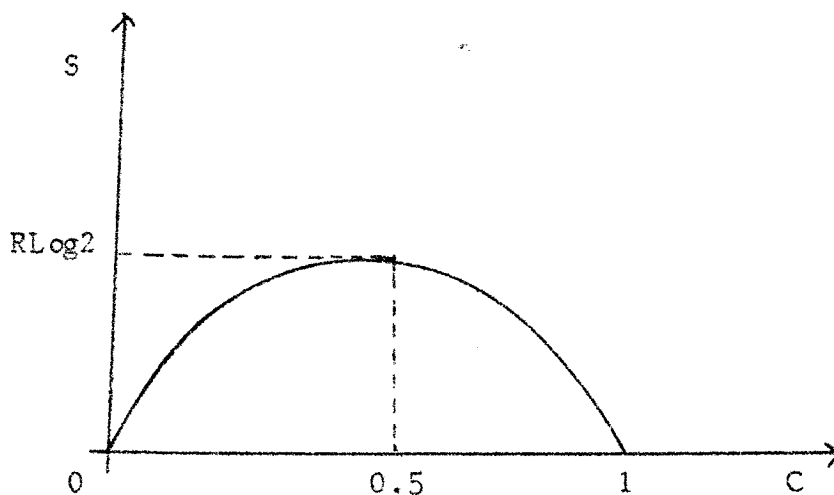
$$g = \frac{G}{N} = ZC(1-C)V + kT [C \log C + (1-C) \log(1-C)] + \text{constante} .$$

Les courbes $g = f(C)$ ont été représentées par A.H. COTTRELL (1948) pour différentes températures avec pour paramètre le nombre sans dimensions kT/ZV .



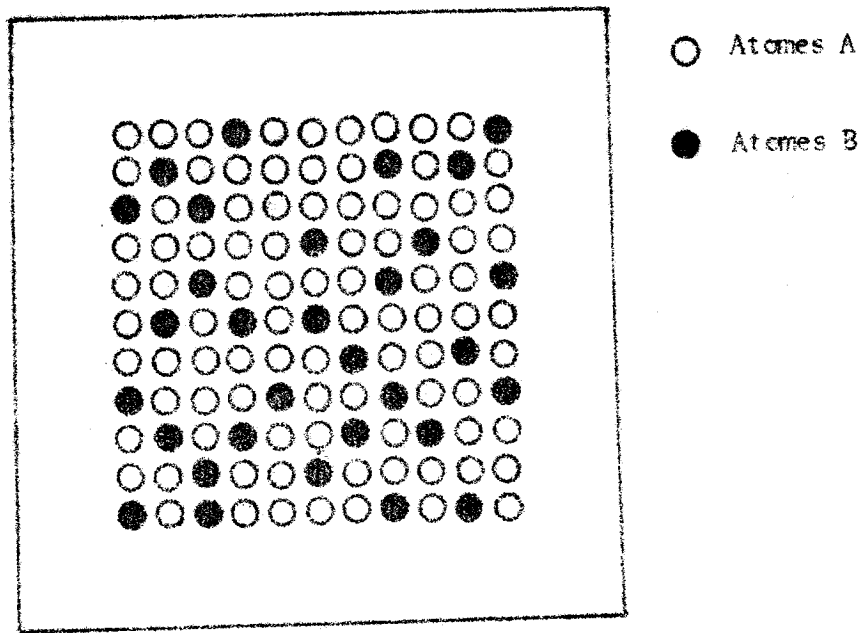
Avec l'élévation de température, (TS) est suffisamment grand pour que g décroisse constamment à l'approche de la composition équiatomique ($C = 0,5$). La solution solide possèdera alors une entropie supérieure à celle d'un mélange de phases ; et comme l'augmentation de température favorise l'apparition de la structure associée à l'entropie la plus élevée (celle de la solution solide), le mélange aura tendance à s'homogénéiser.

La courbe de variation de l'entropie S en fonction de C est symétrique par rapport à $C = 0,5$.

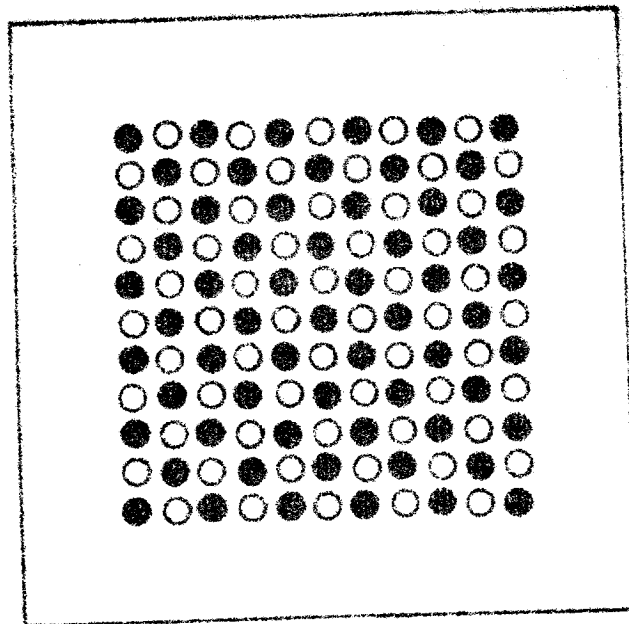


1.3 - Structure des solutions solides

La plupart des solutions solides sont de type "substitution" où les atomes de soluté occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes du solvant. La structure cristalline du solvant est conservée bien que le paramètre de réseau varie avec la concentration d'atomes du soluté. Les deux sortes d'atomes sont répartis au hasard sur les divers sites du réseau (solution solide de substitution désordonnée) ; mais si un ordre plus ou moins parfait se produit dans cette répartition, on a une solution solide de substitution ordonnée (surstructure).



Solution désordonnée .



Solution parfaitement ordonnée .

Fig. 2 : Types de solutions solides de substitution .

Dans le cas où les atomes de soluté ont une taille qui leur permet de se loger dans les interstices du réseau du solvant, il se forme des solutions solides d'insertion, ou de type "interstitiel". Le volume de ces interstices varie selon la structure du solvant et le type de site interstitiel.

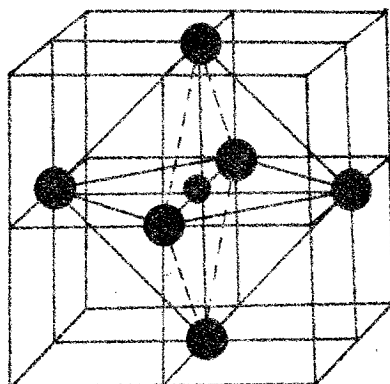
1.3.1 - Structure cubique à faces centrées (c.f.c.) de la matrice

Deux types de sites interstitiels sont possibles : le site octaédrique et le site tétraédrique avec pour dimensions respectives $(R_i)_O$ et $(R_i)_T$ où la dimension du site est définie par la plus petite distance R_i de l'espace libre existant entre les atomes premiers voisins; a étant le paramètre de la maille, on a :

$$(R_i)_O = 0,147a \quad \text{et} \quad (R_i)_T = 0,08a$$

a/ Sites octaédriques

Ils se situent au milieu des arêtes et au centre du cube.



- Atome du métal c.f. c.
- Site interstitiel

Fig. 3 : Maille c.f.c. ; site interstitiel octaédrique .

b/ Sites tétraédriques

Ils sont situés sur les diagonales du cube (aux centres des petits cube $1/8$ du cube élémentaire).

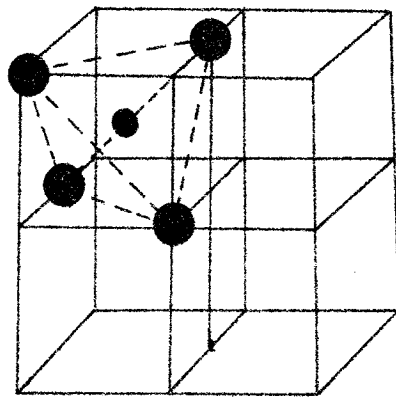


Fig. 4 : Maille c.f.c. ; site interstitiel tétraédrique .

1.3.2 - Structure hexagonale compacte (h.c.) de la matrice

Les sites interstitiels sont semblables à ceux du réseau c.f.c. avec pour dimensions :

$$(R_i)_O = 0,207a \text{ et } (R_i)_T = 0,124a .$$

1.4 - Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X

Pour un cristal constitué d'atomes identiques et dont la maille est multiple , le facteur de structure d'un plan réticulaire (hkl) , s'écrit :

$$F(\vec{s}) = \sum_i f_i \exp(-2\pi j \vec{s} \vec{r}_i)$$

pour une maille contenant n atomes

où :

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{et} \quad \vec{r}_i = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}$$

f_i étant le facteur de diffusion de l'atome i ,
 \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque
 et \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ceux du réseau direct .

Si ce cristal subit une substitution (cas de la solution solide) , la maille attachée à un noeud du réseau aura une position et un contenu qui dépendent du noeud .

\vec{r}_{in} étant le vecteur donnant la position de la maille n .
et

f_{ni} étant le facteur de diffusion de l'atome i de la maille n,
le facteur de structure de la maille n s'écrira :

$$F(\vec{s}) = \sum_i f_{ni} \exp(-2 \pi j \vec{s} \cdot \vec{r}_{in})$$

Lorsqu'il existe dans la solution solide un désordre de substitution pur , d'une maille n à une maille n' , les atomes homologues peuvent-être de nature différente :

$$f_{ni} \neq f_{n'i} \quad \text{et} \quad \vec{r}_{in} \neq \vec{r}_{in'}$$

Ainsi le désordre de substitution se traduit mathématiquement par la variation de F_n avec n : seul le module des termes de la somme $F_n(s)$ varie .

On montre (A. GUINIER , 1964) que dans ce cas , l'intensité de la diffusion des rayons X peut se mettre sous la forme de :

$$I(\vec{s}) = I_1(\vec{s}) + I_2(\vec{s})$$

où :

$$I_1(\vec{s}) = |F|^2 \sum_m V(\vec{r}_m) \exp(2 \pi j \vec{s} \cdot \vec{r}_m)$$

et

$$I_2(\vec{s}) = \sum_m V(\vec{r}_m) \cdot \phi_m \cdot \exp 2 \pi j \vec{s} \cdot \vec{r}_m$$

$$\text{avec } m = n' - n \quad , \quad \phi_m = \overline{\gamma_n \gamma_{n+m}^*} \quad , \quad \gamma_n = F_n - \bar{F}_n$$

et $V(\vec{r}_m)$ étant le volume de matière diffusant ayant subi une translation \vec{r}_m .

- $I_1(\vec{s})$ représente l'intensité diffractée par un cristal n'ayant pas subi de substitution , limité au volume V du cristal réel et pour lequel toutes les mailles ont un facteur de structure moyen \bar{F} .

Pour une solution solide dont les proportions relatives d'atomes A et B sont C_A et C_B , \bar{F} s'écrira :

$$\bar{F} = C_A F_A(hkl) + C_B F_B(hkl)$$

où :

$F_A(hkl)$ et $F_B(hkl)$ sont les facteurs de structure d'une maille contenant soit, uniquement des atomes A, soit uniquement des atomes B.

- $I_2(\vec{s})$ représente une diffusion continue qui se traduit expérimentalement par un voile entre les raies de diffraction.

- Cas de la matrice à réseau cubique à faces centrées

Pour le réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), la maille contient quatre atomes en :

$$(0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ et } (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) .$$

Le facteur de structure d'un plan (hkl) s'exprime par :

$$F_{hkl} = f [1 + \exp\pi i(h+k) + \exp\pi i(h+l) + \exp\pi i(k+l)]$$

Ainsi pour des h, k, l de même parité :

$$F_{hkl} = 4 f_{hkl}$$

et pour h, k, l de parité mixte il y a extinction : $F_{hkl} = 0$.

Lorsque tous les atomes de la maille sont identiques, le facteur de structure, pour des h, k, l de même parité vaut :

$$\bar{F} = 4 (C_A f_A + C_B f_B)$$

où :

f_A et f_B sont les facteurs de diffusion atomique de A et B.

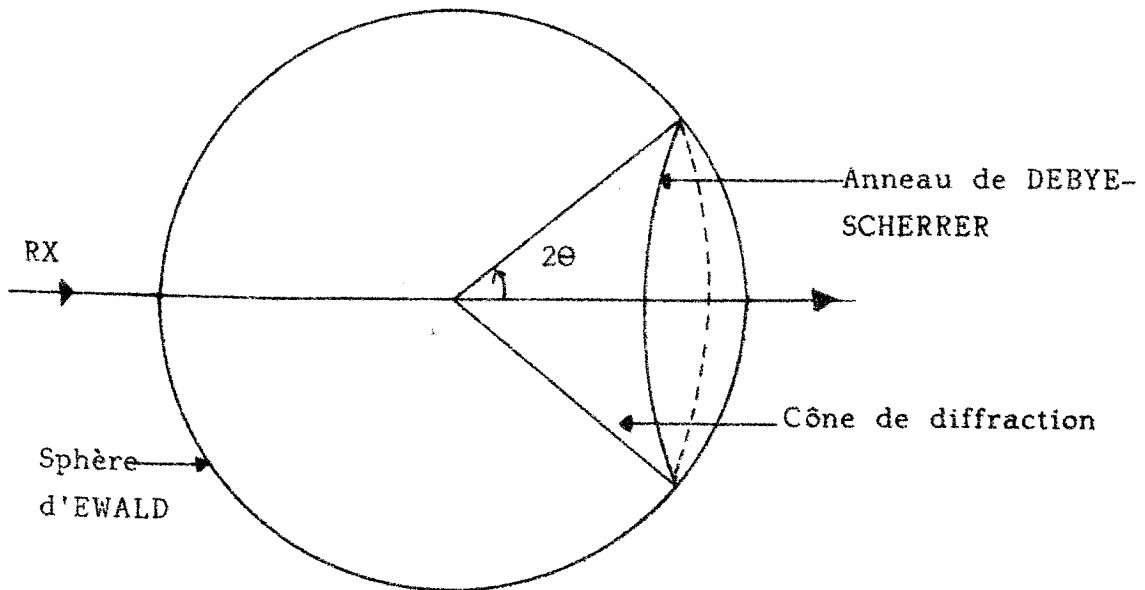
Il apparaît ainsi que pour un cristal de réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), n'ayant subi aucune substitution d'atomes, les raies de diffraction (réflexions de BRAGG) auront une intensité (corrigée du facteur de LORENTZ - polarisation et de l'absorption) proportionnelle à F^2 ; alors qu'un cristal de même réseau dont une partie des atomes a été substituée par des atomes différents, donnera des réflexions de BRAGG d'une intensité (corrigée comme précédemment)

proportionnelle à \bar{F}^2 .

Le diagramme de diffraction d'une solution solide s'interprète donc comme celui d'un corps pur de même réseau que la solution solide : les raies de diffraction sont dans le même rapport d'intensité que celles données par le corps pur .

- Intensités des raies de diffraction et facteur de structure

On sait que l'anneau de diffraction DEBYE-SCHERRER (raie D.S.) est représenté par l'intersection du cône de diffraction de demi-angle au sommet 2θ (où θ est l'angle de BRAGG) et de la sphère d'EWALD :



L'intensité par unité de longueur de la raie D.S.
(relative à une réflexion hkl) est donné (A.GUINIER ,1964) par :

$$I_{hkl} = K \cdot I_0 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A(\theta) \cdot F_{hkl}^2 \cdot n$$

où :

F_{hkl} est le facteur de structure correspondant à une réflexion (hkl) ;

I_0 , l'intensité du faisceau X incident ;

K est une constante à donnée et à température constante ;

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ est le facteur Lorentz-Polarisation qui combine l'effet de polarisation du faisceau X lors de la réflexion et le facteur de LORENTZ dû à la géométrie du montage ;

$A(\theta)$ est le facteur d'absorption ,

n est le facteur de multiplicité ;

D le facteur de DEBYE est négligé car il n'affecte que les raies de diffraction à grand angle .

Ainsi la mesure des intensités diffractées permet la détermination des facteurs de structure .

Quant aux intensités diffractées calculées , elles sont obtenues par calcul des facteurs de structure ; en effet , les intensités I_{hkl} sont proportionnelles aux carrés des facteurs de structure affectés des termes $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A(\theta) \cdot n$.

Ainsi, on a pour la matrice (mat.) et pour la solution solide (sol.sol.) :

$$(I_{hkl})_{mat.} = K \cdot I_0 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A(\theta)_{mat.} \cdot F_{hkl}^2 \cdot n$$

avec :

$$F_{hkl} = 4 f_{hkl}$$

$$(I_{hkl})_{\text{sol.sol.}} = K \cdot I_0 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A(\theta)_{\text{sol.sol.}} \cdot \bar{F}_{hkl}^2$$

avec :

$$\bar{F}_{hkl} = 4 (C_{A^f A} + C_{B^f B})_{hkl} \cdot$$

CHAPITRE II

LE SYSTEME Cu-Ni

II - LE SYSTEME Cu-Ni

II.1 - Diagramme d'équilibre

Le diagramme d'équilibre (ou diagramme de phases) représente la variation des limites à l'équilibre thermodynamique des phases en fonction de la température et de la composition .

