



**HAL**  
open science

## Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé

Saâd Jakani

► **To cite this version:**

Saâd Jakani. Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT: . tel-00220406

**HAL Id: tel-00220406**

**<https://theses.hal.science/tel-00220406>**

Submitted on 28 Jan 2008

**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.

Année 2004

N° attribué par la bibliothèque

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**UNIVERSITE PARIS SUD - ORSAY**

**U.F.R. Scientifique d'Orsay**

**THESE**

Présentée par

**Saâd JAKANI**

pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES**

**DE L'UNIVERSITE PARIS XI**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette

**SUJET :**

**Effet des impuretés sur les mécanismes de  
recristallisation du cuivre tréfilé**

Soutenue publiquement le 15 décembre 2004 devant le jury :

**M<sup>me</sup>. Louise P RIESTER**

**Présidente**

**M. Daniel FRUCHART**

**Rapporteur**

**M<sup>me</sup>. Elisabeth GAUTIER**

**Rapporteur**

**M. Mohamed Ibn MAJAH**

**Examinateur**

**M<sup>me</sup>. Marie-Hélène MATHON**

**Co-encadrante de thèse**

**M. Thierry BAUDIN**

**Directeur de thèse**

**M. Charles-Henri de NOVION**

**Invité**



## **A mes parents**

Aux êtres qui me sont les plus chers  
Devant tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi, aucune  
dédicace ne saurait exprimer la grandeur des sentiments  
que j'ai pour vous.  
Comment pourrais-je vous dédier un travail qui est le vôtre.  
Puisse dieu m'aider pour que je vous comble à mon tour.

## **A ma chère femme**

## **A mes Frères et Sœur**

Hicham, Zakaria, Hanane, Achraf

A ma cousine SARA et ses parents



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Léon Brillouin dans le cadre d'un projet industriel intitulé OPEFiC en étroite collaboration avec des laboratoires de recherche LLB - CEA de Saclay, LPCES - Université Paris 11, LPMTM - Université Paris 13) et des Sociétés industrielles productrices du fil machine de cuivre (Société de Coulée Continue du Cuivre (SCCC), Société Lensoise du Cuivre (SLC)). Cette collaboration a constitué pour moi un réel enrichissement, car elle m'a permis de nombreux échanges avec les différents partenaires.*

*Ce travail a reçu le soutien financier de la Direction des Relations Internationales du CEA de Saclay dont je remercie sincèrement Monsieur J.F. Mousseigne.*

*Je tiens à remercier Mrs P. Monceau et M. Alba, directeur et adjoint directeur du LLB, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.*

*Je tiens à témoigner de mon plus profond respect à Mr C-H. de Novion à la fois pour m'avoir accueilli au sein du LLB (07 janvier 2002) et pour avoir suivi avec un grand intérêt mon travail de thèse. Mes remerciements vont également à Mr G. Pepy pour l'intérêt qu'il a montré envers ma candidature de bourse de thèse.*

*Je remercie sincèrement Mme E. Gautier et Mr D. Fruchart, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je souhaiterais également remercier Mme Professeur L. Priester et Mr M. Ibn Majah chercheur au CNESTEN Maroc pour avoir consenti à être membres de mon jury.*

*Je suis reconnaissant à Mme M-H. Mathon ma responsable au sein du LLB pour les encouragements et l'intérêt constant qu'elle a porté à mon travail sans se soucier ni de son temps ni de son énergie pendant toute la durée de thèse. Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Mr T. Baudin pour m'avoir fait confiance et m'avoir intégré dans son équipe de recherche au LPCES. En qualité d'étudiant chercheur, j'ai pu en toutes occasions compter sur leurs encouragements, leur aide autant scientifique que technique, leur disponibilité et leur patience à mon égard.*

*Je voudrais ici remercier Mme B. Bacroix et Mr O. Castelnaud du LPMTM, Mme S. Schneider et Mr. G. Boulent président de la SCCC et J.C. Ferry de la SLC qui m'ont toujours accueilli avec enthousiasme dans leurs locaux.*

*Je n'oublie pas de remercier M Cizron de m'avoir permis d'accéder au Duromètre et à la DSC, Mme S. Poissonnet et Mr L. Chaffron du laboratoire SRMP CEA-Saclay et C. Haut du LPCES, qui ont contribué à la bonne réussite des expériences d'analyse EDX par MEB. Sans oublier M. Benyoucef Enseignant à la Faculté des Sciences et Techniques, Marrakech, qui m'a grandement formé à la microscopie électronique en transmission au LPCES sans oublier l'aide précieuse de Mlle F. Grégory du LPMTM.*

*J'exprime ma gratitude à tout le personnel du LPCES pour leur accueil et leur aide, en mettant à ma disposition les moyens dont ils disposent au laboratoire.*

*Je voudrais aussi témoigner ma plus profonde gratitude à Monsieur A. SABIR professeur à la faculté des sciences Rabat pour ses encouragements, son soutien et ses conseils.*

*Je ne saurais oublier les thésards (Hakima, Pascale, Sandra, Abdeslam, Pedro, Stéphane, Marie Susaï, Benoît, Anka, Jérôme, Jérémie et Amel, Sorphal du LPCES), post-doc (Lydie), stagiaires (Odile, Aurélie) qui m'ont tant aidé et prouvé leur amitié avec une gentillesse et une simplicité incomparable, ainsi que d'autres membres du laboratoires (je n'oublie pas les Chantal's et Claude) qui ont permis, par leur gentillesse et leurs encouragements, que mon séjour de trois ans soit plus agréable.*

*Enfin, un grand merci à El Harrak et Belhorma Assedikaâe El kifah pendant ces trois années de thèse.*



# Sommaire

## Introduction générale

### Chapitre 1 :

<b>1. Etude bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1. Cuivres industriels non alliés	5
1.2. Propriétés physiques et mécaniques	6
1.3. Influence des impuretés	8
1.3.1. Influence des impuretés sur la résistivité électrique	8
1.3.2. Influence de l'oxygène sur la conductivité électrique	9
1.3.3. Effet sur la température de recristallisation et les propriétés mécaniques	10
1.3.4. Conclusions	12
1.4. Déformation plastique dans les matériaux c.f.c.	14
1.4.1. Introduction	14
1.4.2. Mécanismes de déformation plastique	14
1.4.3. Evolution de la microstructure de déformation	15
1.4.4. Energie stockée	16
1.4.4.1. Généralités	16
1.4.4.2. Calorimétrie	17
1.4.4.3. Analyse des élargissements des pics de diffraction	18
1.4.5. Texture de déformation	20
1.5. Etapes de restauration et de recristallisation	24
1.5.1. Restauration	24
1.5.2. Recristallisation	24
1.5.2.1. Germination	25
1.5.2.2. Croissance	27
1.5.2.3. Migration des joints de grains	28
1.5.3. Texture de recristallisation des matériaux tréfilés	29
1.5.4. Influence des éléments en solution solide et des précipités sur la recristallisation	32



1.5.4.1. Les éléments en solution solide	32
1.5.4.2. Les précipités préexistants	32

## Chapitre 2 :

<b>2. Etude expérimentale</b>	<b>35</b>
2.1. Présentation des matériaux laminés à chaud (LAC)	36
2.2. Traitements thermomécaniques	37
2.3. Caractérisation de la texture cristallographique	39
2.3.1. Introduction	39
2.3.2. Représentation de l'orientation cristallographique des cristallites d'un fil polycristallin	39
2.3.2.1. Représentation par les angles d'Euler	40
2.3.2.2. Représentation métallurgique	41
2.3.3. Les figures de pôles	41
2.3.4. Définition de la FDOC	42
2.3.5. Définition de la texture de fibre	44
2.4. Détermination de la texture par diffraction neutronique	45
2.4.1. Principe de la mesure	45
2.4.2. Intérêt de la diffraction de neutrons	45
2.4.3. Procédure expérimentale	45
2.4.4. Figures de pôles expérimentales	47
2.5. Mesures de l'énergie stockée	48
2.5.1. Introduction	48
2.5.2. Mesures directes d'énergie stockée : Calorimétrie différentielle	48
2.5.3. Mesures indirectes d'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique	49
2.5.3.1. Principe de la mesure de l'énergie stockée	49
2.5.3.2. La résolution instrumentale du diffractomètre	49
2.5.3.3. La procédure de mesure d'énergie stockée	50

---

2.6.	Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique (MEB/EBSD et MET)	54
2.6.1.	Préparation des échantillons	54
2.6.1.1.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	54
2.6.1.2.	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	55
2.6.2.	Caractérisation de la microstructure	55
2.6.2.1.	MEB	55
2.6.2.2.	EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)	56
2.6.2.3.	MET	58
2.6.3.	Caractérisation des cinétiques de recristallisation	60
2.6.3.1.	Diffraction de neutrons	60
2.6.3.2.	Mesures de microdureté Vickers	61

### Chapitre 3 :

<b>3.</b>	<b>Caractérisation des matériaux laminés à chaud (LAC)</b>	<b>63</b>
3.1.	Microstructure	64
3.2.	Texture cristallographique globale	67
3.3.	Corrélation microstructure - texture	69
3.4.	Dureté Vickers	69
3.5.	Conclusions	71

### Chapitre 4 :

<b>4.</b>	<b>Caractérisation des matériaux tréfilés à froid (TAF)</b>	<b>73</b>
4.1.	Introduction	73
4.2.	Analyse des textures cristallographiques globales	74
4.2.1.	Texture de tréfilage à froid	74
4.2.2.	Effet des impuretés sur la texture	75
4.3.	Analyse des microstructures de tréfilage à froid	79
4.4.	Etude de l'énergie stockée dans les cristallites	87
4.4.1.	Diffraction de neutrons : énergie stockée en fonction de l'orientation	87

---

4.4.2.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	90
4.5.	Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET)	93
4.5.1.	Sous-structure de l'état déformé : Matériau «Cu-réf»	93
4.5.2.	Sous-structure de l'état déformé : Matériau «Cu-S»	97
4.5.3.	Discussion	99
4.5.4.	Conclusions	99

## Chapitre 5 :

<b>5.</b>	<b>Etude de la recristallisation du cuivre tréfilé</b>	<b>101</b>
5.1.	Introduction	101
5.2.	Cinétique de recristallisation	101
5.2.1.	Microdureté	101
5.2.2.	Discussion	103
5.3.	Evolution de la texture au cours du recuit	105
5.4.	Evolution de la microstructure au cours du recuit- Caractérisation par MEB et par EBSD	109
5.4.1.	Matériau de référence «Cu-réf»	109
5.4.2.	Matériau «Cu-S»	114
5.5.	Analyse des premiers germes de recristallisation par MET	116
5.5.1.	Introduction	116
5.5.2.	Matériau de référence «Cu-réf»	116
5.5.3.	Matériau « Cu-S »	120
5.5.4.	Conclusions	121

## 6. Etude de l'effet de l'oxygène sur la recristallisation du cuivre ETP tréfilé 123

6.1.	Introduction	123
6.2.	Etats tréfilés	123
6.2.1.	Texture de tréfilage	123
6.2.2.	Microstructure de tréfilage	125

---

6.2.2.1. Caractérisation par MEB/EBSD	125
6.2.2.2. Echelle microscopique (MET)	128
6.2.3. Etude de l'énergie stockée	
6.2.3.1. Mesures de neutrons : énergie stockée en fonction de l'orientation	129
6.2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage	129
6.2.4. Conclusions	130
6.3. Influence de l'oxygène sur la recristallisation	132
6.3.1. Microdureté	132
6.3.2. Evolution de la texture au cours du recuit	133
6.4. Microstructure des états partiellement et complètement recristallisés : MEB/EBSD	135
6.5. Caractérisation en MEB et analyse EDX des oxydes	138
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>141</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>147</b>
<b>Annexe</b>	<b>154</b>



# Introduction



## Introduction générale

La caractéristique principale du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité associée à une ductilité élevée. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913, et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm.cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La solidité du fil de cuivre et la fiabilité des contacts électriques qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, ainsi que dans la fabrication de matériels électriques et de composants électroniques. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. Malheureusement, cette propriété est altérée par la présence de certaines impuretés apportées par la matière première, et ce même à des concentrations tolérées par la norme (ASTM B49) pour qualifier la qualité du cuivre (par exemple quelques ppm de S ou de Pb). Les impuretés retardent la recristallisation des fils de cuivre (importante pour les propriétés mécaniques, en particulier la diminution de l'allongement à rupture). Pour affiner la sélection des fils de cuivre en fonction de leur usage final, c'est-à-dire pour prédire les caractéristiques du fil (propriétés mécaniques, microstructure, ...), il est nécessaire de pouvoir appréhender les mécanismes de déformation et de recristallisation du cuivre en présence d'impuretés, peu ou pas étudiés dans la littérature. Cet objectif est à l'origine du projet *O.P.E.Fi.C.* "Optimisation des Procédés d'Elaboration de Fils de Cuivre" réalisé en collaboration entre les laboratoires LPCES (Université Paris 11), LPMTM (Université Paris 13), LLB (CEA de Saclay) et les sociétés industrielles Société de Coulée Continue du Cuivre (SCCC) et Société Lensoise du Cuivre (SLC), auquel se rattache ce travail de thèse.

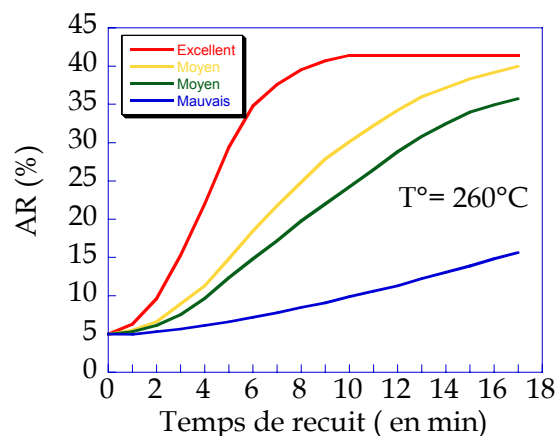
Ce problème industriel suscite des interrogations fondamentales au niveau métallurgique : comment des concentrations d'impuretés de l'ordre du ppm dans un métal pur ont un tel effet sur les propriétés macroscopiques ? Ceci nécessitait donc en premier lieu une étude fine de la microstructure et de son évolution après différentes étapes du cycle thermomécanique.

Les sociétés SCCC et SLC sont les seuls producteurs français de fil machine de cuivre à usage électrique ; ce fil machine est élaboré à l'aide du procédé de coulée continue, à partir de cathodes dont la pureté chimique répond à une norme peu restrictive. Or, la teneur en impuretés des cathodes est déterminante pour l'aptitude du fil à subir les étapes ultérieures de tréfilage à froid et de recuit. De ce fait, la SCCC a mis au point un protocole pour la



sélection des matériaux en sortie de chaîne de fabrication, fondé sur un test d'aptitude au recuit du fil machine. Ce test permet de connaître rapidement la qualité du cuivre utilisé en évaluant son aptitude au recuit, pour sélectionner les fils adaptés à subir de très fortes déformations, afin de les orienter vers des applications nécessitant des tréfilages en très fins diamètres et à grande vitesse.

Ce test contient une phase de tréfilage à froid pour réduire le fil machine de 8 mm à un diamètre de 6,3 mm en une passe. Puis, le fil de 6,3 mm de diamètre subit un recuit d'une durée de 8 minutes à 260°C, qui permet une recristallisation totale du cuivre de qualité supérieure. Enfin, un test d'allongement à rupture (AR) est réalisé. La figure 1 illustre l'évolution du paramètre AR en fonction du temps de recuit à 260°C pour différentes qualités de cuivre. Un "excellent" cuivre présente une complète recristallisation et un AR proche de 40% après environ 8 min de recuit. Dans ce but, une faible teneur en oxygène est généralement introduite avant l'opération de coulée continue, car il a été montré que l'ajout de 100 à 200 ppm en poids d'oxygène abaisse nettement la température de recristallisation du cuivre [Ravichandra et Prasad, 1992 et Pops, 1994], sans interférer sur sa conductivité électrique à l'état final [Hérenghuel, 1960].



**Figure 1 : Evolution du taux d'allongement à rupture en fonction du temps de recuit à 260°C ultérieur à un tréfilage à froid de 8 à 6,3 mm, pour différentes qualités de cuivre.**

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire de thèse a pour objectif d'étudier et de comprendre le rôle de certaines impuretés présentes dans la matière première (soufre, plomb), ainsi que celui de l'oxygène, sur le comportement après tréfilage et lors du recuit de recristallisation.

Une grande difficulté de cette étude provient des concentrations très faibles d'impuretés nocives pour la recristallisation, puisqu'elles sont de l'ordre de 1 à 10 ppm pour

le S et de 1 à 5 ppm pour le Pb. Il est alors très difficile de les détecter par les méthodes classiques (microanalyse X, ...) pour connaître leur localisation ou leur état de ségrégation. Nous avons donc été contraints d'étudier d'abord les *conséquences* de la présence de ces impuretés sur la microstructure de l'état déformé et sur les cinétiques et les mécanismes de la recristallisation. Une information structurale particulièrement importante dans ce cadre est celle de l'énergie élastique stockée lors du tréfilage en fonction de l'orientation cristallographique des grains, qui sert de force motrice à la recristallisation.

L'enjeu scientifique était alors de mieux comprendre la formation des microstructures de recristallisation en fonction de la composition chimique de la matière première (cathodes), l'objectif technologique étant de gérer au mieux cette matière première pour accéder à des fils de bonne ductilité. Afin d'atteindre cet enjeu scientifique, nous avons caractérisé, à différentes échelles, la texture cristallographique et la microstructure après les différentes étapes du protocole de sélection des fils mis au point par les industriels. Nous avons utilisé plusieurs techniques (la diffraction des neutrons, les microscopies électroniques à balayage et en transmission), dont certaines ont permis de corrélérer la microstructure à la texture.

L'étude proposée a été réalisée sur cinq matériaux industriels de compositions chimiques différentes : un matériau de référence qualifié de très bon, deux matériaux présentant respectivement un fort pourcentage de soufre et de plomb et contenant environ 170 ppm d'oxygène ; enfin, deux matériaux présentant un fort (270 ppm) et un faible (120 ppm) taux d'oxygène ont été également étudiés afin de préciser l'effet de cet élément. Ces matériaux ont fait l'objet de diverses caractérisations microstructurales pour les trois états : (i) laminé à chaud, (ii) tréfilé à froid, et (iii) partiellement ou totalement recristallisé.

Le plan de cette étude est le suivant :

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie donne une présentation générale des cuivres industriels non alliés et plus particulièrement du cuivre électrolytique qui fait l'objet de ce travail. Ses propriétés physiques et mécaniques ainsi que l'influence des impuretés sur ces propriétés sont présentées et commentées. La seconde partie consiste à décrire un bilan des connaissances acquises sur les mécanismes de déformation et de recristallisation des matériaux cubiques à faces centrées. En ce qui concerne l'effet des impuretés (en particulier le soufre et le plomb) sur ces mécanismes, peu de choses sont connues. Ceci justifie donc une étude approfondie des effets de la chimie du matériau sur les microstructures et les textures cristallographiques.

Dans le chapitre 2, sont décrites les techniques expérimentales de préparation et de caractérisation des échantillons. Nous y explicitons également les modes de représentation de la microstructure et de la texture utilisés par la suite.

Les trois derniers chapitres sont dédiés à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux.

Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation de la microstructure et de la texture des matériaux laminés à chaud. Une corrélation microstructure-texture, en particulier dans la section du fil, est discutée. Cette caractérisation du stade de déformation à chaud est de première importance avant d'appréhender l'analyse des étapes de tréfilage à froid et de recristallisation en fonction du taux d'impuretés.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés à la microstructure, à la texture et à l'énergie stockée dans les grains lors de la déformation à froid des matériaux tréfilés. Seuls les matériaux sélectionnés pour leur fort taux d'impuretés sont abordés. En premier lieu, nous présentons la texture développée au cours du tréfilage, ainsi qu'une analyse locale par EBSD de la microstructure de l'état tréfilé (taille de grains, désorientations inter et intra-granulaires, distribution des joints de grains). Les mesures d'énergie stockée par les grains au cours de la déformation sont présentées dans une deuxième partie. Nous terminons par une caractérisation de la sous-structure de déformation réalisée par microscopie électronique en transmission (MET).

Le chapitre 5 est consacré à l'étude de la recristallisation en présence d'impuretés. Dans un premier temps, l'influence des impuretés sur la cinétique de recristallisation est discutée. Nous nous intéressons par la suite à l'évolution de la microstructure et de la texture cristallographique au cours du recuit de recristallisation. Nous terminons par une caractérisation locale par MET des premiers stades de la recristallisation, afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la germination et de la croissance des nouveaux grains.

Enfin dans le chapitre 6, l'effet de l'ajout de l'oxygène lors de la coulée continue, sur la cinétique de recristallisation du cuivre, est étudié et discuté par rapport aux données de la littérature.

# Chapitre 1



# 1. Etude bibliographique

## 1.1. Cuivres industriels non alliés

Les cuivres industriels non alliés peuvent, en général, être classés en trois grandes catégories qui sont, d'après la nomenclature française, **Cu-a**, **Cu-b** et **Cu-c** :

♦ Le cuivre **Cu-a** contenant de l'oxygène, existe sous forme de trois nuances normalisées dépendant du procédé d'affinage : **Cu-a1**, **Cu-a2** et **Cu-a3**. Le cuivre **Cu-a1**, obtenu par affinage électrolytique, contient une teneur en cuivre supérieure ou égale à 99,90% en masse. C'est le cuivre le plus pur chargé en oxygène et aussi le plus couramment utilisé. Il a de hautes conductivités électrique et thermique et est destiné à des usages électriques (ou thermiques). Il est difficilement soudable et ne peut être utilisé sous vide. Les deux autres nuances (**Cu-a2** :  $\text{Cu} \geq 99,90\%$  et **Cu-a3** :  $\text{Cu} \geq 99,85\%$ ) sont obtenues par affinage thermique, seule la première étant de conductivité électrique garantie. Ces cuivres sont cependant moins utilisés que le cuivre **Cu-a1**, en raison de présence d'un taux d'impuretés plus élevé.

♦ Le cuivre **Cu-b**, exempt d'oxygène et désoxydé au phosphore, contient au moins 99,90% en masse de cuivre et entre 0,013% et 0,050% (**Cu-b1**) ou entre 0,004% et 0,012% (**Cu-b2**) de phosphore. Ce cuivre présente de bonnes caractéristiques mécaniques (bonne soudabilité, meilleure tenue mécanique à température moyenne), mais sa conductivité électrique est limitée par rapport au cuivre Cu-a.

♦ Le cuivre **Cu-c**, exempt d'oxygène et de désoxydant résiduel, se présente sous forme de deux nuances qui se distinguent par leur niveau de pureté, **Cu-c1** (cuivre pur) qui comprend 99,95 % de cuivre et **Cu-c2** (cuivre extra pur) qui en comprend 99,99 %. C'est l'équivalent des cuivres de marque OFHC (Oxygen Free High Conductivity) d'origine américaine. Ce cuivre est utilisé à la fois pour des usages électriques (ou thermiques) et mécaniques (conductivité élevée et aussi bonne soudabilité).

La correspondance norme française/norme ISO 431 entre ces trois cuivres est présentée dans le Tableau 1.1.

Le projet OPEFiC, dans lequel s'insère le présent travail de thèse, s'intéresse à la première catégorie de cuivre, plus précisément le cuivre Cu-a1 désigné par sa norme ISO Cu-ETP (Electrolytic Tough Pitch). En raison de sa haute conductivité électrique, ce cuivre est principalement dédié à la fabrication de produits à usage électrique : fils, câbles, ...

**Tableau 1.1 : Appellations et teneurs en impuretés des divers cuivres industriels non alliés.**

Norme française	Cu-a1	Cu-a2	Cu-a3	Cu-b1	Cu-b2	Cu-c1	Cu-c2
Norme ISO 431	Cu-ETP <i>Electrolytic Tough Pitch</i>	Cu-FRHC <i>Fire-Refined High-Conductivity Tough Pitch</i>	Cu-FRTP <i>Fire Refined Tough Pitch</i>	Cu-DHP <i>Deoxidized copper, High residual Phosphorus</i>	Cu-DLP <i>Deoxidized copper, Low residual Phosphorus</i>	Cu-OF <i>Oxygen Free</i>	Cu-OFE <i>Oxygen Free Electronic copper</i>
Teneur en masse (ppm)	O <sub>2</sub> 50 à 400	O <sub>2</sub> 50 à 400	O <sub>2</sub> 150 à 400	P 130 à 500	P 40 à 120	P 30	P 30
Ag :	5-20	5-20	5-20				
S, Fe, Ni :	5-15	5-15	10-20				
As, Se, Sn, Pb :	1-5	1-5	1-5				
Te, Au, Bi :	<1	1-5	1-5				

## 1.2. Propriétés physiques et mécaniques

Les principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre sont résumées dans le Tableau 1.2.

Le cuivre Cu-ETP est un matériau diamagnétique de structure cristalline cubique à faces centrées (c.f.c.) ; son paramètre de maille est égal à 3,608Å à 18°C. Il a une température de fusion de 1084°C, une masse volumique variant entre 8,89.10<sup>3</sup> et 8,92.10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> à 20°C (selon la teneur en oxygène) et une résistivité électrique variant entre 1,724 à 1,682 μΩ.cm à 20°C. Les propriétés essentielles de ce matériau sont ses conductivités électrique (C)<sup>1</sup> et thermique, qui sont particulièrement élevées (respectivement de l'ordre de 101 %IACS et de 391 W/(m.K) à 20°C) ; cette dernière est très influencée par la teneur en oxygène. Le coefficient de dilatation linéaire (de 20° à 300°C) est de 17,6.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, c'est-à-dire 50% plus important que l'acier. Les propriétés mécaniques dépendent surtout de l'érouissage et de la pureté du matériau.

<sup>1</sup> La conductivité relative (C), paramètre utilisé par les industriels, est le pourcentage de conductivité du matériau considéré par rapport à un cuivre de référence de résistivité électrique ρ<sub>20</sub>=1,7241μΩ.cm. Elle s'exprime en %IACS (International Annealed Copper Standard).

Tableau 1.2 : Principales propriétés physiques et mécaniques des divers cuivres industriels non alliés.

<b>Elément</b>					
<b>Cu (M = 63,54, Z = 29)</b>					
<b>Propriétés physiques</b>					
Enthalpie de fusion	211850 J/kg				
Température de fusion	1065° à 1083°C				
Coefficient de dilatation (en 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	de -190° à 16°C		14,1		
	de 25° à 100°C		16,8		
	de 20° à 200°C		17,3		
	de 20° à 300°C		17,7		
Capacité thermique massique (en J/(Kg.K))	20°C		386		
	100°C		393		
	200°C		403		
	900°C		528		
Conductivité thermique (en W/(m.K))	20°C		400		
	100°C		385		
	200°C		381		
	300°C		377		
Conductivité électrique (%IACS)	(état recuit)	20°C	100 à 102,5		
		100°C	76		
		200°C	58		
	(état écroui)	20°C	97		
Résistivité électrique ρ (en μΩ.cm)	(état recuit)	20°C	1,724 à 1,682		
		100°C	2,27		
		200°C	2,95		
	(état écroui)	20°C	1,78		
<b>Propriétés mécaniques</b>					
Etat de livraison	Symbole AFNOR	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	Allongement (A %)	Dureté Vickers HV
Recuit	OS	70	230	45	50
¼ dur	H11	190	270	25	80
½ dur	H12	250	300	14	100
¾ dur	H14	320	350	6	110
<i>L'état de recuit signifie 0% d'écrouissage : état AFNOR O                      ¼ dur : 10% d'écrouissage : état AFNOR H11                      ½ dur : 25% d'écrouissage : état AFNOR H12                      ¾ dur : 50% d'écrouissage : état AFNOR H14                      Rp<sub>0,2</sub> limite élastique à 0,2% d'allongement                      Rm résistance mécanique</i>					



### 1.3. Influence des impuretés

Les impuretés, issues des matières premières et/ou ajoutées (oxygène) au cours du procédé d'élaboration, sont considérées comme un facteur déterminant de la qualité du cuivre industriel. La plupart des études antérieures [Mackay et Smith, 1966 et Smith, 1971] ont conclu que la présence des impuretés ralentit la cinétique de recristallisation.

Les principales impuretés mentionnées dans la littérature sont Te, Se, Bi, Sb, As, Sn, Pb, Fe, Ni, S et Ag, représentant une teneur totale d'éléments étrangers hors oxygène d'environ 65ppm dans le cuivre industriel Cu-a1. Certaines d'entre elles (P, Fe et Si) sont dramatiques pour les propriétés électriques [Héringuel, 1960], ce qui impose d'en conserver une teneur très faible. D'autres, par contre, influent peu sur les propriétés électriques mais sont déterminantes pour les propriétés mécaniques du fil : c'est le cas du soufre et du plomb, qui dégradent l'allongement à rupture à partir de 5 ppm et de 1 ppm respectivement.

#### 1.3.1. Influence des impuretés sur la résistivité électrique

Des travaux ont montré que la résistivité électrique augmente avec la teneur en impuretés, et ce linéairement pour les très faibles teneurs jusqu'à 0,2%, comme l'illustre la Figure 1.1. Le cuivre Cu-ETP présentant une teneur totale en impuretés inférieure à 100 ppm hors oxygène (Cf Tableau 1.1), la variabilité de sa résistivité électrique est de l'ordre de 1%.

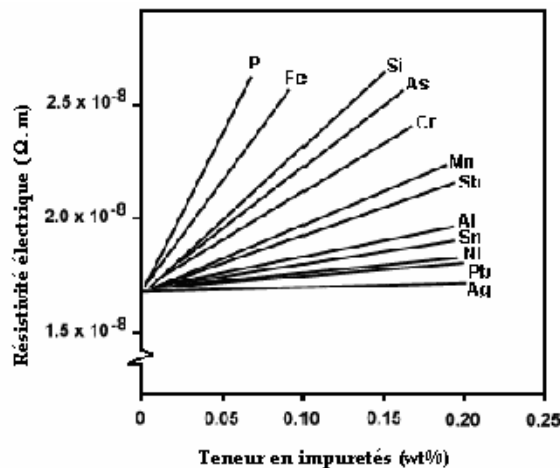


Figure 1.1 : Variation de la résistivité électrique en fonction du taux d'impuretés [Pops, 1997].

### 1.3.2. Influence de l'oxygène sur la conductivité électrique

L'effet de l'oxygène sur la conductivité électrique du cuivre Cu-a est quant à lui plus complexe. Selon les travaux de Pops [Pops, 1997], la conductivité électrique augmente avec l'ajout d'oxygène jusqu'à une teneur de 200 ppm en poids (pour Cu-ETP), puis décroît pour des teneurs supérieures (Figure 1.2). La teneur en oxygène correspondant au maximum de conductivité augmente avec le taux d'impuretés du cuivre. Ceci montre que très vraisemblablement à faible taux, l'oxygène forme des oxydes avec les impuretés, ce qui les retire de la matrice et conduit à une augmentation de la conductivité électrique. Puis, quand toutes les impuretés ont été "pompées", l'oxygène s'insère dans le réseau et fait diminuer la conductivité.

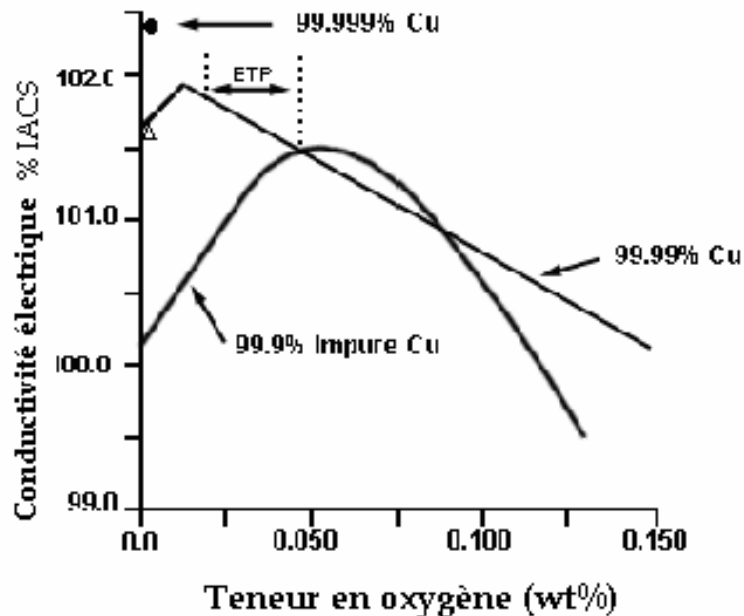


Figure 1.2 : Effet de l'oxygène sur la conductivité électrique du cuivre Cu-ETP [Pops, 1997].

En conséquence, la teneur en oxygène dans le cuivre ETP est généralement comprise entre 175 et 450 ppm. Des teneurs en oxygène au-dessus de cette gamme de concentration ne sont pas envisagées en raison d'un effet nuisible sur le comportement mécanique [Nieh et Nix, 1981]. La teneur optimale en oxygène est choisie pour avoir un bon compromis entre les comportements au recuit (durée de recuit plus courte) et à la déformation, et ce, afin d'éviter des problèmes possibles de fragilisation du matériau au cours de la mise en forme.

### 1.3.3. Effet sur la température de recristallisation et les propriétés mécaniques

Concernant l'effet des impuretés sur la température de recristallisation, l'étude effectuée par Coutsouradis et al. [Coutsouradis et al. 1974] est révélatrice ; elle indique une variation de la température de recristallisation en fonction des impuretés présentes dans le matériau (Figure 1.3). L'étude a été réalisée sur des cuivres de haute pureté (99,999%), dopés avec différentes combinaisons d'impuretés à des teneurs incluant celles atteintes par les méthodes courantes de raffinage ; la teneur d'oxygène était d'environ 200 ppm. Les températures de recristallisation ont été déduites de la détermination de l'allongement d'une "spirale" en fonction de la température finale de recuit pour des fils écrouis à 97,4%, après recuit préalable à 850°C. Ces auteurs ont constaté que la présence de certaines impuretés augmente la température de recristallisation. Cette augmentation est particulièrement importante dans le cas du plomb, du soufre et du bismuth.

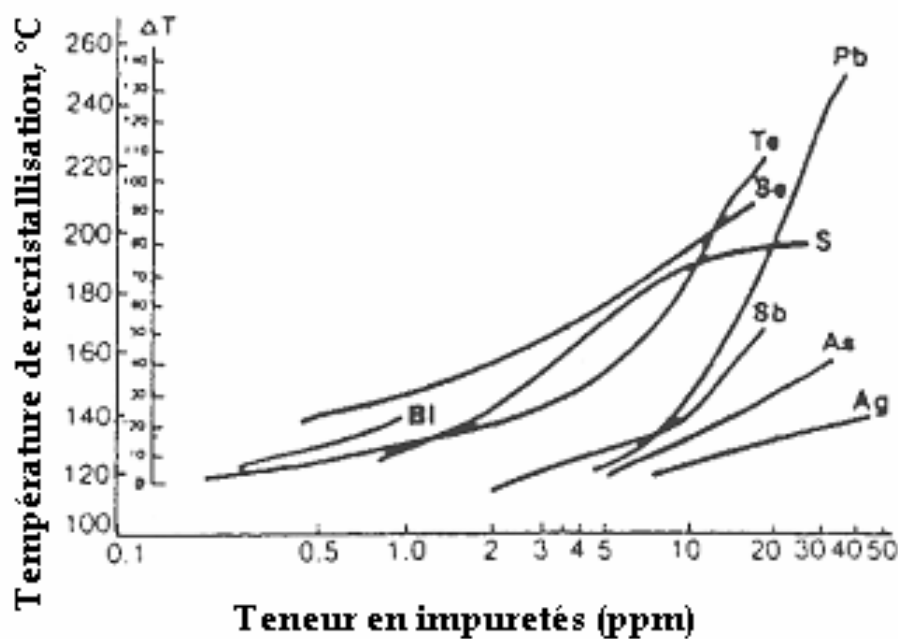


Figure 1.3 : Effets des impuretés sur la température de recristallisation du cuivre [Coutsouradis et al. 1974]

A partir des données présentées sur la Figure 1.3, ces auteurs ont pu tirer quelques conclusions sur l'effet de chaque impureté ; en particulier (Pb, S et Bi) :

♦ la solubilité du plomb dans le cuivre dépend fortement de la teneur en oxygène. Pour un cuivre contenant 200 ppm d'oxygène, cette solubilité est de l'ordre de 10 ppm à 800°C [Hansen et Anderko, 1958]. Au-delà de 10 ppm, le plomb se trouve sous forme d'inclusions. Le plomb a une influence considérable sur la température de recristallisation lorsque sa teneur dépasse 2 ppm (Figure 1.4) [Equilibrium diagrams of copper alloys, 1963]. En l'absence d'oxygène, la température de recristallisation croît fortement avec la teneur en plomb (environ +47° pour 13 ppm de plomb). Mais en présence d'oxygène, après un recuit préalable à 600°C, ils retrouvent une température de recristallisation proche de celle du cuivre pur (environ 116°C). Coutsouradis et al. ont attribué cette diminution à l'interaction du plomb avec l'oxygène pour former des oxydes métalliques.

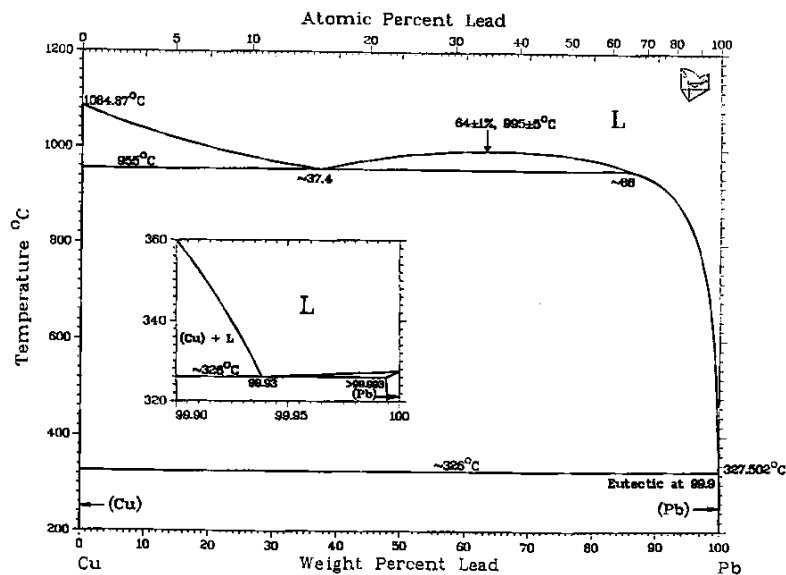


Figure 1.4 : Diagramme de phases binaire Cuivre-Plomb [Elliott, 1964].

♦ le soufre est considéré depuis longtemps comme l'élément le plus néfaste pour la recristallisation. Sa limite de solubilité dans le cuivre est d'environ 2 ppm à 600°C (Figure 1.5) [Elliott, 1964] et 20 ppm à 800°C. L'ajout de 10 ppm de soufre dans du cuivre pur augmente de 60°C la température de recristallisation. La tendance à la saturation de la courbe sur la Figure 1.3, pour 10 à 20 ppm du soufre, est sans doute liée à la limite de solubilité.

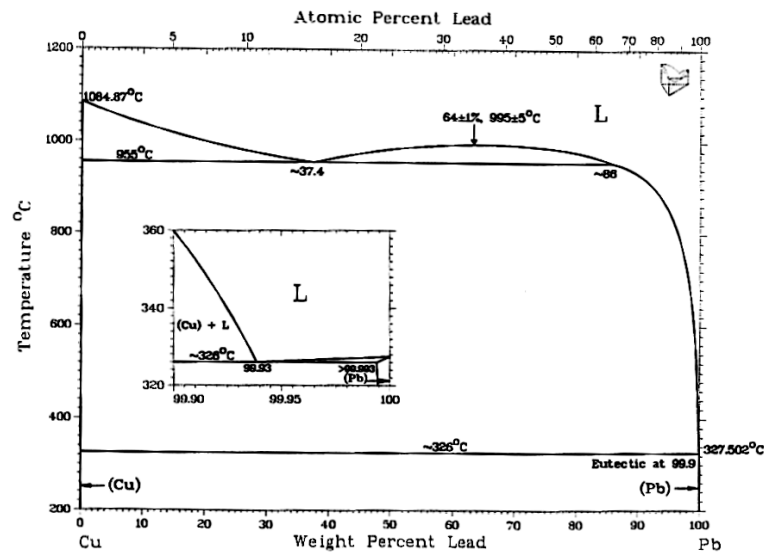


Figure 1.5 : Diagramme de phase binaire Cuivre-Soufre [Elliott, 1964].

♦ l'effet du bismuth se manifeste dès les faibles teneurs (0,9 ppm). Sa limite de solubilité dans le cuivre est de 100 ppm à 650°C [Elliott, 1964]. Sous la forme de solution solide, le bismuth augmente considérablement la température de recristallisation.

### 1.3.4. Conclusions

De ces différentes études, il ressort que selon leur type et leur concentration, les impuretés peuvent affecter plus ou moins la qualité du cuivre. Dans tous les cas, une augmentation de la température de recristallisation signifiera une diminution de l'aptitude au recuit. La dégradation de la ductilité peut être due à la présence des impuretés en solution solide, à des phénomènes de ségrégation intergranulaire et/ou de précipitation, mais l'origine physique exacte des effets de chaque élément chimique n'est pas clairement identifiée et ce d'autant plus que des effets de synergie ont été constatés entre certains éléments (S et Pb) [Feyaerts et al. 1996].

La majeure partie des travaux s'est intéressée aux effets d'impuretés sur les propriétés mécaniques et sur la température de recristallisation. Mais malheureusement, peu d'études ont abordé l'effet des impuretés sur les microstructures et les textures cristallographiques. Or, une meilleure compréhension de l'effet des impuretés passe par une

meilleure maîtrise des étapes de déformation et de recristallisation, donc des microstructures et des textures qui se forment, ainsi que des paramètres qui vont les influencer (énergie stockée, ...).

L'objectif de la partie suivante est de synthétiser les principaux travaux de recherche réalisés sur l'étude des microstructures et des textures de déformation et de recristallisation des matériaux de structure c.f.c., en particulier le cuivre, en mettant l'accent à chaque fois sur l'effet des impuretés sur ces deux grandeurs microstructurales.

## **1.4. Déformation plastique dans les matériaux c.f.c.**

### **1.4.1. Introduction**

La déformation plastique à froid conduit à l'écroutissage du matériau, donc à son durcissement. Cet écroutissage dépend de la composition chimique du matériau, du taux de déformation appliqué et des conditions de déformation (température, vitesse et mode de déformation). En effet, la déformation à froid entraîne une importante augmentation de la densité de dislocations (i.e. énergie élastique stockée) dans le matériau. Il s'ensuit une hétérogénéité de la microstructure et de la texture cristallographique à l'intérieur des grains. Pour conférer au matériau les propriétés mécaniques souhaitées, celui-ci est recuit après déformation. Ce recuit conduit à une réorganisation de la microstructure par diminution ou suppression des obstacles les plus importants aux mouvements des dislocations. Lors du traitement thermique après déformation, deux phénomènes plus ou moins concurrents ont lieu : la restauration et la recristallisation. Ces deux types d'évolution structurale ont la même force motrice c'est-à-dire l'énergie élastique emmagasinée au cours de la déformation à froid.

### **1.4.2. Mécanismes de déformation plastique**

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à l'action d'une contrainte mécanique extérieure, une déformation plastique se produit. Celle-ci est générée principalement par un mécanisme de glissement des dislocations sur des plans cristallins précis et/ou par un maclage mécanique. Le déclenchement d'un mécanisme ou de l'autre dépend de l'énergie de faute d'empilement  $\gamma_{SFE}$  du matériau.

Dans les matériaux de structure c.f.c., la déformation plastique à froid s'effectue essentiellement par glissement des dislocations parfaites sur les plans denses  $\{111\}$  (nombre d'atomes par unité de surface plus élevé) et dans les directions denses  $\langle 110 \rangle$  (distance interatomique la plus courte). Ce mécanisme est majoritaire dans les matériaux à forte et moyenne énergie de faute d'empilement (aluminium  $\gamma_{SFE} \sim 170 \text{ mJ.m}^{-2}$ , cuivre  $\gamma_{SFE} \sim 80 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Pour les matériaux à faible  $\gamma_{SFE}$  (argent  $\gamma_{SFE} \sim 27 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), le maclage mécanique (sur des plans

{111} juxtaposés) surtout à basse température [Fontaine, 1966] et le glissement des dislocations partielles<sup>2</sup> concurrencent le glissement des dislocations parfaites.

### 1.4.3. Evolution de la microstructure de déformation

Des observations ont montré que l'évolution de la microstructure est commune à différents métaux et alliages de moyenne et de forte énergie de faute d'empilement (Al, Cu, Ni, Ni-Co), déformés selon des modes différents (laminage, torsion) [Ananthan et al. 1991, Kuhlmann-Willsdorf et al. 1991, Bay et al. 1992, Hansen 1990, 1992, Hughes 1995, Hughes et Hansen 1991, 1993, 1997, 2000].

Lors d'une déformation à froid, la microstructure évolue en fonction du taux de déformation. Au cours du premier stade de déformation, les grains se subdivisent, changent de forme et s'allongent selon la direction de sollicitation. Une sous-structure de dislocations apparaît à l'intérieur des grains, dépendant de leur orientation cristallographique [Hughes et Hansen, 1991, Hughes, 1995]. La subdivision des grains donne lieu à une configuration cellulaire (blocs de cellules) constituée de "parois" à forte densité de dislocations entourant des volumes à faible densité de dislocations.

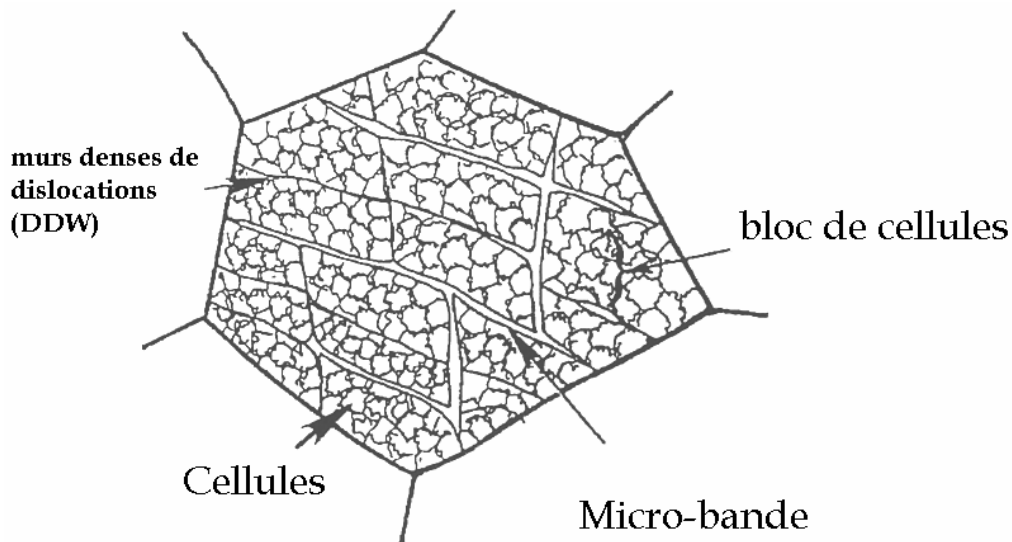


Figure 1.6 : Blocs de cellules et murs denses de dislocations [Bay et al, 1992].

<sup>2</sup> La dissociation d'une dislocation **parfaite** du type  $1/2\langle 101 \rangle$  donne deux dislocations dites **partielles** dont les vecteurs de Burgers sont de type  $1/6\langle 112 \rangle$ , délimitant un défaut d'empilement.



Quand le taux de déformation augmente, les parois des cellules s'affinent pour former des sous-joints (Figure 1.6). Cette transformation est accompagnée par une diminution de la taille des cellules [Hatherly et Malin, 1979 et Hughes, 2000] ainsi que par une augmentation progressive de leur désorientation ( $1^\circ$  à environ  $5^\circ$ ). Les joints de blocs des cellules sont identifiés comme étant des murs denses de dislocations (Dense Dislocations Walls DDW) [Hansen, 1990, 1992].

Pour les fortes déformations, d'autres formes d'hétérogénéités apparaissent :

- ◆ Des microbandes constituées par des cellules de dislocations de taille plus faible que la valeur moyenne des cellules de dislocations au sein du même matériau.
- ◆ des bandes de cisaillement, typiquement à  $30$  ou  $40^\circ$  de la direction de sollicitation, sous forme de longues bandes d'épaisseur  $0,1$  à  $2 \mu\text{m}$  et de longueur  $10$  à  $100 \mu\text{m}$  [Doherty et al, 1997]. La localisation de la déformation dans ces bandes est d'autant plus importante que la température et l'énergie de faute d'empilement sont faibles.
- ◆ des bandes de transition séparent des zones adjacentes fortement désorientées d'un même grain. Elles sont souvent parallèles à la direction de déformation principale et accommodent des désorientations supérieures à  $20^\circ$  sur des épaisseurs de  $1$  à  $2 \mu\text{m}$ .

La déformation plastique crée également une quantité importante de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), mais qui s'éliminent en grande partie soit pendant la déformation (restauration dynamique si  $T \geq 0,2 T_i$ ), soit lors d'un recuit ultérieur même à basse température.

#### 1.4.4. Energie stockée

##### 1.4.4.1. Généralités

Lors de la déformation plastique d'un matériau, une certaine quantité de l'énergie introduite ( $1$  à  $10\%$ ) est emmagasinée dans la microstructure déformée, principalement sous forme de dislocations [Humphreys et Hatherly, 1995]. Il est bien connu que cette énergie joue un rôle primordial dans les mécanismes de recristallisation ; en particulier, elle influence considérablement la mobilité des joints de grains lors de recuits thermiques.

L'énergie stockée est approximativement donnée par l'équation suivante [citée par Humphreys et Hatherly, 1995] :

$$E = E_{\text{dislocations}} + E_{\text{sous-joints}}$$

avec :  $E_{\text{dislocations}} = c \rho G b^2$  et  $E_{\text{sous-joint}} = \alpha \gamma_s / R$ , où  $\rho$  est la densité de dislocations,  $G$  le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers,  $c$  une constante sans dimension de l'ordre de 0,5,  $R$  le rayon des sous-grains,  $\alpha$  un facteur géométrique et  $\gamma_s$  l'énergie des sous-joints. Cette dernière est directement liée à la désorientation ( $\theta$ ) entre les sous-grains par l'équation de Read-Shockley [Read, 1953] :

$$\gamma_s = \gamma_m (\theta/\theta_m) [1 - \ln(\theta/\theta_m)]$$

où  $\gamma_m$  et  $\theta_m$  sont l'énergie de joint de grains et la désorientation maximale pour un joint à faible angle ( $\theta_m \leq 15^\circ$ ).

Malgré son importance, il n'existe que peu d'études expérimentales consacrées à la détermination de l'énergie stockée. Les plus nombreuses ont été réalisées par microcalorimétrie (mesure directe de l'énergie). Cette technique ne donne accès qu'à une valeur moyenne de l'énergie sur l'ensemble de l'échantillon, indépendamment de l'orientation des grains [Bacroix et al. 2000]. Or, on peut penser qu'elle n'est pas répartie de façon homogène dans le matériau. En effet, pour une contrainte macroscopique donnée, appliquée lors d'une déformation plastique, les grains d'orientations différentes vont subir une déformation différente.

Nous allons présenter brièvement dans ce paragraphe les méthodes (directes et indirectes) les plus utilisées pour la mesure de l'énergie stockée. Au fur et à mesure, nous présenterons quelques résultats cités dans la littérature, en particulier en fonction de l'orientation.

#### 1.4.4.2. Calorimétrie

La calorimétrie permet de mesurer la quantité de chaleur libérée par l'élimination totale ou partielle des défauts cristallins induits par la déformation plastique. Cette technique est largement utilisée pour les mesures d'énergie stockée. Schmidt [Schmidt, 1989 cité par Haessener, 1990] a mesuré par calorimétrie l'énergie libérée après déformation dans quelques matériaux (Figure 1.7). Les valeurs obtenues varient entre 21,5 et 220 J.mol<sup>-1</sup>. Les valeurs d'énergie associées à l'aluminium (69,6 J.mol<sup>-1</sup>,  $^3\gamma_{\text{SFE}}/Gb = 26$ ) et au plomb (21,5 J.mol<sup>-1</sup>,  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb = 15$ ) sont très faibles par rapport à celles mesurées dans le cuivre (216 J.mol<sup>-1</sup>,  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb = 4,7$ ) et dans l'argent (220 J.mol<sup>-1</sup>,  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb = 2,6$ ). Cette différence est directement reliée à la différence d'énergie de faute d'empilement intrinsèque  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb$  dans ces matériaux. Les valeurs obtenues

---

<sup>3</sup>  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb$  est le rapport entre l'énergie de défaut d'empilement et le module de cisaillement multiplié par le vecteur de Burgers.

par calorimétrie dépendent de beaucoup de facteurs comme la pureté du matériau [Haessener et Hoschek, 1975], la taille des grains ainsi que le taux, le mode et la température de déformation. En général, les valeurs données dans la littérature sont très élevées du fait qu'on mesure à la fois les énergies associées aux dislocations et aux défauts ponctuels qui s'annihilent au cours du traitement thermique.

