

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mohamed Khider-BISKRA.



**Faculté des Sciences Exactes, des Sciences de la Nature et de la Vie**

Département de Sciences de la Matière

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en

**Physique**

Option : Physique des Matériaux

**THEME**

**Les mécanismes de recristallisation et de croissance des grains dans les métaux et alliages métalliques légers**

**Ghania BENCHABANE**

Soutenue le : 15 /11/ 2009

Devant le jury :

Président :	A. MEGHEZZI	Prof.	Univ. Biskra
Directeur de thèse :	Z. BOUMERZOUG	Prof.	Univ. Biskra
Examineurs :	A. BELGACEM BOUZIDA	Prof.	Univ. Batna
	M. BOUABDALLAH	Prof.	ENP Alger
	D. BRADAI	Prof.	USTHB Alger
	A. CHALA	M.C.	Univ. Biskra

*A mes chers parents,  
à toute ma famille,  
à tous ceux qui me sont chers*

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	vi
----------------------	----

<b>Introduction</b>	1
---------------------	---

## Chapitre I

### **Synthèse sur les concepts théoriques de la déformation plastique et de la recristallisation**

1	Historique	6
2	Etape de déformation	9
2.1	Généralités	9
2.2	Mécanismes de la déformation plastique	9
2.2.1	Déformation par glissement	10
2.2.2	Déformation par maclage	10
2.3	Evolutions microstructurales lors de déformation	12
2.4	Energie stockée	13
2.4.1	Généralités	13
2.4.2	Energie stockée et la microstructure de déformation	14
2.4.3	Mesure de l'énergie stockée	15
3	Etapas de restauration et de recristallisation	17
3.1	Généralités	17
3.2	Restauration	18
3.3	Recristallisation	19
3.3.1	Germination	20
3.3.2	Croissance	22

3.4	Forces essentielles en recristallisation	24
3.4.1	Force motrice due à la déformation	24
3.4.2	Force motrice due aux joints de grains	24
3.4.3	Force motrice due à la précipitation discontinue	24
3.4.4	Force retardatrice due aux particules précipités	25
3.4.5	Force retardatrice due aux atomes de soluté	26
3.5	Lois de la recristallisation	27

## **Chapitre II**

### **Rappels sur la cinétique de transformation de phase à l'état solide**

1	Introduction	29
2	Transformations de phase à l'état solide	30
2.1	Généralités	30
2.2	Classification des transformations de phases	30
3	Modèle de Kolmogorov- Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)	32
3.1	Comparaison avec l'expérience	34
3.2	Effet de l'hétérogénéité de déformation	36
3.3	Effet de la restauration	36
4	Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques	38
4.1	Méthodes directes	38
4.1.1	Examen métallographique des surfaces	38
4.1.2	Diffraction des rayons X	38
4.2	Méthodes indirectes	39

## **Chapitre III**

### **Textures cristallographiques**

1	Introduction	42
2	Microtexture et macrotecture	42
3	Description de la texture dans les matériaux polycristallins	43
3.1	Représentations des orientations cristallographiques	43

3.1.1	Indices de Miller	43
3.1.2	Angles et espace d'Euler	44
3.2	Figures de pôles	47
3.3	Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC)	48
3.3.1	Définition	48
3.3.2	Détermination de la FDOC à partir de mesures expérimentales	49
4	Développement de textures dans les matériaux CFC	51
4.1	Texture de laminage	52
4.2	Texture de recristallisation	54
5	Texture des joints de grains	56
5.1	Généralités	56
5.2	Réseaux des sites coïncidents (CSL)	57
5.2.1	Indice de coïncidence	57
5.2.2	Déviations de coïncidence exacte	59

## Chapitre IV

### Matériaux et procédures expérimentales

1	Introduction	62
2	Présentation des matériaux utilisés	62
3	Diagramme d'équilibre Cu-Mn	63
4	Traitements thermomécaniques	63
4.1	Déformation plastique par laminage à froid	63
4.2	Traitement de recristallisation	65
5	Techniques expérimentales	66
5.1	Microscopie optique	66
5.1.1	Préparation métallographique des échantillons	66
5.2	Microscopie électronique à balayage	67
5.2.1	Analyse EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)	67
5.2.2	Principe de formation des diagrammes de Kikuchi	68
5.2.3	Préparation des échantillons pour l'analyse EBSD	70
5.3	Microdureté Vickers	70
5.4	Analyse par diffraction des rayons X	72

5.4.1	Mesures des textures globales par diffraction des rayons X	72
5.5	Calorimétrie Différentielle à Balayage	74
5.6	Dilatométrie	75

## Chapitre V

### Etude de la recristallisation de Cu pur laminé à froid

1	Caractérisation du Cu pur à l'état initial	77
2	Caractérisation de Cu pur laminé à froid	79
2.1	Texture cristallographique	79
2.2	Détermination de l'énergie stockée	82
3	Etude de la recristallisation du Cu pur laminé à froid	83
3.1	Evolution de la microstructure lors du recuit de recristallisation	83
3.1.1	Caractérisation par microscopie optique	83
3.1.2	Caractérisation par MEB/EBSD	86
3.2	Evolution de la microdureté lors du recuit de recristallisation	91
3.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	92
3.4	Caractérisation par dilatométrie	95
3.5	Evolution de la texture globale lors du recuit de recristallisation	95
3.6	Cinétique de la recristallisation en conditions isothermes	99
3.6.1	Détermination de la fraction recristallisée	99
3.6.2	Application du modèle classique de KJMA	100
3.6.3	Influence du taux de déformation sur les paramètres de KJMA	102
3.7	Cinétique de la recristallisation en conditions anisothermes	103
3.7.1	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	104
3.7.2	Mesures de Microdureté	106
3.7.3	Détermination des paramètres cinétiques	106

## Chapitre VI

### Etude de la recristallisation de quelques alliages Cu-Mn laminés à froid

1	Caractérisation des alliages Cu-%Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20% at en Mn) à l'état initial	114
1.1	Microstructure	114

1.2	Microdureté Vickers	114
1.3	Diffraction des rayons X	116
2	Etude de la recristallisation des alliages Cu-%Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20%) laminés à froid	117
2.1	Introduction	117
2.2	Recuit à basse température	117
	2.2.1 Caractérisation par microdureté Vickers	117
2.3	Recuit à haute température	119
	2.3.1 Caractérisation par microdureté Vickers	119
	2.3.2 Caractérisation par microscopie optique	124
2.4	Calcul d'énergie d'activation et cinétique	124
	2.4.1 Energie d'activation	125
	2.4.2 Calculs de cinétiques par le modèle KJMA	126
2.5	Caractérisation par dilatométrie	127
	<b>Conclusion générale</b>	130
	<b>Bibliographie</b>	135
	<b>Annexe</b>	

# Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant qui m'a guidé vers le bon chemin.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, Mr Zakaria BOUMERZOUG, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, de m'avoir confié ce travail, pour son aide, son soutien et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse.

Je remercie Mr Ahmed MEGHEZZI, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de bien vouloir accepter la présidence de ce jury. Je remercie aussi Messieurs : Aissa BELGACEM BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, Mabrouk BOUABDALLAH, Professeur à l'ENP (Alger), Djamel BRADAI, Professeur à l'USTHB (Alger) et Abdelouahad CHALA, Maître de Conférence à l'Université Mohamed Khider de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Mr Thierry GLORANT, directeur du Laboratoire de Chimie- Métallurgie à L'INSA de Rennes, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour son aide, ses qualités humaines et surtout d'avoir mis à ma disposition l'ensemble d'équipements permettant de réaliser une partie importante de ce travail. Je tiens à remercier particulièrement : Mme Isabelle THIBON, Maître de Conférence à l'INSA de Rennes, pour ses qualités humaines et ses précieuses aides lors de mon séjour scientifique à l'INSA de Rennes. Mes vifs remerciements vont également au Professeur Denis ANSEL, Mmes : Doïna GORDIN et Torkia DJOUAMAA ainsi que tout le personnel du Laboratoire de Chimie- Métallurgie d'avoir contribué à rendre mon séjour à Rennes assez agréable.

Je souhaite exprimer tous mes remerciements à Mr Djamel BRADAI, chef de l'équipe "Transformations de Phases, Microstructure et Texture", Laboratoire de Physique des Matériaux, Alger, et en particulier aux membres Hiba et Baya pour leurs aide et collaboration pour l'analyse de la texture.

Mes sincères remerciements vont également à mon frère Adel, Maître de Conférence à l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour ses précieuses remarques, son aide technique et ses encouragements durant la réalisation de ce travail.

Je suis reconnaissante envers tous mes collègues au département de physique, en particulier le chef de département Dr Toufik SOLTANI, de m'avoir soutenu pour mener à bien ce travail ainsi que tout le personnel des Laboratoires de Métallurgie et de Physique de l'Université de Biskra.

Merci à tous ceux que je n'aurais pas cités, de m'avoir aidé et encouragé à finaliser ce travail.



# INTRODUCTION

# Introduction

L'élaboration des matériaux métalliques est non seulement marquée par leur quantité impressionnante, produite annuellement de plus de  $10^9$  tonnes/année, mais également par la diversité de ces produits estimée de plus de 40.000 alliages métalliques [Rios et al. (2005)].

En effet, dans une logique de développement industriel et de progrès technologique, une grande partie de l'activité économique des pays industriels est rattachée exclusivement aux matériaux métalliques. Dans ce cadre, de nombreux programmes de recherche sont en plein développement pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus performants où la maîtrise des techniques de caractérisation multi-échelle devient la pièce maîtresse de l'ensemble.

Les propriétés d'emploi des métaux et alliages sont déterminées en grande partie par la nature, la morphologie et le degré de dispersion des phases qui les constituent, c'est-à-dire par la microstructure. Aujourd'hui, maîtriser la microstructure en vue d'optimiser telle ou telle propriété est réalisable par des traitements thermiques ou thermomécaniques appropriés, qui sont fondés sur les possibilités de transformations structurales.

La compréhension des divers aspects des transformations de phases devient donc nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques.

La recristallisation constitue l'une des transformations structurales les plus importantes sur le plan technologique même si elle est moins comprise sur le plan scientifique :

- ♦ L'importance technologique est bien connue depuis la Haute Antiquité; la recristallisation est utilisée d'une part pour faciliter la mise en forme ultérieure par

déformation plastique et, d'autre part pour améliorer la qualité métallurgique du produit final en raison de son influence sur la taille et les orientations des grains.

♦ Au niveau scientifique, les mécanismes physiques de base de la recristallisation ont été mis en évidence pendant les années 1950-60. Voir par exemple l'excellent livre édité par Haessner (1971), qui fait le point sur les connaissances en 1971. Ensuite, et jusqu'à la fin des années 1980, les études quantitatives des évolutions microstructurales pendant la recristallisation ont plutôt marqué le pas, essentiellement en raison de la complexité du phénomène dans les alliages industriels. Or, au cours de la dernière décennie, de nouvelles techniques expérimentales et numériques se sont développées et venues apporter une nouvelle vision au problème de recristallisation. En particulier, les mesures quantitatives des orientations moyennes par ODF (Orientation Distribution Fonction) ainsi que les observations locales au MEB (technique EBSD : Electron Back Scattered Diffraction) des sites et des orientations des grains recristallisés permettent de mieux suivre la formation des textures de recristallisation.

C'est dans ce dernier cadre, de caractérisation physique de la recristallisation, que le présent travail de thèse a été défini en se basant notamment sur les techniques suivantes : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), la diffraction de rayons X (diffractomètre de poudres, goniomètre de texture), la microdureté Vickers, la calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et la dilatométrie.

L'ensemble des travaux présentés est orienté vers l'étude de la recristallisation statique en termes de cinétique, de microstructure et de texture cristallographique. Les matériaux sur lesquels notre étude a porté sont :

♦ Le cuivre polycristallin à haute pureté (99.999 %). La recristallisation de ce matériau a fait l'objet de plusieurs travaux, notre contribution est l'étude de ce processus sous des conditions de traitement thermomécanique (paramètres de recuit et de déformation) et de certaines caractérisations qui n'ont été pas entamés.

♦ Une série d'alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %). La recristallisation de ces alliages n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure selon notre recherche. Par ailleurs, il est à noter que les alliages Cu-Mn présentent des propriétés électriques, mécaniques et magnétiques remarquablement attractives.

Le travail de thèse est structuré en six chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse sur les concepts théoriques de la déformation plastique et de la recristallisation des matériaux métalliques.

Dans le deuxième chapitre nous présentons quelques généralités sur les transformations de phases à l'état solide, le modèle de cinétique de transformation isotherme KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) et son application à l'étude de la recristallisation des matériaux métalliques ainsi les méthodes expérimentales d'études de cinétiques de transformation de phases.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de textures cristallographiques. En premier lieu, nous donnons les notions essentielles pour la compréhension qualitative (figures de pôles) et quantitative (Fonction de Distribution des Orientations Cristallines, FDOC) de la texture cristallographique d'un matériau. Nous nous intéressons par la suite au développement de texture de déformation par laminage et de texture de recristallisation dans les matériaux cfc. Nous terminons ce chapitre par une description de la structure des joints de grains. Ceux-ci jouent, bien entendu, un rôle majeur en recristallisation et en croissance de grains.

Dans le quatrième chapitre, les matériaux étudiés ainsi que les techniques expérimentales d'observation et d'analyse utilisés dans le cadre de notre étude sont présentés.

Les deux derniers chapitres (cinquième et sixième) sont destinés à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la recristallisation du Cu pur (99.999%) laminé à froid. Dans un premier temps, nous présentons une analyse de la texture de déformation par laminage à froid ainsi la détermination de l'énergie stockée dans les grains lors de la déformation plastique. Nous nous intéressons par la suite à l'évolution de la microstructure et la microdureté lors de recuit de recristallisation en conditions isothermes en mettant en évidence l'effet du taux de déformation sur ce mécanisme. Ainsi l'influence de ce dernier facteur sur les paramètres cinétiques de recristallisation déterminés par le modèle de KJMA, sera discutée. L'évolution microstructurale caractérisée par EBSD, et de la texture globale déterminée par la diffraction de rayons X, au cours du recuit de recristallisation isotherme sont présentés. Nous terminons par une étude comparative de la cinétique de recristallisation, en

conditions anisothermes, du cuivre pur laminé à froid étudiée par deux techniques expérimentales : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microdureté Vickers.

Le sixième chapitre est destiné à l'étude de la recristallisation des alliages Cu-%Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20% at en Mn) laminés à froid. Nous commençons d'abord par une caractérisation des échantillons à l'état initial en utilisant les techniques : microscopie optique, microdureté et la diffraction de RX. L'influence combinée du pourcentage atomique de Mn dans le cuivre et la température de recuit sur la cinétique de recristallisation de ces alliages est discutée. Les paramètres de cinétique de transformation sont évalués en appliquant le modèle de KJMA en mettant en évidence l'effet de la température sur ces paramètres. Nous terminons par une caractérisation par la dilatométrie effectuée sur l'alliage Cu-20% at. Mn laminé à froid.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Synthèse sur les concepts théoriques de la déformation plastique et de la recristallisation

<b>1</b>	<b>Historique.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Etape de déformation.....</b>	<b>9</b>
2.1	Généralités .....	9
2.2	Mécanismes de la déformation plastique .....	9
2.3	Evolutions microstructurales lors de déformation.....	12
2.4	Energie stockée.....	13
<b>3</b>	<b>Etapes de restauration et de recristallisation.....</b>	<b>17</b>
3.1	Généralités .....	17
3.2	Restauration .....	18
3.3	Recristallisation.....	19
3.4	Forces essentielles en recristallisation .....	24
3.5	Lois de la recristallisation.....	27

## **1 Historique**

La thématique "recristallisation" a toujours démontré son dynamisme au fil des années en sachant se renouveler, comme en témoignent les progrès techniques et scientifiques que le domaine a connu notamment depuis ce dernier siècle. Nous rappelons dans ce qui suit la chronologie des grandes avancées dans le domaine de la recristallisation :

La déformation plastique des matériaux métalliques a été pratiquée pendant des milléniums. Par exemple, les gens qui ont vécu depuis cinq mille ans dans les régions à côté du golfe persique, Irak de nos jours, ont déformé le cuivre, l'or et l'argent. Par conséquent, avec quelques connaissances sur l'écroutissage, l'adoucissement de ces matériaux par le recuit et par la déformation à chaud était déjà utilisé à cette époque. Les connaissances disponibles sur ces phénomènes sont bien récapitulées dans la citation de Biringuccio en 1540 dans le livre classique *De La Pirotechnia*.

En 1881, en Allemagne, Kalisher (1881) a déformé des lamelles en Zinc, il a suggéré que la déformation plastique "détruit la cristallinité", toutefois le recuit effectué par la suite sur ce matériau conduit à la restauration de la structure. C'était alors là que le terme "recristallisation" a été utilisé pour la première fois.

En 19<sup>ème</sup> siècle, l'invention de la métallographie par Sorby et l'utilisation du microscope optique en métallurgie [Sorby (1886, 1887)], a apporté des nouvelles perspectives pour les études de la recristallisation. Plus tard, Stead (1898) a affirmé que la recristallisation se produit par nucléation et croissance. Ainsi, il a proposé que la croissance des grains se produit par rotation et coalescence des grains, bien que Ewing et Rosenhain (1900) ont montré que le mécanisme se fait par migration des joints de grains. Ces derniers auteurs ont contribué à une meilleure compréhension de la déformation à froids des métaux, ils ont contredit notamment l'idée qui persiste pendant plusieurs années disant que les métaux déformés à froids sont amorphes. Ils ont montré également que la déformation plastique s'effectue par glissement ou par maclage, et que les deux mécanismes préservent la structure cristalline du matériau.

Cependant, seulement en 1911/12, Von Laue (1913) a découvert la diffraction des rayons X sur les matériaux cristallins, cette technique puissante a été employée plus tard pour étudier la structure cristalline des matériaux. En 1914, Rosenhain (1914) publia un livre sur un nouveau domaine de la science et l'appela "métallurgie physique". Plus tard et

dans les années 60, l'appellation de ce domaine est transformée en "science des matériaux".

En outre, les premières investigations synthétisant le phénomène de la recristallisation ont commencé vers les années 1920 [Carpenter et Elam (1920), Czochralski (1927)] et les résultats obtenus ont été traités dans un chapitre entier dans un livre [Jeffries et Archer (1924)]. Le début de cette décennie a été marqué aussi par la publication de Alterthum (1922) dans lequel il a montré que les deux processus de recristallisation et de croissance des grains ont des forces motrices distinctes. En 1924, Wever (1924) a publié les premières figures de pôle sur l'aluminium et le fer laminés à froid.

En 1931, Burgers et Louwerson (1931) ont suggéré que la texture de recristallisation des monocristaux de l'aluminium est due au mécanisme de germination orientée "théorie de germination orientée". La théorie de croissance orientée devient plus crédible seulement au début des années 50, notamment par les travaux de Beck et ses collaborateurs [Beck et al. (1950)]. En 1934, Orowan (1934), Taylor (1934) et Polanyi (1934) ont présenté, indépendamment, le concept de dislocation. Ces concepts ont facilité la compréhension de l'écroutissage et les phénomènes qui se produisent au cours de recuits thermiques des matériaux déformés. A noter qu'à cette époque, les outils expérimentaux pour obtenir des évidences microstructurales manquaient toujours.

Les études sur la cinétique de recristallisation ont été effectuées presque indépendamment de ceux réalisées sur les mécanismes de recristallisation. En 1940, il est déjà connu que la cinétique de recristallisation (fraction volumique recristallisée en fonction de temps, en conditions isothermes) obéit à la relation de KJMA Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [Kolmogorov (1937), Johnson et Mehl (1939), Avrami (1939, 1940, 1941)]. En 1941, le premier livre sur la recristallisation a été publié par Burgers (1941), ce livre présente une référence classique pendant plusieurs décennies.

En 1949, Cahn (1949) a publié au Journal de l'Institut des Métaux, son travail sur la polygonisation des monocristaux déformés et recuits. Ce processus a été observé par la microscopie optique. Ainsi en 1949, Heidenreich (1949) a observé pour la première fois, à l'aide d'un microscope électronique de transmission (TEM), les sous-grains dans l'aluminium. De ce temps là, les modèles sur "la germination" de la recristallisation par croissance des sous-grains, proposés par Beck (1949) et Cahn (1950), et par la migration



induite de joint de grains, proposée par Beck et Sperry (1950) ont été également présentés. Les deux modèles suggérés ont été basés sur des observations par microscopie optique.

En 1952, Burke et Turnbull (1952) ont récapitulé, d'une manière pratique et objective, les connaissances disponibles au début des années 50 sous forme de ce qu'on appelle les sept "lois de la recristallisation". À la fin des années 50, Lücke et Detert (1957) ont proposé la première théorie quantitative sur l'effet des solutés sur la migration des joints de grains. Au début des années 60, Doherty et Martin (1962) ont étudié l'effet des précipités sur les cinétiques de recristallisation. Ils ont montré que les gros précipités accélèrent la recristallisation par contre les fins précipités retardent cette réaction. On doit noter aussi, que l'utilisation de la microscopie électronique de transmission d'une part et les améliorations apportées sur la théorie des dislocations d'autre part ont permis de mieux caractériser la microstructure de déformation et son évolution pendant le recuit [Bailey et Hirsch (1962), Hu (1962, 1963), Swan (1963), Keh et Weissmann (1963)].

Les années soixante ont été marquées aussi par l'apparition de l'enregistrement automatique des figures de pôles directes obtenues par diffraction des rayons X ou des neutrons. Puis vers le milieu des années 1960, début 1970, les premiers travaux sur le calcul de la fonction de distribution des orientations cristallines ou ODF (Orientation Distribution Function) ont été publiés. Cette fonction permet en effet de calculer une fonction de densité d'orientations alors que les figures de pôles ne permettent d'accéder qu'à une fonction de densité de pôles de plans.

Toujours au début des années 70, un groupe de chercheurs d'Université du Sussex, sous la direction de Cahn et Doherty, a commencé une série d'études expérimentales [Ferran et al. (1971), Doherty et Cahn (1972), Bellier et Doherty (1977), Inokuti et Doherty (1978), Faivre et Doherty (1979)] sur l'influence des hétérogénéités de déformation sur la recristallisation et plus tard en 1989 la modélisation de ce processus [Rollet et al. (1989)]. De même, Haessner a organisé à Stuttgart une série de présentations sur les différents aspects de la recristallisation présentés par une douzaine d'invités spécialistes. Ces présentations ont été éditées sous forme de livre en 1971, dont la deuxième édition a été publiée en 1978 [Haessner (1978)].

Au cours de la période 80-90, on a assisté à la généralisation de l'utilisation de la représentation quantitative des textures globales grâce au calcul de l'ODF. Cette fonction, outre l'aspect caractérisation quantitative des textures, permet via un modèle de

comportement du monocristal de calculer les propriétés physiques ou mécaniques moyennes du polycristal du moins lorsqu'elles dépendent de la direction de mesure.

La dernière décennie a été marquée par l'apparition d'une nouvelle technique de diffraction : la diffraction des électrons rétrodiffusés ou EBSD dans un microscope à balayage [Randle (1992)]. Cette technique permet une analyse locale des orientations de cristallites et apporte des informations microstructurales complémentaires (désorientations inter et intragranulaires, distribution des joints de grains, localisation des sites potentiels de germination et de croissance ...) [Humphreys et Ferry (1997), Randle (2004)].

## **2 Etape de déformation**

### **2.1 Généralités**

Rappelons que la plasticité est la propriété que possède un matériau de pouvoir être déformé et de conserver la déformation acquise, après la suppression de l'effort qui l'a provoquée: la déformation est dite plastique.

La plasticité des alliages métalliques joue un rôle important dans leurs applications. En effet, elle conditionne de nombreuses opérations de mise en forme des alliages à l'état solide. Dans cette contribution, on s'intéresse particulièrement aux procédés de mise en forme à froid par déformation plastique.

La déformation plastique entraîne en plus des changements visibles de forme, des changements plus de microstructure, de propriétés physiques et mécaniques.

### **2.2 Mécanismes de la 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 du matériau et les conditions expérimentales de la déformation [Moussy et Franciosi (1990)].

#### **2.2.1 Déformation par glissement**

Le glissement des dislocations est en général caractérisé par un plan  $\{hkl\}$  et une direction  $[uvw]$  contenue dans ce plan donnant la direction du vecteur de Burgers (c'est-à-dire la plus petite période du réseau). Plusieurs systèmes de glissement sont généralement observés. Les systèmes activés traduisent la plupart du temps un glissement dans les plans

cristallographiques simples pour lesquels le frottement du réseau est faible (ce qui correspond généralement aux plans de plus grande compacité) et dans les directions également simples (directions denses) (tableau 1.1).

Plus le nombre de plans et directions de glissement d'un métal est grand, plus son aptitude à la déformation plastique est élevée. Les métaux à réseau cubique sont très plastiques, le glissement dans ces métaux pouvant s'effectuer suivant plusieurs directions. La plasticité des métaux à réseau hexagonal à empilement compacte est plus faible, ils se prêtent donc plus mal au laminage et à d'autres modes de déformation que les métaux à réseau cubique.

### 2.2.2 Déformation par maclage

Un autre mécanisme, le maclage, peut également jouer un rôle important dans la déformation plastique de certains matériaux : une partie du cristal est ainsi cisailée entre deux plans qui vont former les interfaces avec la partie non déformée (Fig. 1.1). Cette opération peut s'effectuer sous l'action d'une contrainte extérieure pourvu qu'elle ait une composante de cession adéquate.

Structure	Direction de glissement	Plan de glissement	Nombre de système
CFC	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$	12
CC	$\langle 111 \rangle$	$\{110\}$	12
		$\{112\}$	12
		$\{123\}$	24
HC	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{0001\}$ B	3
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}0\}$ PR	3
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$ PY1	6
	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{1122\}$ PY2	6

Tableau 1.1 : Systèmes de glissement des différentes structures [Philibert et al. (1998)].

Pour les hexagonaux B : basal, PR : prismatique, PY : pyramidal.

Lors de la déformation par maclage les atomes subissent donc une translation par cisaillement du réseau parallèlement au plan de macle et selon une direction dite de maclage (tableau 1.2) telle que le réseau maclé soit symétrique du réseau primitif par rapport au plan de macle.

Le maclage est un mode de déformation très important dans les matériaux dont le nombre de systèmes de glissement est réduit, par exemple ceux de structure hexagonale compacte. Dans les cristaux cubiques, qui possèdent de nombreux systèmes de glissement pour répondre à la sollicitation mécanique, le maclage apparaît comme un mode de déformation complémentaire du glissement ; il est fréquent dans les métaux CC (Fe- $\alpha$  à température inférieure à la température ordinaire); dans les métaux CFC, il est favorisé par les basses températures ou de fortes vitesses de déformation, ainsi que par une faible énergie de défauts d'empilement.

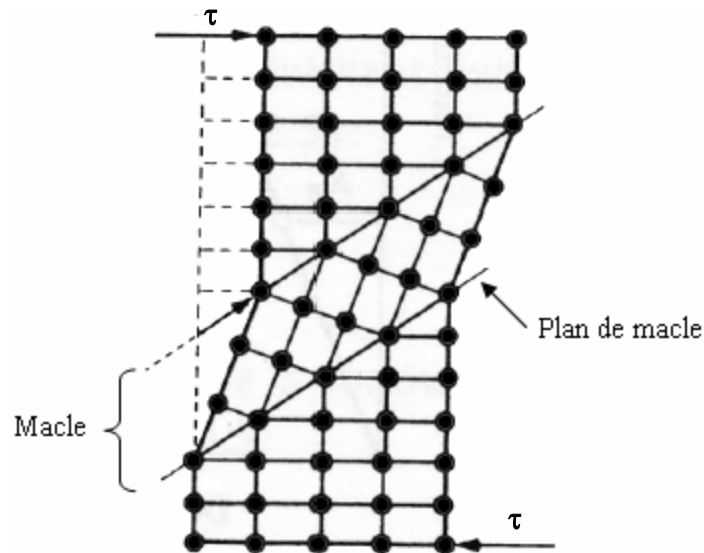


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une maclure mécanique.

Structure	Direction de macle	Plan de macle
CFC	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\{111\}$
CC	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\{112\}$
HC	$\langle 10\bar{1} \rangle$	$\{10\bar{1}2\}$

Tableau 1.2 : Les systèmes de maclage pour différentes structures [Philibert et al. (1998)].

On doit noter que la déformation par glissement conserve l'orientation du cristal, par contre la déformation par maclage change l'orientation ce qui explique que ce mode de déformation produise des textures de déformation extrêmement maquées.

### **2.3 Evolutions microstructurales lors de déformation**

La déformation plastique d'un matériau polycristallin entraîne une importante augmentation de la densité de dislocations dans le matériau. Les observations au MET montrent que les dislocations issues de l'érouissage ont tendance à se répartissent de façon hétérogène et ainsi à former des sous-structures de dislocations à l'échelle du grain, spécifique de son orientation cristallographique [Huang et Hansen (1997)]. 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 (Fig. 1.2.a). Lorsque le taux de déformation augmente, les parois des cellules s'affinent pour former des sous-joints. Cette transformation est accompagnée par une diminution de la taille des cellules [Hatherly et Malin (1979)] 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 (MDD) [Hansen (1990, 1992)] pour lesquels la densité de dislocations est particulièrement élevée. La figure 1.2.b illustre la microstructure de déformation du nickel faiblement déformé par torsion, analysée par MET [Doherty et al. (1997)]. Il est à noter qu'au plus forts taux de déformation, ces MDD se développent en bandes caractéristiques de dislocations, pouvant être des microbandes, des bandes de cisaillement ou encore des bandes de transition.

- ♦ Les microbandes sont constituées de cellules de dislocations de taille plus faible que la valeur moyenne des cellules de dislocations au sein du même matériau. Cependant, ces microbandes peuvent être plus simplement caractérisées par des doubles MDD avec une densité relativement faible de dislocations entre ces murs.

- ♦ Les bandes de cisaillement s'apparentent à des régions de faible volume pour lesquelles un cisaillement intense se produit indépendamment de la structure granulaire. Ce type d'hétérogénéités est donc constitué de zones de fortes valeurs locales d'énergie stockée. Dans les matériaux laminés, ces bandes se forment en général à  $30^\circ$  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.

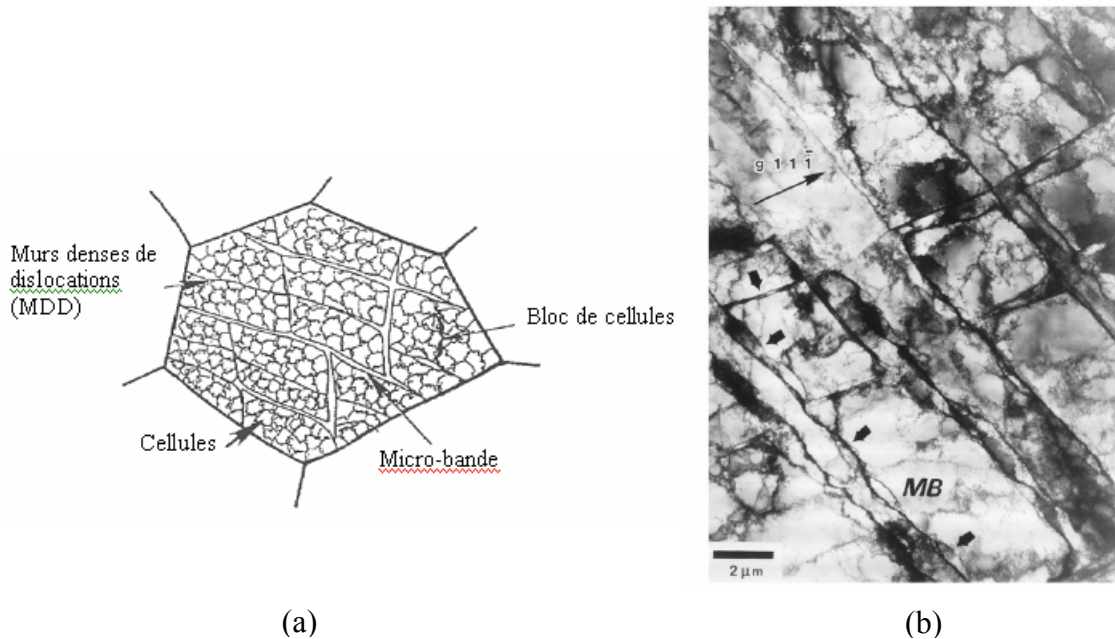


Figure 1.2 : a) Blocs de cellules denses de dislocations [Bay et al. (1992)]. b) Micrographie MET de la microstructure de déformation du nickel faiblement déformé par torsion [Doherty et al. (1997)].

- ♦ Les bandes de transition sont constituées par un ensemble de microbandes, séparant 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  $T \geq 0,2 T_f$ ), soit lors d'un recuit ultérieur même à basse température.

## 2.4 Energie stockée

### 2.4.1 Généralités

L'énergie stockée représente la quantité d'énergie mécanique retenue dans le matériau après étape de déformation plastique (de l'ordre de 10 % de l'énergie totale produite, le surplus étant évacué sous forme de chaleur durant le processus) [Humphreys et Hatherly (1995)]. Cette quantité d'énergie emmagasinée au sein du matériau varie en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que la pureté du matériau, la taille des grains, ainsi que le mode, le taux et la température de déformation. Celle-ci peut varier de façon significative

en fonction de la texture globale et plus encore à l'échelle microscopique de l'orientation cristalline des grains.