Le diagramme de phases du système Cu-Ni (HANSEN ,1958) présente un fuseau formé de deux courbes reliant les températures de fusion de Cu et de Ni .

Ce diagramme est caractérisé par un domaine biphasé (solide et liquide) séparant deux phases homogènes : une phase liquide et une phase solide .

La courbe de liquidus de la figure 5 a été établie par : W. GUERTLER et al (1907) ; N.S. KURNAKOV et al (1907) et V.E. TAFEL (1908) alors que celle établie par P. de CESARIS (1913) l'est à des températures plus basses .

La courbe de solidus est basée seulement sur les données des courbes de refroidissement .

L'existence de séries continues de solutions solides a été confirmée par des études microscopiques (W. GUERTLER et al ,1907 ; N.S. KURNAKOV et al , 1907 ; V.E. TAFEL , 1908 ; A. KRUPKOWSKI , 1929) et des résultats d'analyses aux rayons X (E.C. BAIN , 1923 ; E.A. OWEN et al , 1923 ; H. LANGE , 1925 ; A. SACKLOWSKI , 1925 ; S. HOLGERSSON , 1926 ; L. VEGARD et H. DALE , 1928 ; E.A. OWEN et L. PICKUP , 1934 ; B.A. JOHNSEN et L. VEGARD , 1947) .

Les températures de CURIE déterminées par W. GUERTLER et al (1907) ; B. HILL (1902) ; B. GANS et A. FONSECA (1920) ; P. CHEVENARD (1923) ; V. MARIAN (1937) et M.A. WHEELER (1939) et portées sur le diagramme représentent la ligne de transformation magnétique . La température de CURIE correspondant à la température ambiante se situe au environ de 70,2 at % Ni (ou 68,5 % Ni poids) .

II.2 - Matériaux de base

Pour l'élaboration des solutions solides Cu-Ni à différentes

concentrations de Ni , nous utilisons des éléments purs fournis par MERCK . Le taux de pureté du Cuivre (en poudre) : 99,97 % et celui du Nickel (en poudre) est : 99,9 % .

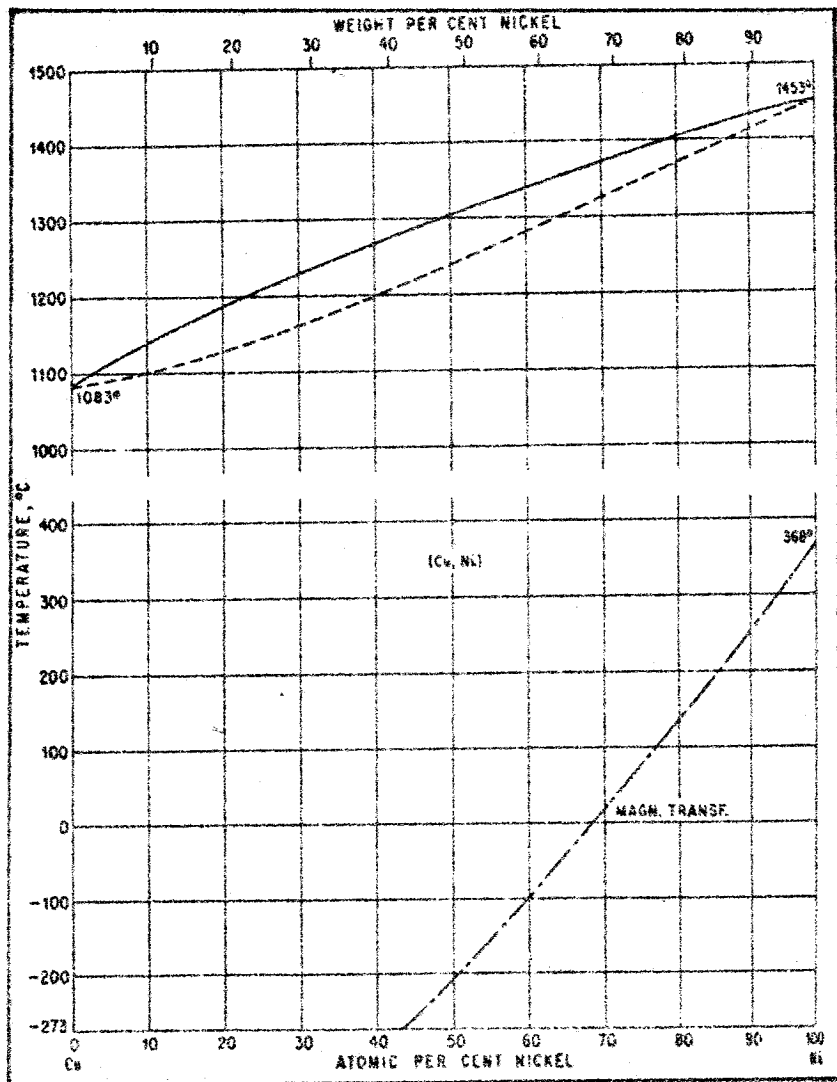


Fig 5 : Le diagramme d'équilibre du système Cu-Ni d'après (HANSEN , 1958) .

CHAPITRE III

METHODES EXPERIMENTALES

III - METHODES EXPERIMENTALES

III.1 - Elaboration et traitements thermiques

Les matériaux , Cuivre et Nickel , que nous utilisons pour l'élaboration des solutions solides Cu-Ni , sont en poudre .

Les taux de pureté de Cu et Ni sont respectivement : 99,97% et 99,9% , et leur température de fusion : 1083°C pour Cu et 1453°C pour Ni .

Pour obtenir une solution solide Cu-Ni , d'une concentration donnée de Ni , on mélange les proportions adéquates de Cuivre et de Nickel . Ce mélange de poudre métallique est mis sous forme de pastille de 13mm environ , au moyen d'une patilleuse (type PYE-UNICAM) pouvant produire une pression de 15 tf/mm² au maximum. Cette pastille est placée dans un four qui sera porté à une température de 1460°C .

III.1.1 - Montage d'élaboration

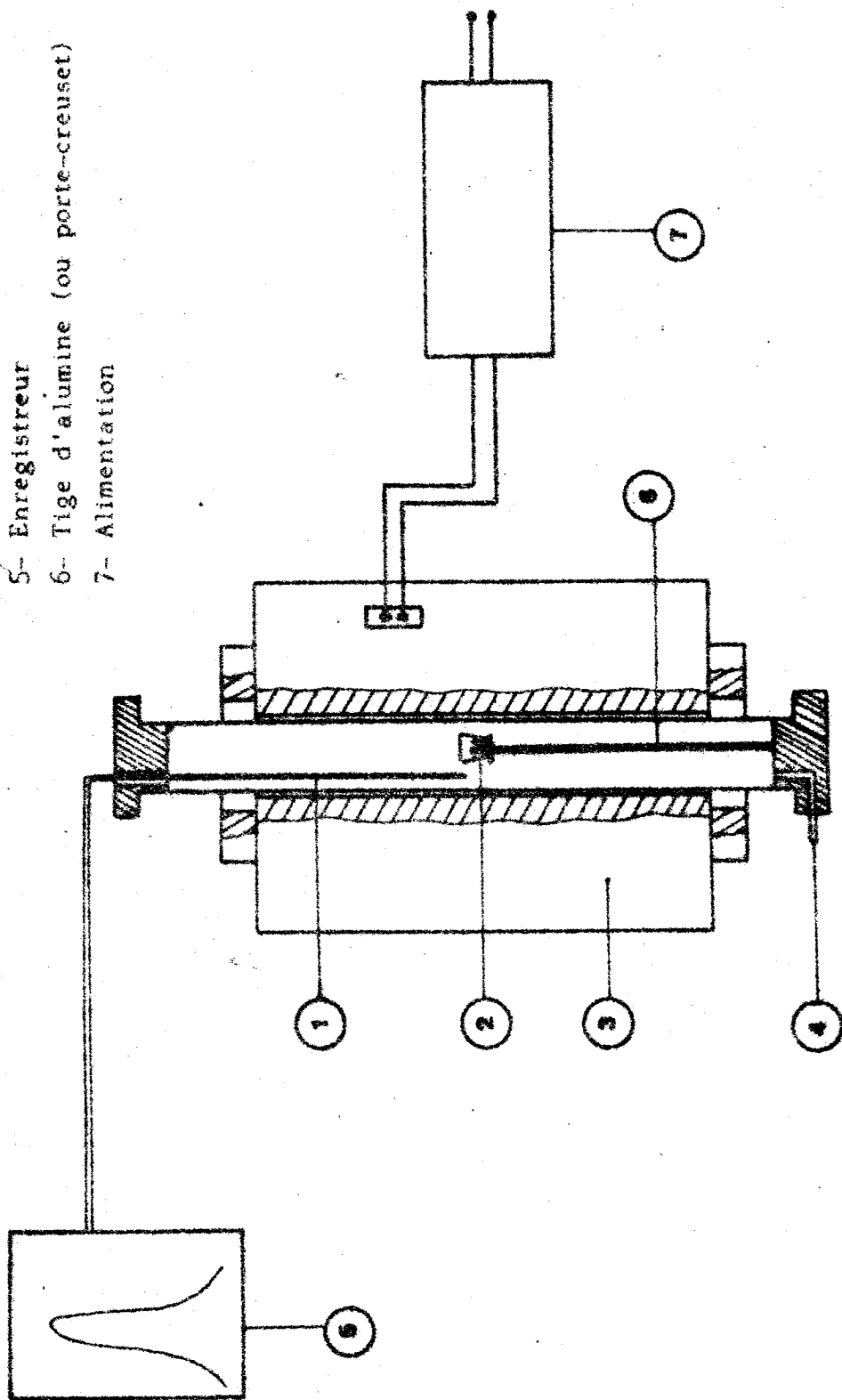
Le dispositif d'élaboration , représenté par la figure 6 , est constitué d'un four tubulaire "TRC ADAMEL" (1500°C), d'un tube de silice muni d'un dispositif permettant le passage d'un courant gazeux (Argon) d'une part , et l'introduction d'un porte creuset d'autre part . L'alimentation du four est munie d'un programmateur et d'un régulateur à affichage numérique type "CORESCI" .

Le tube en silice introduit dans le four est fermé à une extrémité par un bouchon d'alumine percé pour permettre l'introduction d'un thermocouple Pt-Rh-Pt 10% ; celui-ci est relié à un multimètre H.P. afin de mesurer la température au voisinage de l'échantillon et à un enregistreur qui donnera la courbe de refroidissement $T=f(t)$.

L'autre extrémité du four est fermée par un dispositif muni de deux orifices : l'un pour permettre l'arrivée du gaz inerte (courant d'Argon) et l'autre pour introduire une tige en alumine munie d'un support et d'un porte creuset . Cette tige permet une agitation du mélange contenu dans le creuset et ce , pour obtenir une bonne miscibilité .

Fig. 6 : Montage d'élaboration sous flux d'ARGON .

- 1- Thermocouple
- 2- Creuset
- 3- Four
- 4- Flux de gaz (ARGON)
- 5- Enregistreur
- 6- Tige d'alumine (ou porte-creuset)
- 7- Alimentation



III.1.2 - Mode opératoire

Pour préparer les solutions solides Cu-Ni à différentes concentrations de Ni , les différentes pastilles obtenues sont d'abord décappées superficiellement pour éliminer ces impuretés . Ensuite chaque pastille est placée dans un creuset en graphite ; celui-ci est porté à une température de 1460°C dans le four . Le chauffage du four de 20°C à 1460°C est effectué par pas de 600°C/h . Le four est maintenu à la température 1460°C durant trois heures . Au cours de ce temps , le creuset est agité plusieurs fois au moyen de la tige d'alumine . Pendant toute la durée de l'élaboration , de la température de maintien (1460°C) jusqu'à la température ambiante , le débit du courant d'argon est de 8l/mn ; ainsi , l'oxydation en volume de l'échantillon est évitée .

III.1.3 - Préparation des échantillons

Après élaboration des solutions solides pour différentes concentrations de Ni , on élimine la couche d'oxyde qui s'est formée à la surface des échantillons , ainsi que les éventuelles impuretés qui se seraient déposées au cours de l'élaboration . On leur fait subir , à cet effet , un polissage mécanique .

III.1.4 - Traitements thermiques

Après élaboration par fusion sous flux gazeux (argon) , l'échantillon Cu-Ni obtenu n'est pas homogène , les microcristaux obtenus étant formés de couches successives de teneur croissante en Cu .

Pour obtenir un échantillon homogène , il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique (recuit d'homogénéisation) .

La température d'homogénéisation est déterminée sur le diagramme de phases du système Cu-Ni , pour une concentration donnée de Ni : elle sera la plus élevée possible mais en étant inférieure à celle du solidus . Le recuit d'homogénéisation est suivi d'une trempe (de la température d'homogénéisation à celle , 20°C , d'une cuve d'eau) pour permettre de "figer" la structure homogène .

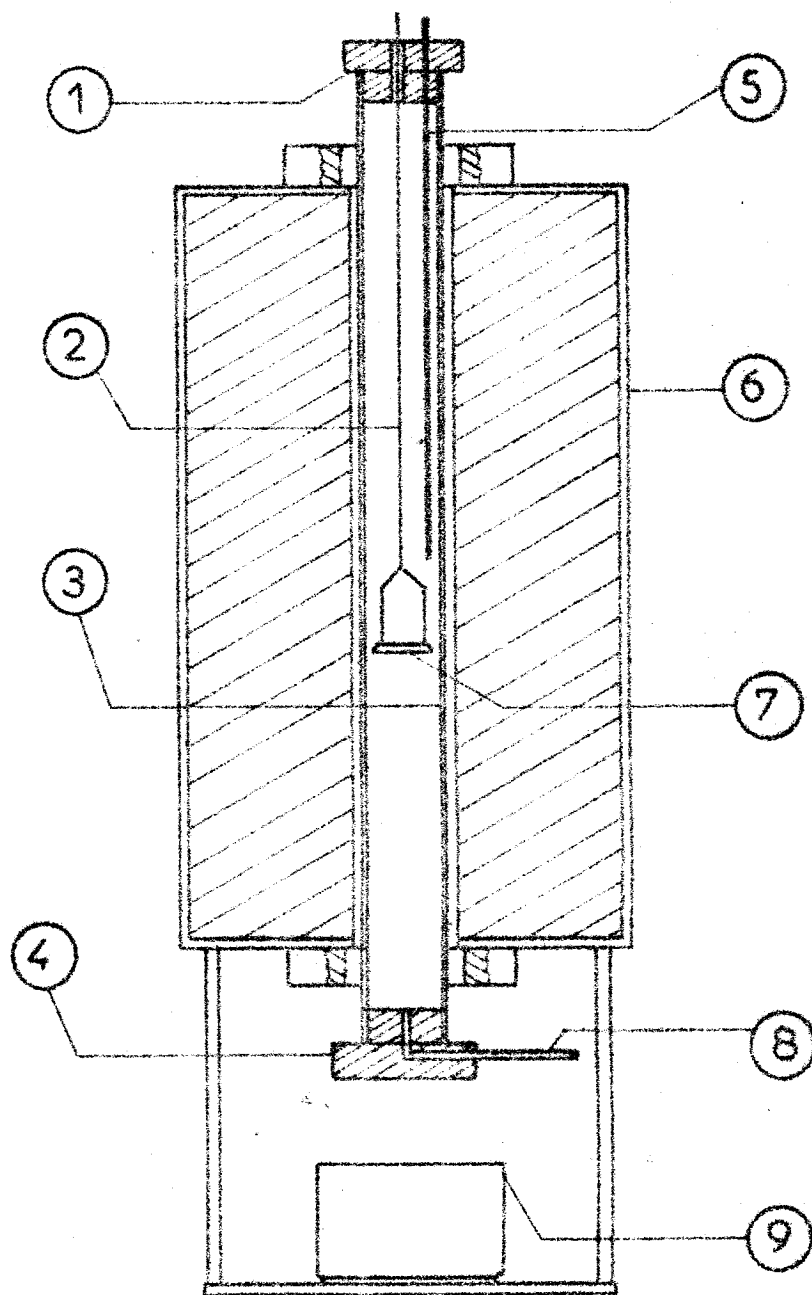


Fig. 7 : Dispositif des traitements thermiques.

- 1-4- Bouchons
- 2- Fil de suspension
- 3- Tube en silice
- 5- Thermocouple
- 6- Four
- 7- Nacelle porte-échantillons
- 8- Arrivée d'argon
- 9- Bac de trempe

III.1.4.1 - Dispositif de recuit d'homogénéisation et de trempe

La température d'homogénéisation est fournie par le four qui a servi à l'élaboration . Une nacelle en graphite contenant l'échantillon, est suspendue par un fil de tungstène à l'intérieur du four de la fig. 7 . Ce fil peut-être détaché au moyen d'une vis de serrage et permettre ainsi la trempe de l'échantillon . Le bac de trempe est constitué par une cuve remplie d'eau dont la température est contrôlée par un thermomètre . La distance nacelle-bac de trempe est de 30cm environ .

III.1.4.2 - Mode opératoire

L'échantillon préalablement décapé est mis dans la nacelle ; puis le four est porté à la température d'homogénéisation , sous flux d'argon . La durée d'homogénéisation est de trois heures , toujours sous flux d'argon . Après , au moyen de la vis de serrage , on effectue la trempe . L'échantillon obtenu après trempe subi à nouveau un décapage , puis par limage on recueille la poudre qui servira à l'analyse aux rayons X .