En ce qui concerne le cuivre tréfilé (86% réduction d'aire à partir du fil de diamètre 8mm), Guilemany et al. [Guilemany et al. 1993] ont mesuré respectivement dans du cuivre FRHC (Pb : 494 ppm, Sn : 73 ppm et Ni : 70ppm) et ETP (Pb : 1 ppm, Sn : 0,05 ppm et Ni : 1 ppm) des énergies de l'ordre de 45 J/mol et 32 J/mol. Cette différence d'énergie est attribuée à la teneur différente en impuretés entre les deux cuivres.

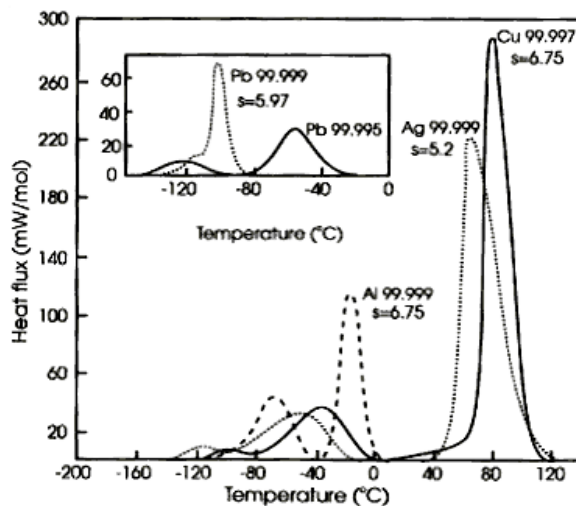


Figure 1.7 : Courbes calorimétriques obtenues après déformation (torsion) à  $-196^{\circ}\text{C}$  sur du cuivre, de l'aluminium, du plomb, et de l'argent (Figure citée dans le livre Recrystallization and Related Annealing Phenomena [Humphreys et Hatherly, 1995]).

#### 1.4.4.3. Analyse des élargissements des pics de diffraction

L'élargissement des pics de diffraction pour un matériau polycristallin est dû principalement aux phénomènes suivants [Sprauel, 1988] :

- ◆ la résolution instrumentale qui dépend de la géométrie du faisceau incident (taille et divergence du faisceau) et de celle du faisceau diffracté ;
- ◆ la distribution hétérogène des éléments chimiques constituant le matériau, qui se traduit par une distribution des distances interréticulaires et donc par un élargissement des raies de diffraction. Cette contribution existe dans pratiquement tous les matériaux alliés ;

- ◆ l'hétérogénéité de déformation des domaines cohérents, qui a pour origine l'anisotropie élastique des cristallites ;
- ◆ la taille des domaines cohérents de diffraction.

L'énergie stockée peut être déduite de l'élargissement des pics de diffraction. Plusieurs études ont été menées dans ce sens par rayons RX [Lebrun, 1978, Mohamed et Bacroix, 2000, Borbély et al. 2000]. Cette technique n'est pas une mesure directe de la densité de dislocations mais celle de la déformation élastique du réseau cristallin produite par la présence des dislocations. Les premières études d'énergie stockée en fonction des orientations cristallographiques à l'état déformé, effectuées par diffraction de RX, ont donné des résultats qui varient en fonction des matériaux et des méthodes de calcul. Par exemple, Dillamore et al. [Dillamore et al. 1967] ont trouvé dans un acier bas carbone la relation suivante :  $E(110) > E(111) > E(211) > E(100)$  entre les énergies stockées pour différentes familles d'orientations définies par le plan cristallographique parallèle au plan de laminage. Tandis que Lebrun [Lebrun, 1977] obtient la hiérarchie suivante  $E(211) > E(111) > E(100)$  sur un acier Al-K, laminé à chaud de 67%. Toutefois, ces résultats sont limités à quelques orientations spécifiques. Plus récemment, Kallend et Huang [Kallend et Huang, 1984] ont développé une méthode générale qui permet de déterminer les énergies pour un grand nombre d'orientations cristallographiques et non plus par famille d'orientations. Cette méthode a été améliorée par Rajmohan et al. [Rajmohan et al. 1997] et Branger et al. [Branger et al. 2000] qui ont estimé l'énergie stockée par diffraction de neutrons. L'utilisation des neutrons présente de nombreux avantages par rapport à la diffraction des rayons X : en particulier grâce à leur fort pouvoir de pénétration dans les métaux, les mesures ne sont pas affectées par les effets de surface de l'échantillon. La diffraction de neutrons permet également de caractériser la texture cristallographique avec une très grande précision (indispensable pour la méthode), et enfin ne nécessite pas de préparation spécifique de l'échantillon qui pourrait introduire une modification de l'état de déformation dans le matériau. Ainsi, récemment, Etter et al. [Etter et al. 2002] ont estimé, par diffraction de neutrons, l'évolution de la Fonction de Distribution d'Energie Stockée (FDES) dans un alliage Fe-53%Ni en fonction du taux de réduction en laminage à froid (55, 77 et 95%). Ils trouvent que la différence d'énergie entre la composante cube  $\{001\}\langle 001 \rangle$  et les autres composantes de la texture augmente quand le taux de déformation dépasse 80%.

### 1.4.5. Texture de déformation

Au cours de la déformation plastique d'un matériau polycristallin, les grains subissent des rotations qui modifient leur orientation cristallographique. Ces rotations dépendent du mode de déformation imposé au matériau d'une part, et des systèmes de glissement activés dans chaque grain d'autre part. Ces changements d'orientation des grains génèrent dans le matériau la formation d'une texture de *déformation*.

Dans le cas des matériaux c.f.c., ayant été déformés par laminage unidirectionnel, on rencontre deux types de textures (la texture de **type laiton** et la texture de **type cuivre**). Pour une déformation uniaxiale (comme le tréfilage des barres), nous trouvons une texture dite de *fibres*. Etant donné que la plupart des données disponibles dans la littérature se réfèrent à la texture de laminage unidirectionnel, une brève introduction va être consacrée à celle-ci. Nous allons par la suite nous focaliser sur les textures de tréfilage.

#### La texture de laminage

♦ La texture de type *laiton* est caractérisée par une orientation proche de la composante idéale  $\{110\} \langle 112 \rangle$  et se développe principalement dans l'argent [Hu et al. 1952] et dans les alliages comme le laiton [Virnich et Lücke 1978, Hirsch et Lücke 1988].

♦ La texture dite *cuivre* se développe dans presque tous les métaux c.f.c. purs (Cu, Al, Ni) ou très peu alliés après un laminage à basse température. La texture *cuivre* est composée principalement de trois orientations principales ( $\{112\} \langle 111 \rangle$ ,  $\{110\} \langle 112 \rangle$  et  $\{123\} \langle 634 \rangle$ ) décrivant une fibre appelée  $\beta$ .

La texture de laminage est correctement décrite en utilisant la fonction de densité d'orientations. Elle est définie par deux fibres : la fibre  $\alpha$  part de l'orientation de Goss (G)  $\{110\} \langle 001 \rangle$  en  $\varphi_1 = 0^\circ$ ,  $\phi = 45^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0^\circ$  ou  $90^\circ$  vers l'orientation laiton (B)  $\{110\} \langle 112 \rangle$  en  $\varphi_1 = 35^\circ$ ,  $\phi = 45^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0^\circ$  ou  $90^\circ$ . La fibre  $\beta$  va de l'orientation (B)  $\{110\} \langle 112 \rangle$  vers l'orientation cuivre (C)  $\{112\} \langle 111 \rangle$  en  $\varphi_1 = 90^\circ$ ,  $\phi = 35^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  en passant par l'orientation (S)  $\{123\} \langle 634 \rangle$  en  $\varphi_1 = 59^\circ$ ,  $\phi = 37^\circ$ ,  $\varphi_2 = 63^\circ$  (Figure 1.8).

Une texture de transition du type *cuivre* au type *laiton* est souvent observée, en ajoutant progressivement un élément d'alliage ou en baissant la température de laminage d'un même alliage. Haessner [Haessner, 1963] a observé dans le système nickel-cobalt, à la

température de l'azote liquide, une texture *cuivre* jusqu'à 15% de cobalt et celle du *laiton* à partir de 35%. Hu et Goodman [Hu et Goodman, 1963] ont observé des textures de transition entre les textures du cuivre laminé à  $-80^{\circ}$ ,  $-140^{\circ}$  et  $-196^{\circ}\text{C}$  et les textures des laitons à 3, 6 et 10% de zinc déformés à température ambiante. La texture de transition est généralement corrélée à l'énergie de défaut d'empilement  $\gamma_{\text{SFE}}$ . En effet, la texture *cuivre* est observée dans les matériaux à forte valeur de  $\gamma_{\text{SFE}}$  tandis que la texture *laiton* dans les matériaux à faible valeur de  $\gamma_{\text{SFE}}$ .

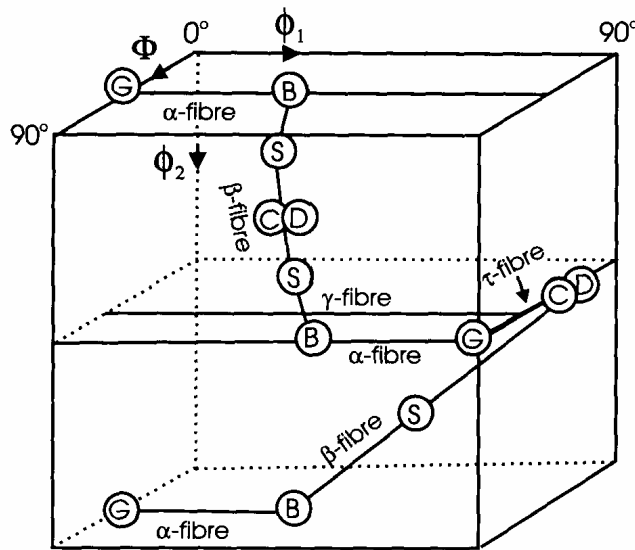


Figure 1.8 : Position des fibres principales  $\alpha$  et  $\beta$  de la texture de laminage des matériaux c.f.c. dans l'espace des orientations [Hirsch et Lücke, 1988].

### La texture de tréfilage

La texture de tréfilage est composée principalement de deux fibres  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  (où  $\langle hkl \rangle$  sont les directions cristallographiques parallèles à l'axe du fil) [Dillamore et Roberts, 1965 et Shin et al. 2000]. La proportion relative de ces deux composantes varie d'un matériau à l'autre et dépend entre autres, de l'énergie de faute d'empilement  $\gamma_{\text{SFE}}$ . Cette suggestion est en général en accord avec le fait que la texture prédominante dans l'aluminium ( $\gamma_{\text{SFE}}$  élevée) est la fibre  $\langle 111 \rangle$  et que dans l'argent c'est la fibre  $\langle 001 \rangle$  ( $\gamma_{\text{SFE}}$  très faible). Brown [Brown, 1961] a rapporté qu'en présence d'un mécanisme majoritaire de glissement (dépendant de  $\gamma_{\text{SFE}}$ ) dans un matériau c.f.c., la texture de déformation tend vers une texture  $\langle 111 \rangle$  pure. English et Chin [English et Chin, 1965] ont établi une corrélation entre le pourcentage de la composante  $\langle 001 \rangle$ ,

dans différents métaux et alliages c.f.c., et l'énergie de faute d'empilement intrinsèque  $\gamma_{SFE}/Gb$  pour un fort taux de tréfilage (99 % de réduction d'aire). La Figure 1.9 montre la variation du rapport  $\gamma_{SFE}/Gb$  en fonction de la proportion de la composante  $\langle 001 \rangle$ . On constate que l'argent présente le pourcentage le plus élevé de fibre  $\langle 001 \rangle$  par rapport aux autres matériaux étudiés. En partant de l'aluminium vers l'argent, la fraction de la composante  $\langle 001 \rangle$  croît avec la diminution du rapport  $\gamma_{SFE}/Gb$ . En revanche, pour les alliages présentant une énergie  $\gamma_{SFE}$  plus faible que celle de l'argent, la proportion de la composante  $\langle 001 \rangle$  diminue avec la diminution du rapport  $\gamma_{SFE}/Gb$ .

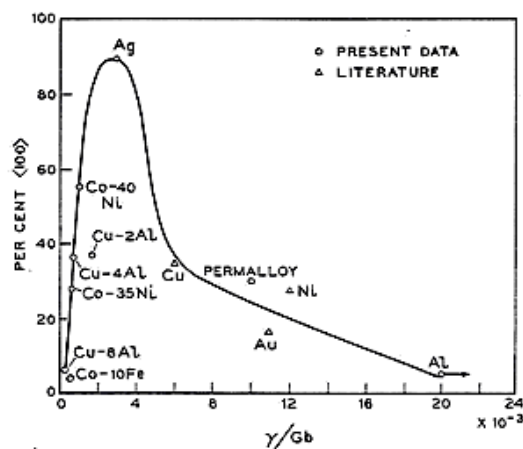


Figure 1.9 : Variation du rapport  $\gamma_{SFE}/Gb$  en fonction de la proportion de la composante  $\langle 001 \rangle$ . [English and Chin, 1965].

Chin [Chin, 1969] a envisagé par la suite, l'effet de divers mécanismes qui peuvent modifier la déformation des métaux et alliages c.f.c. :

- ◆ le glissement dévié, mécanisme majoritaire quand l'énergie de faute d'empilement intrinsèque  $\gamma_{SFE}/Gb$  et la température sont assez élevées, contribue au développement de la composante  $\langle 111 \rangle$ .
- ◆ les glissements coplanaires et les défauts d'empilement favorisent nettement, comme le glissement dévié, le développement de la fibre  $\langle 111 \rangle$ , en particulier pour les faibles valeurs de  $\gamma_{SFE}/Gb$ .
- ◆ le processus du maillage mécanique (plans  $\{111\}$  et directions  $\langle 112 \rangle$ ) favorise le développement de la fibre  $\langle 001 \rangle$  au détriment de la fibre  $\langle 111 \rangle$  [Wassermann, 1963], surtout pour les matériaux présentant de faibles valeurs de  $\gamma_{SFE}/Gb$ , comme l'argent. En effet, le

maillage transforme les orientations  $\langle 111 \rangle$  en  $\langle 511 \rangle$  d'où elles peuvent atteindre  $\langle 001 \rangle$  par glissement.

Concernant le cuivre, Hibbard [Hibbard, 1950] a mis en évidence un mélange de textures de fibres  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  dans des fils de cuivre et ses alliages. Il a observé également que la proportion relative de la fibre  $\langle 001 \rangle$  diminue quand le taux de déformation augmente. Il conclue donc que la fibre  $\langle 111 \rangle$  est la composante la plus stable dans les fils écrouis de structure c.f.c.

Par ailleurs, un autre paramètre a été cité dans la littérature qui peut influencer les textures des fils tréfilés. Il s'agit de l'hétérogénéité de déformation dans la section du fil. En effet, les textures des fils tréfilés dépendent de la distance considérée par rapport au centre du fil. Le métal s'échauffe au cours du tréfilage et se restaure au moins partiellement [Hargue et al. 1959]. Ce type d'effet est confirmé par Inoue et al [Inoue et al. 1981]. Ces auteurs ont observé dans des fils tréfilés d'aluminium, un mélange de texture  $\langle 001 \rangle$  (minoritaire) et  $\langle 111 \rangle$  (majoritaire) au centre du fil, quelque soit le taux de réduction. En revanche, en zone périphérique, pour des réductions d'aire de 50,5% et de 71,8%, la texture varie entre les deux composantes  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$  et pour les forts taux de réduction ( $>93,0\%$ ) il y a développement complet de la fibre  $\langle 111 \rangle$  (Figure 1.10).

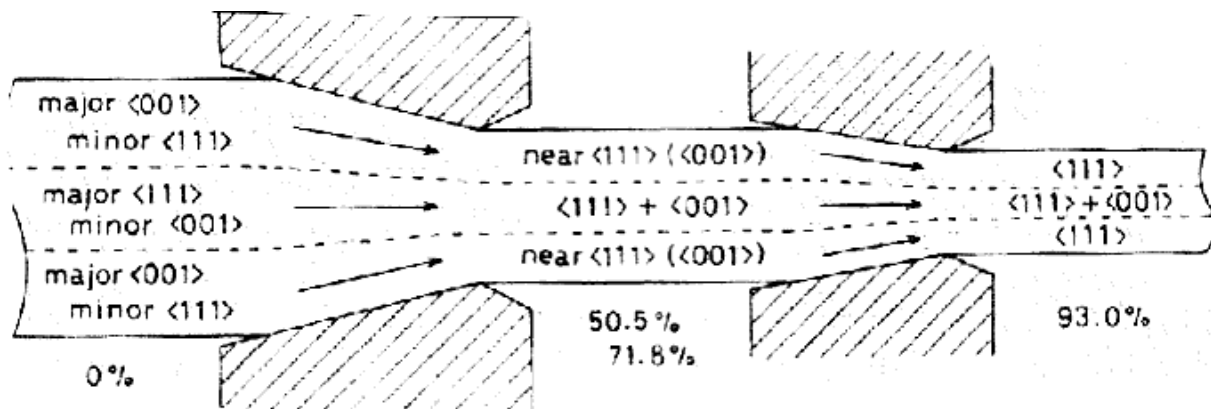


Figure 1.10 : Changement de texture au cours du tréfilage des fils d'aluminium de diamètre 9,5 mm. 15% de réduction à chaque passe à une vitesse de 20 m/min.

Lors du tréfilage à froid du cuivre ETP (90% en réduction d'aire), Park et Lee [Park et Lee, 2002] ont trouvé une texture double de fibres ( $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ ) au centre du fil alors qu'en zone intermédiaire et en périphérie, deux faibles composantes  $\{112\}\langle 111 \rangle$  et  $\{110\}\langle 001 \rangle$  sont visibles.



## 1.5. Etapes de restauration et de recristallisation

### 1.5.1. Restauration

La restauration se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on assiste à une réorganisation de la sous-structure de dislocations. En favorisant la montée des dislocations par élévation de la température, on diminue la densité totale de dislocations par annihilation. Les dislocations et les parois se structurent pour former des sous-joints, c'est l'étape de polygonisation [Haessener, 1978]. Puis, les sous-grains évoluent par mouvements des sous-joints pour atteindre une structure minimisant l'énergie stockée. Chaque grain présente donc une sous-structure constituée de cellules ou de sous-grains désorientés de quelques degrés par rapport à l'orientation initiale du grain. Cette restauration peut être influencée par le taux de déformation, la température de recuit et les caractéristiques du matériau (énergie de faute d'empilement, éléments en solution solide et précipités). La restauration est d'autant plus rapide et se fait à température d'autant plus basse que l'énergie stockée est plus élevée. Cette énergie augmente avec la déformation et dépend de l'orientation du grain considéré. La texture développée pendant la déformation ne change pas de manière appréciable pendant la restauration.

### 1.5.2. Recristallisation

La recristallisation correspond à la formation de nouveaux grains dans un matériau déformé et à la migration de joints de grains de forte désorientation dont la force motrice est principalement l'énergie de déformation stockée [Hu, 1986, Doherty et al. 1997].

La recristallisation primaire est habituellement divisée en deux stades : la germination et la croissance des germes dans la matrice écrouie.

La vitesse de recristallisation (volume recristallisé par unité de temps) s'écrit :

$$V=N.G$$

où N est le nombre de nouveaux germes par unité de temps et G leur vitesse de croissance volumique. Comme ces deux quantités dépendent du temps, la cinétique de recristallisation n'est pas une fonction simple du temps. Expérimentalement, le problème consiste à mesurer séparément N et G.

### 1.5.2.1. Germination

La germination coïncide avec la formation de régions de faible taille exemptes de défauts, susceptibles de croître rapidement dans la matrice écrouie. La croissance des germes est d'autant plus rapide que la désorientation avec la matrice environnante est importante. De plus, un germe potentiel ne peut croître que si sa taille est supérieure à celle des cellules voisines. Dans une zone cellulaire, par exemple, un germe potentiel peut atteindre la taille critique nécessaire à son développement au détriment des autres voisins soit par croissance des cellules, soit par coalescence. L'orientation des germes est un élément important, puisqu'elle détermine en partie la texture de recristallisation. Chaque germe conserve le plus souvent l'orientation de la cellule dont il est issu. La distribution des orientations des germes est donc comprise dans la distribution des orientations dans l'état déformé.

De multiples observations expérimentales ont montré que la germination ne prend place que dans des sites préférentiels prédéterminés par la déformation. Le plus souvent, elle est observée dans les zones d'hétérogénéité et de localisation de la déformation plastique décrites au paragraphe 1.4.3 (les bandes de transition et bandes de cisaillement qui sont associées à de fortes désorientations et/ou à de fortes densités de dislocations) ainsi qu'au voisinage d'une particule de seconde phase. La recristallisation à partir de ces sites de germination a été observée dans divers métaux c.f.c. tels que le cuivre [Grewen et al. 1977, Riddha et Hutchinson 1981, 1982, Donadille et al. 1989] et l'aluminium [Hjelen et al. 1991].

Les zones proches des joints de grains sont également des sites privilégiés de germination. La germination peut dans ce cas être définie par le mécanisme de SIBM : (Strain Induced Boundary Migration) schématisé sur la Figure 1.11, souvent observé pour les faibles taux de déformation dans divers métaux tels que l'aluminium [Beck et Sperry, 1950, Bellier et Doherty, 1977, Faivre et Doherty, 1979] ou le cuivre [Bailey et Hirsch, 1962, Huang et al. 1999]. La force motrice pour ce mécanisme est la différence d'énergie stockée de part et d'autre d'un joint de grains, qui conduit à la courbure d'une partie du joint préexistant dans la matrice déformée, laissant derrière lui une région libre de dislocations. Ceci entraîne une condition sur la taille ( $L$ ) du segment migrant. Bailey et Hirsch [Bailey et Hirsch, 1962] ont établi cette condition (Figure 1.11a) qui est donnée par la relation suivante :

$$L > 2\gamma/\Delta E$$

où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale du joint, et  $\Delta E$  la différence d'énergie stockée ( $E_1 - E_2$ ).

Cette équation montre qu'il faut que la différence d'énergie stockée, c'est-à-dire la différence de densité de dislocations, soit suffisante pour que la migration du joint se produise.

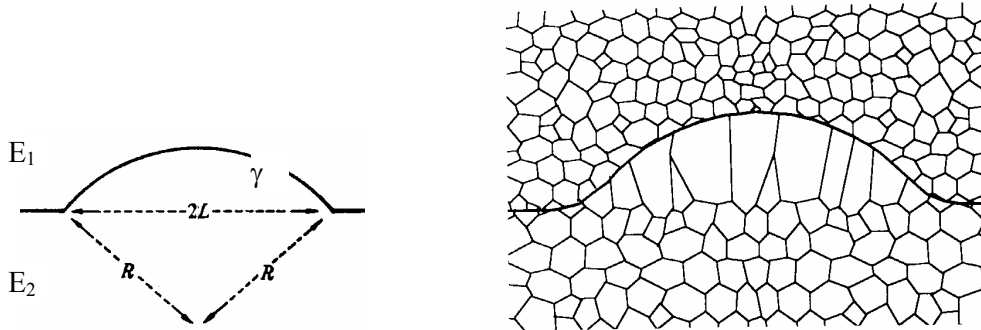


Figure 1.11 : a) Modèle de migration induite par la déformation ( $E_1 > E_2$ ) [Bailey et Hirsch, 1962], b) Schéma de la SIBM impliquant le développement coopératif de plusieurs sous-grains [Higginson et Bate, 1999]

De récents travaux ont permis d'identifier les mécanismes majoritaires de recristallisation en fonction du taux de déformation ; en particulier, Gerber et al [Gerber et al, 2002] au travers d'une analyse couplant la diffraction des rayons X - pour l'étude des textures globales et la détermination des valeurs de l'énergie stockée -, le MEB/EBSD et une modélisation de type Monte-Carlo, ont mis en avant l'influence des hétérogénéités de déformation sur les mécanismes de recristallisation. Cette étude, appliquée à du cuivre OFE laminé à froid industriellement entre  $\Delta=70$  à 98%, a conduit ces auteurs à faire la distinction entre deux classes de mécanismes de germination :

- ◆ Une germination de *type intergranulaire*, qui prend place dans les zones de fortes désorientations de la microstructure, provoque en premier lieu le développement de l'orientation Cube qui est rapidement suivi par une germination et croissance d'autres orientations tendant à disperser la texture de recristallisation. Le maillage de recristallisation se déroulant en parallèle de la recristallisation, dès l'étape de germination, le caractère dispersé de la texture se renforce au travers de la formation de macles jusqu'à la troisième génération.
- ◆ Une germination conduisant au développement rapide de l'orientation Cube à partir de bandes de transition de type Cube/Goss  $\{110\}\langle 100 \rangle$ .

Ces deux mécanismes déterminés expérimentalement prennent place quel que soit le taux de déformation imposé. Cependant, Gerber et al. ont observé que le premier mécanisme décrit prend place au sein de la microstructure de façon majoritaire dans le cas d'un taux de

réduction par laminage inférieur à 90%, le développement de l'orientation Cube à partir des bandes de transition n'étant alors pas effectif.

### 1.5.2.2. Croissance

Lorsqu'un germe atteint la taille critique et qu'il est suffisamment désorienté par rapport à son environnement, il peut croître dans la matrice sous l'action de l'énergie de déformation stockée.

La vitesse de migration du joint qui sépare le germe potentiel en cours de croissance de la matrice écrouie dépend fortement :

- ◆ de la température,
- ◆ de la désorientation du grain en croissance avec la matrice,
- ◆ de la pureté du métal.

Dans l'aluminium par exemple, Liebmann et al. [Liebmann et al. 1956] ont observé une croissance préférentielle de germes présentant une désorientation de  $38^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$  commun au germe et à la matrice.

Aust et Rutter [Aust et Rutter, 1959] ont montré que l'on pouvait distinguer deux types de joints qui réagissent différemment en présence d'impuretés : les joints d'orientation quelconques et les joints "spéciaux". Ces derniers correspondraient à des désorientations remarquables dans le modèle du réseau de coïncidence ou à des orientations voisines de celles-ci (dans le cas des matériaux c.f.c., elles correspondent à une rotation voisine de  $38^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$  et  $28^\circ$  autour d'un axe  $\langle 001 \rangle$ ).

La Figure 1.12 montre l'effet combiné des impuretés (ici Sn) et de la désorientation sur la croissance de cristaux de plomb. Les impuretés agissent à de très faibles concentrations (dizaines de ppm), et cette action est beaucoup plus forte sur les joints de désorientation quelconque que sur les joints "spéciaux". Ces derniers, par suite de leur structure moins désordonnée, seraient moins sensibles aux impuretés, qui y ségrégeraient.

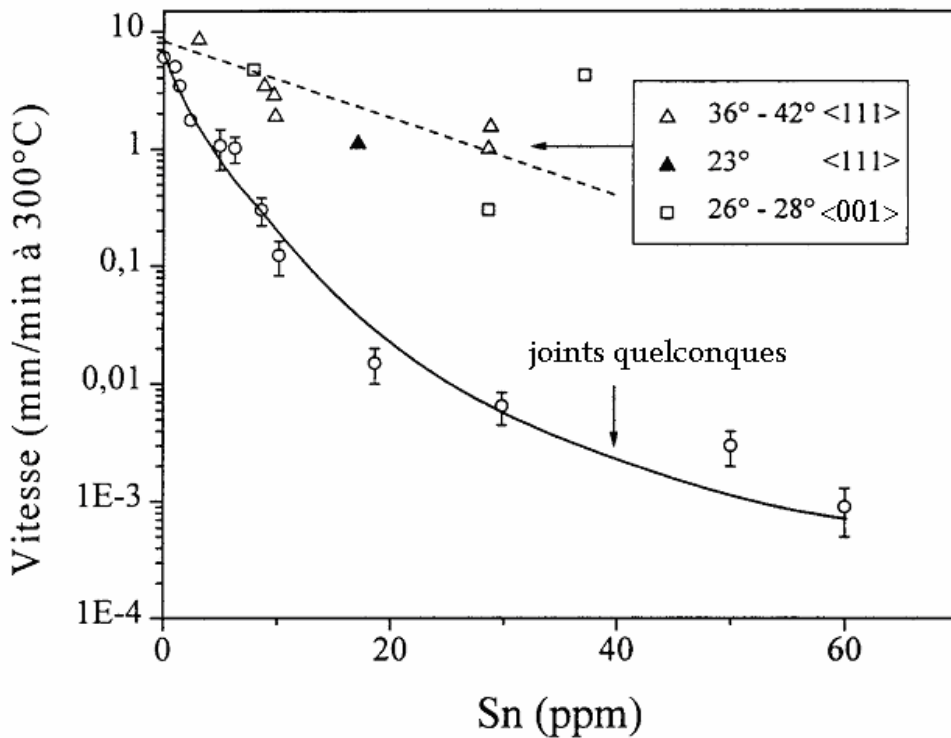


Figure 1.12 : Vitesse de migration des joints dans le plomb à 300°C en fonction de la teneur en étain (Sn), [Aust et Rutter, 1959].

### 1.5.2.3. Migration des joints de grains

Le déplacement du joint de grains dans le réseau est un problème très complexe du fait des interactions du joint avec, d'une part les défauts cristallins, et d'autre part les impuretés et les précipités.

La vitesse de migration des joints de grains est donnée par l'équation :

$$\frac{dV}{dt} = M \times \Delta f$$

où M est la mobilité du joint de grains migrant et  $\Delta f$  la force résultant de la différence entre la force motrice fournie par l'énergie emmagasinée sous forme de dislocations et les forces de freinage exercées par les précipités ou les impuretés.

La Figure 1.13 montre les résultats expérimentaux de Fridman et al. [Fridman et al. 1975] sur la migration d'un joint de grains dans des échantillons d'aluminium de différentes puretés. Ces auteurs mettent en évidence, à partir de la relation entre l'énergie d'activation de

la recristallisation  $Q$  et la désorientation  $\theta$  autour d'un axe  $\langle 100 \rangle$ , des minima pour des joints de coïncidence ( $23^\circ$ ,  $28^\circ$ , et  $37^\circ$ ) dans l'aluminium de pureté 99,9992% alors que pour l'aluminium de pureté supérieure (99,99995%), il n'existe plus de dépendance entre  $Q$  et l'orientation pour des désorientations supérieures à  $20^\circ$ . On peut remarquer que l'énergie d'activation pour les joints de coïncidence est proche de celle pour l'aluminium très pur, ce qui confirme les observations de la Figure 1.12 (peu de ségrégation dans les joints "spéciaux").

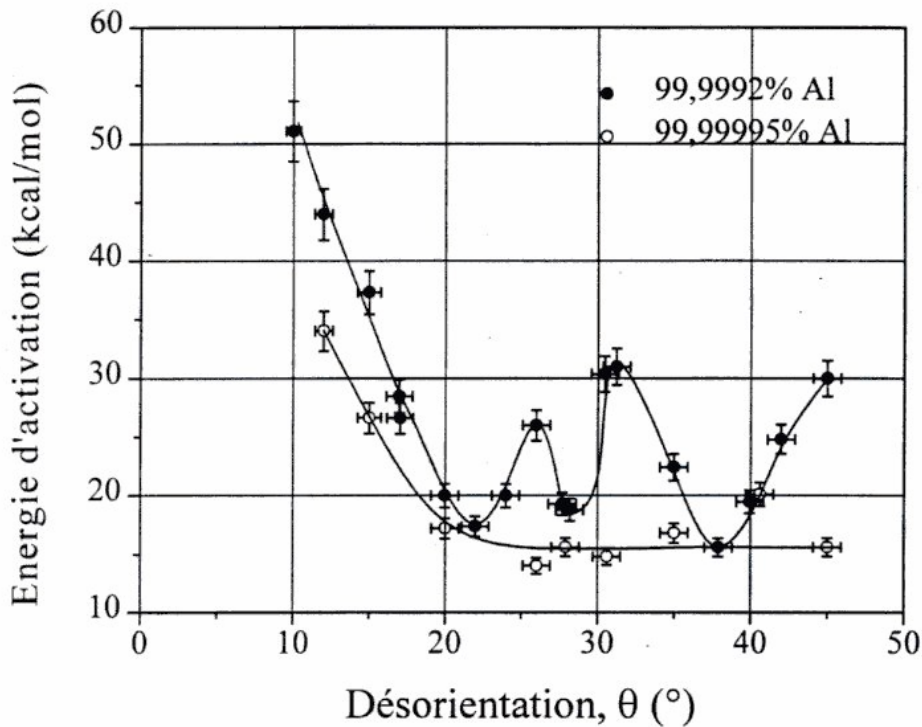


Figure 1.13 : Relation entre l'énergie d'activation de la recristallisation et l'orientation pour la migration de joints de flexion dans des échantillons d'aluminium de puretés différentes [Fridman et al. 1975].

### 1.5.3. Texture de recristallisation des matériaux tréfilés

Les composantes de la texture de recristallisation dans les fils de structure c.f.c. (Cu, Ag, Al, etc) sont identiques à celles de la texture de déformation (fibres  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ ) [Grewen, 1966, Shin et Lee, 2000]. Les grains d'orientations  $\langle 111 \rangle$  s'observent après recuit à température élevée et selon ces auteurs se développent par croissance orientée à partir des régions fortement déformées du matériau. Les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle$  s'observent essentiellement après recuit à basse température. Les grains  $\langle 001 \rangle$  restaurent plus vite que les autres à basse température et se développent au détriment de leurs voisins. Inoue et al. [Inoue

et al. 1981] ont montré par exemple dans des fils tréfilés d'aluminium (71,8% de réduction d'aire), qu'après recuit les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle$  possèdent un avantage de taille par rapport aux autres grains d'orientations différentes (soit par coalescence des cellules ou/et soit par croissance des sous-grains). Il a proposé un mécanisme de germination **SIBM** susceptible de se produire dans le cas où un grain  $\langle 001 \rangle$  avoisine un grain  $\langle 111 \rangle$  (Figure 1.14).

Cependant, l'origine exacte du développement des textures de recristallisation est objet de controverse entre deux théories depuis plusieurs années. La première théorie avance un mécanisme de germination orientée [Dillamore et Katoh, 1974] et la deuxième repose sur un mécanisme de croissance orientée.

♦ Germination orientée [Hutchinson et Nes, 1986] : on considère que la texture de recristallisation est due au développement préférentiel des germes potentiels présents dans la structure déformée et qui ont subi une restauration et une polygonisation rapide par rapport aux cristallites d'autres orientations.

♦ Croissance orientée [Beck et Hu, 1966]: la théorie de la croissance orientée est fondée sur la croissance des grains désorientés d'environ  $40^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$  par rapport au grain voisin. De nombreux travaux ont tenté d'expliquer la texture de recristallisation de type Cube par ce mécanisme [Doherty et al. 1988].

D'après de récentes études [Humphreys et Hatherly, 1995, Doherty et al, 1995], les deux mécanismes doivent coexister, mais dans certains cas l'un peut prédominer : la germination orientée explique simplement l'existence de textures de recristallisation identiques à la texture de déformation.

Par ailleurs, dans les métaux de structure c.f.c. dont l'énergie de défaut d'empilement n'est pas très élevée (cuivre et ses alliages, acier inoxydable, austénite), il se forme au cours de la recristallisation et surtout de la croissance des composantes mineures correspondant aux orientations de macle de recuit. Celles-ci sont limitées par des joints cohérents qui coïncident avec le plan de macle (Figure 1.15). Cependant, les décrochements sur ces faces ainsi que les extrémités des macles sont des interfaces incohérentes. Leur origine s'explique par la faible mobilité relative des joints de macle. Le processus de maclage crée de nouvelles orientations qui n'étaient pas présentes dans la matrice. En conséquence, la texture de recristallisation devient de plus en plus aléatoire, surtout avec l'apparition des nouvelles générations de macles de recuit [Gosttstein, 1984 et Baudin et al. 2003].

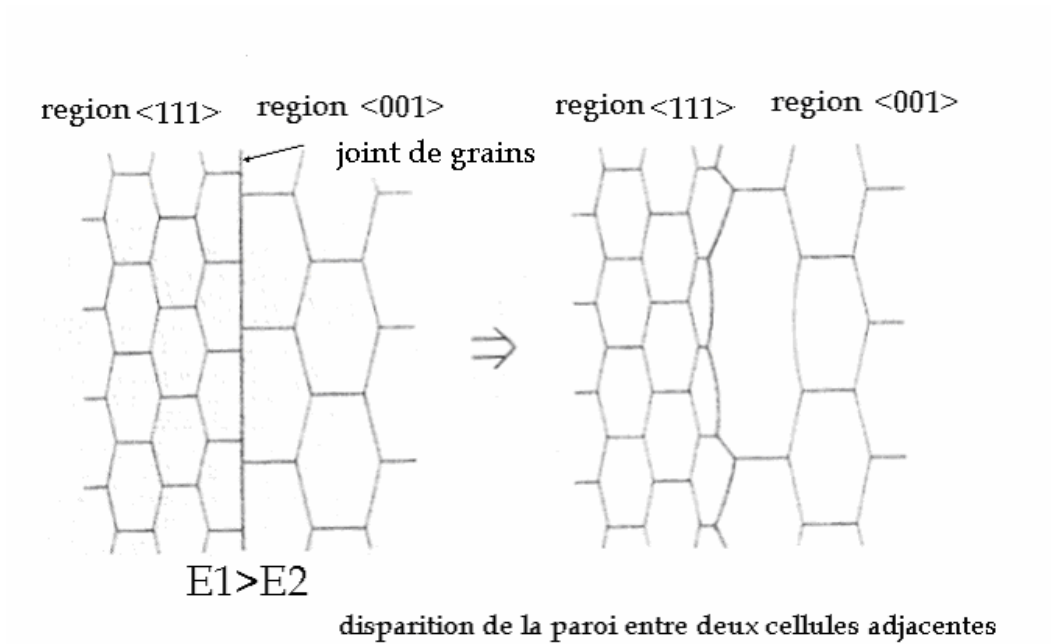


Figure 1.14 : Modèle de mécanisme de germination proposé par Inoue dans l'aluminium tréfilé. [Inoue et al, (1981)].

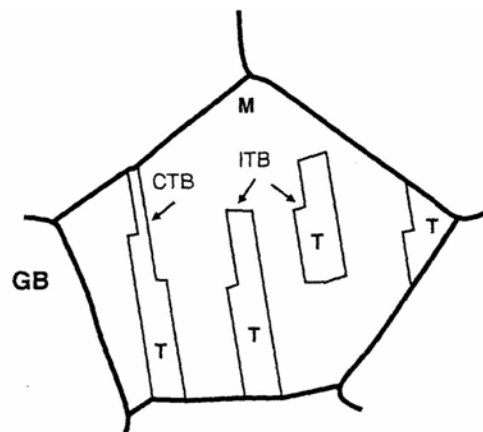


Figure 1.15 : Macles de recuit. a) interfaces cohérentes (CTB) et b) incohérentes (ITB).



## 1.5.4. Influence des éléments en solution solide et des précipités sur la recristallisation

Les éléments en solution solide et les précipités jouent un rôle important sur les cinétiques de recristallisation, les tailles de grains et les textures finales.

### 1.5.4.1. Les éléments en solution solide

Les éléments d'addition et impuretés en solution solide dans la matrice créent des forces de freinage vis-à-vis de la recristallisation en diminuant la vitesse de migration des joints de grains. Par ailleurs, ces atomes étrangers peuvent ségréger au voisinage du joint, créant ainsi "un nuage" ; lors du déplacement du joint, ce nuage crée également une force de freinage et diminue la vitesse de migration.

Les éléments d'addition (en solution solide ou ségrégés aux joints) ont deux effets opposés sur la restauration et la recristallisation :

- ◆ d'une part, ils retardent la restauration lors du recuit par le biais d'un ralentissement du réarrangement des dislocations et de la croissance des cellules et ils diminuent la vitesse de recristallisation par la réduction de la vitesse de migration des joints de grains, et ceci, d'autant plus que ces éléments tendent à ségréger à ces joints.
- ◆ d'autre part, la présence de solutés augmente également la densité de dislocations lors d'une déformation à froid, c'est-à-dire augmente la force motrice de la recristallisation. Toutefois, il est admis que l'accroissement de la force motrice est relativement faible et incapable de compenser les forces de freinage induites par ces éléments (interaction entre solutés et dislocations et entre solutés et joints de grains).

### 1.5.4.2. Les précipités préexistants

Sous formes de précipités, les impuretés agissent par ancrage des joints de grains et ralentissent leur migration. La force de freinage qu'ils exercent est donnée par la *loi de Zener* [Humphreys et Hatherly 1995] :

$$F = \frac{3 \cdot \gamma \cdot f_v}{2r}$$

où  $\gamma$  est l'énergie du joint par unité de surface,  $f_v$  est la fraction volumique de précipités et  $r$  le rayon moyen des précipités. Ainsi, à fraction volumique équivalente, des particules seront d'autant plus « actives » que leur taille sera faible.

En revanche, les précipités peuvent être des sites de germination lors de la recristallisation. C'est ce que l'on appelle le *mécanisme PSN (Particle Stimulated Nucleation)* (Figure 1.16) [Humphreys, 1977]. Au cours de la déformation, des zones de forte densité de dislocations et de désorientations se développent autour des particules de seconde phase pour accommoder la différence de comportement plastique. Ce mécanisme ne se produit que pour des précipités de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$  et entraîne une distribution aléatoire des germes de recristallisation. Ce mécanisme PSN tend donc à diminuer l'acuité de la texture dans les zones où elle intervient [Humphreys et Hatherly 1995].

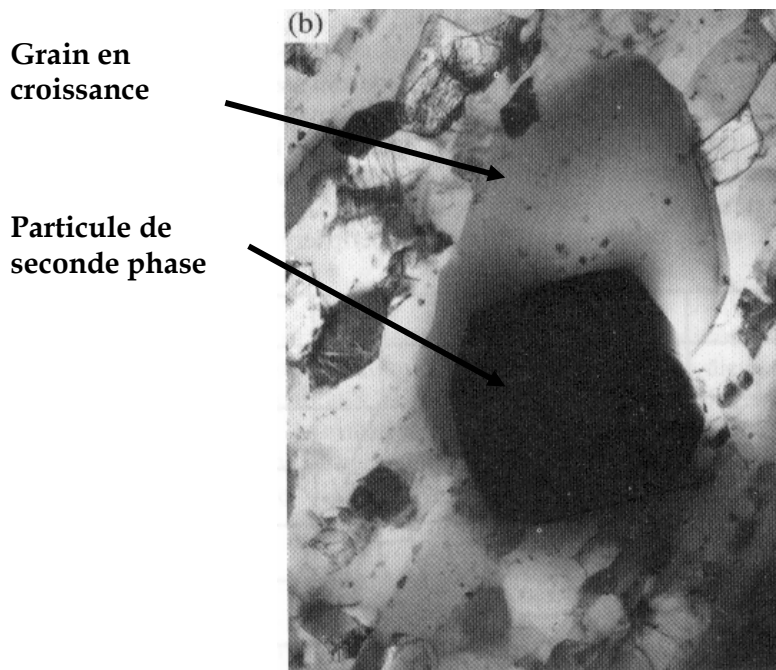


Figure 1.16 : Recristallisation d'un sous-grain près d'une particule de seconde phase dans un alliage Al-Si [Humphreys, 1977]

Les deux mécanismes "effet Zener" et "PSN" ont des effets antagonistes sur la recristallisation. Ils sont tous les deux fonction à la fois de la distance inter-particules et de la taille des particules et peuvent être décrits dans les trois cas extrêmes suivants [Mandal et Baker, 1997] :

- ◆ *les particules avec un diamètre  $< 25 \text{ nm}$  et un espace entre particules  $< 8 \text{ nm}$  : dans ce cas, la recristallisation est retardée, car les particules piègent les "joints" des sous-grains qui jouent le rôle de germes pour la recristallisation [Hansen et Bay, 1972].*
- ◆ *les particules avec un diamètre  $> 1 \mu\text{m}$  et un espace entre particules  $> 0,3 \mu\text{m}$  : au contraire, une accélération de la recristallisation est observée du fait d'une germination stimulée par les particules (PSN) [Humphreys et Hatherly, 1995 et Humphreys, 2000]. La germination sur ces particules affine la taille de grains et atténue la texture cristallographique.*
- ◆ *les particules avec un diamètre compris entre  $25 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$  : les deux cas de figures peuvent se présenter, c'est à dire soit une accélération de la recristallisation, soit un ralentissement [Doherty et Martin, 1962].*

# Chapitre 2



## 2. Etude expérimentale

*Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la procédure d'élaboration des fils de cuivre. Puis, nous faisons une brève description de la composition chimique ainsi que des motivations du choix des matériaux.*

*La seconde partie présente les différentes techniques expérimentales qui ont été mises en oeuvre pour caractériser la texture cristallographique, la microstructure, l'énergie stockée au cours de la déformation, les cinétiques de recristallisation en présence des impuretés. Le but de cette partie n'est pas de donner une description complète des techniques expérimentales utilisées, mais plutôt de décrire, d'une part, les méthodes de préparation des échantillons et, d'autre part, les procédures d'investigation mises au point pour parvenir à une meilleure quantification des propriétés microstructurales en présence d'impuretés résiduelles.*

## 2.1. Présentation des matériaux laminés à chaud (LAC)

Afin de comprendre les effets des impuretés résiduelles présentes dans la matière première, ou ajoutées (O<sub>2</sub>), sur les mécanismes de recristallisation et sur les propriétés mécaniques, cinq matériaux issus de divers lots de cathodes de cuivre, présentant des compositions chimiques différentes, ont été sélectionnés. Les compositions chimiques des matériaux ont été déterminées par la société Shiva Technologies Europe utilisant principalement la HR-GDMS (High Resolution Glow Discharge Mass Spectrometry). Dans la suite de ce manuscrit, pour des raisons de confidentialité industrielle, les cathodes ne pouvant pas être désignées par leur appellation d'origine, nous utiliserons une nomenclature propre à ce travail. Les dénominations utilisées ont été choisies pour expliciter les impuretés principales reportées dans le Tableau 2.1. Les valeurs typiques du test d'allongement à rupture mis au point par la SCCC pour sélectionner les fils en fonction de leur aptitude au recuit (Cf. chapitre 2.2.3.1) sont reportées dans le Tableau 2.1.

**Tableau 2.1 : Analyse chimique et allongement à rupture (AR) des cinq matériaux étudiés.**

Matériaux	AR	[O <sub>2</sub> ] ajouté (ppm pds)	Principales impuretés (ppm pds)	Teneur totale en impuretés hors O <sub>2</sub> (ppm pds)
«Cu-réf»	43%	160	[Pb]=0,26 ; [S]=3,2 ; [Ag]=0,15 [Fe]=2,8 ; [Sb]=0	9,20
«Cu-S»	23%	150	[Pb]=0,14 ; [S]=8,7 ; [Ag]=8,6 ; [Fe]=2,9 ; [Sb]=0,02	25,95
«Cu-SPb»	31%	160	[Pb]=2,7 ; [S]=7,7 ; [Ag]=0,02 ; [Fe]=4,4 ; [Sb]=0	15,25
« Cu-O270 »	32%	270	[Pb]=0,32 ; [S]=2,7 ; [Ag]=12 ; [Fe]=1,1 ; [Sb]=2,3	21,80
« Cu-O120 »	28%	120	[Pb]=0,84 ; [S]=2,4 ; [Ag]=16 ; [Fe]=1,9 ; [Sb]=2,2	27,80

La teneur en impuretés résiduelles hors oxygène du matériau «Cu-réf», qui représente le matériau de référence, ne dépasse pas 9,2 ppm. L'allongement à rupture de ce matériau est très bon (43%) ce qui est en accord avec le fait qu'aucune des impuretés résiduelles présentes dans ce matériau n'est en concentration suffisante pour nuire aux propriétés mécaniques. En revanche, comme il a été montré précédemment [Feyaerts, 1996], la présence de plus de 5 ppm de soufre ou de 1 ppm de plomb dégrade très nettement l'allongement à rupture (étude SCCC), bien que la norme tolère des teneurs respectives d'environ 15 et 5 ppm. La nécessité de travailler sur deux matériaux présentant

respectivement un fort pourcentage de soufre (environ 8,7 ppm en masse ; «Cu-S») et de plomb (environ 2,7 ppm en masse ; «Cu-SPb») s'est très vite imposée.

La teneur en soufre du matériau «Cu-SPb» avait été évaluée par la société SLC, dans un premier temps, à des valeurs proches du seuil critique. Ce matériau avait été sélectionné pour son taux élevé en plomb. L'analyse chimique réalisée par SHIVA a révélé en fait un taux de 7,7 ppm en soufre dans cette nuance, ce qui rendra difficile l'identification de l'effet du plomb seul. Il en a résulté que, faute de temps, ce troisième matériau n'a pas été étudié de façon aussi approfondie que les deux premiers.

Afin de préciser l'effet de l'oxygène, deux matériaux quasiment similaires mais présentant deux teneurs différentes d'oxygène, une forte (environ 270 ppm ; «Cu-O270») et une faible (environ 120 ppm ; «Cu-O120»), ont été retenus.

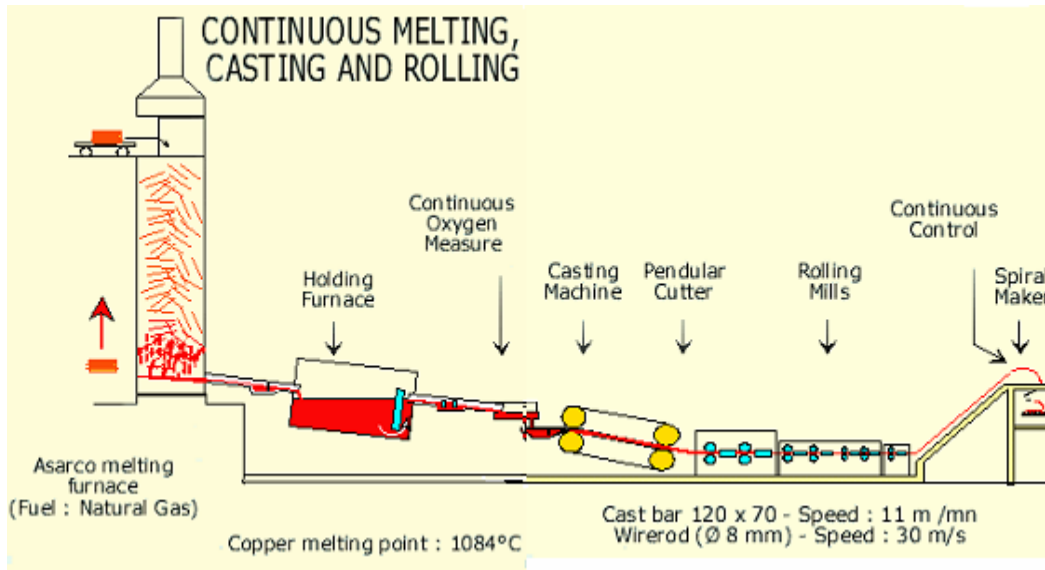
## 2.2. Traitements thermomécaniques

Le procédé utilisé par la SCCC et la SLC pour la fabrication de fil machine de cuivre combine un four de fusion, une machine de coulée continue et un laminoir duo. La Figure 2.1 présente les différentes étapes du cycle thermomécanique d'élaboration du fil machine.

- ♦ La première étape consiste à fondre les cathodes de cuivre électrolytique dans un four de type ASARCO (température de fusion de 1084°C).
- ♦ La deuxième étape est la coulée continue du cuivre liquide (le produit sort horizontalement) afin d'aboutir à des barres de dimensions de 400×400 mm<sup>2</sup>. Lors de cette étape, une quantité d'oxygène est volontairement introduite par soufflage. En effet, l'oxygène est introduit durant l'opération de coulée continue, car il a été montré dans des études précédentes [Ravichandra et al. 1992], que l'ajout de 150 à 300 ppm en poids d'oxygène abaisse nettement la température de recristallisation du cuivre sans interférer sur la conductivité électrique de l'état final [Pops et Holloman, 1994].
- ♦ La dernière étape est le laminage à chaud (LAC) en plusieurs passes à des températures proches de 850°C/900°C. En effet, la barre subit un premier laminage grossier en 4 passes réduisant son épaisseur à 30 mm, puis un second laminage en 8 passes pour obtenir un fil machine de 8 mm de diamètre. Le fil laminé à chaud est ensuite refroidi par arrosage puis bobiné afin de le stocker et de le transporter chez les clients tréfileurs.