L'énergie stockée joue un rôle primordial dans les mécanismes de recristallisation ; en particulier, elle influe considérablement la mobilité des joints de grains lors de recuits thermiques.

#### 2.4.2 Energie stockée et la microstructure de déformation

L'énergie stockée est principalement issue de l'accumulation de dislocations au cours de la déformation plastique. Cette énergie stockée est approximativement donnée par l'équation suivante citée par [Humphreys et Hatherly (1995)] :

$$E = E_{dislocations} + E_{sous-joints} \quad (1.1)$$

Avec :

$$E_{dislocations} = c \cdot \rho \cdot G \cdot b^2 \quad (1.2)$$

$$E_{sous-joints} = \alpha \gamma_s / R \quad (1.3)$$

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)] :

$$\gamma_s = \gamma_m (\theta / \theta_m) [1 - \ln(\theta / \theta_m)] \quad (1.4)$$

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

Ainsi de nombreuses formulations, basées sur différentes méthodes de détermination expérimentales de l'énergie stockée, sont proposées dans la littérature pour la détermination de l'énergie stockée [Mohamed, 1999]. Nous citons en particulier les travaux de Mohamed et Bacroix (2000) et Bacroix et al. (2000, 2001). D'après ces auteurs, l'ensemble des différents types de dislocation doit être pris en compte afin d'aboutir à une expression correcte de l'énergie stockée. Ils en déduisent ainsi des formulations caractéristiques permettant l'estimation de cette énergie en fonction du caractère des dislocations constituant la microstructure du matériau déformé.

### 2.4.3 Mesure de l'énergie stockée

La détermination de l'énergie stockée est très importante pour comprendre les mécanismes de recristallisation. Nous allons présenter dans ce qui suit deux méthodes les plus utilisées pour la mesure de cette énergie. La première méthode directe, et certainement la plus simple à mettre en œuvre, est la calorimétrie différentielle à balayage DSC (Differential Scanning Calorimetry). Cette méthode permet de donner une estimation globale de l'énergie stockée. La deuxième méthode indirecte utilise les mesures d'élargissement des pics de diffraction de rayons X ou neutrons et permet d'accéder à l'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique des grains.

#### 2.4.3.1 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, largement utilisée pour les mesures d'énergie stockée, 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.

En général, les mesures calorimétriques, fournissent des valeurs légèrement supérieures à celles obtenues par d'autres techniques ne peuvent être comparées aux mesures plus locales réalisés à partir des techniques MET et MEB (basées sur la mesure des tailles de cellules de dislocations) [Miroux (1999)] et aux mesures faites par l'analyse d'élargissement des pics de diffraction de rayons X [Humphreys et Hatherly (1995)].

Parmi les études expérimentales sur la détermination de l'énergie stockée réalisées par la calorimétrie citons :

- ♦ Schmidt (1989) cité par Haessner (1990) a mesuré par calorimétrie l'énergie libérée après déformation dans quelques matériaux (Fig. 1.3). 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> et  $\gamma_{\text{SFE}}/Gb = 26$  où  $\gamma_{\text{SFE}}$  est l'énergie de défaut d'empilement, G le module de cisaillement et b le vecteur de Burgers) 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 liée à la différence d'énergie de défaut



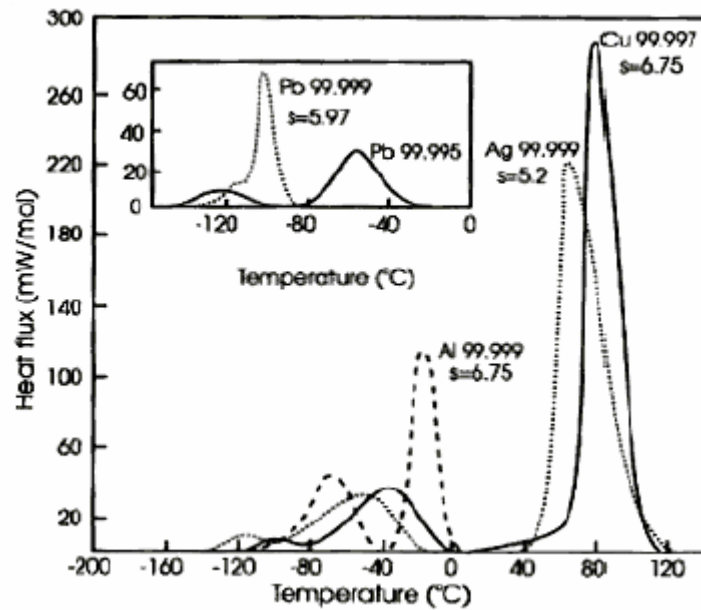


Figure 1.3 : Courbes calorimétriques obtenues après déformation par torsion à -196 °C sur du cuivre, de l'aluminium, du plomb et de l'argent [Hymphreys et Hatherly, 1995].

d'empilement intrinsèque  $\gamma_{SFE}$  dans ces matériaux.

♦ Les mesures globales par calorimétrie réalisées par Jakani (2004) sur le cuivre tréfilé à froid en présence d'impuretés (en particulier le soufre et le plomb) indiquent une augmentation de l'énergie stockée avec la teneur en impureté. Ainsi, ces mesures ont montré que les impuretés décalent la température de recristallisation vers les plus fortes valeurs.

#### 2.4.3.2 Analyse des élargissements des pics de diffraction

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 la mesure de l'énergie stockée repose sur l'analyse de l'élargissement du profil du pic de diffraction induit par les déformations (mesure indirecte de l'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique).

Plusieurs études ont été menées dans ce sens par rayons RX [Lebrun et al. (1978), Mohamed et Bacroix (2000), Borbély et al. (2000)]. 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 [Dillamore et Roberts (1965), Lebrun et al. (1978)]. Toutefois, les résultats obtenus sont limités à quelques orientations spécifiques. Cependant, 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. (1997) et Branger et al. (2000) qui ont estimé l'énergie stockée par diffraction de neutrons.

Concernant le cuivre, Gerber (2002) a déterminé par diffraction des rayons X l'énergie stockée dans du cuivre OFE (Oxygen Free Electronic) laminé à froid (réduction d'épaisseur de 70 %). Cet auteur a mesuré des valeurs d'énergie stockée pour les composantes principales de déformation de l'ordre de 11 J/mol.

Ainsi, Jakani et al. (2004) ont estimé, par diffraction de neutrons, l'énergie stockée dans des fils de cuivre tréfilés à froid (38 % en réduction d'aire) en fonction du taux d'impuretés. Ils ont trouvé que l'énergie stockée lors du tréfilage augmente avec la teneur en impuretés. Elle est plus importante dans les cristallites appartenant à la fibre  $\langle 111 \rangle // DN$  que dans ceux appartenant à la fibre  $\langle 001 \rangle // DN$  pour les types de cuivre étudiés. Par ailleurs, le rapport d'énergie entre les deux fibres diminue quand le taux d'impuretés augmente.

### **3 Etapes de restauration et de recristallisation**

#### **3.1 Généralités**

L'énergie emmagasinée dans un matériau augmente durant la déformation plastique à cause de l'introduction de nombreux défauts cristallins. Le matériau se retrouve dans un état thermodynamiquement instable. Lors d'un recuit, il a tendance à retourner dans un état plus stable grâce à l'activation de phénomènes tels que la restauration et la recristallisation.

Comme son nom l'indique la recristallisation se traduit par la formation de nouveaux grains aux dépens de la structure écroui (Fig. 1.4.c), alors la restauration permet un adoucissement du matériau par le réarrangement et l'annihilation, en général partielle, des défauts cristallins (Fig. 1.4.b).

On distingue encore :

- ♦ La croissance normale des grains, continuation du processus de recristallisation primaire lorsque tout le métal écroui a été consommé, conduisant à un accroissement continu de la

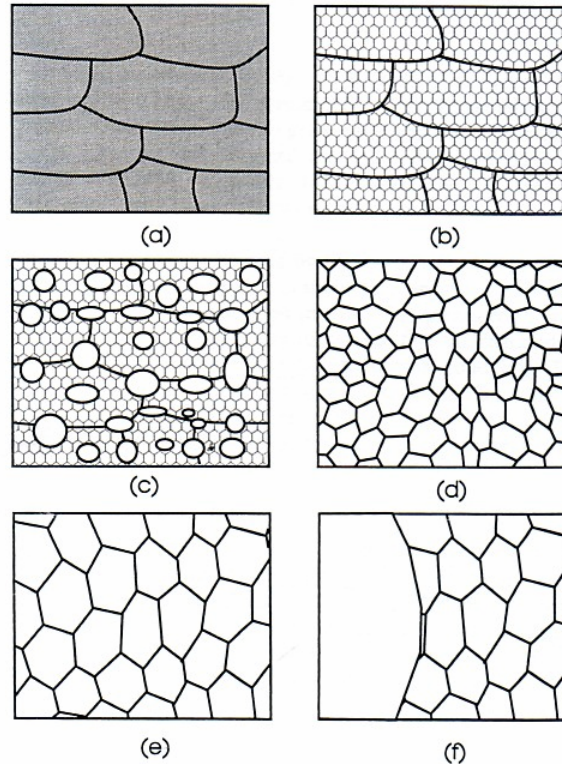


Figure 1.4 : Représentation schématique de : a) état déformé, b) état restauré, c) état partiellement recristallisé, d) état complètement recristallisé, e) croissance normale des grains et f) croissance anormale des grains [Humphreys et Hatherly (1995)].

dimension moyenne des grains (Fig. 4.1.e).

♦ La croissance anormale, ou recristallisation secondaire, au cours de laquelle un petit nombre de grains croissent aux dépens des autres (déjà recristallisés) (Fig. 4.1.f).

On doit noter que les phénomènes de restauration et recristallisation sont statiques lorsqu'ils se produisent durant le recuit d'un matériau déformé. Si la déformation a lieu à une température suffisamment élevée, les processus de restauration opèrent simultanément à la déformation et sont appelés restauration dynamique et recristallisation dynamique.

### 3.2 Restauration

La restauration est définie comme étant un processus thermique, qui se produit dans le matériau déformé, sans migration des joints à grand angle. Au cours de cette étape, on n'a pas de création de nouveaux grains, mais seulement une réduction du nombre de défauts atomique, lacunes et dislocations et réarrangements de ceux-ci en nouvelles configurations plus stables. La restauration permet un rétablissement partiel des propriétés physiques ou mécaniques du matériau écroui.

La restauration se déroule en plusieurs étapes (Fig. 1.5). Dans un premier temps les dislocations se regroupent et se condensent dans les parois délimitant des cellules dans lesquelles la densité de dislocations est plus faible. Dans un second temps, il y a réduction du nombre de dislocations de signes opposés dans les parois par annihilation et réorganisation de ces dislocations en réseaux bidimensionnels formant des sous joints, c'est l'étape de polygonisation [Haessner (1978)]. Enfin certains de ces 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 défauts 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. La texture développée pendant la déformation ne change pas de manière appréciable pendant la restauration.

### 3.3 Recristallisation

D'après un panel d'experts à ICOTOM 8 [Doherty et al. (1988)], la recristallisation d'un matériau est définie comme "les processus impliqués dans la formation et la migration de joints de grains à forte désorientation, sous l'influence de la force motrice dérivée de l'énergie stockée de déformation".

Le processus de recristallisation des métaux et alliages déformés plastiquement permet de recouvrer la ductilité et de contrôler la structure granulaire des matériaux métalliques.

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

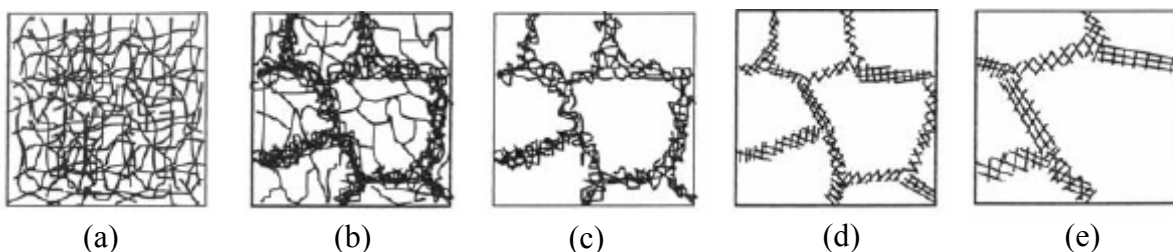


Figure 1.5 : Différents stades de restauration d'un matériau déformé dans le domaine plastique: a) enchevêtrement de dislocations, b) formation de cellules, c) annihilation des dislocations dans les cellules, d) formation des sous-grains, e) croissance de sous-grain [Humphreys et Hatherly (1995)].

### 3.3.1 Germination

Comme il a été signalé par Hutchinson (1992), la germination en recristallisation n'existe pas dans le sens classique de la formation d'une nouvelle entité lors d'une transformation. En recristallisation le problème est la formation de cristallites qui possèdent une cinétique de croissance rapide par rapport aux cristallites voisins en raison d'un double avantage de taille et de désorientation; la taille permet d'avoir un rayon de courbure de l'interface faible, donc un avantage énergétique, et la désorientation donne un avantage de mobilité de l'interface. On admet habituellement que les sites de germination sont alors les hétérogénéités de déformation, à savoir :

- ♦ autour de particules de second phase (PSN, Particle Simulated Nucleation),
- ♦ les anciens joints de grain (mécanisme SIBM, Strain Induced Boundary Migration),
- ♦ les bandes de transition,
- ♦ les bandes de cisaillement.

Ces différents sites sont associés à des types d'orientation des germes caractéristiques et donc influent directement sur les textures de recristallisation. La germination à partir des anciens joints de grains (SIBM) crée forcément des germes d'orientation parmi celles du matériau déformé, par exemple la composante R  $\{124\}\langle 211 \rangle$  dans l'aluminium qui est proche de la composante S  $\{123\}\langle 634 \rangle$  de laminage. La germination autour des particules (PSN) crée des orientations pratiquement aléatoires. Les bandes de cisaillement sont considérées comme des sites potentiels de la composante Goss  $\{110\}\langle 100 \rangle$  à la fois dans les CC et les CFC. Enfin, les bandes de transition sont souvent associées à la formation de grains proches de l'orientation cube ou de cube tourné, voire de Goss [Driver (1995)].

#### ***Mécanisme PSN (Particle Simulated Nucleation)***

Les précipités peuvent être des sites de germination lors de la recristallisation. C'est ce que l'on appelle le mécanisme PSN (Particle Simulated Nucleation) (Fig. 1.6). 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)].

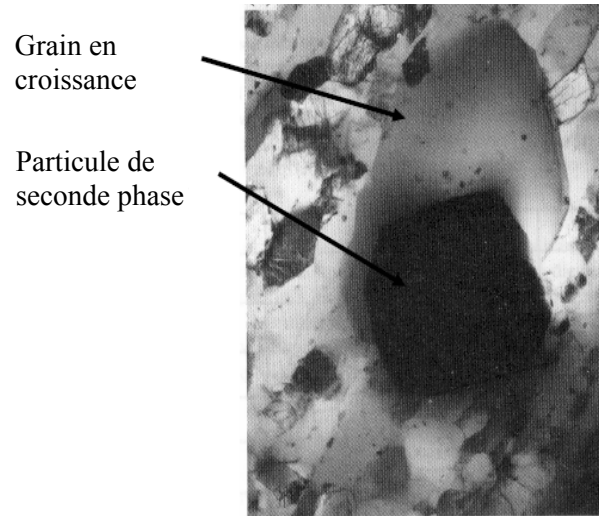


Figure 1.6 : Recristallisation d'un sous-grain près d'une particule de seconde phase dans un alliage Al-Si [Humphreys et Hatherly 1995].

### ***Mécanisme SIBM (Strain Induced Boundary Migration)***

La germination aux joints de grains pré-existants dans la matrice déformée (aussi appelée mécanisme SIBM, Strain Induced Boundary Migration) a été observée pour la première fois par Beck et Sperry (1950) à l'aide d'un microscope optique. Cependant, des études ultérieures réalisées par [Bailey (1960, 1963), Bailey et Hirsch (1962)] ont permis d'observer ce mécanisme par MET dans divers métaux faiblement déformés tels que Cu, Ni, Au, Ag et Al.

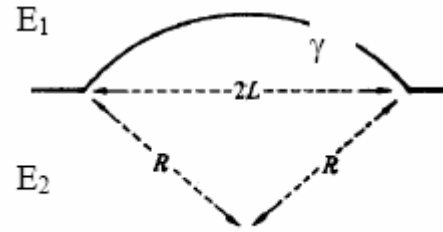
Ce mécanisme se caractérise par un "gonflement" d'une partie du joint sous l'influence de la pression qui résulte de la différence d'énergie stockée de part et d'autre d'un joint de grains, créant ainsi des zones de faible densité de dislocations pouvant croître lors de la recristallisation (Fig. 1.7.a). Ceci entraîne une condition sur la taille ( $L$ ) de segment migrant. Bailey et Hirsch (1962) ont établi cette condition (Fig. 1.7.b) qui est donnée par la relation suivante :

$$L > \frac{2\gamma}{\Delta E} \quad (1.5)$$

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



(a)



(b)

Figure 1.7 : a) Micrographie MET : mécanisme SIBM dans le cuivre déformé par tension à 14 % et recuit 5 min à 234 °C [Bailey et Hirsch (1962)].

b) Modèle de migration induite par la déformation ( $E_1 > E_2$ ) [Bailey et Hirsch (1962)].

### 3.3.2 Croissance

Les germes étant formés, le processus de recristallisation se poursuit par une migration des joints de grains au travers de la matrice sous l'action de l'énergie de déformation stockée.

La vitesse  $V$  de migration d'un joint de grains lors de l'étape de croissance est donnée par l'équation :

$$V = F \cdot M \quad (1.6)$$

Où  $M$  représente la mobilité du joint de grains et  $F$  une force par unité d'aire de joint.

La mobilité dépend :

♦ de la température : il s'agit d'un processus thermoactivé par lequel les atomes migrent pour annihiler les dislocations.

La mobilité du joint est donnée par :

$$M = M_0 \exp(-Q / KT) \quad (1.7)$$

Où  $M_0$  est une mobilité indépendante de la température,  $Q$  l'énergie d'activation,  $K$  constante de Boltzman et  $T$  la température.

♦ de la désorientation du grain en croissance avec la matrice : dans l'aluminium par exemple, 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. Par contre les joints de macles sont pratiquement immobiles (Fig. 1.8).

♦ de la pureté du métal : la figure 1.9 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.

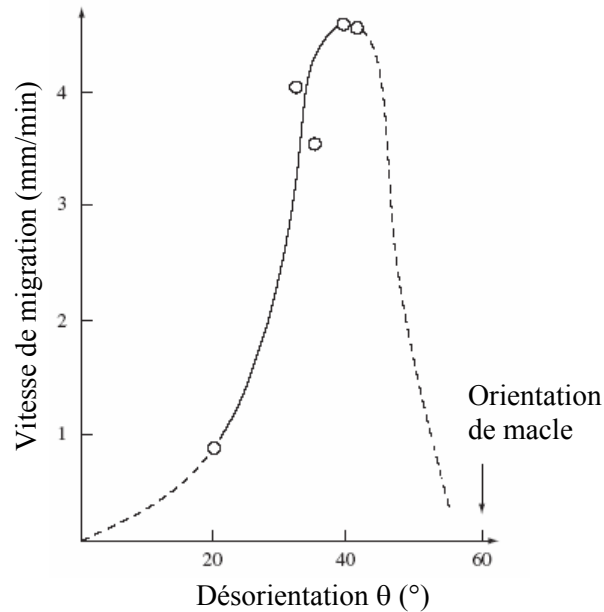


Figure 1.8 : Vitesse de croissance de grains de recristallisation à  $615^\circ\text{C}$  dans un cristal d'aluminium écroui en fonction de leur désorientation  $\theta$  autour de  $\langle 111 \rangle$  par rapport à la matrice [Liebmann et al. (1956)].

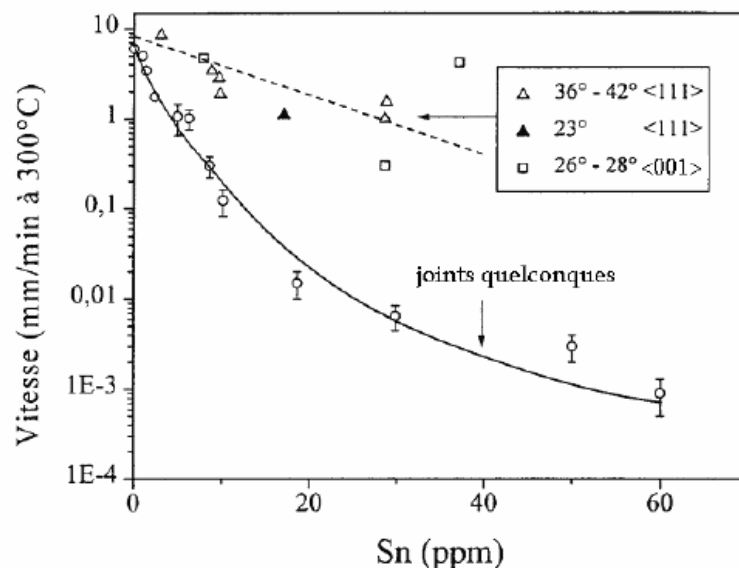


Figure 1.9 : Vitesse de migration des joints dans le plomb à  $300^\circ\text{C}$  en fonction de la teneur en Sn [Aust et Rutter (1959)].



### 3.4 Forces essentielles en recristallisation

#### 3.4.1 Force motrice due à la déformation

En recristallisation primaire, la principale force motrice est due à la densité élevée de dislocations introduites par la déformation plastique. Elle est exprimée par la relation :

$$F_N = G b^2 (\rho - \rho_0) \quad (1.8)$$

Où  $G$  est le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers,  $\rho$  et  $\rho_0$  les densités de dislocations respectivement dans les régions déformées et recristallisées.

Pratiquement, la densité de dislocations du matériau écroui est plus grande que celle du matériau recristallisé donc l'équation 1.8 s'écrit :

$$F_N = G b^2 \rho \quad (1.9)$$

Dans le cuivre, par exemple, ayant une densité de dislocation de  $10^{11}$  cm/cm<sup>3</sup> en état écroui et une densité de dislocations  $10^6$  cm/cm<sup>3</sup> après recuit avec  $G.b^2 = 10^{-8}$  N, nous obtenons une force motrice de  $10^3$  N/cm<sup>2</sup>.

#### 3.4.2 Force motrice due aux joints de grains

En croissance normale et en recristallisation secondaire, la force motrice provient de l'énergie interraciale des joints des grains. Les joints de grains se déplacent vers leur centre de courbure, pour diminuer leur aire totale et donc minimiser leur énergie. Cette force est environ 100 fois plus faible que dans le cas de recristallisation primaire.

La force motrice de croissance pour un grain de taille  $D$  est donnée par l'expression :

$$F_{gg} = \frac{2\gamma}{D} \quad (1.10)$$

Où  $\gamma$  est l'énergie du joint de grain.

#### 3.4.3 Force motrice due à la précipitation discontinue

La précipitation discontinue a lieu durant le vieillissement d'un alliage binaire dans la région à deux phases du diagramme d'équilibre. Sous ces conditions une solution solide sursaturée ( $\alpha_0$ ) se décompose généralement en une structure lamellaire formée d'une nouvelle phase  $\beta$  (précipitée riche en éléments de soluté) et une phase moins saturée ( $\alpha$ ) avec une structure similaire à  $\alpha_0$ . La réaction débute préférentiellement dans les joints de grains à grand angle et peut être exprimée par :  $\alpha_0 \rightarrow (\alpha + \beta)$

La précipitation et la recristallisation sont en compétition durant un recuit. La force motrice due à la précipitation discontinue peut être calculée à partir de la différence entre l'énergie libre  $\Delta G_c$  du cristal sursaturé dans lequel la décomposition a lieu, et à partir de l'énergie interfaciale des précipités  $\Delta G_0$  :

$$F_c = \frac{1}{v} \Delta G_c - \frac{1}{v} \Delta G_0 \quad (1.11)$$

Avec :

$$\frac{\Delta G_c}{v} \approx 2f \frac{\sigma}{\lambda} \quad (1.12)$$

Où  $v$  est le volume molaire,  $f$  la fraction volumique des précipités lamellaires,  $\lambda$  l'espacement interlamellaire et  $\sigma$  l'énergie interfaciale matrice/précipité.

Pour des concentrations faibles des atomes de soluté  $C_0$ ,  $\Delta G_c$  s'écrit comme suit [Predel (1982)]:

$$\Delta G_c = R(T - T_1)C_0 \ln C_0 \quad (1.13)$$

Où  $T$  est la température de recuit,  $T_1$  la température de la solubilité complète de  $C_0$  dans la solution solide et  $R$  la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

### 3.4.4 Force retardatrice due aux particules précipités

Les petites particules dispersées dans une matrice, sous forme de précipités, peuvent entraver la migration des joints. Ils exercent sur le joint une force de freinage par épinglage (Fig. 1.10). On parle usuellement de "pinning".

La quantité d'énergie libre dissipée dépend des mécanismes d'interaction entre le joint de grains et la particule. Ashby et al. (1969) ont considéré deux mécanismes possibles où le joint de grains : i) passe en travers les particules ou ii) contourne la particule puis il se libère en la dépassant.

Le premier mécanisme était la base des calculs réalisés par Zener [Zener et Smith (1948)] donnant une force d'interaction de forme:

$$F_p = \frac{3 \gamma V_{vp}}{2r} \quad (1.14)$$

Où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale du joint de grain,  $r$  le rayon de la particule et  $V_{vp}$  la fraction volumique des particules.

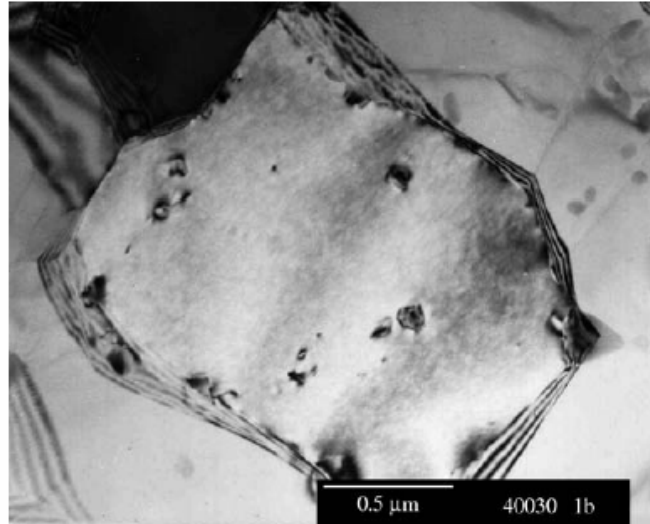


Figure 1.10 : Pinning des joints de grains par des précipités au cours de la recristallisation d'un alliage d'aluminium observé par MET [Pimenta et al. (1986)].

Le deuxième mécanisme a été proposé par Rios (1987) et donne une force de pinning deux fois celle de Zener :

$$F_p = \frac{3 \gamma V_{vp}}{r} \quad (1.15)$$

Rios (1987, 1996) et Rios et Fonseca (2004) ont également montré que la force de pinning pourrait être écrite en termes de l'aire de l'interface par unité de volume des particules,  $S_{VP}$ , par l'équation:

$$F_p = \gamma S_{vp} \quad (1.16)$$

### 3.4.5 Force retardatrice due aux atomes de soluté

La force de freinage exercée par les atomes de soluté sur le joint de grain est donnée par la relation :

$$F_S = N_A U_0 C_{eff}(v) \quad (1.17)$$

Où :  $N_A$  est le nombre d'atome par unité de volume,  $U_0$  l'énergie de d'interaction entre le joint de grains et l'atome étranger et  $C_{eff}(v)$  la concentration effective au joint de grains en migration avec une vitesse  $v$ .

Dans le cas d'un joint de grain migrant à faibles vitesses, les impuretés suivent le joint de grain et exercent une faible force de freinage. A des fortes vitesses de migration (force motrice importante) le joint est arraché aux impuretés et retrouve la vitesse d'un

métal pur. L'effet de freinage est maximum pour des vitesses de migration intermédiaires [Lücke et Detert (1957), Stüwe (1978)].

La condition nécessaire pour que la recristallisation se produit (migration de joints de grains) se résume par l'expression de la somme des forces motrices par rapport à la somme des forces de freinage :

$$F_N + F_C \succ F_S + F_P \quad (1.18)$$

### 3.5 Lois de la recristallisation

Les lois de recristallisation peuvent être résumés comme suit [Benard et al. (1991)] :

- a) La recristallisation ne se produit qu'après une certaine déformation minimale, dite écrouissage critique.
- b) Plus la déformation est faible, plus la température de recristallisation est élevée : la température de recristallisation est la température minimale à laquelle le métal doit être recuit pour que la recristallisation se produise en un temps donné.
- c) La température de recristallisation est d'autant plus basse que le temps de recuit est plus long (pour une même déformation).
- d) La taille des grains après recristallisation décroît lorsque le taux de déformation augmente ou lorsque la température de recuit décroît.
- e) Plus la dimension des grains initiaux est grande, plus la déformation requise pour produire la recristallisation, dans des conditions de température et de temps données, est élevée.
- f) Les nouveaux grains ne croissent pas aux dépens de grains déformés d'orientation voisine.
- g) A une température donnée, la vitesse de recristallisation (volume recristallisé par unité de temps) part d'une valeur nulle, croit et passe par un maximum : d'où la forme caractéristique des courbes de cinétique de recristallisation, qui commencent par une "période d'incubation".
- h) La température de recristallisation est d'autant plus basse que la pureté du métal est plus élevée.

## Chapitre 2

# Rappels sur la cinétique de transformation de phases à l'état solide

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>Transformations de phase à l'état solide.....</b>	<b>30</b>
2.1	Généralités .....	30
2.2	Classification des transformations de phases .....	30
<b>3</b>	<b>Modèle de Kolmogorov- Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) .....</b>	<b>32</b>
3.1	Comparaison avec l'expérience.....	34
3.2	Effet de l'hétérogénéité de déformation .....	36
3.3	Effet de la restauration .....	36
<b>4</b>	<b>Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques.....</b>	<b>38</b>
4.1	Méthodes directes.....	38
4.1.1	Examen métallographique des surfaces.....	38
4.1.2	Diffraction des rayons X .....	38
4.2	Méthodes indirectes .....	39

## 1 Introduction

Les propriétés des matériaux dépendent de leur composition et de leur microstructure. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels. Dans l'histoire des sciences des matériaux, la compréhension et la maîtrise des transformations de phase menaient progressivement à l'amélioration de leurs propriétés vis-à-vis des utilisations dictées par l'industrie. En métallurgie physique, la cristallisation, la croissance des grains et le durcissement des différents alliages métalliques suite à des transformations de phase continuent de faire l'objet de nombreux travaux scientifiques.

La cinétique d'une transformation structurale est décrite par une relation entre la fraction volumique transformée en fonction du temps et de la température (cinétique isotherme) ou en fonction du cycle thermique (une rampe de température à vitesse donnée dans le cas le plus simple de cinétique anisotherme).

De nombreuses méthodes expérimentales permettent de déterminer ces relations et d'établir des graphes comme les diagrammes TTT (Taux de Transformation-Température-Temps) ou TRC (Transformation en Refroidissement Continu).

Pour chacune de ces deux méthodes, un modèle empirique approprié est nécessaire pour évaluer les paramètres cinétiques et thermodynamiques et établir les liens existant avec les mécanismes mis en jeu lors de la transformation. Les premiers travaux dans ce domaine ont été entamés par Kolmogorov (1937) et Johnson et Mehl (1939) puis poursuivis par Avrami (1939, 1940, 1941), et connus sous le nom de "modèle de KJMA". Cette approche traduit la cinétique globale de transformation au cours du temps au sein d'un matériau solide. Basée sur le calcul statistique du volume transformé au cours du temps, la théorie de KJMA devient encore plus performante lorsque les données intrinsèques de la nouvelle phase formée sont intégrées, entendu les données de la théorie de la germination et de la croissance classique.

L'emploi du modèle KJMA s'est vu fortement généralisé par le développement des techniques d'analyse thermique. De nombreux travaux de recherche ont été effectués pour élargir le champ de cette théorie aux transformations non isothermes. Cette évolution a nécessité cependant de prendre en compte l'ensemble des hypothèses énoncées par KJMA.

## 2 Transformations de phase à l'état solide

### 2.1 Généralités

Le terme général "transformation de phase" désigne des réarrangements locaux de la structure atomique d'un matériau sous une action thermique et/ou mécanique. Selon le second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phase puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état donné à un état final. L'état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale [Burke (1968)].