III.2 - Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X utilisée pour caractériser la solution solide est celle de DEBYE-SCHERRER qui nécessite l'utilisation de l'échantillon sous forme de poudre .

III.2.1 - Principe

L'échantillon en poudre , donc polycristallin , est constitué d'un grand nombre de petits cristaux (1/100 à 1/1000 mm de taille) orientés de façon quelconque ; il existe toujours parmi eux , un certain nombre qui présente au faisceau X , une famille de plans (hkl) donnée sous une incidence satisfaisant la relation de BRAGG :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

où :

λ est la longueur d'onde utilisée

d la distance interréticulaire

θ l'angle formé par le faisceau X incident et le plan (hkl) .

Ces cristaux donnent alors un faisceau diffracté sous l'angle 2θ ; or , des cristaux de toute orientation sont présents dans l'échantillon et donnent des rayons diffractés qui couvrent la surface d'un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et pour demi-angle au sommet 2θ .

A chaque plan réticulaire du cristal , correspond un cône de rayons diffractés à condition que : $\frac{\lambda}{2d} < 1$.

L'intersection de ces cônes de diffraction et de la sphère d'EWALD représentent les anneaux de diffraction DEBYE-SCHERRER (ou raies D.S.) de la figure 8 .

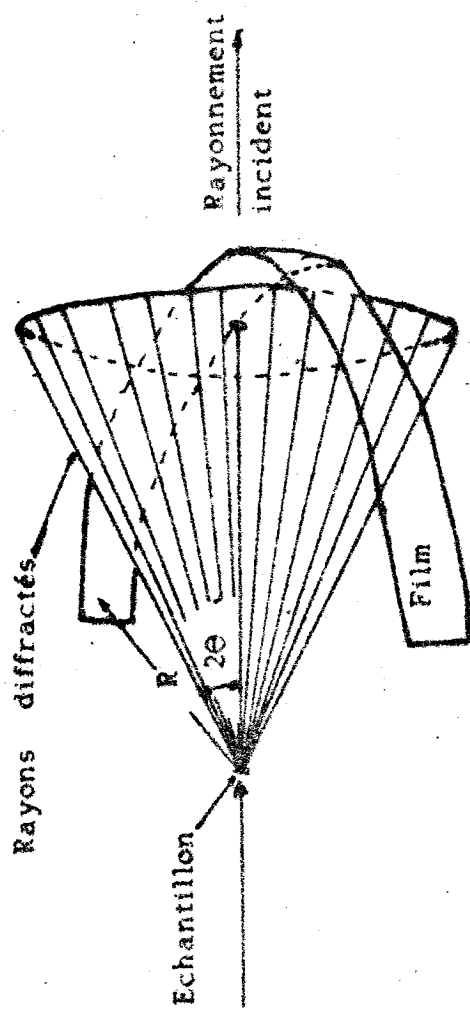


Fig. 8 : Formation d'un anneau de DEBYE-SCHERRER .

III.2.2 - Technique

L'appareillage représenté sur la figure 9 comprend :

- un générateur de rayons X
- un collimateur destiné à obtenir un faisceau de rayons X fin
- une chambre à l'intérieur de laquelle un film est appliqué
- un porte-échantillon animé d'un mouvement de rotation qui permet d'obtenir des anneaux de diffraction d'intensité uniforme
- un "puits" qui intercepte le faisceau direct , sans provoquer de diffusion parasite qui risque de voiler le film
- un filtre qui laisse passer seulement la raie K_{α} .

III.2.2.1 - Chambre DEBYE-SCHERRER

Elle est constitué d'une cavité cylindrique de diamètre intérieur 114,83 mm et de hauteur intérieure 35 cm .

Le collimateur et le "puits" sont diamétralement opposés alors que le porte-échantillon est situé au centre de la chambre , le long de son axe .

III.2.2.2 - Echantillon

L'échantillon se présente sous forme d'un bâtonnet de poudre de quelques dixièmes de mm de diamètre .

Pour l'obtenir , la solution solide en poudre est introduite

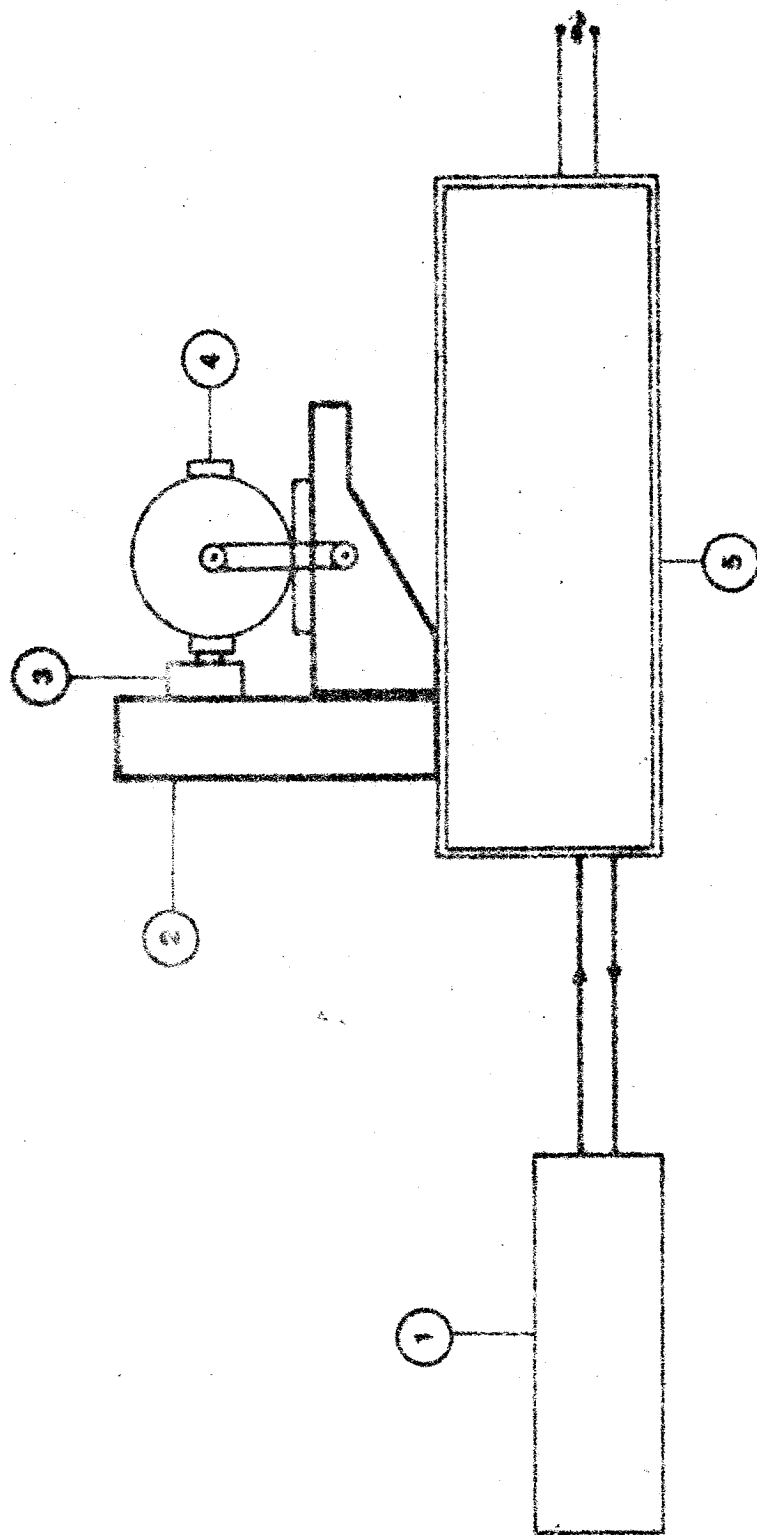


Fig. 9 : Schéma du montage de diffraction (DEBYE-SCHERRER) .

- 1- Refroidisseur
- 2- Tube à rayons X
- 3- Filtre de Nickel
- 4- Chambre (DEBYE-SCHERRER)
- 5- Générateur

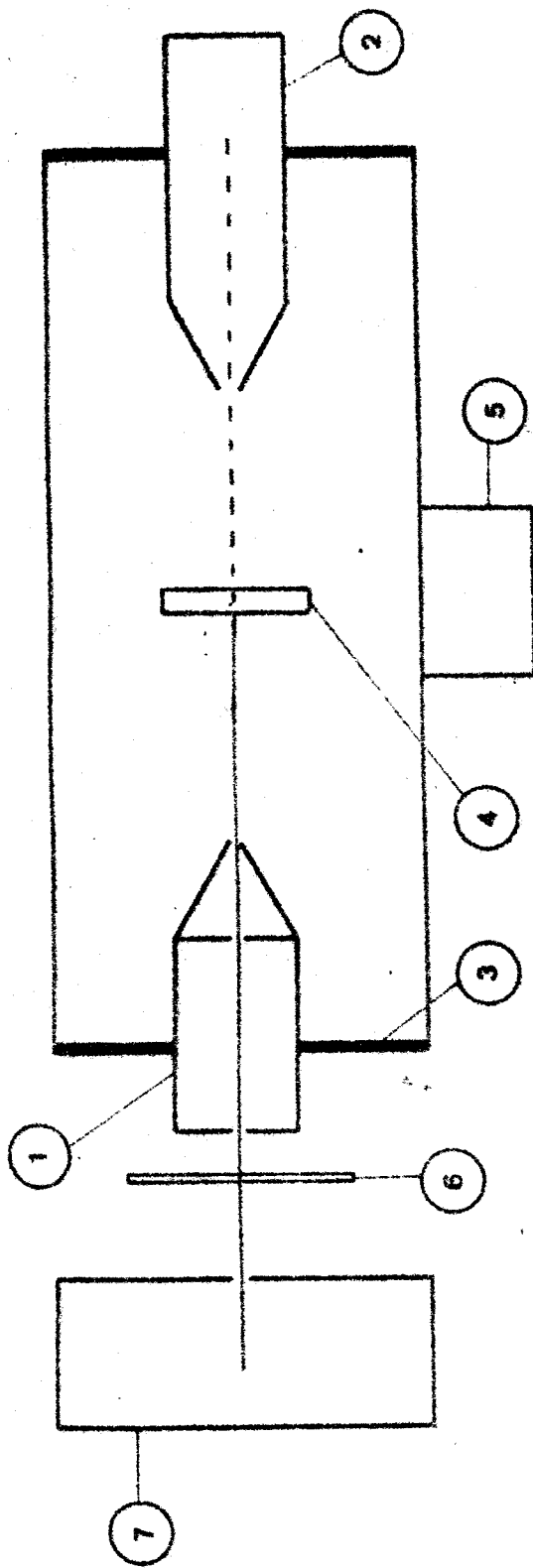


Fig. 10 : Coupe schématique d'une chambre DEBYE-SCHERRER.

- 1- Collimateur
- 2- Puits
- 3- film photographique
- 4- Echantillon
- 5- Moteur
- 6- Filtre monochromateur
- 7- Tube (RX)

dans un capillaire (diamètre 0.5 mm) en verre de LINDEMANN (verre transparent aux rayons X) .

Le bâtonnet est placé sur le porte-échantillon perpendiculairement au faisceau X .

Un réglage est nécessaire pour amener en coïncidence l'axe du bâtonnet avec celui de la chambre .

III.2.2.3 - Générateur et tube de rayons X

Le tube de rayons X , genre tube scellé , dont l'antichambre est en cuivre est soumis , grâce au générateur , à une d.d.p. de 40. kV avec un débit de 20 mA de manière à exciter la raie désirée avec une intensité suffisante . Un filtre de Ni laisse passer seulement la raie K_{α} ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1.542 \text{ \AA}$) .

III.3 - Détermination du paramètre de réseau

III.3.1 - Principe et précision de la mesure

On sait que pour chaque type de réseau cristallin , l'espacement interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans (hkl) est relié au paramètre a de la maille ; et comme , la relation de BRAGG nous donne d_{hkl} , si on connaît l'angle de BRAGG θ_{hkl} , la connaissance de θ_{hkl} nous permet de déterminer a .

En différentiant la relation de BRAGG par rapport à d et θ , λ étant constant , on trouve :

$$\frac{\delta d}{d} = - \frac{\delta \theta}{\text{tg} \theta}$$

et en passant aux erreurs maximales :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\text{tg} \theta}$$

L'erreur commise sur d diminue lorsque θ est voisin de 90° .

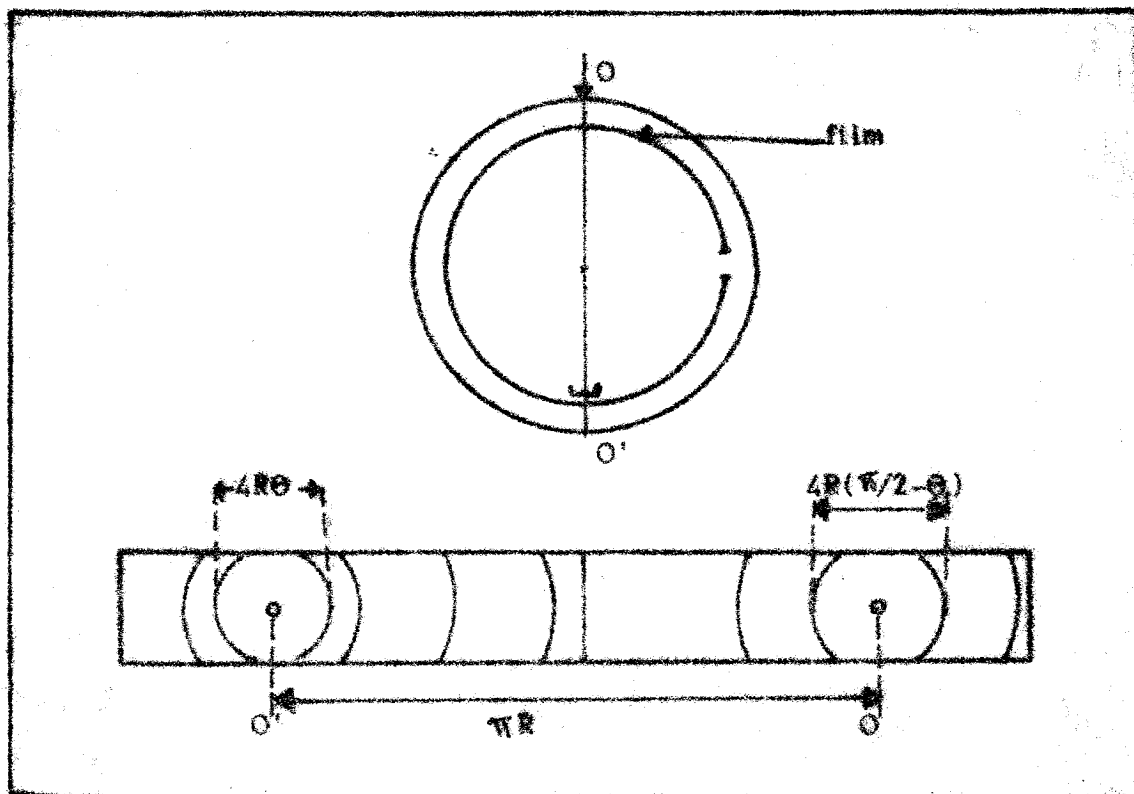
III.3.2 - Méthode DEBYE- SCHERRER (D.S.)

Les principales sources d'erreurs dans la détermination de θ , pour cette méthode (CULLITY , 1978) , sont les suivantes :

- a/ contraction du film
- b/ rayon R de la chambre incorrect
- c/ décentrage de l'échantillon
- d/ absorption de l'échantillon .

Les erreurs provenant de a/ et b/ sont éliminées par le montage dit de STRAUMANIS . Dans ce montage, les extrémités du film sont à 90° du diamètre suivi par le faisceau incident .

Les milieux des anneaux D.S. en avant et en arrièresont situés aux extrémités d'un diamètre O et O' et représentent ainsi un angle de 180° .



Un déplacement de l'échantillon parallèlement au faisceau de ϵR provoquera une erreur égale à $\frac{\epsilon}{2} \sin 2\theta$ sur θ (GUINIER, 1964).

Cette erreur est éliminée lors de la pose de l'échantillon, grâce au dispositif de centrage.

L'erreur systématique due à l'absorption de l'échantillon est compensée par la méthode d'extrapolation de NELSON et RILEY (1945) où la fonction d'extrapolation est donnée par :

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

III.3.3 - Cas du système cubique à faces centrées (c.f.c.)