L'étape de tréfilage du fil machine réalisée par les tréfileurs est constituée de différentes phases de tréfilage à froid suivies d'un recuit de recristallisation réalisé à une température proche de 260°C.





**Figure 2.1 : Processus thermomécanique de fabrication du fil machine.**

D'après l'étude bibliographique, la présence des impuretés apportées par la matière première ou ajoutées ( $O_2$ ) peut avoir des effets sur les différents stades de la gamme de transformations. Les paramètres choisis, susceptibles d'être influencés par le taux d'impuretés, sont la texture cristallographique et la microstructure de déformation et de recristallisation. Les paragraphes suivants sont consacrés à la description de la démarche expérimentale suivie afin d'étudier l'effet des impuretés sur ces deux grandeurs.

## 2.3. Caractérisation de la texture cristallographique

### 2.3.1. Introduction

Les matériaux présentent une anisotropie cristallographique, ou texture, lorsque les grains ou cristallites possèdent une ou plusieurs orientations préférentielles.

L'anisotropie cristallographique trouve son origine dans le processus de fabrication. En effet, elle est souvent engendrée par une déformation mécanique (laminage, tréfilage, ...), un traitement thermique ou les deux simultanément lors de transformations thermomécaniques.

### 2.3.2. Représentation de l'orientation cristallographique des cristallites d'un fil polycristallin

La représentation de la texture est généralement donnée par l'orientation des cristallites par rapport à un référentiel lié à l'échantillon. Appelons (DL, DT, DN) les trois directions orthogonales définissant ce référentiel. Dans le cas d'une tôle laminée, DL est la direction de laminage de la tôle, DT la direction transverse et DN la direction normale au plan de laminage (DL, DT) (Figure 2.2a). En revanche, dans le cas de fils présentant une symétrie de révolution, DN est parallèle à l'axe du fil, DL et DT sont deux directions macroscopiques a priori quelconques contenues dans la "section transverse" du fil (Figure 2.2b).

Le référentiel lié au cristallite (Oxyz) est construit selon la symétrie cristallographique. Dans le cas du cuivre de structure cubique, les axes du référentiel lié au cristallite sont définis usuellement comme suit :  $Ox // [100]$ ,  $Oy // [010]$  et  $Oz // [001]$  (Figure 2.2a).

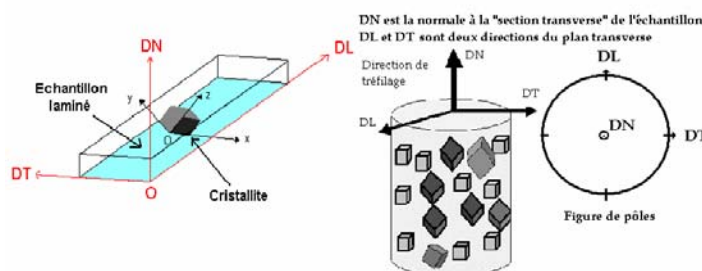


Figure 2.2 : Définition des repères pour la mesure de la texture cristallographique.

a) Tôle laminée. b) Fil.

L'orientation du cristallite est définie par la matrice de passage  $g$  entre les 2 référentiels liés au cristallite ( $Oxyz$ ) et à l'échantillon ( $DL, DT, DN$ ). Deux représentations de l'orientation  $g$  du cristallite sont possibles.

### 2.3.2.1. Représentation par les angles d'Euler

C'est la représentation principale utilisée dans l'étude des FDOC (Fonction de Distribution des Orientations Cristallines ; Cf paragraphe 2.3.4). Les angles d'Euler  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  (selon le formalisme de Bunge [Bunge, 1982]) définis ci-dessous, décrivent l'ensemble des trois rotations permettant d'amener le repère associé à l'échantillon  $\{E\} \equiv (O, DL, DT, DN)$  en coïncidence avec celui associé au cristallite  $\{C\} \equiv (Oxyz)$  (Cf **Figure 2.3a**).

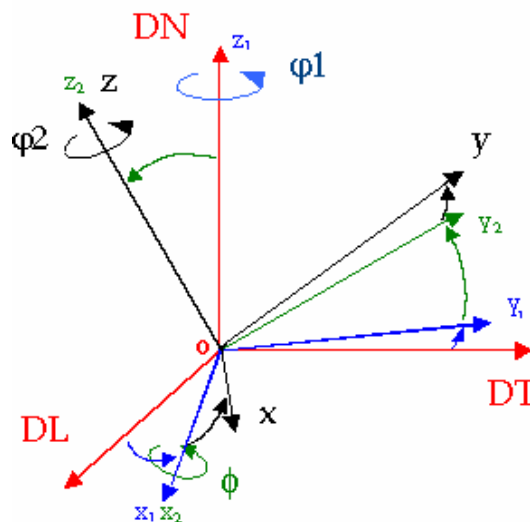
- $\varphi_1$  ( $2\pi \geq \varphi_1 \geq 0$ ) rotation autour de  $DN$ , ( $O, DL, DT, DN$  -----  $Ox_1y_1z_1$ )
- $\phi$  ( $\pi \geq \phi \geq 0$ ) rotation autour de  $Ox_1$  ( $Ox_1y_1z_1$  -----  $Ox_2y_2z_2$ )
- $\varphi_2$  ( $2\pi \geq \varphi_2 \geq 0$ ) rotation autour de  $Oz_2$  ( $Ox_2y_2z_2$  -----  $Oxyz$ )

Si  $g$  est la transformation qui résulte de ces trois rotations, les repères  $\{C\}$  et  $\{E\}$  sont liés par la relation:

$$\{C\} = g (\varphi_1, \phi, \varphi_2) * \{E\}$$

Dans le cas de la symétrie cubique,  $g$  est donnée par la matrice de rotation suivante :

$$g = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \phi & \sin \varphi_1 \sin \phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \phi & \cos \varphi_1 \sin \phi \\ \sin \varphi_1 \sin \phi & -\cos \varphi_1 \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$



**Figure 2.3 :** Représentation de l'orientation cristallographique par les angles d'Euler [Bunge 1982, Hansen et al. 1978].

### 2.3.2.2. Représentation métallurgique

En métallurgie, on représente souvent une composante de texture présente dans le matériau par son plan et sa direction cristallographique respectivement parallèles à un plan et à une direction caractéristiques de l'éprouvette :

- ◆ la texture des tôles est souvent décrite par des orientations idéales  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$  ( $h, k, l, u, v$  et  $w$  sont les indices de Miller), où  $\{hkl\}$  est le plan parallèle au plan de laminage, de normale  $DN$  et où  $\langle uvw \rangle$  est parallèle à la direction de laminage  $DL$ .
- ◆ la texture des fils est donnée par les familles d'orientations  $\langle hkl \rangle // DN$  (texture de fibre), car une direction cristallographique  $\langle hkl \rangle$  a dans chaque grain tendance à s'aligner avec l'axe du fil. Nous rappelons que pour un cristal de structure cubique de paramètre de maille "a", les directions  $\langle hkl \rangle$  représentent l'ensemble des directions perpendiculaires aux plans réticulaires  $\{hkl\}$  parallèles et équidistants.

### 2.3.3. Les figures de pôles

Pour mettre en évidence l'anisotropie de répartition des orientations cristallographiques dans un matériau, on mesure le plus souvent des figures de pôles directes. Une figure de pôles directe (FDP) est la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans  $\{hkl\}$  dans toutes les directions de l'échantillon : celles-ci sont données par l'ensemble des couples  $(\chi, \varphi)$  ( $\chi$  et  $\varphi$  sont les angles repérant le plan cristallographique  $\{hkl\}$  par rapport aux axes du référentiel échantillon :  $\chi \in [0, 90^\circ]$ ,  $\varphi \in [0, 360^\circ]$ ) (exemple de la Figure 2.4). En fait, pour un élément cristallin de volume unité donné, on suppose qu'il existe un plan cristallographique  $\{hkl\}$  passant par le centre d'une sphère imaginaire ( $\Sigma$ ) ; la normale au plan diffractant  $\langle hkl \rangle$  perce la demie sphère de référence en  $P1$ . Le point  $P2$  intersection de  $SP1$  avec le plan  $\pi$  est le pôle du plan réticulaire étudié. Si l'on recommence avec tous les éléments de volume du matériau, on obtient la figure de pôles  $\{hkl\}$  qui est rapportée à des axes liés à l'échantillon : en particulier le plan  $\pi$  est pour un fil un plan perpendiculaire à son axe et pour une tôle le plan de la tôle de laminage.

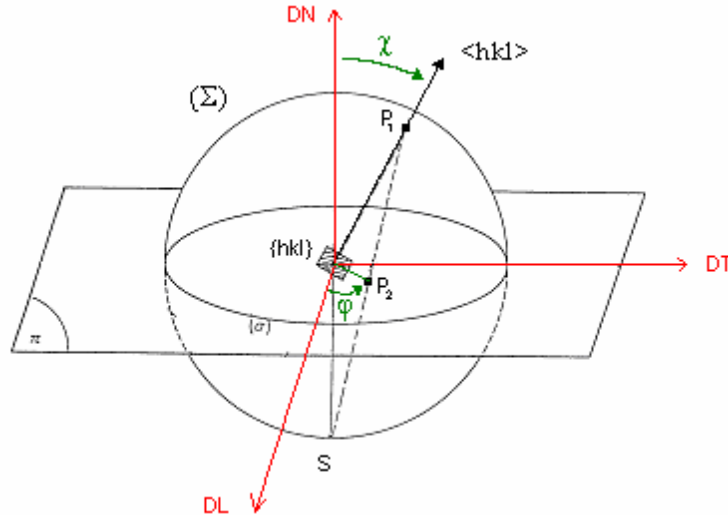


Figure 2.4 : Projection stéréographique.

### 2.3.4. Définition de la FDOC

La façon la plus satisfaisante et la plus complète de décrire une texture quelconque est de donner sa fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC) qui est une fonction statistique qui caractérise la texture cristalline de la phase étudiée. Pour un échantillon de volume total  $V_0$ , la fonction de distribution des orientations cristallines  $f(g)$  est proportionnelle à la fraction volumique  $\Delta V(g)$  des grains dont l'orientation est comprise entre  $g$  et  $g+\Delta g$ .

La FDOC est alors définie par :

$$\frac{dV_{(g)}}{V_0} = K \cdot f(g) \cdot dg \quad (1)$$

D'où en intégrant (1) :

$$K \int f(g) dg = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} dV = 1 = K \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\phi_1, \phi, \phi_2) \cdot \sin \phi \cdot d\phi_1 \cdot d\phi \cdot d\phi_2 \quad (2)$$

$$\phi_1 = 0 \text{ à } 2\pi, \quad \phi = 0 \text{ à } \pi, \quad \phi_2 = 0 \text{ à } 2\pi$$

Pour un échantillon non texturé (isotrope), c'est-à-dire présentant une distribution uniforme d'orientations,  $f(g)$  a une valeur constante quelle que soit  $g$ . Si l'on prend  $f(g) = 1$ , il vient  $K = 1/8\pi^2$ .

Le calcul de la FDOC peut être réalisé en utilisant différentes approches comme la méthode harmonique ou les méthodes discrètes. La méthode harmonique utilise un développement en série sur des bases d'harmoniques. Elle a été proposée dans les années

1960 par Bunge [Bunge, 1960] et Roe [Roe, 1965]. L'ordre de développement est imposé par le nombre de figures de pôles expérimentales. Cette transformation mathématique peut entraîner des erreurs de troncature qui s'ajoutent aux erreurs expérimentales. C'est en partie pour cette raison qu'une seconde méthode a été proposée par Williams [Williams, 1968], Ruer et Baro [Ruer et Baro, 1977] et Vadon [Vadon, 1981]. Elle consiste à associer un point (ou un ensemble de points) de l'espace des pôles à un point de l'espace des orientations après avoir discrétisé ces deux espaces. Notons que le choix du mode de discrétisation des espaces a conduit au développement de différentes méthodes discrètes ADC (Arbitrarily Defined Cells) [Pawlik et al. 1988] et la méthode WIMV (Williams - Imhoff - Matthies - Vinell) [Matthies et Vinel, 1982]. Dans notre étude, nous avons utilisé le logiciel LaboTeX<sup>1</sup> qui utilise sur la méthode ADC développée par Pawlik et al. [Pawlik et al. 1991].

La FDOC caractérise d'une manière quantitative la texture d'un échantillon ; le logiciel LaboTeX permet de lui associer deux paramètres importants : l'indice de texture et l'erreur relative sur les figures de pôles.

♦ L'indice de texture (I) est un paramètre qui caractérise l'état global de la texture. Il est égal à 1 pour un état isotrope et plus la texture est accusée plus l'indice de texture est élevé. Il est calculé à partir de l'expression suivante :

$$I = \frac{1}{8\pi^2} \int_G f^2(g) dg \quad (3)$$

où  $f(g)$  est la valeur de la FDOC et  $G$  est l'espace d'Euler.

♦ L'erreur relative sur le calcul de la FDOC est estimée par l'équation suivante :

$$RP\{hkl\} = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \frac{\{PF_{exp}\}_i - \{PF_{calc}\}_i}{\{PF_{exp}\}_i} \right| \cdot 100\% \quad (4)$$

où  $\{PF_{exp}\}_i$  et  $\{PF_{calc}\}_i$  sont respectivement les densités de pôles expérimentales et recalculées au même point  $i$ ,  $N$  est le nombre de points mesurés pour chaque figure de pôles.

$$RP = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M RP\{hkl\}_j \quad (5)$$

Les taux d'erreurs généralement obtenus sont inférieurs à 5%.

<sup>1</sup> Labosoft s.c Version 2.1

### 2.3.5. Définition de la texture de fibre

Il existe plusieurs types de texture, selon que les cristaux s'orientent suivant une ou plusieurs directions cristallographiques parallèlement à des axes macroscopiques. La Figure 2.5 décrit les trois types de texture que l'on peut rencontrer dans les fils.

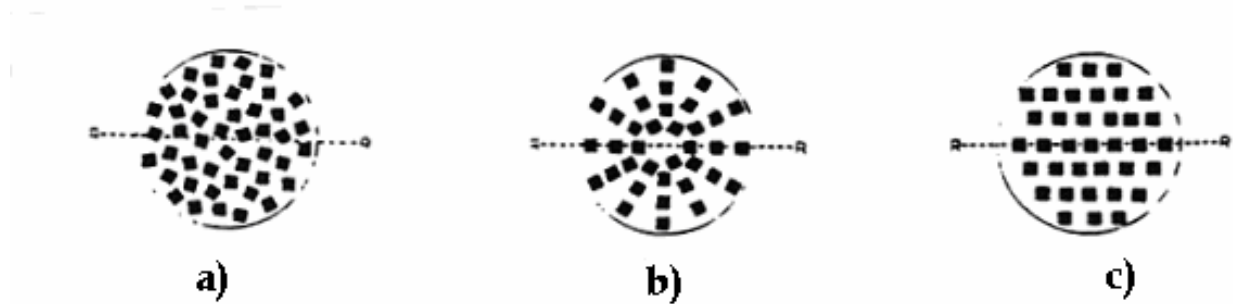


Figure 2.5 : Représentation de l'orientation des grains cubiques de trois types de texture dans un fil. a) Texture de fibre : les cristaux alignent une direction cristallographique avec l'axe longitudinal du fil (l'orientation des grains autour de cet axe est quelconque) ; b) Texture cyclique : les cristaux alignent une direction cristallographique avec l'axe du fil et une autre avec le rayon du fil ; c) Texture de type monocristalline : les grains ont tous une orientation voisine (la texture ne représente pas de symétrie de révolution autour de l'axe du fil) [Coulomb, 1972].

Dans les fils de structure cubique à faces centrées, les textures observées sont composées principalement d'un mélange en proportion variable de deux composantes fibres  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  [Dillamore et Roberts, 1965] (les directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  sont parallèles à l'axe du fil). Sur les coupes à  $\varphi_2$  constant de l'espace d'Euler, la fibre  $\langle 001 \rangle$  se situe à  $\phi=0^\circ$  et  $\varphi_1$  variant entre 0 et  $360^\circ$  et la fibre  $\langle 111 \rangle$  se situe à  $\phi=55^\circ$ ,  $\varphi_1$  variant de 0 à  $360^\circ$ . Elles sont représentées sur une coupe de l'espace d'Euler à  $\varphi_2=45^\circ$  par des densités d'orientations continues comme les présente la Figure 2.6 dans le cas de fils de cuivre tréfilés.

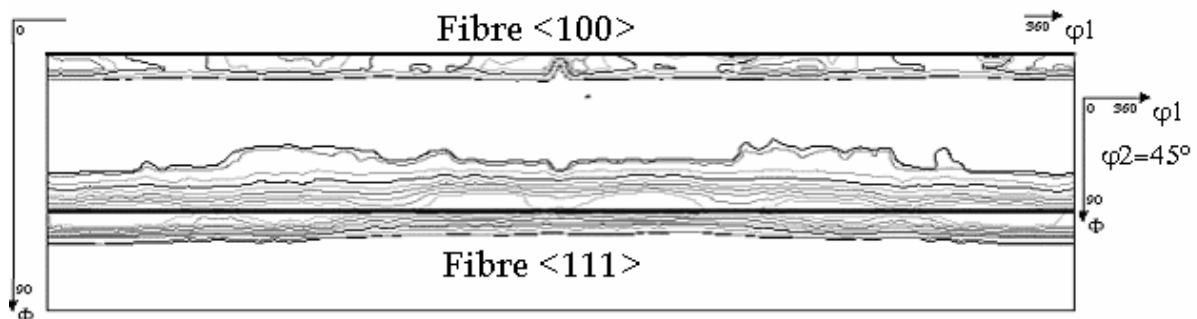


Figure 2.6 : Coupe de l'espace d'Euler à  $\varphi_2=45^\circ$ . Représentation des fibres  $\langle 100 \rangle // ND$  et  $\langle 111 \rangle // DN$ .

## 2.4. Détermination de la texture par diffraction neutronique

Dans cette étude, la technique de diffraction de neutrons a été utilisée pour mesurer les figures de pôles directes.

### 2.4.1. Principe de la mesure

Les neutrons thermiques, fournis par un réacteur nucléaire, possèdent une longueur d'onde de l'ordre des distances inter-atomiques. Il est donc possible d'obtenir des figures de pôles par diffraction de neutrons. Lorsqu'un faisceau de neutrons monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , rencontre un cristal, il peut y avoir formation d'un faisceau diffracté intense dans certaines directions privilégiées de l'espace. La technique de diffraction de neutrons consiste à mesurer la variation d'intensité diffractée par la famille des plans  $\{hkl\}$  donnée en fonction de l'orientation de l'échantillon polycristallin lorsque la loi de Bragg est satisfaite :  $2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda$  (où  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre plans atomiques et  $n$  est un entier).

### 2.4.2. Intérêt de la diffraction de neutrons

Le principal avantage de la diffraction de neutrons par rapport à la diffraction des rayons X pour l'analyse des textures résulte dans le fait que les coefficients d'absorption des neutrons thermiques par les matériaux étudiés sont en général beaucoup plus faibles que ceux relatifs aux rayonnements X (dans un rapport  $10^3$  à  $10^4$ ), ce qui permet une forte pénétration dans la matière. Cette caractéristique est très intéressante, car elle permet de travailler uniquement en transmission sans correction de défocalisation, avec une seule correction à faire, celle du bruit de fond. On peut ainsi analyser des échantillons massifs de quelques centimètres cube, et donc obtenir des résultats statistiquement représentatifs d'un nombre important de grains.

La diffraction de neutrons est une technique qui permet d'obtenir des figures de pôles complètes. Son intérêt est surtout évident lorsque l'on veut étudier des matériaux à gros grains (matériaux recristallisés, minéralogie).

### 2.4.3. Procédure expérimentale

Pour mesurer la texture de nos fils, nous avons travaillé sur des cylindres de 1 cm de hauteur.



La détermination des textures a été réalisée sur le diffractomètre de texture "6T1" (Figure 2.7). Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur en cuivre {111}. La longueur d'onde est  $\lambda=1,159 \text{ \AA}$  et le flux thermique au niveau de l'échantillon vaut  $10^7 \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La taille maximale du faisceau a pour dimension  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Les neutrons diffractés par l'échantillon sont recueillis par un compteur à hélium ( $^3\text{He}$ ). Le montage expérimental comprend un goniomètre à quatre mouvements angulaires pas à pas, entièrement automatisé et piloté par un ordinateur. Le comptage se fait à flux intégré incident constant contrôlé par un moniteur.

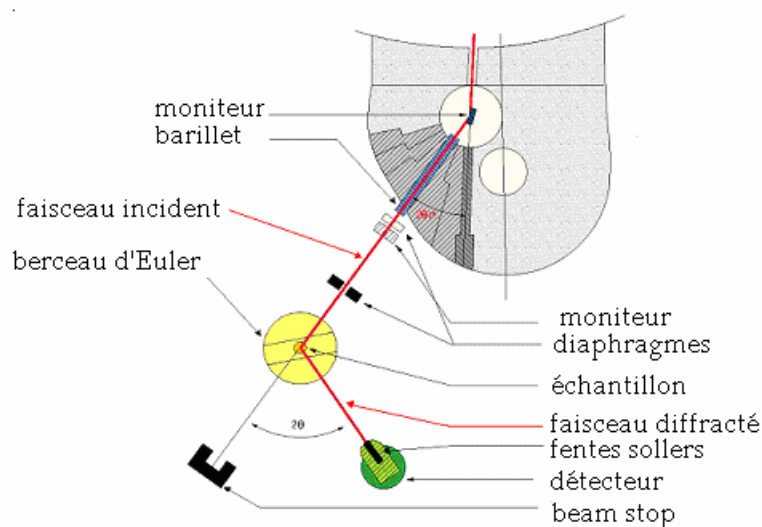


Figure 2.7 : Schéma de principe du diffractomètre 6T1 situé dans le réacteur Orphée (CEA Saclay).

Lors de l'enregistrement d'une figure de pôles, l'échantillon est soumis à deux rotations : la rotation dite polaire  $\chi$  et la rotation azimutale  $\varphi$  (Figure 2.8) : une séquence informatique positionne le détecteur aux différents angles  $2\theta_{hkl}$  et commande les rotations du berceau d'Euler. On fixe une suite de valeurs de  $\chi$  entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , et l'on parcourt pour chacune un cercle de la figure de pôles en faisant varier  $\varphi$ . Avec un basculement  $\Delta\chi=5^\circ$  et  $\Delta\varphi=5^\circ$  on dispose de 1368 points (19 cercles concentriques espacés par  $\Delta\chi$ ) pour l'ensemble de la figure de pôles. Les faisceaux diffractés par les plans  $\{hkl\}$  (à savoir pour le cuivre :  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$ ) des différents grains en position de diffraction, ressortent en faisant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident. A chaque instant l'intensité diffractée reçue par le compteur, fixe à  $2\theta_{hkl}$  de Bragg, est proportionnelle à l'intensité incidente et au volume des cristallites diffractant.

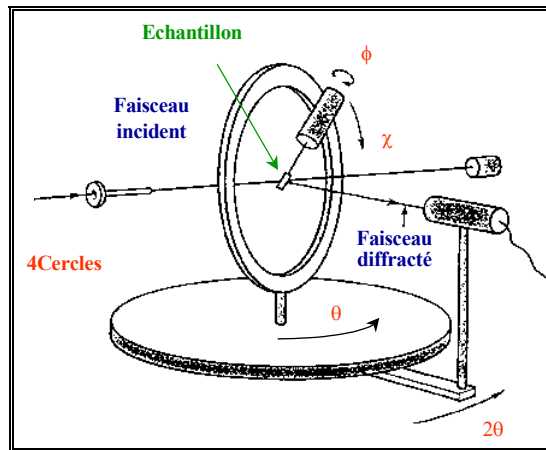


Figure 2.8 : Principe d'un diffractomètre dit "4 Cercles" équipé d'un berceau d'Euler.

### 2.4.4. Figures de pôles expérimentales

Les orientations préférentielles sont identifiables sur une figure de pôles directe, car elles se traduisent, dans la plupart des cas, par la présence de maxima.

Dans notre cas, les figures de pôles associées au fil laminé à chaud et tréfilé à froid ne présentent pas une symétrie de révolution parfaite, mais une certaine asymétrie autour de l'axe du fil, liée au processus de mise en forme (Figure 2.9). Une analyse plus fine des corrélations existantes entre le processus de mise en forme et les hétérogénéités de déformation a nécessité la mise au point d'un repérage précis de l'orientation de l'échantillon par rapport au méplat induit par le dernier laminage. Ainsi, en se basant sur l'asymétrie des figures de pôles directes, tous les échantillons ont été orientés par diffraction de neutrons afin d'avoir le même repère.

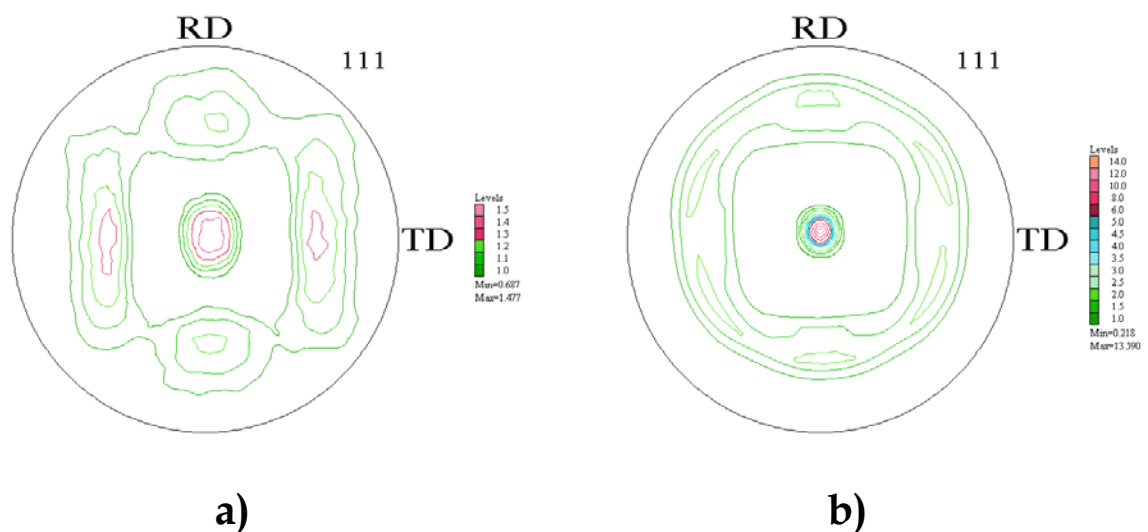


Figure 2.9 : Figures de pôles {111} mesurées par diffraction de neutrons : a) Cuivre laminé à chaud de 8 mm de diamètre. b) Cuivre tréfilé à froid de 8 mm de diamètre (38% réduction de section).

## **2.5. Mesures de l'énergie stockée**

### **2.5.1. Introduction**

Après une déformation plastique à froid, le matériau emmagasine à l'intérieur des grains écrouis, principalement sous forme de dislocations, une certaine fraction (1-10%) d'énergie, le reste étant dissipé sous forme de chaleur [Humphreys et Hatherly, 1995]. Il est bien connu que cette énergie "stockée" joue un rôle primordial dans les mécanismes de recristallisation ; en particulier, elle influence considérablement la mobilité des joints de grains lors de recuits. La détermination de l'énergie stockée paramètre est très importante pour comprendre les mécanismes de recristallisation.

Deux méthodes permettant l'évaluation de l'énergie stockée sont utilisées dans ce travail. La première, et certainement la plus simple à mettre en œuvre, est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) qui permet de mesurer la chaleur libérée par le réarrangement des dislocations lors de la restauration ou de la recristallisation. La seconde utilise les mesures d'élargissement des pics de diffraction de neutrons et permet d'accéder à l'énergie stockée par type d'orientation cristallographique. Cette méthode ne mesure pas directement la densité de dislocations présente dans le matériau, mais mesure la microdéformation élastique du réseau cristallin due à la présence de dislocations.

### **2.5.2. Mesures directes d'énergie stockée : Calorimétrie différentielle**

Les mesures de DSC ont été réalisées sur les fils tréfilés à froid (6,3 mm de diamètre et 0,5 mm de hauteur). Les échantillons doivent être polis pour enlever la couche d'écrouissage superficielle introduite lors du découpage (Cf paragraphe 2.6.1) afin de réaliser des mesures propres et comparatives.

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectués dans un appareillage METTLER permettant d'atteindre une température maximale de 700°C, sous atmosphère protectrice d'argon U. La montée en température est programmée à 10°C/min, soit 600°C/h. L'échantillon de cuivre, pesant de 200 à 250 mg, est placé dans une chambre référence. Le principe consiste à mesurer la différence d'énergie entre la chambre échantillon et la chambre référence inerte, en fonction de la température. Les deux chambres sont chauffées simultanément de façon à ce qu'elles soient constamment et exactement à la même

température. C'est la différence de puissance apportée par effet Joule entre les deux creusets qui est alors mesurée. C'est le principe de compensation de puissance, qui nous permet alors de connaître la quantité d'énergie (exothermique ou endothermique) dégagée par une réaction, indépendamment de l'énergie nécessaire pour atteindre la température de réaction.

### **2.5.3. Mesures indirectes d'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique**

#### **2.5.3.1. Principe de la mesure de l'énergie stockée**

Il est connu que les effets des déformations du réseau cristallin à l'échelle atomique se traduisent au niveau de la diffraction (rayons X ou neutrons) par une modification de la forme du pic de diffraction.

Le principe de cette mesure repose sur l'analyse de l'élargissement du profil du pic de diffraction induit par les déformations.

Les largeurs intégrales élargissements des pics sont mesurées pour de nombreuses orientations ( $\chi, \varphi$ ) et sur plusieurs familles de plans  $\{hkl\}$ , ce qui permet d'en déduire selon la procédure de Stibitz [Stibitz, 1937] une énergie stockée en chaque pôle d'une figure de pôles. Ainsi, une reconstruction d'une Fonction de Distribution Spatiale de l'Energie (FDSE) est possible à partir des densités de pôles (déterminées pour chaque famille de plans  $\{hkl\}$ ) pondérées par l'énergie stockée en chaque pôle. En tenant compte de la Fonction de Distribution des Orientations Cristallographiques (FDOC), on obtient la répartition de l'énergie stockée dans tout l'espace selon la méthode proposée par Kallend et al. [Kallend et al. 1984] et développée par Rajmohan et al. [Rajmohan et al. 1997]

#### **2.5.3.2. La résolution instrumentale du diffractomètre**

Le premier paramètre à ajuster avant toute mesure, est la contribution de la résolution instrumentale  $\Delta^2(\Theta)_{instr}$  à l'élargissement des raies. La résolution instrumentale d'un diffractomètre pour une longueur d'onde donnée dépend de la divergence angulaire du faisceau incident avant et après le monochromateur, ainsi que de celle du faisceau diffracté par l'échantillon, de l'angle de diffraction du monochromateur et de la mosaïcité du monochromateur. La résolution instrumentale est définie par la relation de Cagliotti et al [Cagliotti et al. 1958] :

$$\Delta^2(2\Theta) = U \tan^2(\Theta) + V \tan(\Theta) + W \quad (6)$$

où U, V et W sont des constantes dépendant des caractéristiques géométriques du diffractomètre.

En utilisant une configuration permettant d'obtenir un bon compromis entre la résolution de l'appareillage et une bonne statistique de mesure : divergence minimale du faisceau incident, utilisation de fentes de Sollers et de fenêtres de collimation, la fonction de la résolution instrumentale a été déterminée. Dans notre cas, la démarche consistait à mesurer un diagramme de poudre sur un échantillon standard présentant de très nombreuses raies (Terbium Iron Garnet) (Figure 2.10), puis à utiliser un ajustement de la méthode de Rietveld [Rodriguez-Caravajal, 1990]

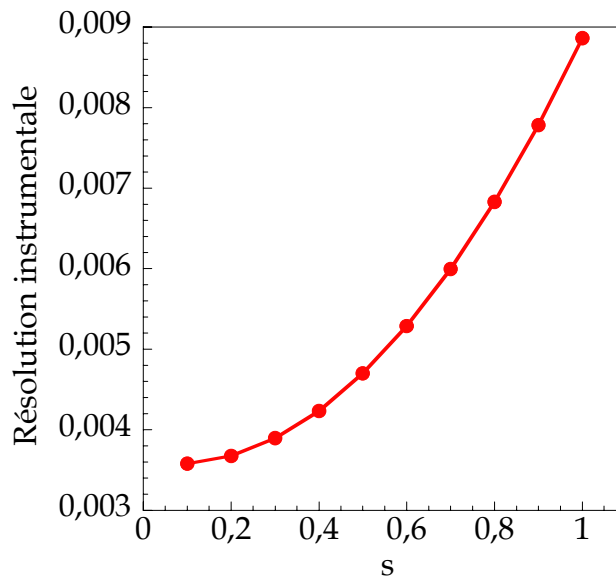


Figure 2.10 : La courbe de résolution instrumentale définie par les paramètres U, V et W mesurée sur un échantillon standard (Terbium Iron garnet). L'axe des abscisses est tracé en fonction du vecteur de diffusion s (variable universelle pour les analyses de profils de diffraction) qui est égal à  $(2 \sin\theta)/\lambda$ .

### 2.5.3.3. La procédure de mesure d'énergie stockée

Environ 60 scans  $\theta$ - $2\theta$  sont mesurés pour chaque famille de plans {hkl}. Les orientations  $(\chi, \varphi)$  pour lesquelles un scan est effectué, sont sélectionnées de façon à décrire un pavage régulier de  $15^\circ \times 20^\circ$ , complété par des points supplémentaires au niveau des renforcements de la texture (Figure 2.11). Dans notre cas, compte tenu de la structure c.f.c. du cuivre et de la symétrie orthotrope de la texture vérifiée expérimentalement, seul le quart des figures de pôles {111}, {200} et {220} est exploré.

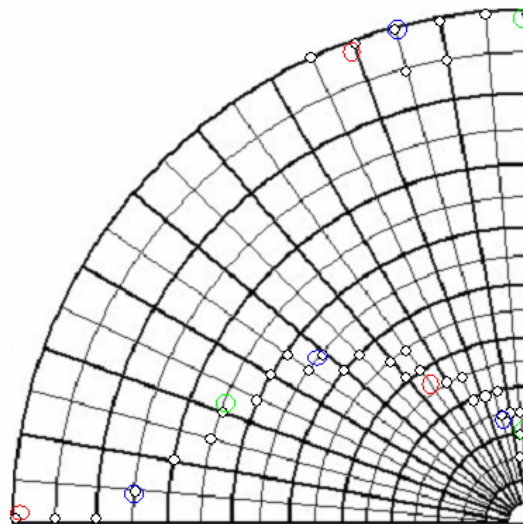


Figure 2.11 : Position des mesures d'élargissement des pics de diffraction sur un quart de figure de pôles {200}. Fe-53%Ni [ Branger et al, 2000].

En chaque point des figures de pôles, on détermine le profil du pic de diffraction, un exemple est donné sur la Figure 2.12.

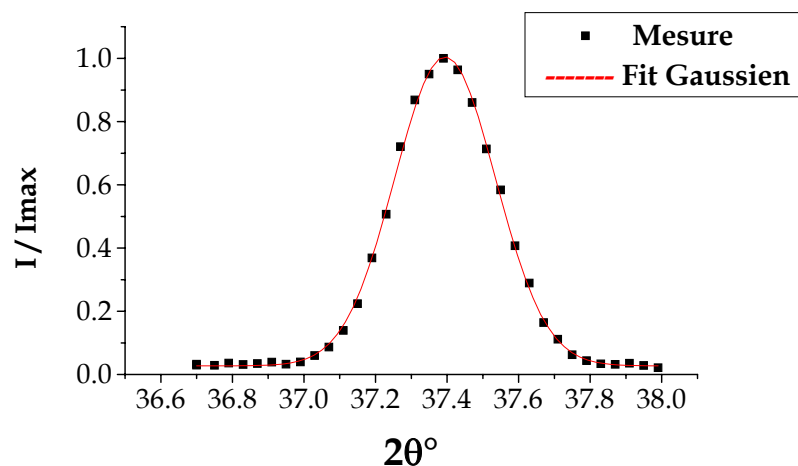


Figure 2.12 : Pic de diffraction {200} sur un cuivre tréfilé (38 % de réduction d'aire) mesuré et ajusté avec un profil Gaussien (le pic n'est pas corrigé de la résolution instrumentale).

La largeur intégrale du pic (en unité de  $s=(2 \sin\theta)/\lambda$ ) est estimée à partir de l'expression :

$$b_m(s) = \frac{\int I(s)ds}{I_{\max}} = \frac{I_{\text{intégrée}}}{I_{\max}} \cos(\Theta_{\max}) = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{\text{FWHM}}{2} \frac{\cos(\Theta)}{\lambda} \quad (7)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et FWHM est la largeur (en radians) à mi-hauteur de la gaussienne. Les pics de diffraction expérimentaux ont été analysés avec le programme Winplotr [Roisnel et Rodriguez, 2001] afin de déterminer FWHM.

En utilisant l'approche de Stibitz [Stibitz, 1937], pour chaque vecteur de diffraction  $j$  accessible, l'énergie stockée  $E_j(\chi, \varphi)$  est donnée par la relation suivante :

$$\bar{E}_j(\chi, \varphi) = \frac{3}{2} \frac{Y_{hkl}}{(1 + 2\nu_{hkl}^2)} \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2 \quad (8)$$

où  $Y_{hkl}$  et  $\nu_{hkl}$  sont les coefficients élastiques (module d'Young et coefficient de Poisson), calculés à l'aide du modèle de Kröner [Kröner, 1958] (voir Tableau 2.2) et  $\left( \frac{\Delta d}{d} \right)$  est le terme de microdéformation avec :

$$\left( \frac{\Delta d}{d} \right) = \frac{b_{m(s)}}{2 \tan(\Theta)} \quad (9)$$

Il est possible de relier l'expression de la largeur intégrale à l'écart quadratique  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$  des déformations dans le cas d'une distribution gaussienne des déformations [Delhez et al. 1982] :

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2 = \left( \frac{b_{m(s)}}{2 \tan(\Theta)} \right)^2 \text{ en unité "s"} = (2 \sin \theta) / \lambda. \quad (10)$$

**Tableau 2.2 :  $Y_{hkl}$  et  $\nu_{hkl}$  sont les coefficients élastiques (Module d'Young et coefficient de Poisson) du cuivre pour les plans {111}, {200} et {220}.**

{hkl}	{111}	{200}	{220}
$Y_{hkl}$	159	101	139
$\nu_{hkl}$	0.31	0.38	0.3

Cette approche ne prend en compte que l'élargissement dû aux microdéformations, le résultat n'est donc qu'une première approximation de la réalité. En effet, plus le matériau est déformé, plus la taille des domaines diffractants est petite et plus l'élargissement est grand. En attribuant tout l'élargissement du pic à la microdéformation, les valeurs d'énergie stockée sont sur-estimées. Il est donc très important de retrancher l'élargissement dû à la taille des cristallites. Dans ce cas, pour déduire l'énergie stockée des élargissements de pic, nous nous sommes inspirés de la méthode proposée par Stokes et Wilson [Stokes et Wilson, 1942] et améliorée par Warren et Averbach [Warren et Averbach, 1950] ; elle attribue l'élargissement du pic de diffraction à la fois à la taille des domaines cohérents de diffraction et aux

microdéformations qui existent dans ces domaines. Cette méthode a été largement utilisée et validée par d'autres auteurs [Maeder et al. 1992] dans le but de déconvoluer ces deux contributions.

La largeur intégrale normalisée de chaque pic  $b_m(s)$ , peut être ainsi décrite par une fonction gaussienne (dans notre cas), qui rend compte à la fois de l'élargissement gaussien dû à la taille des cristaux  $b_D^2(s)$  et de celui dû aux microdéformations (Micro-Strain)  $b_S^2(s)$  (la contribution de la résolution instrumentale  $\Delta^2(\Theta)_{instr.}$  à l'élargissement des raies est préalablement corrigée).

La largeur intégrale est donc fonction des largeurs de ces deux fonctions :

$$b_m^2(s) = b_D^2(s) + b_S^2(s) = \frac{1}{D^2} + 2\pi \langle \varepsilon^2 \rangle s^2 \quad (11)$$

où D est la taille moyenne des domaines diffractants et  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  la microdéformation.

En faisant l'hypothèse que pour un taux de réduction (R) donné, le terme de microdéformation  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  reste constant pour la même famille de plans et que D est constant quel que soit la famille de plans {hkl}, la taille moyenne du domaine diffractant s'en déduit facilement à partir de deux ordres successifs d'une même famille de plans, comme {111} et {222}.

Or, s'il est relativement aisé de déterminer la valeur de l'énergie stockée moyenne pour les grains en position de diffraction (à une rotation autour du vecteur de diffraction près), il est beaucoup plus délicat de la calculer pour chaque direction de l'espace. Néanmoins, il est possible de lever l'ambiguïté en tenant compte de la distribution des orientations cristallographiques (ODF) en suivant la méthode proposée par Kallend et Huang [Kallend et Huang, 1984].

Selon Kallend et Huang, dans le cas d'un matériau polycristallin, pour chaque vecteur de diffraction j accessible, l'énergie stockée par un grain, défini par les angles d'Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$ ,  $E(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ , est reliée à l'énergie stockée mesurée par la formule suivante :

$$\overline{E}_{j(\chi, \varphi)} \cdot q_j(\chi, \varphi) = \int_{p_j} E(\varphi_1, \phi, \varphi_2) f(\varphi_1, \phi, \varphi_2) dp \quad (12)$$

où  $\overline{E}_{j(\chi, \varphi)}$ ,  $q_j(\chi, \varphi)$ ,  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  et  $p_j$  sont respectivement les valeurs moyennes de l'énergie, les densités de pôles, la FDOC et le volume d'intégration dans l'espace d'Euler correspondant à



une rotation de  $2\pi$  autour du vecteur de diffraction  $j$ .  $\bar{E}_j(\chi, \varphi)$  et  $q_j(\chi, \varphi)$  sont deux grandeurs mesurables expérimentalement.

A partir des densités de pôles  $q_j(\chi, \varphi)$ , on calcule la FDOC caractéristique de la texture cristallographique.

En chaque point des figures de pôles, on détermine l'élargissement du profil du pic de diffraction induit par les déformations à l'échelle microscopique (microdéformations) et on en déduit  $j$  figures de pôles d'énergie stockée. Une fonction de distribution d'énergie stockée est alors calculée à partir des figures de pôles d'énergie pondérées par la densité de pôles.

## **2.6. Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique (MEB/EBSD et MET)**

### **2.6.1. Préparation des échantillons**

#### **2.6.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Avant toute observation en MEB, les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au papier SiC 4000 puis jusqu'à la pâte diamantée 0,1  $\mu\text{m}$ . Du fait de la faible dureté du cuivre, le polissage mécanique induit un écrouissage plus ou moins profond de la partie superficielle des échantillons. Pour enlever celle-ci, les échantillons sont ensuite polis électrolytiquement dans un bain dont la composition est : 40 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 40 ml Ethanol et 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

La Figure 2.13 présente la courbe intensité-potentiel. L'intensité du courant croît avec la tension pour se stabiliser entre 2 V et 3 V, ce plateau correspondant à une densité de courant de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

La tension de la solution d'électrolyse est maintenue par la suite constante et égale à 2,4 V. Le polissage est réalisé à température ambiante sans agitation pour une durée d'attaque de 3 min, condition qui nous est apparue essentielle pour un électropolissage correct du cuivre.

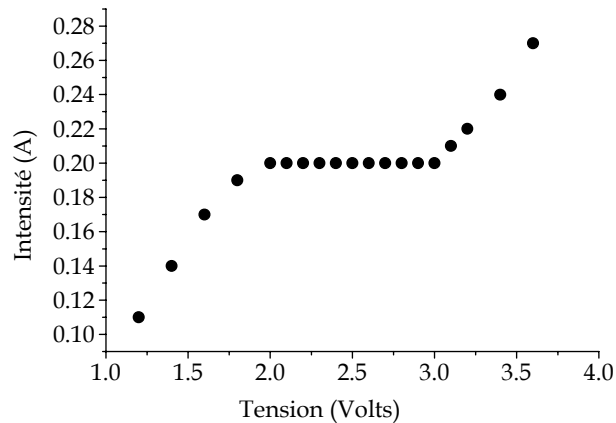


Figure 2.13 : Courbe intensité-potential lors du polissage électrolytique du cuivre.

### 2.6.1.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Pour l'observation de la microstructure des fils polycristallins deux types de plans sont souvent observés :

- ♦ le plan perpendiculaire ou découpe transverse : les lames sont coupées perpendiculairement à l'axe de révolution du fil massif,
- ♦ le plan longitudinale : les lames découpées contiennent l'axe de révolution du matériau massif.

Dans ce travail, nous avons observé en MET les deux plans, mais nous nous sommes surtout intéressés au plan transverse. Ces échantillons sont ensuite amincis mécaniquement puis électrolytiquement. La procédure complète est détaillée dans l'annexe.

## 2.6.2. Caractérisation de la microstructure

### 2.6.2.1. MEB

Les examens métallographiques ont été effectués au moyen d'un microscope électronique à balayage Léo 260, en utilisant les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. L'analyse EDX (Energie Dispersive des rayons X), installée sur le microscope, nous a servi à caractériser les particules d'oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dans les matériaux sélectionnés pour l'étude de l'effet de l'oxygène sur la recristallisation du cuivre.

### 2.6.2.2. EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)

La technique EBSD est installée sur un microscope électronique à balayage pour caractériser l'orientation des grains. Elle présente l'avantage de donner une corrélation entre la microstructure et la texture. Cette technique nous a permis de caractériser les microstructures de déformation, les premiers germes de recristallisation (à l'échelle de la technique) ainsi que les états complètement recristallisés. La reconstruction de la microstructure est fondée sur l'indexation de diagrammes de Kikuchi.

#### ◆ Principe de formation des bandes de Kikuchi

Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un solide cristallin, il se produit un phénomène de rétrodiffusion dans toutes les directions. Certains électrons rétrodiffusés peuvent obéir à la loi de Bragg pour des familles de plans  $\{hkl\}$  et ainsi, diffracter à un angle  $\theta$ . Ils sortent de l'échantillon selon des directions contenues sur la surface d'un cône dont l'axe est normal aux plans diffractants et le demi-angle au sommet est égal à  $90^\circ - \theta_B$ . Chaque famille de plans atomiques donne lieu à deux cônes de diffraction, un de chaque côté de la source diffractant (Figure 2.14). Cependant, comme l'angle de Bragg en diffraction électronique est de l'ordre de  $0,5^\circ$  pour les plans de bas indice, les lignes de réflexion apparaissent rectilignes et proches l'une de l'autre, formant ainsi un diagramme de bandes de Kikuchi dont la largeur représente un angle de  $2\theta$  et dont le plan médian correspond à la trace du plan diffractant. Sur un écran de phosphore, on obtient un diagramme de diffraction constitué de pseudo-bandes de Kikuchi. L'intersection de ces plans correspond à un axe de zone. La mesure de  $\theta$  permet ainsi d'indexer les lignes dans le cas où la structure du matériau est connue et de déterminer l'orientation des plans cristallographiques [Adams et al. 1993, Paillard, 1994]. Les lignes de Kikuchi formées par les électrons rétrodiffusés sont détectées par une caméra CCD. L'échantillon est incliné de  $70^\circ$  par rapport au plan horizontal afin d'améliorer le taux d'émission des électrons rétrodiffusés [Dingley, 1987].

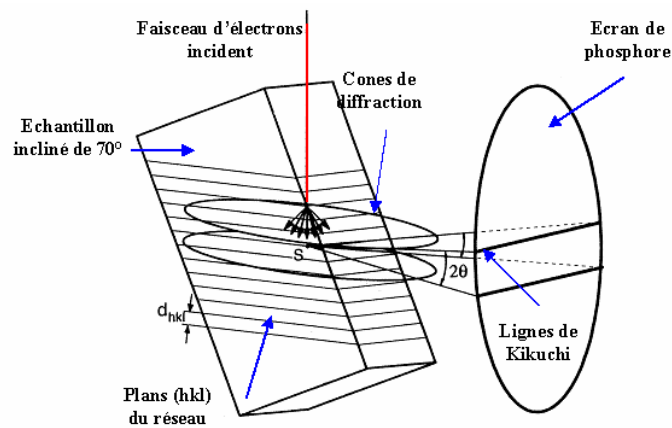


Figure 2.14 : Cônes de diffraction des électrons. Formation de lignes de Kikuchi sur un écran de phosphore [Engler et al. 1996].

Le traitement des données est effectué à l'aide du programme OIM™ (Orientation Imaging Microscopy) de la compagnie TSL, qui indexe automatiquement les diagrammes de diffraction.

Le logiciel permet aussi d'associer à chaque diagramme de diffraction plusieurs paramètres tels que l'indice de confiance et l'indice de qualité.

♦ L'indice de qualité ( $q$ ) est relié à la netteté des diagrammes de Kikuchi. Ainsi, une valeur faible de l'indice de qualité correspondra à une zone écrouie et une valeur élevée correspondra à des zones restaurées ou recristallisées comme le montre la Figure 2.15. Il est alors possible de séparer à partir des cartographies EBSD les grains recristallisés de la matrice déformée ; cela permet de déterminer facilement la fraction des grains recristallisés ainsi que leurs orientations.

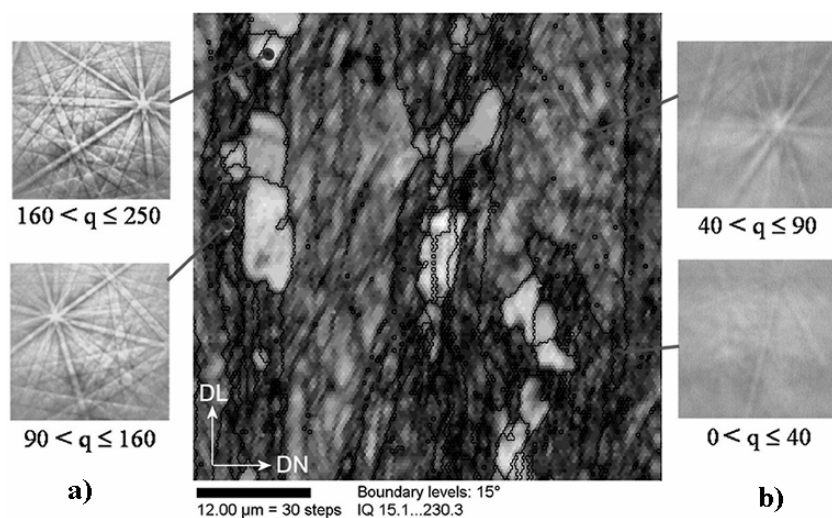


Figure 2.15 : Cartographie EBSD en indice de qualité et diagrammes de Kikuchi observés sur différentes zones de la microstructure : a) Grains recristallisés, b) Grains déformés.

♦ L'indice de confiance (CI), représentant le degré de confiance avec lequel l'orientation a été calculée, prend des valeurs comprises entre 0 et 1. En général, une valeur de CI supérieure à 0,2 correspond à un diagramme de diffraction bien indexé.

Cette technique nous a permis d'identifier par le biais de l'indice de qualité les premiers sous-grains recristallisés, alors que pour nos matériaux l'observation des échantillons au MEB et en microscopie optique ne révèle pas de différence, pour les premiers stades de recristallisation, entre les zones écrouies et les zones recristallisées. Les mesures ont été réalisées sur une grille hexagonale permettant une meilleure reconstruction de la microstructure. L'acquisition des données est faite avec un pas de 0,5  $\mu\text{m}$  (mesure d'environ 185000 points) pour les états déformés et partiellement recristallisés, et de 1  $\mu\text{m}$  (50000 points) pour les états complètement recristallisés, sur une zone de 200\*200 $\mu\text{m}^2$ . Douze cartographies ont été mesurées par EBSD pour chacun des états déformés et recristallisés dans le plan (DL, DT) perpendiculaire à l'axe de tréfilage.

### 2.6.2.3. MET

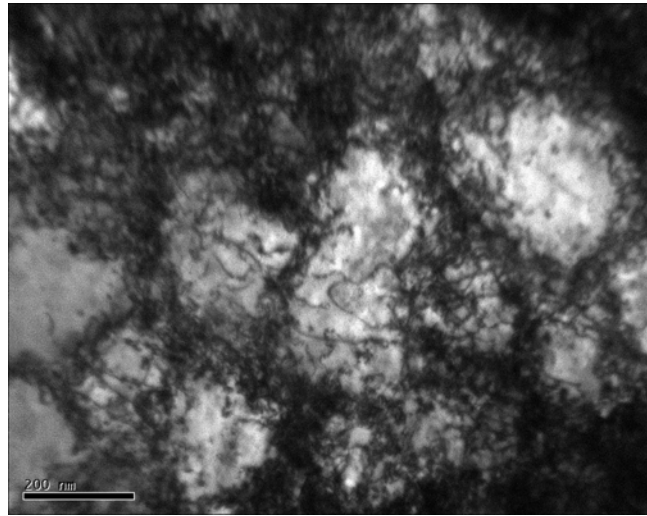
Comme la Microscopie Electronique à Balayage, la Microscopie Electronique en Transmission (MET) utilise l'onde associée à un faisceau d'électrons afin d'améliorer le pouvoir séparateur du système et donc d'augmenter le grandissement. Cependant, avec cette technique d'observation, on n'utilise pas les électrons rétrodiffusés ou les électrons secondaires mais les électrons transmis à travers le matériau.