A l'échelle microstructurale, une transformation de phases s'accompagne d'abord d'une germination, c'est-à-dire de la formation, dans la nouvelle phase, de particules très petites (souvent sous-microscopiques), appelées germes, qui sont susceptibles de croître. La formation de ces germes est favorisée par la présence de sites d'imperfection et notamment de joints de grains. La transformation de phases passe ensuite par une croissance de la taille des germes, lors de laquelle une partie de la phase initiale disparaît. La transformation s'achève lorsque la croissance de ces nouvelles particules de phase peut se poursuivre jusqu'à ce que soit atteinte la fraction d'équilibre.

### 2.2 Classification des transformations de phases

Les paramètres essentiels permettant le classement des transformations de phases sont de nature "thermodynamique" ou "structurale".

Les changements de phase peuvent être classés schématiquement comme l'indique la figure 2.1. Cette distinction a été établie par certains auteurs, notamment Christian (1965) pour différencier les deux types de processus :

- Une transformation homogène se produit par des processus continus mettant en jeu simultanément, et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés.
- Une transformation hétérogène se produit par des processus discontinus et localisés tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre limité d'atomes seulement passe de l'arrangement de départ à l'arrangement produit.

Dans le second cas, il existe à la fois des domaines transformés et des domaines non transformés. On doit noter que ces définitions ne présument en rien de "l'homogénéité" des structures finales obtenues. A l'exception de certaines transformations qui peuvent

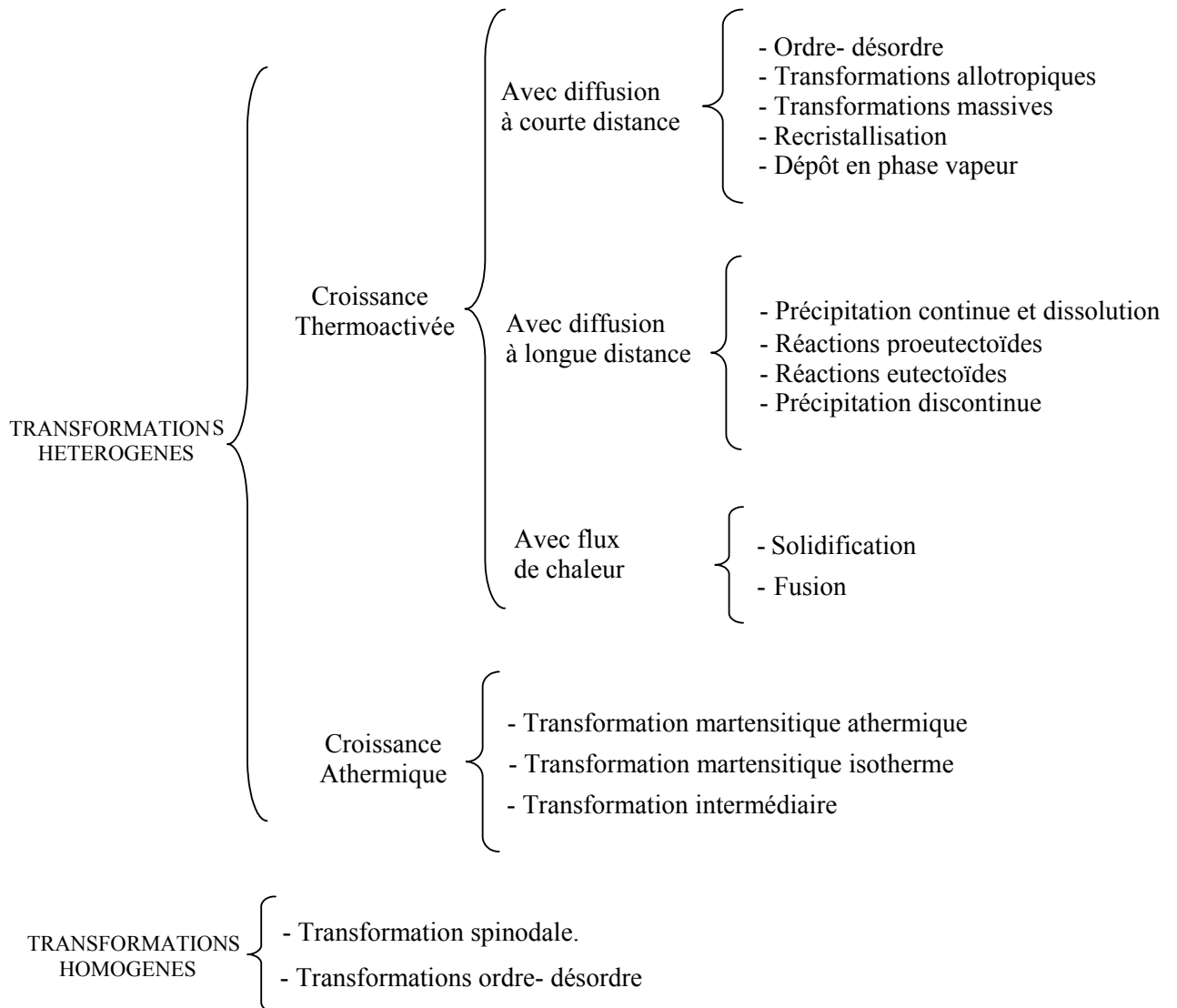


Figure 2.1 : Différents types de transformation de phases [Adda et al. (1990)].

Intervenir dans des solutions solides instables (transformation spinodale), les changements de phases dans les métaux sont toujours des transformations "hétérogènes", en raison notamment du rôle important des interfaces ou des distorsions locales consécutives à des fluctuations de quelque ampleur.

Dans notre contribution, nous nous sommes intéressés au processus de recristallisation qui fait partie de transformations de phases simples à l'état solide. Il est également fonction de la diffusion à l'issue de laquelle le nombre et la composition des



phases présentes demeurent les mêmes. Ce processus revête une grande importance dans le traitement des matériaux métalliques.

L'objectif de cette partie est de présenter brièvement le modèle de (KJMA) et son application à l'étude de la recristallisation en conditions isotherme des métaux et alliages métalliques.

### 3 Modèle de Kolmogorov- Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire la cinétique de recristallisation. La théorie la plus couramment utilisée pour la recristallisation et d'autres réactions de germination et croissance est la théorie classique de KJMA.

Cette approche exprime le taux de phase transformée,  $X$ , en fonction du temps de maintien isotherme  $t$  à une température  $T$ . Elle s'énonce par la relation :

$$X = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (2.1)$$

Où :  $X$  représente la fraction transformée pendant un temps  $t$

$n$  est un exposant sans dimension appelé exposant de KJMA ou d'Avrami

$K$  est une constante de vitesse exprimée par l'équation d'Arrhenius en fonction de la température par :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Où  $K_0$  est une constante,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $E$  l'énergie d'activation de la transformation.

L'expression (2.1) donne dans le diagramme ( $X$ ,  $t$ ) une courbe de forme caractéristique dite sigmoïdale où la fraction de la phase transformée,  $X$ , varie entre 0 et 1 (Fig. 2.2). Ce type de courbe met en évidence trois stades :

- Le premier est appelé temps d'incubation. Son extension dépend bien évidemment de la sensibilité de la méthode d'observation ou de mesure. Sa durée diminue généralement quand la température augmente.
- Le deuxième correspond à un régime en  $t^n$  caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation.

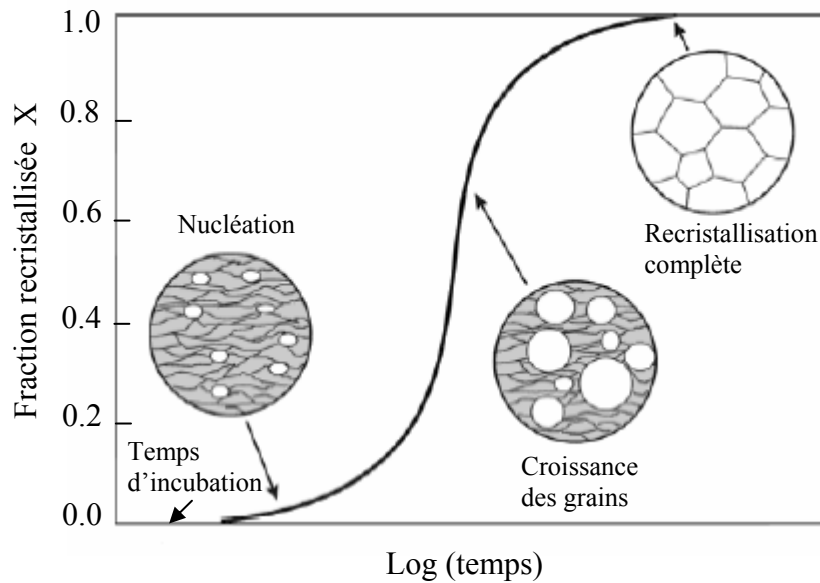


Figure 2.2 : Cinétique de recristallisation typique au cours d'un recuit isotherme.

- Le troisième est lié à un ralentissement dû à l'interférence des champs de diffusion autour des particules ainsi qu'à la coalescence de celles-ci.

Le développement de l'équation de KJMA (2.1) donne :

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) = n \ln K + n \ln t \quad (2.3)$$

Ainsi, une transformation de phase suit le modèle classique de KJMA, si la fonction  $\ln(\ln(1/1-X)) = f(\ln t)$  présente une forme linéaire de pente  $n$ . Le paramètre  $n$  dépend de la dimension du milieu de la croissance et de la relation entre la vitesse de germination et le temps de recuit.

1) Si les grains croissent de manière isotrope dans les trois dimensions jusqu'à la fin de réaction :

- Quand les vitesses de germination et de croissance demeurent constantes durant la recristallisation, la valeur de  $n$  est d'environ 4.
- Quand la vitesse de germination décroît si rapidement que tous les germes apparaissent au début de la recristallisation, on parle de germination de sites saturés et dans ce cas,  $n = 3$ .

2) Si les grains croissent dans une ou deux dimensions :

Dans ce cas là, la croissance des grains est entravée soit par la géométrie de l'échantillon, soit par d'autres facteurs internes au matériau du fait de la microstructure par exemple, et quand la croissance ne peut se faire que dans une ou deux directions, l'exposant de KJMA sera encore inférieur (tableau 2.1).

### 3.1 Comparaison avec l'expérience

Habituellement, les mesures expérimentales de cinétique de recristallisation se comparent au modèle de KJMA en traçant  $\ln \ln \left( \frac{1}{1-X} \right)$  en fonction de  $\ln t$ . D'après l'équation (2.3), cela doit donner une droite de pente égale à l'exposant  $n$ . Cette méthode de représentation des données s'appelle la courbe de KJMA.

Il existe des travaux expérimentaux dans lesquels on trouve  $n \approx 4$ . C'est le cas pour ceux d'Anderson et Mehl (1945) sur l'aluminium, ceux de Reiter (1952) sur un acier à bas carbone, et ceux de Gordon (1955) sur le cuivre. Tous ces travaux concernaient des matériaux à grains fins, faiblement déformés par traction.

Dans beaucoup d'études expérimentales on trouve les valeurs de  $n$  sont inférieures à celles prévues théoriquement, ou bien le graphe de KJMA n'est pas linéaire, ou bien on observe ces deux faits. A titre d'exemple, le travail de Vandermeer et Gordon (1963) sur l'aluminium laminé à froid à 40 % contenant des petites quantités de cuivre est représenté sur la figure 2.3. Les pentes de KJMA trouvées valent 1.7 et, aux basses températures (139 et 155 °C), les courbes expérimentales s'écartent par valeurs négatives de la courbe théorique lorsque le temps de recuit augmente. La figure 2.4 extraite du travail de Hutchinson et al. (1989) sur le cuivre, démontre que le matériau à grains fins présente une cinétique de type KJMA, alors pour le matériau à gros grains on observe une forte

Dimension de croissance	Valeurs de n	
	Sites saturés	Vitesse constante de germination
3D	3	4
2D	2	3
1D	1	2

Tableau 2.1 : Exposants théoriques de KJMA.

déviations négatives pour des temps longs. Ainsi, il existe de nombreux travaux sur d'autres matériaux pour lesquels les valeurs trouvées pour  $n$  sont de l'ordre de 1 ; c'est aussi le cas du cuivre [Hansen et Bay (1981)] et du fer [Rosen et al. (1964)] et du nickel [Liao (1998)].

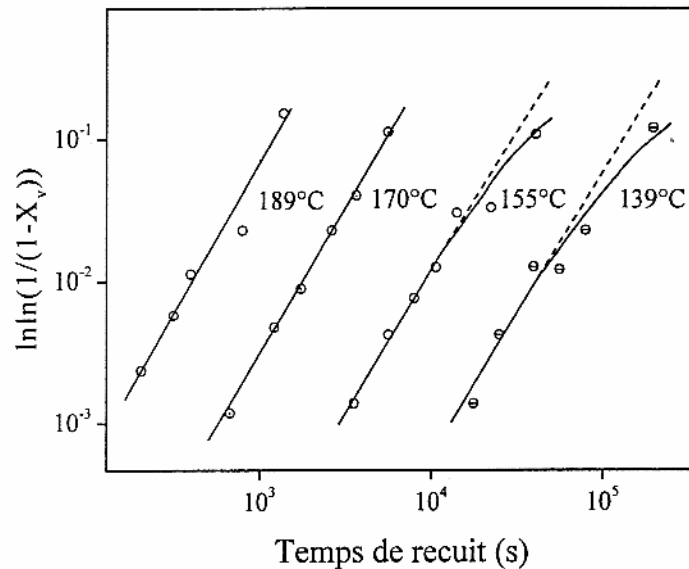


Figure 2.3 : Graphique de KJMA de la recristallisation de l'aluminium contenant 0.0068 at % Cu, déformé à 40 % par laminage [Vandermeer et Gordon (1963)].

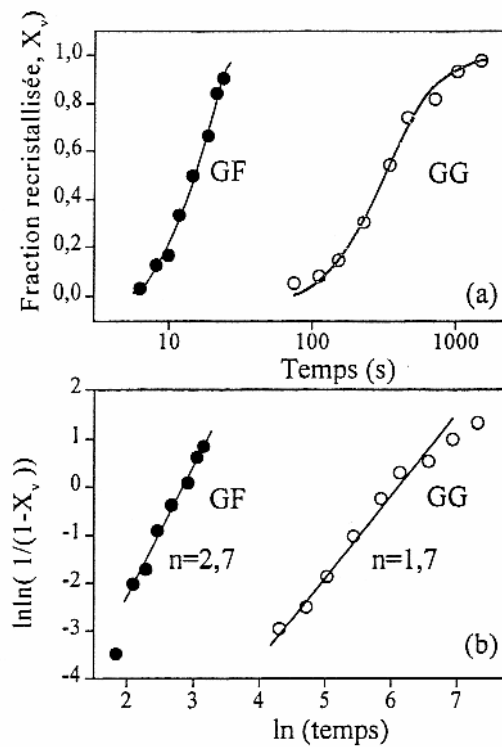


Figure 2.4 : Cinétique de recristallisation à 225 °C du cuivre de tailles de grains initiales différentes, laminé à froid à 93% (GF : grain fin ; GG : grain gros) : a) Fraction recristallisée, b) Graphe de KJMA [Hutchinson et al. (1989)].

### 3.2 Effet de l'hétérogénéité de déformation

Rollett et al. (1989) et Humphreys et Hatherly (1995) fournissent une bibliographie très importante de travaux antérieurs sur une grande variété de matériaux. En général, dans ces travaux on trouve des valeurs de  $n$  inférieures à 3 typiquement de l'ordre de 2 et quelquefois même inférieures à 1.

Ce problème a été revu par Humphreys et Hatherly (1995). Ils ont attribué l'écart entre les coefficients KJMA observés expérimentalement et prédits théoriquement, ainsi la déviation à la théorie de KJMA, à l'hétérogénéité de la microstructure de déformation. Cette dernière résulte de la distribution non aléatoire des sites de germination et de l'énergie emmagasinée ce qui conduit à une vitesse de croissance qui diminue avec le temps.

On note que les premières études de l'effet de la déformation hétérogène sur la déviation à la théorie de KJMA, discuté plus haut, ont été réalisées par Rollett et al. (1989) et aussi Doherty et al. (1986).

En effet, plusieurs essais ont été entrepris pour vérifier expérimentalement les hypothèses précédentes. A titre d'exemple, les observations expérimentales en MEB in-situ sur la recristallisation de nickel réalisées par Liao (1998) montrent que les vitesses de germination et de croissance ne sont pas constantes durant la recristallisation et que les sites de germination ne sont pas distribués au hasard.

Les modèles analytiques sont difficiles à développer dans le cas de cinétiques hétérogènes, c'est pourquoi plusieurs auteurs ont développé des modèles numériques pour résoudre ce problème [Rollett et al. (1989), Furu et al. (1990), Marthinsen et Ryum (1997)]. Tenant compte d'une distribution hétérogène de germes, les simulations mènent non seulement à des valeurs faibles de la pente des graphiques de KJMA, mais aussi à une décroissance de la pente de KJMA quand la recristallisation se développe.

### 3.3 Effet de la restauration

Il a été établi dans la littérature que le ralentissement de la vitesse de recristallisation était dû à l'effet de la restauration sur la force motrice. Les premiers travaux classiques dans ce domaine sont ceux de Vandermeer et Gordon (1962). Ces auteurs ont effectué une étude métallographique et calorimétrique de la recristallisation d'alliages d'aluminium contenant de faibles fractions de cuivre. Ils ont interprété les faibles pentes de KJMA et l'écart à la linéarité des graphes de KJMA pour des temps longs (Fig. 2.5) sur la base

d'effets de restauration. Par ailleurs, certains aspects de l'effet de restauration sur la cinétique de recristallisation ont été également traités par Sandstrom (1980) et Marthinsen et al. (1989). Parce que l'énergie emmagasinée essentiellement sous forme de dislocations, au cours de la déformation fournit la force motrice pour la recristallisation, la réorganisation du réseau de dislocations au cours de la restauration va interférer sur la recristallisation. L'amplitude de cet effet de restauration dépendra de sa vitesse par rapport à la vitesse de migration des joints lors de la recristallisation. La figure 2.5 montre, par exemple, la dureté résiduelle en fonction du temps de recuit dans le cuivre et l'aluminium. Il est évident sur la figure 2.5.a que la restauration ne joue pas de rôle important dans la transformation du cuivre. Pour l'aluminium (Fig. 2.5.b), cependant, une proportion importante de l'énergie emmagasinée est consommée par la restauration.

Humphreys et Hatherly (1995) ont discuté ce point de manière exhaustive et ils ont conclu que la restauration avant recristallisation n'est pas en soi suffisante pour expliquer les faibles exposants de KJMA et les déviations de la théorie de KJMA.

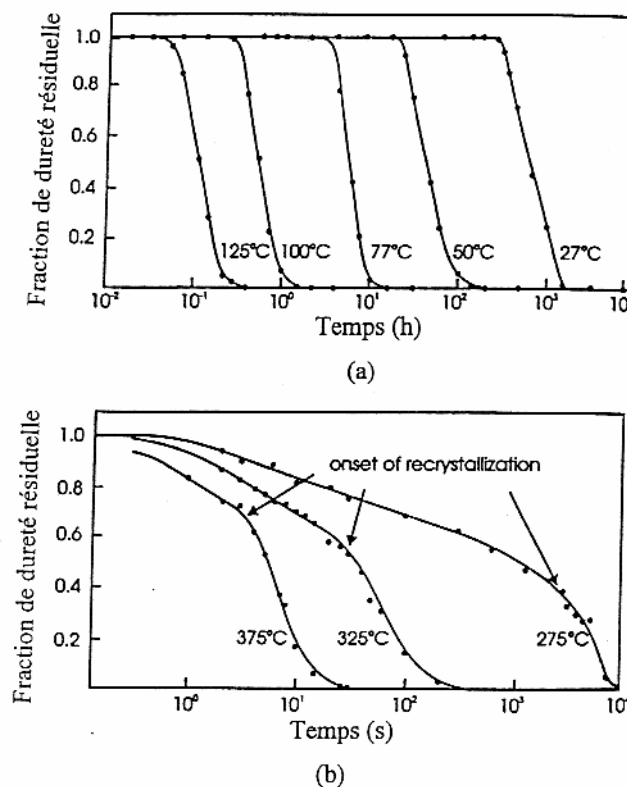


Figure 2.5 : Taux de dureté résiduelle en fonction du temps de recuit isotherme pour le cuivre et l'aluminium. a) Cuivre de haute pureté déformé à froid [Cook et Richards (1946)]. b) Aluminium de pureté commerciale [Furu et al. (1990)].

## 4 Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques

L'étude expérimentale de la cinétique des transformations constitue une tâche primordiale pour le métallurgiste. Dans ce qui suit, nous présentons quelques indications sur les méthodes dont il peut disposer dans ce but. Ces méthodes peuvent se classer en deux groupes suivant qu'elles permettent une mesure directe de la proportion des phases en présence ou qu'elles fournissent une information indirecte sur l'état d'avancement de la transformation.

### 4.1 Méthodes directes

#### 4.1.1 Examen métallographique des surfaces

La méthode directe la plus ancienne et dont l'intérêt ne s'est pas amoindri pour l'étude de la cinétique de transformation de phase est l'examen des surfaces au microscope métallographique. Grâce à une attaque chimique sélective de la surface soigneusement préparée au préalable par le polissage mécanique, on met en évidence les surfaces occupées par les divers constituants, ce qui permet de déterminer les proportions respectives par des méthodes manuelles ou automatiques (analyse d'images). Le microscope à balayage permet de gagner un ordre de grandeur en résolution sur le microscope métallographique classique. Dans le cas de microstructures très fines, il faut recourir à l'examen au microscope électronique en transmission, sur lame mince ou sur répliques extractives.

#### 4.1.2 Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X permet de distinguer et d'identifier les constituants, mais son utilisation quantitative peut poser quelques difficultés lorsque la fraction volumique à mesurer est faible, inférieure à 5% (c'est par exemple le cas de l'austénite résiduelle des aciers trempés). Elle permet aussi de mesurer la variation du paramètre cristallin d'une solution solide qui s'appauvrit ou s'enrichit à la suite d'une précipitation ou d'une dissolution : l'évolution de la réaction est mesurée très précisément par le déplacement d'une ou plusieurs raies de diffraction.

Cependant malgré les performances récentes de ces méthodes (automatisation poussée et méthode de comptage avec stockage et traitement de l'information) qui les rendent moins pénibles, elles sont peu précises et parfois l'interprétation des résultats est délicate.

En effet, ces expériences nécessitent soit une série d'échantillons ayant subi la transformation pendant des durées différentes (toutes les autres conditions expérimentales restant constantes), soit un échantillon unique ou la réaction est interrompue pendant qu'on effectue l'analyse. Dans tous les cas il faut stopper la réaction à un instant donné et la façon la plus usuelle de le faire reste la trempe. Dans le premier cas il faut assurer la constance des conditions expérimentales d'un échantillon à l'autre; dans le second il faut s'assurer que l'interruption qui implique habituellement une trempe et un réchauffage ne change pas la cinétique. Ce sont là deux difficultés importantes.

## **4.2 Méthodes indirectes**

Dans les méthodes indirectes on observe la variation d'une propriété physique (ou de plusieurs propriétés) qui sont fonction de l'avancement de la réaction. La loi de variation de cette propriété en fonction du temps en condition isotherme peut être prise comme base de l'étude cinétique du système. Les propriétés les plus fréquemment utilisées sont :

- La résistivité électrique, d'emploi très souple : dans le cas d'une précipitation, la résistivité diminue au fur et à mesure que le soluté s'appauvrit dans la matrice pour nourrir les précipités.
- Le pouvoir thermoélectrique qui peut se révéler sensible à de faibles fractions volumiques.
- La susceptibilité magnétique ou, moins souvent, l'aimantation à saturation.
- La dureté, sans doute la méthode la plus utilisée dans l'industrie, car elle est très facile à mettre en œuvre et qui est imposée dans les cahiers des charges.
- La limite d'élasticité ou la résistance à la traction (cette dernière est très sensible au vieillissement des aciers).
- La dilatométrie utilisée en régime isotherme et anisotherme. On utilise des dilatomètres différentiels et absolus, pouvant travailler avec des gammes de vitesses de chauffage et de refroidissement étendues.
- L'anélasticité : l'intensité de relaxation due aux interstitiels en solution dans un réseau CC est proportionnelle à la quantité d'interstitiels en solution (mesure du pic de frottement intérieur).
- Le dégagement ou l'absorption de chaleur, mesurée par la différence de température de l'échantillon et d'un témoin bien choisi (analyse thermique



différentielle ou ATD) ou par calorimétrie, notamment par calorimétrie différentielle à balayage DSC : les thermogrammes enregistrés révèlent par les évolutions endothermiques ou exothermiques les transformations structurales dans l'échantillon.

L'utilisation des variations de propriétés physiques est intéressante car elle permet une mesure rapide et un enregistrement continu (in situ) rendant possible l'utilisation d'un seul échantillon.

Contrairement aux méthodes directes, les méthodes indirectes ne doivent être exploitées qu'avec une extrême prudence. D'une part, en effet, la relation qui unit la valeur mesurée de la propriété à la composition globale du système est rarement simple, et d'autre part, ce n'est qu'exceptionnellement que cette relation peut être considérée comme de même nature tout au long de la transformation.

# Chapitre 3

## Textures cristallographiques

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>2</b>	<b>Microtexture et macrotecture .....</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>Description de la texture dans les matériaux polycristallins.....</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Représentations des orientations cristallographiques.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Figures de pôles .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC).....</b>	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>Développement de textures dans les matériaux CFC.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Texture de laminage.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>Texture de recristallisation.....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>Texture des joints de grains.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Généralités .....</b>	<b>56</b>
<b>5.2</b>	<b>Réseaux des sites coïncidents (CSL) .....</b>	<b>57</b>

## 1 Introduction

Les matériaux d'intérêt technologique sont, la plus part du temps, polycristallins c'est à dire constitués d'un assemblage de grains ou cristallites qui sont considérés comme des petits monocristaux. Les propriétés des matériaux dépendent à la fois de la structure de l'agrégat constitué par les grains mais également des propriétés des cristallites. La forme, la taille, leur arrangement au sein de l'agrégat ainsi que leur orientation cristallographique constituent des paramètres déterminant pour les propriétés macroscopiques des matériaux. Lorsque la distribution des orientations de ces cristallites n'est pas aléatoire, on dit que le matériau présente une ou plusieurs orientations préférentielles ou plus généralement une texture cristallographique.

La texture cristallographique est un paramètre microstructural déterminant pour les propriétés (mécaniques, électriques, magnétiques, ...) des alliages métalliques via l'anisotropie cristalline (dépendance des propriétés avec la direction cristallographique). La texture apparaît durant la solidification puis évolue au cours des étapes de déformation (laminage, tréfilage,...) et de recristallisation sous traitement thermique. La compréhension et la maîtrise de l'évolution de ce paramètre au cours de traitements thermomécaniques ou de recuits sont nécessaires pour optimiser le comportement d'un matériau.

## 2 Microtexture et macrotecture

Depuis une quarantaine d'années, la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons constituent les techniques "reines" pour la caractérisation des textures globales (macrotecture) des matériaux. Dans la description de la macrotecture les grains du polycristal sont analysés de manière globale sans tenir compte de la position ni de l'orientation particulière de chaque grain.

La dernière décennie a été marquée par l'émergence d'une nouvelle technique de diffraction : la diffraction des électrons rétrodiffusés ou EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) dans un microscope à balayage qui permet de caractériser l'orientation de cristallites possédant une taille moyenne de 0.5  $\mu\text{m}$ , voire 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  pour des microscopes dotés d'un canon à émission de champ. Grâce à l'EBSD on a accès donc à la microtexture ou texture locale. Cette technique présente l'avantage de donner une corrélation entre la microstructure et la texture des matériaux [Randle et Engler (2000)].

Dans ce qui suit nous présentons les principales définitions liées à la description et à la représentation de la texture cristallographique ainsi le principe du calcul d'une "fonction texture" à partir de données obtenues par diffraction des rayons X ou des neutrons.

### 3 Description de la texture dans les matériaux polycristallins

La caractérisation de la texture consiste à définir l'orientation ( $g$ ) des cristallites définie par rapport à un référentiel lié à l'échantillon. Ce dernier est déterminé en fonction de la géométrie et de l'historique mécanique de l'échantillon. Par convention dans le cas d'une tôle laminée, il est défini par les trois directions (DL, DT, DN) où : DL est la direction de laminage de la tôle, DT la direction transverse et DN la direction normale au plan de laminage (DL, DT) (Fig. 3.1).

Le référentiel lié au cristallite (Oxyz) est déterminé en fonction de la symétrie cristallographique. Pour une symétrie cubique, on associera à chaque cristallite le trièdre Oxyz tel que  $Ox // [100]$ ,  $Oy // [010]$  et  $Oz // [001]$ . L'orientation du cristallite est définie alors par la rotation  $g$  qui permet d'amener en coïncidence, à une translation près, le référentiel Oxyz avec celui lié à l'échantillon.

#### 3.1 Représentations des orientations cristallographiques

Plusieurs méthodes de paramétrage de cette rotation sont utilisées : matrice de transformation des coordonnées, angles d'Euler, représentation par les indices de Miller etc. Ces deux dernières représentations des orientations sont les plus couramment utilisées en métallurgie.

##### 3.1.1 Indices de Miller

Dans un réseau cristallin de maille cubique de paramètre  $a$ ,  $(hkl)$  représente l'ensemble des plans réticulaires parallèles et équidistants, qui coupent les axes de réseau cristallin respectivement à des distances  $a/h$ ,  $a/k$ ,  $a/l$ . Une direction cristallographique est notée  $[uvw]$  où  $u$ ,  $v$ ,  $w$  sont les coordonnées du vecteur directeur de cette direction dans le repère du cristal. La direction normale à un plan  $(hkl)$  est alors notée  $[hkl]$ . Rappelons qu'un plan  $(hkl)$  particulier appartient à la famille de plans  $\{hkl\}$  ; de même une direction particulière  $[uvw]$  appartient à la famille de direction  $\langle uvw \rangle$ .

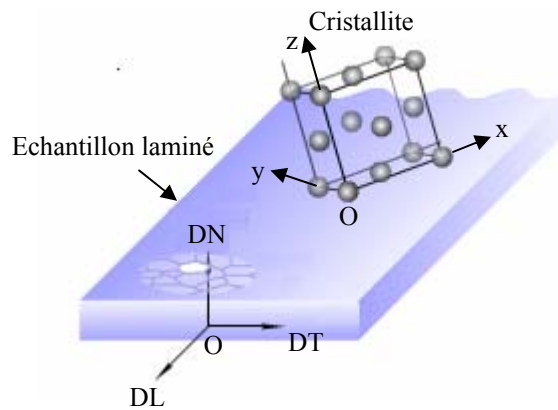


Figure 3.1 : Définition des repères liés à l'échantillon et au cristallite pour le mesure de la texture cristallographique dans une tôle laminée.

L'orientation cristallographique des cristallites représentée par les indices de Miller est décrite par :

- la détermination du plan cristallographique  $\{hkl\}$  parallèle au plan de laminage (DL, DT),
- la donnée de la direction cristallographique  $\langle uvw \rangle$  parallèle à la direction de laminage (DL).

Les orientations sont notées  $g = \{hkl\}\langle uvw \rangle$  où (h, k, l, u, v, w sont les indices de Miller). Ainsi, sur l'exemple présenté à la figure 3.2 le cristal a une orientation exacte  $(110)[\bar{1}\bar{1}2]$ , mais en utilise d'une manière générale la notation  $\{110\}\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  qui tient compte de la symétrie du cristal et éventuellement de celle du procédé.

### 3.1.2 Angles et espace d'Euler

Un second mode de description des orientations cristallographiques utilise les angles d'Euler. Différentes notations ont été proposées (tableau 3.1), dont les plus utilisées sont les notations de Bunge ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ) et de Roe ( $\psi, \Theta, \Phi$ ). Dans notre étude des FDOC (Fonction de Distribution des Orientations Cristallines ; Chapitre 3, § 3.3) nous avons utilisé la première notation sachant qu'il existe des relations simples entre les différents angles [Bunge (1982)] (tableau 3.1).

Les angles d'Euler  $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$  (selon les notations de Bunge), définis ci-dessous, décrivent l'ensemble des trois rotations permettant d'amener le repère associé à

l'échantillon (O, DL, DT, DN) en coïncidence avec celui associé au cristallite (Oxyz) (Fig. 3.3.a). Ces rotations sont :

- une rotation autour de DN d'un angle  $\varphi_1$  ( $2\pi \geq \varphi_1 \geq 0$ ) (O, DL, DT, DN  $\rightarrow$  Ox<sub>1</sub>y<sub>1</sub>z<sub>1</sub>),
- une rotation autour de Ox<sub>1</sub> d'un angle  $\Phi$  ( $\pi \geq \Phi \geq 0$ ) (Ox<sub>1</sub>y<sub>1</sub>z<sub>1</sub>  $\rightarrow$  Ox<sub>2</sub>y<sub>2</sub>z<sub>2</sub>),
- une rotation autour de Oz<sub>2</sub> d'un angle  $\varphi_2$  ( $2\pi \geq \varphi_2 \geq 0$ ) (Ox<sub>2</sub>y<sub>2</sub>z<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Oxyz).