On sait que la distance interréticulaire d'une famille de plans d'indices (hkl) est reliée au paramètre a de la maille par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Précision de la mesure

Si R le rayon de la chambre D.S. et 2l le diamètre de l'anneau de diffraction D.S., la relation :

$$2l = 4R\theta$$

nous donne :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta l}{l} \theta = \frac{\Delta l}{2R}$$

et par conséquent :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta l}{2R} \cotg \theta$$

Δl représente l'erreur de lecture commise lors de la détermination de Θ ; elle est de l'ordre :

$$\Delta l = 0.5\text{mm} .$$

CHAPITRE IV

RESULTATS et INTERPRETATIONS

IV - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV.1 - Résultats

IV.1.1 - Caractérisation des solutions solides

Après élaboration d'une série d'échantillons Cu-Ni à différentes concentrations de Ni, on procède à leur traitement thermique ; ce traitement qui consiste à les porter à une température proche mais inférieure à celle du solidus permet leur homogénéisation. Il se fait sous flux d'Argon durant 3 heures. Puis cette structure homogène est "figée" par trempe ; et les échantillons de poudre obtenus par limage vont permettre l'obtention de diagrammes :

Des calculs d'intensités de raies de diffraction ont été effectués pour Cu et pour la solution solide Cu30%Ni prise comme exemple (tableaux 1, 2 et 3). Ces calculs montrent que les intensités de Cu et de Cu30%Ni sont dans le même rapport d'intensité, ces intensités étant rapportées à celle de la raie (111) la plus intense.

Ces calculs confirment que la solution solide doit avoir le même réseau que celui de la matrice Cu. Lorsque la concentration de Ni dépasse 50%, la matrice devient Ni (Ni et Cu ont la même structure c.f.c.) ; ce qui est effectivement observé sur le diagramme 3. Le rapport d'intensité de Cu et de Cu-Ni est apprécié qualitativement.

Les diagrammes de diffraction relatifs à cette série de solutions solides montrent que les cinq raies de diffraction sont observées aux positions angulaires analogues à celle du cuivre pur (ou solvant) diagrammes 1 et 2 et qu'elles décroissent dans le même rapport d'intensité ; on en déduit que ces solutions solides conservent la structure c.f.c. de la matrice. Les atomes de nickel sont donc répartis au hasard des noeuds du réseau de cuivre, et ne modifie pas la nature du réseau ; cependant le paramètre de réseau change, car les volumes des deux atomes sont différents.

- Calcul d'intensités des raies de diffraction :

Diagramme 1 (Cu pur) .

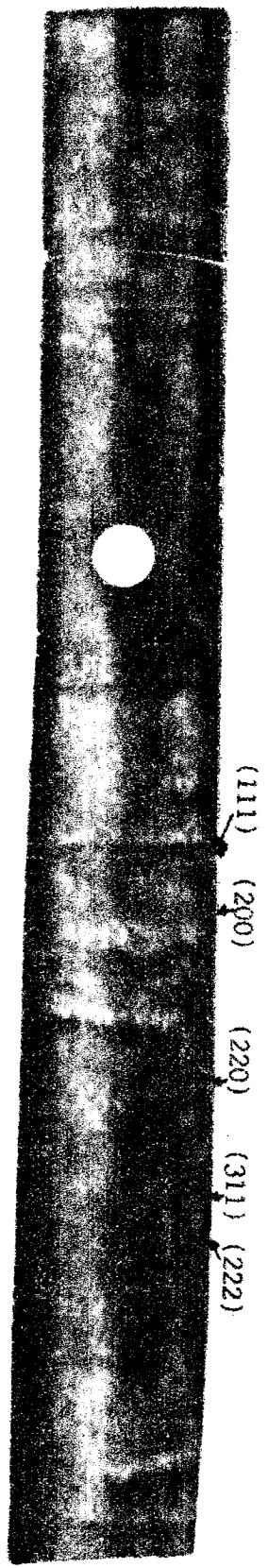


Diagramme 2 (Cu30%Ni) .

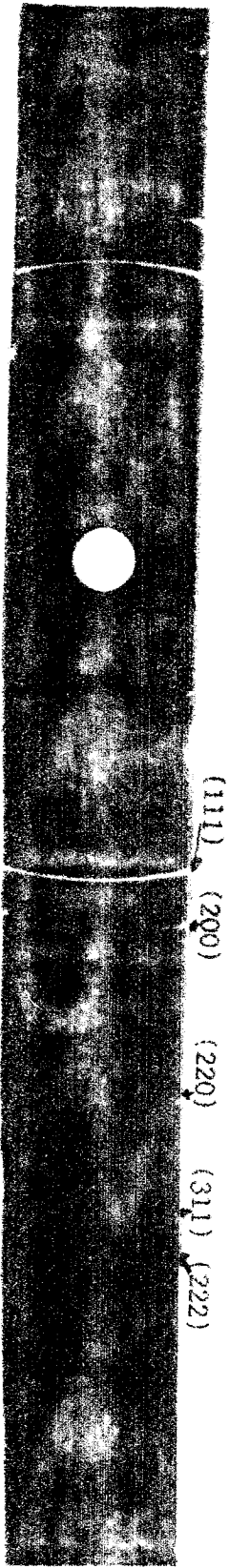
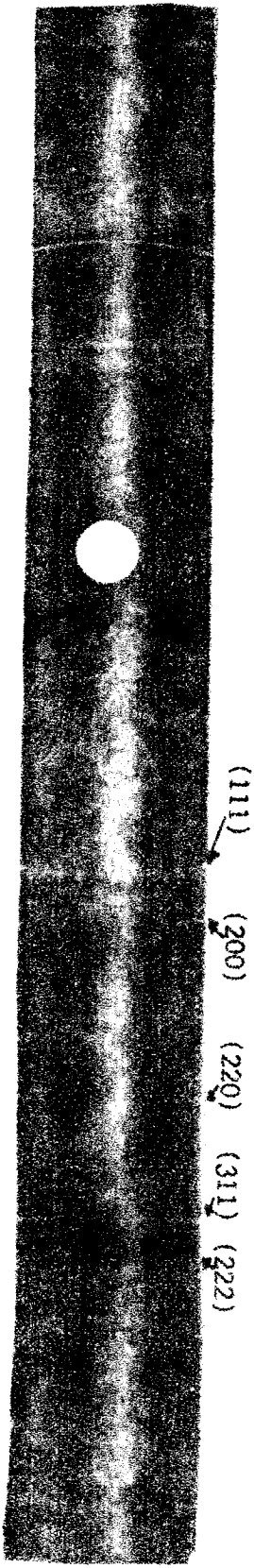


Diagramme 3 (Ni pur) .



Les intensités des raies de diffraction sont proportionnelles à F^2 pour la matrice et à F^2 pour la solution solide .
F est donné par :

$$F = 4 (C_{Cu} f_{Cu} + C_{Ni} f_{Ni})$$

où :

- C_{Cu} : concentration atomique du cuivre .
- C_{Ni} : concentration atomique du nickel .
- f_{Cu} : facteur de diffusion atomique de Cu .
- f_{Ni} : facteur de diffusion atomique de Ni .

Les facteurs de diffusion atomique de Cu et de Ni , f_{Cu} et f_{Ni} sont déterminées à partir des courbes figure 11 , donnant f en fonction du module du vecteur de diffusion $|\vec{s}|$ (B.B.CULLITY , 1978) .

Les valeurs du coefficient d'absorption $A(\theta)$ sont déterminées pour toute valeur de μ , ρ et r .

où :

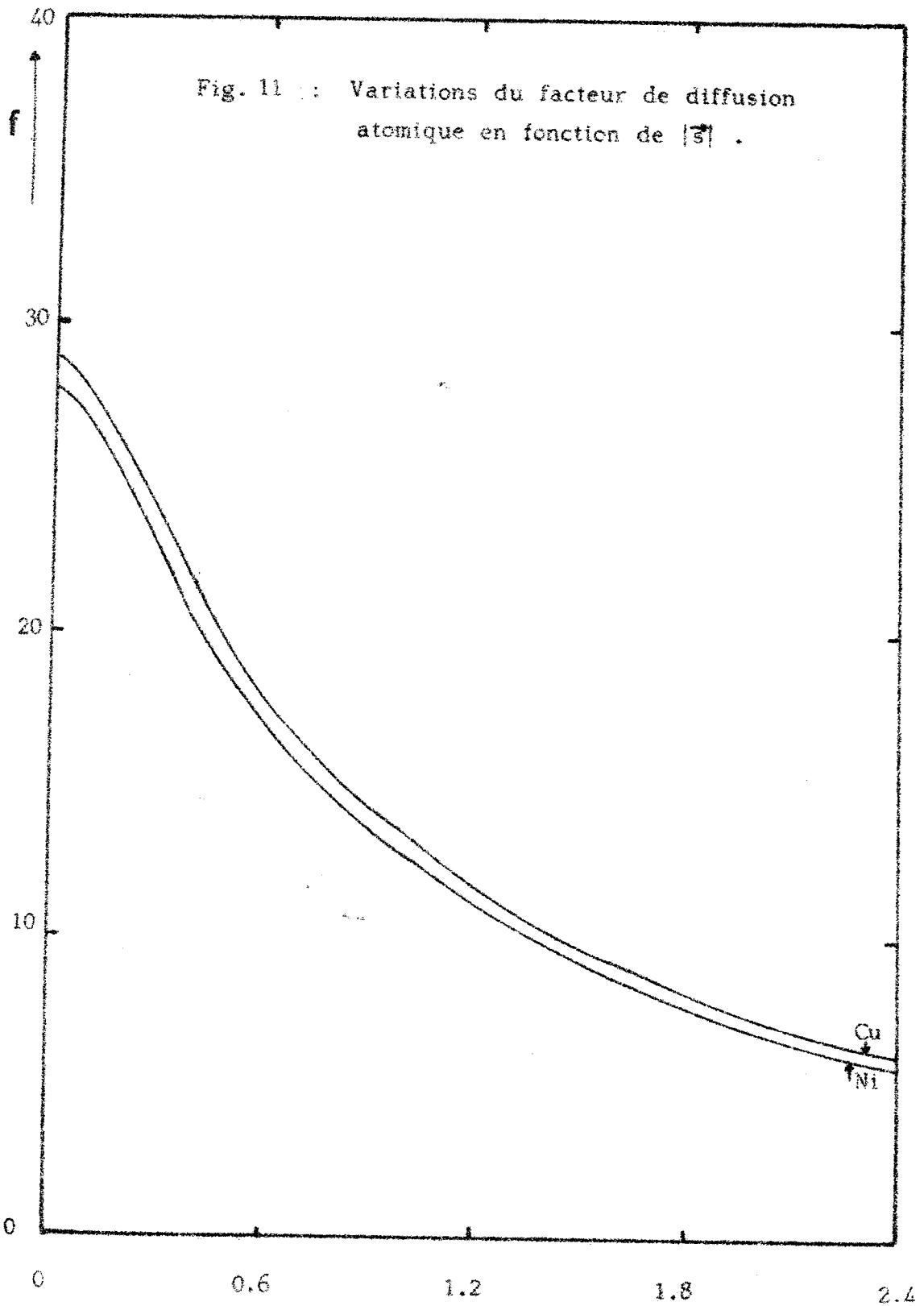
- μ est le coefficient d'absorption linéaire massique .
- ρ est la densité .
- r est le rayon de l'échantillon cylindrique .

Le coefficient de LORENTZ-POLARISATION :

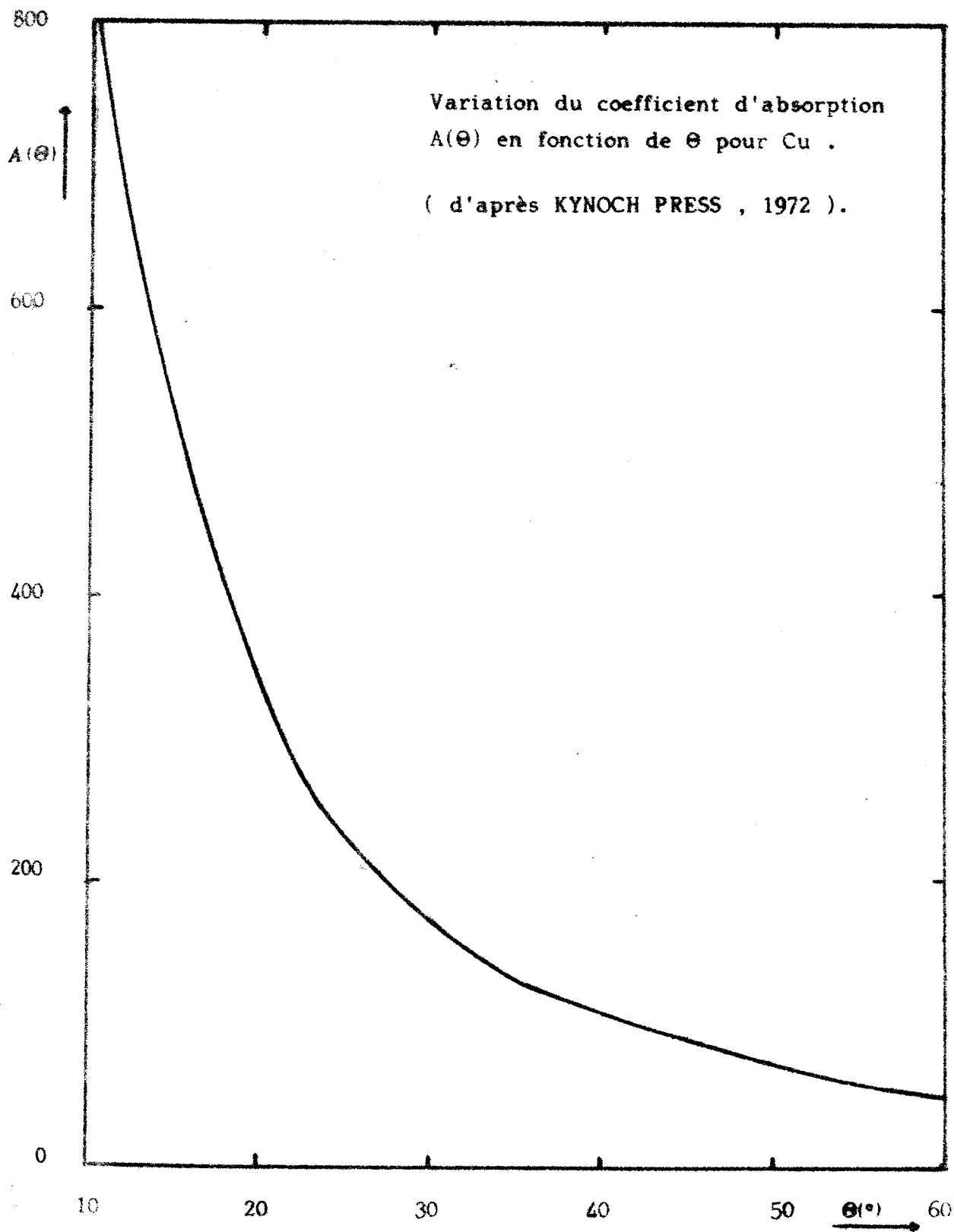
$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \text{ est déterminé pour chaque raie de spectre DEBYE-SCHERRER .}$$

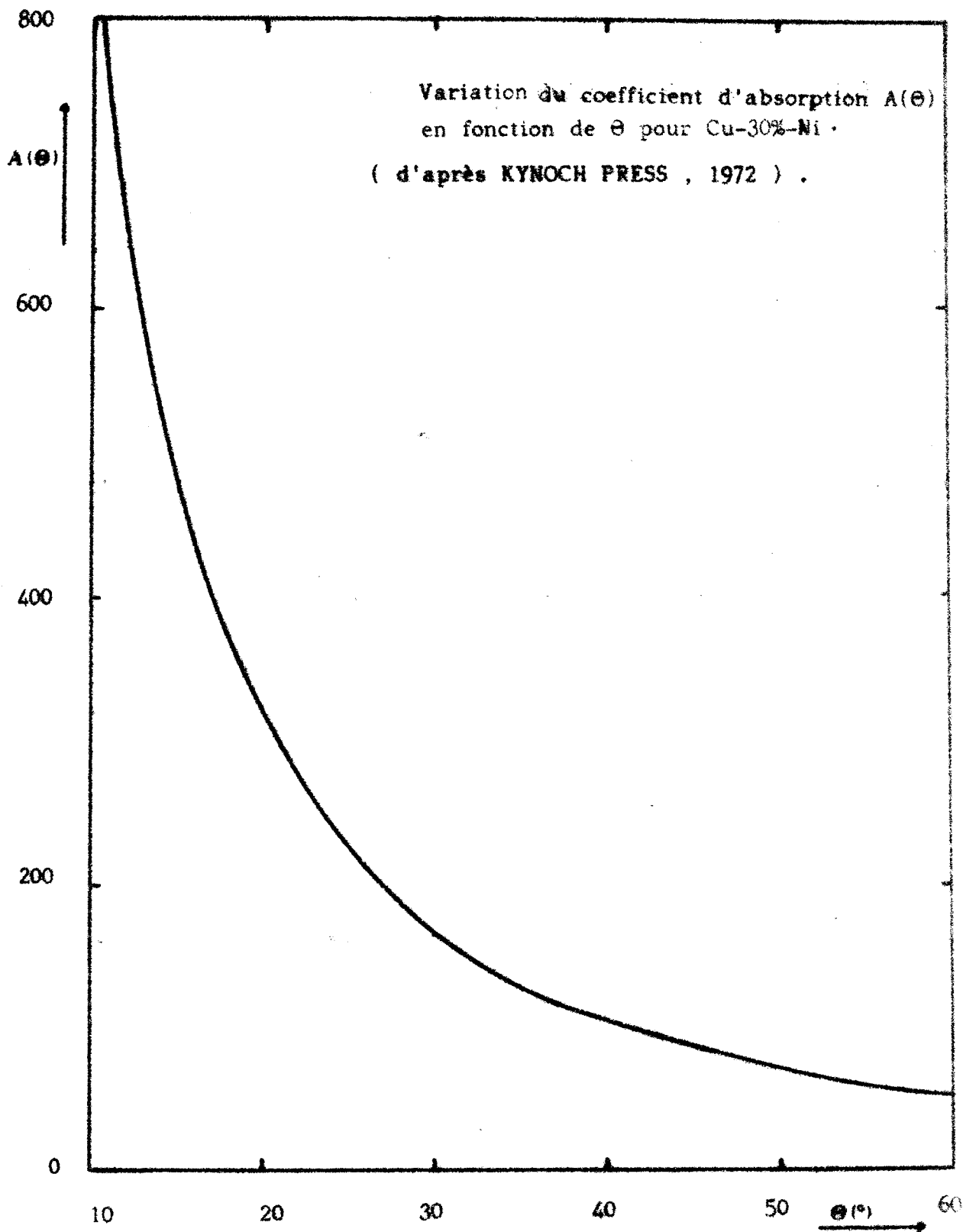
n : le facteur de multiplicité est donné sur les tables de cristallographie .