Le grand atout de cet instrument par rapport au MEB est son pouvoir de résolution et le caractère local de l'information qu'il fournit. Ces caractéristiques permettent alors de travailler à l'échelle des dislocations. Cette technique nous a permis de caractériser la microstructure des matériaux à différentes étapes, en particulier la sous-structure des états déformés, les états restaurés ainsi que les premiers germes de recristallisation. Les observations par MET en *post mortem* ont été réalisées sur un microscope de type Jeol 2000 FX sous une tension accélératrice de 200 kV.

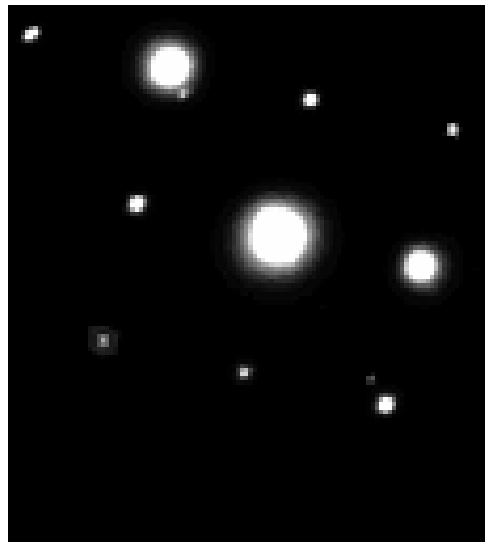
A titre d'exemple, la Figure 2.16a montre une photographie en champ clair (i.e. en utilisant le faisceau transmis pour former l'image) d'une lame mince de cuivre tréfilé. On peut "clairement" voir la structure cellulaire du grain. Nous avons utilisé ce type d'image pour étudier la microstructure de déformation et les premières étapes de la recristallisation.

Outre l'imagerie, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons ; on se place dans le plan focal objectif, et non plus dans le plan image, on obtient alors des diagrammes de

diffraction (Figure 2.16b). On peut ainsi déterminer l'orientation cristallographique de la zone analysée.



a)



b)

Figure 2.16 : a) Photo MET prise en champ clair de la microstructure cellulaire dans un cuivre tréfilé à froid. b) Diagramme de diffraction d'un grain d'orientation  $\langle 001 \rangle$ .

### 2.6.3. Caractérisation des cinétiques de recristallisation

L'étude de la recristallisation a nécessité la mise au point d'un dispositif de recuit reproductible avec une durée d'homogénéisation en température très courte. Les méthodes de recuit dans un bain d'huile offrent les meilleures conditions d'homogénéité en température, pour des temps relativement rapides. Ainsi, des recuits de durée comprise entre 1 et 20 minutes à une température de  $260^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  ont été réalisés dans un bain d'huile siliconée. Les échantillons sont ensuite trempés à l'eau pour figer la microstructure.

Deux techniques ont été utilisées pour suivre les cinétiques de recristallisation du cuivre : *la mesure de dureté* qui donne un renseignement global sur la ductilité du matériau (celle-ci diminue lors de la recristallisation), et *la diffraction neutronique* qui permet de suivre l'évolution des composantes principales de la texture.

#### 2.6.3.1. Diffraction de neutrons

La diffraction neutronique nous a été extrêmement utile afin de suivre à l'échelle globale l'évolution des principales composantes de la texture de déformation au cours des recuits interrompus ainsi que des recuits "in-situ". Le diffractomètre "6T1" est équipé d'un dispositif expérimental (Figure 2.17) permettant de réaliser des mesures à haute température ( $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ ). Les mesures "in-situ" permettent de déterminer l'énergie d'activation ( $Q$ ) du phénomène de recristallisation. Ces recuits s'effectuent sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr. Un four autorisant des montées rapides en température (vitesse de montée maximale autorisée :  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) a été utilisé.

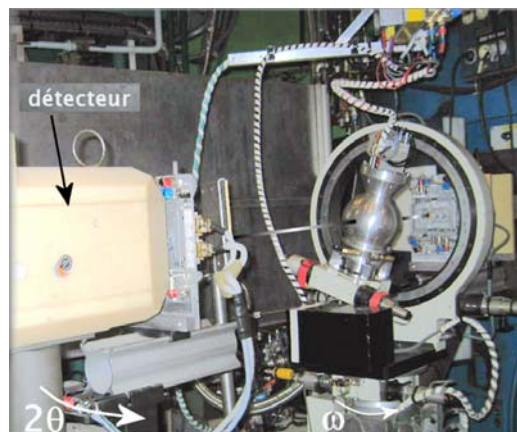


Figure 2.17 : Photographie du diffractomètre "6T1" équipé du four pour les mesures "in-situ" (le vide secondaire est de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr,  $T^{\circ} \leq 1000^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.6.3.2. Mesures de microdureté Vickers

Les échantillons prélevés pour la microdureté Vickers ont tout d'abord été polis jusqu'à un polissage à la pâte diamantée diamant de granulométrie 6  $\mu\text{m}$ . Les mesures sont réalisées avec une charge de 0,5 kg appliquée pendant 25 s. Elles sont réalisées, pour les différents temps de recuit, sur la section du fil (DL, DT). Pour chaque échantillon, 6 empreintes, espacées de 500 $\mu\text{m}$  ont été relevées le long du rayon du fil et sont supposées représentatives d'un état donné.

Un facteur d'avancement a été calculé à partir de l'expression suivante :

$$X_v(t) = \frac{Hv_{(initiale)} - Hv(t)}{Hv_{(initiale)} - Hv_{(finale)}} \quad (13)$$

où  $Hv_{(finale)}$  est la valeur moyenne de la microdureté du matériau complètement recristallisé,  $Hv_{(initiale)}$  est la valeur moyenne de la microdureté du matériau déformé et  $Hv(t)$  correspond à la microdureté d'un état partiellement recristallisé à un temps de recuit (t).





# Chapitre 3



## **3. Caractérisation des matériaux laminés à chaud (LAC)**

*Dans ce chapitre, nous présenterons une étude détaillée des fils de cuivre laminés à chaud. Cette caractérisation au stade de la déformation à chaud est de première importance avant d'appréhender l'analyse des étapes de tréfilage à froid et de recristallisation en fonction du taux d'impuretés. Nous présenterons la microstructure et la texture de l'état laminé à chaud. Une corrélation microstructure-texture sera discutée, en particulier en fonction de la position dans la section du fil. Nous terminerons par une comparaison des valeurs de dureté Vickers avec les valeurs de l'allongement à rupture à l'état laminé à chaud.*

### 3.1. Microstructure

A l'état brut de coulée, les fils "machines" ont subi une série de laminages à chaud pour réduire leur diamètre à 8 mm.

L'analyse des différentes cartographies EBSD de la microstructure, mesurées dans la section (DL, DT) du fil laminé à chaud, a montré que celle-ci est caractérisée par des grains plus ou moins équiaxes, plus gros en périphérie qu'au centre du fil (Figure 3.1a et 3.1b).

Cette hétérogénéité de taille de grains dans la section du fil est certainement liée à la variation de la vitesse de refroidissement lors de la mise en forme des fils entre la zone centrale et la périphérie [Ferry, 2004]. En effet, il y a compétition entre la germination et la croissance des grains. Dans la partie centrale du fil, le taux de germination est plus important d'où une faible taille de grains. Tandis que dans les zones proches de la surface, on assiste à une croissance granulaire.

La Figure 3.1c présente les histogrammes de taille de grains dans les différentes zones de la section du fil des deux matériaux «Cu-réf» et «Cu-S». On vérifie que la taille moyenne des grains est plus élevée en périphérie qu'au centre. La taille moyenne des grains dans le centre et la périphérie est respectivement de l'ordre de 22  $\mu\text{m}$  et de 34  $\mu\text{m}$  pour le matériau «Cu-réf» et de 15  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$  pour le matériau «Cu-S». On note une diminution de taille des grains en fonction du taux d'impuretés dans le centre du fil. Le décalage est bien marqué sur les distributions de taille des grains (Figure 3.1c).

Cette diminution de taille des grains, bien que faible, est cependant reproductible. Ceci est en accord avec les travaux de Ly [Ly, 1996] réalisés sur des fils issus de la même chaîne de fabrication. Elle peut être attribuée à un effet de drainage des impuretés aux joints de grains lors de la croissance des germes. En effet, le ralentissement de la croissance des premiers germes laisse le temps à d'autres germes d'apparaître et de croître. Le nombre de grains est alors plus important, d'où une taille plus faible.

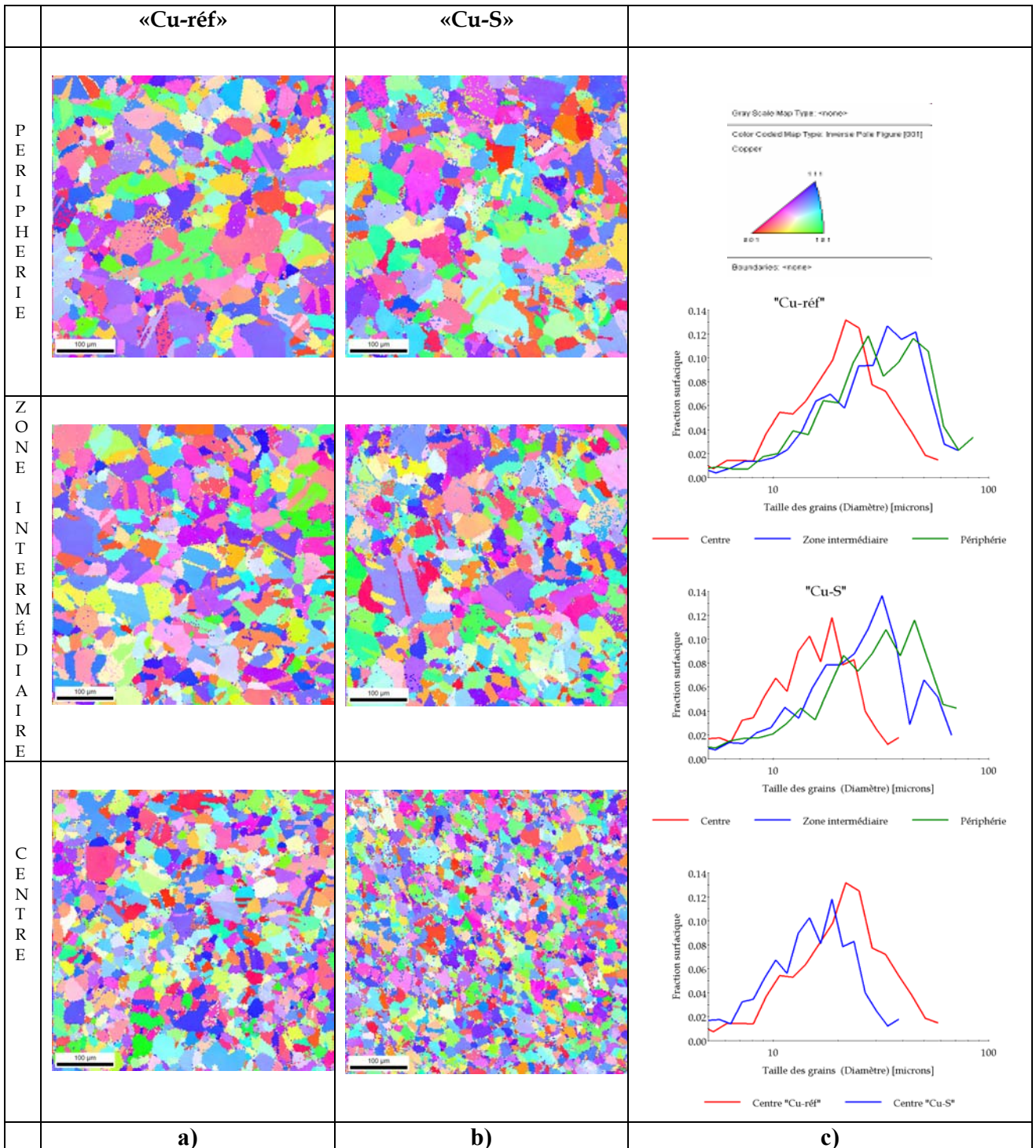


Figure 3.1 : Microstructures reconstruites par OIM<sup>1</sup> pour différentes zones de la section (DL, DT) du fil "machine" à l'état laminé à chaud. a) Matériau «Cu-réf» b) Matériau «Cu-S» et c) Distributions de taille de grains associées aux différentes zones dans le plan transverse du fil.

<sup>1</sup> OIM<sup>TM</sup> (Orientation Imaging Microscopy).

La cartographie EBSD présentée sur la Figure 3.2a montre la présence d'interfaces très rectilignes à l'intérieur des grains, correspondant aux joints de macles de recuit. La Figure 3.2b présente la répartition des joints des grains dans la même microstructure de la zone intermédiaire de la section du fil, décrite à partir de l'indice de qualité. Les joints de grains à grand angle ( $>15^\circ$ ) sont représentés en bleu. Ceux de type  $\Sigma 3$  sont représentés en rouge (correspondant à une relation d'orientation de  $60^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$ , c'est-à-dire à une relation de macle dans le cas des structures cubiques à faces centrées). On observe de façon évidente la présence d'une forte proportion (30%) de joints de grains de type  $\Sigma 3$  répartis de manière homogène dans le matériau.

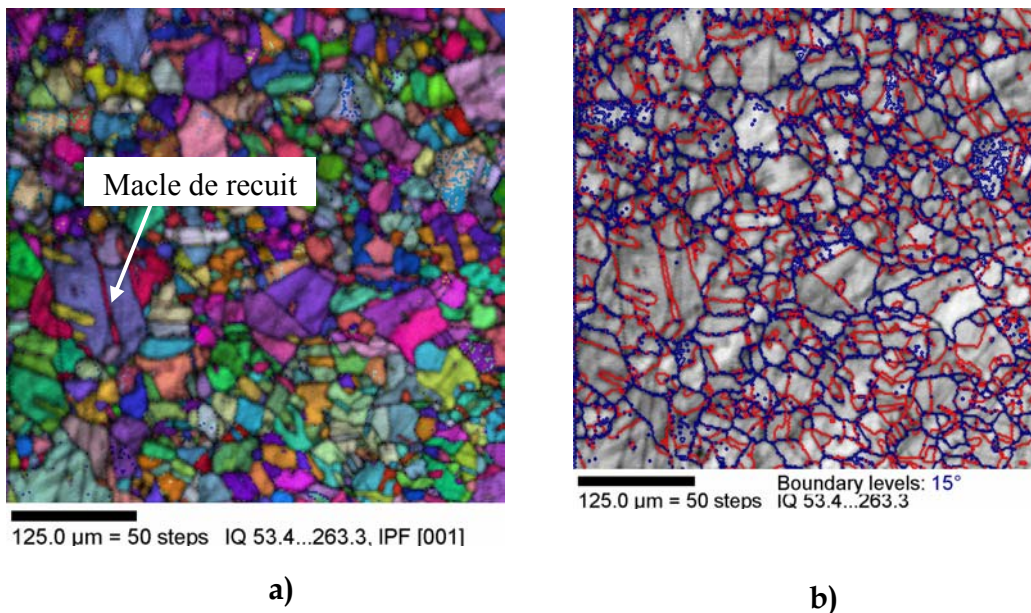


Figure 3.2 : Matériau «Cu-réf» laminé à chaud : a) Microstructure reconstruite par OIM dans le plan (DL, DT) (distribution des plans {hkl} superposée à l'indice de qualité), b) Distribution des joints de grains (les joints de grains à grand angle sont représentés en bleu et les joints  $\Sigma 3$  en rouge).

### Synthèse

A l'issue du laminage à chaud, les fils "machines" présentent, à l'échelle du MEB, des microstructures similaires, complètement recristallisées et très hétérogènes dans la section, quelle que soit la composition des matériaux. La taille moyenne des grains tend cependant à diminuer quand le taux de soufre augmente.

## 3.2. Texture cristallographique globale

La texture des échantillons laminés à chaud a été déterminée par diffraction de neutrons. Dans cette étude, 4 figures de pôles ( $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$ ) ont été mesurées sur chaque échantillon, mais seules les figures  $\{111\}$  et  $\{200\}$  illustrant clairement les renforcements liés aux composantes principales de la texture seront présentées. De même, la présentation de la FDOC sera limitée à la coupe à  $\varphi_2 = 45^\circ$ .

A l'issue du laminage à chaud, les figures de pôles expérimentales (Figure 3.3) ne présentent pas une symétrie de révolution parfaite, mais une certaine asymétrie autour de l'axe du fil liée au processus de mise en forme. Leur niveau maximum est de l'ordre de 1,9, ce qui correspond à un état proche de l'état isotrope. Ces mesures montrent la présence de deux fibres partielles  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (DN // axe de tréfilage) observées respectivement au centre des figures de pôles  $\{111\}$  et  $\{200\}$ . Cette faible texture est bien illustrée sur la FDOC par des niveaux moyens proches de 2,2 (Figure 3.4). D'autres maxima apparaissent sur la FDOC correspondant aux renforcements suivants :  $\{111\}\langle 112 \rangle$ ,  $\{001\}\langle 110 \rangle$  et  $\{001\}\langle 120 \rangle$ . En terme de fraction volumique, calculée à l'aide du logiciel Multex [Helming, 1994], la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  représentent respectivement 14% et 4% de la fraction totale.

### Synthèse

D'une manière générale, les différences de compositions chimiques entre les cinq coulées n'engendrent pas de différence de texture sur les échantillons laminés à chaud.



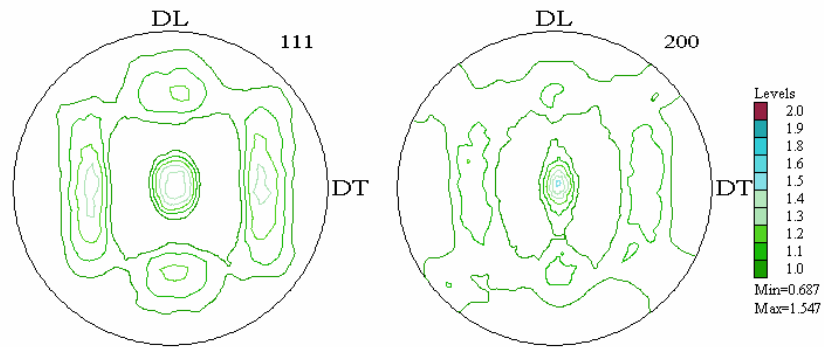


Figure 3.3 : Figures de pôles [111] et {200} mesurées sur le matériau «Cu-réf» laminé à chaud.

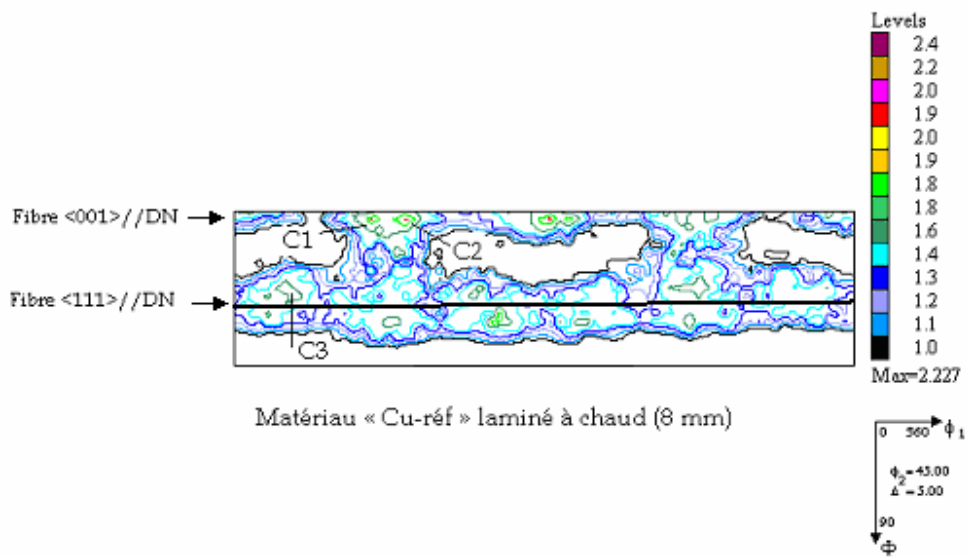


Figure 3.4 : Coupe de la FDOC à  $\phi_2 = 45^\circ$  correspondant au matériau «Cu-réf» laminé à chaud : C1 : {001}<110>, C2 : {001}<120> et C3 : {111}<112>.

### 3.3. Corrélacion microstructure - texture

Afin de corrélater les hétérogénéités de microstructure, observées par EBSD, avec une éventuelle hétérogénéité de texture cristallographique entre la périphérie et le centre, la texture des échantillons laminés à chaud des cinq matériaux a été caractérisée par diffraction de neutrons sur la partie centrale des fils (après usinage jusqu'à un diamètre de 6 mm).

La Figure 3.5 présente deux cartographies de la microstructure reconstruite par OIM, du matériau «Cu-réf», laminé à chaud, en périphérie et au centre. Les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont tracés en rouge et ceux d'orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  en bleu. Comme décrit précédemment, la taille de grains est plus importante en périphérie qu'au centre du fil. Par ailleurs, on peut montrer que cette variation de taille de grains est qualitativement vérifiée simultanément pour toutes les orientations (Figure 3.5). Les analyses par diffraction de neutrons permettent d'envisager une analyse statistique quantitative des textures. Ainsi, les FDOC à  $\varphi_2 = 45^\circ$  présentées sur la Figure 3.6 montrent l'évolution de la texture entre la périphérie et la zone centrale de la section du fil. Au centre du fil, les renforcements de la texture de fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont bien marqués. De ce fait, il apparaît qu'à la périphérie du fil, la texture se rapproche d'une texture de fibres "parfaites"  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ .

### 3.4. Dureté Vickers

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées sur la section des fils laminés à chaud (six mesures sur la section transverse pour chaque matériau) ; les valeurs moyennées obtenues sont données dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Dureté Vickers des fils de cuivre laminés à chaud.

Matériau	«Cu-réf»	«Cu-S»	«Cu-SPb»	«Cu-O120»	«Cu-O270»
Dureté Vickers	$66 \pm 2$	$64 \pm 5$	$67 \pm 4$	$66 \pm 3$	$64 \pm 2$

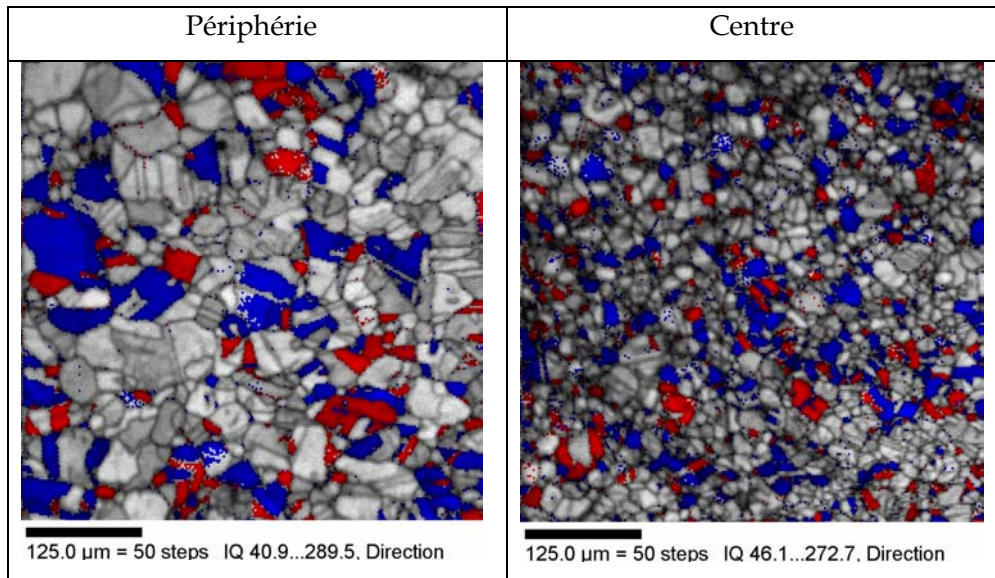


Figure 3.5 : Microstructure reconstruite par OIM pour le matériau «Cu-réf» laminé à chaud : a) Périphérie, b) Centre. Les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont représentés en rouge et ceux d'orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  en bleu.

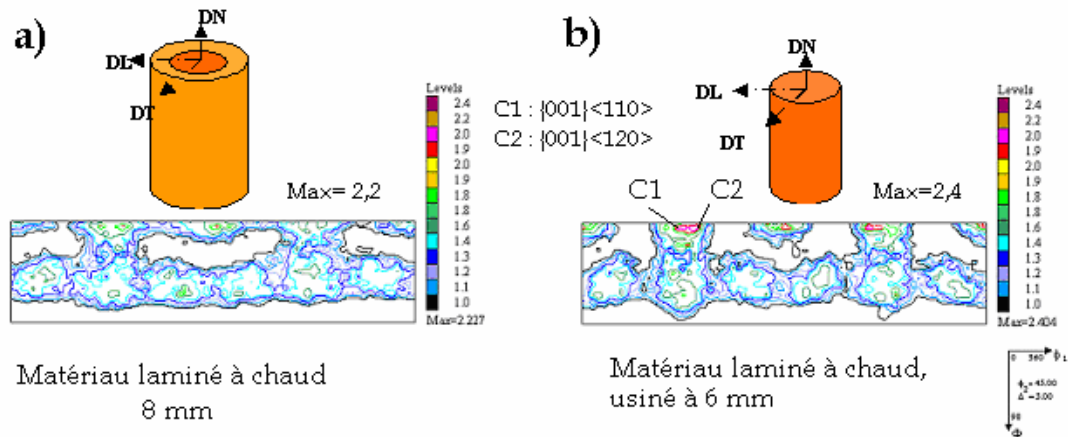


Figure 3.6 : Coupes de la FDOC à  $\phi_2 = 45^\circ$  pour le matériau «Cu-réf» : a) Etat laminé à chaud (8 mm) et b) Après usinage jusqu'à 6 mm.

Nous observons que l'ensemble des valeurs mesurées sont très proches, indépendamment de la zone de mesure dans la section du fil. En outre, les valeurs moyennées mesurées sont équivalentes à celles habituellement mesurées sur un cuivre non écroui ; ceci montre qu'après laminage à chaud les fils présentent une microstructure complètement recristallisée dynamiquement.

De même, les tests d'allongement à rupture réalisés par les sociétés productrices du fil, directement après l'étape de laminage à chaud sans tréfilage ni recuit, ont montré que l'allongement est de 43% environ, quelle que soit la composition chimique. Par conséquent, à ce stade de l'élaboration, les cinq matériaux présentent des propriétés mécaniques similaires.

### **3.5. Conclusions**

Après laminage à chaud, les fils "machine" présentent une microstructure recristallisée maclée, avec une taille de grains qui augmente du centre à la périphérie. Cette taille moyenne de grains tend à diminuer quand le taux d'impuretés augmente.

La texture est peu accusée et elle est hétérogène dans la section du fil. Au centre, la texture est moins diffuse et les renforcements sur la fibre  $\langle 001 \rangle$  // DN sont clairement visibles.



# Chapitre 4



## 4. Caractérisation des matériaux tréfilés à froid (TAF)

*Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la microstructure, à la texture et à l'énergie stockée dans les grains lors de la déformation à froid des matériaux tréfilés. En premier lieu, nous présenterons la texture développée au cours du tréfilage, ainsi qu'une analyse locale par EBSD de la microstructure de l'état tréfilé en termes de taille de grains, de désorientations inter et intra-granulaires, de distributions des joints de grains et d'hétérogénéités de déformation. Les mesures d'énergie stockée par les grains au cours de la déformation seront abordées dans une deuxième partie. Nous terminerons par une caractérisation de la sous-structure de déformation réalisée par microscopie électronique en transmission.*



## 4.1. Introduction

Après laminage à chaud, les fils de cuivre ont été tréfilés à froid jusqu'à une réduction d'aire de 38 % en une seule passe. Cette déformation entraîne d'importantes modifications de la microstructure et de la texture. Une analyse fine a été consacrée à cette étape de déformation, afin d'identifier les paramètres susceptibles d'expliquer les différences de cinétique de recristallisation entre les matériaux étudiés.

## 4.2. Analyse des textures cristallographiques globales

### 4.2.1. Texture de tréfilage à froid

La Figure 4.1 présente les figures de pôles directes  $\{111\}$  et inverses des trois matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» issues des mesures de texture par diffraction de neutrons après tréfilage à froid. Un renforcement des composantes de texture trouvées à l'état LAC est clairement visible pour les trois matériaux. La texture est composée principalement de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  (DN//axe de tréfilage) (majoritaire) et de la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (minoritaire). On note cependant, que les maxima des densités de pôles sont plus élevés pour les matériaux «Cu-S» et «Cu-SPb» (respectivement Max = 13,07 et Max = 13,70) que pour le matériau de référence «Cu-réf» (Max = 9,32).

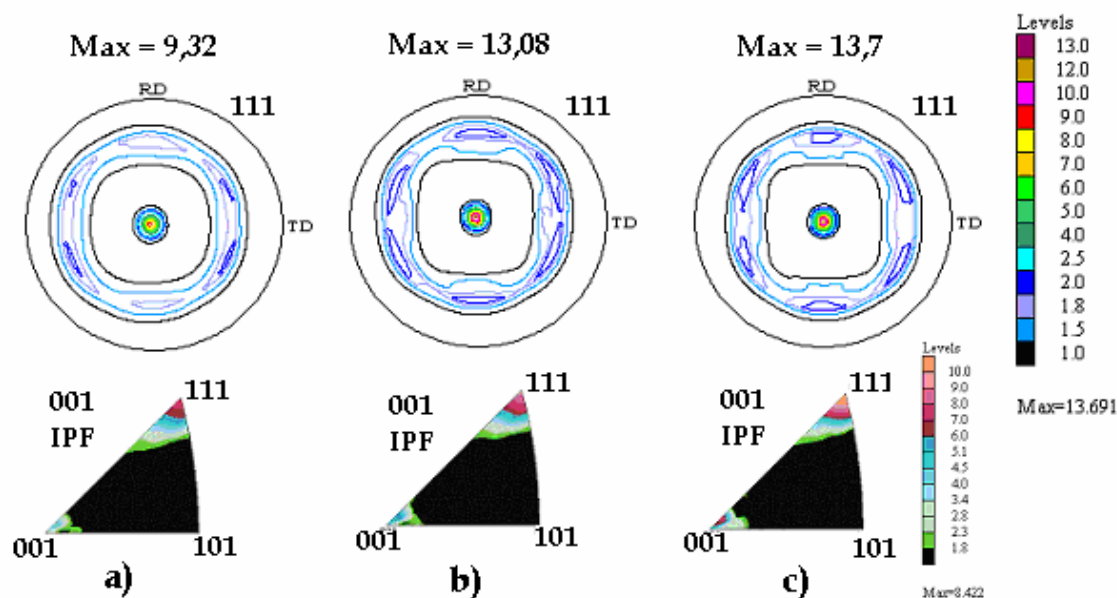


Figure 4.1 : Figures de pôles directes et inverses des trois fils tréfilés à froid : a) «Cu-réf», b) «Cu-S», c) «Cu-SPb».

Les coupes à  $\varphi_2 = 45^\circ$  des FDOC des échantillons «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» sont présentées sur la Figure 4.2. L'analyse quantitative de ces coupes montre d'une part, qu'il n'y a pas apparition de nouvelles composantes de texture, mais une augmentation de l'acuité de texture par rapport à l'état laminé à chaud. D'autre part, on note l'existence de renforcements présentant des dispersions d'environ  $\pm 15^\circ$ . La fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  est constituée d'un renforcement  $\{001\} \langle 110 \rangle$  qui est convolué avec la composante  $\{001\} \langle 120 \rangle$ . Par ailleurs, on observe que la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  est constituée d'un renforcement principal  $\{111\} \langle 112 \rangle$  correspondant au maximum de la FDOC. Dans le cas du matériau «Cu-SPb», cette composante est très marquée et s'étend de chaque côté presque jusqu'à la composante  $\{111\} \langle 110 \rangle$  ( $F(g)_{\text{max}} = 10,9$ ).

Le Tableau 4.1 présente les fractions volumiques des composantes de texture pour les matériaux tréfilés «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» déterminées à l'aide de la méthode multex [Helming, 1994]. Les valeurs obtenues montrent que la fraction volumique de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  est presque trois fois plus importante que celle de la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  pour les trois matériaux étudiés. Par exemple, dans le cas du matériau de référence, la fraction volumique de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  est de 42,7% contre 14,2% pour la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . Par ailleurs, nous constatons que les fractions volumiques des fibres  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (renforcement inclus) sont plus faibles pour l'échantillon «Cu-réf» que celles des matériaux chargés en impuretés «Cu-SPb» et «Cu-S». La partie aléatoire est en conséquence deux fois plus élevée dans le matériau «Cu-réf».

#### 4.2.2. Effet des impuretés sur la texture

Nos mesures de texture globale par diffraction de neutrons ont montré que le niveau moyen de la texture de tréfilage à froid s'accroît avec le taux d'impuretés.

Ces observations sont conformes avec la variation de l'indice de texture (paramètre reflétant l'état global de la texturation d'un matériau Cf. 1.2.3.4 équation (3)) déterminé à partir des mesures de diffraction de neutrons (Tableau 4.2). Les trois matériaux présentent le même indice de texture à l'état laminé à chaud ; en revanche, après tréfilage, les matériaux chargés en impuretés présentent un indice de texture plus élevé que le matériau de référence.

Tableau 4.1 : Fractions volumiques des composantes de texture après laminage à chaud (LAC) et après tréfilage à froid (TAF) pour les trois matériaux étudiés (\*Cette composante n'a été observée que dans le matériau «Cu-SPb»).

Composantes de texture		Fibre <111> // DN + {111}<112> + {111}<110>*		Fibre <001> // DN + {001}<110> + {001}<120>		Aléatoire	
		LAC	TAF	LAC	TAF	LAC	TAF
Fraction volumique (%)	«Cu-réf»	14	42,7	4	14,2	82	43,1
	«Cu-S»	14	52,4	4	22,0	82	25,6
	«Cu-SPb»	14	52,9	4	20,9	82	26,2

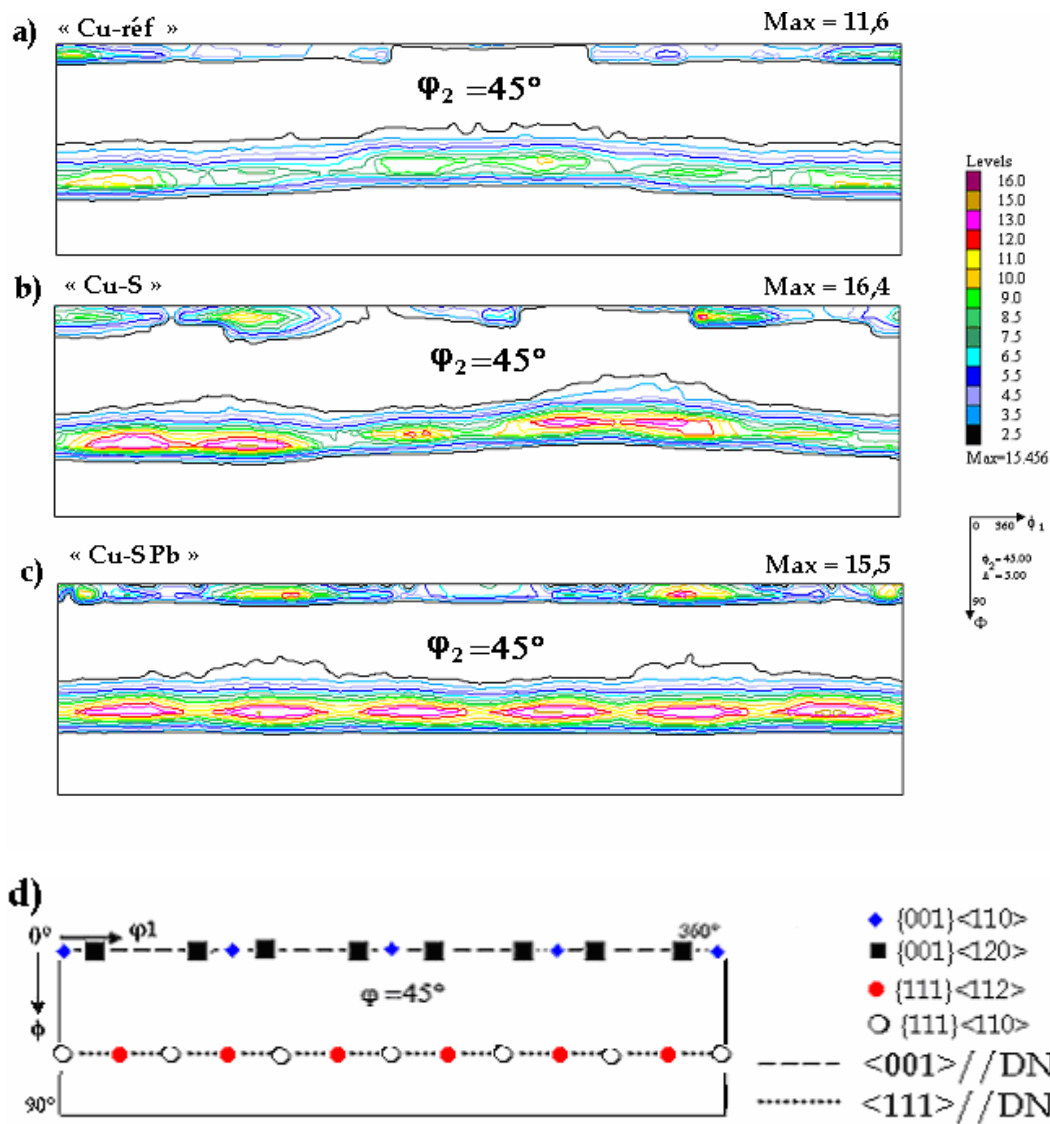


Figure 4.2 : Coupes à  $\phi_2 = 45^\circ$  de la FDOC calculée après tréfilage à froid (6,3 mm) : a) «Cu-réf», b) «Cu-S», c) «Cu-SPb», d) Positions des orientations idéales.

Tableau 4.2: Valeurs d'indice de texture\* après laminage à chaud (LAC) et après tréfilage à froid (LAF) pour les trois matériaux étudiés.

	Indice de texture		
	«Cu-réf»	«Cu-S»	«Cu-SPb»
Etat laminé à chaud (8 mm)	1,1	1,1	1,1
Etat tréfilé (6,3 mm)	3,4	4,6	4,5

\*La barre d'erreur sur l'indice de texture est estimée à  $\pm 0,1$  à partir de plusieurs mesures de FDOC réalisées sur différents échantillons prélevés au hasard dans les fils.

Qualitativement, nos résultats sont cohérents avec ceux observés par Ermen et al. [Ermen et al. 1986] sur différents aciers de structure cubique centré à bas carbone laminés à 80% présentant différents taux d'impuretés : IF-Ti, VD (Vacuum Degassed), AK (Aluminium Killed) et un Fer Armco AI (Armco Iron). A partir de l'analyse des coupes de la FDOC, ces auteurs ont observé que les textures étaient assez similaires entre les différentes nuances mais que des écarts de l'ordre de 20% étaient observés entre les maxima. En effet, l'acier IF-Ti le moins pur présente un pic d'intensité de texture en  $\{112\}\langle 110 \rangle$  très marqué convolué avec la composante  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . Un comportement similaire a été reporté dans les travaux de Diligent-Berveiller [Diligent-Berveiller, 2000] : cet auteur a observé qu'une addition de 1 % de cuivre dans un acier IF microallié au titane entraîne une augmentation de l'intensité de la texture après laminage à froid de 75 %, sans renforcement autour d'une orientation particulière. Pour expliquer les différences de texture, l'auteur suppose que le cuivre modifie la formation des cellules au cours de la déformation à froid. De plus, elle a observé que les dislocations sont moins bien organisées en présence de cuivre ce qui est compatible avec une répartition des orientations à l'intérieur des grains plus uniforme : les désorientations sont alors plus faibles et la dispersion autour de l'orientation moyenne du grain est plus faible.

D'une manière générale, il y a un accord partiel entre nos résultats et ceux de la littérature sur le fait que l'acuité de la texture augmente avec le taux d'impuretés. Cependant, nous avons de plus observé une augmentation de la fraction volumique des grains d'orientation  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  avec la teneur en impuretés, ce qui résulte certainement d'une modification des mécanismes de déformation.

**Synthèse**

*Après tréfilage, il apparaît un renforcement de la texture du LAC :*

- ◆ *la fibre  $\langle 111 \rangle // DN$  est majoritaire et la fibre  $\langle 001 \rangle // DN$  est minoritaire,*
- ◆ *les composantes de la texture s'accroissent quand le taux d'impuretés augmente.*

### 4.3. Analyse des microstructures de tréfilage à froid

La microstructure de l'état tréfilé à froid des matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» a été caractérisée par EBSD en distinguant, sur la section analysée du fil, les zones périphérique, intermédiaire et centrale. Quatre cartographies ont été mesurées dans le plan (DL, DT) perpendiculaire à l'axe de tréfilage. Les scans explorent une zone de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , avec un pas de  $0,5 \mu\text{m}$  permettant une bonne reconstruction de la microstructure de déformation.

#### ◆ Analyse des tailles de grains

La Figure 4.3 présente des cartographies de microstructure de déformation, reconstruites par OIM, mesurées sur chaque zone du fil pour les trois matériaux étudiés. Le code de couleur utilisé permet de distinguer les deux familles d'orientations, déjà mises en évidence par diffraction de neutrons, en rouge les grains appartenant à la famille d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et en bleu, ceux de la famille  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ . Nous constatons que la microstructure est très hétérogène et présente un gradient de taille de grains entre la périphérie et le centre pour tous les matériaux.

La Figure 4.4 présente les distributions de l'aire des grains calculées pour les différentes zones dans la section du fil. L'analyse de ces distributions montre que :

○ pour les matériaux «Cu-réf» et «Cu-S», la distribution de l'aire des grains est plus étalée à la périphérie du fil (variant entre 5 et  $874 \mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-réf») que dans la partie centrale (variant entre 5 et  $693 \mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-réf»).

Cette analyse des cartographies EBSD met aussi en évidence des différences de taille de grains entre les matériaux chargés en impuretés et le matériau de référence «Cu-réf». Ainsi, en balayant la section du fil de la périphérie vers le centre, les aires moyennes des grains sont respectivement de 195, 149 et  $122 \mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-réf» et 173, 127 et  $94 \mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-S» (Figure 4.4). La taille des grains semble donc diminuer quand le taux d'impuretés augmente.

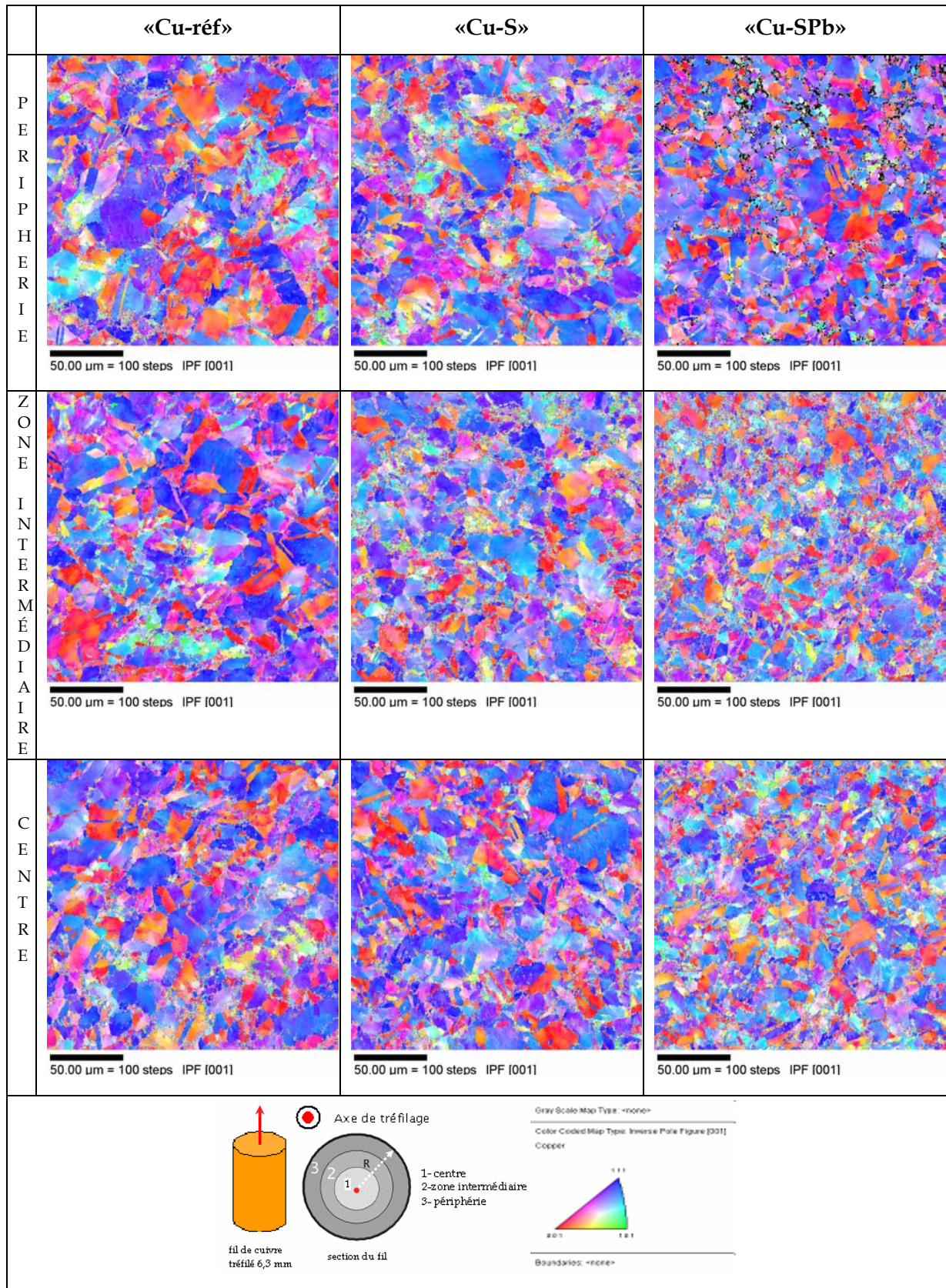


Figure 4.3 : Cartographies EBSD pour les trois matériaux tréfilés à froid «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb», mesurées dans différentes zones de la section des fils.

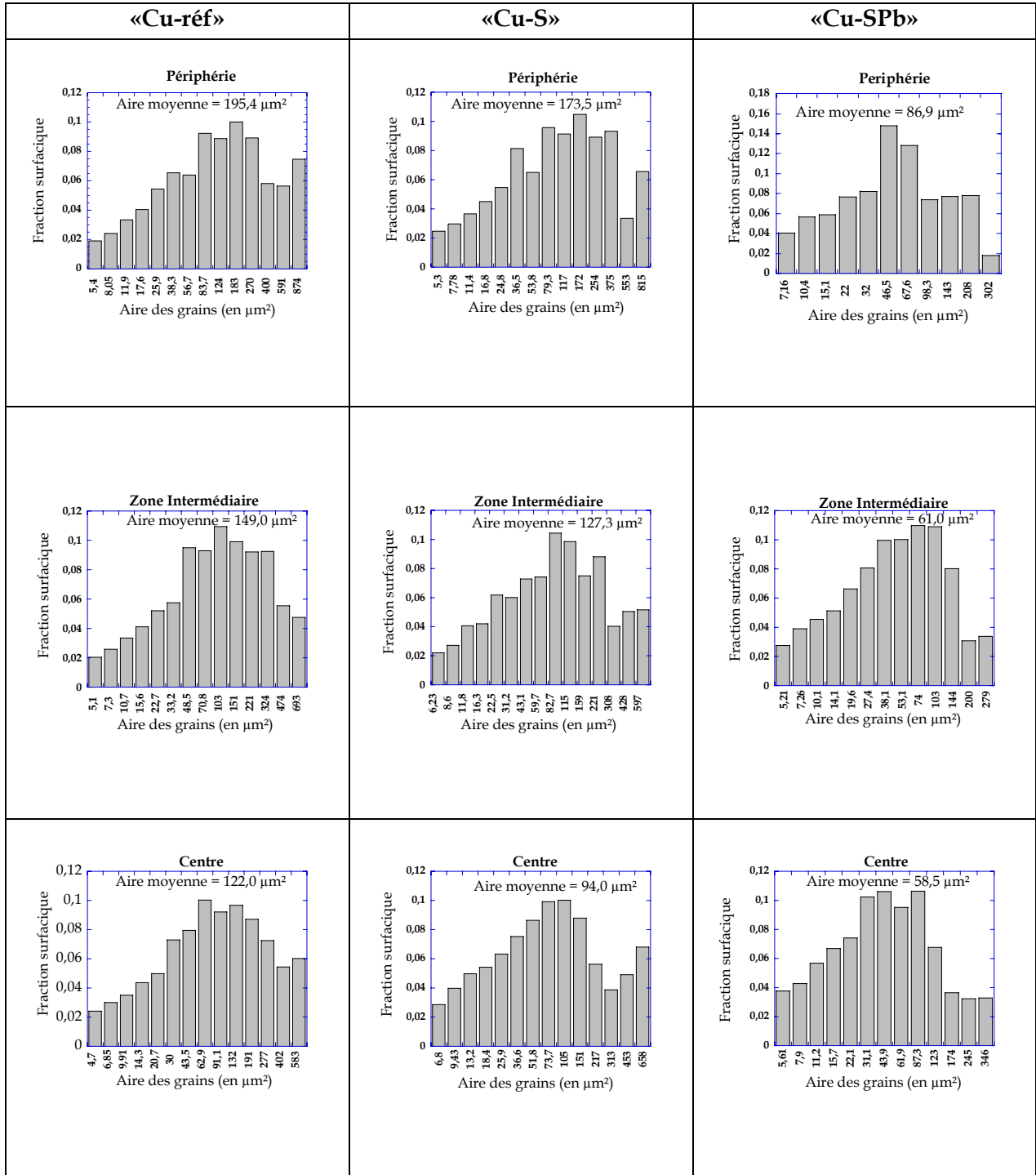


Figure 4.4 : Distribution des surfaces des grains (en  $\mu\text{m}^2$ ) des trois matériaux étudiés «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» (calculs réalisés sur l'ensemble des données obtenues à partir de l'analyse des quatre cartographies dans chaque zone de la section du fil).



○ la distribution d'aire des grains pour le matériau «Cu-SPb» est moins étalée vers les fortes valeurs (de 7 à 346  $\mu\text{m}^2$ ). En particulier l'aire moyenne des grains dans la zone centrale et la zone intermédiaire du fil (2/3 de la section) est plus faible ( $\sim 60 \mu\text{m}^2$ ).

Par ailleurs, nous remarquons, compte tenu de l'aire des grains déformés, que les microstructures de déformation (des trois matériaux) présentées sur la Figure 4.3 peuvent être décrites, indépendamment de la région sélectionnée dans la section du fil, par deux types de zones distinctes :

○ la première est associée à des grains relativement équiaxes avec une taille élevée de l'ordre de 20 à 25  $\mu\text{m}$ . Cette zone est reliée principalement aux deux familles d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ ,

○ La deuxième est associée à des grains de plus petite taille (environ 5  $\mu\text{m}$ ). L'analyse de ces grains montre qu'ils appartiennent aux deux familles d'orientations  $\langle 001 \rangle \text{ DN}$  et  $\langle 111 \rangle \text{ DN}$  ainsi qu'à la partie aléatoire de la texture. Ces grains ont une forme moins définie (zone pour laquelle une forte déformation conduit à une fragmentation de la microstructure). Une microstructure associée à cette zone est présentée sur la Figure 4.5 (ici, à titre d'exemple, la zone intermédiaire est présentée).