L'orientation cristalline est alors décrite par ces trois rotations  $g$  ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ). Les trois angles peuvent être représentés dans un système tridimensionnel de coordonnées cartésiennes ; l'espace ainsi défini est appelé espace d'Euler (ou espace des orientations) dans lequel chaque point représente une orientation cristalline  $g$  à laquelle est associée une densité d'orientation  $F(g)$  (Fig. 3.3.b).

On doit noter que la taille de l'espace d'Euler est fonction de la symétrie du cristal et de la symétrie de l'échantillon. Par exemple, pour un cristal de structure cubique, il est de  $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$  dans le cas d'une symétrie orthotrope (les quatre quarts des figures de pôles sont symétriques par rapport aux axes DL, DT et DN) de la texture et de  $(2\pi, \pi/2, \pi/2)$  dans le cas d'une symétrie triclinique (il n'existe pas d'axes de symétrie) de la texture.

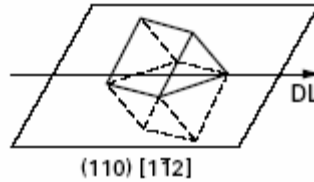


Figure 3.2 : Représentation schématique d'un cristal d'orientation  $(110)[\bar{1}12]$  au sein d'une tôle laminée.

Matthies	Roe	Bunge	Cannova	Kocks
$\alpha$	$\psi$	$\varphi_1 = \alpha + \pi/2$	$\omega = \pi/2 - \alpha$	$\psi$
$\beta$	$\Theta$	$\Phi$	$\Theta$	$\Theta$
$\gamma$	$\Phi$	$\varphi_2 = \gamma + 3\pi/2$	$\phi = 3\pi/2 - \gamma$	$\Phi = \pi - \gamma$

Tableau 3. 1 : Correspondances entre les différents angles d'Euler usuels.

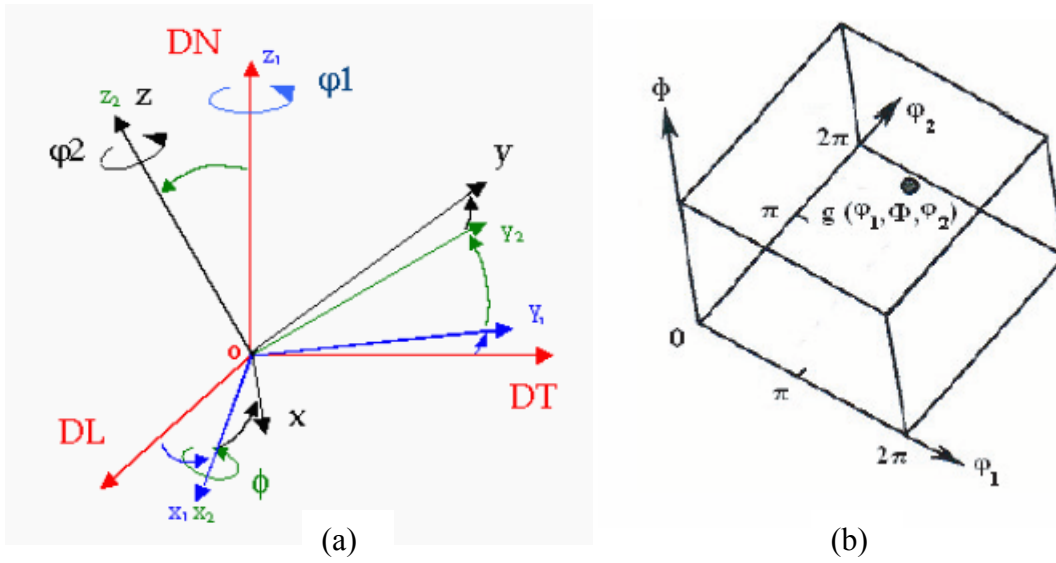


Figure 3.3 : a) Description des angles d'Euler [Bunge (1982)] et [Hansen et al. (1978)]. b) Espace d'Euler.

Les équations (3. 1-9), ci-dessous, définissent les relations qui permettent de calculer h, k, l, u, v et w en fonction de  $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$  et réciproquement :

$$h = n \sin \Phi \sin \varphi_2 \quad (3.1)$$

$$k = n \sin \Phi \cos \varphi_2 \quad (3.2)$$

$$l = n \cos \Phi \quad (3.3)$$

$$u = n'(\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi) \quad (3.4)$$

$$v = n'(-\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi) \quad (3.5)$$

$$w = n'(\sin \varphi_1 \sin \Phi) \quad (3.6)$$

$n$  et  $n'$  sont des facteurs pour obtenir des entiers.

$$\varphi_1 = \arcsin \left[ \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \right] \cdot \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{h^2 + k^2}} \quad (3.7)$$

$$\varphi_2 = \arcsin \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} = \arcsin \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (3.8)$$

$$\Phi = \arcsin \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.9)$$

### 3.2 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. Elle peut être constituée par mesure de l'intensité diffractée  $I$  pour différentes valeurs de  $(\chi, \varphi)$  ( $\chi$  et  $\varphi$  sont les angles repérant le plan cristallographique  $\{hkl\}$  par rapport aux axes du référentiel échantillon :  $\chi \in [0, 90^\circ]$ ,  $\varphi \in [0, 360^\circ]$ ) (Fig. 3.4).

Le principe de la projection est le suivant : 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  $P_1$ . Le point  $P_2$  intersection de  $SP_1$  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 une tôle, le plan de laminage.

Sur la figure 3.5, est donné un exemple de figure de pôles  $\{100\}$  et  $\{111\}$  d'un matériau de symétrie cubique. La représentation des figures de pôles directes se fait en projection stéréographique au moyen de courbes d'égale intensité. Les maximums repérés sur les figures de pôles permettent donc de déterminer les orientations préférentielles des grains du solide étudié.

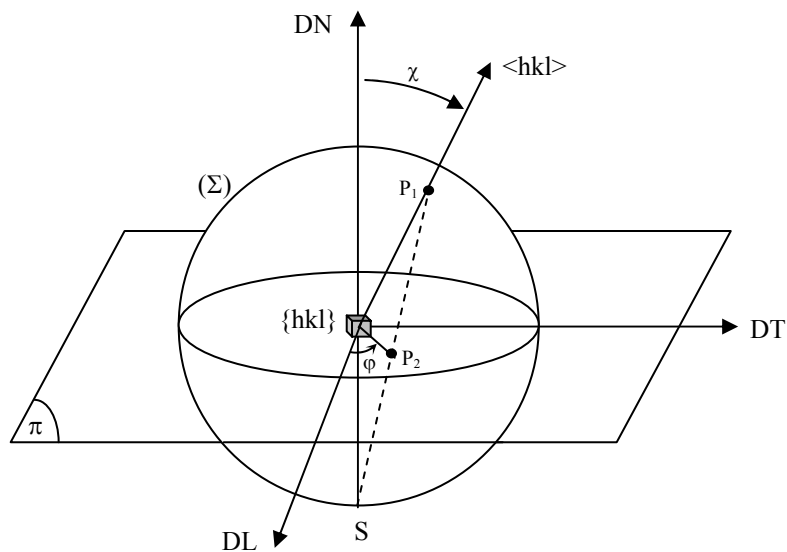


Figure 3.4 : Principe de la projection stéréographique.



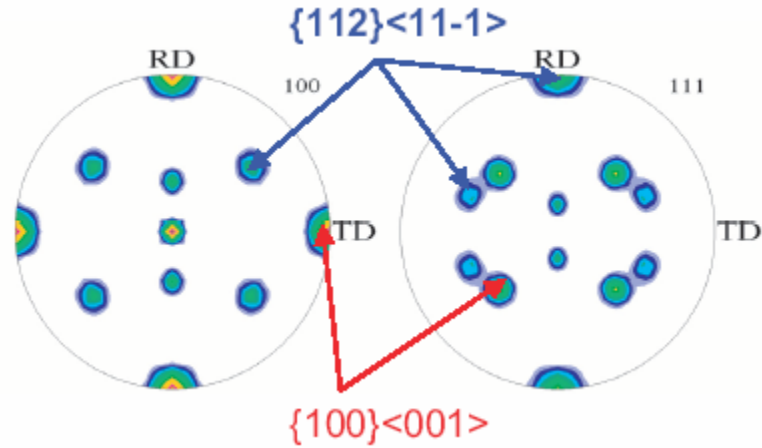


Figure 3.5 : Figures de pôles  $\{100\}$  et  $\{111\}$  d'un matériau de symétrie cubique.

### 3.3 Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC)

#### 3.3.1 Définition

La mesure de figures de pôles permet d'avoir une description qualitative et non quantitative de la texture. Cependant, la détermination quantitative de la texture d'un polycristallin est basée sur le concept de la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (FDOC, ou ODF en anglais).

Pour un échantillon de volume totale  $V_0$ , la fonction de distribution des orientations cristallines  $F(g)$  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 :

$$\frac{dV(g)}{V_0} = F(g)dg \quad (3.10)$$

$dg$  est le volume élémentaire dans l'espace d'Euler :

$$dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin \Phi d\Phi d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (3.11)$$

Cette fonction est positive et normée à 1. Pour des orientations cristallines aléatoires, à chaque orientation correspond une même fraction volumique ; on a donc  $F_{\text{aléatoire}}(g) = 1$ . La fonction de densité est donc normalisée en multiples de la densité aléatoire et l'unité utilisée est alors le m.r.d. (multiples of the random density). La FDOC est donc une fonction tridimensionnelle représentée dans l'espace d'Euler par des surfaces d'isodensité construites à partir des densités  $F(g)$  associées à chaque point ou orientation  $g$  ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ).

La fonction,  $F(g)$ , fournit une information statistique complète de la distribution des orientations cristallines. Son exploitation permet de repérer les orientations préférentielles, les dispersions angulaires autour des orientations idéales, de visualiser les textures de fibres (ensemble continu, etc..) et de quantifier les fractions volumiques des composantes de texture.

Il est usuel de décomposer cette fonction tridimensionnelle en coupes bidimensionnelles (voir en section unidimensionnelle) telles que  $\phi_1$  et  $\phi_2$  soit constant, le pas utilisé est généralement de  $5^\circ$ . La figure 3.6 donne un exemple de FDOC correspondante à la figure de pôle présentée sur la figure 3.5. Les orientations cristallographiques préférentielles correspondantes aux renforcements de la FDOC sont désignées en utilisant les indices de Miller.

### 3.3.2 Détermination de la FDOC à partir de mesures expérimentales

Le principe du calcul de la FDOC consiste à résoudre l'équation fondamentale qui lie les  $n$  ( $i = 1$  à  $n$ ) figures de pôles à la fonction  $F(g)$  :

$$q(\chi, \varphi)_{\{h,k,l\}} = \frac{1}{2\pi} \int F(g) d\gamma \quad (3.12)$$

Où  $q(\chi, \varphi)_{\{h,k,l\}}$  est la densité de pôles en un point défini par ses coordonnées sphériques radiale  $\chi$  et azimutale  $\varphi$  sur la figure de pôles  $\{h_i k_i l_i\}$  et  $d\gamma$  est l'élément différentiel de rotation autour de la normale au plan diffractant.

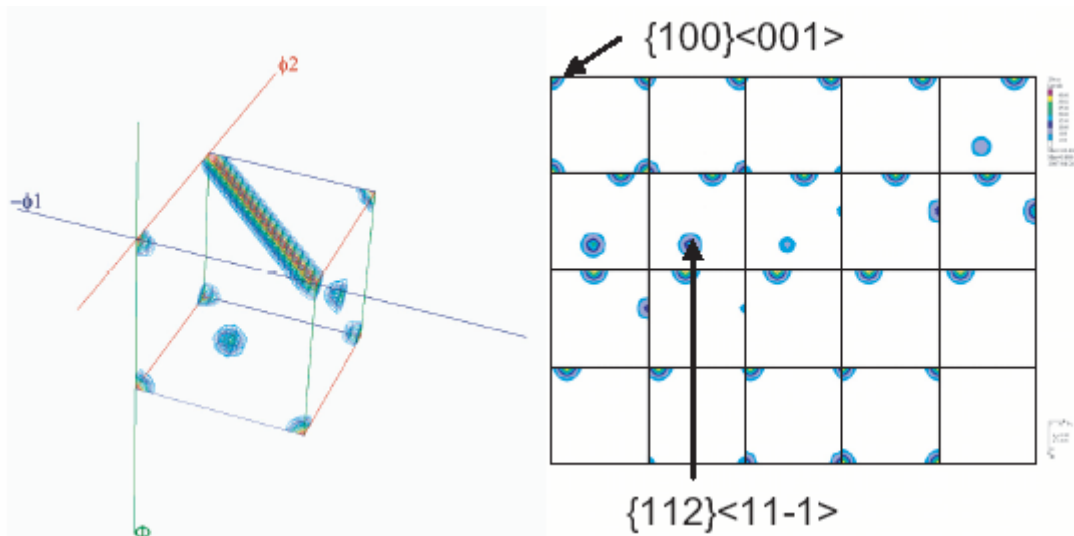


Figure 3.6 : Fonction des distributions des orientations cristallines (correspondante à la figure de pôle présentée sur la figure 3.5) en représentation 3D et en coupes à  $\phi_2$  constant. Les renforcements observables correspondent aux orientations :  $\{100\}\langle 001\rangle$  dite "Cube" et  $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$  dite "Cuivre".

Le calcul de la FDOC peut être réalisé en utilisant différentes approches comme la méthode harmonique ou les méthodes discrètes. La méthode harmonique utilise le développement en série sur des bases d'harmoniques. Elle a été proposée dans les années 1960 par Wiglin (1960), Roe (1965) et Bunge (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 (1968), Ruer et Baro (1977) et 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 - Vinel) [Matthies et Vinel (1982)]. L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite relativement peu de figures de pôles pour le calcul d'une FDOC. Cette dernière méthode donne de meilleurs résultats dans le cas de textures relativement accrues. Pour les textures très marquées, il vaut mieux utiliser la méthode de Helming (1994) qui permet de décrire la texture par seulement quelques composantes. Les ajustements sont réalisés sur les figures de pôles en supposant pour chaque orientation idéale une distribution de densité de forme gaussienne définie par son centre, sa largeur à mi-hauteur (dispersion autour de l'orientation idéale) ainsi que son poids.

Lors d'une analyse de texture, deux paramètres sont régulièrement utilisés :

- ♦ L'indice de texture (I) qui caractérise l'état global de la texture, toutes orientations préférentielles confondues. Il est égal à 1 pour un état isotrope et augmente avec l'acuité de la texture. Il est égal à :

$$I = \frac{1}{8\pi^2} \int_G F^2(g) \cdot dg \quad (3.13)$$

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 à partir de l'équation suivante qui donne l'erreur pour chaque figure de pôles :

$$RP\{hkl\} = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \frac{\{PF_{\text{exp}}\}_i - \{PF_{\text{calc}}\}_i}{\{PF_{\text{exp}}\}_i} \right| \cdot 100\% \quad (3.14)$$

Où  $\{PF_{\text{exp}}\}_i$  et  $\{PF_{\text{calc}}\}_i$  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. Puis la moyenne sur l'ensemble des figures donne l'erreur totale sur la FDOC :

$$RP = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N RP\{hkl\}_j \quad (3.15)$$

#### 4 Développement de textures dans les matériaux CFC

Dans le cas de traitements thermomécaniques industriels, après l'étape de laminage à chaud, les matériaux subissent en général une déformation à froid (laminage, tréfilage, ...) produisant une texture cristallographique marquée. S'ensuit une étape de recuit permettant d'une part d'éliminer l'ensemble des défauts créés lors de la déformation, et d'autre part de régénérer une microstructure de morphologie granulaire nouvelle.

Le recuit est un transformateur et non un créateur de texture comme la solidification ou la déformation plastique [Coulomb (1972)]. Il peut donner lieu à des textures bien plus marquées que les textures de déformation, maintenir celles-ci, les estomper ou les faire disparaître.

Les textures de recristallisation développées quand des métaux déformés sont recuits ont été le sujet de l'étude étendue. Il ya deux raisons de ceci : d'abord, l'importance pratique de ces textures cristallographiques est considérable et en second lieu, leur origine est une source de beaucoup d'intérêt scientifique.

L'apparition, lors d'un processus de déformation, ou le développement, lors d'un recuit de recristallisation, d'une texture cristallographique est fonction d'un certain nombre de paramètres, pour lesquels de faibles variations peuvent occasionner d'importantes modifications, tels que le mode et le taux de déformation, la température à laquelle le processus a lieu (étape de déformation), le temps et la température de recuit (étape de recristallisation).

Etant donné que la plupart des données disponibles dans la littérature se réfèrent à la texture de laminage unidirectionnel (déformation appliquée à nos matériaux étudiés), un paragraphe va être consacré à celle-ci. Nous allons par la suite nous focaliser sur les textures de recristallisation après déformation à froid dans les matériaux CFC.

## 4.1 Texture de laminage

Les changements d'orientation qui se produisent dans un matériau sous l'effet d'une sollicitation mécanique sont dus au fait que la déformation se fait sur des systèmes de glissement et de maclage spécifiques. Pendant la déformation plastique, chaque grain subit une déformation différente de celle de ses voisins. Cette déformation entraîne une rotation cristallographique qui n'est pas aléatoire. Par conséquent, les grains acquièrent des orientations privilégiées, ou texture dite texture de déformation.

Dans le cas des matériaux CFC, ayant été déformés par laminage unidirectionnel, on rencontre deux types de textures : la texture de type cuivre et la texture de type laiton. Ainsi, il a été souligné l'existence d'une texture de transition (texture intermédiaire entre la texture de type cuivre et la texture de type laiton) [Humphreys et Hatherly (1995)]. Cette texture est généralement corrélée à l'énergie de défaut d'empilement  $\gamma_{SFE}$ . En effet, la texture cuivre est observée dans les matériaux à forte valeur de  $\gamma_{SFE}$  tandis que la texture laiton dans les matériaux à faible valeur de  $\gamma_{SFE}$ .

♦ La texture de type cuivre fut observée expérimentalement dans certains métaux tels que le cuivre, l'or, l'aluminium [Grewen et Huber (1978)] et le nickel après laminage à température ambiante (laminage à froid, LAF). Elle est principalement constituée par les orientations idéales Bs  $\{110\}\langle 112\rangle$  (orientation dite "Laiton", Bs pour "Brass") [Smallman (1955)], S  $\{123\}\langle 634\rangle$  et C  $\{112\}\langle 111\rangle$  (orientation dite "Cuivre"). La représentation de cette texture dans l'espace des angles d'Euler à partir des mesures par diffraction des rayons X [Bunge et Tobisch (1968)] a conduit à définir une texture de fibre appelée  $\beta$ . La fibre  $\beta$  sous forme de tube part de l'orientation Bs en  $\varphi_1 = 35^\circ$ ,  $\phi = 45^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0^\circ$  ou  $90^\circ$  vers l'orientation C en  $\varphi_1 = 90^\circ$ ,  $\phi = 35^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  en passant par l'orientation S en  $\varphi_1 = 59^\circ$ ,  $\phi = 37^\circ$ ,  $\varphi_2 = 63^\circ$  (Fig. 3.7).

Hirsch (1984) a montré en particulier, en étudiant l'influence du taux de déformation sur la distribution des orientations, que cette texture évolue dans le cuivre LAF du type fibre  $\beta$  pour les valeurs basses et moyennes du taux de déformation à une texture constituée des composantes idéales isolées pour les forts taux de déformation.

♦ La texture de type laiton se développe principalement dans l'argent et dans les alliages comme le laiton (Cu-Zn) [Virnich et Lücke (1978)], Cu-Al, Cu-Ge, Ag-Al, Ag-Au. Elle est constituée par une fibre appelée  $\alpha$  allant de l'orientation G (Goss)  $\{110\}\langle 001\rangle$  en  $\varphi_1 = 0^\circ$ ,

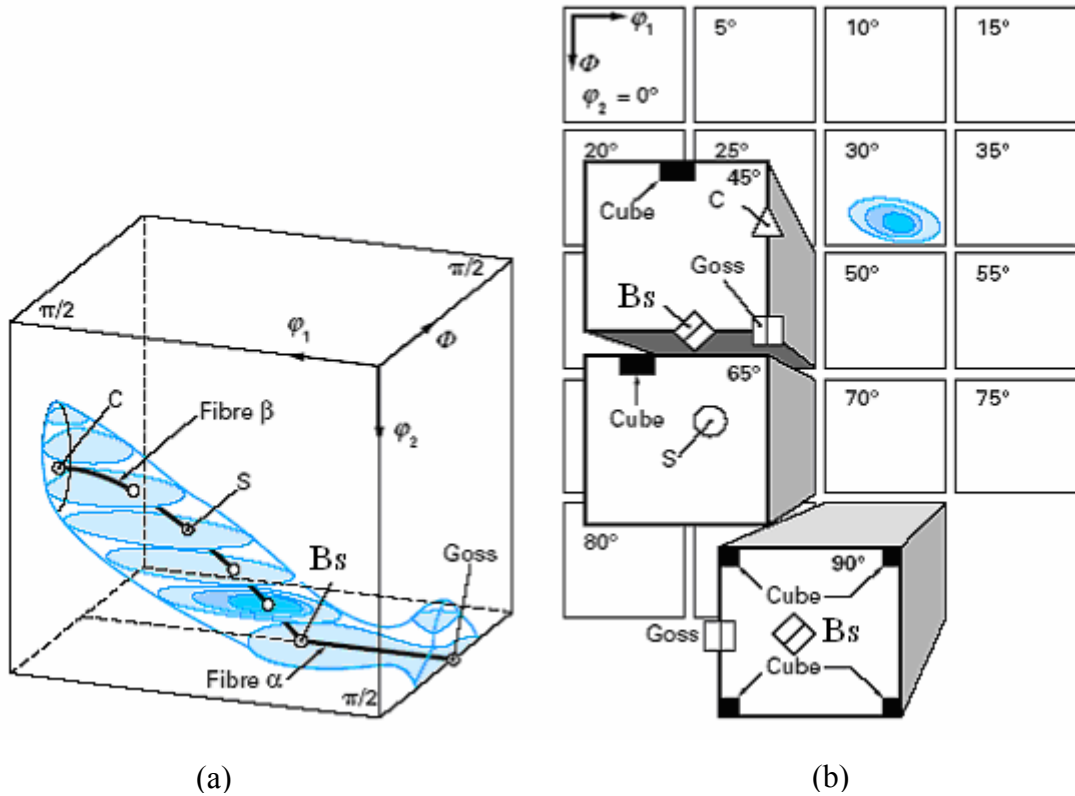


Figure 3.7 : a) Position des fibres principales  $\alpha$  et  $\beta$  de la texture de laminage des métaux CFC dans l'espace des angles d'Euler [Hirsch et Lücke (1988)]. b) Coupe plane de la FDOC.

$\phi = 45^\circ$ ,  $\phi_2 = 0^\circ$  ou  $90^\circ$  vers l'orientation (Bs)  $\{110\}\langle 112\rangle$  en  $\phi_1 = 35^\circ$ ,  $\phi = 45^\circ$ ,  $\phi_2 = 0^\circ$  ou  $90^\circ$  (Fig. 3.7).

♦ La texture de transition du type cuivre au type laiton a été mise en évidence par Smallman et Green (1964). Elle est souvent observée, en ajoutant progressivement un élément d'alliage ou en baissant la température de laminage d'un même alliage. 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 (1963) ont observé des textures de transition entre les textures du cuivre laminé à -80, -140 et -196 °C et les textures des laitons à 3.6 et 10 % de zinc déformés à température ambiante.

Les textures de transition peuvent inclure l'ensemble des orientations appartenant aux fibres  $\alpha$  et  $\beta$ , chacune de ces orientations ayant un poids variable au sein de la texture de déformation, en fonction de l'élément d'addition ainsi que son pourcentage dans l'alliage considéré.

## 4.2 Texture de recristallisation

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 [Burgers et Louwse (1931)] et la deuxième repose sur un mécanisme de croissance orientée [Beck et Hu (1966)].

♦ Germination orientée: la théorie de germination orientée suppose 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.

Dans le cas du cuivre fortement déformé, cette théorie explique le développement de germes orientés Cube au travers de la haute fréquence de ces derniers à l'état déformé [Doherty et al. (1995)]. Ainsi, les études expérimentales réalisées par Ridha et Hutchinson (1982) allèrent dans le sens de cette théorie, puisqu'ils observèrent une germination rapide de l'orientation Cube proche des bandes de transition, lui permettant de dominer largement l'étape de croissance.

♦ Croissance orientée: 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. Cette valeur de  $40^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$ , relation d'orientation fondamentale dans la théorie de la croissance orientée, assure une forte mobilité du grain en croissance dans une matrice déformée [Driver et al. (2000)]. De nombreux travaux ont tenté d'expliquer la texture de recristallisation de type Cube par ce mécanisme [Lücke (1984), Hirsch et Lücke (1986), Doherty et al. (1988)].

D'après de récentes études [Duggan et al. (1993), 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.

Dans les métaux et les alliages de structure CFC, on observe divers types de texture suivant l'énergie de défaut d'empilement du matériau et le mode de déformation [Philibert et al. (1998)]. La texture de recristallisation des matériaux de forte et moyenne énergie de défaut d'empilement, fortement déformés par laminage, est de type Cube (l'orientation dominante au sein de cette texture étant la composante Cube  $\{100\}\langle 001 \rangle$ ).

On signale, que dans les matériaux CFC 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 maclage de recuit. 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 [Gottstein (1984), Baudin et al. (2003)].

Le tableau 3.2 regroupe les principales orientations idéales considérées des textures de déformation par laminage (§ 4.1 ci-dessus) et celles des textures de recristallisation dans les métaux CFC.

Composante de texture	Indices de Miller $\{hkl\}\langle uvw \rangle$	Angles d'Euler (°) $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$	Caractéristiques
C	$\{112\}\langle 111 \rangle$	(90, 35, 45)	Composante de laminage, fibre $\beta$
S	$\{123\}\langle 634 \rangle$	(59, 37, 63)	Composante de laminage, fibre $\beta$
Bs	$\{110\}\langle 112 \rangle$	(35, 45, 0/90)	Composante de laminage, fibre $\alpha$ et $\beta$
G	$\{110\}\langle 001 \rangle$	(0, 45, 0/90)	Composante de laminage, fibre $\alpha$ et $\beta$
Cube	$\{100\}\langle 001 \rangle$	(0, 0, 0), $(\varphi_1, 0, 90-\varphi_1)$	Composante de recristallisation
BR	$\{236\}\langle 385 \rangle$	(79, 31, 33)	Composante de recristallisation
CM	$\{525\}\langle 1-51 \rangle$	(90, 74, 45)	Composante de maclage C
BsM	$\{001\}\langle 255 \rangle$	(74, 45, 0/90)	Composante de maclage Bs
GM	$\{011\}\langle 122 \rangle$	(70, 45, 0)	Composante de maclage G
CubeM	$\{122\}\langle 221 \rangle$	(45, 71, 45)	Composante de maclage Cube

Tableau 3.2 : Représentation des principales orientations idéales des textures de déformation et de recristallisation dans les métaux CFC.



## 5 Texture des joints de grains

Les joints de grains constituent un des paramètres métallurgiques les plus importants qui peut affecter les propriétés mécaniques, physiques et chimiques d'un matériau. Du fait de cette importance, l'étude de la structure des joints de grains a fait l'objet de divers travaux de recherches ces dernières décennies. Ces travaux sont l'aboutissement d'interactivité constructive entre d'une part, les modèles théoriques élaborés de manière de plus en plus précise et d'autre part, d'observations en microscopie électronique de plus en plus puissantes.

Cependant, des limitations dues à la résolution des équipements font que la vérification des modèles théoriques, basée sur la détermination exacte des positions atomiques aux joints de grains est difficile. Plus récemment, un nouvel outil puissant utilisant la microscopie par imagerie d'orientation est venu enrichir les moyens expérimentaux déjà existants et permet de caractériser la texture locale, c'est c'est-à-dire l'arrangement spatial du réseau de joints de grains. Cette nouvelle technique basée sur la diffraction électronique des électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (EBSD) a apporté de nouvelles perspectives dans l'étude microstructurale des matériaux et de leur relation structure-propriétés.

### 5.1 Généralités

Un joint de grain peut être défini comme étant l'interface entre deux cristaux de même nature et d'orientation cristallographique différente. En fonction de la position de l'axe de rotation par rapport au plan de l'interface, les joints de grains peuvent être classés en trois catégories [Priester (2006)] :

- les joints de flexion où l'axe de rotation est perpendiculaire à la normale au plan du joint,
- les joints de torsion où l'axe de rotation est parallèle à la normale,
- les joints mixtes où l'axe de rotation est quelconque.

Malgré son importance, cette classification reste insuffisante pour caractériser l'ensemble des joints de grains. Les joints de grains sont souvent étudiés en utilisant les distributions expérimentales d'angles de désorientation [Gertsman et al. (1993)] (Fig. 3.8).

Les études de la distribution des caractères des joints de grains (GBCD *pour Grain Boundary Character Distributions*) dans un polycristal se sont tout d'abord concentrées sur

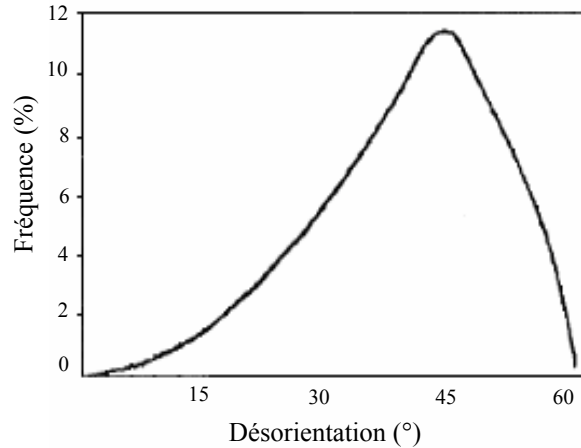


Figure 3.8 : La distribution caractéristique des désorientations des joints dans un ensemble de grains aléatoirement orientés [Humphreys et Hatherly (1995)].

la détermination des proportions de joints de même désorientation (GBMD pour *Grain Boundary Misorientation Distribution*). Cette première distribution est suivie d'un regroupement des joints de grains en deux classes : les joints coïncidents, parfois dits spéciaux (désorientation de coïncidence exacte ou de proche coïncidence) et les joints généraux (désorientation au hasard), selon un critère décrit ci-dessous (§ 5.2.1).

## 5.2 Réseaux des sites coïncidents (CSL)

Le réseau de sites de coïncidence peut être défini comme étant le plus petit réseau inclus dans les réseaux de deux cristaux [Priester (2006)]. Afin de bien comprendre cette description cristallographique, il faut prendre deux réseaux cristallins identiques que l'on superpose (Fig. 3.9.a). On choisit un site et l'on trace une droite quelconque par ce site. En faisant tourner les réseaux autour de cet axe l'un par rapport à l'autre, il est possible d'observer des sites communs à ces deux réseaux (Fig. 3.9.b); ces sites sont appelés réseau de coïncidence (CSL : coincidence site lattice) ; ils forment un sur-réseau [Randle (1993)].

### 5.2.1 Indice de coïncidence

L'indice de coïncidence  $\Sigma$  est défini par la densité des sites coïncidents par rapport aux sites du cristal [Philibert et al. (1998)] ou de manière équivalente le rapport du volume de la maille du réseau de coïncidence à celui de la maille de base ; on a donc :

$$\Sigma = \frac{\text{volume de la maille de coïncidence}}{\text{volume de la maille primitive du cristal}} \quad (3.16)$$

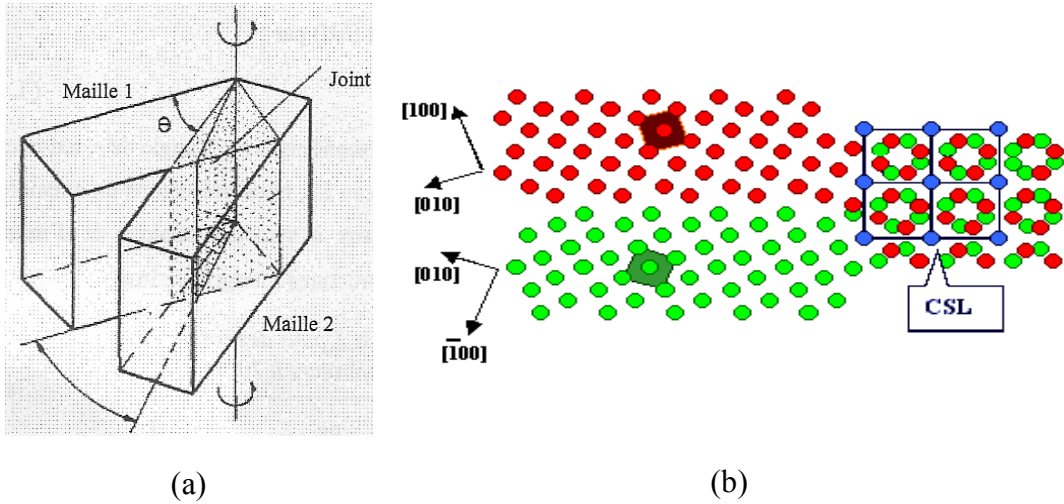


Figure 3.9 : Formation d'un réseau de sites de coïncidence. a) Interprétation notionnelle de deux mailles adjacentes désorientées de  $\theta / \langle uvw \rangle$ . b) Représentation bidimensionnelle de la formation d'un joint coïncident  $\Sigma 5$  par une désorientation de  $36.87^\circ$  autour de  $\langle 100 \rangle$  [Randle et Engler (2000)].