Les tableaux 1 , 2 et 3 résument les calculs d'intensités .



$\longrightarrow |\vec{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$





h k l	$\theta(^{\circ})$	$ \bar{r} = 2\sin\theta/\lambda$	$\theta(^{\circ})_{ss}$	$ \bar{r} _{ss} = 2\sin\theta_{ss}/\lambda$
1 1 1	21.70	0.47	21.95	0.48
2 0 0	25.30	0.55	25.60	0.56
2 2 0	37.10	0.78	37.54	0.79
3 1 1	45.00	0.92	45.54	0.93
2 2 2	47.60	0.96	48.20	0.97

Tableau : 1 Reflexions de BRAGG obtenues pour Cu et Cu30%Ni .

h k l	f_{Cu}	$(f_{Cu})_{ss}$	$(f_{Ni})_{ss}$	F_{Cu}	F_{ss}
1 1 1	20.4	20.2	19.2	81.6	7953.32
2 0 0	19	19.8	17.8	76	7666.64
2 2 0	15.4	15.2	14.6	61.6	6003.99
3 1 1	14	13.9	13.2	56	5471.32
2 2 2	13.7	13.6	12.8	54.8	5338.66

Tableau : 2 Facteurs de structures calculés pour Cu et Cu30%Ni .

h k l	A(θ)	A(θ) _{ss}	L _p	L _{p ss}	F ² _{Cu}	n	F ² _{ss}	I _{hkl} /I ₁₁₁	I _{hkl} /I ₁₁₁ _{ss}
1 1 1	296	278	12	11.6	6658.56	8	63255299.02	1	1
2 0 0	225	220	8.5	8.3	5776	6	58777368.89	0.3503	0.3880
2 2 0	120	116	3.7	3.6	3794.56	12	36047895.92	0.1069	0.1088
3 1 1	90.6	86	2.8	2.8	3136	24	29935342.54	0.1009	0.1042
2 2 2	80	75	2.7	2.7	3003.04	8	28501290.60	0.0274	0.0278

Tableau : 3 Intensités relatives calculées des réflexions de BRAGG pour Cu et Cu30%Ni .

N.B. : Toutes les grandeurs calculées et indicées de ss , sont relatives à la solution solide Cu30%Ni .

N.B. : Toutes les grandeurs calculées et affectées de ss en indice, correspondant à la solution solide Cu30%Ni .

IV.1.2 - Paramètre de réseau des solutions solides

IV.1.2.1 - Calcul du paramètre de réseau

A partir de la méthode DEBYE-SCHERRER , nous avons déduit le paramètre de réseau . On sait qu'à chaque raie du spectre de DEBYE- SCHERRER correspond une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) .

La relation de BRAGG donne :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

et on sait que :

$$a_{hkl} = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Les mesures des distances interréticulaires ont été effectuées à température ambiante . Les différentes reflexions de BRAGG sont voisines . Les variations de a sont dûes au fait que l'erreur commise sur a est fonction de θ ; et que cette erreur est nulle pour $\theta = \pi/2$ (voir page 35) . Afin d'éliminer cette erreur , on représente a en fonction du terme d'extrapolation :

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) .$$

En extrapolant pour $F(\theta) = 0$, on obtient a . Les tableaux de 4 à 15 donnent les valeurs de a obtenues pour chaque reflexion (hkl) ainsi que celle de $F(\theta)$ et les figures de 12 à 23 représentent les différentes extrapolations effectuées .

Les valeurs de a des solutions solides en fonction de la concentration de Ni sont représentées sur la figure 24 , la droite en pointillés représente la loi de VEGARD , loi selon laquelle

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	21.7	25.3	37.1	45	47.6
a (Å)	3.610	3.612	3.613	3.614	3.614
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.307	1.882	1.019	0.672	0.582

Tableau 4 : Cu

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.3	26	38.3	46.5	49.3
a (Å)	3.515	3.518	3.519	3.523	3.524
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.228	1.802	0.958	0.619	0.528

Tableau 5 : Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	21.7	25.3	37.2	45.2	47.8
a (Å)	3.603	3.605	3.606	3.607	3.608
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.307	1.882	1.013	0.665	0.575

Tableau 6 : Cu-5%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	21.8	25.4	37.3	45.3	47.9
a (Å)	3.595	3.597	3.598	3.599	3.599
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.294	1.872	1.008	0.661	0.572

Tableau 7 : Cu-10%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	21.9	25.5	37.4	45.5	48.1
a (Å)	3.584	3.585	3.587	3.588	3.588
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.280	1.861	1.003	0.654	0.565

Tableau 8 : Cu-20%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	21.9	25.6	37.5	45.5	19.3
a (Å)	3.572	3.573	3.578	3.582	3.583
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.280	1.851	0.998	0.650	0.562

Tableau 9 : Cu-30%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22	25.6	37.7	45.8	48.4
a (Å)	3.563	3.564	3.568	3.569	3.570
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.267	1.851	0.988	0.643	0.556

Tableau 10 : Cu-40%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.1	25.7	37.8	45.9	48.6
a (Å)	3.553	3.556	3.559	3.561	3.561
$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$	2.254	1.841	0.982	0.640	0.549

Tableau 11 : Cu-50%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.1	25.8	37.9	46	48.7
a (Å)	3.545	3.547	3.552	3.554	3.555
$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$	2.254	1.831	0.977	0.636	0.549

Tableau 12 : Cu-60%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.2	25.8	38	46.1	48.9
a (Å)	3.536	3.539	3.544	3.546	3.546
$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$	2.241	1.831	0.972	0.632	0.540

Tableau 13 : Cu-70%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.2	25.8	38.1	46.3	49
a (Å)	3.534	3.536	3.537	3.538	3.538
$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$	2.241	1.831	0.967	0.625	0.537

Tableau 14 : Cu-80%-Ni

h k l	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
θ (°)	22.3	25.9	38.2	46.4	49.2
a (Å)	3.523	3.526	3.529	3.530	3.531
$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$	2.228	1.821	0.962	0.622	0.531

Tableau 15 : Cu-90%-Ni .