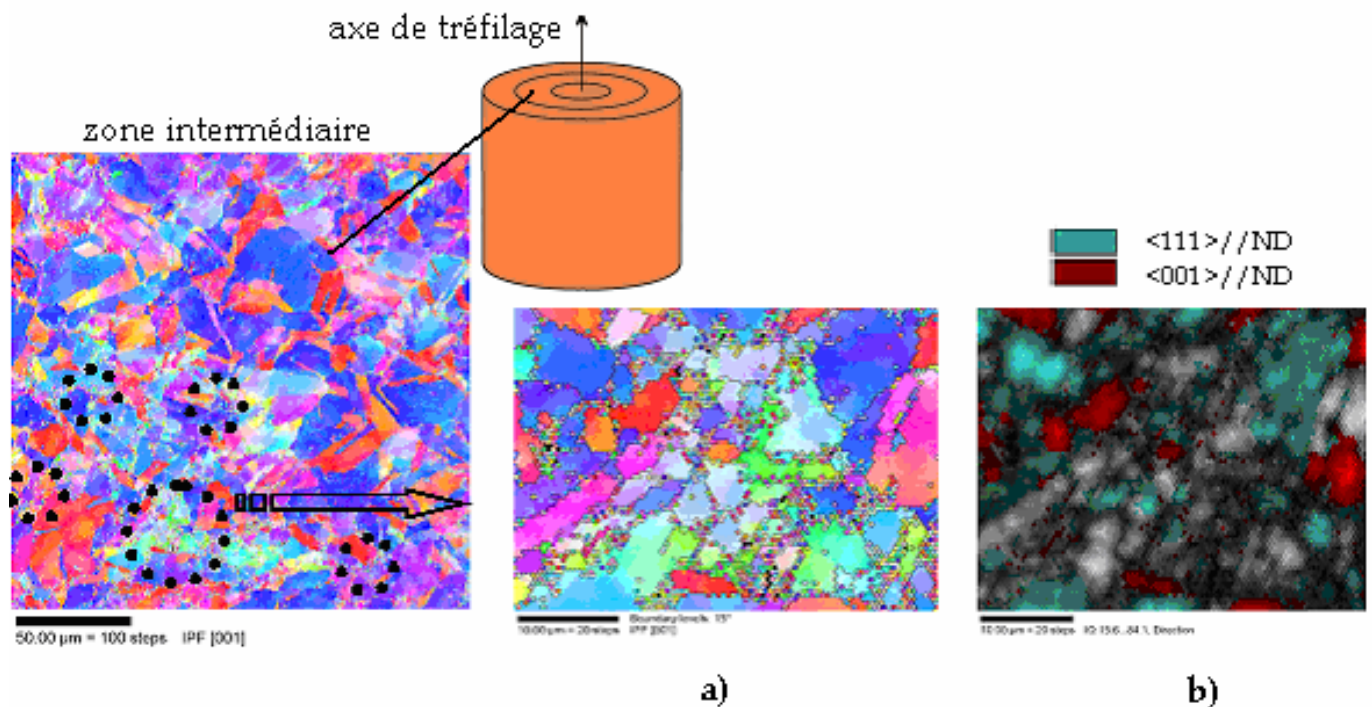


Figure 4.5 : Microstructure reconstruite par OIM (zone intermédiaire) du cuivre «Cu-réf» tréfilé à froid : a) Distribution des plans  $\{hkl\}$  et b) Distribution des plans  $\{hkl\}$  superposée à l'indice de qualité.

L'analyse quantitative des fractions surfaciques des composantes principales de la texture a été réalisée à partir des mesures locales en EBSD (calculs réalisés sur l'ensemble des données relatives à l'état tréfilé pour tous les matériaux). Des valeurs de fractions surfaciques de l'ordre de 40 % pour les grains  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et de 20% pour les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  ont été obtenues à partir de ces analyses, avec une tolérance angulaire de  $18^\circ$ . L'ordre de grandeur est en accord avec les mesures réalisées par diffraction de neutrons, mais les écarts entre les différents matériaux n'ont pas pu être clairement mis en évidence par EBSD compte tenu du nombre de mesures réalisées.

L'analyse des désorientations moyennes des grains déformés dans la matrice des trois matériaux étudiés («Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb») par EBSD a mis en évidence de faibles valeurs de désorientations intragranulaires. La Figure 4.6 montre un exemple des cartographies de microstructure dans la zone intermédiaire, ainsi que les distributions de désorientations intragranulaires obtenues à partir des mesures sur le matériau de référence «Cu-réf».

La désorientation intragranulaire ne dépasse pas  $5^\circ$  indépendamment de l'orientation du grain, (figure 4.7d) (les valeurs correspondent à des désorientations moyennes calculées entre tous les points de mesures appartenant au même grain). De même, en tenant compte cette fois ci, dans le calcul d'une seule composante de texture, nous avons trouvé que les distributions de désorientations intragranulaires, dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (Figure 4.6e)  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et (Figure 4.6f), sont quasi-identiques.

Néanmoins, bien que la désorientation soit faible, elle se cumule à l'intérieur des grains. Le calcul de la désorientation cumulée au sein des grains  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  en fonction de la distance séparant les points mesurés montre l'existence de gradient d'orientations. Cette tendance a été vérifiée sur vingt grains de chaque orientation. Un exemple est illustré sur la Figure 4.7, montrant clairement un cumul de désorientation sur une distance de  $10 \mu\text{m}$  de l'ordre de  $5\text{-}6^\circ$  à l'intérieur des grains  $\langle 001 \rangle$  et de l'ordre de  $8\text{-}9^\circ$  pour les grains  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ .

L'étude de la distribution des joints de grains CSL (Coïncidence Site Lattice) a montré que les trois matériaux présentent de façon identique une très faible fraction de joints de grains CSL (principalement de type  $\Sigma 3$ ) (Figure 4.8). Notons que la distribution de l'ensemble des désorientations n'évolue pas de manière significative avec le taux d'impuretés.

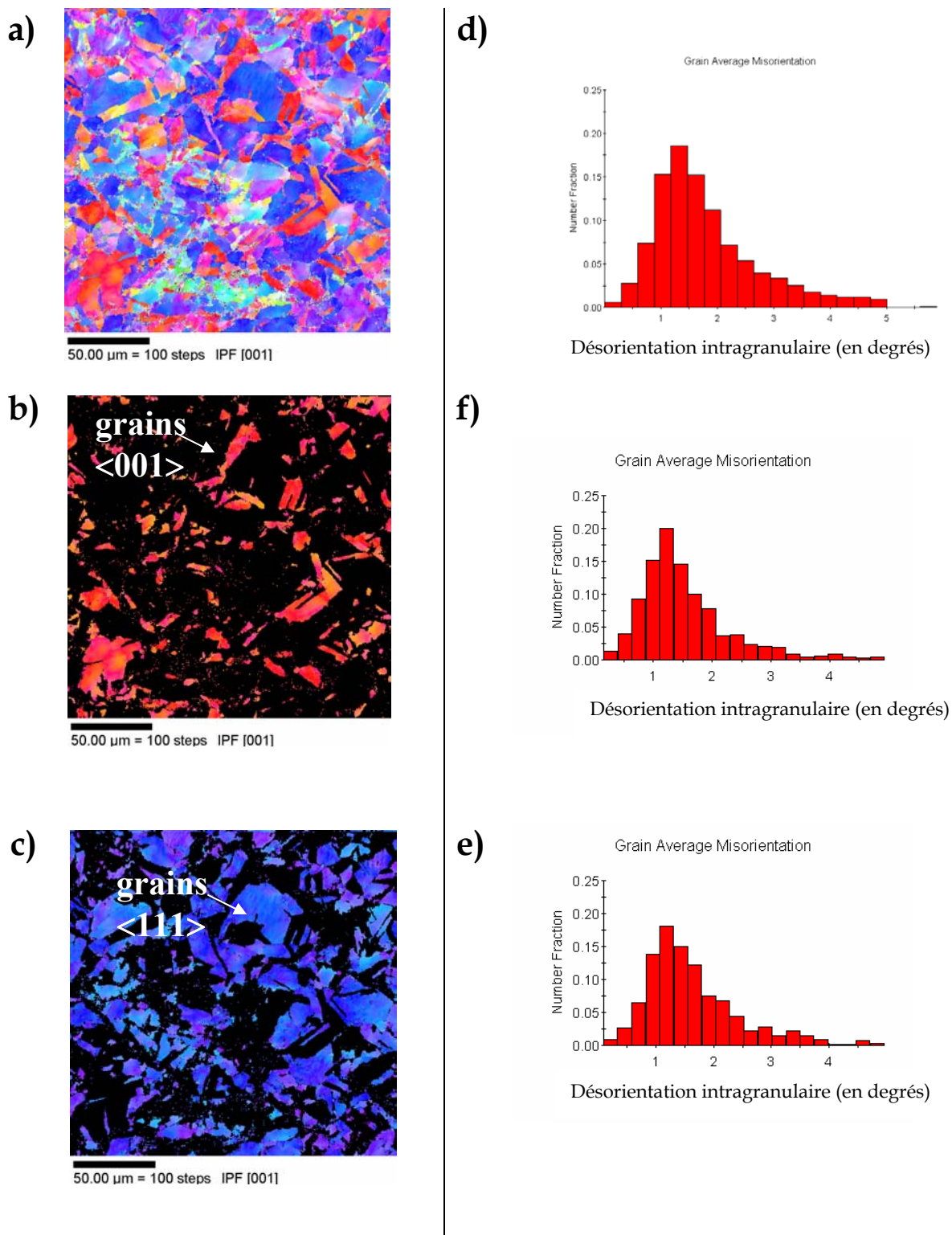


Figure 4.6 : Microstructure de déformation du matériau «Cu-réf» tréfilé à froid, observée dans la zone intermédiaire : a) Cartographie EBSD, b) Répartition des grains d'orientations  $\langle 001 \rangle$ //DN, c) Répartition des grains d'orientations  $\langle 111 \rangle$ //DN (tolérance angulaire  $15^\circ$ ), d) Distribution des désorientations intragranulaires moyennes, e) et f) Distributions des désorientations intragranulaires associées respectivement aux grains  $\langle 001 \rangle$ //DN et  $\langle 111 \rangle$ //DN.

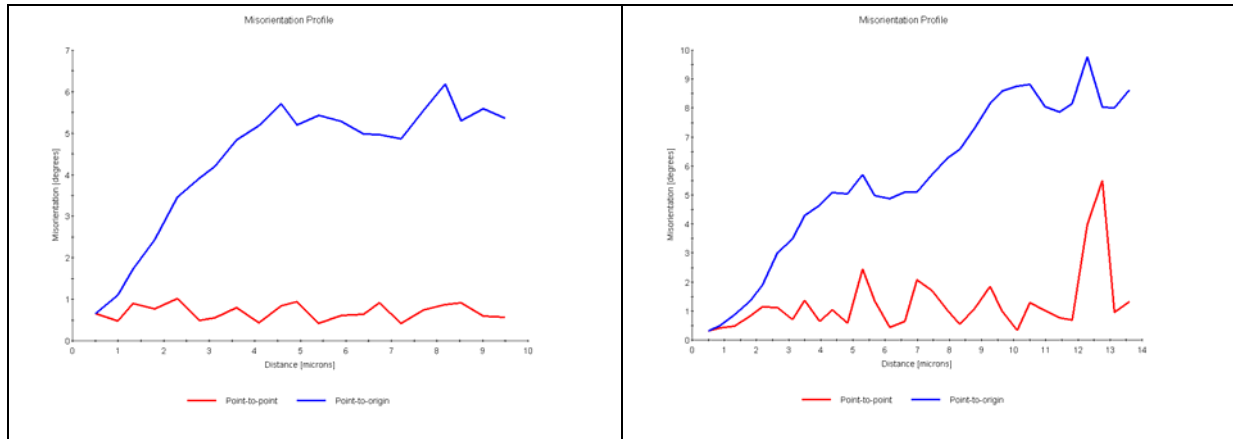


Figure 4.7 : Matériau «Cu-réf». Mesure de la désorientation intragranulaire moyenne à l'intérieur du même grain en fonction de la distance séparant les points, pour les grains a)  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , et b)  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ .

### Synthèse

*L'analyse locale par EBSD a montré que :*

- ◆ *la microstructure est très hétérogène,*
- ◆ *la taille de grains diminue dans la section du fil en allant de la périphérie vers le centre,*
- ◆ *la taille de grains diminue aussi quand le taux d'impuretés augmente,*
- ◆ *la désorientation intragranulaire moyenne est faible ( $\leq 5^\circ$ ).*

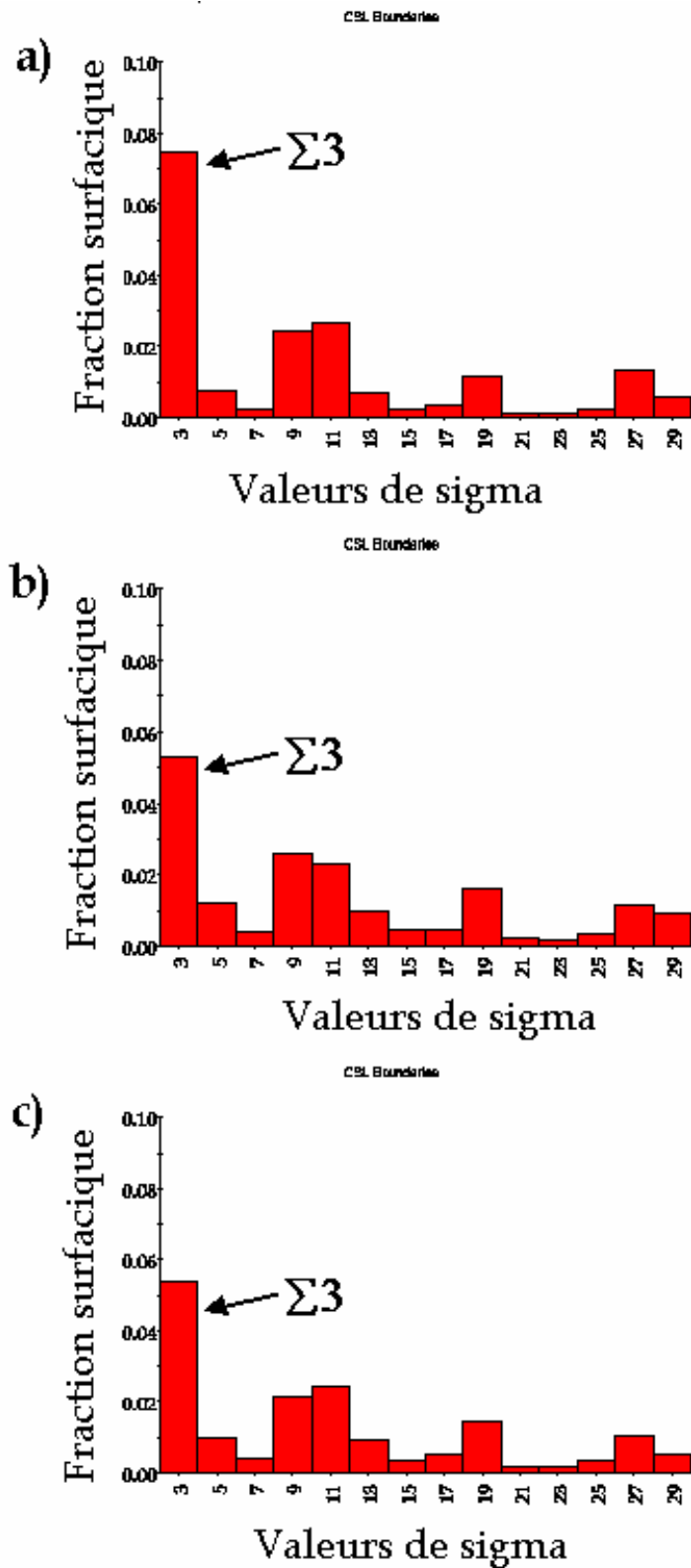


Figure 4.8: Distributions des joints de grains CSL : a) «Cu-réf», b) «Cu-S», c) «Cu-SPb».

## 4.4. Etude de l'énergie stockée dans les cristallites

Le but de cette partie est d'une part, de mesurer l'énergie stockée par les grains déformés en fonction de leur orientation cristallographique dans le cuivre tréfilé à froid (38 % en réduction d'aire) et d'autre part, d'étudier la variation de cette énergie en fonction du taux d'impuretés.

Pour bien quantifier l'effet des impuretés, nous nous sommes focalisés principalement sur les matériaux provenant de la même chaîne de fabrication (i.e. «Cu-réf» et «Cu-S»).

Dans ce travail, deux techniques ont été utilisées pour mesurer l'énergie stockée après déformation : la diffraction de neutrons qui permet de déterminer l'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique des grains, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui donne une estimation globale. Les résultats obtenus sur les deux matériaux «Cu-réf» et «Cu-S» seront discutés ici.

### 4.4.1. Diffraction de neutrons : énergie stockée en fonction de l'orientation

L'élargissement des pics de diffraction de neutrons après tréfilage a été mesuré sur le diffractomètre 6T1.

#### ◆ Analyse des pics de diffraction

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'élargissement d'un profil de raie de diffraction inclut également l'élargissement instrumental. Cependant, les profils de raie qui sont présentés sur les Figures 4.9 et 4.10 ne sont pas corrigés de cette contribution.

L'énergie stockée dans les grains correspond à la différence d'énergie emmagasinée avant et après tréfilage du fil. De ce fait, il était nécessaire de mesurer le profil des pics de diffraction dans le matériau laminé à chaud.

Les mesures par diffraction de neutrons ont montré que, pour tous les matériaux laminés à chaud, la largeur des pics de diffraction est entièrement due à la résolution instrumentale ; par conséquent, les contributions dues à la taille des domaines et/ou aux microdéformations sont négligeables à ce stade.

Les Figures 4.9 et 4.10 montrent des exemples de profils de raies de diffraction des plans {200} : la première figure correspond au matériau «Cu-réf» laminé à chaud (8 mm) et après tréfilage, tandis que la seconde permet de comparer les profils des deux matériaux «Cu-réf» et «Cu-S» pour le même taux de tréfilage.

L'analyse de ces pics de diffraction montre clairement que la FWHM croît après tréfilage. Elle passe de  $0,327^\circ$  pour l'échantillon «Cu-réf» non déformé à  $0,384^\circ$  pour celui tréfilé. Cet élargissement est encore plus important pour le matériau «Cu-S». En effet, la FWHM après tréfilage pour le matériau «Cu-S» est de l'ordre de  $0,418^\circ$  contre  $0,384^\circ$  pour le matériau «Cu-réf».

En outre, une différence de taille des domaines diffractants entre les deux matériaux tréfilés a été mise en évidence. En effet, dans le matériau «Cu-S» la taille des domaines est de l'ordre de  $750 \text{ \AA}$  alors que pour le matériau «Cu-réf», sa détermination expérimentale n'a pas été possible. L'élargissement induit par des tailles de domaine supérieures à environ  $1200 \text{ \AA}$  est largement inférieur à celui dû à la résolution instrumentale. Par conséquent, pour le matériau «Cu-réf», les domaines diffractants sont beaucoup plus grands que dans le matériau «Cu-S».

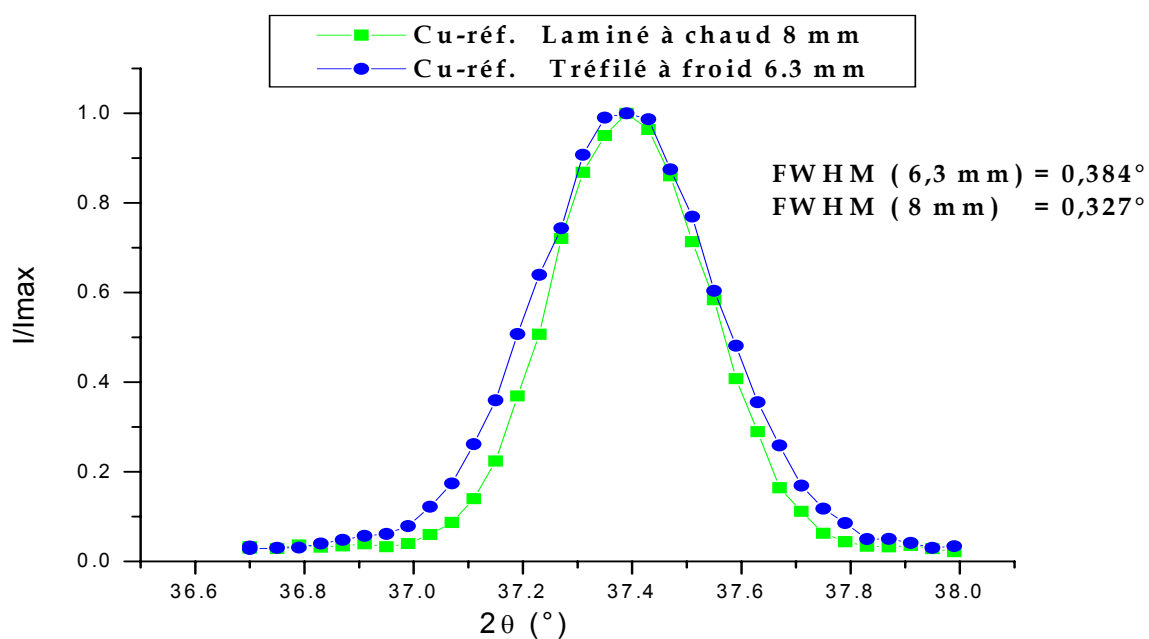


Figure 4.9 : Profils de raies de diffraction de neutrons des plans {200} mesurés sur le matériau «Cu-réf» à l'état laminé à chaud (8 mm) et après tréfilage (6,3 mm).

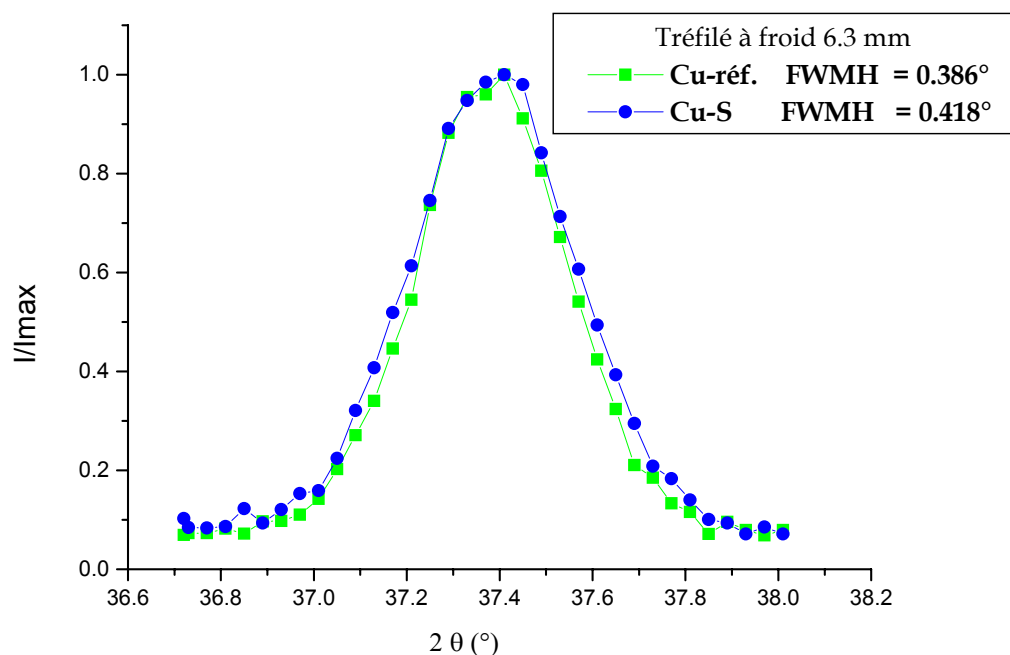


Figure 4.10 : Profils de raies de diffraction de neutrons des plans {200} mesurés sur le matériau de référence «Cu-réf» et sur le matériau «Cu-S» après tréfilage (6,3 mm).

#### ◆ Détermination de l'énergie stockée

Le tableau 4.3 présente les valeurs moyennes d'énergie stockée déduites des élargissements de raies par famille d'orientations après tréfilage des matériaux «Cu-réf» et «Cu-S».

Tableau 4.3 : Valeurs d'énergie stockée dans les grains appartenant aux deux fibres, mesurées par diffraction de neutrons sur les fils tréfilés «Cu-réf» et «Cu-S» (38 % réduction d'aire) [Jakani et al. 2004a]

Valeurs d'énergie stockée (J/mol)			
	E fibre <111>	E fibre <001>	$E^{<111>}/E^{<001>}$
«Cu-réf»	3,6	1,8	2,0
«Cu-S»	4,6	3,8	1,2

Après la réduction de section de 38% (i.e une déformation équivalente  $\epsilon=0,47$ ) des fils de cuivre tréfilés, l'énergie stockée dans les cristaux appartenant aux deux fibres est de l'ordre de **2 à 5 J/mol**, pour les deux types de cuivre.



Si on examine maintenant les valeurs obtenues, on peut constater que l'énergie stockée par les deux familles de grains augmente avec le taux d'impuretés. Par ailleurs, pour les deux matériaux «Cu-réf» et «Cu-S», la famille d'orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  emmagasine plus d'énergie que la famille d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (plus particulièrement dans le matériau «Cu-réf»). Par ailleurs, le rapport d'énergie (paramètre crucial dans le phénomène de recristallisation) entre les deux fibres est plus important dans le matériau «Cu-réf» ( $E^{\langle 111 \rangle} / E^{\langle 001 \rangle} = 2$ ) que dans le matériau «Cu-S» ( $E^{\langle 111 \rangle} / E^{\langle 001 \rangle} = 1,2$ ).

Ces valeurs d'énergie sont cohérentes (indépendamment du mode de déformation), avec celles de Gerber et al. [Gerber et al. 2002], qui ont étudié par rayons X l'énergie stockée dans du cuivre OFE (Oxygen Free Electronic) laminé à froid. Ces auteurs ont mesuré, dans le cas d'une déformation plus importante (réduction de 70% i.e. déformation équivalente  $\varepsilon=1,32$ ), des valeurs d'énergie stockée pour les composantes principales de déformation de l'ordre de **11 J/mol**.

#### **4.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Les courbes brutes obtenues en DSC sur les matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» sont présentées sur la Figure 4.11 et les résultats quantitatifs sont résumés dans le Tableau 4.4.

Ces mesures montrent que le matériau «Cu-réf» est le premier à libérer son énergie autour d'une température de 257,5°C. La température de la recristallisation<sup>(1)</sup> est de 276,3°C et toute l'énergie élastique est libérée vers 312,5°C. Ce comportement est différent dans les deux autres matériaux. En effet, le pic de la recristallisation se déplace vers les hautes températures, d'autant plus que le taux d'impuretés est élevé. Ceci implique que les impuretés, en solution solide ou sous forme de petits précipités, exercent une force de traînage et ralentissent la mobilité des joints de grains même à température élevée. L'énergie libérée est plus élevée dans les deux matériaux «Cu-S» et «Cu-SPb». Cette différence s'élève à environ 25%, ce qui est significatif et en accord avec le comportement observé par diffraction des neutrons. On notera que les valeurs absolues d'énergie stockée obtenues par les deux techniques sont très différentes, ce qui provient certainement du fait que la DSC donne une estimation globale, alors qu'en diffraction des neutrons seuls les défauts donnant lieu à un élargissement de pic sont pris en compte.

---

<sup>(1)</sup> La température de recristallisation ne correspond pas forcément au maximum du pic enregistré ([Rouquerol et Zielenkiewicz, 1986]).

Tableau 4.4 : Résultats des mesures de DSC obtenus sur les trois matériaux étudiés.

Matériaux	Taux d'impuretés total (ppm)	Température de début et de fin de réaction	Température de recristallisation	Energie stockée J/mol
«Cu-réf»	9,3	257,5°C - 312,5 °C	276,3°C	19,0
«Cu-S»	17,2	277,5°C - 337,5 °C	298,1°C	25,4
«Cu-SPb»	26,1	267,0°C - 327,5°C	289,3°C	25,4

### Synthèse

*L'analyse des mesures d'énergie stockée permet d'ores et déjà de dégager quelques conclusions sur l'effet des impuretés :*

- ◆ *la taille des domaines diffractants diminue quand la teneur en impuretés augmente,*
- l'énergie stockée dans les grains par tréfilage croît avec la teneur en impuretés (mesures de neutrons et DSC),*
- ◆ *l'énergie stockée est plus importante dans la fibre <111>//DN que dans la fibre <001>//DN,*
- ◆ *le rapport d'énergie entre les deux fibres est fonction du taux d'impuretés,*
- ◆ *les mesures de DSC ont montré que les impuretés décalent la température de recristallisation vers les plus fortes valeurs.*

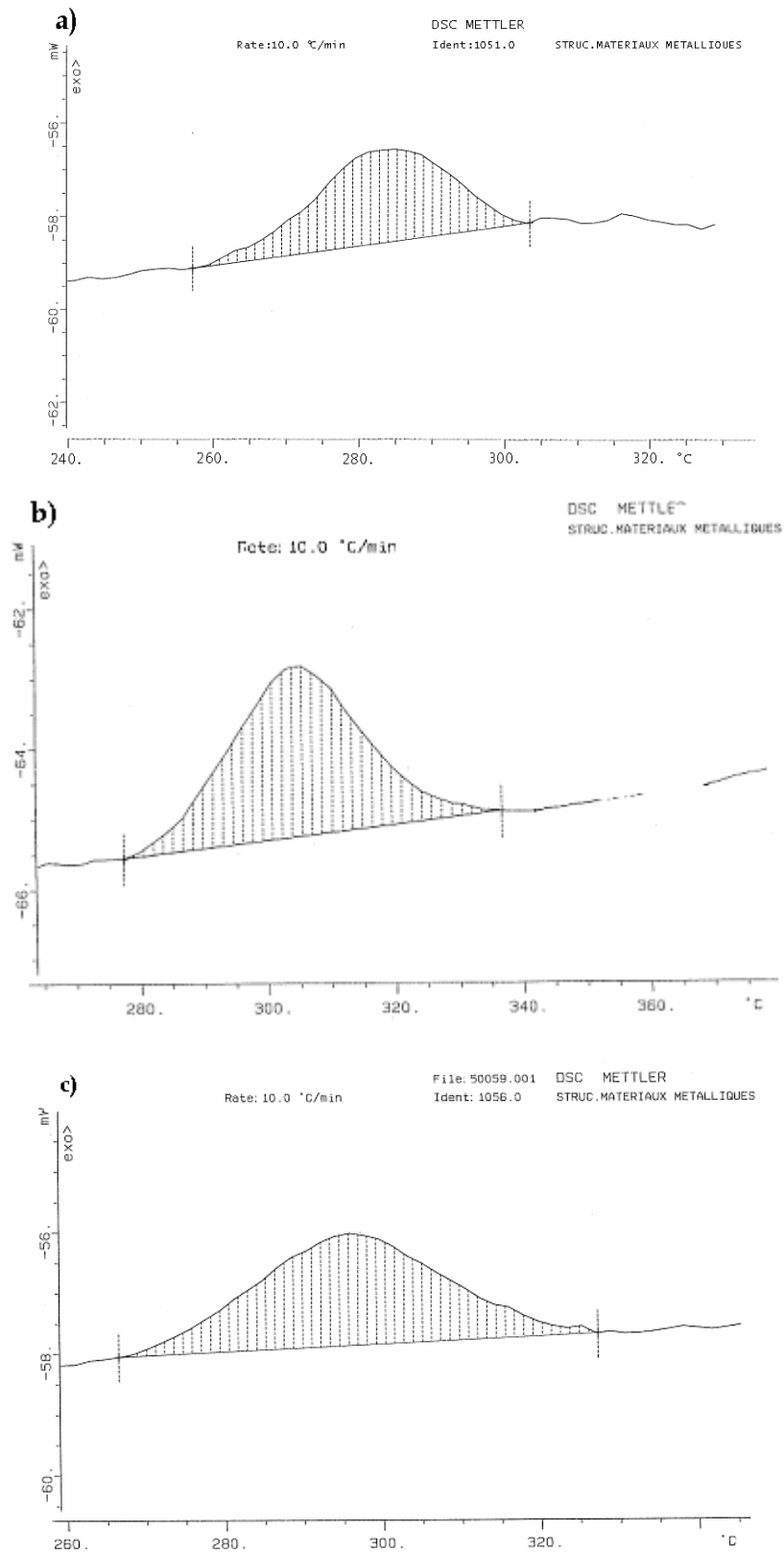


Figure 4.11 : Mesures brutes obtenues par calorimétrie différentielle à balayage sur les trois matériaux étudiés après tréfilage : a) «Cu-réf», b) «Cu-S», et c) «Cu-SPb».

## 4.5. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

L'analyse des matériaux tréfilés «Cu-réf» et «Cu-S» par EBSD et par diffraction de neutrons, nous a permis de faire des constats respectivement sur la taille des grains et sur l'énergie stockée en fonction du taux d'impuretés. Pour essayer d'expliquer les différences observées entre ces matériaux, nous avons mené une caractérisation de la sous-structure de déformation par MET.

### 4.5.1. Sous-structure de l'état déformé : Matériau «Cu-réf»

Les observations en MET ont été réalisées sur une centaine de grains. La plupart des analyses ont été effectuées sur des lames minces issues d'une découpe transverse (DL, DT).

Trois types de sous-structures de déformation différents ont été mis en évidence en fonction de l'orientation des grains :

◆ **Les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // DN$**  (Figure 4.12) présentent une sous-structure de déformation composée de cellules de dislocations équiaxes de tailles différentes. Les désorientations entre cellules voisines sont très faibles ne dépassant pas  $2^\circ$ . Les parois des cellules sont bien formées et contiennent une densité élevée de dislocations. L'intérieur des cellules est presque exempt de dislocations, seuls quelques débris de dislocations sont observés par endroit.

La taille des cellules a été mesurée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image, «Image Tools», sur des micrographies réalisées sous très faibles inclinaisons ( $< 5^\circ$ ). Le terme correctif dû aux effets de projection sur l'écran du microscope est proche de l'unité. Sur 150 mesures, l'aire moyenne des cellules est évaluée à  $0,07 \mu\text{m}^2$  (Figure 4.13).

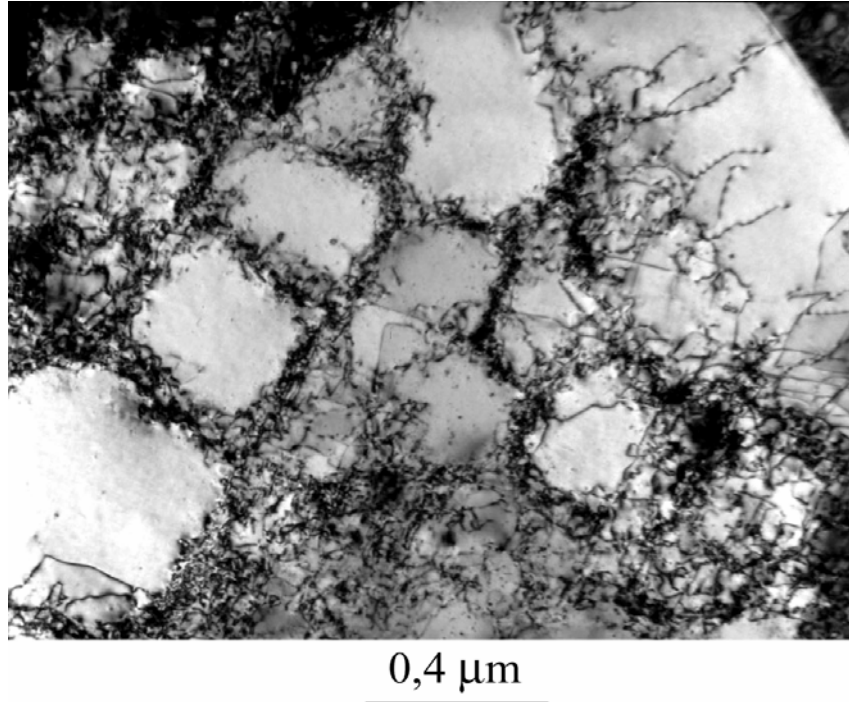


Figure 4.12 : Sous-structure de déformation des grains d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  observée dans le matériau «Cu-réf» tréfilé à froid. Coupe transverse. Les cellules sont équiaxes et de tailles différentes.

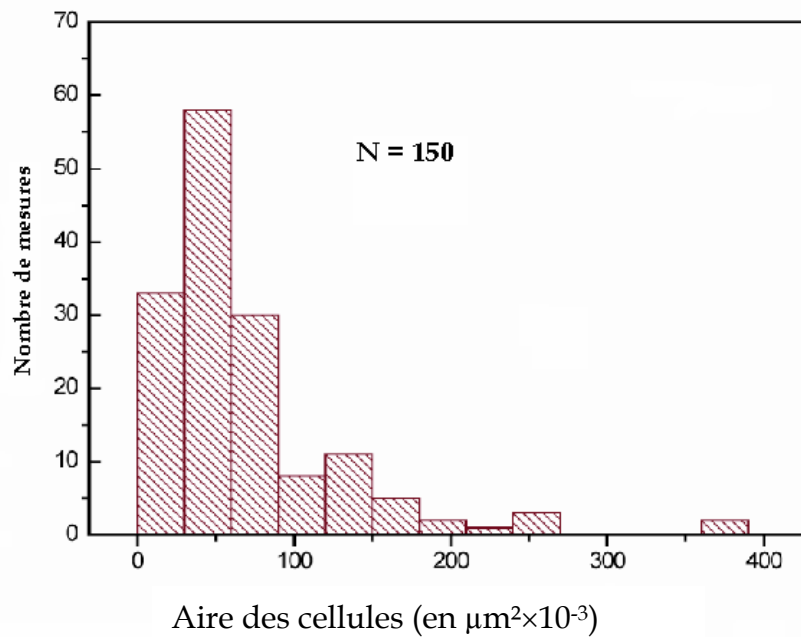


Figure 4.13 : Distribution de la taille des cellules de dislocations déterminée sur 150 mesures dans le matériau «Cu-réf». L'aire moyenne est d'environ  $\approx 0,07 \mu\text{m}^2$ .

♦ **Les grains d'orientations  $\langle 111 \rangle // DN$**  (Figure 4.14) : la sous-structure est caractérisée par une distribution dense de dislocations (régions A, B et C). Des cellules et des sous-grains sont cependant observés à l'intérieur de cette distribution (i.e. les cellules I, J, K, L, M, N et O ou sous-grains G). Ces cellules possèdent des tailles et des formes différentes. Elles sont entourées de parois diffuses. Les cellules voisines, telles que K et L, sont faiblement désorientées entre elles ( $\leq 2^\circ$ ).

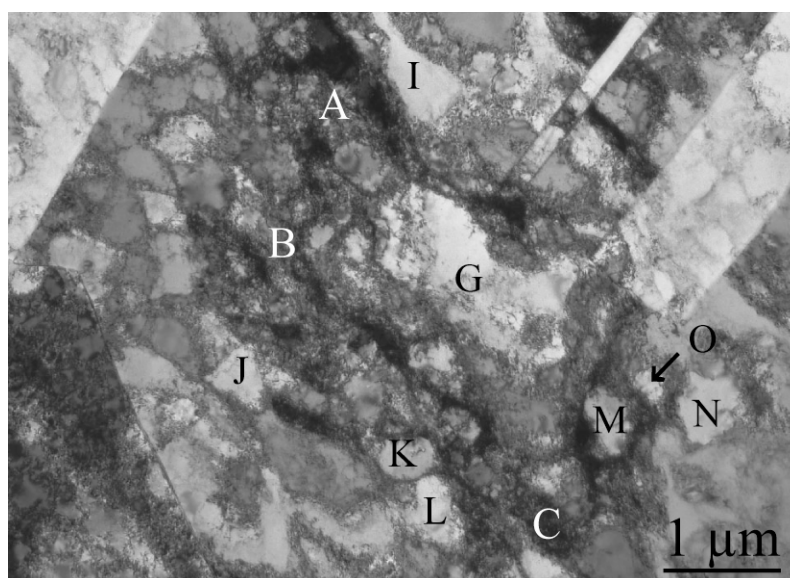


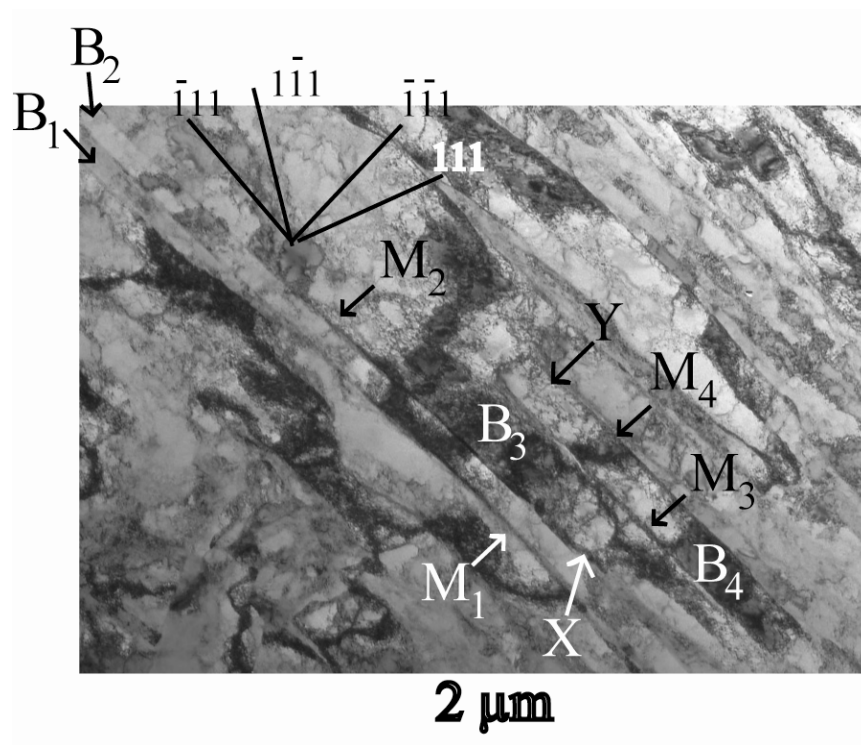
Figure 4.14 : Sous-structure de déformation des grains d'orientation  $\langle 111 \rangle // DN$  dans le matériau «Cu-réf» tréfilé à froid.

♦ **Enfin, quelques grains d'orientation  $\langle 011 \rangle // DN^2$  ont été observés** : la micrographie présentée sur la Figure 4.15a montre, dans les grains d'orientation  $\langle 011 \rangle // DN$ , la présence de bandes lamellaires dont les traces de glissement sont parallèles aux plans compacts  $\{111\}$  de la structure c.f.c.. Les bandes B1, B2, B3 et B4 sont délimitées par des murs de dislocations parallèles tels que les murs M1, M2 ou M3 (Figure 4.15a). La micrographie de la Figure 4.15b, correspondant à un agrandissement dans l'une des bandes, montre que ces bandes présentent une sous-structure composée de cellules de dislocations de formes irrégulières et entourées de fines parois de dislocations (cellules I, J, K et L).

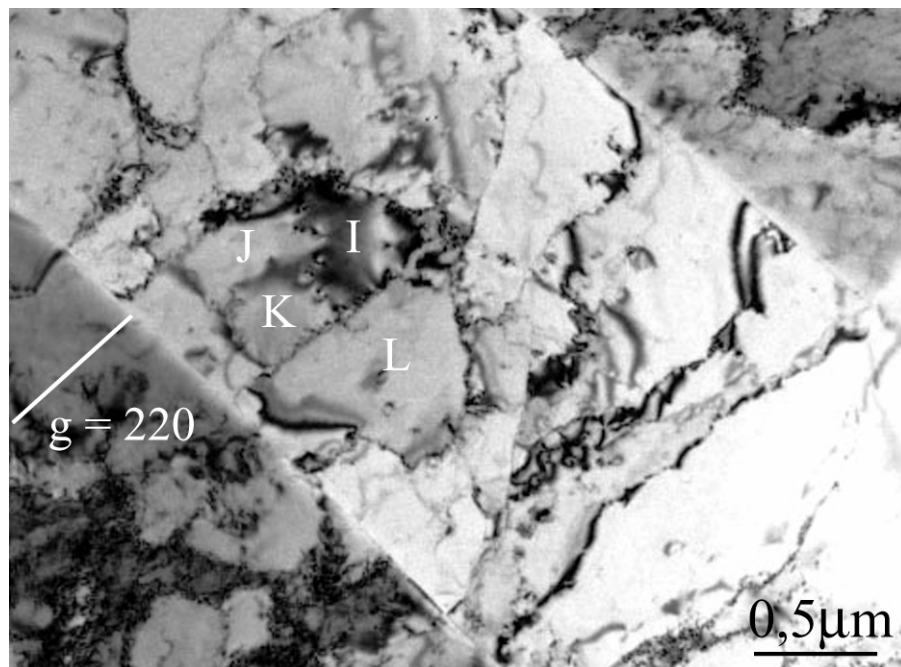
L'examen des lames minces découpées parallèlement à l'axe de tréfilage montre en général les mêmes sous-structures de déformation que dans la découpe transverse. A titre d'exemple, la micrographie de la Figure 4.16 montre, sur une lame longitudinale, que les grains  $\langle 001 \rangle // DN$  sont composés de cellules de dislocations qui sont allongées dans la direction de tréfilage. L'observation sur deux sections différentes de la sous-structure de

<sup>2</sup> Cette composante n'est pas une orientation cristallographique préférentielle d'après les FDOC mesurées par diffraction de neutrons.

déformation, nous permet de remonter à la sous-structure "tridimensionnelle" des cellules dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ .



a)



b)

Figure 4.15 : Micrographie MET dans le matériau «Cu-réf» tréfilé à froid. a) Bandes lamellaires à l'intérieur des grains  $\langle 110 \rangle // \text{DN}$  et présence de murs de dislocations à l'intérieur des bandes, b) Sous-structure cellulaire à l'intérieur des bandes.

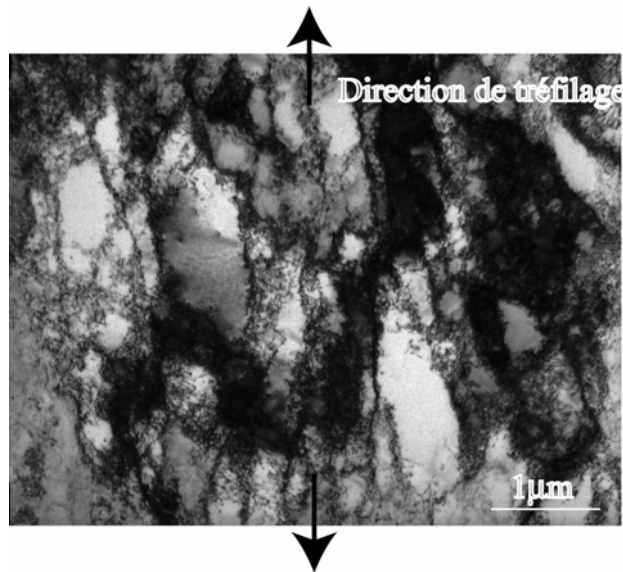


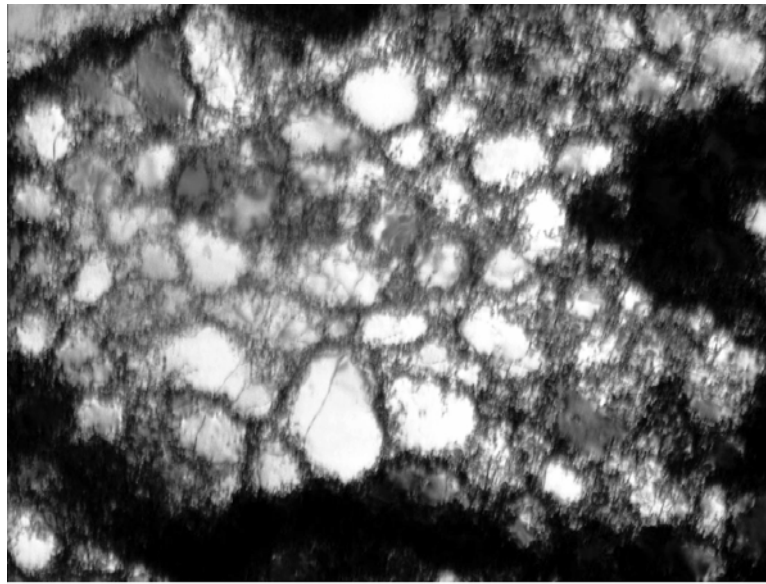
Figure 4.16 : Micrographie MET dans le matériau «Cu-réf» tréfilé à froid (coupe longitudinale).

#### 4.5.2. Sous-structure de l'état déformé : Matériau «Cu-S»

Les observations en MET de la microstructure de déformation du matériau «Cu-S» ont mis en évidence les mêmes sous-structures de déformation que celles observées précédemment dans le matériau «Cu-réf» : une microstructure cellulaire associée aux grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et une sous-structure lamellaire à l'intérieur des grains  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$ .

Toutefois, des différences ont été observées principalement au sein de la microstructure cellulaire. La micrographie présentée sur la Figure 4.17 montre un exemple de la morphologie de la sous-structure cellulaire dans les grains de type  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  pour le matériau «Cu-S». La première remarque évidente est que les cellules sont moins bien définies avec des parois diffuses et des tailles plus petites que celles observées dans le matériau «Cu-réf». La désorientation entre cellules est faible ne dépasse pas  $2^\circ$ . La Figure 4.18 présente la distribution en taille de 253 cellules déterminées dans les grains de type  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . L'aire moyenne a été estimée à  $0,05 \mu\text{m}^2$  dans le matériau «Cu-S».





0,4  $\mu\text{m}$

Figure 4.17 : Micrographie MET dans le matériau «Cu-S» tréfilé à froid. Cellules présentant des petites tailles et une forte densité de dislocations à l'intérieur d'un grain d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ .

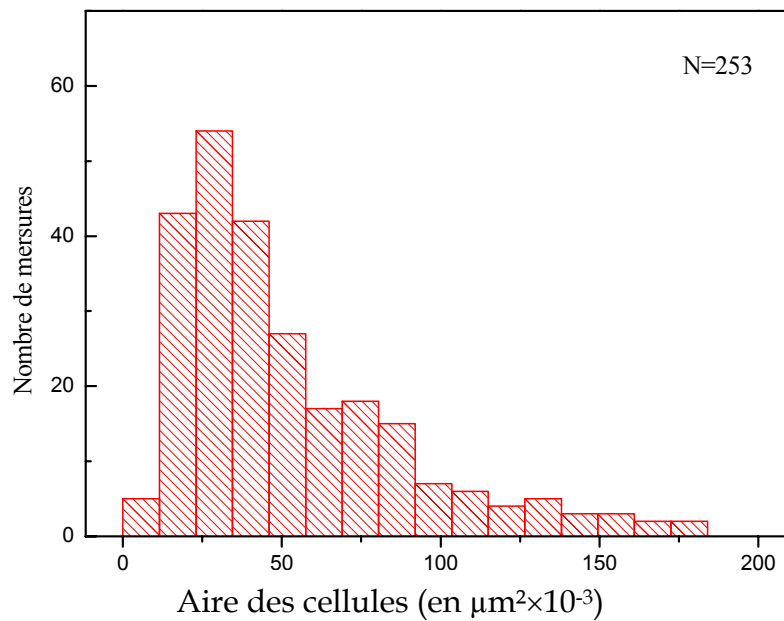


Figure 4.18 : Distribution de la taille des cellules de dislocations déterminée sur 253 mesures dans le matériau «Cu-S». L'aire moyenne est d'environ  $0,05 \mu\text{m}^2$ .

### 4.5.3. Discussion

Dans le cas du matériau «Cu-réf», nos observations en MET de la sous-structure de déformation montrent que les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont caractérisés par des cellules de dislocations équiaxes, régulières, peu déformées, qui possèdent des parois denses et bien formées. La très faible densité de dislocations à l'intérieur des cellules est due soit à la stabilité des parois qui émettent peu de dislocations, soit à l'attraction et au blocage par les parois de toutes les dislocations mobiles à l'intérieur des cellules. Le passage d'une dislocation d'une paroi à l'autre ne modifie pas la densité des dislocations dans les grains mais introduit des réarrangements inter-parois qu'on pourra attribuer à un mécanisme de restauration dynamique permettant de minimiser l'énergie stockée et d'acquérir une configuration stable.

Dans le cas du matériau «Cu-S», nous avons observé que les cellules de dislocations à l'intérieur des grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont très déformées et possèdent des parois diffuses. Par comparaison avec le matériau de référence «Cu-réf», la morphologie des cellules observées indique clairement que la restauration dynamique est moins avancée dans le matériau le plus chargé en impuretés «Cu-S». Ce résultat montre que, durant le tréfilage, le réarrangement dynamique des dislocations, observable dans le matériau de référence, a dû être freiné par la présence des impuretés dans le matériau «Cu-S».

Nos observations sont en accord avec celles obtenues par Bourelier et Le Héricy [Bourelier et Le Héricy, 1968]. Ces auteurs ont réalisé une étude comparative par MET sur des cuivres Cu-OF et Cu-ETP et ont montré que l'évolution des structures de laminage et plus particulièrement celle de la structure cellulaire est plus lente pour le métal le moins pur.