Un exemple (Fig. 3.9.b) de CSL avec une rotation de  $36.87^\circ$  du réseau cubique autour de  $\langle 100 \rangle$  donne :

$$\Sigma = \frac{a^3 (\sqrt{5})^2}{a^3} = 5 \quad (3.17)$$

Dans les matériaux à symétrie cubique, les indices de coïncidence sont tous impairs et sont reliés à l'angle et à l'axe de rotation  $\theta / \langle uvw \rangle$  entre les cristaux par les expressions suivantes [Ranganathan (1966)] :

$$\text{tg}(\theta/2) = m\lambda/n \quad (3.18)$$

et

$$\Sigma = (n^2 + m^2 \lambda^2) \alpha \quad (3.19)$$

Avec :  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers premiers,  $\lambda = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$  et  $\alpha$  prend généralement la valeur 1 ou  $1/2$ .

De plus l'indice  $\Sigma$  est relié aux indices du plan du joint (hkl) par :

$$\Sigma = n(h^2 + k^2 + l^2) \text{ avec } n = 1 \text{ ou } 1/2. \quad (3.20)$$

Selon les valeurs de  $\Sigma$ , les joints de grains sont classés en deux catégories [Ravi Kumar et al. (2007)] :

- Joints quelconques ( $\Sigma > 29$ ).
- Joints spéciaux ou joints de coïncidence ( $\Sigma < 29$ ).

Les joints spéciaux sont partagés en trois sous catégories selon la valeur de  $\Sigma$  à savoir :

- Joints de faible désorientation caractérisés par  $\Sigma 1$ .
- Joints de macle caractérisés par  $\Sigma 3^n$ .
- Joints spéciaux autres que  $\Sigma 3^n$  caractérisés par  $\Sigma 5, \Sigma 7, \Sigma 11$  à  $\Sigma 25$  et  $\Sigma 29$ .

Différents travaux ont montré qu'une augmentation du nombre de joints de grains de faible indice de coïncidence pouvait améliorer globalement les propriétés des matériaux. Cependant, les joints spéciaux présentent de meilleures propriétés physiques que les joints quelconques, ils ont par exemple une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire, à la précipitation, au fluage, au glissement intergranulaire et à la fissuration par corrosion sous contrainte. De plus, le coefficient de diffusion intergranulaire des impuretés dépend fortement de la structure des joints de grains [Benard et al (1991)].

### 5.2.2 Déviation de coïncidence exacte

Dans les polycristaux, il y a peu de joints de grains en exacte désorientation de coïncidence mais la majorité d'entre eux, présentant des propriétés spéciales, sont proches des désorientations par la présence de rangées de dislocations dites dislocations secondaires intrinsèques. Il existe des critères de délimitation de la déviation maximale tolérée comme par exemple le critère de Brandon (1966) donné par :

$$\theta = \theta_0 \Sigma^{-\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

Où  $\theta_0$  est l'angle limite pour un joint de faible désorientation ( $\theta_0 = 15^\circ$ ).

L'équation (3.21) ci-dessus, connue sous le nom de "critère de Brandon" est le critère le plus utilisé. D'autres critères ont été proposés et la déviation limite y est toujours proportionnelle à  $\Sigma^{-n}$  avec n fractionnaire. Physiquement  $\theta_m$  correspond à la plus grande densité possible de dislocations dans le joint de grains. Ces dislocations peuvent être accommodées au joint, leur densité est reliée à la périodicité du joint c'est-à-dire à  $\Sigma$ . Plus petit la période, plus grande est la densité de dislocations qui peuvent être accommodées au joint. Le désordre du joint de grains est d'autant plus grand que  $\Sigma$  est plus élevé. Des tables, établies la première fois par Ranganathan (1966), donnent les désorientations sous

forme de paires axe-angle jusqu'à  $\Sigma = 19$ . Elles furent complétées par Warrington et Boon (1975) jusqu'à  $\Sigma = 25$ , et enfin par Mykura (1980) (tableau 3. 3).

$\Sigma$	$\theta(^{\circ})$	[uvw]	$\Delta\theta(^{\circ})$
3	60	111	8.66
5	36.87	100	6.71
7	38.21	111	5.67
9	38.94	110	5
11	50.48	110	4.52
13a	22.62	100	4.16
13b	27.80	111	4.16
15	48.19	210	3.87
17a	28.07	100	3.64
17b	61.93	221	3.64
19a	26.53	110	3.44
19b	46.83	111	3.44
21a	21.79	111	3.27
21b	44.40	211	3.27
23	40.45	311	3.13
25a	16.25	100	3
25b	51.68	331	3
27a	31.58	110	2.88
27b	35.42	210	2.88
29a	43.61	100	2.78
29b	46.39	221	2.78

Tableau 3. 3 : Angles, axes de rotation et écarts à la coïncidence pour CSL dans le cas des systèmes cubiques pour  $\Sigma \leq 29$  d'après [Mykura (1980)].

# Chapitre 4

## Matériaux et procédures expérimentales

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>62</b>
<b>2</b>	<b>Présentation des matériaux utilisés.....</b>	<b>62</b>
<b>3</b>	<b>Diagramme d'équilibre Cu-Mn .....</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>Traitements thermomécaniques.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1</b>	<b>Déformation plastique par laminage à froid.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2</b>	<b>Traitement de recristallisation .....</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>Techniques expérimentales.....</b>	<b>66</b>
<b>5.1</b>	<b>Microscopie optique .....</b>	<b>66</b>
<b>5.2</b>	<b>Microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>66</b>
<b>5.3</b>	<b>Microdureté Vickers .....</b>	<b>70</b>
<b>5.4</b>	<b>Analyse par diffraction des rayons X .....</b>	<b>71</b>
<b>5.5</b>	<b>Calorimétrie Différentielle à Balayage .....</b>	<b>74</b>
<b>5.6</b>	<b>Dilatométrie .....</b>	<b>75</b>

## 1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les différents matériaux utilisés dans le cadre de notre étude, ainsi que les traitements thermomécaniques imposés à ces derniers pour l'étude de phénomène de recristallisation. La seconde partie présente les différentes techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre pour caractériser les cinétiques de recristallisation, la texture cristallographique et la microstructure des échantillons en fonction de leur histoire thermique. Les principaux résultats concernant l'application de cette étude à nos matériaux seront présentés aux chapitres suivants.

## 2 Présentation des matériaux utilisés

Les matériaux sur lesquels notre étude a porté sont le cuivre polycristallin à haute pureté (99.999 %) et une série d'alliages Cu-%Mn avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %, provenant de deux origines différentes.

Le cuivre à haute pureté nous a été fourni par la société «Goodfellow» sous forme cylindrique de 8 mm de diamètre. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau 4.1.

Les alliages de cuivre en question nous ont été fournis par le laboratoire de Chimie-Métallurgie de l'INSA à Rennes, sous forme de plaquettes de dimensions environ 20 x 15 x 2 mm<sup>3</sup>. Ils ont été élaborés par fusion à partir du cuivre et de manganèse très purs sous atmosphère inerte d'argon purifié au moyen d'un four à induction à haute fréquence. Au point de vue historique, ils ont subi un recuit d'homogénéisation pendant 21 jours à une température inférieure d'environ 50 °C au point de fusion de l'alliage, c'est-à-dire 950 °C, 900 °C et 850 °C respectivement pour les compositions de 5, 10 et 20 at.% Mn. Les échantillons subissant un fort écrouissage lors de la mise en forme, ont subi un second recuit. L'opération se déroule dans les mêmes conditions que le recuit d'homogénéisation pendant 14 jours.

Cu	Bi	Cd	Hg	O	P	Pb	S	Se	Te	Zn
Matrice	<1	<1	<1	3	2	4	9	<1	<1	<1

Tableau 4.1 : Composition chimique du cuivre fourni par Goodfellow (Valeurs en ppm atomiques).

### 3 Diagramme d'équilibre Cu-Mn

Les premiers travaux concernent les alliages binaires Cu-Mn concluaient à une série continue de solutions solides, excluant toutes transformations à l'état solide. Depuis la mise en évidence et la connaissance des différentes variétés allotropiques du manganèse, ces hypothèses furent écartées et les travaux de nombreux auteurs conduirent à l'établissement du diagramme de phases.

Le diagramme de phase du système Cu-Mn, présenté sur la figure 4.1, est extrait de ASM Handbook (1992). Les points de fusion de Cu et Mn sont respectivement égales à 1084 °C et 1246 °C. Les températures de début de solidification des alliages passent par un minimum (à 873 °C) aux environs de 34.6 % at. Mn. Les données cristallographiques des phases d'équilibre rapportées sur le diagramme d'équilibre Cu-Mn sont présentées sur la même figure. Il est à noter que ce diagramme d'équilibre reste encore non exploré notamment aux faibles pourcentages de Mn.

Les alliages Cu-Mn sont d'une grande importance industrielle car ils sont caractérisés par leurs bonnes propriétés mécaniques, électriques et magnétiques [Savitskii (1962)].

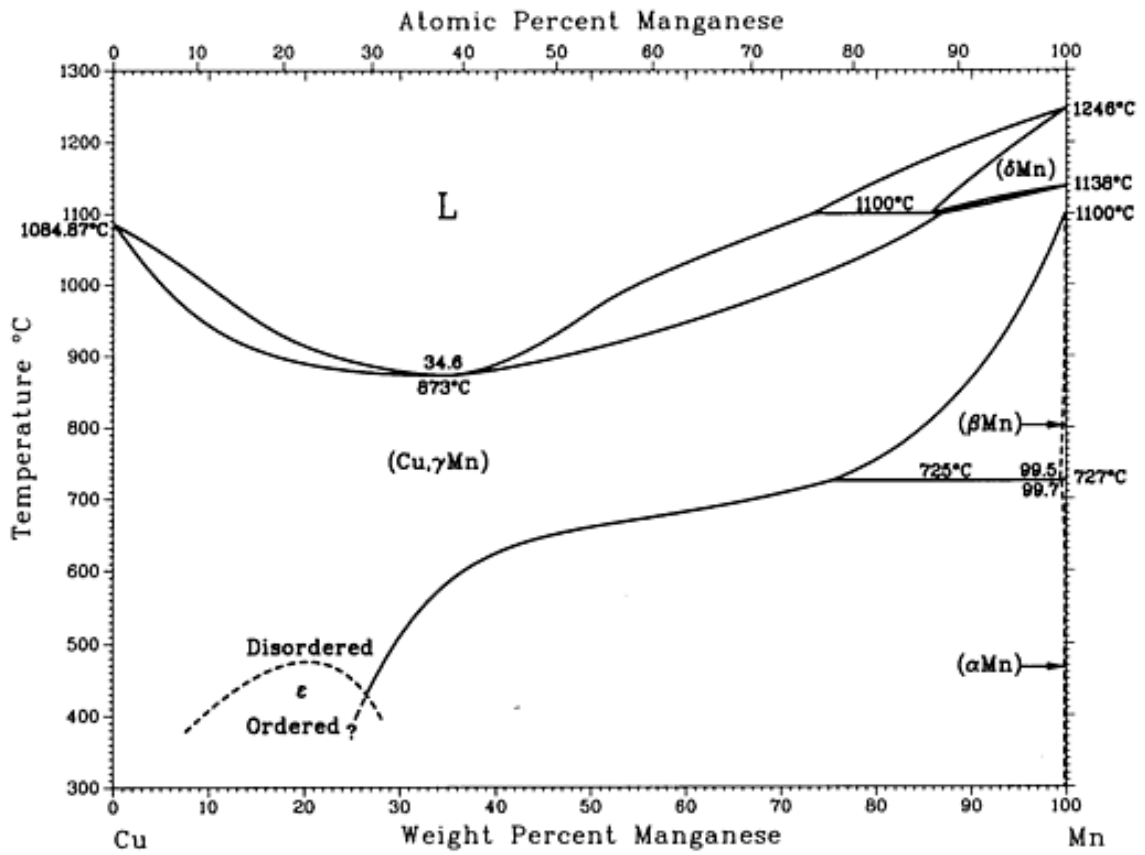
### 4 Traitements thermomécaniques

La notion de traitements thermiques recouvre un ensemble d'opérations ayant pour but des transformations structurales effectuées sur les matériaux à l'état solide, sous l'influence de cycles de température convenablement choisis afin de leur conférer des propriétés particulières. L'association d'un traitement thermique simultanément des traitements mécaniques a conduit au développement récent des traitements thermomécaniques, principalement pour les aciers, mais aussi pour d'autres alliages. Ces traitements associent, au niveau structural, une amélioration des propriétés mécaniques par traitement thermique proprement dit et un affinement de la structure micrographique par la déformation plastique qui, en outre, favorise souvent les transformations de phase.

#### 4.1 Déformation plastique par laminage à froid

Les échantillons étudiés ont subi une déformation à froid par laminage. Ce dernier est effectué en plusieurs passes (afin d'éviter les échauffements), dans un laminoir constitué de deux rouleaux tournant en sens inverse, et dont l'écartement peut être réglé afin d'obtenir l'épaisseur ( $e_f$ ) d'échantillon souhaitée.





Cu-Mn crystallographic data

Phase	Composition, wt% Mn	Pearson symbol	Space group
(Cu, γMn)	0 to 100	$cF4$	$Fm\bar{3}m$
(δMn)	85.8 to 100	$cI2$	$Im\bar{3}m$
(βMn)	99.5 to 100	$cP20$	$P4_132$
(αMn)	99.7 to 100	$cI58$	$I\bar{4}3m$

Figure 4.1 : Diagramme d'équilibre du système Cu-Mn [ASM Handbook (1992)].

Le taux de laminage est défini par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{(e_0 - e_f)}{e_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Où  $e_0$  et  $e_f$  sont les épaisseurs initiale et finale respectivement.

## 4.2 Traitement de recristallisation

Le traitement de recristallisation est un recuit réalisé sur un métal ou alliage ayant subi une déformation plastique et conduisant à une nouvelle microstructure de taille et morphologie granulaire originale, et de texture cristallographique différente. La température nécessaire pour engendrer la recristallisation est généralement comprise entre le tiers et la moitié de la température de fusion absolue d'un métal ou d'un alliage, elle varie en fonction de plusieurs facteurs, dont l'ampleur de l'écroutissage antérieur et la pureté de l'alliage.

Les recuits industriels se font en général à des températures relativement basses (de l'ordre de 300 °C dans le cas du cuivre électrolytique) pour des temps longs (variant de une à quelques heures). Par ailleurs, la recristallisation de notre matériau de cuivre pur (99.999%) a été réalisée dans le domaine de température de 250-450 °C. L'objectif visé par ces traitements isothermes concerne d'une part, la caractérisation de la cinétique de recristallisation à différentes températures et d'autre part l'étude des évolutions microstructurales et caractérisation des microstructures et des textures cristallographiques associées au cours de recuit à 450 °C.

Ainsi, une autre série de traitements thermiques isothermes ont été effectuées dans un large domaine de température de 250-600 °C sur les alliages Cu-%Mn avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %. Ces traitements ont permis d'étudier l'influence combinée du pourcentage atomique de Mn dans le cuivre et de la température de recuit sur la cinétique de recristallisation des nos alliages et de déterminer leurs températures de recristallisation. Afin que les matériaux étudiés ne subissent pas d'oxydation lors des traitements thermiques, un ensemble de recuit sous vide a été conçu à cet égard.

Ces études expérimentales de nature fondamentale, ont été réalisées en vue de contribuer à l'émission des nouveaux résultats concernant la recristallisation dans les

métaux et alliages CFC et de confirmer certaines des théories mises en avant lors de l'étude bibliographique.

## 5 Techniques expérimentales

### 5.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique de base pour l'étude de la recristallisation. Elle permet de caractériser les microstructures des échantillons ayant subi un traitement thermomécanique et de suivre leurs évolution en fonction du temps de recuit.

L'appareil utilisé est un microscope optique de marque "Unitron", ce dernier nous a permis d'utiliser des grossissements pouvant aller jusqu'à 400 fois. Un appareil numérique est monté sur le microscope, permettant l'acquisition numérique des images observées.

#### 5.1.1 Préparation métallographique des échantillons

Dans le but de faire des observations microscopiques, nous avons utilisé les techniques habituelles de préparation métallographique des échantillons. Pour le rendre "miroir", les échantillons subissent un prépolissage mécanique avec papiers abrasifs de différentes granulométries du 180 jusqu'à 2400, puis un polissage de finition sur tissu feutré avec l'addition du lubrifiant et de la pâte diamantée de granulométrie 1  $\mu\text{m}$ . Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée et séchés.

Afin de révéler la microstructure, l'échantillon est attaqué chimiquement avec un réactif approprié. Pour le cuivre pur, le réactif d'attaque chimique est l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (50 %), avec un temps d'attaque de 1 à 2 secondes. Pour les alliages Cu-%Mn avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %, deux attaques différentes ont été utilisées que sont :

- Un mélange composé de : 2 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , 8  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 3  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  avec un temps d'attaque de quelques secondes. L'utilisation de ce réactif permet la révélation de la microstructure initiale de nos échantillons.
- L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (50 %), avec un temps d'attaque de 2 à 3 secondes, pour révéler la microstructure des échantillons recristallisés.

### 5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui

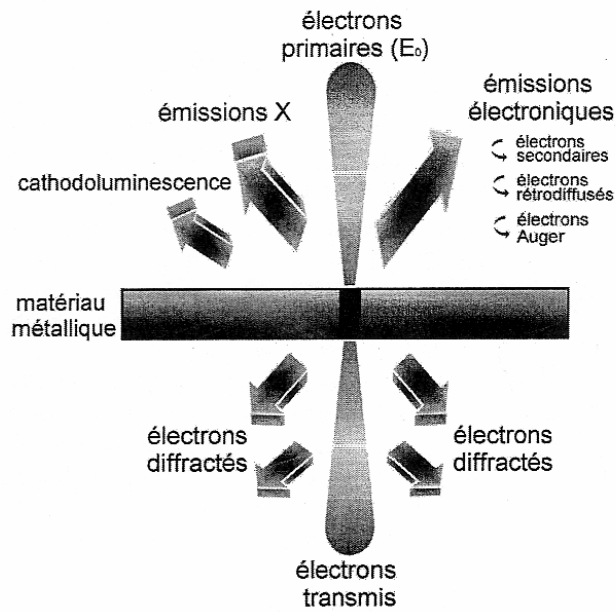


Figure 4.2 : Schéma d'interaction électrons-matériau métallique.

en réponse, réémet certaines particules (Fig. 4.2). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, les MEB actuels les plus conventionnels, c'est-à-dire équipés de détecteurs d'électrons secondaires permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm et un grossissement qui peut aller jusqu'à 300000 fois.

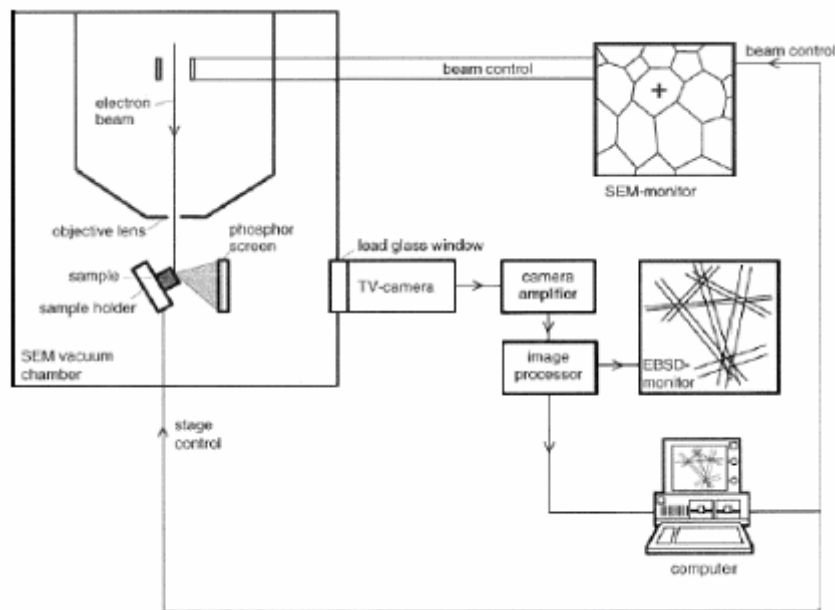
### 5.2.1 Analyse EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD) associée à la microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse cristallographique locale reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés.

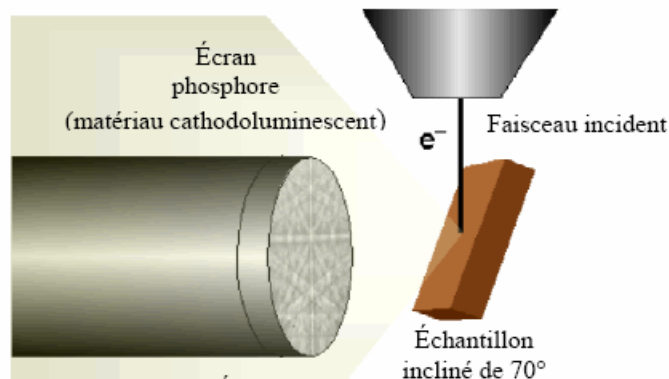
Comparée à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qu'est la diffraction des rayons X, la technique EBSD dans un MEB a la particularité d'offrir une analyse beaucoup plus locale (qui concerne une fraction de  $\mu\text{m}$ ) ; mais elle a aussi le grand intérêt de pouvoir fournir, à partir d'un grand nombre d'informations locales, une information globale et statistique sur plusieurs  $\text{mm}^2$  voire plusieurs  $\text{cm}^2$  d'échantillon, soit par balayage du faisceau électronique, soit par déplacement de l'échantillon sous le faisceau.

### 5.2.2 Principe de formation des diagrammes de Kikuchi

D'un point de vue général, la caractérisation par diffraction d'électrons rétrodiffusés est mise en oeuvre par la mise en place d'une camera spéciale dans la chambre d'un microscope électronique à balayage et le positionnement de l'échantillon à 70°. Le schéma de la figure 4.3.a représente le dispositif expérimental général de la technique EBSD. La figure 4.3.b représente le schéma et la photo de la zone encadrée à la figure 4.3.a où a lieu la capture des électrons diffractés.



(a)



(b)

Figure 4.3 : a) Schéma du dispositif expérimental de la technique EBSD. b) Schéma du dispositif de bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons dont les électrons diffractés sont capturés sur un écran de phosphore

Lors de mesure par EBSD, le faisceau d'électrons est focalisé sur une zone de l'échantillon, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celui-ci. Une fraction de ces électrons est rétrodiffusée et diffracte selon la loi de Bragg sur des familles de plans cristallins  $\{hkl\}$  tel que :

$$2.d.\sin \theta = n.\lambda \quad (4.2)$$

Où  $d$  est la distance interréticulaire de la famille de plans  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  l'angle de Bragg,  $n$  l'ordre de diffraction, et  $\lambda$  la longueur d'onde associée aux électrons.

Les électrons ainsi diffractés 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  $90^\circ - \theta$ . Chaque famille de plans atomiques donne lieu à deux cônes de diffraction, un de chaque côté de la source diffractant (Fig. 4.4.a). L'intersection des cônes de diffraction de tous les plans atomiques avec l'écran placé à proximité de l'échantillon donne lieu à un ensemble de paires de lignes parallèles (ou bandes de Kikuchi) (Fig. 4.4.b) dont la largeur est inversement proportionnelle aux distances interréticulaires des familles de plans concernées [Pouchou, 2004]. L'image de ces bandes est enregistrée par la camera et analysée pour déterminer précisément l'orientation cristallographique de la zone émettrice. Le programme d'acquisition qui indexe automatiquement les diagrammes de Kikuchi enregistre dans un fichier pour chaque point de mesure ses coordonnées  $(x, y)$ , ses angles d'Euler  $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ , un indice de qualité  $q$  lié à la finesse des diagrammes, l'indice

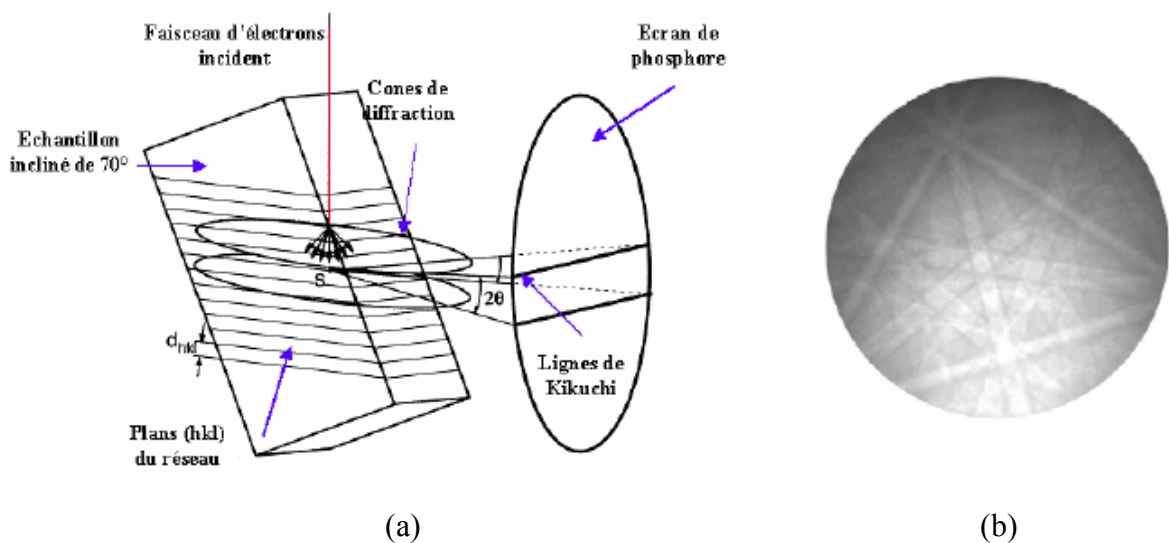


Figure 4.4 : a) Cônes de diffraction des électrons et formation de lignes de Kikuchi sur un écran de phosphore. b) Diagramme de Kikuchi.

de confiance (CI), représentant le degré de confiance avec lequel l'orientation a été calculée et la phase de matériau. Une cartographie des orientations des grains est obtenue en balayant avec le faisceau d'électrons la surface de l'échantillon.

Les observations à plus fort grossissement en MEB, ainsi que les cartographies EBSD présentées dans ce travail ont été effectuées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (C.M.E.B.A) de l'Université de Rennes 1 sur un microscope de marque JEOL JSM 6400. L'appareil est couplé au système EBSD piloté par le logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy) de la compagnie TSL.

### 5.2.3 Préparation des échantillons pour l'analyse EBSD

La faible profondeur d'échappement des électrons qui contribuent à la formation de diagrammes EBSD impose une préparation d'échantillons adaptée. Celle-ci doit préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la structure analysée, en éliminant le mieux possible les couches superficielles oxydées ou la contamination de surface, sans créer d'écaillage superficiel ni de rugosité excessive [Pouchou, 2004].

La première étape de préparation de la surface des échantillons destinés à l'analyse EBSD consiste à réaliser un polissage mécanique très doux suivi, éventuellement, d'un polissage à pâte diamantée. La deuxième étape, a pour objectif d'enlever la couche écaillée par le polissage mécanique tout en préservant l'état de surface, est réalisée par polissage électrolytique. Ce dernier consiste à placer l'échantillon en tant qu'anode dans une cellule d'électrolyse et la cathode en acier inoxydable. Le bain électrolytique est constitué du réactif approprié.

La solution chimique utilisée pour le cuivre est constituée de 200 ml d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), 200 ml Ethanol ( $CH_3COOH$ ) et 125 ml  $H_2O$ . Le polissage est réalisé à température ambiante et la tension appliquée est de 1.5 V pendant une minute.

### 5.3 Microdureté Vickers

La dureté est définie comme la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur que lui. Elle est mesurée grâce à l'empreinte que laisse un pénétrateur dans un matériau sous une force donnée. Il existe différents essais selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur).

L'essai de dureté de Vickers, qui est couramment utilisé, s'effectue avec un pénétrateur en diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée, d'angle au sommet  $136^\circ$ , sous une charge  $F$  présélectionnée et une durée d'action déterminée (Fig. 4.5).

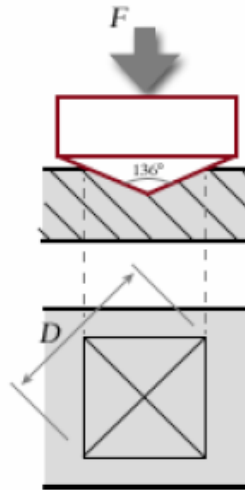


Figure 4.5 : Principe de la mesure de microdureté Vickers.

La dureté Vickers HV est liée à la charge appliquée (F) et la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) par la relation :

$$HV = \frac{1.8544F}{d^2} \quad (4.3)$$

avec F en kgf et d en mm.

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de microdureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force et les essais de microdureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopiques.

Dans notre étude, les mesures de microdureté de Vickers nous ont été extrêmement utiles afin de suivre les cinétiques de recristallisation de nos matériaux en fonction du temps de recuit. Les échantillons prélevés pour la microdureté Vickers ont tout d'abord été polis jusqu'à un polissage à la pâte diamantée de granulométrie 1  $\mu\text{m}$ . Les mesures sont réalisées sous une charge de 100 g appliquée pendant 15 secondes, à l'aide d'un microduremètre Vickers de marque "System AFFRI". Pour chaque échantillon, la valeur de la microdureté correspondant représente la moyenne de six mesures prises sur différents grains.

#### 5.4 Analyse par diffraction des rayons X

Lors des traitements thermiques que subit le matériau, différentes réactions peuvent avoir lieu : transformation de phases cristallines, croissance de grains, dissolution ou formation de précipités, ...etc. La diffraction des rayons X est l'une des techniques



permettant le suivi de la formation des phases cristallines et de leur évolution lors d'un tel traitement.

La diffraction se produit quand une radiation électromagnétique interagit avec les atomes d'un réseau cristallographique et quand la longueur de l'onde diffractée équivaut à l'espace interréticulaire. A partir des relations basées sur les découvertes de Laue et Bragg, la diffraction des rayons X peut être interprétée comme une réflexion sur une famille de plans  $\{hkl\}$ . Pour une famille donnée de plans cristallographiques  $\{hkl\}$ , de distance interréticulaire  $d$ , la relation de Bragg donne la relation entre l'angle d'incidence  $\theta$  (angle de Bragg) du faisceau par rapport aux plans considérés  $\{hkl\}$ , sa longueur d'onde  $\lambda$  et  $d$  :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.4)$$

où  $n$  est un entier et représente l'ordre de diffraction.

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre à poudre de type "PHILIPS XPert Pro". Le rayonnement X est produit par une anticathode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ . Les caractéristiques d'alimentation du tube sont :  $V = 40 \text{ KV}$  et  $I = 20 \text{ mA}$ .

#### 5.4.1 Mesures des textures globales par diffraction des rayons X

Le principe de la caractérisation des textures par diffraction des rayons X (ou de neutrons) repose sur le fait que l'intensité diffractée par un échantillon polycristallin dépend, entre autres, de la fraction volumique de cristallites en position de Bragg. En présence de texture, cette fraction varie avec l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. En mesurant ainsi l'intensité diffractée par une famille de plans cristallographiques  $\{hkl\}$  donnée, dans toutes les directions de l'échantillon, la figure de pôles  $\{hkl\}$  est décrite (Chapitre 3, § 3.2). Pour mesurer une figure de pôles correspondante à la famille de plans  $\{hkl\}$ , l'échantillon et le diffractomètre sont positionnés pour respecter les conditions de Bragg : le berceau fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident et le détecteur est placé à un angle  $2\theta$ . Pour explorer la figure de pôles, l'échantillon auquel est associé un référentiel extérieur DL, DT, DN lié à son histoire thermomécanique, est installé au centre d'un cercle d'Euler qui assure les rotations  $(\chi, \varphi)$ .  $\chi$  est une rotation polaire autour de DT comprise entre  $0$  et  $90^\circ$  dans le cas de la diffraction des neutrons (elle est d'environ  $70-80^\circ$  dans le cas de la diffraction des rayons X);  $\varphi$  est une rotation azimutale autour de DN comprise entre  $0$  et  $360^\circ$ . Généralement, un pas de  $5^\circ$  en  $\chi$  et  $\varphi$  est utilisé, ce qui représente 1368 points par figure de pôles (lorsque  $\chi \in [0-90^\circ]$ ).