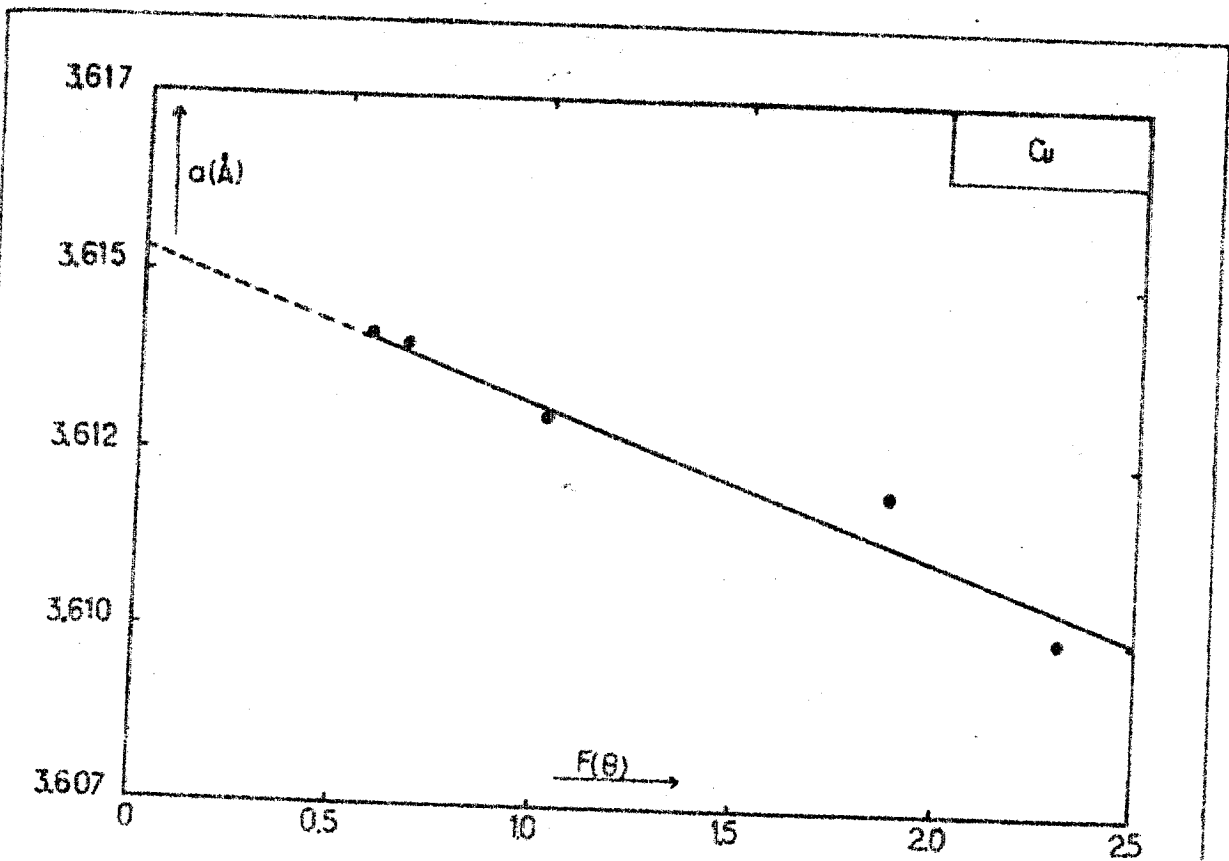


Fig. 12

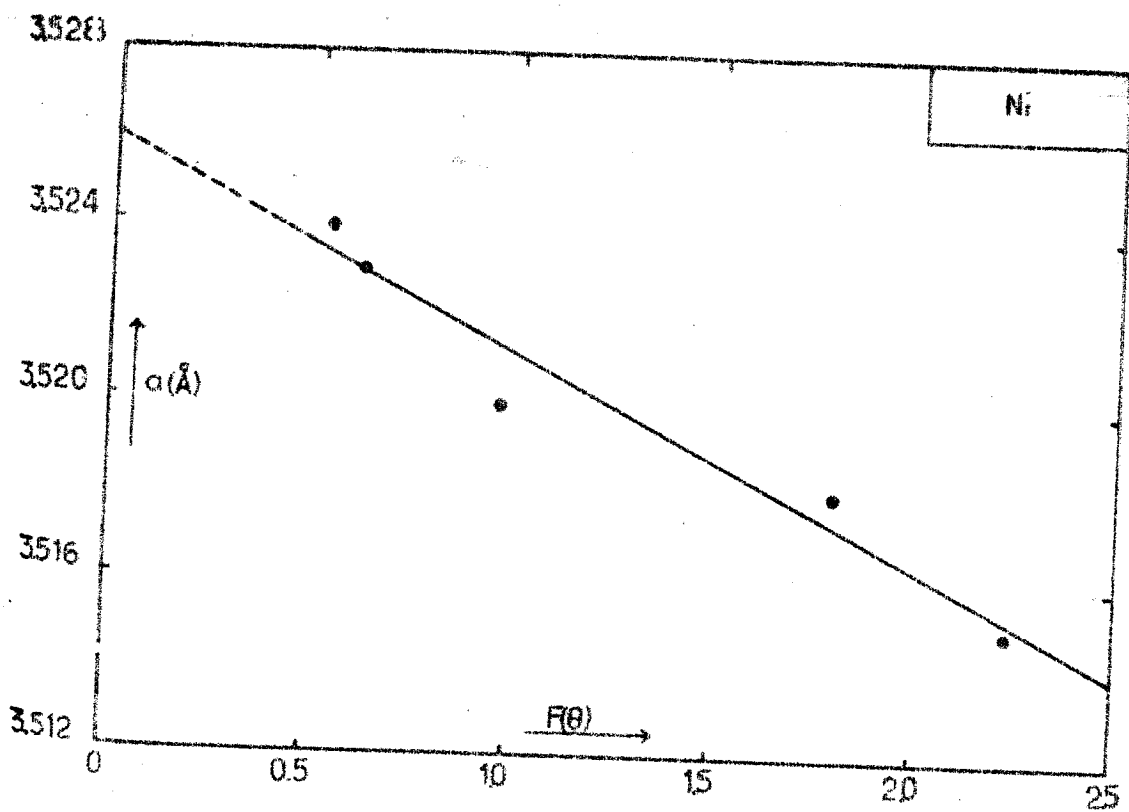


Fig. 13

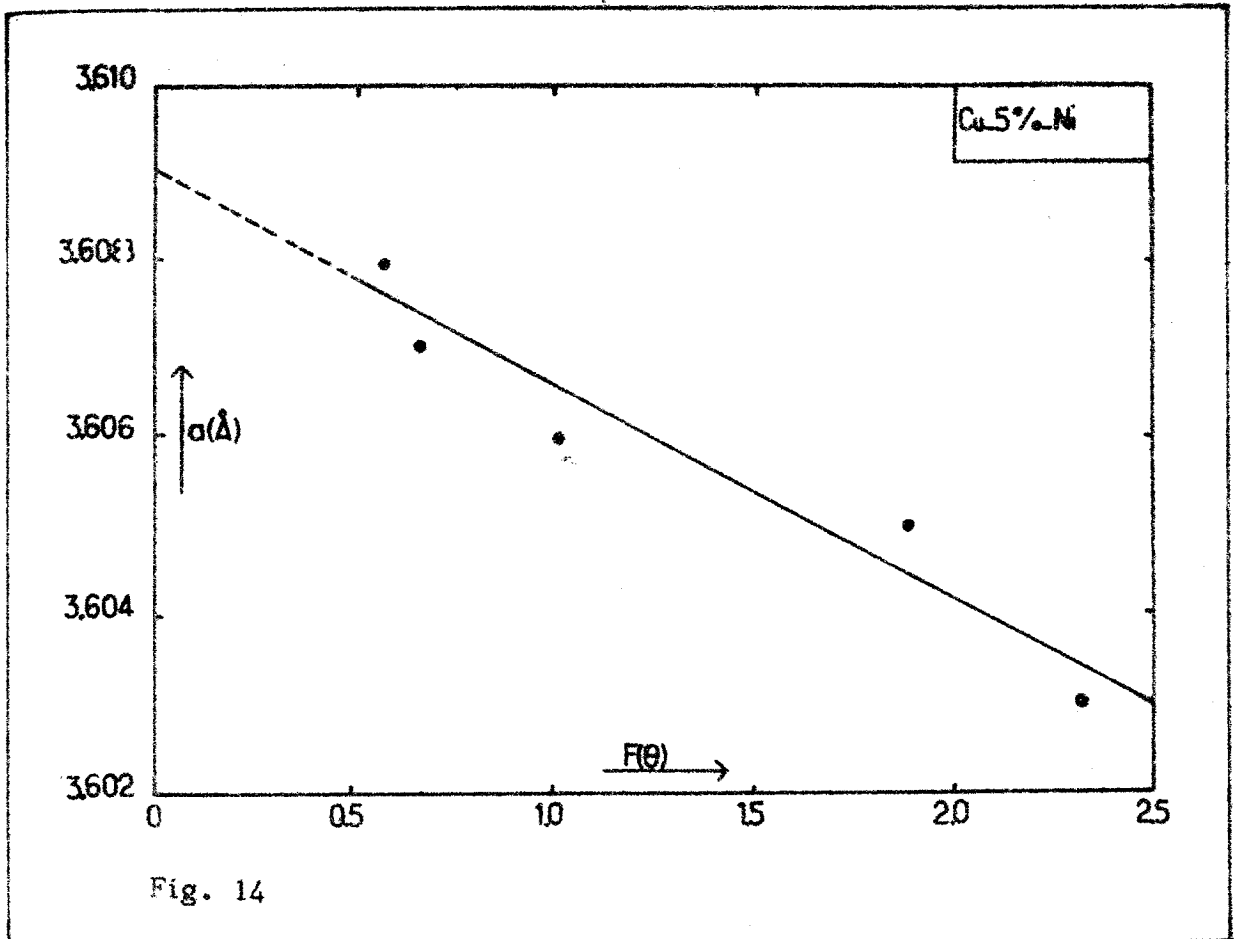


Fig. 14

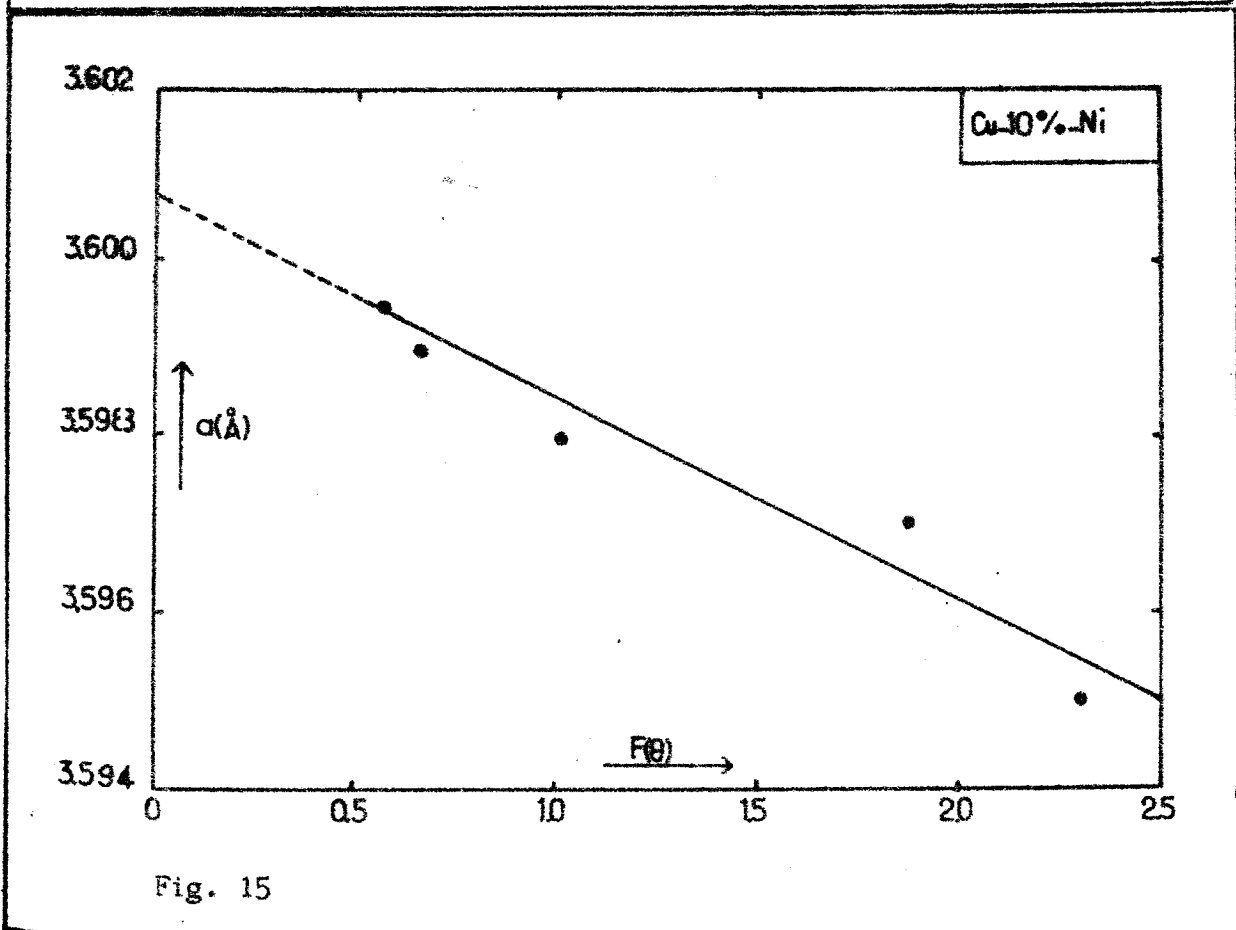


Fig. 15

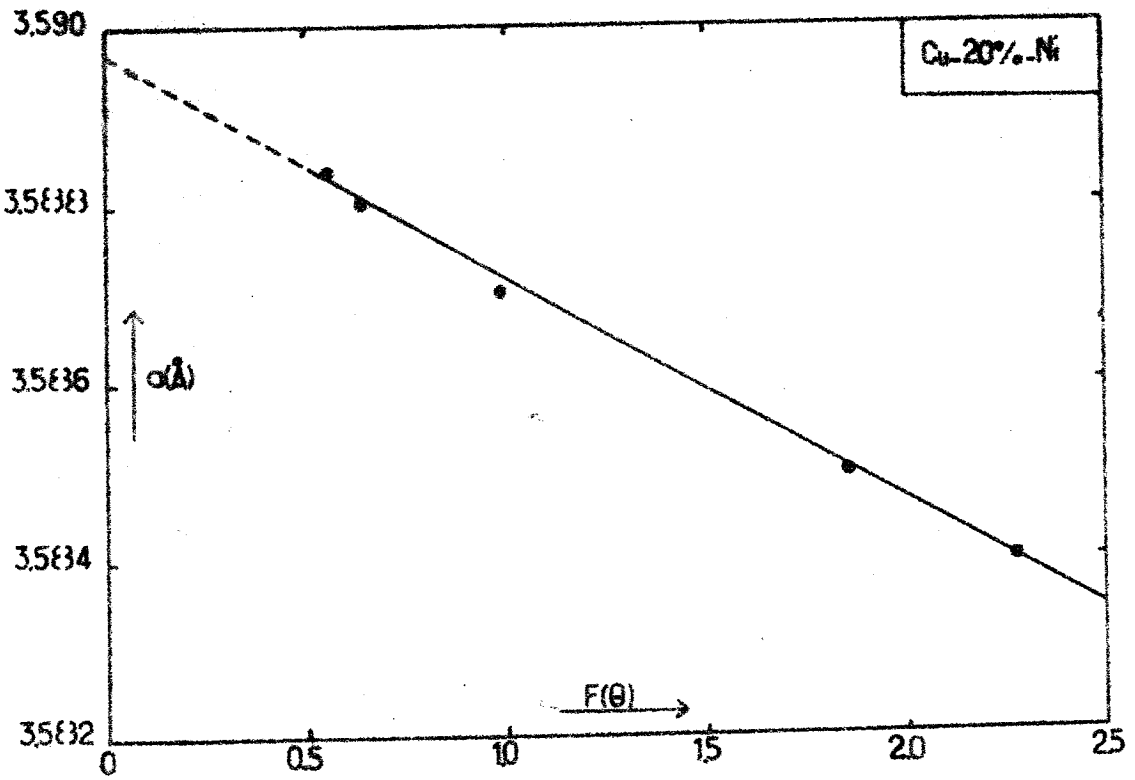


Fig. 16

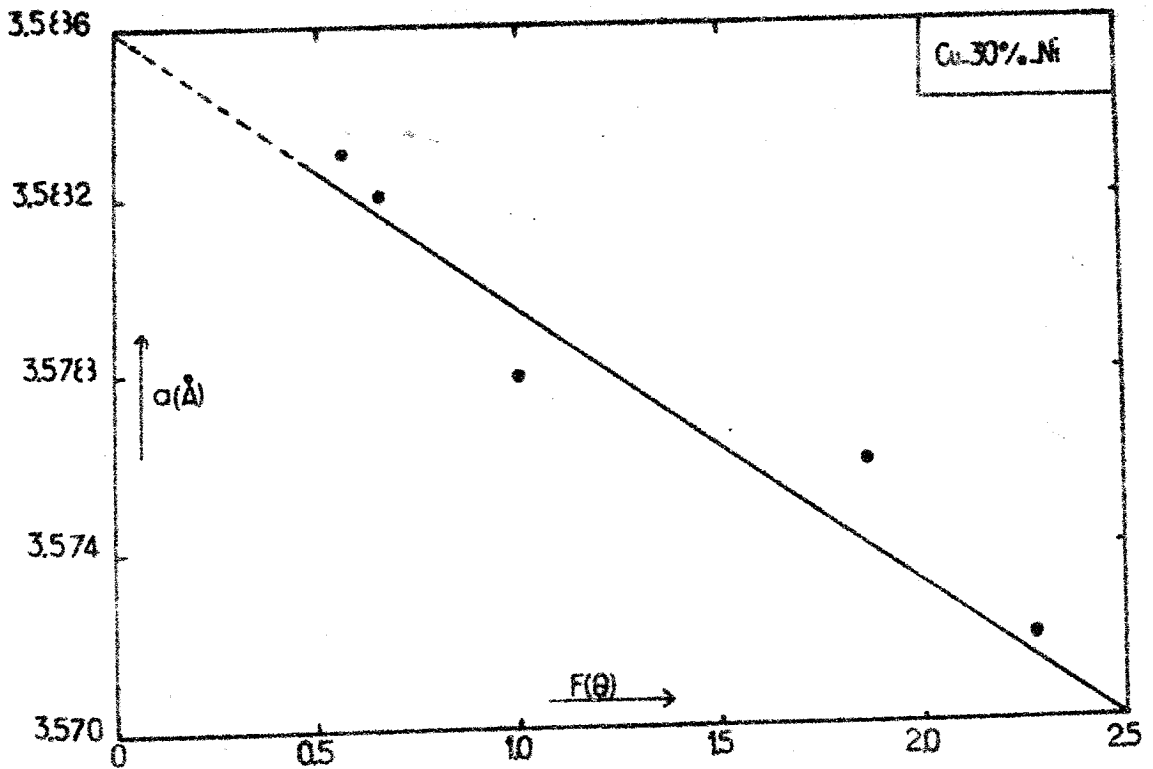


Fig. 17

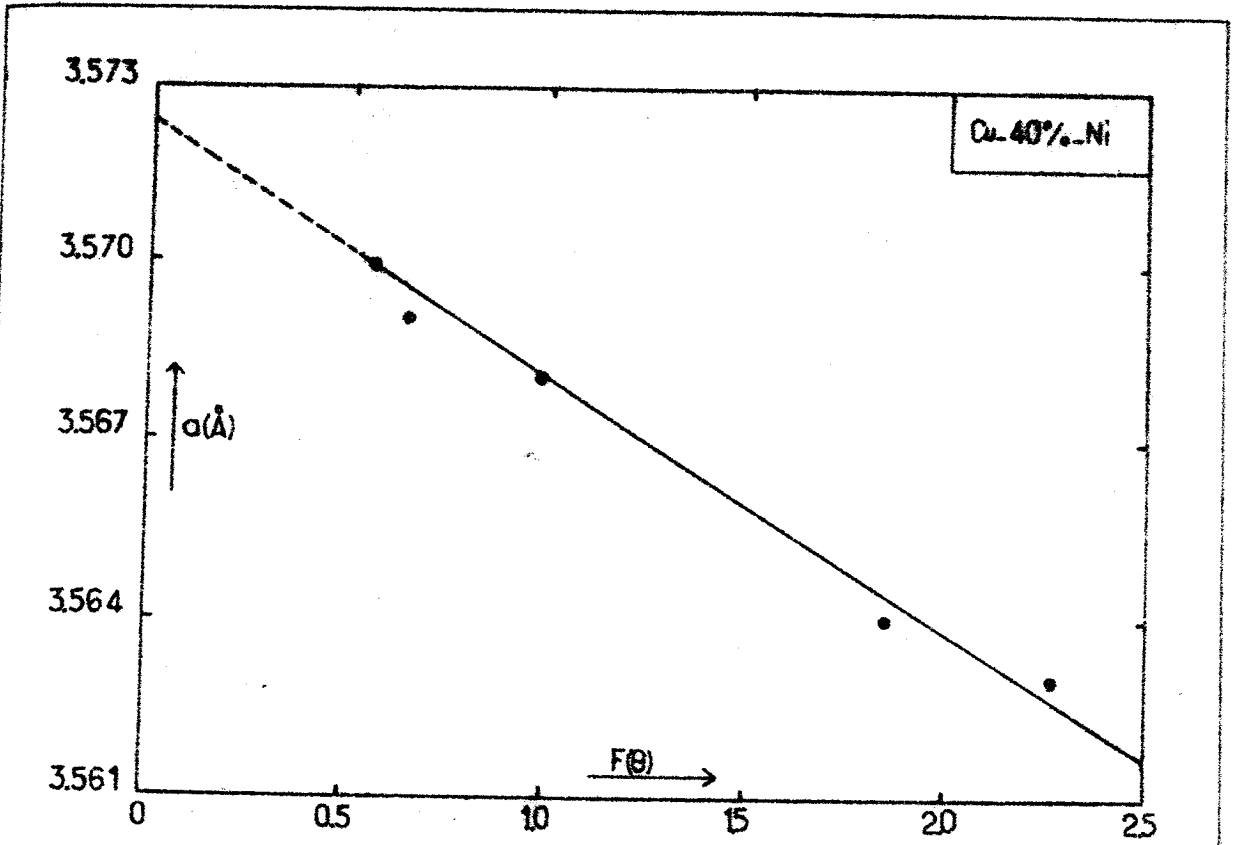


Fig. 18

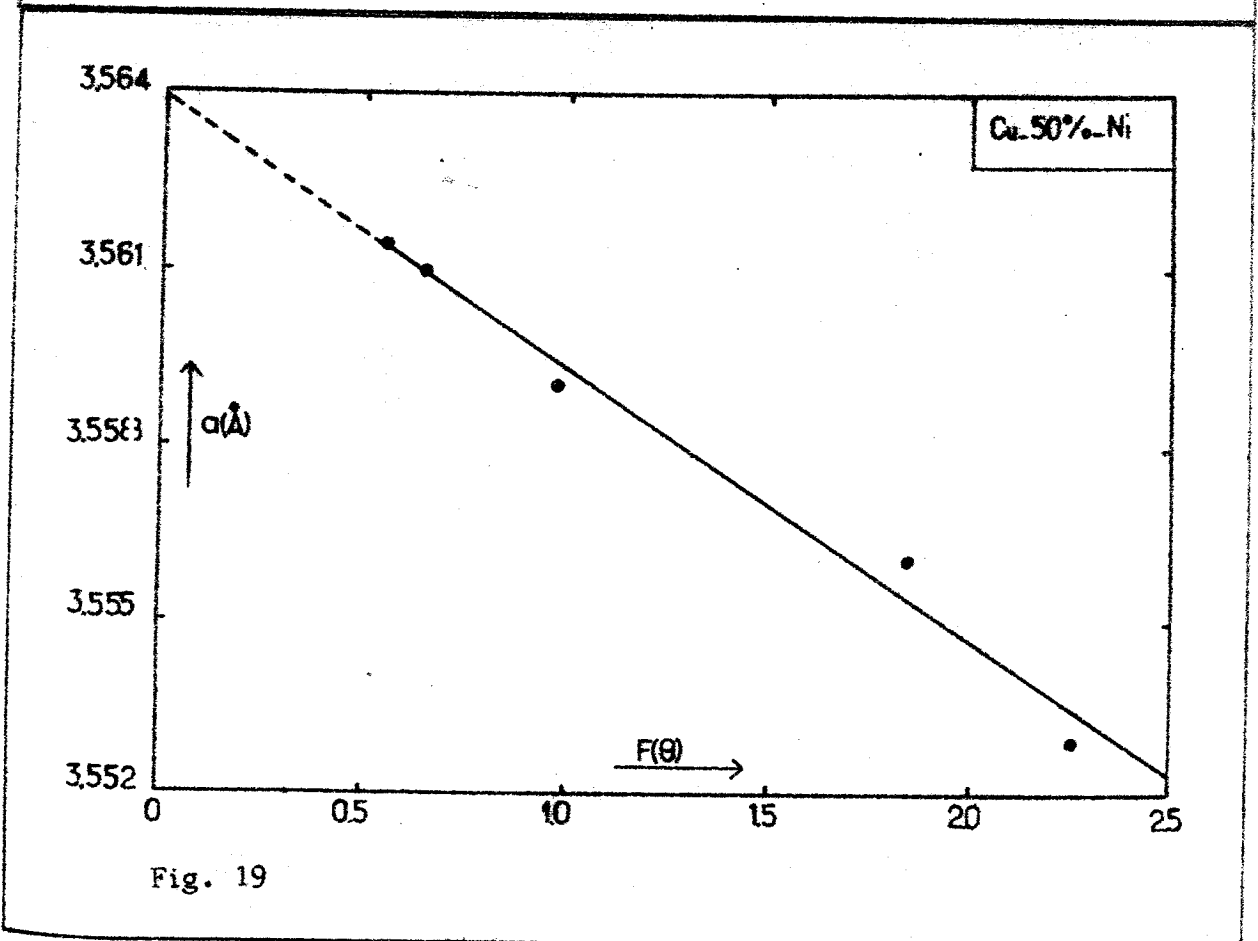


Fig. 19

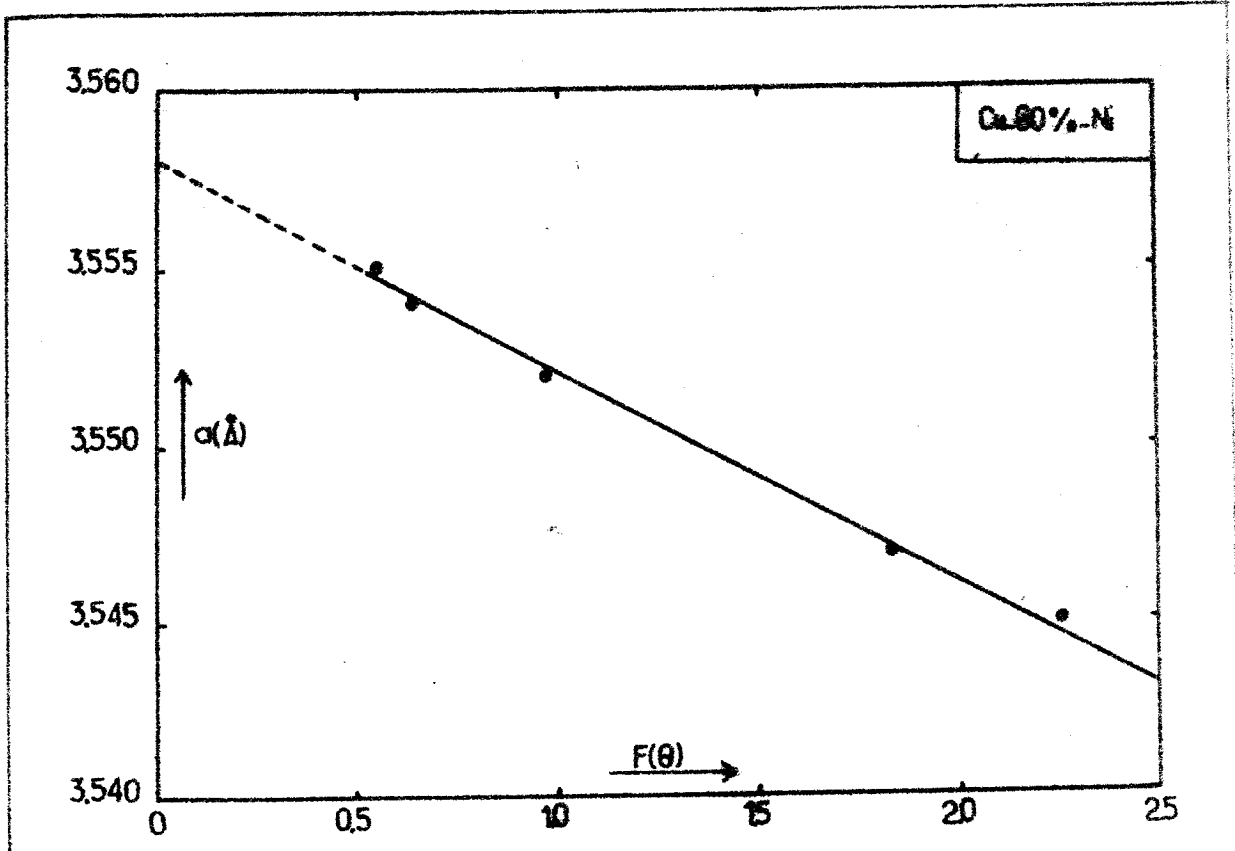


Fig. 20

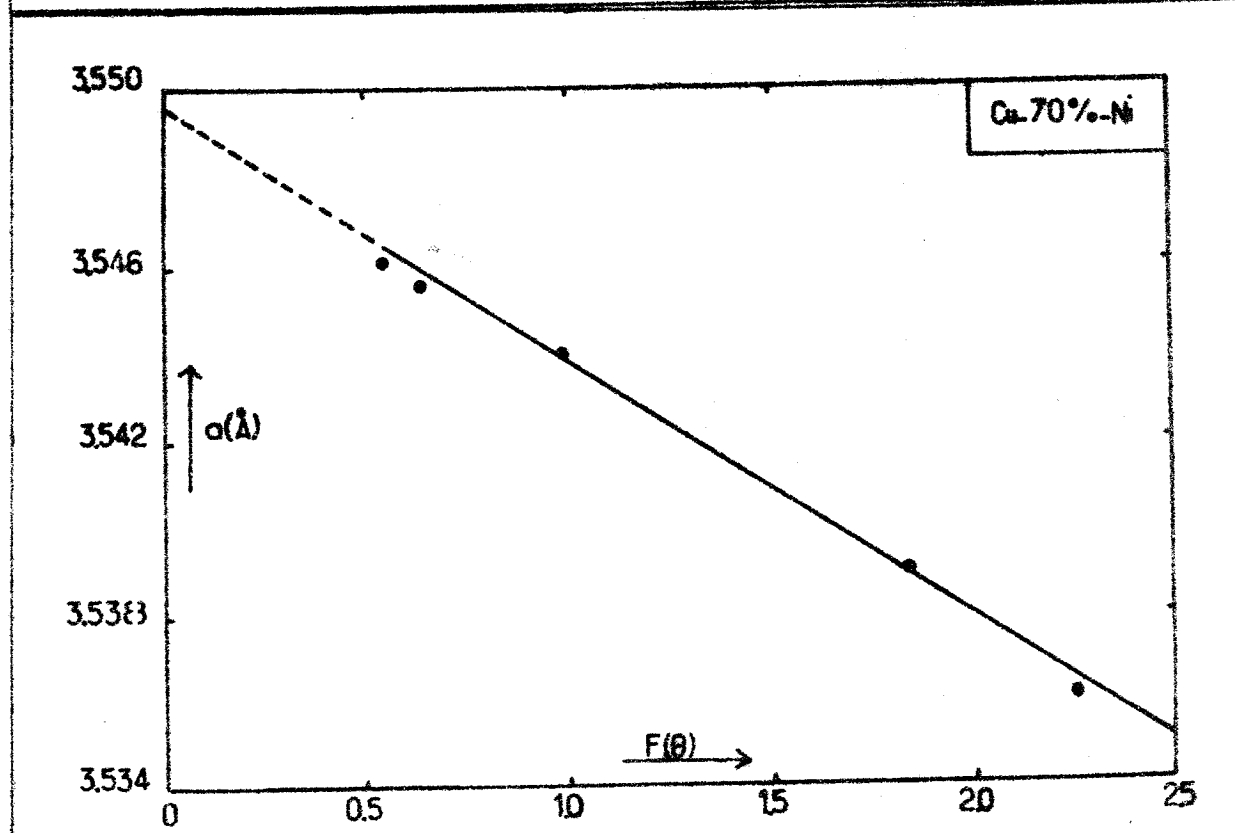


Fig. 21

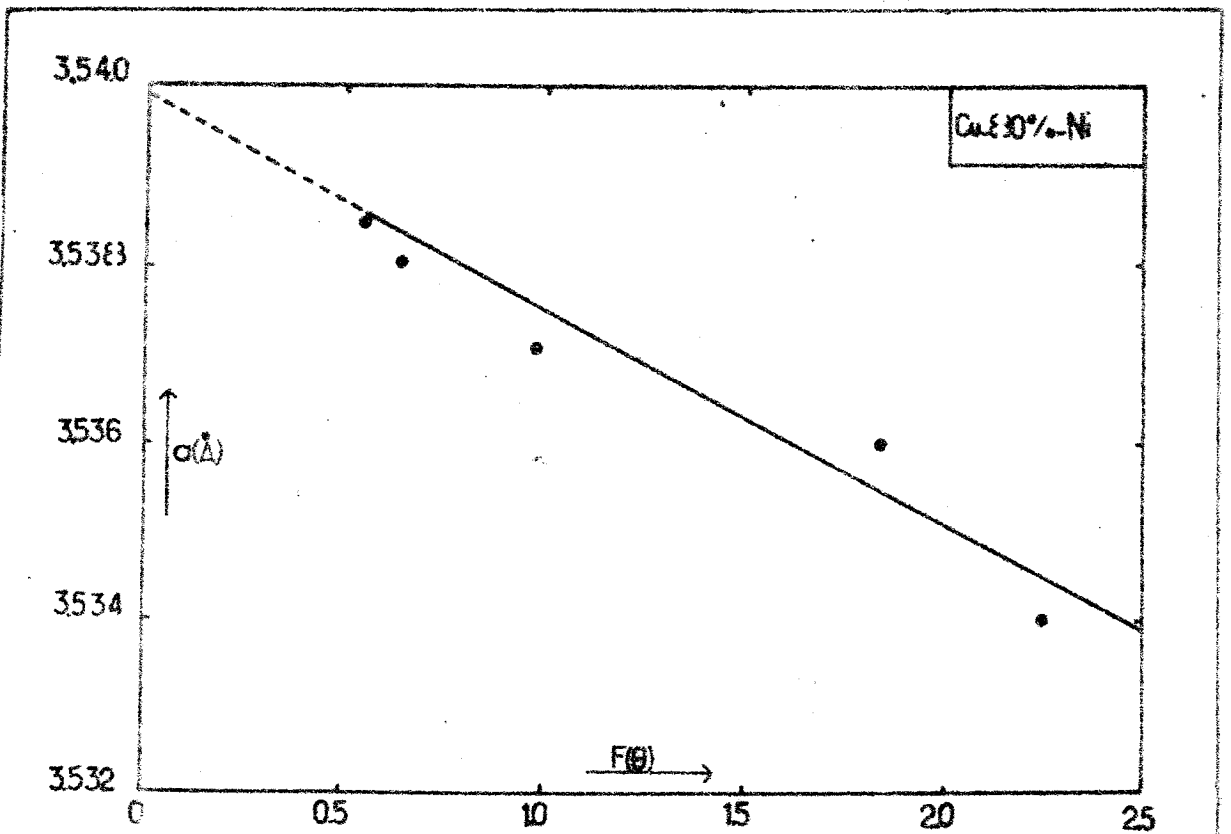


Fig. 22

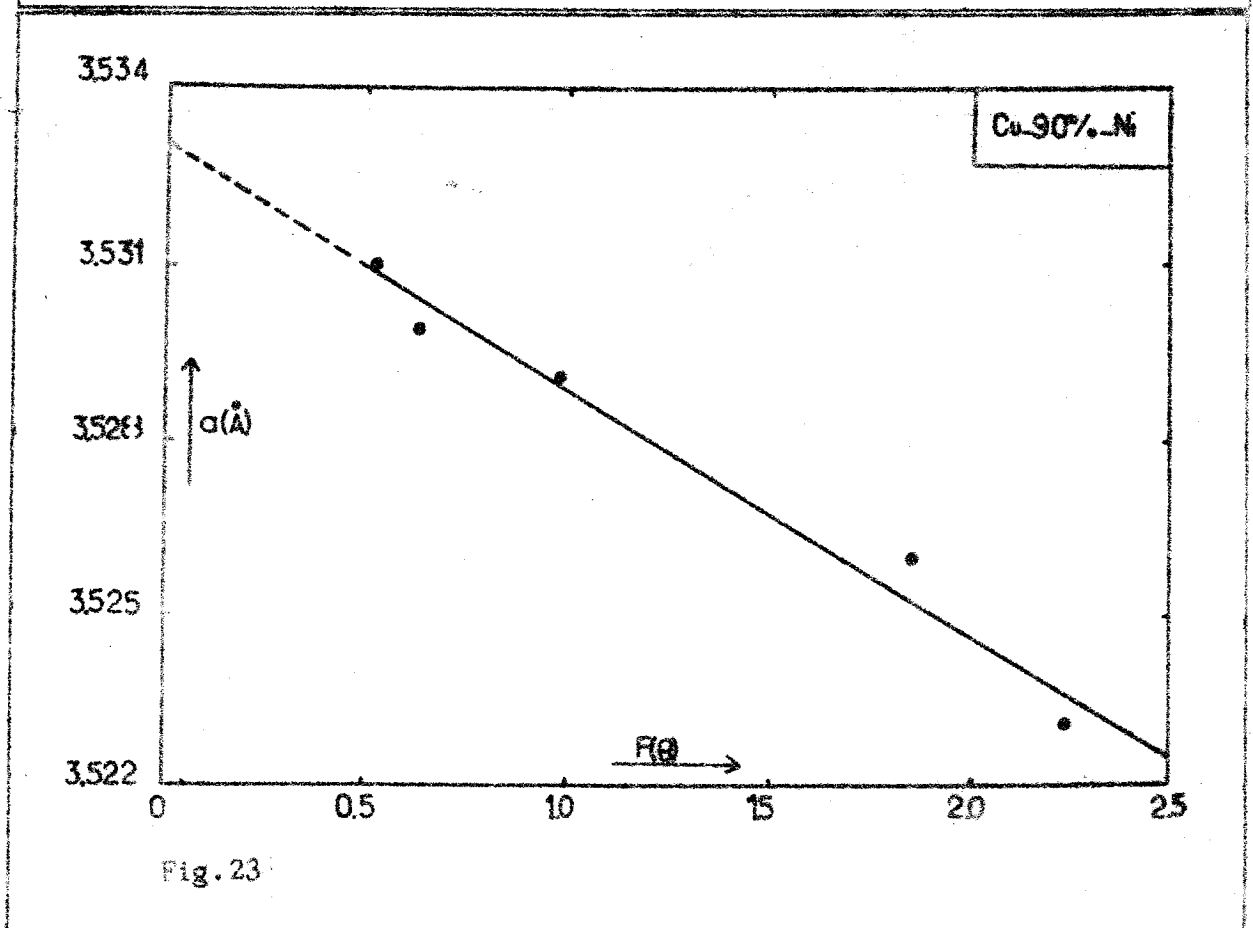
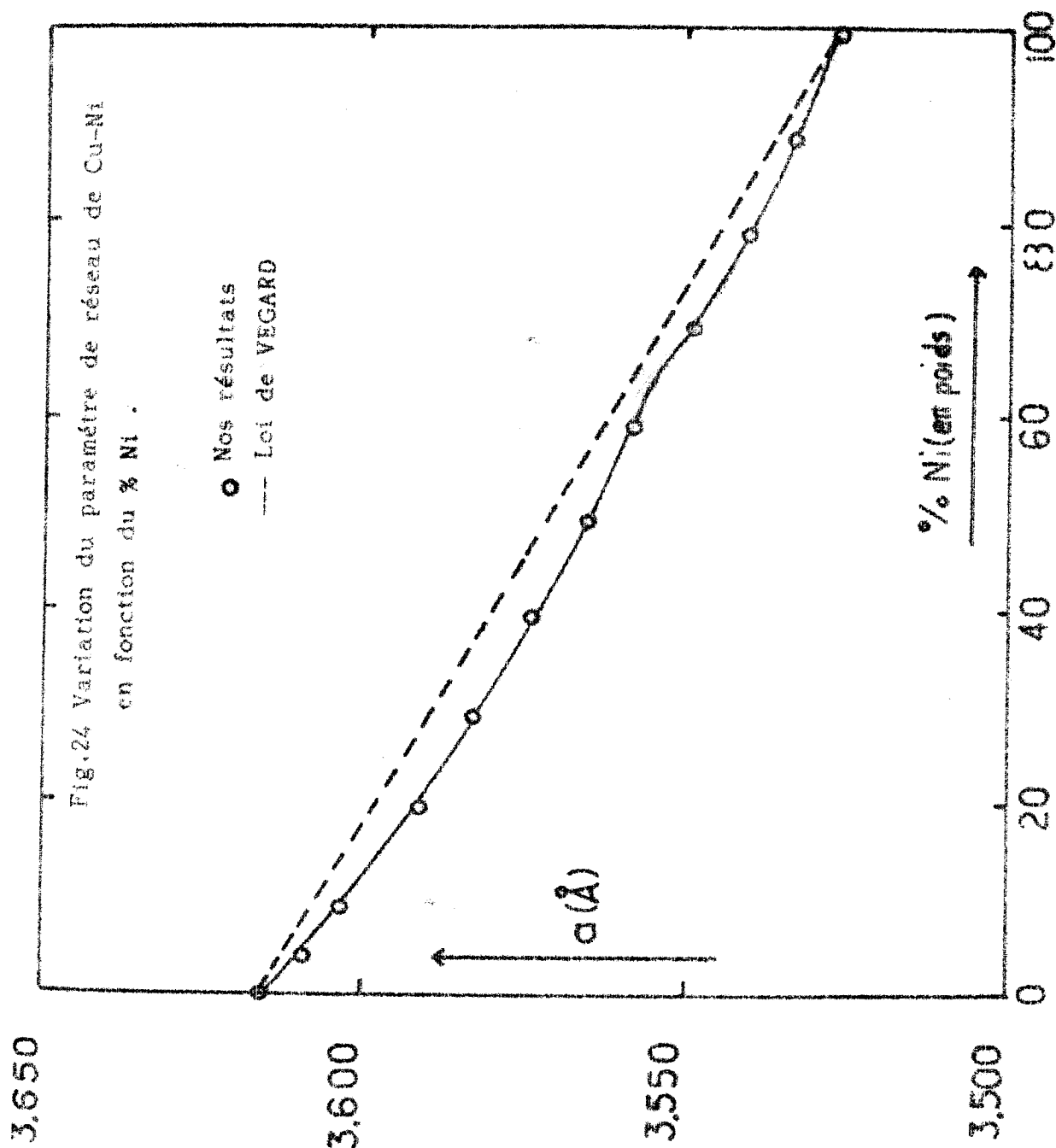


Fig. 23

Cuivre poids %	Nickel poids %	Nickel atomes %	a (Å)
100	0	0	3.616
95	5	5.38	3.609
90	10	10.70	3.601
80	20	21.28	3.590
70	30	31.67	3.586
60	40	41.90	3.573
50	50	51.96	3.564
40	60	61.87	3.558
30	70	71.69	3.549
20	80	81.23	3.540
10	90	90.69	3.533
0	100	108.20	3.526

Tableau 16 : Les valeurs extrapolées du paramètre de réseau de Cu-Ni pour les différentes concentration de Ni .



le paramètre de réseau x d'alliage est une fonction linéaire de la concentration atomique C en atomes dissous :

$$\frac{x - a_1}{a_2 - a_1} = \frac{C}{100}$$

où :

a_1 : le paramètre de réseau de la matrice ,

a_2 : le paramètre de réseau du soluté .