### 4.5.4. Conclusions

Les observations par MET montrent que les deux familles d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  possèdent une sous-structure dite *cellulaire*. Des cellules de dislocations bien marquées ont été observées au sein des grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , alors qu'une forte densité de dislocations et des cellules moins bien définies caractérisent la deuxième orientation  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ .

Le seul type d'hétérogénéité de déformation observé est constitué de bandes de déformation, principalement dans les grains de la famille d'orientations  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$ . Ces bandes présentent en certaines zones une structure fine de murs de dislocations, ainsi que des zones constituées d'une sous-structure de type cellulaire.

Nos observations en MET ont montré que dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , le taux d'impuretés semble avoir une influence sur la taille des cellules. En effet, une **aire moyenne de  $0,07 \mu\text{m}^2$**  est obtenue pour le matériau «Cu-réf» contre une valeur de  **$0,05 \mu\text{m}^2$**  pour le matériau «Cu-S».

Les observations par MET et les analyses par diffraction de neutrons sont concordantes et permettent de conclure que la sous-structure de déformation (répartition des dislocations) varie avec le taux d'impuretés. En effet, le cuivre «Cu-S» présente l'énergie stockée la plus élevée et une sous-structure constituée de petites cellules de dislocations contenant des dislocations isolées, contrairement au fil issu de la cathode «Cu-réf» qui a une énergie de déformation plus faible et des cellules de dislocations plus grandes exemptes de dislocations.

# Chapitre 5



# 5. Etude de la recristallisation du cuivre (ETP) tréfilé

## 5.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus après traitements thermiques de recristallisation. Dans un premier temps, l'influence des impuretés sur la cinétique de recristallisation sera discutée. Nous nous intéresserons par la suite à l'évolution de la microstructure et de la texture cristallographique au cours du recuit. Nous terminerons par une caractérisation locale par MET des premiers stades de la recristallisation, afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la germination et de la croissance des nouveaux grains.

## 5.2. Cinétique de recristallisation

### 5.2.1. Microdureté

Pour déterminer les cinétiques de recristallisation, des échantillons de cuivre, recuits dans un bain d'huile à 260°C pendant des durées comprises entre 0 et 120 minutes, ont été caractérisés par microdureté Vickers. Nous rappelons que les mesures ont été réalisées, pour les différents temps de recuit, sur une section (DL, DT) du fil ; pour chaque échantillon, 6 empreintes espacées de 350 µm ont été relevées.

Les mesures présentées sur la Figure 5.1 montrent une diminution de la microdureté avec le temps de recuit, mais cette diminution est hétérogène dans la section du fil. En effet, on observe pour les trois matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb», une décroissance plus rapide dans la partie centrale qu'en périphérie. Après 8 min de recuit, la dureté du matériau de référence «Cu-réf» est quasi-stationnaire, tandis que pour les matériaux «Cu-S» et «Cu-SPb», elle diminue encore, en particulier dans la zone périphérique.

Par ailleurs, l'évolution en fonction du temps des valeurs moyennées sur la section (Figure 5.2) met en évidence des différences de cinétique de recristallisation entre les trois matériaux. En effet, on observe dans les matériaux chargés en impuretés, une augmentation du "temps d'incubation" (environ 1 et 3 minutes respectivement pour les matériaux «Cu-SPb» et «Cu-S») et une diminution de la vitesse de recristallisation et ce par rapport au matériau de référence.

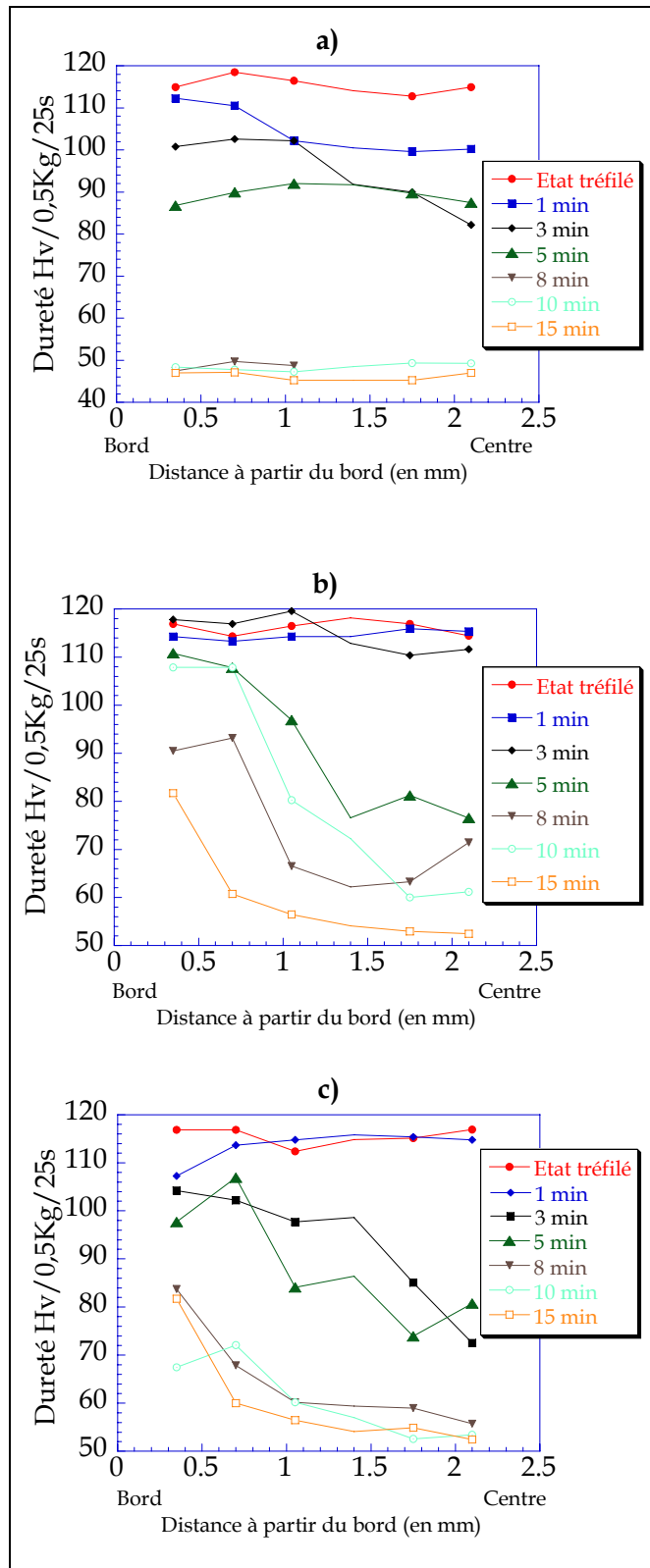


Figure 5.1: Variation de la microdureté mesurée sur la section des fils entre le centre et la périphérie pour différents temps de recuit : a) «Cu-réf» b) «Cu-S» et c) «Cu-SPb».

Un facteur d'avancement de la recristallisation a été déduit des mesures de microdureté en fonction du temps de recuit par la formule suivante :

$$X_v(t) = \frac{Hv_{(initiale)} - Hv(t)}{Hv_{(initiale)} - Hv_{(finale)}}$$

On a procédé de la même façon avec les résultats des tests d'allongement à rupture réalisés par la SCCC ( $AR_{(initiale)}$  et  $AR_{(finale)}$ ) sont définies dans l'introduction sur la figure 1). L'évolution de ces deux facteurs est présentée sur la Figure 5.3. On observe un très bon accord entre l'évolution de la microdureté du matériau «Cu-réf», et celle de l'allongement à la rupture d'un "excellent" cuivre. De même, pour les deux matériaux chargés en impuretés, le facteur d'avancement a un comportement proche de celui des cuivres "moyens". Ces résultats montrent que l'allongement à la rupture peut être corrélé au taux de la recristallisation.

## 5.2.2. Discussion

L'analyse des résultats de microdureté a montré que :

- ◆ la recristallisation est hétérogène dans la section du fil : la zone centrale recristallise plus vite que la zone périphérique, pour les trois matériaux. Ces observations sont en accord avec les résultats de Schamp et al. [Schamp et al. 1996].
- ◆ les cinétiques de recristallisation sont différentes entre les trois matériaux. En effet, pour un temps de recuit donné, la dureté diminue quand le taux d'impuretés diminue. Ce résultat montre clairement qu'il y a une relation de cause à effet entre la composition chimique, l'augmentation du "temps d'incubation" avant la germination et la vitesse de croissance des germes de recristallisation.
- ◆ les différences de cinétique de recristallisation observées à température constante (260°C) entre les matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb» sont corroborées par le décalage des températures de recristallisation établi par les mesures de DSC («Cu-réf»  $T^{\circ} = 276,3^{\circ}\text{C}$ , «Cu-SPb»  $T^{\circ} = 289,3^{\circ}\text{C}$ , «Cu-S»  $T^{\circ} = 298,1^{\circ}\text{C}$ ) (Cf chapitre 4.4.2).



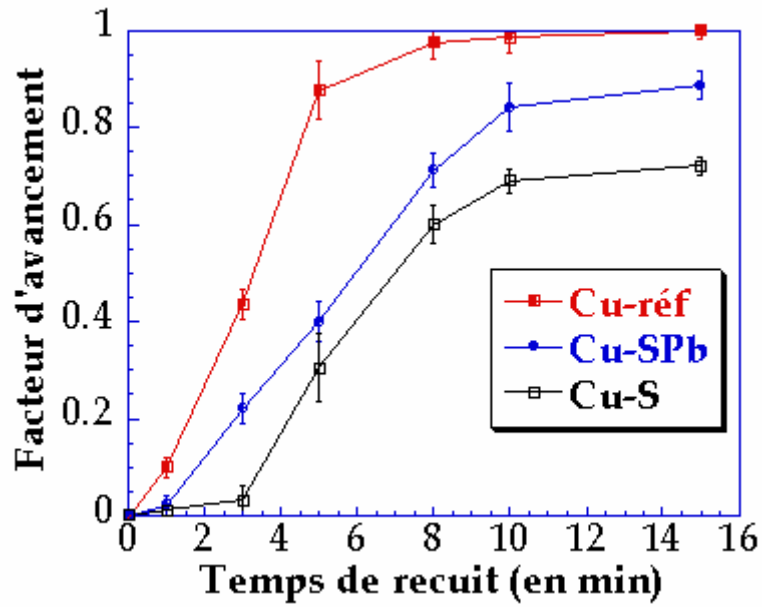


Figure 5.2 : Evolution de la microdureté moyennée sur la section du fil en fonction du temps de recuit à 260°C pour les matériaux «Cu-réf», «Cu-S» et «Cu-SPb».

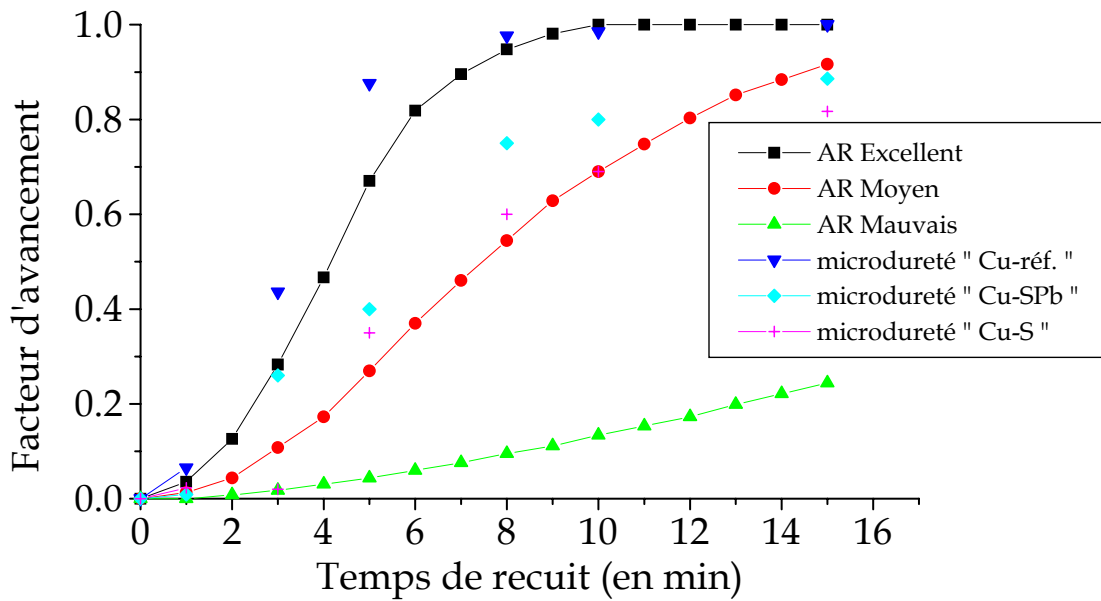


Figure 5.3 : Evolution, avec le temps de recuit, du facteur d'avancement calculé à partir des données moyennes de microdureté comparé à celui déduit des tests d'allongement à rupture (AR).

### 5.3. Evolution de la texture au cours du recuit

Les textures cristallographiques des échantillons partiellement et complètement recristallisés ont été mesurées par diffraction de neutrons.

La Figure 5.4 présente les coupes de la FDOC à  $\varphi_2 = 45^\circ$  après chaque temps de recuit pour les matériaux «Cu-réf» et «Cu-S». Nous observons pour tous les matériaux une forte diminution de l'acuité de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  majoritaire à l'état tréfilé. En revanche, la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  semble se maintenir. A l'état complètement recristallisé, le renforcement  $\{111\}\langle 112 \rangle$  de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  disparaît sans qu'il y ait apparition de nouvelles composantes. Par ailleurs, nous observons que la texture s'atténue plus rapidement dans le matériau de référence que dans les matériaux chargés en impuretés.

Les fractions volumiques de chaque composante de texture ont été déterminées après chaque temps de recuit et pour les trois matériaux à l'aide du logiciel Multex [Helming et al. 1994]. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.5. Ils montrent que la fraction volumique de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  (renforcements inclus) diminue fortement pour devenir quasiment équivalente à la celle de la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (renforcements inclus) (environ 18%). Cette dernière ne semble pas évoluer. La diminution de la fraction volumique de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  se fait au profit de la partie aléatoire. Par exemple, pour le matériau «Cu-réf», la fraction volumique de la partie aléatoire passe de 42% à l'état tréfilé à 78 % après un temps de recuit de 15 minutes.

On remarque aussi que la cinétique de recristallisation est très rapide dans le matériau de référence par rapport aux matériaux chargés en impuretés. Après 15 minutes, dans le matériau «Cu-réf», la fraction volumique totale de cristallites appartenant aux deux fibres n'est plus que de 22% contre 56% pour le matériau «Cu-S» ; en conséquence, la partie aléatoire représente 78% contre 44%.

La Figure 5.6 présente l'évolution de l'indice de texture en fonction du temps de recuit. A l'état tréfilé, les matériaux «Cu-S» et «Cu-SPb» présentaient un indice de texture plus élevé que celui du matériau «Cu-réf». Au cours du recuit, on observe une diminution plus rapide de l'indice de texture pour le matériau «Cu-réf», ce qui est en accord avec le comportement observé sur les FDOC. Après un recuit de 20 minutes, les trois matériaux présentent des indices de texture proches de ceux mesurés à l'état laminé à chaud (voir tableau 4.2).

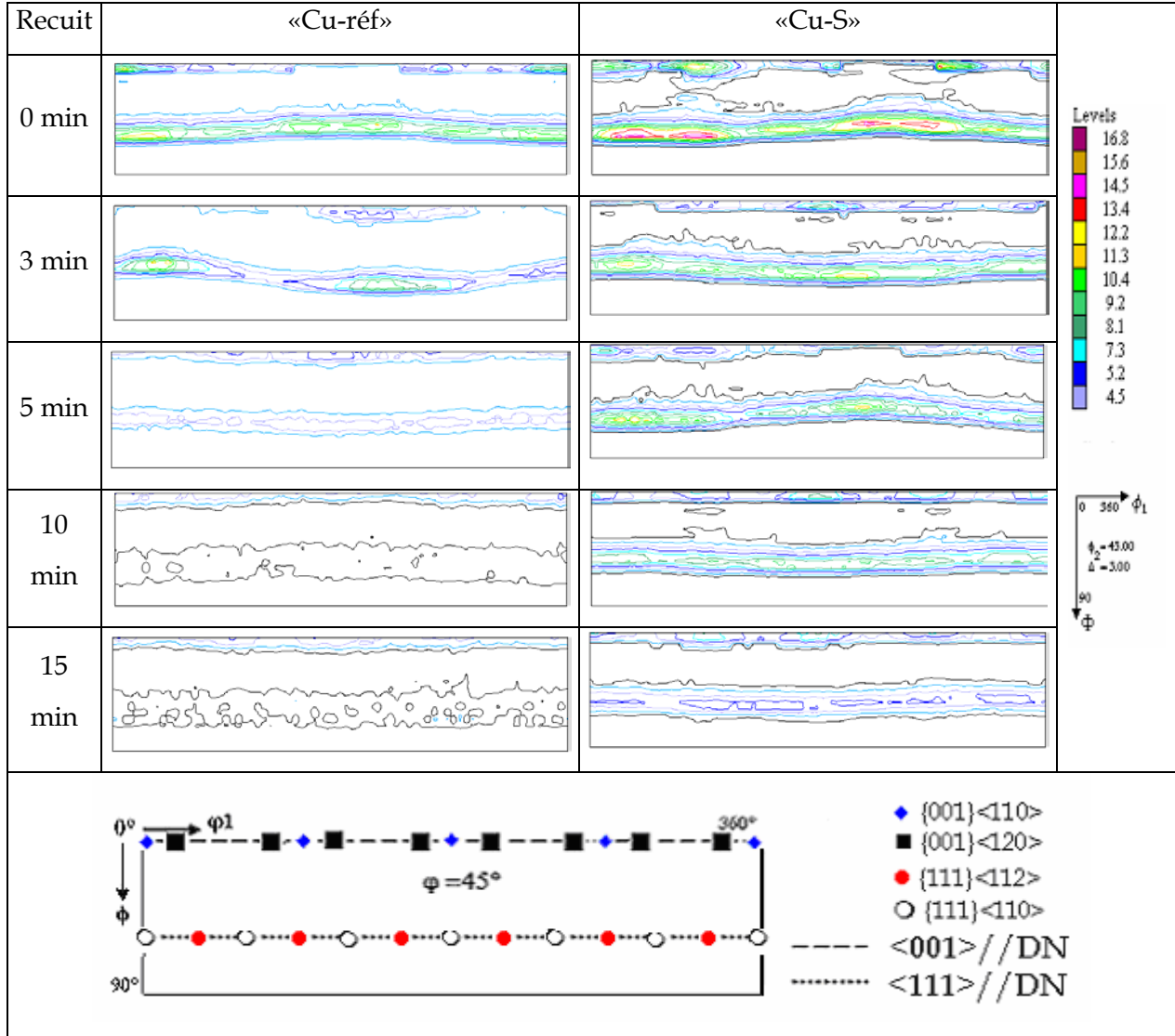


Figure 5.4 : Coupes à  $\phi_2 = 45^\circ$  des FDOC pour les matériaux «Cu-réf» et «Cu-S» pour différents temps de recuit à  $260^\circ\text{C}$ .

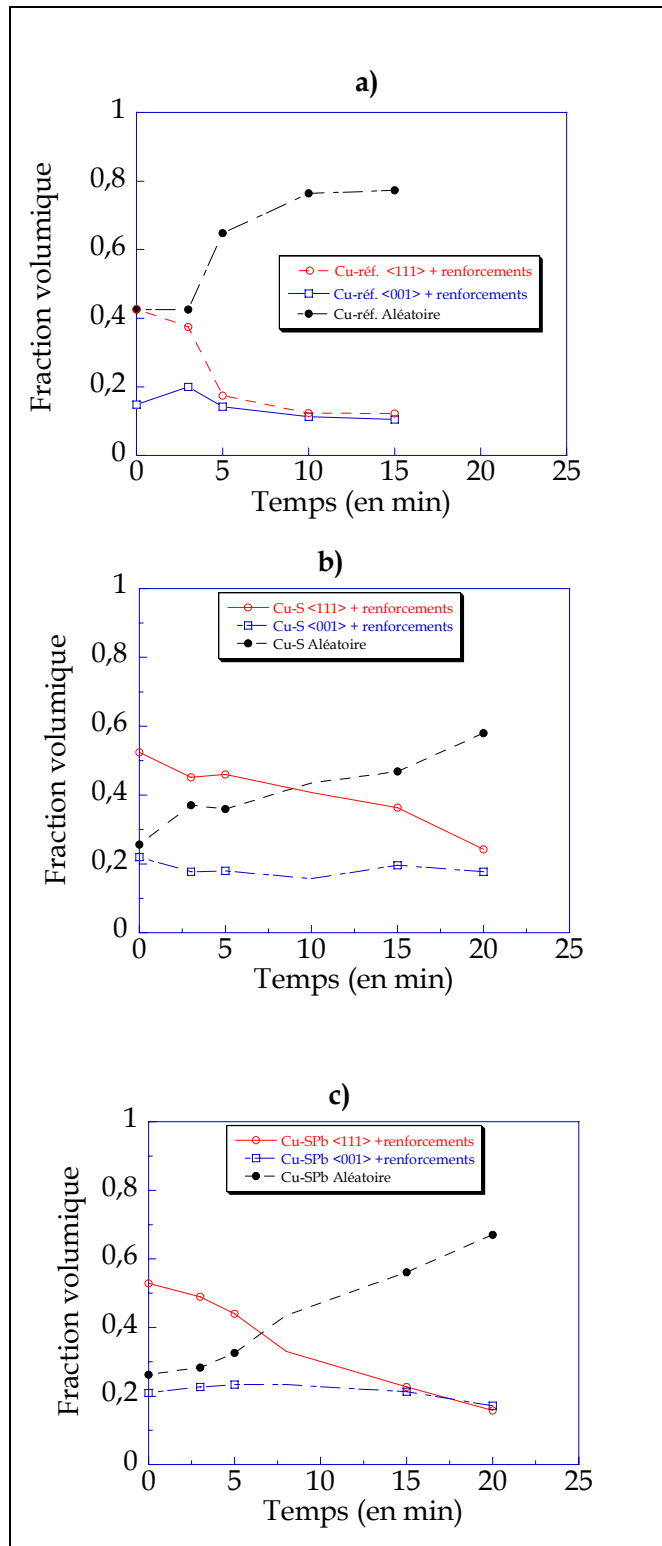


Figure 5.5 : Evolution des fractions volumiques des principales composantes de texture (fibres <111>//DN et <001>//DN et orientations aléatoires) : a) «Cu-réf», b) «Cu-S» et c) «Cu-SPb».

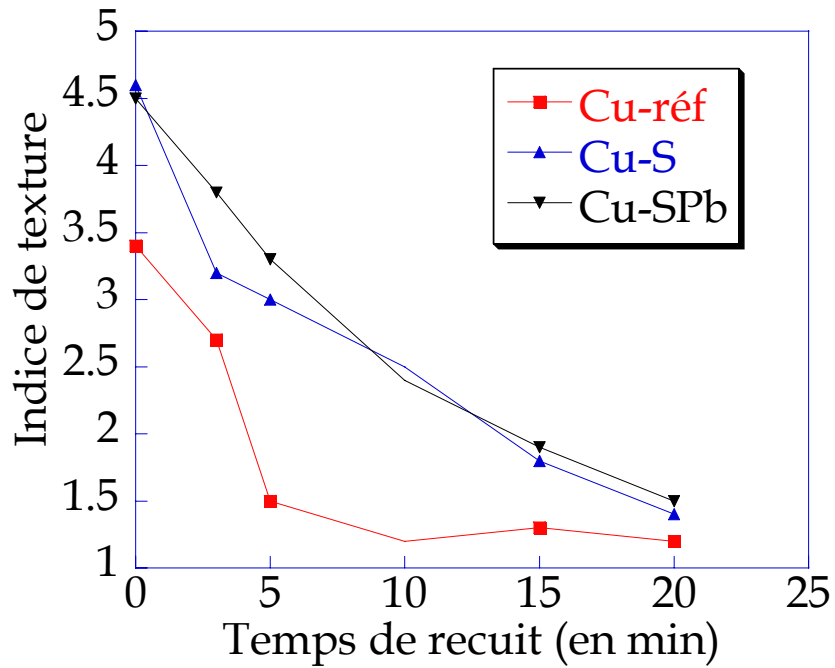


Figure 5.6 : Evolution de l'indice de texture au cours du recuit.

### Synthèse

*L'étude de l'évolution des composantes de la texture au cours des recuits interrompus a montré que :*

- ◆ *la texture de recristallisation est constituée des mêmes composantes que la texture de tréfilage, i.e. des fibres  $\langle 111 \rangle // DN$  et  $\langle 001 \rangle // DN$ ,*
- ◆ *l'acuité de la fibre  $\langle 001 \rangle // DN$  semble se maintenir,*
- ◆ *l'acuité de la fibre  $\langle 111 \rangle // DN$  s'atténue fortement au profit des orientations aléatoires, sans qu'il y ait apparition de nouveaux renforcements,*
- ◆ *la cinétique de recristallisation est d'autant plus lente que la teneur en impuretés augmente.*

## 5.4. Evolution de la microstructure au cours du recuit- Caractérisation par MEB et par EBSD

Nous rappelons que la microstructure de l'état tréfilé présentée dans le chapitre précédent (chapitre 4), est hétérogène et caractérisée par des grains plus ou moins équiaxes appartenant principalement aux deux familles d'orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (DN//axe de tréfilage). Un suivi de l'évolution de cette microstructure au cours du recuit a été effectué pour les matériaux «Cu-réf» et «Cu-S».

### 5.4.1. Matériau de référence «Cu-réf»

Après un recuit d'une minute à 260°C, une séquence de germination et un début de croissance ont été mis en évidence dans la région intermédiaire de la section du fil. On s'aperçoit dans ce cas que les nouveaux sous-grains, d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , sont entourés par des grains d'orientations aléatoires. Sur la Figure 5.7c, les grains représentés en rouge correspondent à l'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , et ceux en bleu correspondent à une relation de macle (une rotation de 60° autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$ ), c'est-à-dire présentant une orientation proche de  $\{122\} \langle 201 \rangle$ . Ceci montre que le processus de maillage prend place dès les premiers temps de recuit.

Après 3 minutes de recuit à 260°C, on peut noter la présence d'une fraction élevée de grains de dimensions bien supérieures à celles de la matrice déformée (Figure 5.8a). La microstructure décrite sur la Figure 5.8b montre que pour cette fraction surfacique recristallisée, la germination relative à la famille des orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  n'est pas majoritaire. On constate la présence de grains présentant une grande variété d'orientations. En particulier, on note la présence de l'orientation  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  (grains déformés représentés en vert sur la Figure 5.8b) qui, à l'échelle locale, semble se démarquer de la partie aléatoire.

Sur la Figure 5.9, on constate que le processus de recristallisation dans le matériau écroui est très hétérogène. En effet, certaines zones sont complètement recristallisées, alors que d'autres ne présentent pas de modifications observables à l'échelle retenue. La fraction surfacique recristallisée est beaucoup plus élevée dans la partie centrale que dans la partie périphérique du fil.

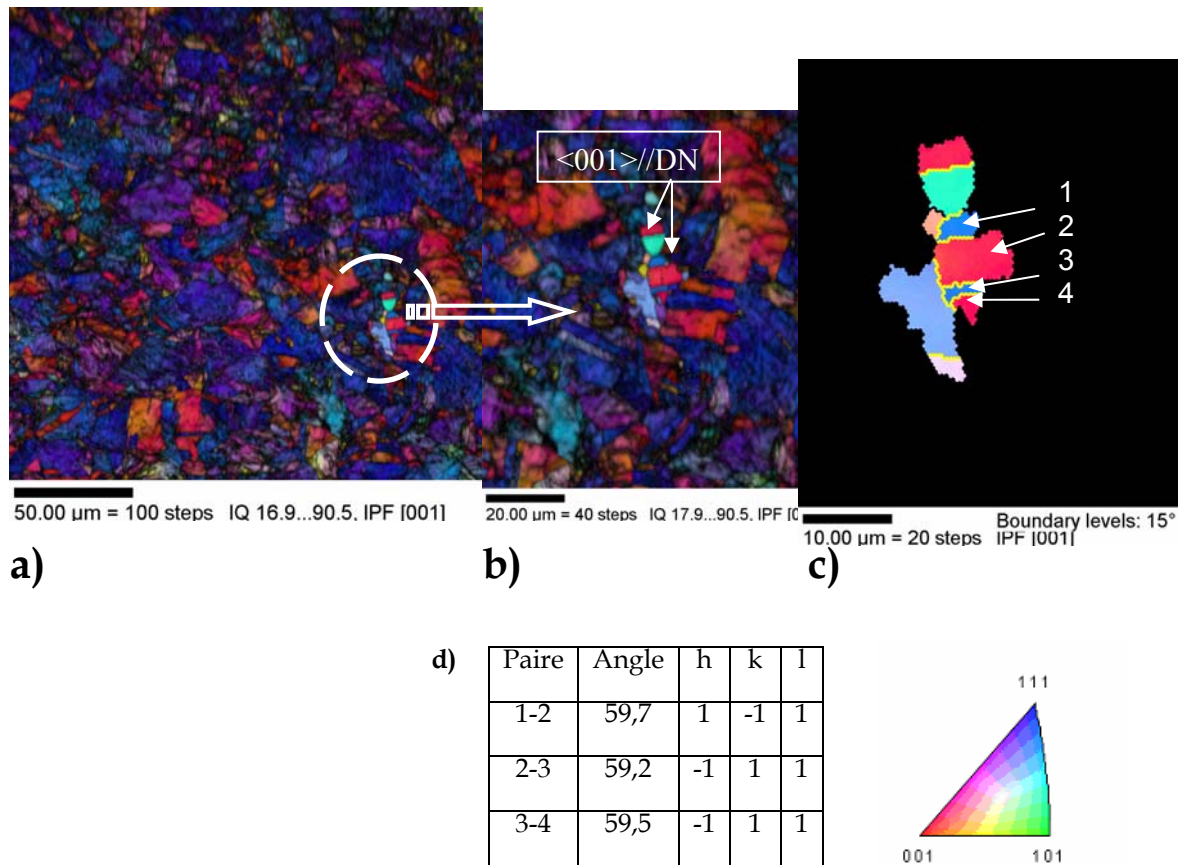


Figure 5.7 : Matériau «Cu-réf» tréfilé à froid, état partiellement recristallisé (260°C, 1 minute). a) Distribution des plans {hkl} superposée à l'indice de qualité, b) Détails de la figure a, c) Séquence de germination et croissance, d) Angles et axes de désorientation entre les orientations 1, 2, 3 et 4 de la figure c.

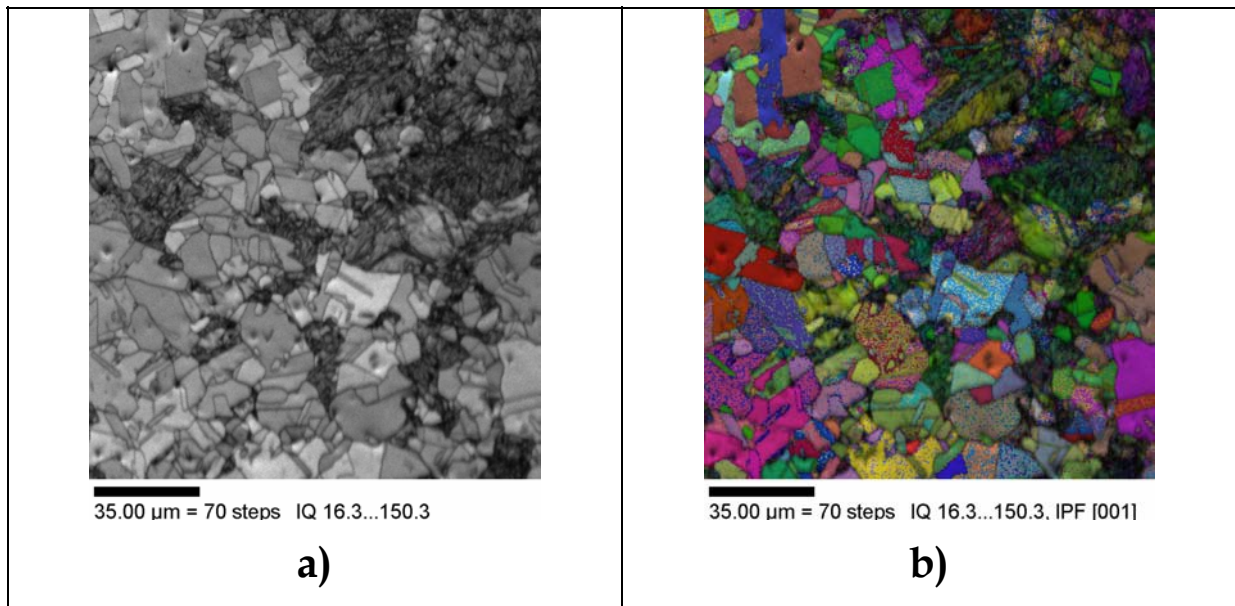
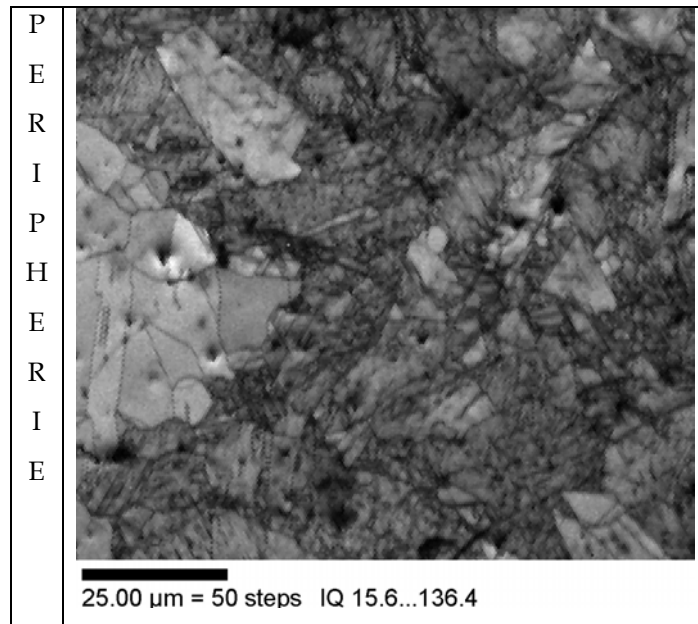


Figure 5.8 : Matériau «Cu-réf» partiellement recristallisé (260°C, 3 minutes) : a) Microstructure en indice de qualité reconstruite par OIM, b) Distribution des plans {hkl} superposée à l'indice de qualité: les grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ ,  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  sont identifiés respectivement par les couleurs rouge, bleu et verte.



**Figure 5.9 : Matériau «Cu-réf» partiellement recristallisé (260°C, 3 minutes) : microstructure en indice de qualité reconstruite par OIM.**

La Figure 5.10 présente la microstructure après un recuit de 5 min, et la cartographie d'orientation EBSD associée. On observe clairement que la plupart des nouveaux grains possèdent des joints de grains de type  $\Sigma 3$  (Figure 5.10b). En effet, la distribution des joints CSL présentée sur la Figure 5.10c montre une fraction importante de joints  $\Sigma 3$  (43%) mais également la présence de plus faibles fractions de joints de type  $\Sigma 9$  et  $\Sigma 27$  correspondant à un maillage de deuxième et de troisième génération. La forte proportion de joint  $\Sigma 3$  montre qu'une grande partie des grains d'orientation aléatoire est issue d'un processus de maillage qui intervient dès le début du recuit et qui se poursuit par la suite, concurrençant ainsi la germination préférentielle [Julliard, 2001 et Baudin et al. 2003].

Si la composante  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  tend à se développer en premier, les autres composantes de la texture de déformation (appartenant à la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  ou à l'aléatoire) ont également la possibilité de germer puis de croître dans la matrice. Toutes ces orientations ont alors une croissance qui est limitée par la présence du maillage. Il en résulte donc une diminution de l'acuité de la texture de déformation.

Après 8 minutes de recuit, le matériau «Cu-réf» est complètement recristallisé. La microstructure présente cependant une microstructure hétérogène en terme de taille de grains (Figure 5.11a). Ainsi, une distribution très étalée de taille de grains est obtenue (Figure 5.11b). La taille moyenne des grains reste généralement plus petite que dans le matériau laminé à chaud (Figure 5.12).



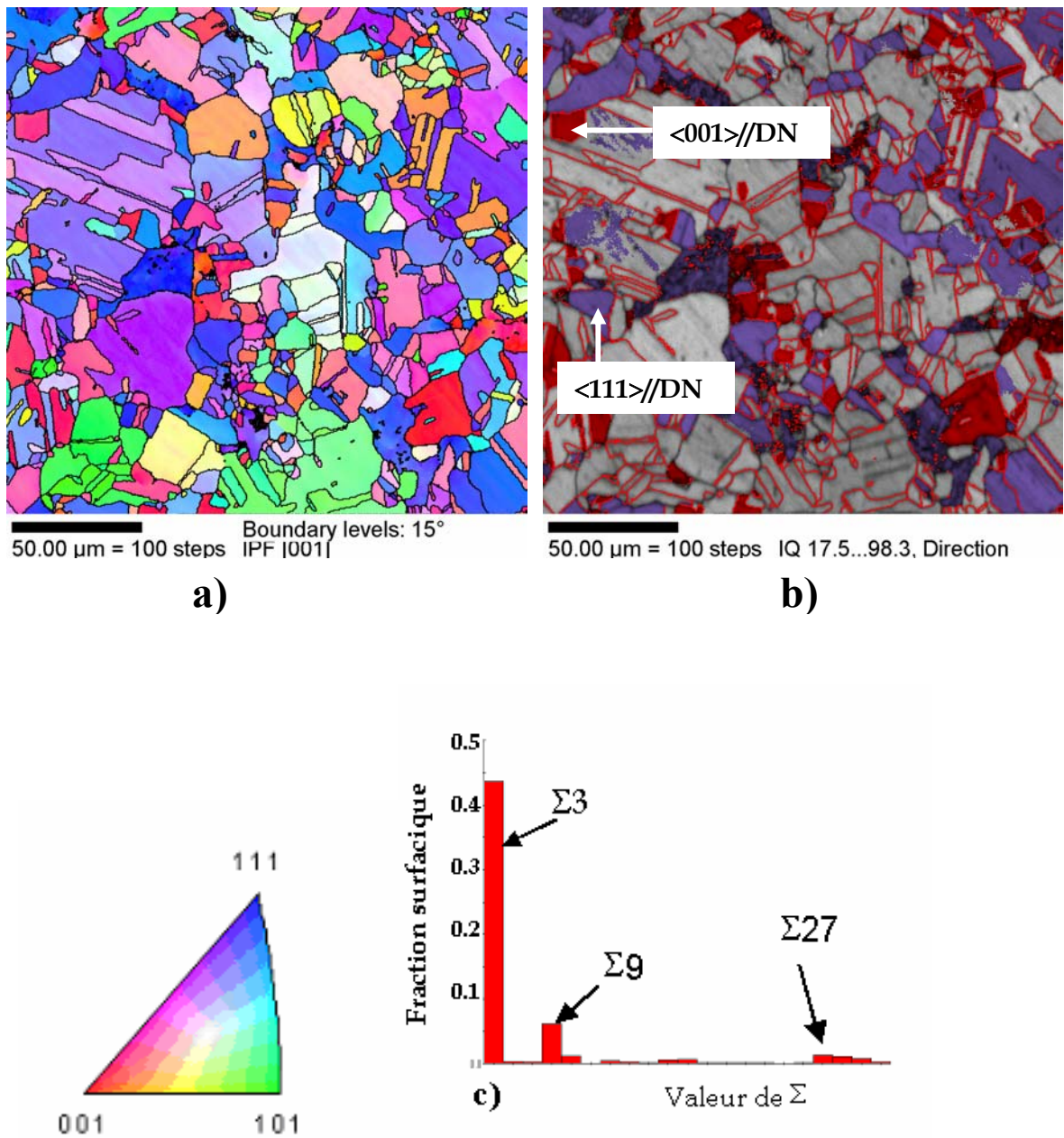


Figure 5.10: Matériau «Cu-réf» partiellement recristallisé (260°C, 5 minutes): a) Cartographie d'orientations des grains recristallisés (distribution des plans {hkl} perpendiculaires à l'axe de tréfilage). b) Identification des familles d'orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  (en bleu) et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (en rouge), c) Distribution des joints de grains CSL (les joints  $\Sigma 3$  sont tracés en rouge).

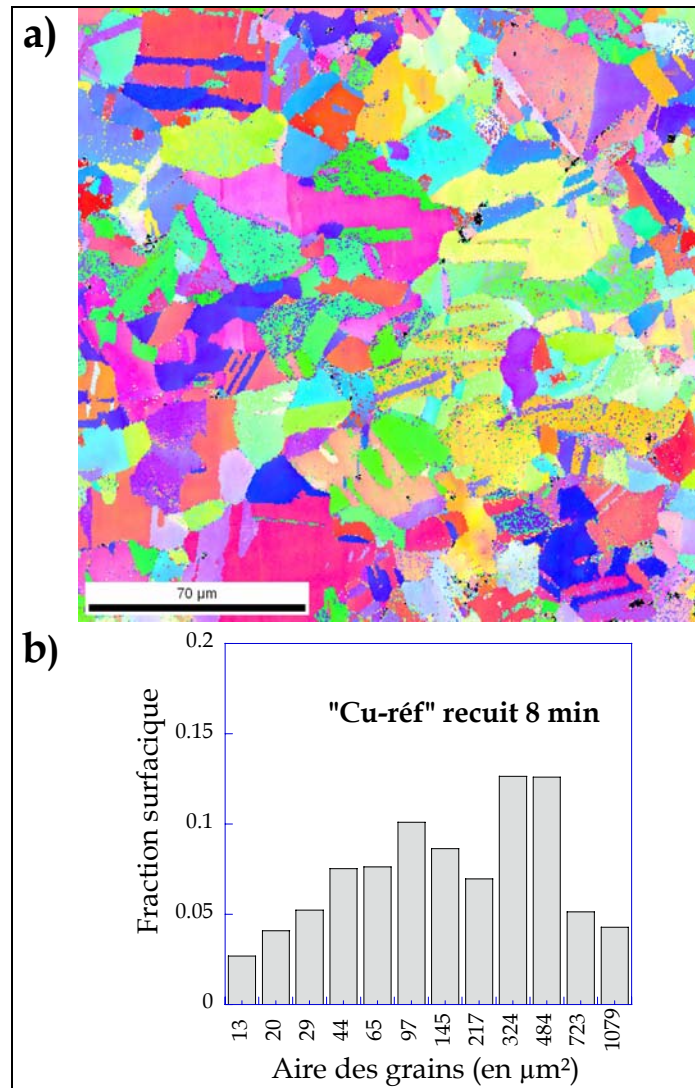


Figure 5.11 : Matériau «Cu-réf», état complètement recristallisé (recuit 8 min à 260°C): a) Cartographie d'orientations des grains recristallisés (distribution des plans {hkl} perpendiculaires à l'axe de tréfilage), b) distribution de la taille des grains.

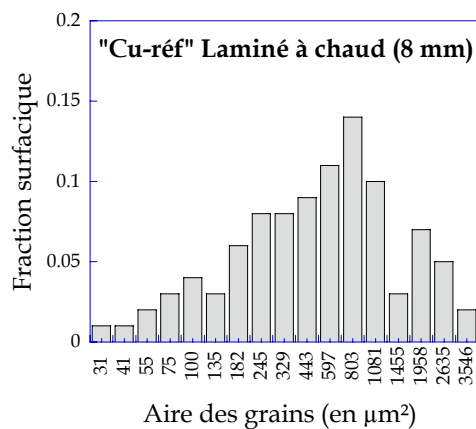


Figure 5.12 : Matériau «Cu-réf» laminé à chaud (8 mm). Distribution de la taille des grains.

### 5.4.2. Matériau «Cu-S»

Comme pour le matériau «Cu-réf», l'évolution de la microstructure a été suivie par EBSD. Après deux minutes de recuit, aucune séquence de germination/croissance n'a été décelée. Le temps d'incubation est donc plus long dans le matériau «Cu-S» que dans le matériau de référence. Après 3 min de recuit, une germination intergranulaire multiple apparaît, en premier lieu dans la zone intermédiaire (Figure 5.13). Soulignons que la zone périphérique est le lieu d'une restauration ; ce phénomène est à corrélérer avec l'hétérogénéité de recristallisation dans la section du fil constatée lors des mesures de microdureté.

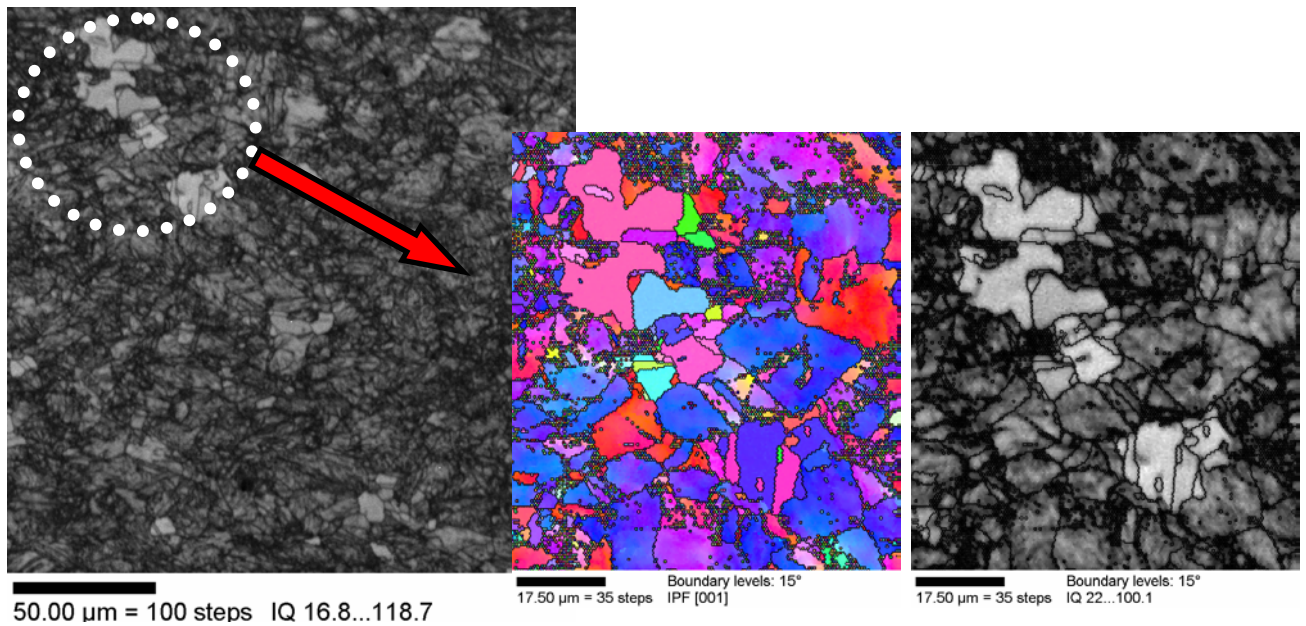


Figure 5.13 : Matériau «Cu-S», état partiellement recristallisé (recuit de 3 min à 260°C).

Les mécanismes de recristallisation semblent similaires à ceux décrits pour le matériau « Cu-réf ». En effet, hormis un temps d'incubation plus long, lié à la présence d'impuretés, la composante  $\langle 001 \rangle // DN$  tend à se développer en premier. Les autres composantes ont une période de germination légèrement plus longue et se développent donc avec un peu de retard.

La Figure 5.14 présente la microstructure après un recuit de 10 min du matériau «Cu-S». On constate que la microstructure n'est pas complètement recristallisée. Ces observations illustrent bien le retard de la recristallisation par rapport au matériau de référence. L'état complètement recristallisé est obtenu après un recuit long de 20 min (Figure 5.15a). La distribution de taille des grains finale varie alors entre  $15 \mu\text{m}^2$  et  $1000 \mu\text{m}^2$  (Figure 5.15b). Elle est similaire à celle mesurée dans le matériau de référence. La distribution des joints de

coïncidence présentées sur la Figure 5.16 montrent que les deux matériaux possèdent une importante fraction de joints  $\Sigma 3$  (environ 45-50%) après complète recristallisation.

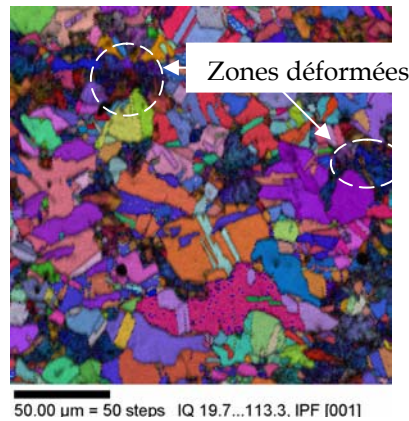


Figure 5.14 : Matériau «Cu-S», état partiellement recristallisé (recuit de 10 min à 260°C), distribution des plans {hkl} superposée à l'indice de qualité.

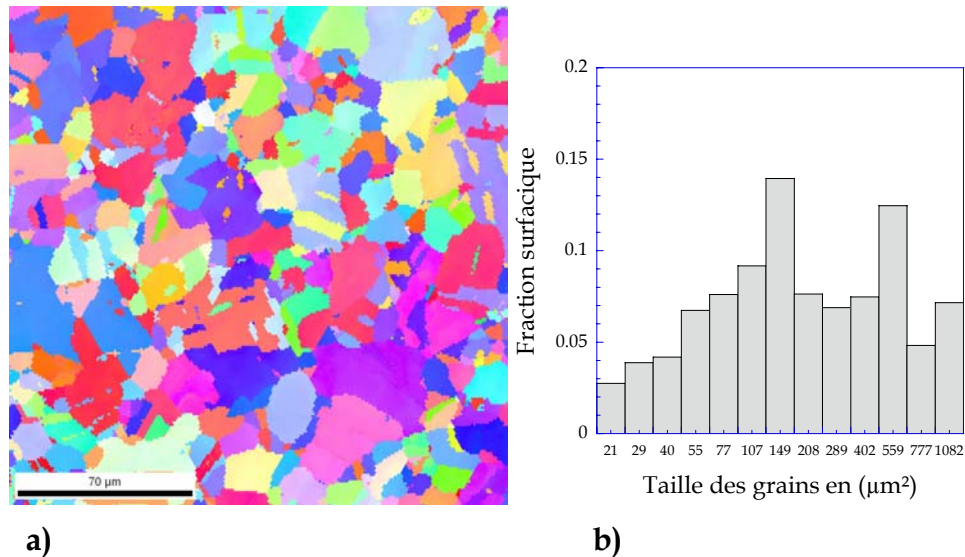


Figure 5.15 : Matériau «Cu-S», a) Cartographies d'orientations des grains recristallisés. Etat complètement recristallisé (recuit de 20 min à 260°C), b) Distribution de la taille des grains associée.

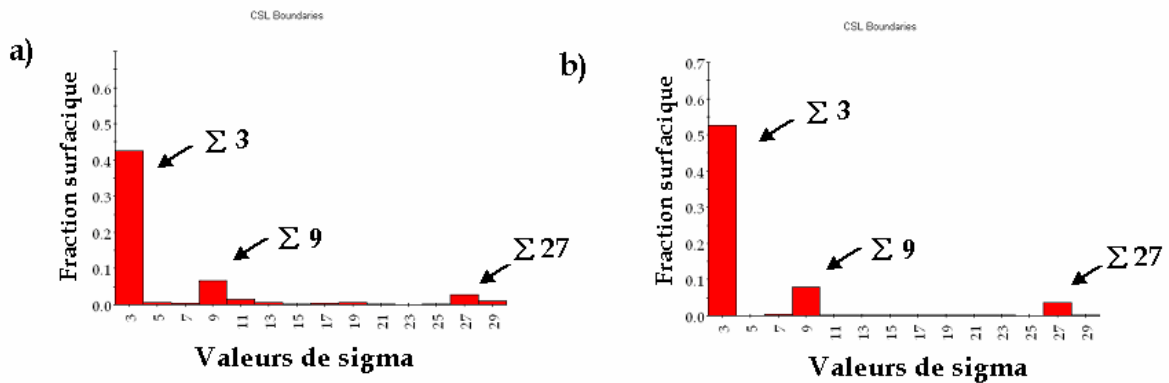


Figure 5.16 : Distribution des joints de grains CSL : a) Matériau «Cu-réf» (recuit de 10 min à 260°C), b) Matériau «Cu-S» (recuit de 20 min à 260°C).