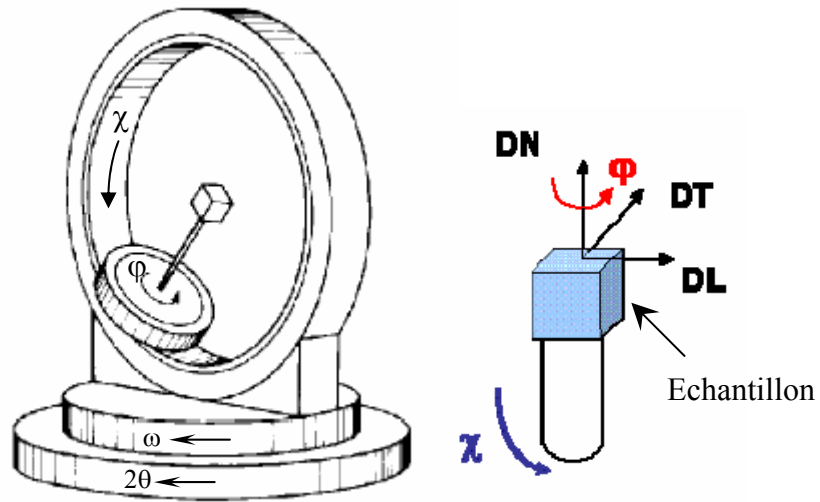


Figure 4.6 : Principe d'un diffractomètre dit "4 Cercles" équipé d'un berceau d'Euler.

Plusieurs FDP sont mesurées par échantillon dépendant notamment de la structure cristallographique et des raies accessibles sur le diffractomètre.

Cependant, lors de la mesure de figures de pôle, l'intensité des rayons diffractés mesurée par le détecteur est altérée par différents phénomènes et doit être corrigée :

- du bruit de fond : c'est une correction effectuée par mesure de l'intensité de part et d'autre de la raie considérée et ceci pour chaque valeur de  $\chi$  et  $\phi$ .
- de la défocalisation : la correction a pour but de corriger la détérioration de la focalisation lorsque  $\chi$  augmente, détérioration conduisant à un élargissement du faisceau diffracté et par conséquent une perturbation de l'intensité mesurée.

Dans notre étude, les figures de pôles ont été mesurées par la diffraction des rayons X au Laboratoire de Chimie-Métallurgie de l'INSA de Rennes à l'aide d'un diffractomètre de texture de type PHILIPS PW 3710. Les Fonctions de Distribution d'Orientation Cristallines (FDOC) et les fractions volumiques des composantes de texture (Chapitre 3, § 3.3) ont été déterminées à l'aide du logiciel d'analyse LaboTex qui utilise la méthode ADC (Arbitrarily Defined Cells) développée par Pawlik et al [Pawlik et al. (1988)]. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Physique des Matériaux à l'USTHB Alger.

## 5.5 Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse thermique, elle permet de mesurer les libérations et les absorptions de flux d'énergie qui ont lieu dans un échantillon durant un cycle thermique. Ces variations de flux sont représentatives des modifications microstructurales.

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectués dans un appareillage DSC 111 SETERAM à flux de chaleur permettant d'atteindre une température maximale de 830 °C, sous atmosphère protectrice d'argon. Dans cet appareillage, l'échantillon et la référence se trouvent dans deux compartiments séparés. La figure 4.7 représente le schéma de principe de l'appareil. On assure une montée linéaire de la température de l'échantillon et de la référence, puis on ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon à chaque instant, de sorte que la température de l'échantillon soit la même que celle de la référence, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques. La compensation de la puissance calorifique est mesurée en fonction de la température  $dQ/dT = f(T)$ . L'appareil est couplé d'un logiciel permettant de programmer les cycles, piloter l'essai et aussi de stocker et traiter les données.

Les échantillons de cuivre analysés, préalablement déformés par laminage à 70 %, sont de forme parallélépipédique (environ  $10 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) et de masse moyenne de 300 mg. Les essais thermiques consistent à appliquer une rampe montante de la température ambiante jusqu'à 450 °C à différentes vitesses de chauffage ( $\alpha = 10, 20, 30 \text{ °C/min}$ ).

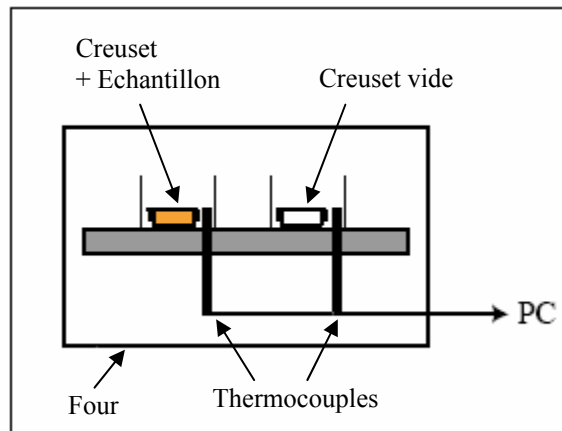


Figure 4.7 : Schéma de principe de la DSC.

## 5.6 Dilatométrie

La dilatométrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre les évolutions structurales à partir de la mesure des variations dimensionnelles relatives ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température des échantillons susceptibles d'être le siège de transformations de phase soit en condition isotherme, soit en condition anisotherme, soit les deux en même temps, c'est-à-dire qui ont lieu successivement lors du même cycle thermique. Ces évolutions structurales peuvent induire des variations de volume spécifique de la matrice, donc des variations dimensionnelles. Ainsi, l'information qu'elle apporte est beaucoup plus complète puisqu'elle reflète l'apport et la contribution de tout le matériau, contrairement, par exemple, à la microscopie électronique à transmission ou à l'analyse par microsonde qui reste localisées à une région très réduite de l'échantillon.

Nous avons utilisé un dilatomètre différentiel de type NETZSCH DIL 402 C de sonde TASC 414/4. Les échantillons analysés sont : le cuivre pur (99.999 %) et un échantillon Cu-20% at. Mn laminés à 70 % ayant une forme parallélépipédique ( $12 \times 2.5 \times 2 \text{ mm}^3$ ). Le cycle thermique se compose d'une montée en température jusqu'à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , à une vitesse de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  puis un refroidissement avec la même vitesse. Les essais ont lieu sous un balayage de gaz inerte  $\text{N}_2$ .

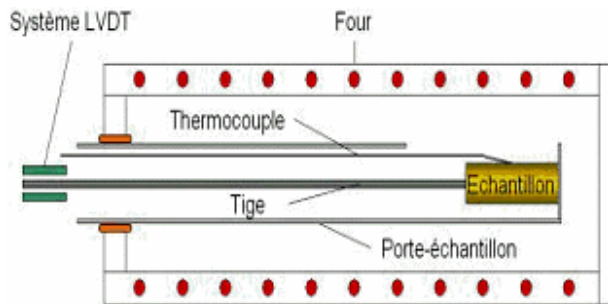


Figure 4.8 : Schéma de principe du dilatomètre.

# Chapitre 5

## Etude de la recristallisation du Cu pur laminé à froid

1	Caractérisation du Cu pur à l'état initial.....	77
2	Caractérisation du Cu pur laminé à froid.....	79
2.1	Texture cristallographique.....	79
2.2	Détermination de l'énergie stockée.....	81
3	Etude de la recristallisation du Cu pur laminé à froid.....	82
3.1	Evolution de la microstructure lors du recuit de recristallisation.....	82
3.2	Evolution de la microdureté lors du recuit de recristallisation.....	90
3.3	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	91
3.4	Caractérisation par dilatométrie.....	94
3.5	Evolution de la texture globale lors du recuit de recristallisation.....	94
3.6	Cinétique de la recristallisation en conditions isothermes.....	98
3.7	Cinétique de la recristallisation en conditions anisothermes.....	102

## 1 Caractérisation du Cu pur à l'état initial

Dans cette partie d'étude, nous nous sommes intéressés à la microstructure du cuivre pur (99.999 %) à l'état initial. Cette dernière a été caractérisée par EBSD en termes de taille de grains, de désorientations intergranulaires et de distributions des joints de grains. Ces caractérisations sont d'une importance capitale pour appréhender les étapes de laminage à froid et de la recristallisation.

L'acquisition des données est faite avec un pas de  $1\mu\text{m}$  (mesure d'environ 20539 points), sur une zone  $180 \times 90 \mu\text{m}^2$  permettant une bonne reconstruction de la microstructure. La figure 5.1 présente la cartographie EBSD de la microstructure du matériau étudié reconstruite par OIM<sup>TM</sup> (Orientation Imaging Microscopy). Nous constatons que la microstructure est très hétérogène en termes de taille de grains et présente de nombreuses macles probablement d'origine thermique. La taille moyenne des grains est de l'ordre de  $8.72 \mu\text{m}$  calculée à partir du logiciel OIM.

La figure 5.2 présente la répartition des joints de grains dans la même microstructure, décrite à partir de l'indice de qualité. Les joints de grains à grand angle ( $>15^\circ$ ) sont représentés en vert. 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 (30.6 %) de joints de grains de type  $\Sigma 3$  répartis de manière homogène dans le matériau.

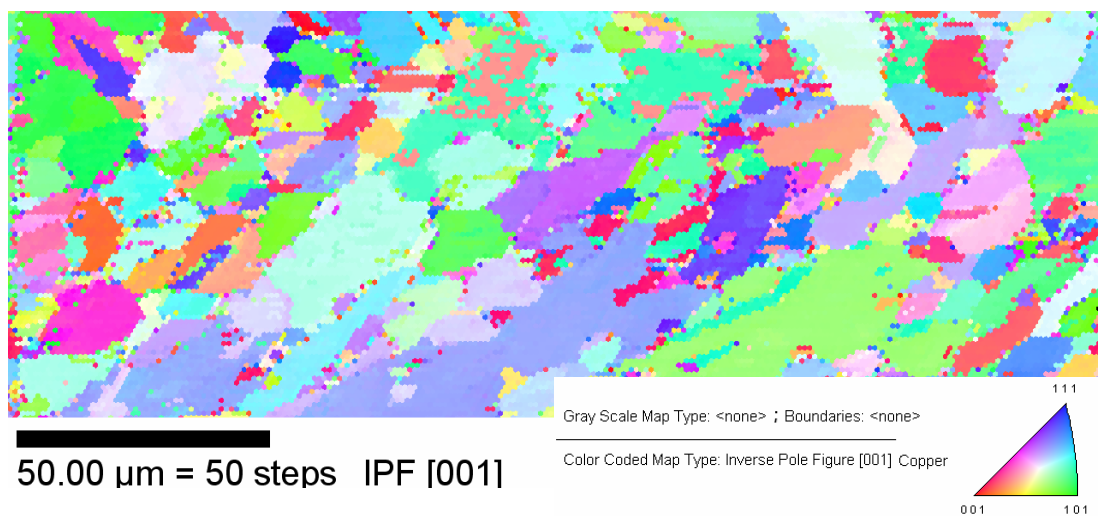


Figure 5.1 : Microstructure reconstruite par OIM du Cu pur (99.999 %) à l'état initial.

De même, l'analyse des désorientations des grains du matériau étudié par EBSD montre que la fréquence des joints de grains à forte désorientation est beaucoup plus élevée que celle des joints à faible désorientation (Fig. 5.3). Les joints de grains à forte désorientation présentent deux pics intenses à 36 et 60°. Ce type de désorientation a été déjà observé par Mishin (1998a) dans un cuivre isotrope obtenu par des traitements thermomécaniques adéquats.

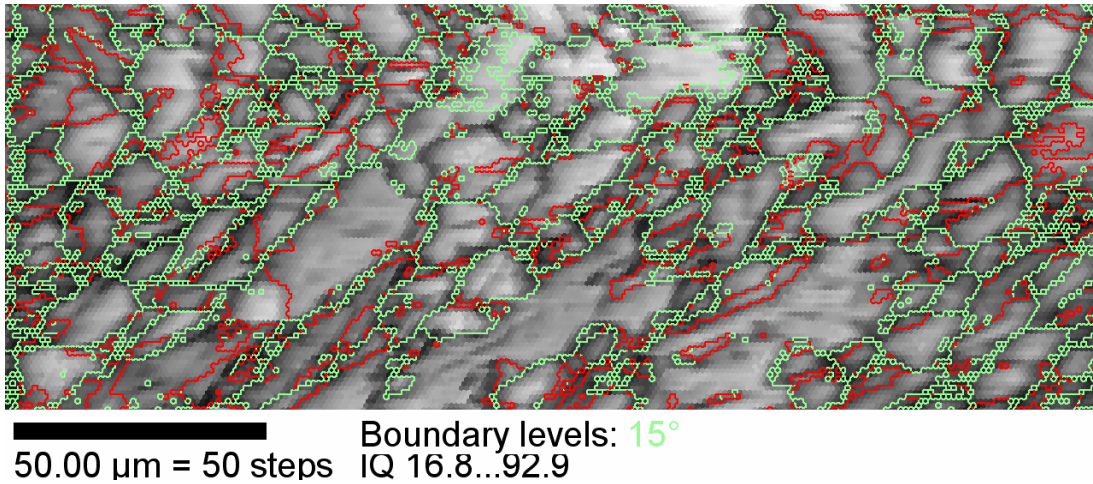


Figure 5.2 : Distribution des joints de grains du Cu pur (99.999 %) à l'état de réception (les joints de grains à grand angle sont représentés en vert et les joints  $\Sigma 3$  en rouge).

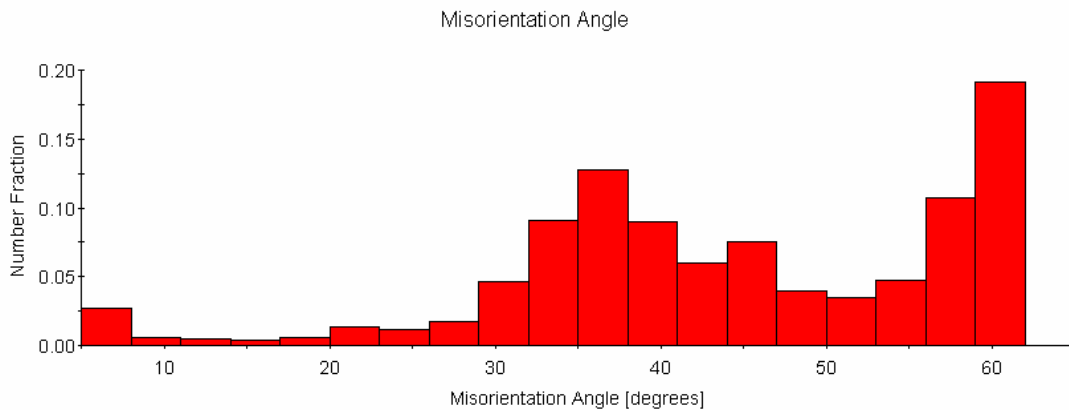


Figure 5.3 : Distributions des angles de désorientation du Cu pur (99.999 %) à l'état initial.

## 2 Caractérisation du Cu pur laminé à froid

Cette partie expérimentale a été consacrée à la caractérisation du Cu pur (99.999 %) laminé à froid avec un taux de déformation de 70 %. En premier lieu, nous présentons la texture développée au cours du laminage. Nous nous intéresserons par la suite à la détermination de l'énergie stockée et la densité des dislocations dans les grains lors de la déformation à froid de notre matériau par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### 2.1 Texture cristallographique

Les figures de pôles directes  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  et  $\{220\}$  et la fonction de distribution d'orientations cristallines (FDOC) du Cu pur (99.999 %) déformé à froid par laminage à 70 % sont présentées sur la figure 5.4 et 5.5 respectivement. On note que l'état déformé présente un maximum de densité de pôles (Max = 3.9), ce qui traduit que le laminage provoque un effet de texture dans la microstructure. La texture de déformation est de type fibre  $\beta$  constituée principalement par les orientations Brass  $\{110\}\langle 112\rangle$ , S  $\{123\}\langle 634\rangle$  et Copper  $\{112\}\langle 111\rangle$ .

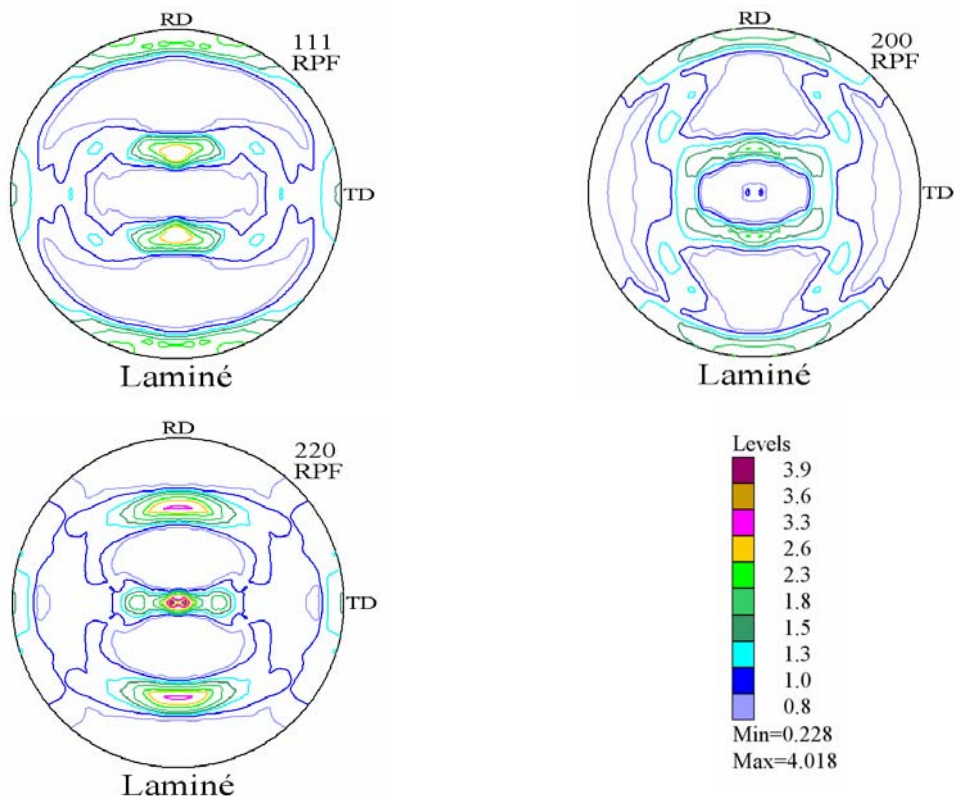


Figure 5.4 : Figures de pôles directes  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  et  $\{220\}$  du Cu pur (99.999 %) laminé à froid avec un taux de déformation de 70 %.



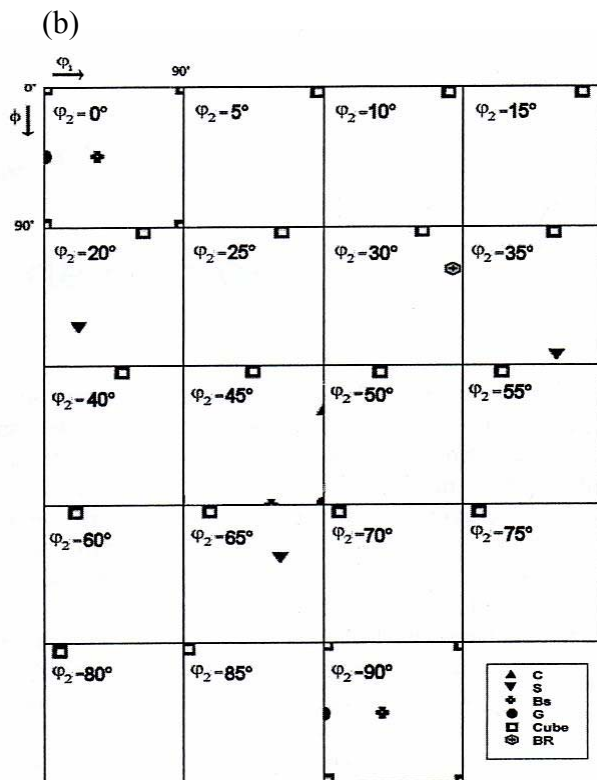
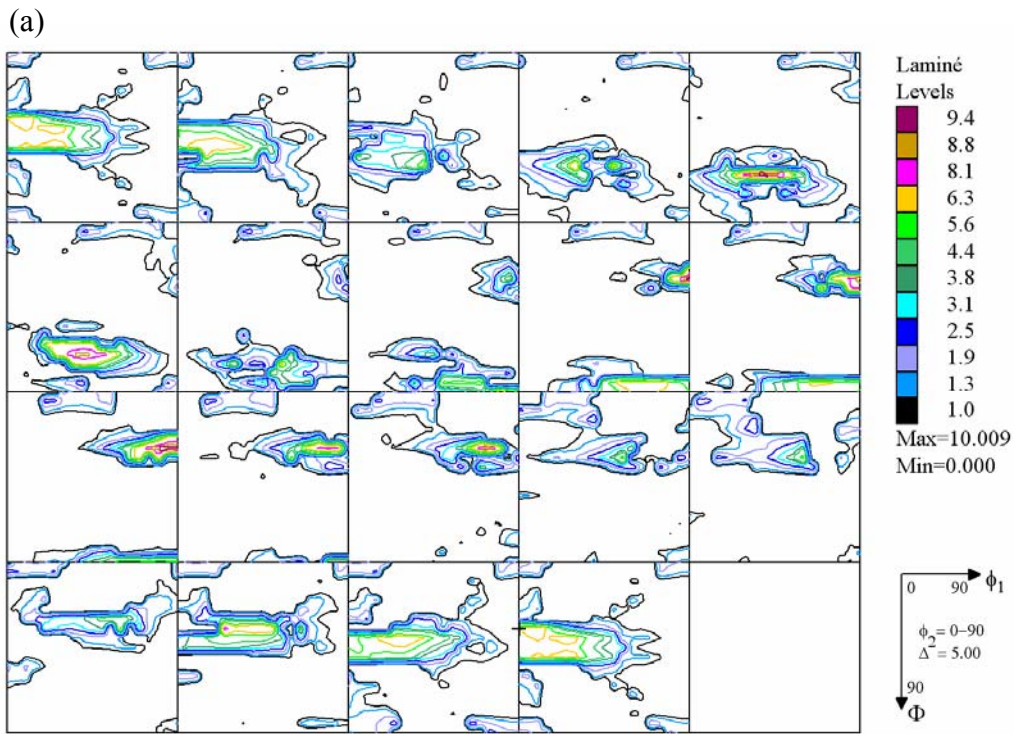


Figure 5.5 : a) Section à  $\phi_2$  constante de FDOC du Cu pur (99.999 %) laminé à froid avec un taux de déformation de 70 %. b) Positions dans l'espace d'Euler des orientations idéales considérées (coupe à  $\phi_2$  constante).

Composante de texture	F(g)	F <sub>v</sub> (%)
Cube {001} <100>	1.83	14.80
Copper {112} <11-1>	6.77	10.39
Goss {110} <001>	5.59	8.25
Brass {110} <1-12>	5.13	11.69
S {132} <6-43>	1.84	11.17

Tableau 5.1 : Valeurs des Fonctions de Distribution des Orientations Cristallines FDOC, F(g), et les fractions volumiques F<sub>v</sub> des composantes de texture du Cu pur laminé à froid à 70 % .

Les valeurs des fonctions de distribution des orientations cristallines (FDOC) et la fraction volumique des composantes de la texture de déformation du Cu pur laminé à 70 % sont reportées sur le tableau 5.1. Les résultats quantitatifs (fractions volumiques) de l'état déformé obtenus concordent avec ceux présentés par Gerber (2002) sur la texture de déformation du cuivre électrolytique laminé à 70 %. Même si, à notre avis, les résultats de Gerber surestiment les valeurs des fractions volumiques, l'ordre décroissant de la fraction volumique de l'ensemble des composantes de la texture reste bien conservé.

## 2.2 Détermination de l'énergie stockée

La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 25 à 450 °C avec une vitesse de 10 °C/min de l'échantillon Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 % présente un pic exothermique dans l'intervalle [218-288 °C] avec un maximum situé vers 256 °C (Fig. 5.6). Le pic exothermique correspond certainement au dégagement d'énergie au cours de la recristallisation.

Nous avons calculé la valeur de l'énergie stockée lors de la déformation à froid de notre matériau qui correspond à l'air de pic exothermique. Nous avons trouvé une valeur de cette énergie autour de 7 J/mol.

Dans la littérature, les valeurs de l'énergie stockée mesurées dans le cuivre, selon les différents modes de déformation imposés au matériau, indiquent une large différence entre ces valeurs. Elle est de l'ordre de 3.2 à 5.7 J/mol pour une déformation par traction, de l'ordre de 3.8 à 8.3 J/mol pour une déformation par compression et de l'ordre de 95 J/mol pour une déformation par tréfilage [Humphreys et Hatherly (1995)].

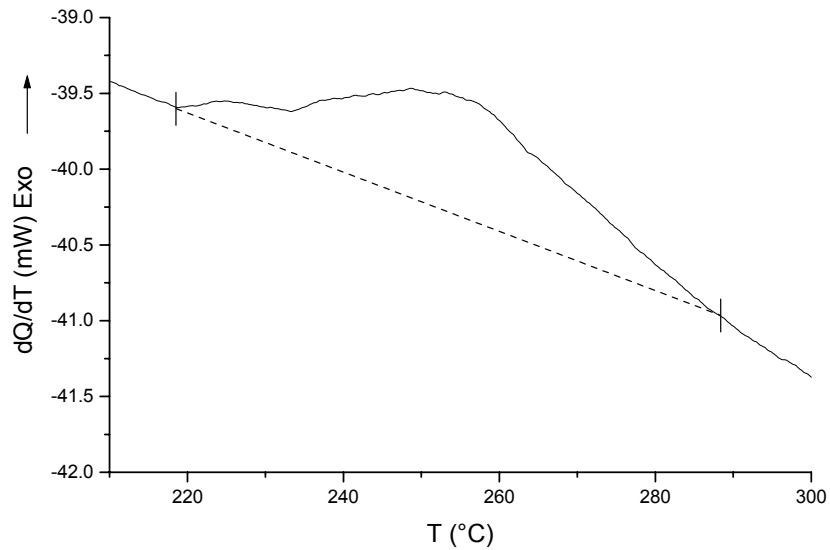


Figure 5.6 : Courbe DSC du Cu pur (99.999 %) déformé par laminage à froid à 70 % et chauffé à une vitesse de 10 °C/min.

Ainsi, nous avons estimé la valeur de densité de dislocations de l'état déformé à partir de la formule suivante:

$$E_{stockée} = c \rho G b^2 \quad (5.1)$$

Où :  $\rho$  est la densité de dislocations.

$G$  : le module de cisaillement ( $G \sim 48 \text{ GPa} = 48 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  dans le cas du Cuivre Noyan et Cohen (1987)).

$b$  : le vecteur de Burgers ( $b = 0.256 \text{ nm}$ )

$c$  : une constante sans dimension de l'ordre de 0.5

Nous avons trouvé une valeur de densité de dislocations de l'ordre de  $6.25 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Cette valeur calculée est en bon accord avec celles reportées dans la littérature des métaux et alliages fortement déformés.

### 3 Etude de la recristallisation du Cu pur laminé à froid

#### 3.1 Evolution de la microstructure lors du recuit de recristallisation

Cette partie du travail consiste à suivre l'évolution de la microstructure, à l'aide d'un microscope optique, lors d'un recuit isotherme à 450 °C du cuivre pur (99.999 %) laminé à froid. Pour la mise en évidence de l'effet de taux de déformation plastique sur la recristallisation on a pris trois échantillons différemment déformés. Le premier avec un

faible taux de déformation ( $\varepsilon = 9.35 \%$ ), le deuxième de déformation moyenne ( $\varepsilon = 32.5 \%$ ) et le troisième a subi une forte déformation de  $\varepsilon = 70 \%$ . Des observations complémentaires en microscopie électronique à balayage et des analyses par EBSD ont été faites sur le matériau fortement déformé (70 %) pour caractériser les microstructures obtenues à différentes étapes du traitement de recristallisation et de croissance de grains.

### 3.1.1 Caractérisation par microscopie optique

Les échantillons de cuivre pur à différents taux de déformation de (9.35 %, 32.5 % et 70 %) sont recuits à 450 °C sous vide pendant des durées comprises entre 2 min et 33 heures. Après chaque maintien l'échantillon est préparé pour observation métallographique, puis remet au four pour la durée suivante de traitement. Ce recuit interrompu permet de suivre parfaitement le processus de recristallisation dans une région bien défini de l'échantillon. Cette dernière a été identifiée par des empreintes de microdureté effectuées sur l'état déformé.

Les figures 5.7.A représentent la micrographie optique de l'état complètement recristallisé des trois échantillons de cuivre pur (faiblement, moyennement et fortement déformé) après 30 minutes de maintien à 450 °C. On remarque que la taille des grains est d'autant plus petite et leur nombre est plus important que l'écroutissage est plus élevé. Ce résultat est en accord avec les différents travaux et théories sur la recristallisation car une forte déformation plastique conduit à une grande énergie stockée dans l'échantillon par l'intermédiaire d'un nombre important de dislocations. Ceci cause une augmentation de site de germination et par conséquent le nombre de grains augmente et leur taille diminue.

Le grossissement de grains est l'étape qui suit naturellement la recristallisation primaire (Fig. 5.7.B). Cette phase est caractérisée par une augmentation de la taille moyenne des grains résultant de la disparition des grains les plus petits aux dépens des grains plus gros. Cependant, l'évolution structurale de nos échantillons a mis en évidence l'apparition des macles thermiques, leur taille augmente avec la croissance des grains. Ces observations sont en accord avec des travaux sur le cuivre [Cahn (1965)].

On note que le processus de maillage de recristallisation est particulièrement actif dans les métaux de structure CFC dont l'énergie de défaut d'empilement n'est pas élevé comme le cuivre et ses alliages, aciers inoxydables et austénite [Humphreys et Hatherly (1995)].

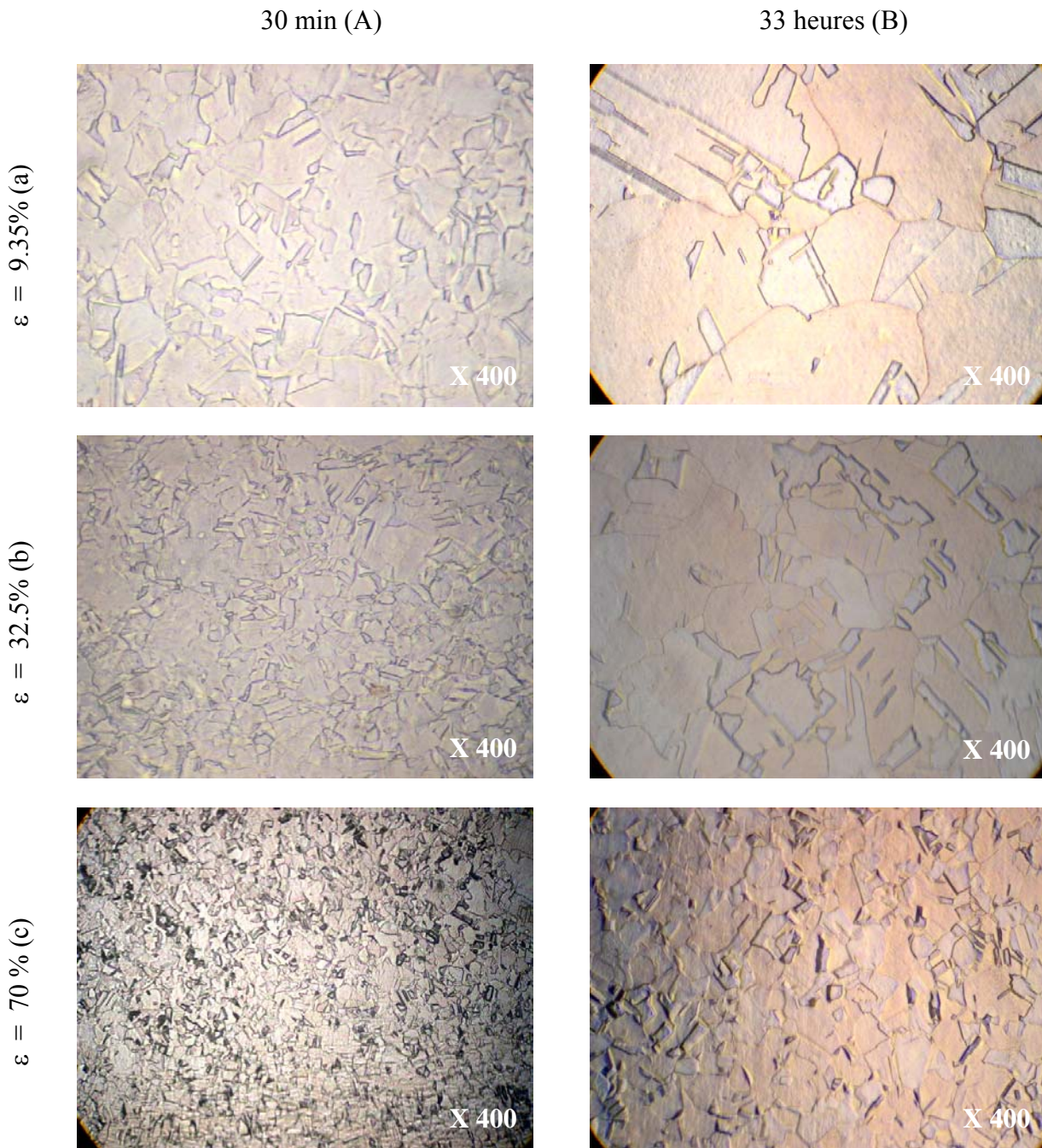


Figure 5.7 : Micrographies optiques du Cu pur (99.999 %) déformé par laminage à froid à : a) 9.35 %, b) 32.5 % et c) 70 % suivi d'un recuit à 450 °C pendant 30 min (A) et 33 heures (B).