(A. GUINIER , 1964) ou (B.B. CULLITY , 1978) .

Dans le cas de la solution solide Cu-Ni on a :

$$x = 3.616 - 0.09 C\%$$

Avec : $a_1 = a_{\text{Cu}} = 3.616 \text{ \AA}$

$$a_2 = a_{\text{Ni}} = 3.526 \text{ \AA}$$

$C\%$ étant la concentration atomique de Ni pour cent .

IV.2 - Interprétations

Les résultats obtenus sur la figure 24 montrent que le paramètre de réseau de la solution solide Cu-Ni décroît lorsque la concentration de Ni augmente .

Mais cette décroissance n'obéit pas à la loi de VEGARD .

La variation du paramètre de réseau de Cu-Ni avec la concentration en atomes de Ni dissous présente un écart . Les résultats expérimentaux montrent que l'écart est

négatif Δa par rapport à la loi de VEGARD ; écart prévu par J.FRIEDEL (1956) et dont le signe dépend de celui d'un facteur P fonction des compressibilités X_1 et X_2 des solvant et soluté :

$$P = (X_2 - X_1)(r_2 - r_1)$$

où :

r_1 et r_2 sont les rayons des atomes du solvant et du soluté .

J.FRIEDEL a montré que si :

$P > 0$ l'écart est négatif

$P < 0$ l'écart est positif .

Dans le cas de la solution solide Cu-Ni les valeurs prises en considération sont :

$$X_1 = 0.73 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N} \quad ; \quad X_2 = 0.538 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$r_1 = 1.276 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad r_2 = 1.244 \text{ \AA}$$

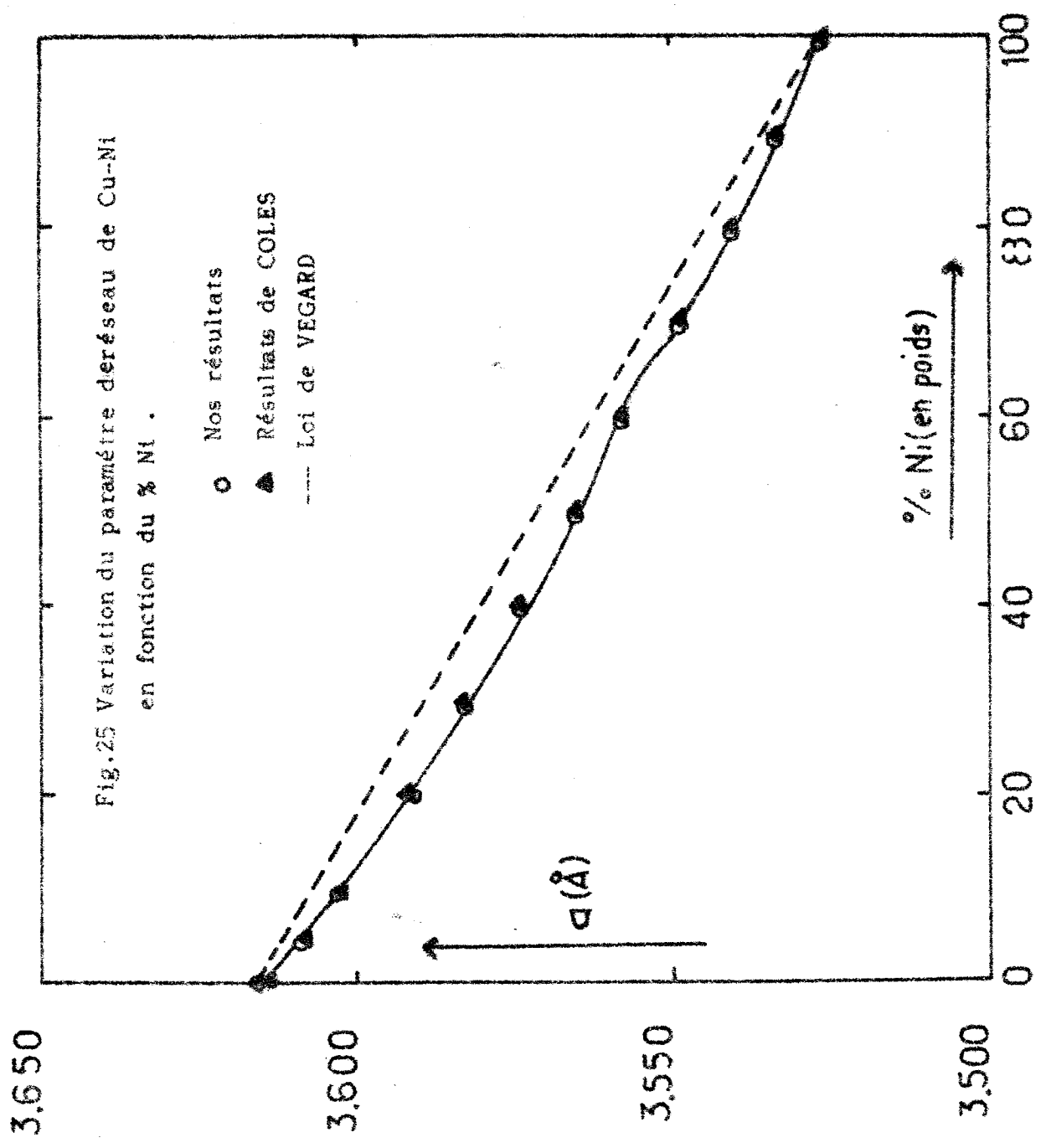
et on déduit : $P = 6.144 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3/\text{N}$.

- Variation du paramètre de réseau avec la concentration de Ni

Le passage de Cu à Ni par l'augmentation de la concentration de Ni montre figure 24 une décroissance du paramètre de réseau . Cette diminution du paramètre de réseau reflèterait un accroissement général des forces de cohésion des atomes constituant la solution solide (W.HUME+ROTHERY et B.R.COLES , 1954) ; accroissement résultant d'une augmentation de la contribution à la cohésion , des électrons de la couche 3d .

On a représenté l'écart Δa en fonction de la concentration de Ni sur la figure 26 .

Le fait remarquable qu'on observe est que la courbe de variation de cet écart présente un changement de pente brusque pour une concentration de 69% Ni ; concentration pour la-



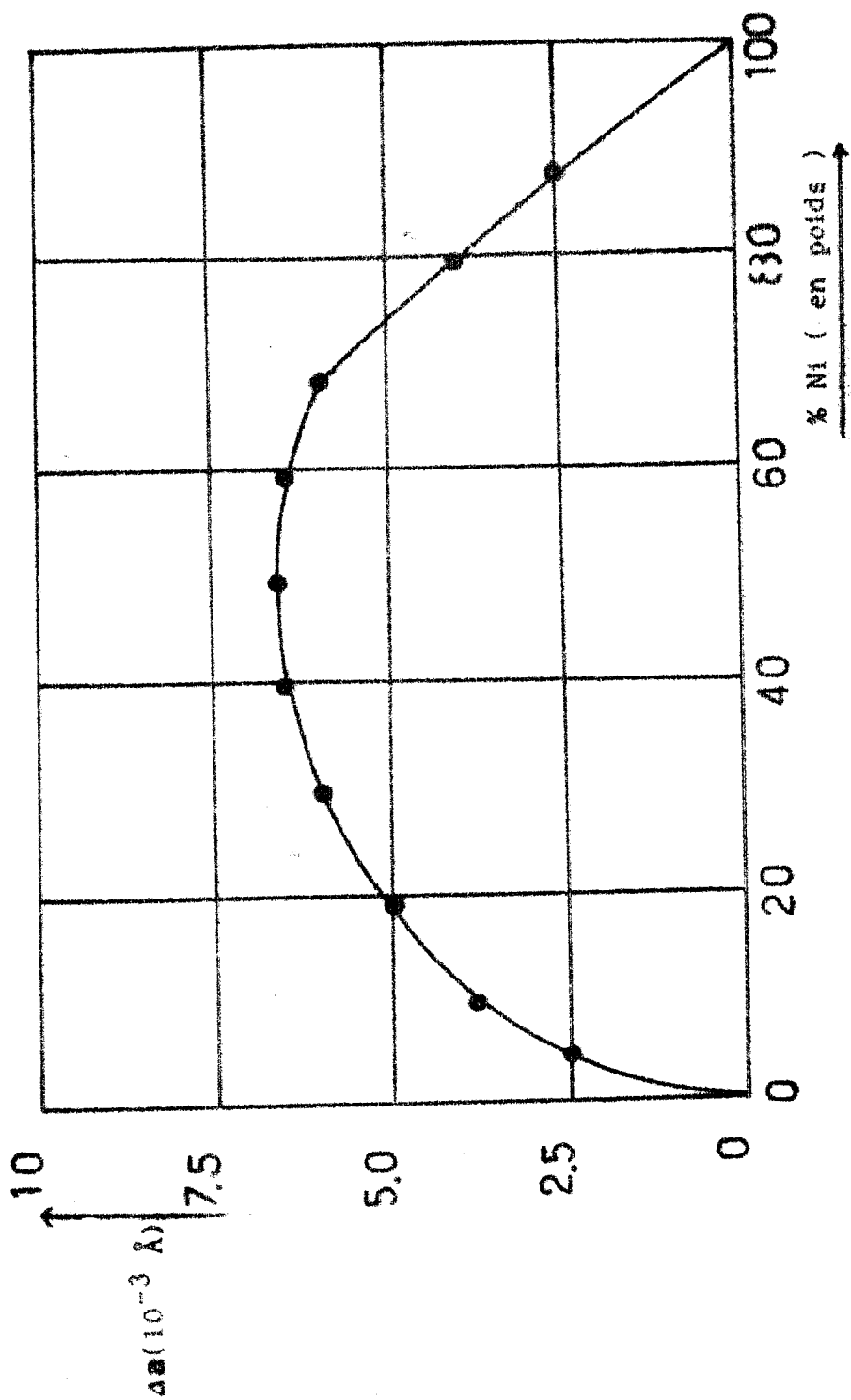


Fig. 26 : Les écarts des paramètres de réseau , à la loi de VEGARD pour Cu-Ni .

laquelle la température de CURIE T_c des alliages ferromagnétiques atteint la température ambiante . On peut noter que des anomalies du paramètre de réseau ont été signalées pour d'autres métaux et alliages au voisinage de la température de CURIE (W.B.PERSON , 1956) . Il semble qu'à cette température de transition , l'énergie d'échange entre spins , qui se traduit par l'existence d'une aimantation spontanée , provoque une légère modification des distances interatomiques .

CONCLUSION

CONCLUSION

Notre travail a été essentiellement consacré à la détermination du paramètre de réseau de la solution solide en fonction de la concentration de Ni .

Pour cela , des solutions solides Cu-Ni ont été élaborées , à différentes concentrations de Ni .

Nous avons dû réaliser et mettre au point un dispositif expérimental permettant l'élaboration à hautes températures sous gaz inerte (pour éviter l'oxydation) d'échantillons Cu-Ni . Leur homogénéisation est faite sous flux d'Argon , avant une trempe à l'eau (20°) qui permet de "figer" la structure homogène α .

La technique expérimentale de diffraction des rayons X a permis :

- d'une part, l'identification de la structure cristalline des solutions solides , en accord avec celle donnée dans le diagramme de phases . Les intensités des réflexions de BRAGG des solutions solides décroissent dans le même rapport d'intensité que celles du cuivre pur , ce qui confirme les prévisions théoriques.

- d'autre part , la détermination du paramètre de réseau de ces solutions solides par la méthode de DEBYE-SCHERRER.

La variation du paramètre de réseau a , en fonction de la concentration atomique (%Ni) , nous permet d'observer une déviation (écart négatif) à la loi de VEGARD .

La variation de l'écart Δa en fonction de la concentration en Ni présente une pente brusque au environ de

69% Ni .

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de COLES et avec les précisions de FRIEDEL .

Ce travail mériterait d'être poursuivi par des études complémentaires à celle effectuée , comme l'étude de la résistivité et celle des propriétés magnétiques .

ANNEXE

ANNEXE

Détermination avec précision du paramètre de réseau

Le principe de la détermination précise du paramètre de réseau consiste à tracer les différentes valeurs de a obtenues avec chaque raie de diffraction, donc plusieurs valeurs de θ , en fonction d'une variable reliée à a de façon linéaire où l'erreur relative sur le paramètre de réseau soit minimale.

Nous avons utilisé une méthode mathématique : (REGRESSION LINEAIRE : DES MOINDRES CARRES), dont le programme se trouve ci-dessous, pour obtenir la valeur a extrapolée.

```
5      REGRESSION LINEAIRE : MOINDRES CARREES.
10     DIM Y(40),X(40),L(40),P(40)
20     PRINT "nombre de points"
30     INPUT N
40     S1=0
50     S2=0
60     S3=0
70     S4=0
80     S5=0
90     FOR I=1 TO N
100    PRINT "Y"
110    INPUT Y(I)
120    PRINT "X"
130    INPUT X(I)
140    PRINT "L"
150    INPUT L(I)
160    P(I)=1/L(I)
170    S1=S1+Y(I)*P(I)
180    S2=S2+X(I)*X(I)*P(I)
190    S3=S3+X(I)*P(I)
200    S4=S4+X(I)*Y(I)*P(I)
210    S5=S5+P(I)
220    NEXT I
230    D=S5*S2-S3*S3
240    A0=(S1*S2-S3*S4)/D
250    A1=(S5*S4-S3*S1)/D
260    PRINT "ordonnee",A0
270    PRINT "pente",A1
280    S1=0
290    FOR I=1 TO N
300    S1=S1+P(I)*(Y(I)-A1*X(I)-A0 )^2
310    NEXT I
320    E1=SQR(S1)
330    E=SQR(S1)
340    PRINT "erreur QM",E1
350    D0=SQR(S2/D)*SQR(N/(N-1))*E
360    D1=SQR(S5/D)*SQR(N/(N-1))*E
370    PRINT "erreur ordonnee",D0
380    PRINT "erreur pente ",D1
390    END
```

BIBLIOGRAPHIE

G.D. ARCHARD

Acta Cryst. ,6 , 813 (1955) .

H.J. AXON , A.HELLAWELL , D.M. POULE and W.HUME ROTHERY
Brit.J.Appl.Physics ,4 ,188 (1953) .

C.S. BARETT

Structure of MétaIs (NEWYORK) DUNOD (1953).

Y.BARRAUD

Principes de radiocristallographie
édition masson et cie (Paris) (1960) .

J.BENARD , A. MICHEL , J. PHILIBERT et J. TALBOT
Métallurgie générale (1984) .

P. CHAMPION

Diagramme de phases des matériaux cristallins
édition Masson et Cie (1981) .

B.R. COLES

J.Inst.MétaIs , 84 , 346 (1956) .

A.H.COTTRELL

An introduction to physical métallurgy (1948) .

B.D. CULLITY

Eléments of X-RAY diffraction (1978) .

J.P. EBERHART

Méthodes physiques d'études des minéraux et matériaux solides
Doin éditeurs (Paris) (1960) .

J.FRIEDEL

Proc.Phys.Soc. , |B| ; 65 , 769 (1952) .

J.FRIEDEL

Phil.Mag. , 46 ,514 (1955) .

A.GUINIER

Théorie et technique de la radiocristallographie
Dunod (Paris) (1964) .

P.M.HANSEN

Constitution of Binary Alloys (1958) .

W.HUME ROTHERY and B.R. COLES

Advances in physics , 3 , 149 (1954) .

HUME ROTHERY

Electrons , atomes , métaux et alliages
(traduction française) Dunod (Paris) (1959) .

I.LAKHTINE

Métallographie et traitements thermiques des métaux
Edition Mir (1978) .

J.MANENC

Thermodynamique structurale des alliages
Edition P.V.I. (1972) .

J.B.NELSON and D.P.RILEY

Proc.Phys.Soc. , 57 ,160 (LONDON) (1945) .

E.A.OWEN and L.PICKUP

Phil.Mag. , 20, 135 (LONDON) (1935) .

W.B.PEARSON

Lattice Spacings of Alloys (LONDON)
Pergamon Press (1956) .

U.PIETSCH and K.UNGER

Physica status solidi , 80, 165 (1983) .

Y.QUERE

Défauts ponctuels dans les métaux (1967) .

M.STRAUMANIS and A.H.JAY

Proc.Phys.Chem. , B , 3 , 165 (1936) .

M.STRAUMANIS

J.Appl.Phys. , 20 , 726 (1949) .

M.STRAUMANIS and E.Z.AKA

Rev.Sci.Instr. , 22 , 840 (1952) .

V.M. TALANOV

JOURNAL of solid state chemistry , 48 , 86 (1983) .

J.C.TAYLOR and B.R. COLES

Phys. Rev. , 102 , 57 (1956) .