## 5.5. Analyse des premiers germes de recristallisation par MET

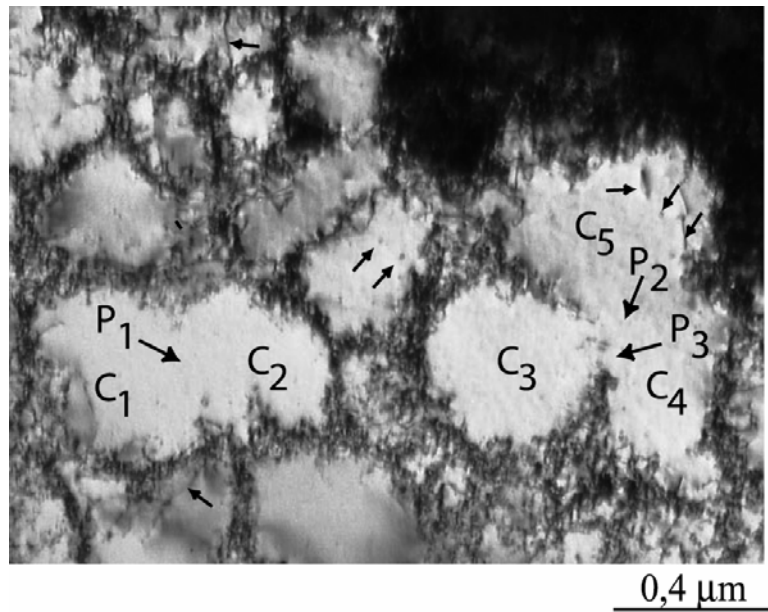
### 5.5.1. Introduction

Le but de cette partie est de caractériser les premiers germes de recristallisation et leur croissance dans la matrice déformée afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la recristallisation. Nous allons nous intéresser, tout d'abord, au matériau de référence «Cu-réf». Il s'agit de décrire les étapes de restauration statique et de germination/croissance pour expliquer le développement des premiers germes. Ensuite, nous allons essayer de déterminer les paramètres microstructuraux les plus influencés par la présence d'impuretés, lors de l'étape de recristallisation dans le matériau «Cu-S».

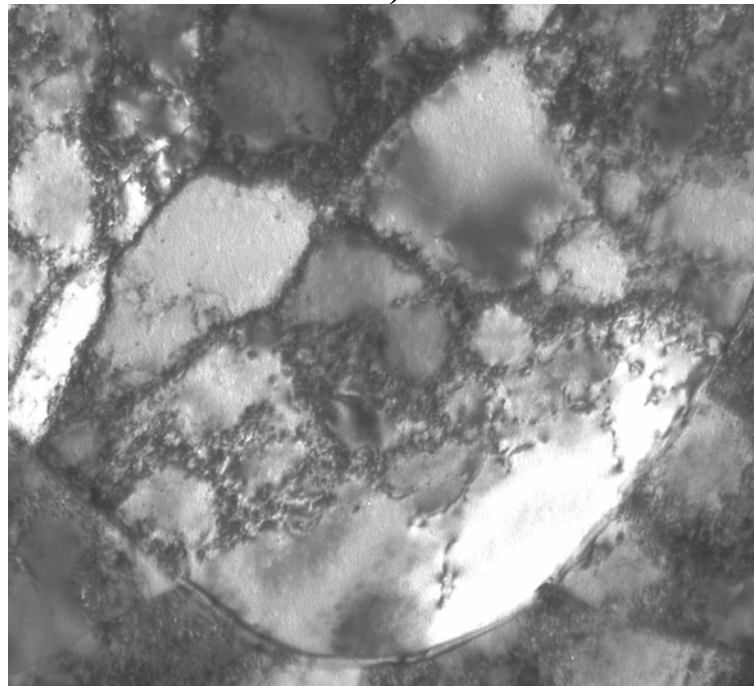
### 5.5.2. Matériau de référence «Cu-réf»

Afin d'analyser les premiers germes de recristallisation et leur croissance dans la matrice de cuivre, nous avons observé par MET des lames minces issues d'échantillons recuits à 260°C pendant des intervalles de temps très courts.

La micrographie de la Figure 5.17a après un recuit de 40s à 260°C, montre que la recristallisation n'a pas encore démarré. On assiste uniquement à la restauration des cellules de dislocations d'un grain  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . Par exemple, la paroi  $P_3$  séparant les cellules  $C_3$  et  $C_4$  est en train de disparaître alors que celle séparant  $C_1$  et  $C_2$  a complètement disparu ce qui conduit à la coalescence de ces deux cellules voisines. De ce fait, après un recuit de 40s, l'aire moyenne des cellules a atteint  $0,08 \mu\text{m}^2$  alors qu'elle était de  $0,07 \mu\text{m}^2$  à l'état déformé. L'augmentation de la taille des cellules de dislocations par affinement des parois et par coalescence, se poursuit jusqu'à atteindre une taille critique (supérieure à  $0,08 \mu\text{m}^2$ ) nécessaire au démarrage de la recristallisation (et coïncide avec l'apparition des premiers germes de recristallisation). La restauration statique des cellules est observée aussi bien dans les zones proches des joints de grains qu'à l'intérieur des grains. La micrographie de la Figure 5.17b montre la restauration au sein de la structure cellulaire au voisinage d'un joint de grains, laissant une zone vide de dislocations.



a)



0,4 μm

b)

Figure 5.17 : Microstructures observées par MET dans le matériau «Cu-réf» partiellement recuit (260°C, 40 secondes) : a) Restauration des cellules de dislocations dans un grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , b) Restauration des cellules de dislocations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  proches d'un joint de grains.

Au bout de 80s (Figure 5.18a), un germe d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  a été créé au voisinage d'un joint de grains. Ce germe se propage dans le grain voisin.

Après un temps de recuit de 120s, le même type d'observation montre la création d'un nouveau germe (ou sous-grain) d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  au sein d'un grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  qui se propage dans les bandes lamellaires, proches de la famille d'orientations  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  (Figure 5.18b). Il est possible que ce sous-grain ait grossi dans un premier temps à l'intérieur du grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  par affinement des parois et coalescence comme dans le cas précédent. Ayant acquis une taille suffisante lors de cette première étape, il poursuit alors son développement dans les bandes avec lesquelles il est fortement désorienté.

Notons que toutes les observations réalisées sur les premiers germes d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  montrent qu'ils se développent près d'un joint de grains à grand angle et montrent la migration de ce dernier.

Les observations en MET sont complémentaires de celles réalisées en MEB/EBSD en ce qui concerne le maclage, puisqu'elles permettent de mettre en évidence la formation de macles de recuit dès le début du processus de recristallisation. La Figure 5.18c montre le maclage d'un sous-grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  dès les premiers temps de recuit (120s).

En ce qui concerne les germes d'orientations non  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , compte tenu de leur retard à la germination (période de restauration plus lente compte tenu de leur sous-structure de déformation), nous n'avons pas pu mettre en évidence de phénomènes de coalescence de cellules. En effet, ces observations doivent se faire en présence de germes ou de sous-grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  qui limitent les zones d'observation des autres composantes de la texture de déformation. Néanmoins, les observations réalisées laissent penser que les mécanismes de recristallisation sont les mêmes que pour l'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  : création d'un germe par coalescence et/ou croissance de cellules et migration de joints favorisée par une forte désorientation et une forte différence d'énergie stockée.

Une analyse fine et plus statistique de ces mécanismes mériterait cependant d'être envisagée afin de valider ces premières observations.

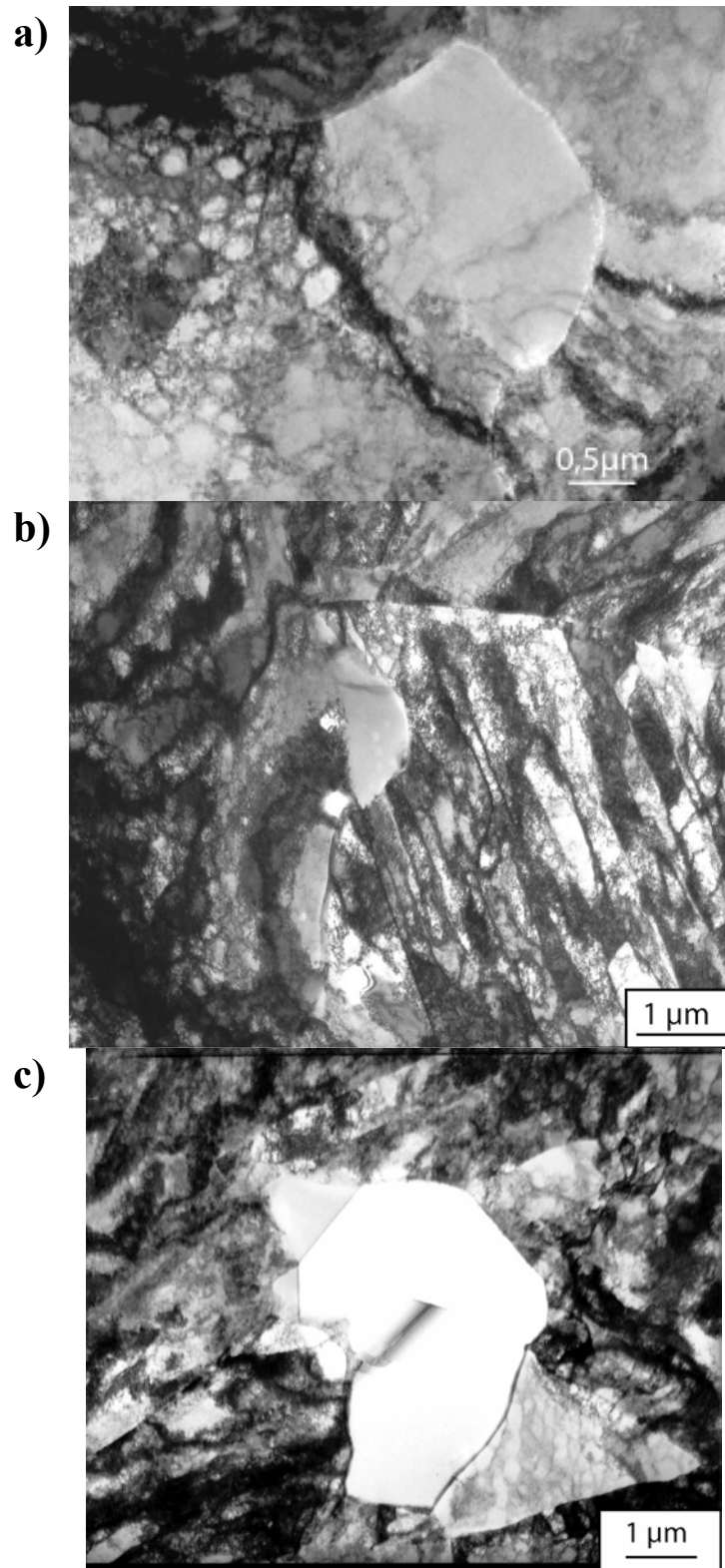


Figure 5.18 : Micrographies révélées par MET dans le matériau «Cu-réf», partiellement recuit à 260°C : a) 80s : formation d'un germe d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , b) 120s : germination et croissance au sein des bandes lamellaires, c) Germe maclé.



### 5.5.3. Matériau « Cu-S »

Comme dans le matériau «Cu-réf», des échantillons issus du matériau « Cu-S» ont été recuits pendant 40, 80 et 180s. Après un recuit de 40s, les parois des cellules deviennent moins diffuses et il apparaît alors une sous-structure cellulaire mieux définie qu'à l'état tréfilé. Au bout de 80s, la coalescence de cellules voisines est observée.

Les premiers germes apparaissent pour un recuit de 180s. La Figure 5.19 montre la création d'un germe d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . Le joint se courbe et se propage dans le grain voisin laissant derrière lui une zone vide de dislocations. La migration du joint est induite par une forte désorientation et une différence de densité de dislocations entre les deux grains.

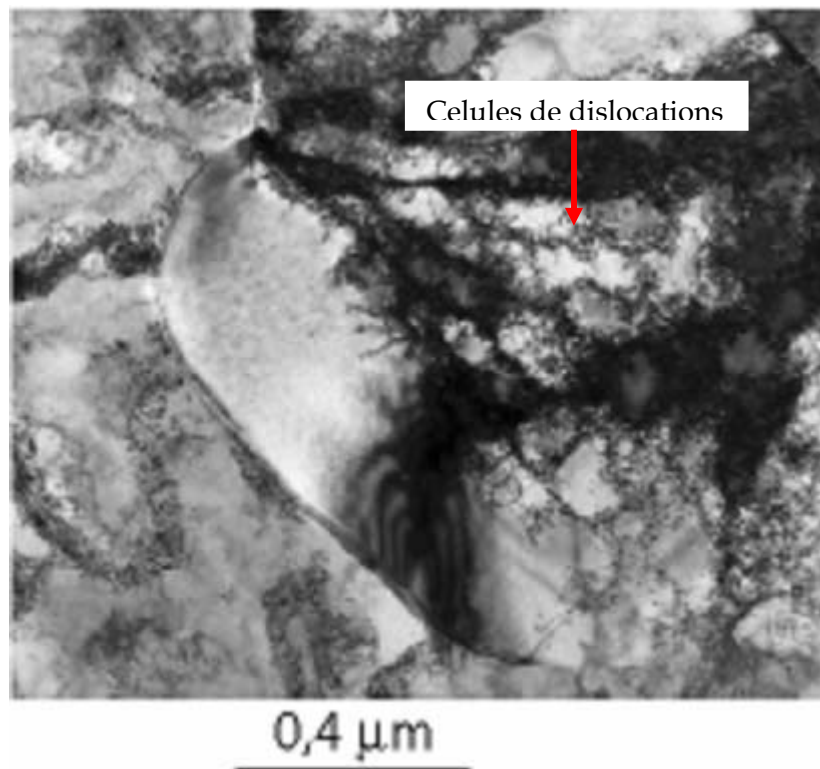


Figure 5.19 : Micrographie observée par MET dans le matériau «Cu-S», après 3 min de recuit à 260°C, un germe d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  est visible.

A cette échelle, comme à celle de l'EBSD (voir paragraphe 5.4.2), il n'apparaît pas de différences notables dans les mécanismes de formation et de croissance des germes, par rapport au matériau de référence. Seule la vitesse de germination est ralentie dans les matériaux "impurs" compte tenu de leur sous-structure de déformation qui est moins bien formée que celle de l'état de référence.

#### 5.5.4. Conclusions

Les observations en MET, sur le matériau «Cu-réf» recuit 40 secondes à 260°C, mettent en évidence l'importance du processus de restauration précédant la germination. Dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , l'affinement des parois et la coalescence des cellules permettent d'atteindre la taille critique de cellules, nécessaire à la création des premiers germes  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  [Doherty et al. 1995]. Cette restauration statique, observée aussi bien dans les zones proches des joints de grains qu'à l'intérieur des grains, permet de réduire la densité de dislocations dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et leur confère une configuration stable (minimum d'énergie). Nos observations ont montré que pour un recuit de 40s, la densité de dislocations dans les grains  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  est presque identique à celle de l'état tréfilé. Ces grains restaurent moins vite que les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , d'où une évolution plus lente au cours des recuits courts. Au début du recuit, les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  se développent donc aux dépens des autres orientations de la texture de déformation. Cependant, une fois que les germes non  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  ont pu se former, ils se développent dans la matrice de la même manière que les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . C'est pourquoi après complète recristallisation, la texture est constituée des mêmes composantes que celles de la texture de déformation. Son acuité est cependant diminuée (ou stabilisée pour  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ ) compte tenu du maillage qui génère des nouvelles orientations.

Bien que deux types de germes (intra et intergranulaires) aient été observés, a priori seuls ceux situés près des joints se développent. En effet, cette configuration est beaucoup plus favorable au développement du germe compte tenu de la forte différence de désorientation et de la grande différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint, permettant alors une croissance effective. Les mesures de l'énergie stockée par diffraction de neutrons ont également mis en avant une force motrice, représentée par la différence entre les énergies des deux orientations  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  dans le cas du matériau «Cu-réf», qui explique le développement plus rapide de cette dernière orientation.

Par ailleurs, les observations en MET du matériau «Cu-S» ont mis en évidence une restauration difficile de la microstructure de déformation. L'étape de germination est décalée par rapport à celle observée dans le matériau «Cu-réf». La présence des impuretés (en solution solide ou sous forme de petits précipités) gêne donc le mouvement des dislocations, notamment lors de la croissance des cellules et/ou lors de la migration des joints lors de leur croissance. Une ségrégation des impuretés au niveau des joints de grains est envisageable.



# Chapitre 6



## 6. Etude de l'effet de l'oxygène sur la recristallisation du cuivre ETP tréfilé

### 6.1. Introduction

Cette partie est dédiée à l'étude de l'ajout d'oxygène pendant la coulée continue sur la cinétique de recristallisation du cuivre après tréfilage à froid. Deux matériaux présentant un fort (270 ppm) et un faible (120 ppm) taux d'oxygène ont fait l'objet de diverses caractérisations microstructurales pour les trois états laminés à chaud, tréfilés à froid, et partiellement ou totalement recristallisés.

### 6.2. Etats tréfilés

#### 6.2.1. Texture de tréfilage

Les coupes de la FDOC sont présentées sur la Figure 6.1 et les fractions volumiques de chaque composante de texture après laminage à chaud et tréfilage à froid sont résumées dans le Tableau 6.1.

La texture de tréfilage présente les mêmes caractéristiques que dans les matériaux précédemment étudiés. Il apparaît un développement de la texture de fibres  $\langle 111 \rangle // DN$  et  $\langle 001 \rangle // DN$ . La fibre  $\langle 111 \rangle // DN$  est majoritaire et constituée d'un renforcement principal  $\{111\} \langle 112 \rangle$  ( $F(g) = 12,9$ ) dont la dispersion le long de  $\varphi_1$  atteint l'orientation  $\{111\} \langle 110 \rangle$  ( $F(g) = 10,9$ ). La fibre  $\langle 001 \rangle // DN$  est minoritaire et constituée des renforcements  $\{001\} \langle 110 \rangle$  ( $F(g) = 6,8$ ) et  $\{001\} \langle 120 \rangle$  ( $F(g) = 6,1$ ).

Les fractions volumiques associées aux deux fibres  $\langle 111 \rangle // DN$  et  $\langle 001 \rangle // DN$  sont respectivement de l'ordre de 45% et 17%. Elles sont pratiquement égales pour les deux matériaux. On note que ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour le matériau de référence.

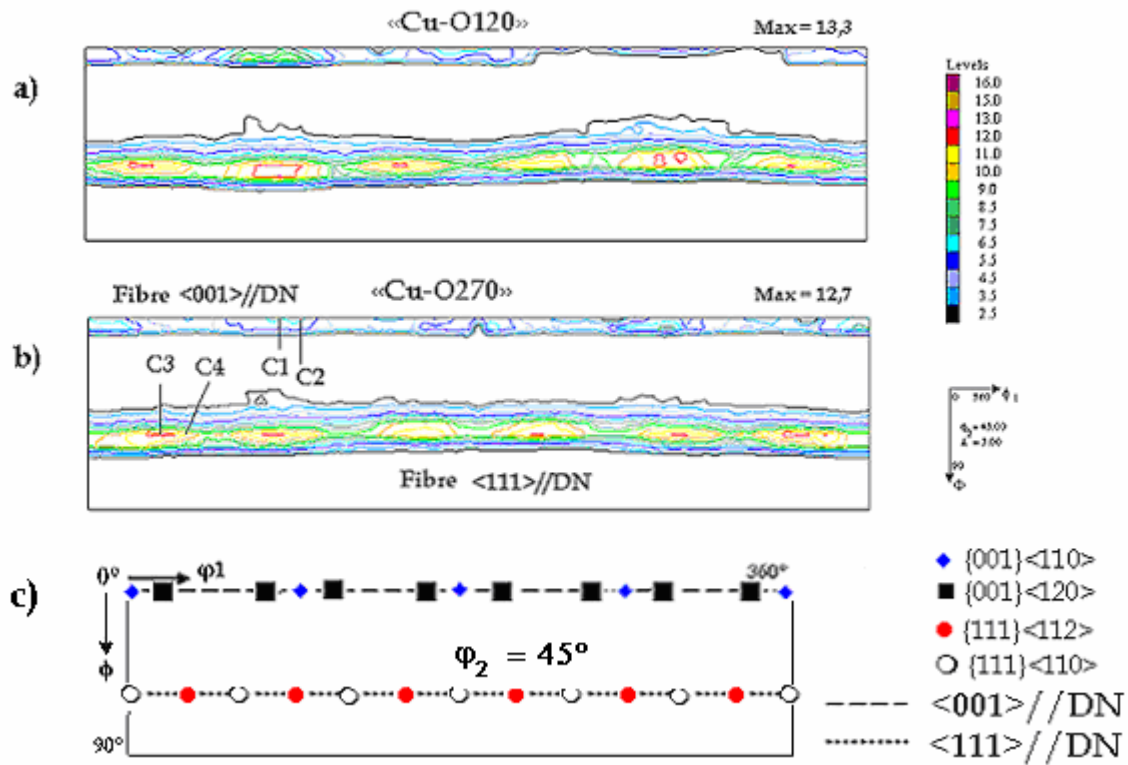


Figure 6.1: Coupes à  $\phi_2 = 45$  des FDOC calculées pour les échantillons tréfilés à froid : a) «Cu-O120», b) «Cu-O270», c) Positions des orientations idéales. Les principaux renforcements correspondent aux orientations suivantes : C1 :  $\{001\}\langle 110 \rangle$ ; C2 :  $\{001\}\langle 120 \rangle$ ; C3 :  $\{111\}\langle 112 \rangle$  et C4 :  $\{111\}\langle 110 \rangle$ .

Tableau 6.1 : Fractions volumiques des principales composantes de texture (fibres :  $\langle 111 \rangle // DN$  et  $\langle 001 \rangle // DN$  et partie aléatoire) après laminage à chaud et tréfilage à froid pour les matériaux «Cu-O270» et «Cu-O120».

		Etat	Fibre $\langle 111 \rangle // ND$	Fibre $\langle 001 \rangle // ND$	Aléatoire
			+ $\{111\}\langle 112 \rangle + \{111\}\langle 110 \rangle$	+ $\{001\}\langle 110 \rangle + \{001\}\langle 120 \rangle$	
Fraction volumique (%)	«Cu-O270»	LAC 8 mm	7,3	4,9	87,8
		TAF 6,3 mm	46,4	17,5	36,1
	«Cu-O120»	LAC 8 mm	6,8	5,1	88,1
		TAF 6,3 mm	45,7	16,4	37,9

## 6.2.2. Microstructure de tréfilage

### 6.2.2.1. Caractérisation par MEB/EBSD

Une caractérisation des états tréfilés à 6,3 mm des matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» a été réalisée par MEB/EBSD. La Figure 6.2 présente les cartographies de la microstructure de déformation sur les différentes zones analysées dans la section du fil.

L'analyse des cartographies a révélé une différence de taille de grains dans la section du fil pour les deux matériaux. En balayant la section du fil de la périphérie vers le centre, les surfaces moyennes des grains sont respectivement de 170, 152 et 131  $\mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-O120» et 162, 127 et 121  $\mu\text{m}^2$  pour le matériau «Cu-O270». La taille des grains a tendance à diminuer quand le taux d'oxygène augmente, en particulier dans la zone intermédiaire du fil.

Par ailleurs, les deux matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» présentent de façon similaire des zones pour lesquelles la taille des grains est particulièrement petite et des zones où les grains sont de taille plus élevée. Les valeurs de désorientations intragranulaires obtenues à partir des mesures EBSD ont permis de mettre en évidence un maximum de 5°. La Figure 6.4 montre pour ces deux matériaux une faible fraction de joints de grains CSL et notamment de type  $\Sigma 3$ .

D'une manière générale, les caractéristiques de la microstructure de tréfilage (désorientation intragranulaire, distribution de joints de grains) sont similaires à celles observées dans les trois matériaux précédemment étudiés à l'échelle du MEB.



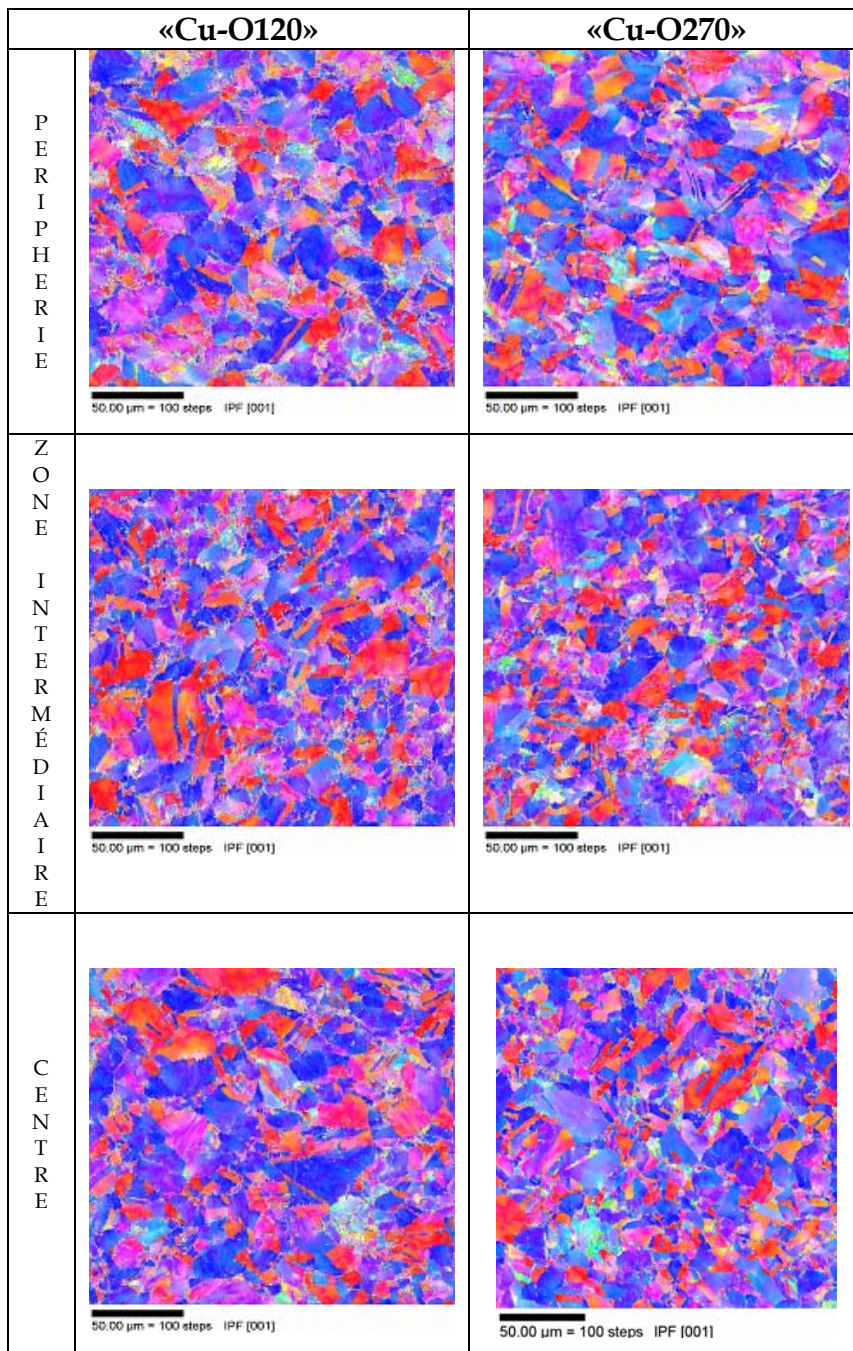


Figure 6.2 : Cartographies EBSD, pour les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270», à l'état tréfilé à froid, mesurées dans différentes zones de la section des fils.

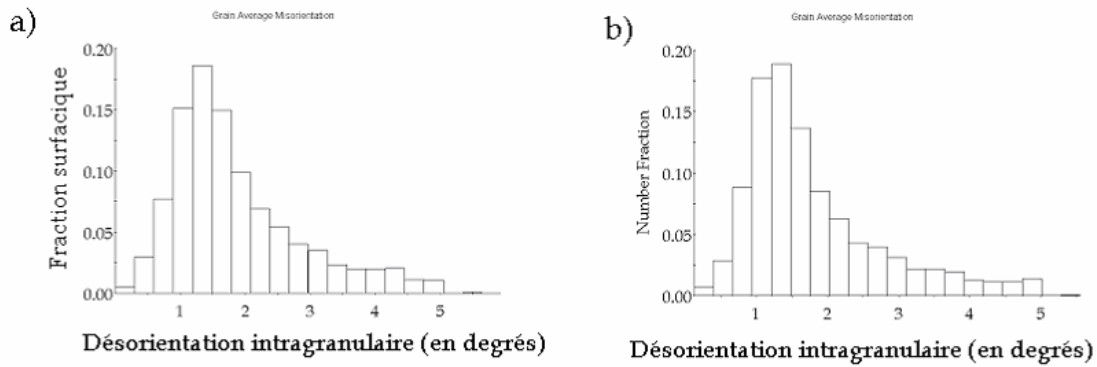


Figure 6.3 : Distributions des désorientations intragranulaires obtenues par EBSD, à l'état tréfilé à froid : a) «Cu-O270» et b) «Cu-O120».

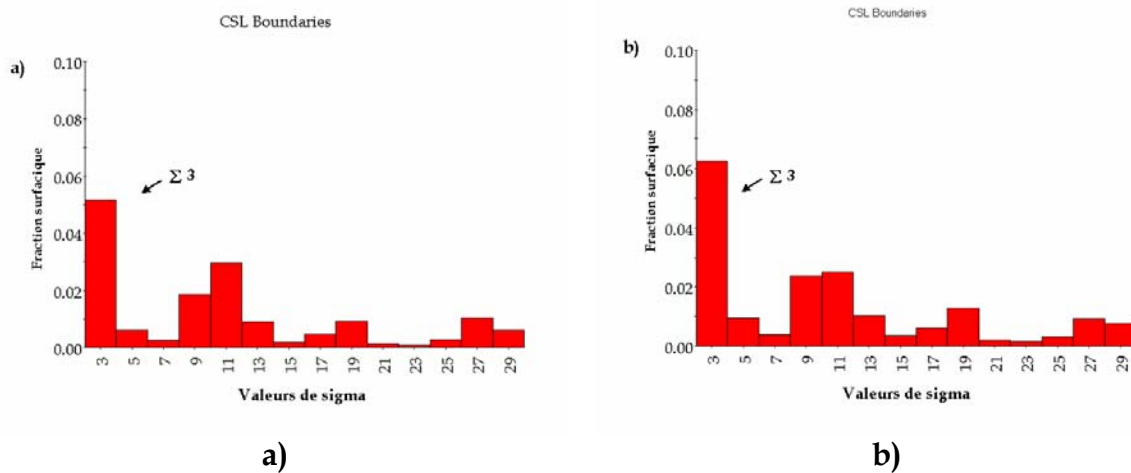


Figure 6.4 : Distributions des joints de grains CSL mesurées par EBSD, à l'état tréfilé à froid : a) «Cu-O270» et b) «Cu-O120».

### 6.2.2.2. Echelle microscopique (MET)

Les observations en MET des matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» ont mis en évidence le développement du même type de sous-structure que celui observé dans les matériaux précédemment étudiés.

Des cellules de dislocations bien marquées sont observées au sein des grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . Au contraire, une forte densité de dislocations avec des cellules moins bien définies est observée dans les grains de type  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ . Les grains d'orientations  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  sont caractérisés par des bandes lamellaires dont les traces de glissement sont parallèles aux plans compacts  $\{111\}$  de la structure c.f.c.

Nous avons également observé que ces deux matériaux présentent une sous-structure très proche de celle du matériau de référence. En particulier, nous avons constaté que les cellules à l'intérieur des grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  sont équiaxes, régulières, peu déformées et possèdent des parois denses et bien formées (Figure 6.5a).

Par ailleurs, nous avons observé que la sous-structure du matériau «Cu-O270», chargé en oxygène, présente des régions exemptes de dislocations. La Figure 6.5b présente une micrographie MET d'une zone vide de dislocations dans un grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , suite certainement à un processus de restauration dynamique lors du tréfilage. Notons que ce processus n'a pas été observé auparavant dans les autres matériaux «Cu-réf» et «Cu-S» après l'étape de tréfilage. Nous avons bien sûr vérifié que cette modification de sous-structure n'est pas liée à un éventuel échauffement lors de la préparation des échantillons.

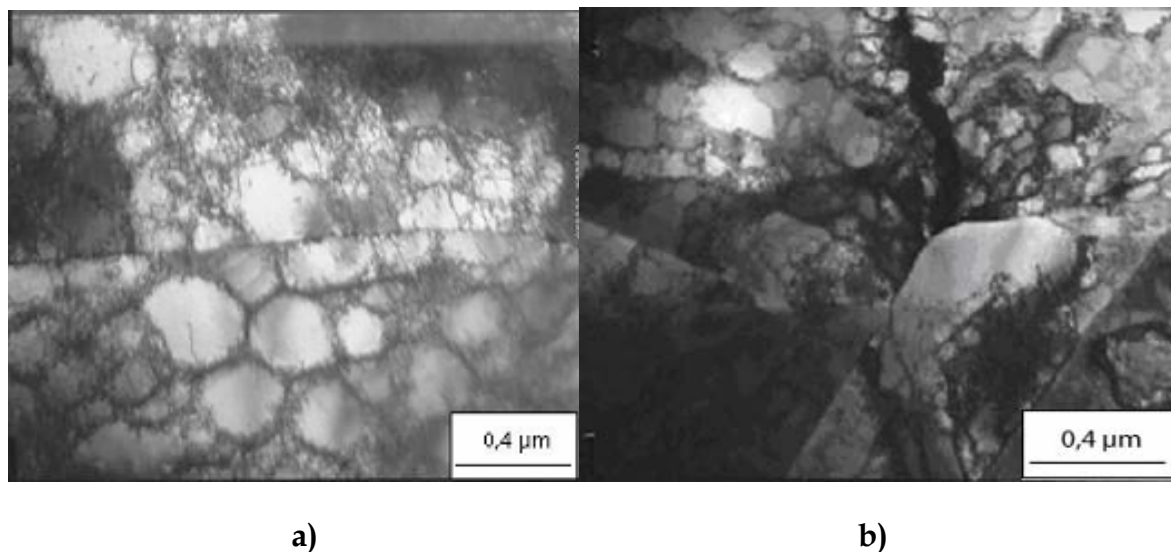


Figure 6.5 : Micrographies MET dans le matériau «Cu-O270» tréfilé à froid : a) Cellules de dislocations équiaxes à l'intérieur d'un grain d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , b) Zone vide de dislocations (restauration dynamique).

### 6.2.3. Etude de l'énergie stockée

#### 6.2.3.1. Mesures de neutrons : énergie stockée en fonction de l'orientation

Pour les deux matériaux, l'analyse des élargissements des pics de diffraction n'a pas permis de déterminer la taille des domaines diffractants (supérieures à environ 1200 Å limite de détection de la résolution angulaire de l'appareil).

Le tableau 6.2 présente les valeurs moyennes d'énergie stockée déduites des élargissements de raies par famille d'orientations après tréfilage des matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270».

**Tableau 6.2 : Valeurs d'énergie stockée dans les grains appartenant aux deux fibres, mesurées par diffraction de neutrons sur les fils tréfilés «Cu-O120» et «Cu-O270» (38 % réduction d'aire).**

Valeurs d'énergie stockée (J/mol)			
Matériaux	E fibre <111>	E fibre <001>	$E^{<111>}/E^{<001>}$
«Cu-O120»	3	1,4	2,1
«Cu-O270»	3	1,3	2,3

Ces résultats montrent un comportement similaire dans les deux matériaux. L'énergie stockée dans les cristaux appartenant aux deux fibres est de l'ordre de **1 à 3 J/mol**. Par ailleurs, la famille d'orientations <111>//DN emmagasine plus d'énergie que la famille d'orientations <001>//DN. Le rapport d'énergie ( $E^{<111>}/E^{<001>}$ ) entre les deux fibres est de l'ordre de 2. On note que les valeurs du rapport d'énergie sont proches de celle obtenue pour le matériau de référence («Cu-réf»  $E^{<111>}/E^{<001>}= 2$ ).

#### 6.2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Des échantillons tréfilés ont été recuits dans la chambre échantillon DSC, par élévation de la température entre l'ambiante et 500°C, à 10°C par minute. Les courbes brutes obtenues sur les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» sont présentées sur la Figure 6.6 et les principaux résultats quantitatifs sont résumés dans le Tableau 6.3 .

L'analyse des courbes brutes de DSC montre que l'ajout d'oxygène se traduit par un décalage du pic de recristallisation vers les basses températures, sans changement de sa largeur (même durée de recristallisation pour tous les échantillons). La diminution de la température de recristallisation est de l'ordre de 17°C.

Signalons que les matériaux «Cu-O270» et «Cu-réf» présentent la même température de début et de fin de réaction ainsi que la même température de recristallisation, tandis que la température de recristallisation du matériau «Cu-O120» est située entre celles des deux matériaux «Cu-S» et «Cu-SPb» (Cf 4.4.2).

Tableau 6.3 : Résultats des mesures de DSC obtenus sur les matériaux « Cu-O120 » et « Cu-O270 ».

Matériaux	Taux d'impuretés total (ppm)	Température de début et de fin de réaction	Température de recristallisation	Energie stockée J/mol
«Cu-O270»	21,8	252°C - 323°C	276,7°C	19
«Cu-O120»	27,8	270°C - 335°C	293,5°C	19

#### 6.2.4. Conclusions

L'analyse des résultats de la caractérisation des états tréfilés a montré que l'oxygène n'a pas d'effet notable sur la texture cristallographique ni sur la microstructure à l'échelle de l'EBSD :

- ◆ la microstructure est hétérogène dans la section du fil. La texture est composée principalement de deux fibres ( $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  majoritaire et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  minoritaire). On note également que les fractions volumiques des principales composantes de la texture sont proches de celles mesurées dans le matériau de référence.

L'analyse en MET de la sous-structure de déformation et les mesures d'énergie stockée par DSC ont mis en évidence des différences entre les deux matériaux :

- ◆ pour le matériau «Cu-O270», des zones exemptes de dislocations au voisinage de joints de grains ont été observées. Les cellules de dislocations à l'intérieur des grains d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  apparaissent bien définies.
- ◆ les mesures de DSC ont montré que la température de recristallisation diminue quand la teneur en oxygène augmente.

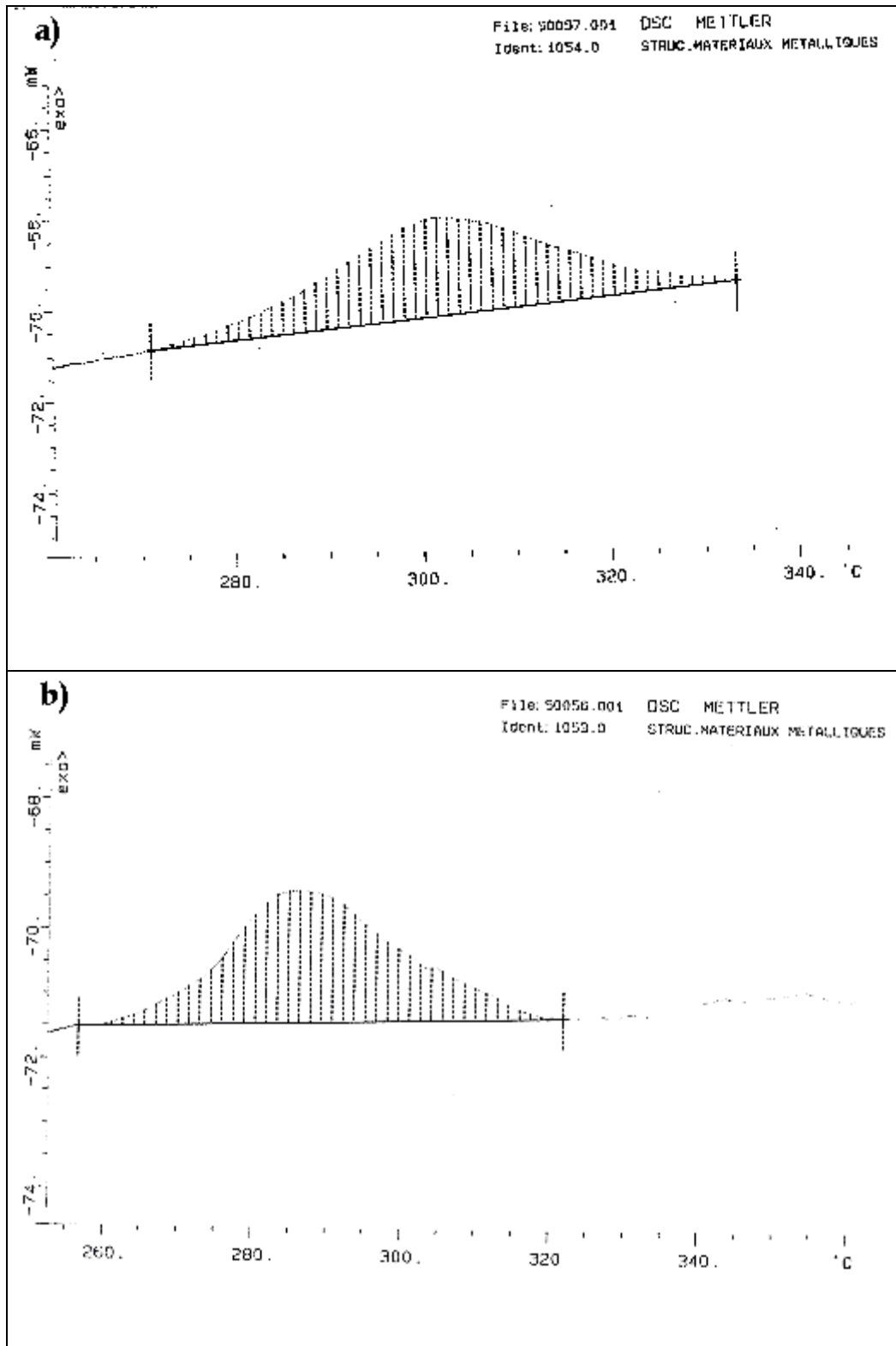


Figure 6.6 : Mesures brutes obtenues par calorimétrie différentielle à balayage après tréfilage des matériaux : a) «Cu-O120» et b) «Cu-O270».

### 6.3. Influence de l'oxygène sur la recristallisation

Pour l'étude de la recristallisation, des échantillons appartenant aux deux matériaux ont été recuits pour des durées comprises entre 1 et 15 minutes à une température de 260°C. Pour chaque matériau, nous avons étudié la cinétique de recristallisation, ainsi que l'évolution de la texture et de la microstructure de recristallisation.

#### 6.3.1. Microdureté

La Figure 6.7 présente les résultats de la variation de la microdureté Vickers dans la section du fil, pour les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270», en fonction du temps de recuit. Ces mesures montrent que la recristallisation est hétérogène dans la section du fil. Pour les premiers temps de recuit, les valeurs de microdureté sont plus faibles dans la zone centrale qu'en périphérie. En outre, la diminution de la dureté est plus rapide dans le matériau «Cu-O270» que dans le matériau «Cu-O120». Après 5 minutes de recuit, la dureté du matériau chargé en oxygène est faible, quasi-stationnaire et homogène dans la section du fil. Pour l'autre matériau, l'état stationnaire n'est atteint qu'après 8 minutes de recuit.

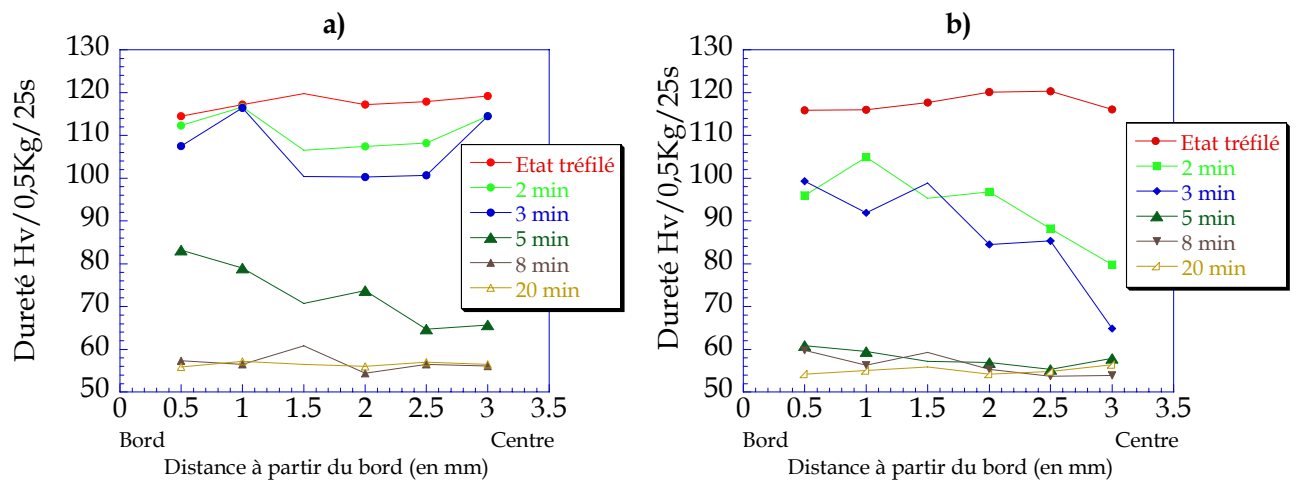


Figure 6.7: Variation de la microdureté mesurée dans la section des fils entre le centre et la périphérie pour différents temps de recuit : a) «Cu-O120» et b) «Cu-O270».

La Figure 6.8 montre l'évolution du facteur d'avancement de la recristallisation avec la durée de recuit à partir des valeurs moyennées de la microdureté sur la section du fil. D'après cette courbe, nous observons que l'ajout d'oxygène accélère la recristallisation dès les premiers temps de recuit. En effet, après 3 minutes de recuit, la fraction recristallisée est de l'ordre 55% pour le matériau «Cu-O270» contre 30% pour le matériau «Cu-O120». On constate qu'après 10 minutes de recuit, les deux matériaux sont complètement recristallisés.

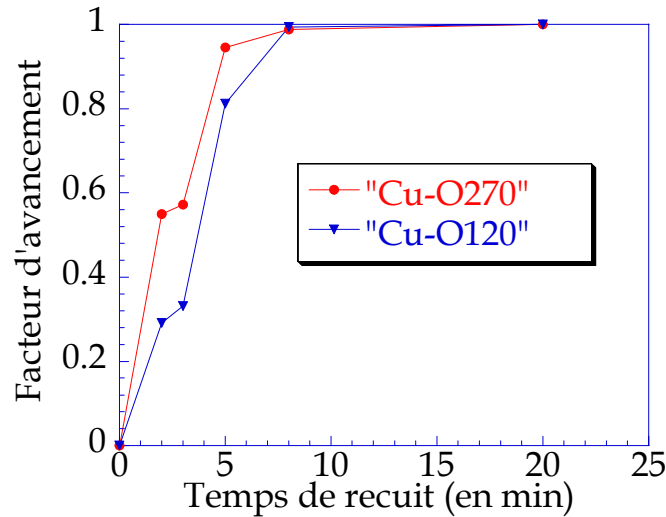


Figure 6.8 : Evolution, avec le temps de recuit, du facteur d'avancement de la recristallisation calculé à partir des données moyennes de microdureté.

### 6.3.2. Evolution de la texture au cours du recuit

Un suivi de l'évolution de la texture globale a été effectué sur les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270». La Figure 6.9 présente les coupes à  $\varphi_2=45^\circ$  des FDOC calculées pour certains états partiellement recristallisés. Pour ces deux matériaux, on observe une baisse considérable de l'acuité de la texture en fonction du temps de recuit à 260°C. La fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  tend à s'affaiblir en début de processus, après 1 minute de recuit pour le matériau «Cu-O270» et après 3 minutes pour le matériau «Cu-O120». Les renforcements principaux  $\{111\}\langle 112 \rangle$  diminuent dans la nuance «Cu-O120» de  $F(g) = 12$  à  $F(g) = 3$  en 8 minutes, alors que pour le matériau «Cu-O270», cette diminution s'effectue en 5 minutes. Les pôles associés à la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  se maintiennent, bien qu'une tendance à la dispersion autour des deux fibres présentes au sein de la texture de déformation soit observée.

L'évolution générale des fractions volumiques, présentée sur la Figure 6.10, confirme bien l'atténuation de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et de ses 2 renforcements au cours du recuit alors que les composantes  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ ,  $\{001\}\langle 110 \rangle$  et  $\{001\}\langle 120 \rangle$  semblent se maintenir autour de 10-15 %. Toutefois, la cinétique de recristallisation n'est pas la même suivant la concentration d'oxygène. L'excès d'oxygène accélère la cinétique de recristallisation.



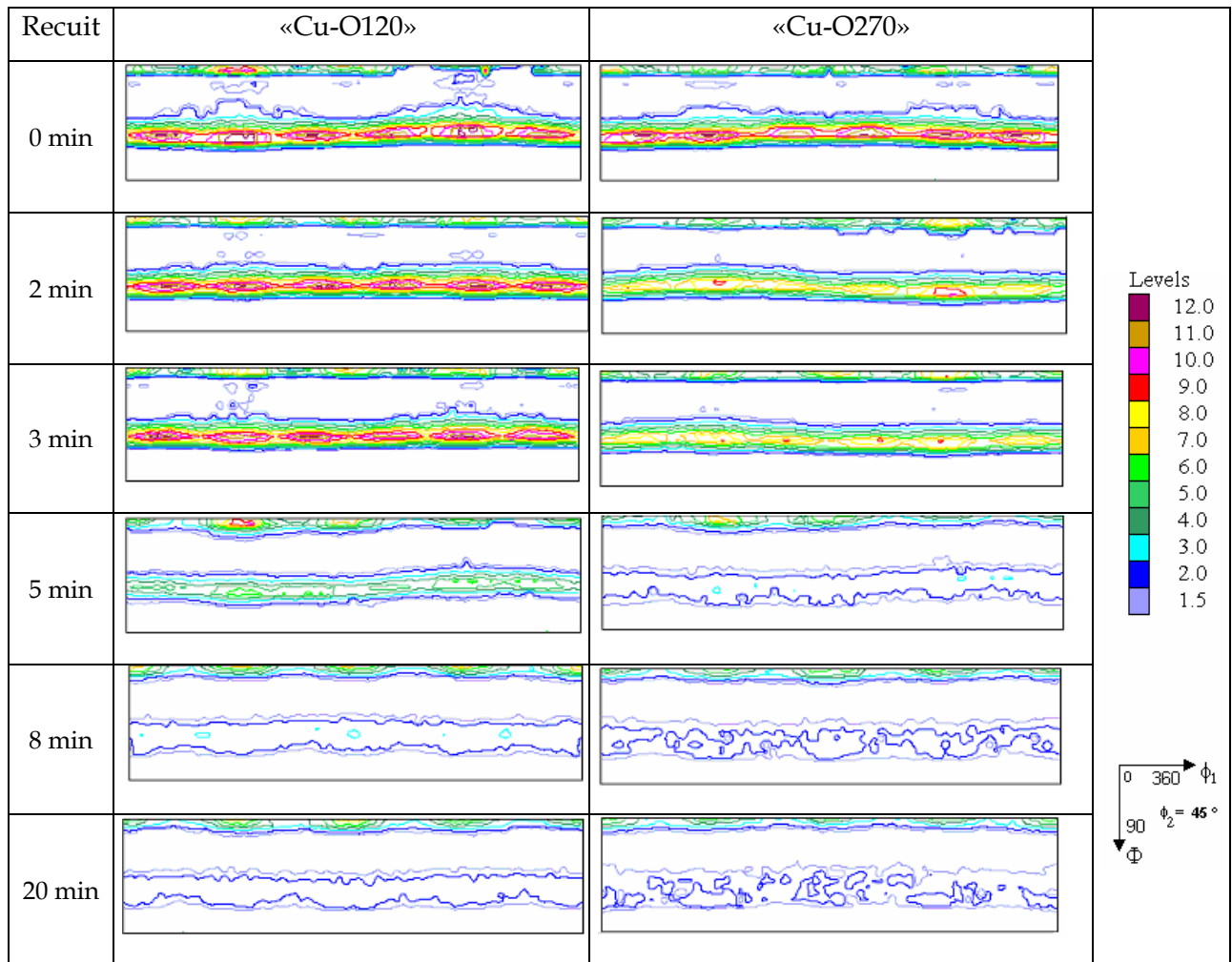


Figure 6.9 : Coupes à  $\phi_2 = 45^\circ$  des FDOC pour les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» pour différents temps de recuit à 260°C.