Ainsi, les micrographies optiques réalisées (Fig. 5.7) permettent de mettre en évidence des morphologies différentes de macles. Ces morphologies sont décrites dans la littérature [Mahajan et al. (1997)].

Une étude récente réalisée par Pande et al. (2004) a montré que les macles de recuit qui se produisent dans les matériaux CFC au cours de croissance de grains affectent leur propriété mécanique "limite d'élasticité". Ces auteurs ont considéré que le joint de macle

comme une barrière qui s'oppose au mouvement de dislocations (comme un joint de grain). En présence des macles de recuit, ils ont apporté une modification sur la relation de Hall-Petch. La relation, ainsi trouvée, est valable jusqu'à des tailles de grains de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  [Masumura et al. (1998)]. Elle est également en accord avec des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Rappelons, que la relation de Hall-Petch est une loi empirique qui relie la limite élastique à la taille des grains donc à la surface des joints de grains.

### 3.1.2 Caractérisation par MEB/EBSD

L'évolution microstructurale de l'échantillon fortement déformé (70 %) a été suivie en prolongeant le temps de recuit à 450 °C jusqu'à 100 heures. La figure 5.8 présente la microstructure de l'état complètement recristallisé (30 minutes de recuit) et celle de l'état final (100 heures de recuit) révélées par microscopie électronique à balayage (MEB). On remarque que l'état complètement recristallisé se caractérise par des grains fins, leur taille est assez hétérogène et contenant plusieurs macles (Fig. 5.8.a). Le prolongement de temps de recuit, 100 heures, conduit à un grossissement important des grains avec une fraction moins importante de macles dans la microstructure (Fig. 5.8.b).

La figure 5.9 montre les distributions de taille de grains pour les deux états précédents avec l'état de référence. On distingue une distribution très étalée de taille de grains de l'état complètement recristallisé (taille moyenne de 7.88  $\mu\text{m}$ ) très proche à celle mesurée dans le matériau de référence (taille moyenne de 8.72  $\mu\text{m}$ ). On note aussi une augmentation de taille des grains de l'état final. Le décalage est bien marqué sur la distribution de taille des

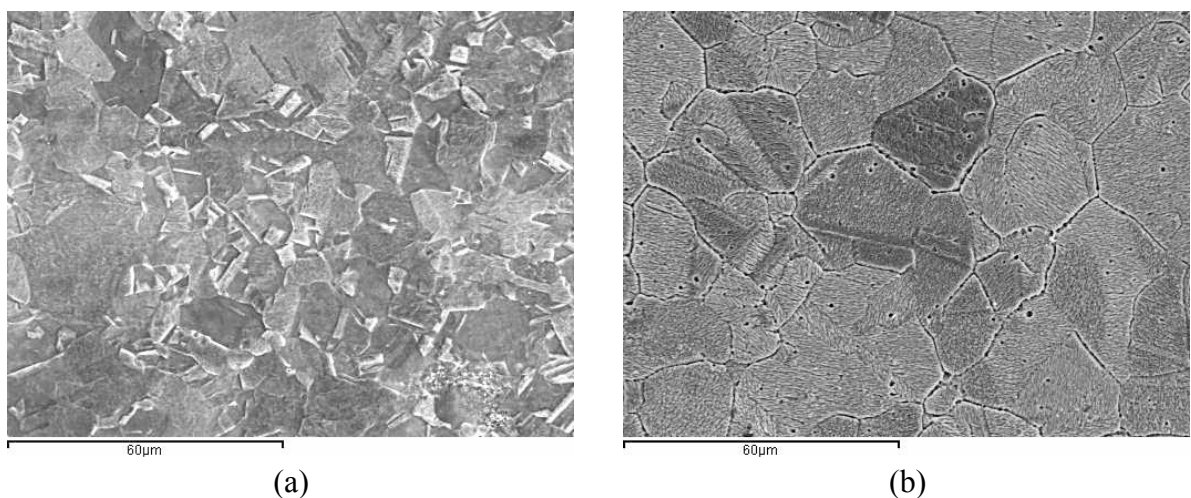


Figure 5.8 : Images au M.E.B du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\varepsilon = 70\%$ ) et recuit à 450 °C: a) état complètement recristallisé (30 min de recuit), b) état final (100 heures de recuit).

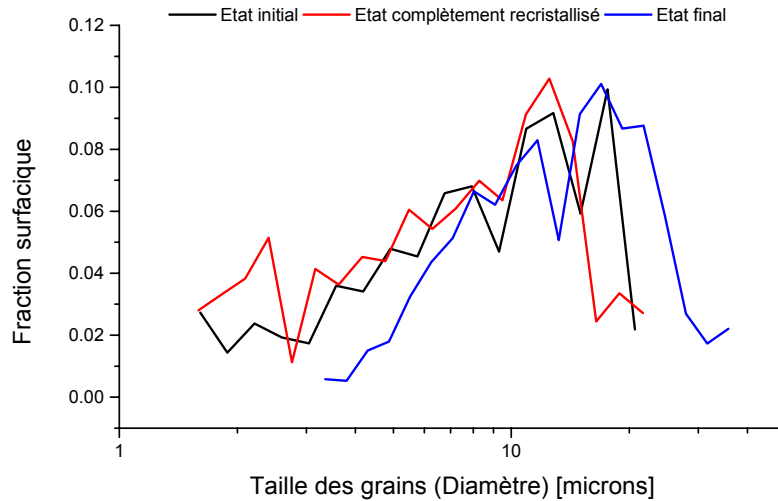


Figure 5.9 : Distributions de taille de grains du Cu pur (99.999 %) à l'état de référence et Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\varepsilon = 70\%$ ), recuit à 450 °C pendant 30 min (état complètement recristallisé) et pendant 100 heures (état final).

grains associée à cet état (Fig. 5.9). En effet, cette distribution présente un aspect bimodal (deux tailles différentes dominantes). La taille des petits grains varie entre 3.35 et 13.20  $\mu\text{m}$  alors que la taille des gros grains varie entre 14.96 et 35.79  $\mu\text{m}$ .

Les figures 5.10 et 5.11 présentent la cartographie d'orientations EBSD de l'état complètement recristallisé et la répartition des joints des grains dans la même microstructure respectivement. Les figures précédentes montrent la présence d'interfaces très rectilignes à l'intérieur des grains, correspondant aux joints de macles de recuit.

En effet, la distribution des joints CSL présentée sur la figure 5.12 montre une fraction importante de joints  $\Sigma 3$  (21 %) mais également la présence de faibles fractions de joints de type  $\Sigma 9$  et  $\Sigma 27$  correspondant à un maillage de deuxième et de troisième génération. Ce type de distribution a été observé dans plusieurs travaux sur le cuivre recristallisé [Mishin (1998a), Gerber (2002), Jakani et al. (2007)].

On signale que les joints  $\Sigma 3^n$  ( $n \geq 1$ ) présentent habituellement une fraction significative, par rapport aux autres type de joints, lors de la recristallisation statique des matériaux CFC susceptibles au phénomène de maillage thermique. Plusieurs travaux expérimentaux ont révélés un caractère stable de la distribution des joints CSL qui est en accord avec le modèle de distribution donné par [Gertsman et al. (1994)]. Une telle stabilité a été proposée relativement aux matériaux CFC recristallisés ayant une faible et moyenne énergie de défaut d'empilement.

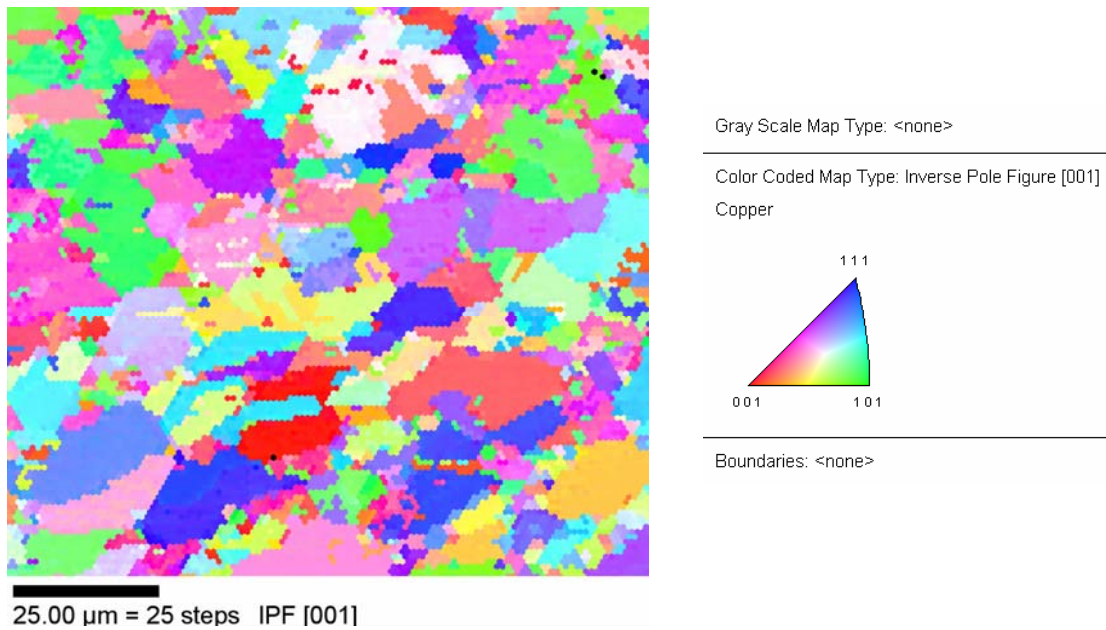


Figure 5.10 : Cartographie EBSD du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ) puis recuit à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min (état complètement recristallisé).

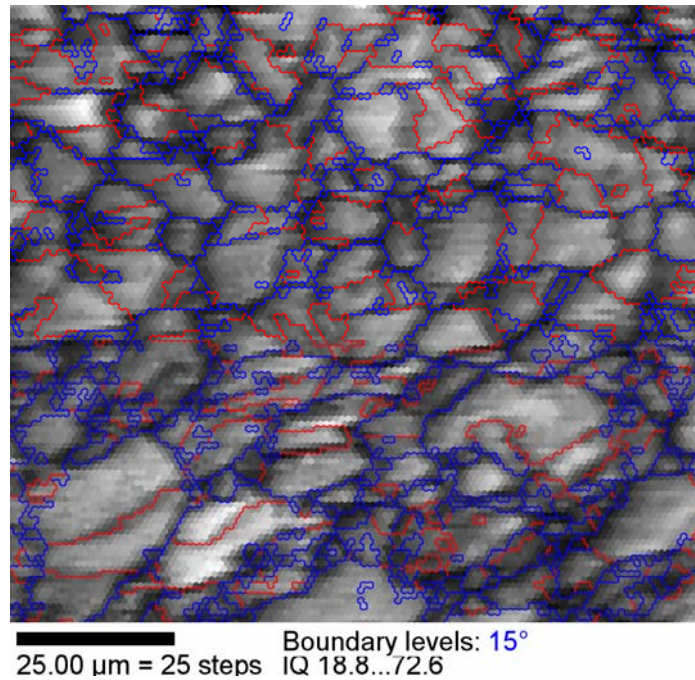


Figure 5.11 : Distribution des joints de grains du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ) puis recuit à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min (les joints de grains à grand angle sont représentés en bleu et les joints  $\Sigma 3$  en rouge).



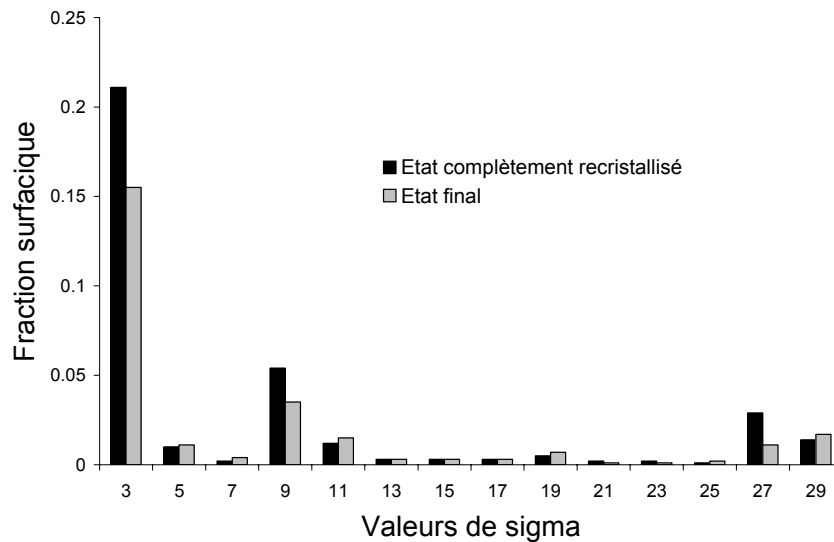


Figure 5.12 : Distributions des joints de grains CSL mesurées par EBSD du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ), recuit à 450 °C pendant 30 min (état complètement recristallisé) et pendant 100 heures (état final).

Concernant la distribution des joints de grains dans le cuivre pur, on signale que Mishin (1998a) a observé une prédominance des joints  $\Sigma 3^n$  ( $n \geq 1$ ) dans le cas isotrope, alors dans le cas anisotrope (présentation d'une texture de type cube), une augmentation de la fraction des joints à faible angle aux dépend des autres joints (les joints  $\Sigma 3^n$  inclus) a été observée. Ces différentes textures du cuivre ont été obtenues par des traitements thermomécaniques adéquats de recristallisation et de croissance de grains.

De même, d'autres travaux expérimentaux ont montré la possibilité de contrôler la distribution de joints de grains et les jonctions triples dans le cuivre pur par la modification de la texture cristallographique [Fortier et al. (1997), Mishin (1998b)].

Ainsi, parmi les joints autres que  $\Sigma 3^n$  ( $n \geq 1$ ) observés dans le cuivre complètement recristallisé, on note la présence de joints  $\Sigma 11$  en faible proportion (Fig. 5.12); ceux-ci sont en général peu observés dans les matériaux CFC. La présence de ces joints s'explique par le fait que leur formation nécessite de faibles énergies (cas des bicristaux) ce qui n'est pas le cas des polycristaux où les contraintes qui empêchent la rotation des grains lors des traitements de recuit sont importantes.

Comme il a été mentionné précédemment, le maintien de 100 heures à 450 °C entraîne un fort grossissement des grains et une diminution des macles. Effectivement, la

distribution des joints CSL de cet état (Fig. 5.12) montre une diminution des fractions de joints spéciaux de type  $\Sigma 3^n$  (principalement  $\Sigma 3$ ) par rapport à l'état complètement recristallisé. La densité de macles diminue avec l'augmentation de la taille des grains à cause de l'élimination des macles par interaction de celles-ci avec les autres joints de grains.

Par ailleurs, un autre paramètre a été cité dans la littérature qui peut influencer la proportion des macles de recuit. Il s'agit de taux de déformation. Cet effet est étudié par Baudin et al. (2007). Ces auteurs ont observé dans des fils tréfilés de cuivre (38 % en réduction d'aire), que la fraction de macles de recuit (mesurée par EBSD) diminue quand la déformation augmente. Ils ont montré que cette évolution est une conséquence de la réduction de la taille de grains.

Dans le but de caractériser l'orientation des grains issus du traitement final (100 recuit à 450 °C), des mesures EBSD des orientations locales ont été réalisées sur cet état. La figure 5.13 présente la cartographie d'orientations associée à l'état final de recuit, prise sur le plan (DL, DT), avec détection des orientations idéales (Chapitre 3, Tableau 3.2) pour une tolérance angulaire de 15°.

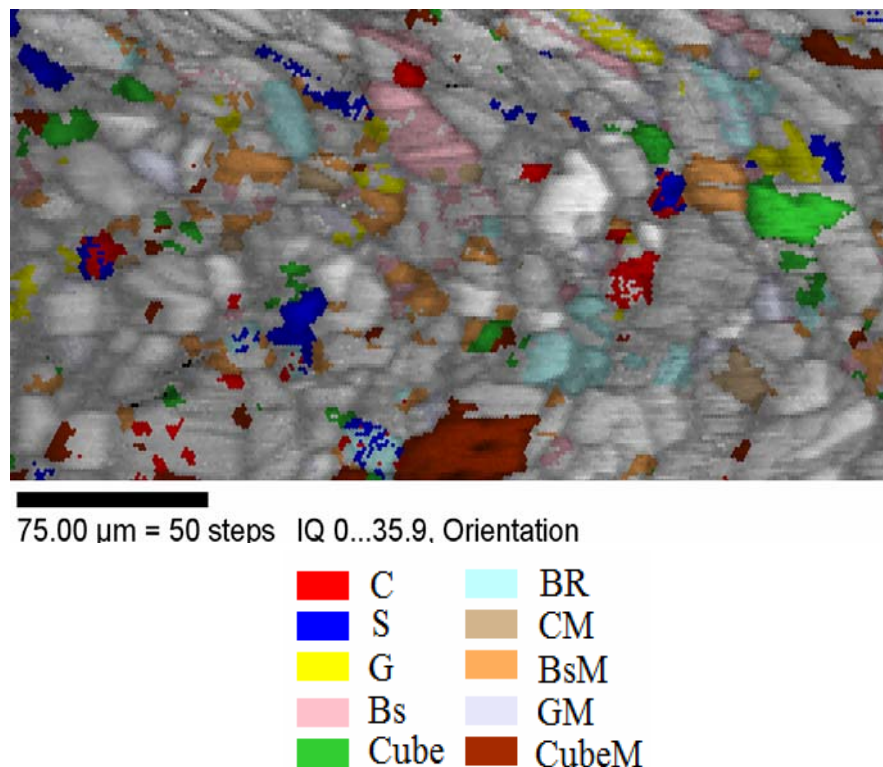


Figure. 5.13 : Cartographie des orientations locales obtenue par mesures EBSD, sur le plan (DL, DT), du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ), recuit à 450 °C pendant 100 heures (état final).

Cette cartographie permet de mettre en évidence la présence d'une fraction importante des grains d'orientations aléatoires. En effet, une forte distribution des orientations locales avec une faible quantité des grains d'orientations proches des composantes (Bs, S, C, BR, G et Cube) est obtenue à cet état. Nous notons également une présence non négligeable de grains d'orientations reliées au processus de maillage telles que CubeM, BsM, GM et CM (valeur de fraction surfacique est de l'ordre de 0.128 obtenue à partir des analyses EBSD).

### **3.2 Evolution de la microdureté lors du recuit de recristallisation**

Des échantillons de cuivre pur laminés à froid à différents taux de déformation de 9.35 %, 32.5 % et 70 %, recuits à 450 °C pendant des durées allant de 2 minutes jusqu'à 33 heures, ont été caractérisés par microdureté Vickers afin de suivre le changement de leurs propriétés mécaniques au cours de la recristallisation.

Les courbes d'évolution de la microdureté Vickers des précédents échantillons en fonction du temps de recuit sont représentées sur la figure 5.14. On note que chacune des valeurs de microdureté représente la moyenne de six empreintes réparties sur différents grains. L'aspect des courbes reflète une diminution lente de la microdureté lors des premières minutes de recuit, suivit d'une chute d'une manière plus rapide au fur et à mesure lorsque le taux de déformation augmente et reste ensuite quasi constante jusqu'à la fin de recuit.

La faible diminution de la microdureté résulte sans doute d'un mécanisme de restauration. En effet bien que la germination ait commencé, il est probable que la charge de 100 g que nous avons utilisé rende l'essai insensible à ce début de recristallisation (quelques pourcents de fraction recristallisée).

Par ailleurs, la chute de la microdureté est attribuée au processus de recristallisation. Pour les déformations étudiées, on peut en déduire que la cinétique de recristallisation augmente avec le taux de déformation. Ce résultat sera confirmé par une étude ultérieure par microdureté (évolution de facteur d'avancement de la recristallisation en fonction de temps de recuit pour l'ensemble des échantillons).

Enfin, la stabilité de la microdureté pour l'ensemble des échantillons, autour d'une valeur moyenne de 42 HV, montre que la recristallisation provoque un phénomène d'adoucissement du matériau, c'est à dire un retour à l'état ductile. Boumerzoug et al. (2002) ont observé ce phénomène d'adoucissement après recuit à 280, 350 et 450 °C des fils de cuivre tréfilés à froid.

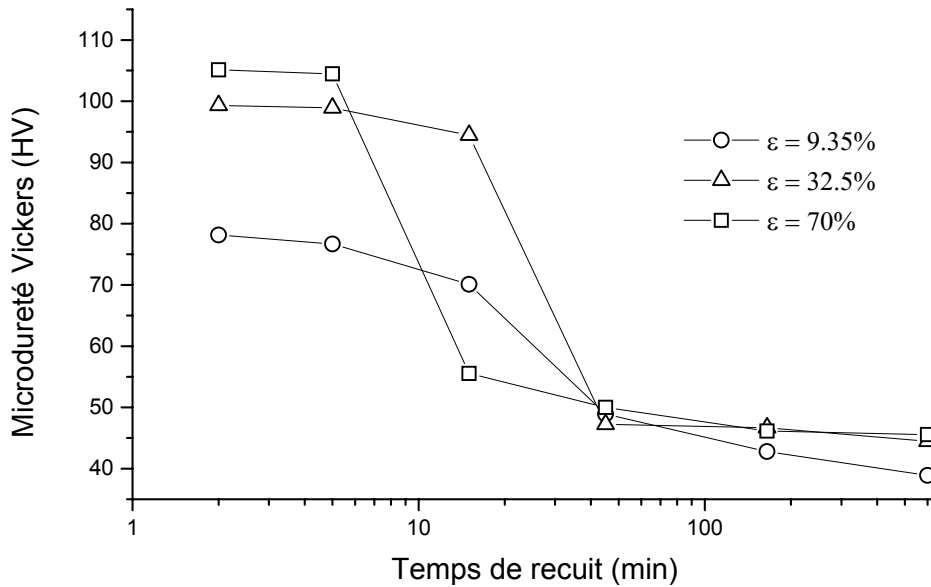


Figure 5.14 : Courbes d'évolution de la microdureté Vickers du cuivre pur (99.999 %) laminé à froid à différents taux de déformation puis recuit à 450 °C.

### 3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

De manière à étudier plus précisément les changements structuraux à l'issue de traitement mécanique (laminage à froid) et de traitement de recristallisation et de croissance de grains, nous avons réalisé des diagrammes de diffraction des rayons X sur trois échantillons. Le premier correspond au spectre du Cu pur à l'état initial (non déformé) (Fig. 5.15.a), le second correspond au matériau laminé à froid à 70 % (Fig. 5.15.b) et le troisième est celui du matériau laminé à froid à 70 % et recuit à 450 °C pendant 100 heures (Fig. 5.15.c).

Ces diagrammes de diffraction révèlent les raies de diffraction relatives à une phase de structure cubique à faces centrées. L'examen du spectre de diffraction de RX de l'état initial (Cu non déformé) en figure 5.15.a montre bien que les intensités relatives de ses pics sont identiques à ceux données par les fiches ASTM (Fig. 5.16), ce qui permet de déduire que notre matériau de référence est isotrope (absence de texture).

A l'état déformé (Fig. 5.15.b), on observe une variation des intensités de pics de diffraction par rapport à l'état initial. L'intensité du pic (111) diminue remarquablement alors que les intensités des pics (200) et (222) augmentent d'une manière considérable.

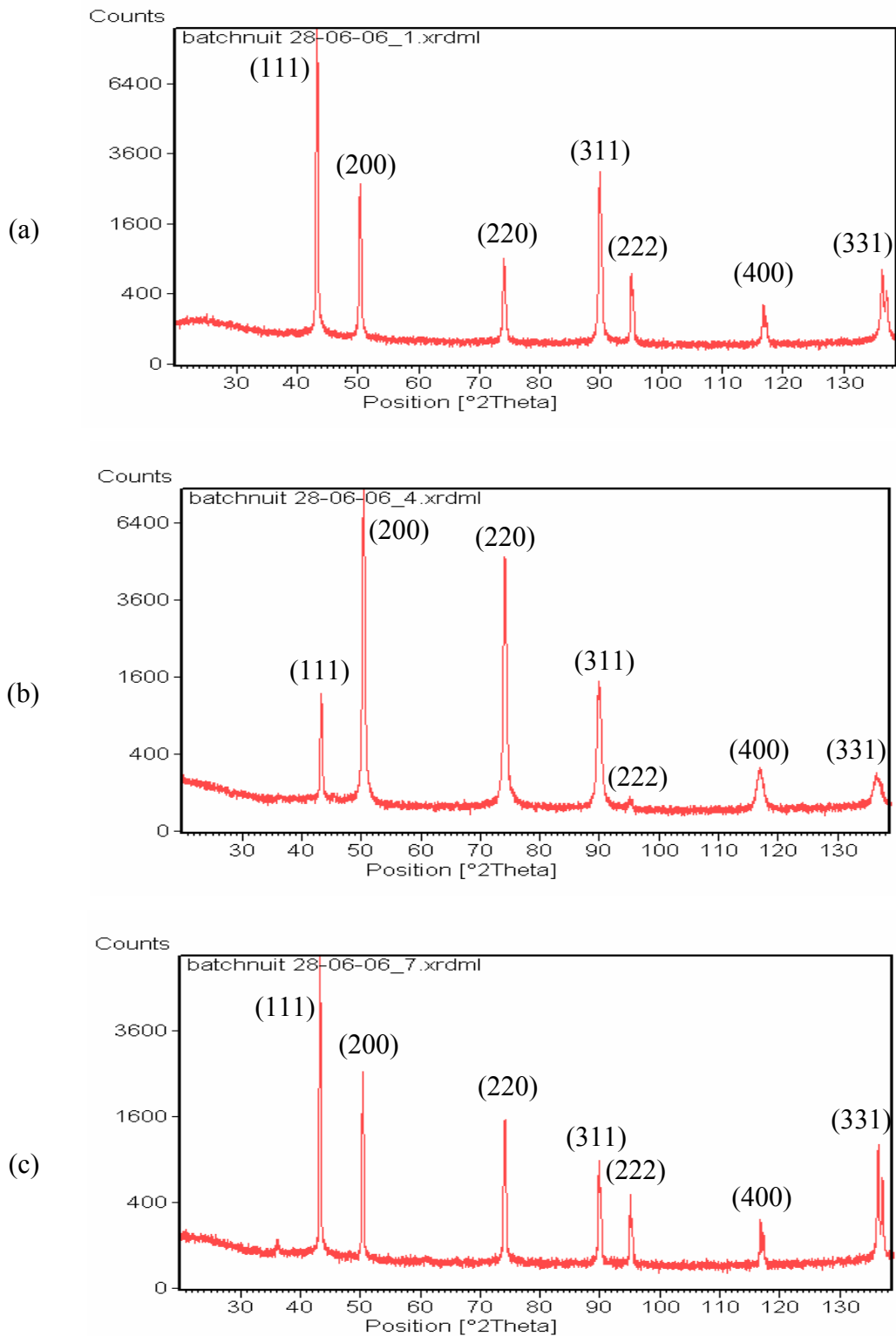


Figure 5.15 : Spectres de diffraction des rayons X de: a) Cu pur (99.999 %) à l'état initial, b) Cu laminé à froid à 70 % et c) Cu laminé à froid à 70 % et recuit à 450 °C pendant 100 heures.

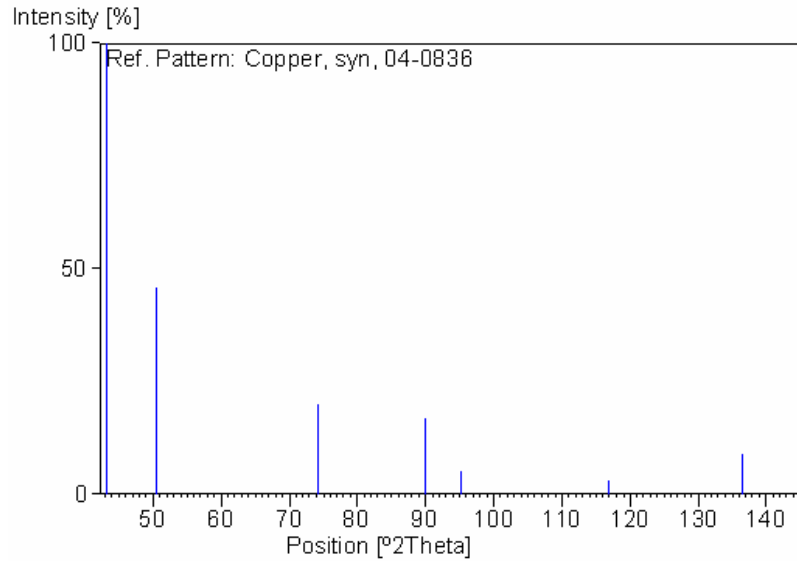


Figure 5.16 : Fiche ASTM du cuivre pur.

Ces modifications des intensités des pics sont liées au développement d'une texture aux cours de la déformation dite texture de déformation. Cette texture a été caractérisée qualitativement et quantitativement plus haut (Chapitre 5, § 2.1).

D'autre part, un phénomène d'élargissement des pics de diffraction au cours de la déformation à froid par laminage a été observé (Fig. 5.15.b). Cet élargissement des pics est dû principalement à l'augmentation des contraintes internes au niveau de la structure causée par la déformation (si on néglige les autres raisons d'élargissement des pics tels que les causes instrumentales et la taille des cristallites). Ce résultat ayant été abordé par plusieurs études menées dans ce sens par rayons X [Lebrun et al. (1978), Mohamed et Bacroix (2000), Borbély et al. (2000)].

Cependant, le traitement thermique réalisé sur l'échantillon déformé entraîne une modification de la forme et des intensités de l'ensemble des pics du spectre de l'état déformé (Figs. 5.15.b,c). En plus, il conduit à une restauration de l'échantillon à l'état initial avec des faibles différences d'intensité entre les mêmes pics des deux états (Figs. 5.15.a,c). Par conséquent, la texture du matériau laminé à 70 % et recuit à 450 °C pendant 100 heures est qualitativement aléatoire. Ce résultat est en accord avec les mesures réalisées par EBSD. Ce même résultat sera confirmé plus tard (§3.5) par une analyse qualitative et quantitative de la texture globale par la diffraction des rayons X (goniomètre de texture).

### 3.4 Caractérisation par dilatométrie

La courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon du cuivre pur laminé à froid avec un taux de déformation de 70 % sont présentées sur la figure 5.17. Une importante anomalie (expansion) apparaît sur la dérivée du segment de chauffage qui débute à 175 °C et prend fin à 305 °C avec un maximum de la courbe dérivée vers 255 °C. Cette expansion est attribuée certainement à la recristallisation. Par conséquent, ce résultat fournit une confirmation en faveur du pic exothermique de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du même échantillon.

### 3.5 Evolution de la texture globale lors du recuit de recristallisation

La figure 5.18 présente les figures de pôles directes {111} du cuivre pur laminé à froid à 70 % et laminé à froid puis recuit à 450 °C pour différents temps de maintien (1 min, 30 min et 100 heures), recalculées après mesures de texture par diffraction des rayons X.

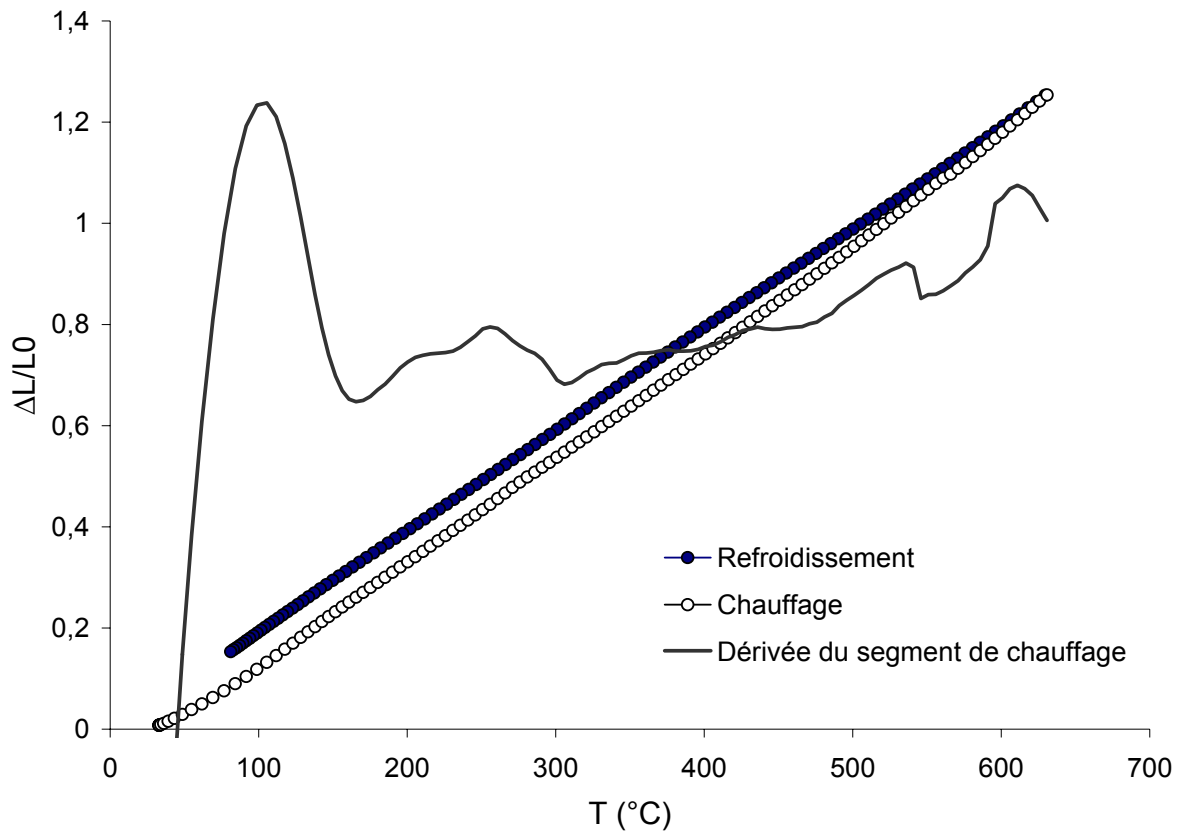


Figure 5.17 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 % et chauffé à une vitesse de 5 °C/min.