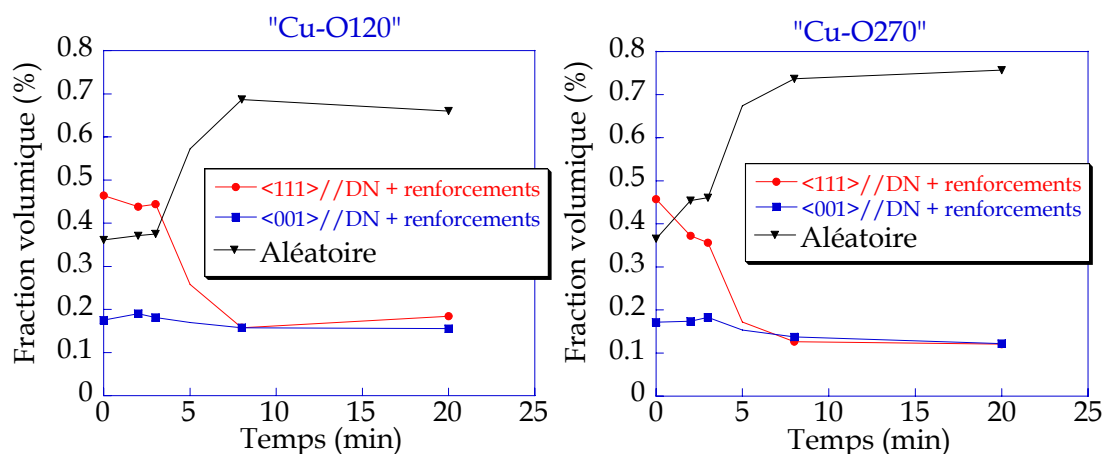


Figure 6.10 : Evolution des fractions volumiques des principales composantes de texture (fibres <111>//ND et <001>//ND et orientations aléatoires) pour les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270».

La variation de l'indice de texture montre de façon plus nette qu'au cours du recuit l'acuité de la texture s'atténue plus rapidement dans le matériau chargé en oxygène «Cu-O270» que dans le matériau «Cu-O120» (Figure 6.11).

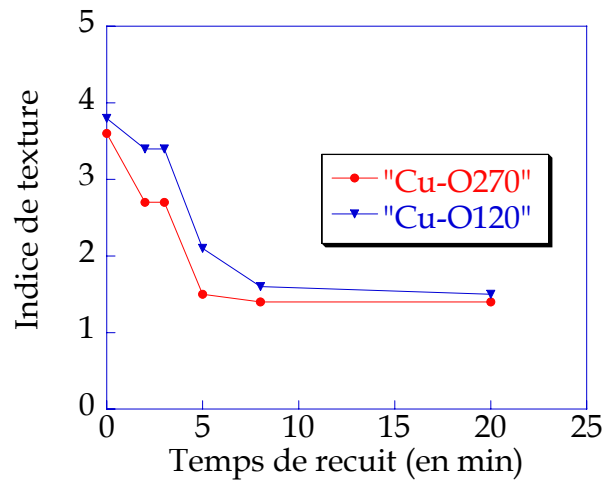


Figure 6.11 : L'évolution de l'indice de texture au cours du recuit.

#### 6.4. Microstructure des états partiellement et complètement recristallisés : MEB/EBSD

Les microstructures des échantillons après recuits de 2 minutes à 260°C sont présentées sur la Figure 6.12. On observe d'une part, que la recristallisation est hétérogène dans la section du fil. Elle est plus avancée dans la zone centrale du fil qu'à la périphérie. D'autre part, le taux de recristallisation est plus élevé dans le matériau «Cu-O270» que dans le matériau «Cu-O120». Ainsi par exemple, la fraction recristallisée dans la zone intermédiaire du fil est deux à trois fois plus grande («Cu-O120» : 18% et «Cu-O270» : 43%). Après 8 minutes de recuit, le matériau «Cu-O270» présente une microstructure complètement recristallisée, alors que des zones déformées sont encore présentes dans le matériau «Cu-O120», principalement dans la zone périphérique (Figure 6.13). La Figure 6.14 présente les microstructures des deux matériaux complètement recristallisés après 10 minutes de recuit. Une fraction d'environ 45% de joints type  $\Sigma 3$  est obtenue pour ces deux matériaux (Figure 6.15). Les distributions des joints CSL sont similaires à celles mesurées dans les matériaux étudiés précédemment.

Le cuivre «Cu-O270» présente une cinétique de recristallisation plus rapide que le matériau de référence. Ce résultat est surprenant car les valeurs d'allongement à rupture sont très différentes. On s'attendait alors, compte tenu d'un allongement à rupture proche de 30 %, à ce que les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» recristallisent beaucoup moins

rapidement que le matériau de référence. Ainsi, dans un premier temps, il sera important de vérifier les valeurs d'allongement à rupture pour les matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270».

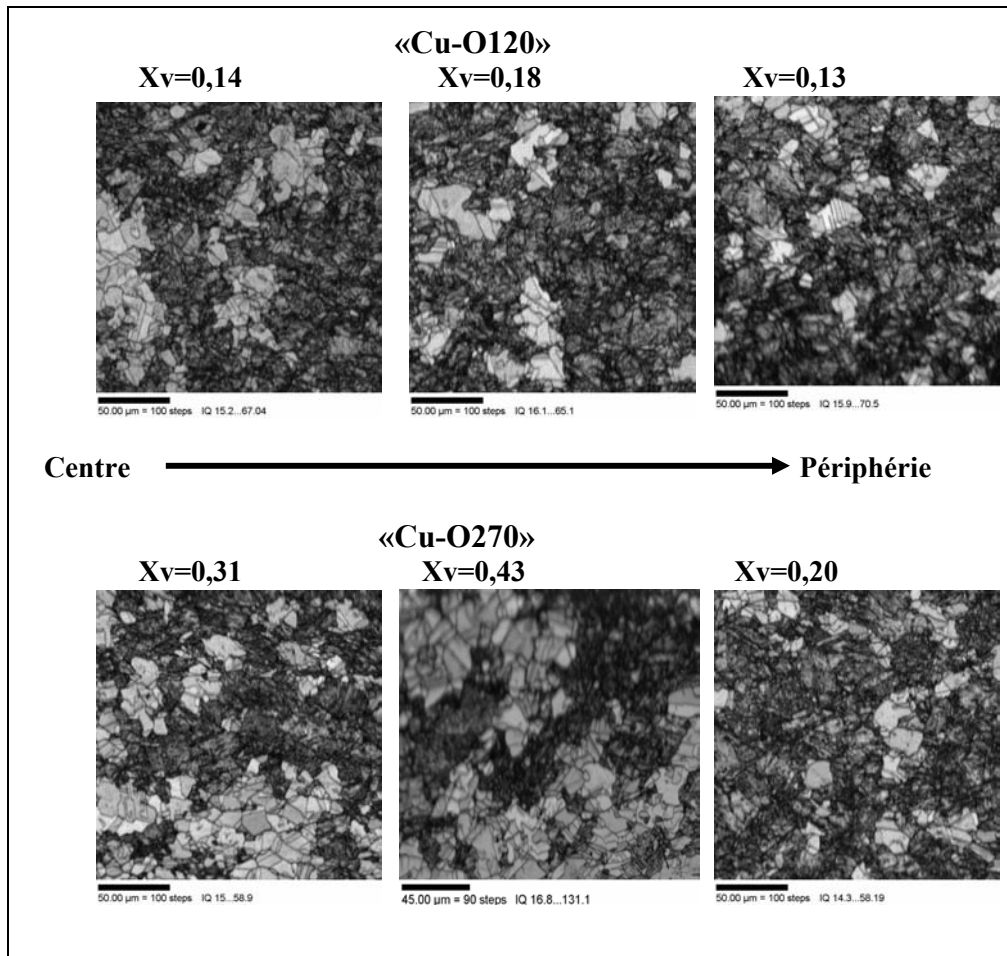


Figure 6.12 : Matériaux «Cu-O120» et «Cu-O270» partiellement recristallisés (recuit 2 minutes à 260°C). Microstructure des échantillons en indice de qualité reconstruite par OIM.

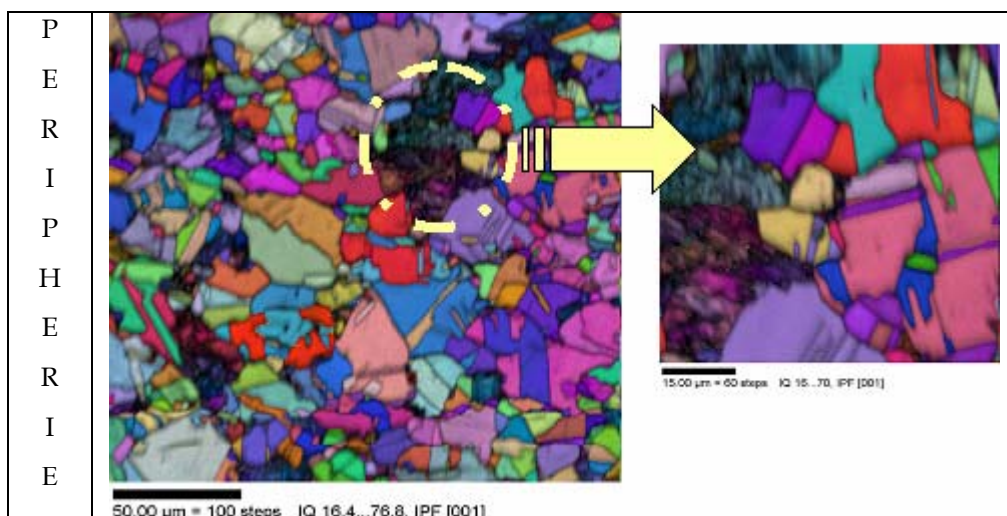


Figure 6.13 : Matériau «Cu-O120» partiellement recristallisé (recuit 8 minutes à 260°C), distribution des plans {hkl} superposée à l'indice de qualité.

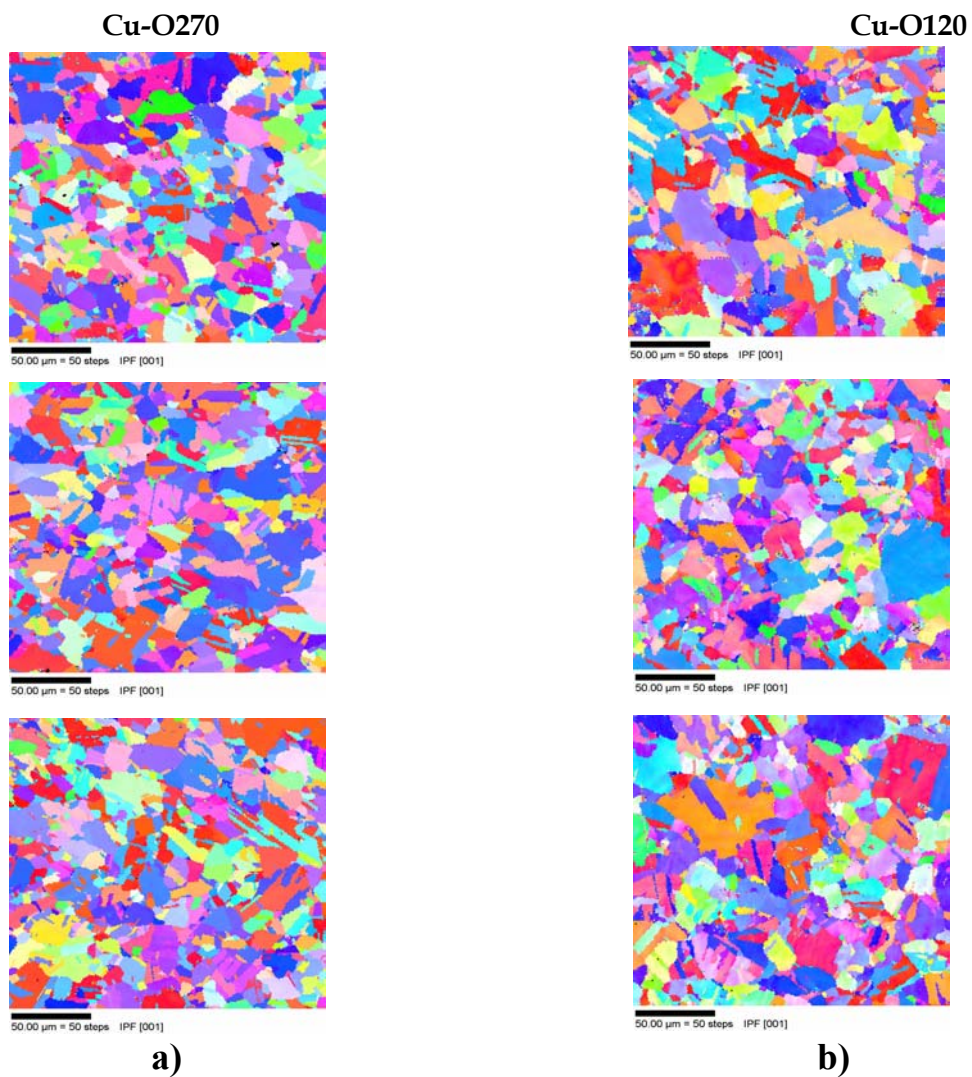


Figure 6.14 : Cartographies d'orientations des grains recristallisés. Etats complètement recristallisés (recuit 10 min à 260°C). a) Matériau «Cu-O270», b) Matériau «Cu-O120».

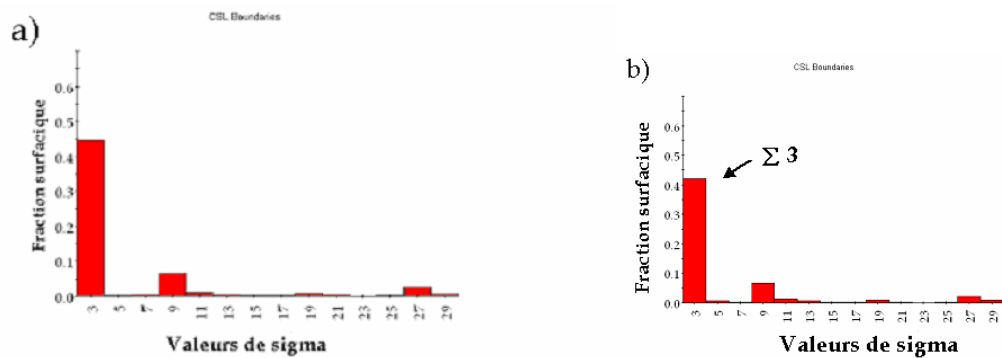


Figure 6.15 : Distributions des joints de grains CSL : a) Matériau «Cu-O270», b) Matériau «Cu-O120» (recuit de 20 min à 260°C).

## 6.5. Caractérisation en MEB et analyse EDX des oxydes

Dans le matériau contenant 270 ppm d'oxygène, une forte population de précipités de tailles différentes, de forme sphérique ou ellipsoïdale a été observée ( Figure 6.17). Les précipités de forme sphérique ont une taille inférieure à 300 nm. La distribution des précipités de forme ellipsoïdale varie entre 400 nm et 1,5  $\mu\text{m}$  et leur taille moyenne est d'environ 0,9  $\mu\text{m}$  (Figure 6.18). Le spectre EDX de ces précipités se compose des pics associés au cuivre et d'un pic associé à l'oxygène. L'analyse de la matrice environnante ne révèle pas de pic lié à l'oxygène. D'autre part, l'analyse du diagramme de RX indique que ces précipités sont de nature  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce qui est conforme au diagramme de phases binaire de Cu-O.

L'oxygène est pratiquement insoluble dans le cuivre (Figure 6.16), sa limite de solubilité étant de 0,03 at% à la température de l'eutectique (1066°C). Pour des températures  $\leq 700^\circ\text{C}$ , la majeure partie de l'oxygène est sous forme d'oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispersés dans la matrice.

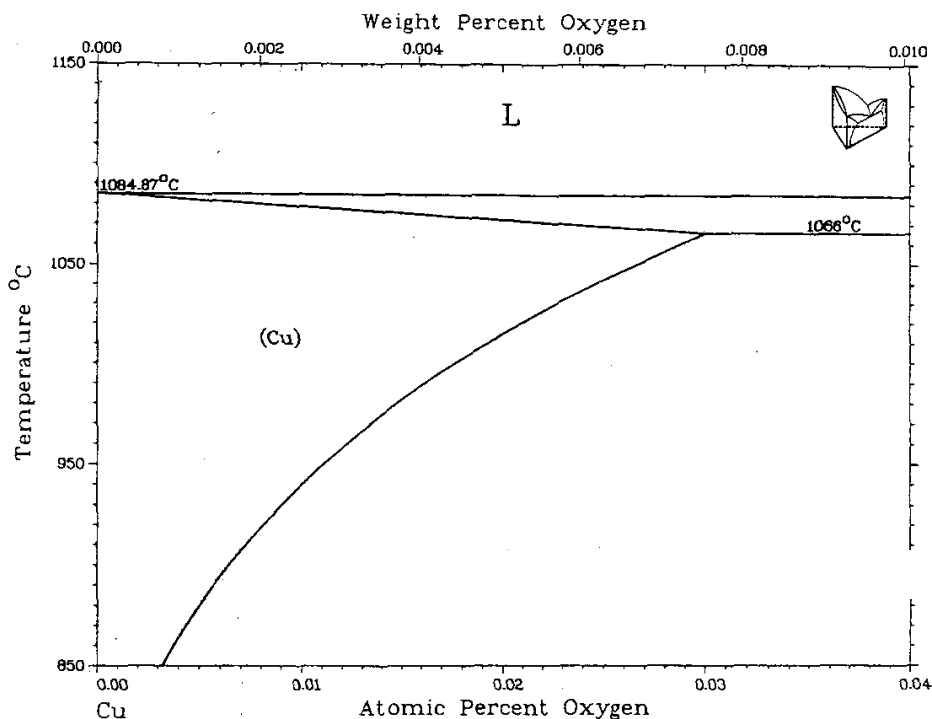


Figure 6.16 : Diagramme de phase binaire cuivre-oxygène (Cu-O) [Elliott, 1964].

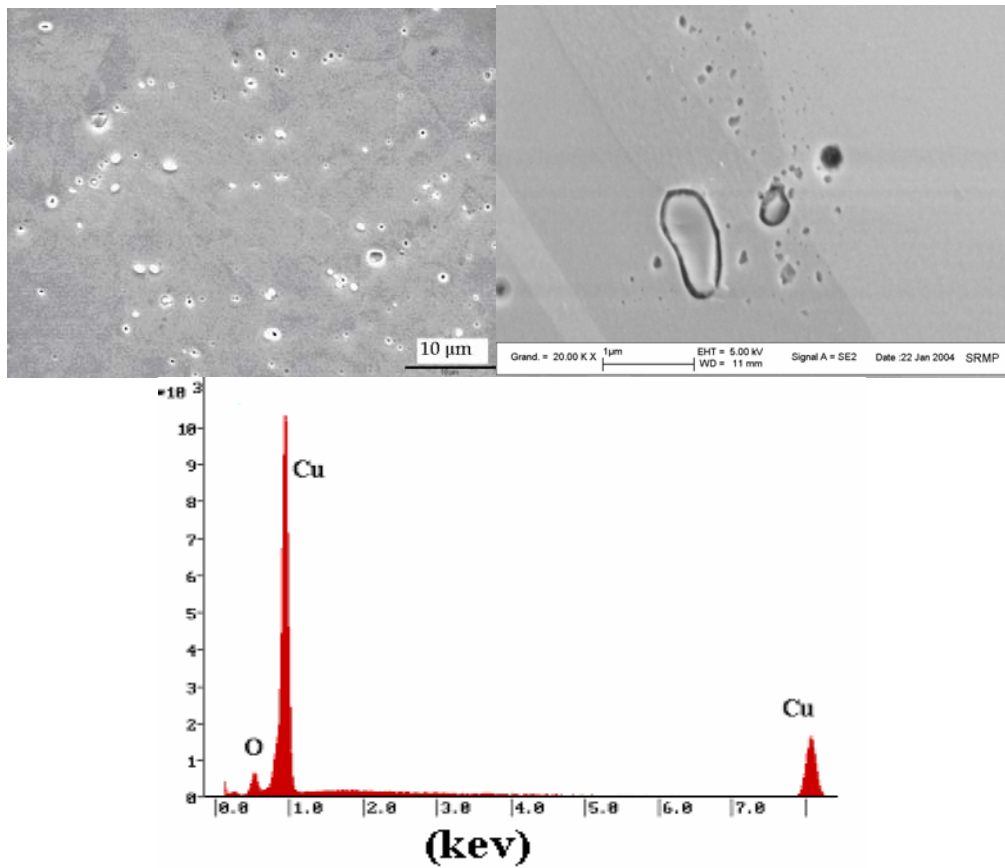


Figure 6.17 : Micrographie MEB et spectre EDX des précipités observés dans le matériau «Cu-O270».

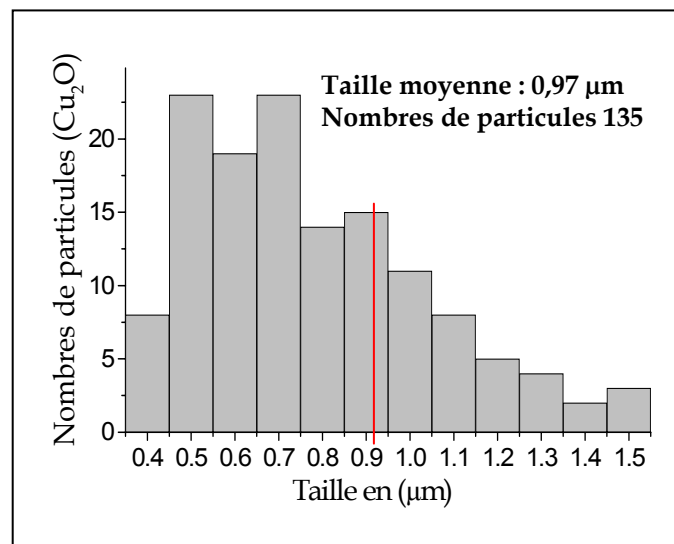


Figure 6.18 : Distribution de la taille des précipités dans le matériau «Cu-O270».

Les résultats décrits ci-dessus indiquent clairement que la recristallisation est accélérée en ajoutant de l'oxygène [Jakani et al. 2004b] :

- ◆ les observations en MET et les mesures DSC ont montré respectivement que la restauration dynamique est très avancée dans le matériau chargé en oxygène et que la température de recristallisation diminue quand le taux d'oxygène augmente.
- ◆ les résultats d'EBSD, sur des échantillons partiellement et complètement recristallisés, ont montré que la fraction recristallisée par unité de surface augmente avec la teneur d'oxygène.

D'après ces résultats et les données de la littérature, deux mécanismes différents peuvent être avancés pour expliquer l'effet de l'oxygène sur la cinétique de recristallisation du cuivre :

- ◆ les observations réalisées en MEB ont montré que la taille moyenne des précipités est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, l'oxygène augmente le taux de germination (voir [Kozyrev et al. 1980]). Par conséquent, on peut penser à un mécanisme de germination stimulée par la présence des particules d'oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Hansen (1975) a observé une accélération de la recristallisation dans le cas de particules  $\text{SiO}_2$  suffisamment grosses (supérieur à 0,5  $\mu\text{m}$ ), ce qui correspond à la taille de nos oxydules. Malheureusement, ce mécanisme n'a pas été observé expérimentalement, ni par EBSD ni par MET.
- ◆ l'oxygène peut se combiner avec les impuretés nocives pour les précipiter sous forme d'oxydes métalliques, d'où une diminution de la température de recristallisation. Cette hypothèse valide nos observations de la sous-structure de l'état tréfilé du matériau chargé en oxygène.

# Conclusion générale et perspectives





## Conclusion générale

Notre travail avait pour but de comprendre comment la présence d'une très faible quantité d'impuretés résiduelles (1 à 10 ppm en poids de S et de Pb) retarde la recristallisation et altère le comportement au recuit des fils de cuivre industriel. Ceci suggérait une analyse fine des mécanismes de la recristallisation en présence de ces impuretés. En parallèle, nous avons essayé de mieux appréhender l'influence de l'oxygène sur la cinétique de recristallisation des fils de cuivre en présence d'impuretés. La démarche adoptée a consisté à caractériser tout d'abord les étapes de déformation à chaud et à froid, puis à suivre l'évolution des cinétiques de recristallisation au cours de recuits simulant les conditions industrielles. Cinq matériaux ont fait l'objet de cette étude : un matériau de référence, deux pour étudier l'effet de S et de Pb et deux autres pour comprendre l'effet de l'oxygène. Nous allons maintenant résumer les résultats obtenus lors de cette étude et dégager les questions encore ouvertes concernant les effets et la localisation des impuretés.

\*\*\*\*\*

1. Après laminage à chaud, la caractérisation de la microstructure et de la texture de nos états de référence, en l'occurrence les fils "machine" de cuivre, a révélé une microstructure complètement recristallisée, très hétérogène dans la section du fil et comportant une forte proportion de macles de recuit, quelle que soit la composition chimique des matériaux. Nous avons attribué ces hétérogénéités de taille de grains à la variation de la vitesse de refroidissement lors de la mise en forme des fils entre la zone centrale et la périphérie. La taille de grains tend également à diminuer quand le taux d'impuretés augmente. Une texture partielle de fibre (i.e.  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ ), peu accusée et légèrement hétérogène dans la section, est observée.

2. Après tréfilage à froid, il y a renforcement des composantes de la texture de laminage à chaud (i.e. textures de fibres  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  minoritaire et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  majoritaire), typique des matériaux c.f.c. à moyenne ou forte énergie de défauts d'empilement. **L'acuité de la texture augmente avec le taux d'impuretés.** Par ailleurs, l'énergie stockée lors du tréfilage augmente avec la teneur en impuretés. Elle est plus élevée dans les cristallites appartenant à la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  que dans ceux appartenant à la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , mais **la**

**différence d'énergie entre ces deux fibres s'amenuise quand le taux d'impuretés augmente.**

L'analyse locale par EBSD a mis en évidence des zones de la microstructure très fragmentées dans lesquelles la taille des grains est assez petite et la désorientation intergranulaire est particulièrement élevée. Ces régions constituent généralement des sites potentiels de germination lors de la recristallisation.

Les observations par microscopie électronique en transmission ont associé aux deux familles d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  une sous-structure dite cellulaire. Des cellules de dislocations bien marquées ont été observées au sein des grains d'orientation  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , alors que des cellules moins bien définies caractérisent la deuxième orientation  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ . En revanche, les grains d'orientation  $\langle 011 \rangle // \text{DN}$  appartenant à la partie aléatoire de la texture ont été reliés à une sous-structure lamellaire (bandes de déformation).

Dans les différents matériaux, le même type de sous-structure de déformation a été observé. Cependant, dans le matériau le plus chargé en impuretés, une taille de cellules de dislocations plus faibles et la présence de dislocations isolées au sein des cellules ont été mises en évidence. **Ces résultats montrent clairement que, durant le tréfilage, la formation des sous-structures cellulaires observables dans le matériau de référence, a dû être freiné par la présence des impuretés dans les matériaux contenant du soufre et du plomb.**

### 3. L'étude détaillée des états recuits a permis d'établir les mécanismes suivants :

Nous avons démontré que l'affinement des parois et la coalescence des cellules permettent d'atteindre une taille suffisante, nécessaire à la création des premiers germes de type  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ . Cette restauration statique, observée aussi bien dans les zones proches de joints de grains qu'à l'intérieur des grains, permet de réduire la densité de dislocations dans les grains  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  et leur confère une configuration stable (minimum d'énergie). Cependant, la germination proche d'un joint de grains étant le mécanisme majoritairement observé, on peut penser que la restauration «intragranulaire» des cellules de dislocations ne peut pas conduire au développement des nouveaux germes. La première configuration est en effet beaucoup plus favorable, puisqu'il existe une forte désorientation et une grande différence d'énergie stockée entre le germe potentiel et le grain voisin. Compte tenu des mesures d'énergie stockée réalisées sur l'état tréfilé, les cellules de faible énergie  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  tendent à se développer en premier. Cependant, le taux de déformation étant faible (faible différence d'énergie stockée), les grains d'autres orientations que  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  (par exemple

$\langle 111 \rangle // \text{DN}$ ) arrivent à se développer dans la matrice écrouie. Ceci explique le fait que la texture de recristallisation n'est pas majoritairement  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ , mais conserve les composantes principales de l'état déformé, l'acuité de la texture de recristallisation étant faible. La fraction volumique de cristallites appartenant aux deux fibres  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  tend à diminuer, alors que celle des orientations aléatoires augmente notablement (de l'ordre de 80%) pour le matériau de référence. Ces orientations proviennent non seulement de la croissance d'orientations présentes initialement, mais aussi du mécanisme de maclage qui génère de nouvelles orientations.

La cinétique de recristallisation varie entre les matériaux, elle est plus lente quand la teneur en impuretés augmente. Le temps d'incubation augmente avec le taux d'impuretés, ce qui peut être expliqué d'une part par la sous-structure cellulaire moins bien formée durant le tréfilage du matériau chargé en impuretés. **La présence des impuretés (en solution solide ou sous forme de petits précipités) gêne le mouvement des dislocations et/ou des sous-joints.** D'autre part, la phase de coalescence/croissance des cellules est également ralentie dans les matériaux les plus chargés en impuretés pour les mêmes raisons. Cela a donc pour effet de ralentir la restauration, et par conséquent la formation des germes au sein de la matrice de cuivre. **Une hypothèse de ralentissement de la mobilité des joints de grains en présence d'impuretés peut être également formulée pour expliquer une vitesse de croissance de grains ralentie.**

4. Concernant l'effet de l'oxygène, l'analyse des états tréfilés montre qu'il ne semble pas y avoir d'effet marquant de cet élément sur l'évolution de la texture, ni sur celle de la microstructure, à l'échelle de l'EBSD. En revanche, l'analyse de la sous-structure de déformation en MET a mis en évidence une restauration très avancée dans le matériau le plus chargé en oxygène (des germes potentiels exempts de dislocations près de joints de grains sont également présentes). Cette restauration dynamique est certainement facilitée par le piégeage des impuretés par l'oxygène.

Par ailleurs, la taille des oxydes suggère la possibilité d'un mécanisme de germination induite par la présence de particules (PSN), qui n'a cependant pas pu être observé.

\*\*\*\*\*

## Perspectives

Cette étude a permis de caractériser finement les mécanismes de recristallisation de plusieurs matériaux présentant des taux d'impuretés différents.

Deux problèmes majeurs subsistent : la localisation et la nature chimique des impuretés, ainsi que la maîtrise des éléments nocifs dans les matériaux étudiés.

Pour le premier point, il serait intéressant de faire des analyses par spectroscopie Auger pour détecter l'éventuelle présence d'impuretés aux joints de grains. Aux concentrations auxquelles nous travaillons, cette technique semble adaptée. Le cuivre étant très ductile, les méthodes usuelles (déformation à température ambiante ou à froid) de fragilisation ne permettent pas d'avoir une fraction importante de fractures intergranulaires. Des essais de traction à chaud sous atmosphère contrôlée sont alors nécessaires.

L'étude d'autres matériaux mieux définis en terme d'impuretés, voire même la préparation d'échantillons de cuivre synthétique dopé avec des impuretés en concentrations bien définies, en présence ou non d'oxygène, s'impose pour mieux quantifier leurs effets sur les mécanismes de recristallisation.

Concernant l'effet de l'oxygène sur la phase de germination, des observations "in-situ" en MET seraient souhaitables pour préciser le mécanisme mis en jeu comme le PSN.

Cette analyse des mécanismes de recristallisation du cuivre en présence d'impuretés et d'oxygène permet de mettre en avant un certain nombre d'idées pour améliorer la qualité des fils de cuivre. Ces améliorations pourraient être apportées lors du choix de la matière première et de la fabrication du fil machine.

◆ *Choix de la matière première* : il semble que les principales impuretés ne modifient pas *a priori* notablement les mécanismes de recristallisation. Sans dépasser les limites seuils bien connues pour les différents éléments (5 ppm pour le soufre et 1 ppm pour le plomb), on pourrait estimer une valeur limite du taux total d'impuretés. En effet, il semble qu'en première approximation une évolution linéaire existe entre l'allongement à rupture et le pourcentage en impuretés (base de données industrielles confidentielle). Ceci justifie la réalisation de mélanges de cathodes de qualités différentes. Une solution optimale, mais aléatoire, serait bien sûr de mettre en évidence un ou des contre poisons.

◆ *Fabrication du fil machine* : l'ajout d'oxygène tend à améliorer l'allongement à rupture. Une optimisation du taux d'oxygène et surtout de la distribution de taille des oxydes permettrait

peut-être de développer le mécanisme de PSN en proportion importante, donc d'augmenter la vitesse de germination, à condition de ne pas se heurter à des problèmes de fragilisation.



## Références bibliographiques :

- [Adams et al. 1993] B.L. Adams, S.I. Wright, K. Kunze, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 24A, p. 819 (1993).
- [Ananthan et al. 1991] V.S. Ananthan, T. Leffers, N. Hansen, *Materials Science and Technology*, Vol. 7, p. 1069 (1991).
- [Aust et Rutter, 1959] K.T. Aust et J.W. Rutter, *Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E.*, Vol. 215, p. 119 (1959).
- [Bailey et Hirsch, 1962] J.E. Bailey, P.B. Hirsch, *Proceedings of Royal Society of London A*, Vol. 267, p. 11 (1962).
- [Barrett, 1940] C.S. Barrett, *Trans AIME* 137, p. 128 (1940).
- [Baudin et al. 2001] T. Baudin, F. Julliard, R. Penelle, *Journées Joints de Grain et Recristallisation*, Piriac-sur-Mer (2001).
- [Baudin et al. 2003] T. Baudin, F. Julliard, R. Penelle, *La revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux*, p. 193 (2003).
- [Bay et al. 1992] B. Bay, N. Hansen, D.A Hughes, D. Kulhmann-Willsdorf, *Acta Metallurgica and Materialia*, Vol. 40, N°2, p. 205 (1992).
- [Beck et Hu, 1966] P. Beck, H. Hu, *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, The American Society of Metals, Metal Park, Ohio, p. 393 (1966).
- [Beck et Sperry, 1950] P.A. Beck, P.R. Sperry, *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, p. 150 (1950).
- [Bourelier et Héricy, 1968] F. Bourelier and J.Le Héricy, *7<sup>ème</sup> Colloque de métallurgie*, p. 33 Juin (1968).
- [Branger et al, 2000] V. Branger, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle, *Proceedings of the 21<sup>st</sup> Risø Inter. Symp. on Materials Science : Recrystallization-Fundamental Aspects and Relations to Deformation Microstructure*, p. 257 (2000).
- [Brown, 1961] N. Brown, *Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E.*, Vol. 221, p. 236 (1961).



- [Bunge 1965] H.J. Bunge, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 56, p. 824 (1982).
- [Cagliotti et al. 1958] G. Cagliotti, A. Paoletti and F.P. Ricci, "*Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*", *Nucl. Instr.*, Vol. 3, p. 223 (1958).
- [Chin, 1965] G.Y. Chin, *Texturen in Forschung und Praxis*, Springer, p. 1069 (1965).
- [Coulomb 1972] P. Coulomb, *Les textures dans les matériaux cubiques*, Dunod eds, Paris (1972).
- [Coutsouradis et al. 1974] D. Coutsouradis, E. Diderrich, J. Smets, G. Crocq, L. Pauwels, *Metallurgical reports C.R.M.*, n°. 39, p. 73 (1974).
- [Delhez et al. 1982] R. Delhez, Th. de Keijser and E.J. Mittemeijer, *Z. Fresenius, Anal. Chem.*, Vol. 312, p. 1 (1982).
- [Dillamore et Roberts, 1965] I.L. Dillamore and W.T. Roberts, *Metallurgical Reviews* Vol. 10, p.22 (1965).
- [Dillamore et Katoh, 1974] I.L. Dillamore, H. Katoh, *Metal Science*, Vol. 8, p. 73 (1974).
- [Diligent-Berveiller, 2000] Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2000).
- [Dingley 1987] D.J. Dingley, *Proceedings of the Eighth International Conference on Textures of Materials*, Edited by J.S. Kallend and G. Gosttein, TMS Warrendale PA, p. 189 (1987).
- [Doherty et Martin, 1962] R. D. Doherty et Martin, *J. Ins. Met.*, Vol. 91, p. 332 (1962/3).
- [Doherty et al. 1988] R.D. Doherty, G. Gottstein, J.R. Hirsch, W.B. Hutchinson, K. Lücke, E. Nes, P.J. Willbrandt, *Proceedings of the Eighth International Conference on Textures of Materials*, , Edited by J.S. Kallend and G. Gosttein, TMS Warrendale PA, p. 563 (1988).
- [Doherty et al. 1995] R.D. Doherty, I. Samajdar, C.T. Necker, H.E. Vatne, E. Nes, *Proceedings of the Sixteenth Risø International Symposium on Material Science*, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 1 (1995).
- [Doherty, 1997] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys et al. *Current issues in recrystallization: a review. Materials Science and Engineering A*, Vol. A238 p. 219 (1997).

- [Donadille et al. 1989] C. Donadille, R. Valle, P. Dervin, R. Penelle, *Acta Metallurgica*, Overview n° 82, Vol. 37, N°6, p. 1547 (1989).
- [Elliott, 1964] R.P. Elliott, in "*Constitution of Binary Alloys*". First Supplement (McGraw Hill, New York, p. 381 (1964).
- [Engler et al. 1996] O. Engler, C. Escher, G. Gottstein, *Textures and Microstructures*, Vol. 26-27, p. 33 (1996).
- [English et Chin, 1965] A.T. English and G.Y. Chin, *Acta Metall*, Vol. 13, p. 1013 (1965).
- [Equilibrium diagrams of copper alloys, 1963] Equilibrium diagrams of copper alloys. CDA publication 44, CDA, London, (1963).
- [Ermen et al. 1986] F. Ermen, U. V. Schlippenbach, and K. Lücke, *Acta Materialia*, Vol. 34 (11), p. 2105 (1986).
- [Etter et al. 2002] A.L. Etter, M-H. Mathon, T. Baudin, V. Branger, R. Penelle, *Scripta Materialia*, Vol. 46, p. 311 (2002).
- [Ferry, 2004] J-C. Ferry, *Société Lensoise du Cuivre*, communication privée (2004).
- [Feyaerts et al, 1996] K. Feyaerts, P. Huybrechts, J. Schamp, J. Van Humbeeck, B. Verlinden, *Wire Journal International*, Vol. 11, p. 68 (1996).
- [Fontaine, 1966] G. Fontaine, *Journal de Physique*, Vol. 27, p. 201 (1966).
- [Fridman et al. 1975] E.M. Fridman, C.V Kopezky and L.S. Schvindlerman, *Z. Metallkd.*, 66 p. 533 (1975).
- [Gerber et al. 2003] Ph. Gerber, J. Tarasiuk, T. Chauveau, B. Bacroix, *Acta Mat.* Vol. 51, p. 6359 (2003).
- [Gottstein, 1984] G. Gottstein, *Acta Metallurgica*, Vol. 32, N°7, p. 1117 (1984).
- [Grewen, 1966] J. Grewen, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 57, p. 581 (1966).
- [Grewen et al. 1977] J. Grewen, T. Noda, D. Sauer, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 67, p. 260 (1977).
- [Guilemany et al. 1993] J.M Guilemany, J. Fernández, F. Pergrin and O. Guixà, *Materials Science Forum* Vol. 113-115, p. 655 (1993).
- [Haessener, 1978] F. Haessner, *Recrystallization of Metallic materials*, editor F. Haessner, second edition, Riederer Verlag, Stuttgart, p. 1 (1978).

- [Hansen et Anderko, 1958] M. Hansen et K. Anderko, Constitution of binary alloys. Mc Graw-Hill, N.Y. (1958).
- [Hansen et al. 1978] J. Hansen, J. Pospiech, K. Lücke, Tables for Textures Analysis of Cubic Metals, Springer Verlag Berlin, Heidelberg New-York, (1978).
- [Hansen, 1990] N. Hansen, Materials Science and Technology, Vol. 6, p. 1039 (1990).
- [Hansen, 1992] N. Hansen, Scripta Metallurgica and Materialia, Vol. 27, p. 1447 (1992).
- [Hargue et al. 1959] C.J. Mc. Hargue, L. K. Jetter et J.C. Ogle, Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E, Vol. 215, p. 831 (1959).
- [Hatherly et Malin, 1979] M. Hatherly et A.S. Malin, Metals Tech., Vol. 6, p. 308 (1979).
- [Helming, 1994] K. Helming, Materials Science Forum, Vol. 157-162, p. 363 (1994).
- [Hérenghuel, 1960] J. Hérenghuel, "Le cuivre et ses alliages", Métallurgie Spéciale, INSTN, Enseignement du 3ème cycle, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex (1960).
- [Hirsch et Lücke 1988] J.Hirsch, K. Lücke, Acta Metallurgica, Vol. 36, N°11, p. 2863 (1988).
- [Hibbard, 1950] W. R. Hibbard, Jr, Trans. AIME, Vol. 77, p. 581 (1950).
- [Humphreys et Hatherly, 1995] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon Press (1995).
- [Hughes, 1995] D.A. Hughes, Proceedings of the Sixteenth Risø International Symposium on Material Science, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 63 (1995).
- [Hu, 1986] H. Hu, Proceedings of The Seventh Risø International Symposium, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 75 (1986).
- [Hughes et Hansen, 1991] D.A. Hughes et N. Hansen, Materials Science and Technology, Vol. 7, p. 544 (1991).
- [Hughes et Hansen, 1993] D. Hughes, N. Hansen, Metallurgical Transactions A, Vol. 24A, p. 2021 (1993).
- [Hughes et Hansen, 1997] D. Hughes, N. Hansen, Acta Materialia, Vol. 45, N°9, p. 3871 (1997).

- [Hughes et Hansen, 2000] D.A. Hughes, Proceedings of the Sixteenth Risø International Symposium on Material Science 21, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph, Roskilde, Denmark, (2000).
- [Jakani et al. 2004a] S. Jakani, M-H. Mathon, M. Benyoucef, Ph. Gerber, T. Baudin, C-H. de Novion, Journal of neutron research, Vol. 12, n°1-3, p. 249 (2004).
- [Jakani et al. 2004b] S. Jakani, M-H. Mathon, Ph. Gerber, M. Benyoucef, C-H. de Novion, T. Baudin, Materials Science Forum, Vols. 467-470, p. 471 (2004).
- [Julliard, 2001] Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11 (2001).
- [Kallend et al. 1984] J.S. Kallend, Y.C.Huang, Metal Science, Vol. 18, p. 381 (1984).
- [Kawasaki et Takeuchi, 1979] Y. Kawasaki, and T. Takeuchi, , Scripta metall., Vol.14, p. 183 (1979).
- [Kröner, 1958] E. Kröner, Zeitschrift Physik, Vol. 151, p. 504 (1958).
- [Kozyrev et al. 1980] A.S. Kozyrev, Yu. I. Kazaktin and S. F. Lyapkin, Phys. Met. Metall., Vol. 47, n°4, p. 105 (1980).
- [Kuhlmann-Willsdorf et Hansen 1991] D. Kuhlmann-Willsdorf, N. Hansen, Scripta Metallurgica and Materialia, Vol. 25, p. 1557 (1991).
- [Ly, 1996] M. Ly, Rapport de stage de DEA Métallurgie et Matériaux, INSTN, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, (1996).
- [Maeder et al, 1992] G. Maeder, J.L. Lebrun and J.M. Sprauel, Pub. Sci. Technol., ENSAM Paris, p.29 (1992).
- [Mackay et Smith, 1966] K. E. Mackay and G. A Smith, Trans. Inst. Min. Met., Vol. 75, p. 269 (1966).
- [Matthies et Vinel, 1982] S. Matthies, and G. W. Vinel, Physica Status Solidi, p. 112 (1982).
- [Necker, 1997] C. T. Necker, thèse de doctorat, Drexel University, (1997).
- [Paillard, 1994] P. Paillard, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, (1994).

- [Pawlik et al. 1988] K. Pawlik, J. Pospiech, and K. Lücke, Eight International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 8), Mexique, TMS Warrendale, p. 105 (1988).
- [Pawlik et al. 1991] K. Pawlik, J. Pospiech, K. Lücke, Textures and Microstructures, Vols. 14-18, p. 25 (1991).
- [Pops et Holloman, 1994] H. Pops, J. Holloman, Wire Journal International, Vol. 5, p. 70 (1994).
- [Rajmohan et al. 1997] N. Rajmohan, Y. Hayakawa, J.A. Szpunar, J.H. Root, Acta Materialia, Vol. 45, N°6, p. 2485 (1997).
- [Ravichandra et Prasad, 1992] N. Ravichandra, Y.V.R.K. Prasad, Mat. Sc. and Eng., A156, p. 195 (1992).
- [Read, 1953] W.T. Read, Dislocations in Crystals, Mc Graw Hill, (1953).
- [Riddha et Hutchinson, 1982] A.A. Riddha, W.B. Hutchinson, Acta Metallurgica and Materialia, Vol. 30, p. 1929 (1982).
- [Roe, 1965] R. J. Roe, J. Appl. Phys., Vol: 36, p. 4329 (1965).
- [Rodriguez-Caravajal, 1990] J. Rodriguez-Caravajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUC, Toulouse, France, Vol. 127, (1990).
- [Roisnel et Rodriguez, 2001] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, Materials Science Forum, Vol. 378-381, p. 118 (2001).
- [Rouquerol et Zielenkiewicz, 1986] J. Rouquerol et W. Zielenkiewicz, Suggested practice for classification of calorimeters. Thermochemica Acta, Vol. 103, p. 89 (1986).
- [Ruer et Baro, 1977] D. Ruer, and R. Baro, Adv. x-Ray Anal., Vol. 20, p. 187(1977).
- [Schamp et al. 1996] J. Schamp, B. Verlinden, J. Van Humbeeck, Scripta. Materialia, Vol. 34 pp. 1667-1672 (1996).
- [Schmidt, 1989] J. Schmidt, Thermochem, Acta, Vol. 151, p. 133 (1989).
- [Shin et al. 2000] H.J. Shin, H.T. Joeng and D.N. Lee, Mater Sci. Eng., Vol. A279 p. 244 (2000).
- [Smith, 1971] G. A. Smith, Journal Institute of Metals, Vol. 99, p. 32 (1971).

- [Sprael, 1988] J.M. Sprael, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), (1988).
- [Vadon, 1981] A. Vadon, Thèse de doctorat, Université de Metz, (1981).
- [Virnich et Lücke 1978] K.H. Virnich, K. Lücke, Proceedings of the fifth International Conference on Textures of Materials, p. 397 (1978).
- [Warren et Averbach, 1950] B.E. Warren et B.L. Averbach, J. Appl. Phys, Vol. 21, p. 595 (1950).
- [Wassermann, 1963] H. Wassermann, Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 54, p.1 (1963).
- [Williams, 1968] R. O. Williams, J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 4329 (1968).



## Annexe

### Découpe et amincissement mécanique des lames minces

Des pastilles d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  sont découpées dans le matériau massif (fil de diamètre 6,3 mm), à la micro-tronçonneuse avec une vitesse modérée pour éviter l'écrouissage et la surchauffe du matériau. On repère la direction de l'échantillon par rapport au méplat induit par le dernier laminage dans le matériau massif par une rayure. Une série de pastilles est alors collée sur un support en laiton et polie avec le papier abrasif 1200. L'eau de la polisseuse mécanique doit couler de façon continue pour éviter la surchauffe des lames au cours du polissage. L'épaisseur des lames est contrôlée de façon continue à l'aide d'un palmer. Ensuite, les échantillons sont décollés à l'acétone sous ultrasons (~ 30 minutes), la marque étant reproduite sur l'autre face, et polis un par un à l'aide du papier abrasif 1200 jusqu'à l'obtention de lames minces d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ , puis passés aux papiers 2400 et 4000. A la fin, les lames minces ont une épaisseur de 30-50  $\mu\text{m}$ , avec des faces propres et bien brillantes. Une surface propre améliore considérablement le polissage électrochimique au tenupol.

Les tranches obtenues ont pour diamètre 6,3 mm. Dans ces tranches, des lames circulaires de diamètre 3 mm sont découpées à l'aide d'un emporte pièce, tout en conservant le repère. En suivant ce protocole, la couche d'écrouissage périphérique se situe sur une épaisseur de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Les observations de la microstructure de déformation en MET sont réalisées au bord du trou transparent aux électrons, c'est-à-dire dans des zones où la couche d'écrouissage a été enlevée.

### Attaque électrochimique au Tenupol

Les lames obtenues après polissage mécanique sont ensuite amincies par attaque électrochimique dans le Tenupol de Struers. La solution d'attaque électrochimique utilisée est composée de 33% d'acide nitrique et 67% de méthanol.

Les conditions suivantes assurent un polissage doux, non agressif, permettant d'obtenir des lames de très bonne qualité :

- ◆ La tension est de 10V et le courant doit être entre 120 et 150 mA
- ◆ La température est entre -50 et -40 °C.







## Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé

---

**RESUME :** La présence d'éléments résiduels dans la matière première retarde la recristallisation et altère le comportement mécanique après recuit des fils de cuivre industriel élaborés par coulée continue. Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire de thèse avait pour objectif de comprendre le rôle de certaines impuretés (soufre, plomb), ainsi que celui de l'oxygène introduit au cours l'opération de coulée continue, sur l'état microstructural des fils après tréfilage et lors du recuit de recristallisation.

Les résultats obtenus par diffraction de neutrons ont clairement montré une corrélation entre l'énergie stockée lors de la déformation à froid dans les grains d'orientations préférentielles (fibres  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$  et  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  i.e. DN//axe de tréfilage) et le taux d'impuretés présentes dans le matériau. Ceci est en accord avec les observations en microscopie électronique en transmission (MET) qui ont mis en évidence une taille de cellules de dislocations plus faible et la présence de dislocations isolées au sein des cellules dans le matériau chargé en impuretés.

Une analyse quantitative de l'évolution de la texture en fonction du temps de recuit a montré que l'acuité de la texture diminue sans apparition de nouvelles composantes. La fraction volumique de la fibre  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  se maintient tandis que celle de la fibre  $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ , majoritaire à l'état tréfilé, diminue fortement. Nous avons également observé un allongement du temps d'incubation lors de la recristallisation pour les fils à forts taux d'impuretés.

A l'échelle microscopique, la formation des premiers germes d'orientations  $\langle 001 \rangle // \text{DN}$  s'opère par coalescence des cellules proches des joints de grains. Quant aux impuretés, elles semblent retarder le processus de restauration nécessaire à la formation des germes ainsi que la mobilité des joints de grains lors de la recristallisation, certainement par le biais d'une ségrégation inter-granulaire.

Concernant l'effet de l'oxygène, l'analyse de la sous-structure de déformation en MET a mis en évidence une restauration très avancée dans le matériau le plus chargé en oxygène. Cette restauration dynamique est certainement facilitée par le piégeage des impuretés par l'oxygène. Par ailleurs, la taille des particules d'oxydes suggère la possibilité d'un mécanisme de germination induite par la présence de particules (PSN).

## Impurities effect on the recrystallization mechanisms of wire-drawn copper

---

**SUMMARY:** The presence of residual elements in the raw material slows down the recrystallization and changes the annealing behaviour of industrial copper wires resulting from continuous casting. In this context, the work presented in this memory of thesis aimed to study and understand the role of some impurities (sulphur and lead), as well as that of the oxygen introduced before the operation of continuous casting, on the microstructural state after wire -drawing and during the annealing of recrystallization.

The obtained results by neutron diffraction clearly showed a correlation between the stored elastic energy related to the main fibers - the texture develops major  $\langle 111 \rangle // \text{ND}$  and minor  $\langle 001 \rangle // \text{ND}$  fibers - and the rate of impurities present in the material. This is in agreement with the observations in Transmission Electron Microscopy (TEM), which revealed a weaker of dislocations cells size and the presence of isolated dislocations within cells in the material with higher impurities.

A quantitative analysis of the evolution of texture according to the annealing time showed that, the acuity of texture decreases without appearance of new components. The volume fraction of the  $\langle 001 \rangle // \text{ND}$  fiber is stable, while that of the  $\langle 111 \rangle // \text{ND}$  fiber, major component in a drawn state, strongly decreases. We also observed an extension of the incubation phase during the recrystallization for the wires with high content.

At the microscopic scale, the grains related to the  $\langle 100 \rangle // \text{ND}$  fiber nucleate first by cell coalescence close to the highly misoriented grain boundary. The impurities seem to delay the process of recovery necessary to the formation of the nuclei as well as the mobility of the grain boundaries during the recrystallization, certainly by the means of an intergranular segregation.

Concerning the effect of oxygen, the analysis of the deformation substructure in TEM showed a enhanced recovery in the highly oxygen doped material. This dynamic recovery is certainly facilitated by the trapping of the impurities by oxygen. Moreover, the size of oxide particles suggests the possibility of a nucleation mechanism induced by the presence of particles (mechanism PSN).

---

**DISCIPLINE :** Chimie des matériaux

---

**Mots-clés :** Cuivre ETP - Tréfilage - Recristallisation - Microstructure - Texture - Diffraction de neutrons - MET, MEB/EBSD

---

**ADRESSES :** Laboratoire Léon Brillouin, (CEA-CNRS), CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, Université de Paris XI, U.M.R.-C.N.R.S. 8648, Bâtiment 410, 91405 Orsay, France

---