On note que l'état déformé présente un maximum de densité de pôles (Max = 3.9). Pour les états recuits (1 et 30 min), on observe une diminution de l'intensité des figures de pôles {111} avec l'augmentation du temps de recuit (leurs niveaux maximums sont respectivement 3.66 et 1.37). En prolongeant le temps de recuit, jusqu'à 100 heures, cette intensité augmente en présentant un niveau maximum de l'ordre de 2.60.

Les faibles intensités obtenues dans les deux états (30 min et 100 heures), respectivement 1.37 et 2.60, montrent que la texture est pratiquement isotrope mais d'une manière plus dispersée dans le premier cas.

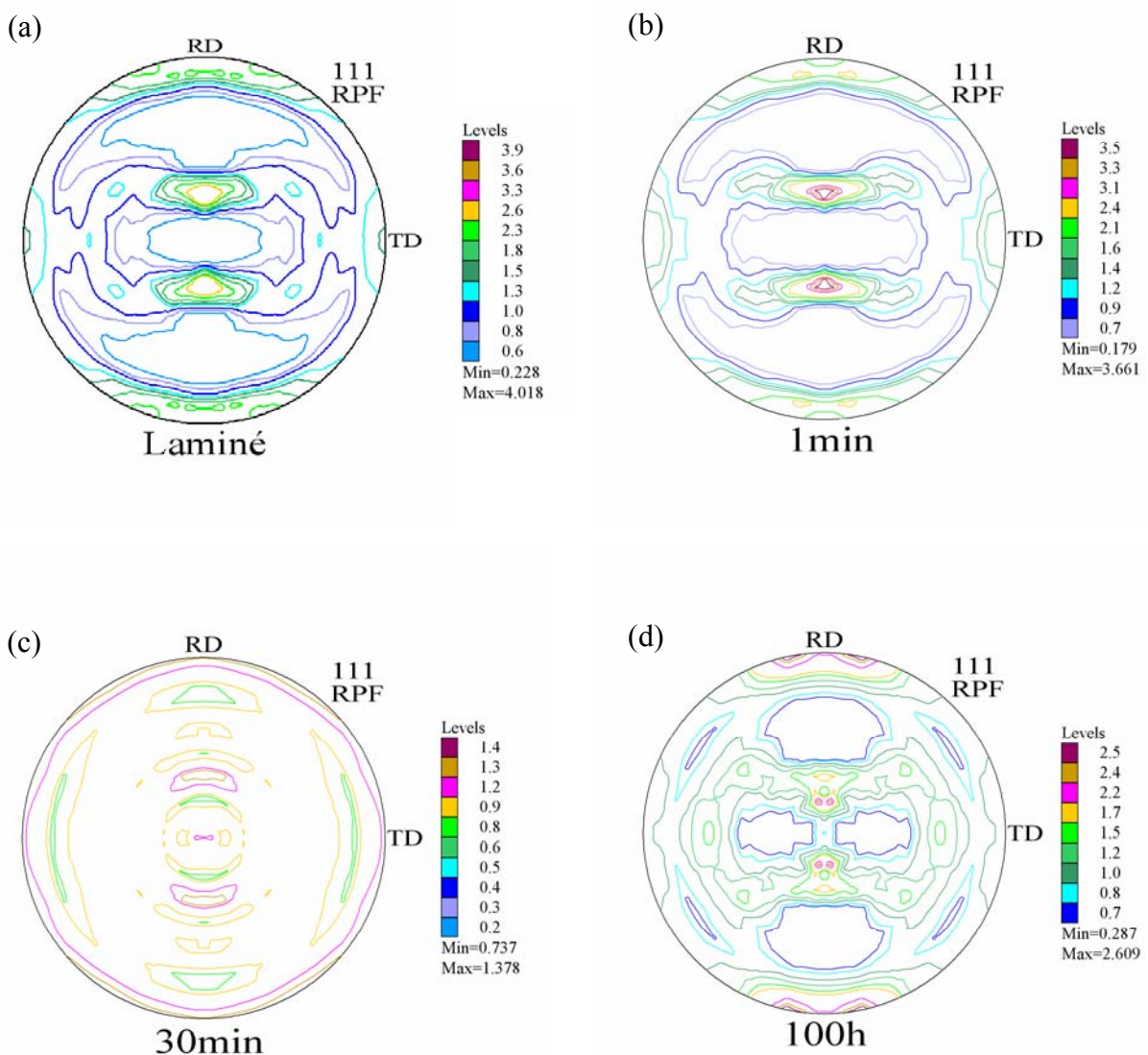


Figure 5.18 : Figures de pôles {111} des échantillons: a) Cu laminé à 70 % , b) Cu laminé à 70 % et recuit 1 min, c) Cu laminé à 70 % et recuit 30 min, d) Cu laminé à 70 % et recuit 100 heures.



Les figures 5.19.a,b et c présentent respectivement les coupes de la FDOC à  $\phi_2$  constante après 1 min, 30 min et 100 heures de recuit à 450 °C des échantillons de cuivre pur laminé à froid à 70 %.

Les valeurs des fonctions de distribution des orientations cristallines FDOC,  $F(g)$ , et les fractions volumiques,  $F_v$ , des composantes de la texture pour l'ensemble des échantillons étudiés sont reportées sur le tableau 5.2. Cinq orientations ont été prises en compte, à savoir les trois composantes principales de déformation Brass, S, Copper et les deux composantes principales de recristallisation Goss et Cube (notons cependant que ces cinq composantes sont toutes présentes à l'état déformé).

Après une minute de recuit toutes les composantes de texture gardent presque les mêmes valeurs de fractions volumiques par rapport à ceux de l'état déformé. Par contre, après 30 minutes de recuit ces composantes décroissent d'une manière importante aussi bien en FDOC et en fractions volumiques sauf la composante Cube qui diminue légèrement en gardant toujours le poids élevé. Ceci conduit à une texture de recristallisation relativement dispersée. Ce type de texture a été observé dans les travaux de Gerber (2002) et de Necker (1997) sur la recristallisation du cuivre pur laminé à froid avec un taux de réduction proche à celui imposé à notre matériau.

L'absence de texture dans l'état complètement recristallisé peut être attribuée au processus de maclage qui contribue fortement à disperser la texture au travers d'émergence

Etat du matériau	Laminé		Recuit 1 min		Recuit 30 min		Recuit 100 h	
	F(g)	$F_v$ (%)	F(g)	$F_v$ (%)	F(g)	$F_v$ (%)	F(g)	$F_v$ (%)
Cube {001} <100>	1.83	14.80	3.38	14.77	1.80	11.15	2.79	13.40
Copper{112} <11-1>	6.77	10.39	5.08	10.00	1.36	7.20	4.92	10.41
Goss {110} <001>	5.59	8.25	5.43	7.34	2.33	5.78	1.96	6.37
Brass {110} <1-12>	5.13	11.69	7.61	11.83	2.11	5.53	2.04	8.91
S {132} <6-43>	1.84	11.17	2.06	10.62	0.80	6.63	3.18	10.06

Tableau 5.2 : Valeurs des Fonctions de Distribution des Orientations Cristallines FDOC,  $F(g)$ , et fractions volumiques  $F_v$  des composantes de texture pour : Cu pur déformé à froid à 70 % et Cu déformé à froid à 70 % et recuit à 450 °C pour différents temps de maintien.

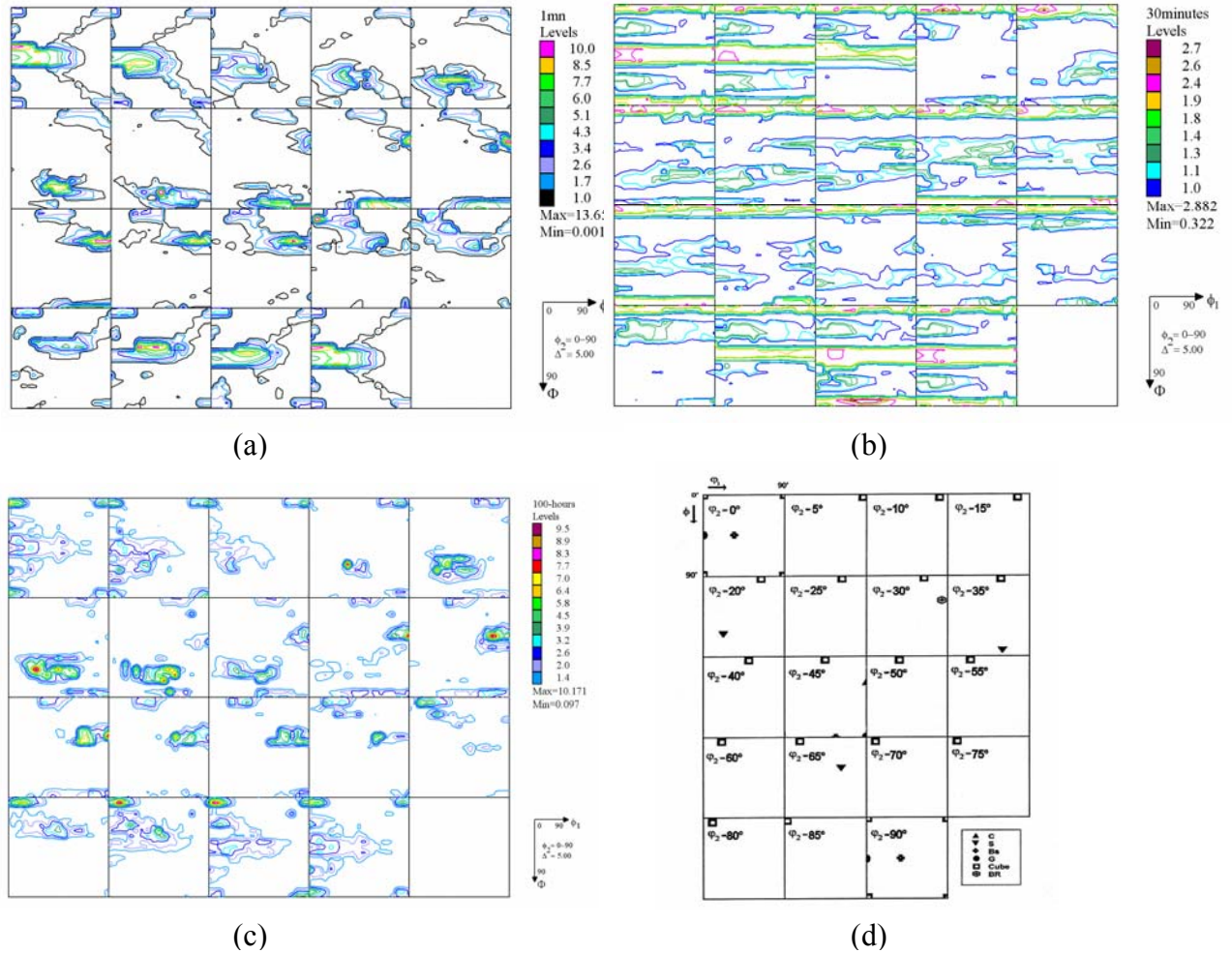


Figure 5.19 : Section à  $\phi_2$  constante de FODC du Cu pur (99.999 %) laminé à froid avec un taux de déformation de 70 % et recuit à 450 °C pendant : a) 1 min, b) 30 min et c) 100 heures. d) Positions dans l'espace d'Euler des orientations idéales considérées (coupe à  $\phi_2$  constante).

des nouvelles orientations au cours du recuit [Necker (1997), Gottstein (1984), Baudin et al. (2003)] et aussi au taux de déformation à froid imposé au matériau.

En ce qui concerne l'influence de ce dernier facteur, il a été mis en évidence dans le cas du cuivre électrolytique laminé à froid un seuil de déformation en dessous duquel la texture de recristallisation est relativement dispersée, tandis que pour une valeur égale ou supérieure la texture de recristallisation est dominée par l'orientation Cube [Gerber (2002), Necker et al. (1991)].

Par ailleurs, la texture issue du processus de croissance de grains (après 100 heures de recuit) présente quelques différences par rapport à celle de l'état complètement recristallisé. La composante de recristallisation Cube préserve le poids élevé, avec une présence des composantes de laminage (Brass, S et Copper) qui augmentent en intensités

par rapport à l'état complètement recristallisé (tableau 5.2) et provoquent l'apparition d'une texture isotrope.

### 3.6 Cinétique de la recristallisation en conditions isothermes

Cette partie présente les résultats de l'étude des cinétiques de recristallisation, au cours d'un recuit isotherme à 450 °C, du cuivre pur laminé à froid à différents taux de déformation de 9.35 %, 32.5 % et 70 %. Dans un premier temps, une étude préliminaire a été réalisée par microdureté Vickers pour déterminer la fraction recristallisée en fonction du temps de recuit pour l'ensemble des échantillons déformés. Nous nous intéresserons par la suite à l'application de modèle KJMA dans le but de déterminer les paramètres cinétiques de recristallisation, tels que le facteur d'Avrami (n) et la constante de vitesse (K). L'influence de taux de déformation sur les paramètres cinétiques de recristallisation sera discutée.

#### 3.6.1 Détermination de la fraction recristallisée

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

$$X(t) = \frac{HV_{(initiale)} - HV(t)}{HV_{(initiale)} - HV_{(finale)}} \quad (5.2)$$

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).

Les fractions recristallisées en fonction du temps de recuit sont tracées sur la figure 5.20 pour les trois échantillons de cuivre pur (faiblement, moyennement et fortement déformé). Toutes les courbes (Fig. 5.20) présentent un aspect sigmoïdal, les courbes se décalent vers la droite (des temps longs) lorsque le taux de déformation diminue.

On remarque aussi, pour la même durée de recuit, la fraction recristallisée augmente avec le taux de déformation; plus le taux de déformation est élevé plus il y a formation de nouveau grains. Par conséquent, ces analyses montrent que la cinétique de recristallisation est en fonction du taux de déformation, plus ce dernier est élevé plus la vitesse de recristallisation est accélérée.

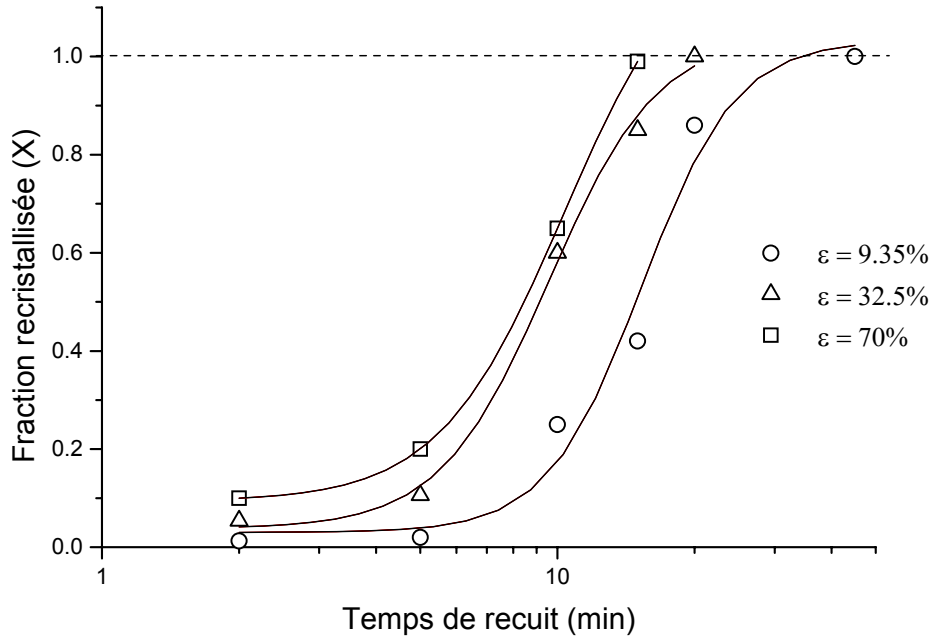


Figure 5.20 : Evolution de la fraction recristallisée en fonction du temps de recuit à 450 °C du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à différents taux de déformation.

### 3.6.2 Application du modèle classique de KJMA

Nous avons utilisé le modèle de KJMA, pour déterminer les paramètres cinétiques de recristallisation. L'équation KJMA doit alors réécrite sous la forme :

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) = n \ln K + n \ln t \quad (5.3)$$

Où : X représente la fraction transformée pendant un temps t

n est un exposant sans dimension

K est la constante de vitesse (dimension  $t^{-1}$ )

On note que les fractions recristallisées "X" en fonction de temps de recuit sont ceux calculées précédemment en utilisant l'équation 5.2.

Les variations de  $\ln[-\ln(1-X)]$  en fonction de  $\ln(t)$ , lors de recuit isotherme à 450 °C, du Cu pur laminé à froid à différents taux de déformation de 9.35 %, 32.5 % et 70 % sont tracées sur la figure 5.21. Ces courbes montrent que la plupart des points expérimentaux sont en accord avec la droite théorique de régression du modèle KJMA (dans tous les cas, le coefficient de régression est supérieur à 0.95). Ceci permet de conclure que la réaction obéit à une loi du type KJMA.

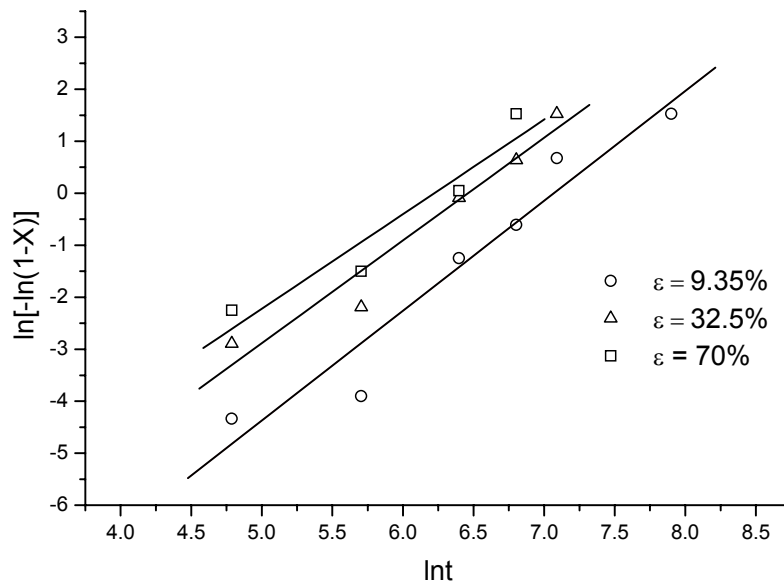


Figure 5.21 : Courbes de KJMA de la recristallisation isotherme à 450 °C du cuivre pur (99.999 %) laminé à froid à différents taux de déformation.

On signale que la relation de KJMA ne tient pas compte de la restauration simultanée qui se produit pendant la recristallisation, et les courbes KJMA de recristallisation dans les métaux écrouis montrent souvent une forte déviation négative. Cependant, il apparaît un comportement linéaire de KJMA au cours de la recristallisation de certains métaux et au cours de la cristallisation de verres métalliques, mais une variation considérable apparaît dans les pentes de KJMA. D'après Price (1990) ce résultat suggère qu'un comportement linéaire de KJMA peut se produire dans les métaux lorsqu'une matrice déformée tend vers un état constant de restauration, ou bien lorsque la vitesse de restauration décroît à vitesse constante. Alors, il apparaît dans le cas de la recristallisation de verres métalliques, quand la matrice amorphe conserve un état pratiquement constant de désordre.

Doherty et al. (1986) ont reporté une base de données sur les différents métaux qui présentent un comportement linéaire de KJMA. Concernant le cuivre, on peut citer les travaux expérimentaux de [Gordon (1955), Tanner et Radcliffe (1962), Beden (1986)] qui ont trouvé un comportement linéaire de KJMA (corrélation des résultats expérimentaux avec la droite théorique de régression du modèle).

En effet, les mesures de l'énergie stockée dans le cuivre [Gordon (1955)] montrent qu'une très faible énergie est libérée au cours de la restauration de ce métal. Ceci confirme

le comportement linéaire de KJMA de ce métal et d'autre part justifie son classement parmi les métaux à faible énergie de défaut d'empilement.

Par contre, il existe des travaux expérimentaux sur la cinétique de recristallisation du cuivre dans lesquels le graphe KJMA n'est pas linéaire et qui présente une forte déviation négative [Huang et Form (1989), Hutchinson et al. (1989), Hesselbarth et Gobel (1991), Krüger et Woldt (1992), Hesselbarth et al. (1993)]. D'après Hesselbarth et Gobel (1991), une explication qualitative de cette déviation dans le cuivre exige que le processus de recristallisation soit hétérogène. Cependant, Hutchinson et al. (1989) ont observé une recristallisation non homogène dans le cuivre écroui à froid; la vitesse de croissance des grains au cours de la recristallisation décroît avec le temps, et ils ont montré que cela est entièrement dû à l'hétérogénéité de la distribution de l'énergie emmagasinée (Chapitre 2, § 3.2).

Nous avons calculé les paramètres cinétiques de recristallisation ( $n$  et  $K$ ) à partir des droites tracées sur la figure 5.21 dont la pente de chaque droite est le coefficient  $n$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $n \ln K$ . Les résultats de calcul de ( $n$  et  $K$ ) pour chaque taux de déformation sont reportés dans le tableau 5.3. On note que l'exposant  $n$  varie entre 1.81 et 2.11, ce qui confirme des observations expérimentales antérieures sur le cuivre qui ont mesuré des valeurs de  $n$  entre 1 et 2 [Hansen et Bay (1981), Hutchinson et al. (1989)]. A titre d'exemple, nous citons le travail de Hutchinson et al. (1989) sur le cuivre à différentes tailles de grains, laminé à froid à 93 % puis recuit à 225 °C. Les pentes de KJMA trouvées par ces auteurs sont 2.67 et 1.72 respectivement pour le matériau à grains fins et le matériau à gros grains.

### 3.6.3 Influence du taux de déformation sur les paramètres de KJMA

Nous allons discuter ici de l'effet du taux de déformation initial sur les paramètres  $n$  et  $K$  de KJMA. Dans l'équation (2.1) de KJMA,  $K$  est fonction de la vitesse de croissance, de celle de germination et de la géométrie des grains en cours de croissance; et  $n$  dépend de la dimension du milieu de la croissance.

Nous avons tracé les paramètres  $n$  et  $k$  de KJMA en fonction du taux de déformation  $\varepsilon$  (%) (Fig. 5.22). Alors que  $n$  diminue faiblement lorsque le taux de déformation augmente,  $K$  augmente très fortement sans discontinuité marquée. La recristallisation se produit plus rapidement à plus fort taux de déformation, c'est-à-dire que pour les périodes de temps étudiées, l'augmentation de  $K$  fait plus que compenser la réduction du terme

Taux de déformation $\varepsilon$ (%)	Facteur d'Avrami (n)	Constante de vitesse (K)
32.5	2.11	$8.45 \times 10^{-4}$
70	1.97	$1.54 \times 10^{-3}$
9.35	1.81	$1.92 \times 10^{-3}$

Tableau 5.3 : Paramètres de l'équation de KJMA déterminés expérimentalement du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à différents taux de déformation et recuit à 450 °C.

$t^n$  liée aux faibles valeurs de n pour les taux de déformation élevés. Donc, dans l'équation de KJMA, K a une relation plus forte avec la vitesse de recristallisation que n.

La décroissance de l'exposant de KJMA, n, avec l'augmentation du taux de déformation (Fig. 5.22.a), peut s'expliquer par l'effet de la rencontre des joints de grains durant la recristallisation [Rollet et al. (1989), Hesselbarth et Gobel (1991)] qui se produit rapidement lorsque la déformation est importante (parce que la vitesse de germination et celle de croissance augmentent simultanément). Un graphe de KJMA issu d'un modèle dû à Hesselbarth et Gobel (1991), montre que plus l'effet de rencontre est important, plus la valeur de la pente de la courbe de KJMA est faible après l'étape où les germes croissent de façon indépendante.

D'autre part, Rollett et al. (1989) ont simulé la cinétique de recristallisation avec une énergie emmagasinée hétérogène pour différentes densités initiales de germes. Leurs résultats ont montré que l'exposant n passe d'une valeur faible (0.4) lorsque la densité de germes est élevée, à une valeur plus importante (0.9) lorsque la densité de germes est plus basse, bien que dans les deux cas les exposants soient beaucoup plus petits que la valeur théorique prévue par le modèle KJMA. Autrement dit, les résultats des simulations ont montré que l'exposant n décroît lorsque le nombre de germes augmente. Par conséquent, nos résultat de la figure 5.22.a fournit une confirmation en faveur du modèle de Hesselbarth et Gobel et celui de Rollet et al.

### 3.7 Cinétique de la recristallisation en conditions anisothermes

Le travail expérimental entrepris dans cette partie est l'étude de la cinétique de recristallisation, en conditions anisothermes (de 25 à 450 °C), du cuivre pur laminé à froid avec un taux de déformation de  $\varepsilon = 70$  %. Deux techniques expérimentales sont mises

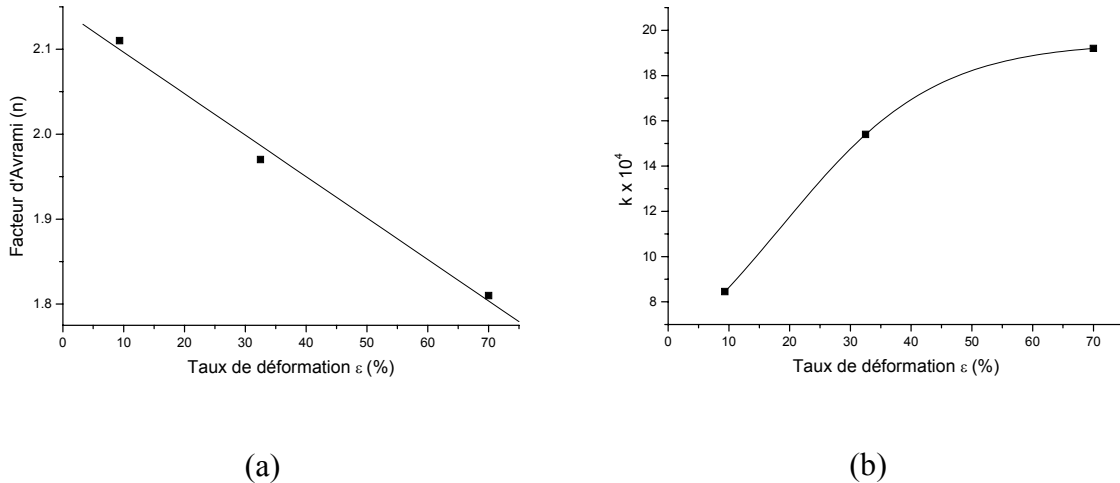


Figure 5.22 : Paramètres de KJMA en fonction du taux de déformation  $\varepsilon$  (%) du Cu pur (99.999 %) recuit à 450 °C: a)  $n = f(\varepsilon)$ , b)  $K = f(\varepsilon)$ .

en œuvre, afin de réaliser une étude comparative, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), réalisée à différentes vitesses de chauffage, et la microdureté Vickers. Les paramètres déterminés par ces techniques sont l'énergie d'activation de la recristallisation et la fraction recristallisée en fonction de la température.

En se basant sur la DSC, l'énergie d'activation a été calculée par trois méthodes: Kissinger, Ozawa et Boswell. Ainsi, on a pu calculer un autre paramètre cinétique de recristallisation; c'est l'exposant d'Avrami (n) obtenu par la méthode de Matusita.

### 3.7.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La figure 5.23 représente les courbes DSC, du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 %, obtenus avec différentes vitesses de chauffage (10, 20 et 30 °C/min). Ces courbes présentent un pic exothermique qui correspond au dégagement d'énergie au cours de la recristallisation. En effet, nous remarquons que le sommet du pic se déplace vers les hautes températures, d'autant plus que la vitesse de chauffage augmente. Les valeurs des pics de recristallisation obtenues sont cohérentes (indépendamment de mode de déformation) avec celles de Jakani (2004), qui a étudié par DSC l'effet des impuretés sur la température de recristallisation des fils de cuivre tréfilés (38 % en réduction d'aire).

D'autre part pour vérifier que les pics exothermiques sont effectivement associés à la recristallisation, nous avons réalisé un deuxième cycle thermique sur nos échantillons recristallisés avec les mêmes vitesses de chauffage que le premier cycle. La figure 5.24 présente un exemple des courbes DSC obtenus sur un échantillon du cuivre pur laminé à



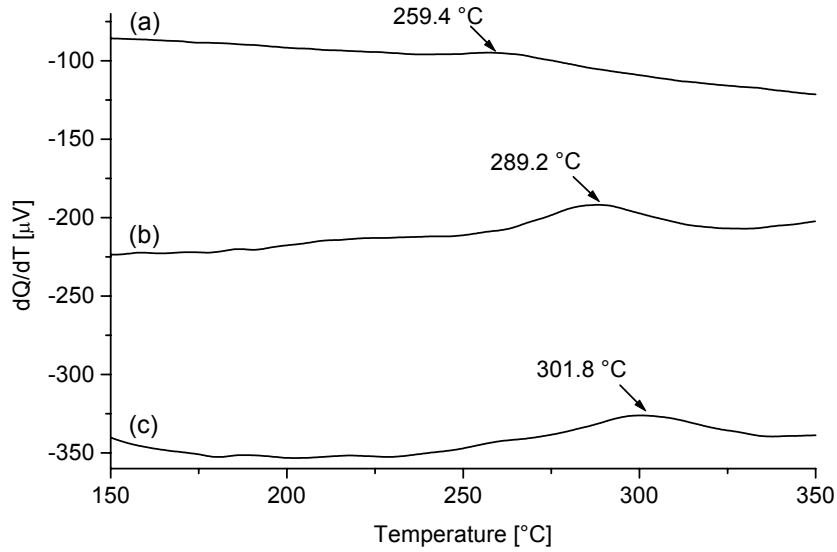


Figure 5.23 : Courbes DSC du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ), puis chauffé à différentes vitesses : a)  $\alpha = 10\text{ °C/min}$ , b)  $\alpha = 20\text{ °C/min}$  et c)  $\alpha = 30\text{ °C/min}$ .

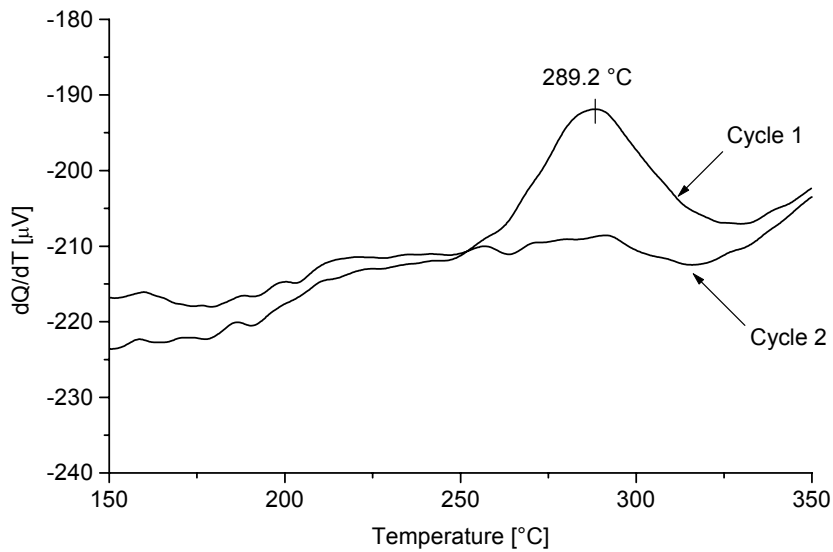


Figure 5.24 : Courbes DSC du Cu pur (99.999 %) laminé à froid ( $\epsilon = 70\%$ ), puis chauffé à la vitesse  $\alpha = 20\text{ °C/min}$  en deux cycles successives.

froid à 70 % ayant subit deux essais thermiques successives, à une vitesse de chauffage de 20 °C/min, sur une gamme de température allant de 25 à 450 °C. Un pic exothermique est observé durant le premier cycle thermique avec un maximum situé vers 289.2 °C, par contre aucun pic n'est détecté lors de deuxième cycle thermique.

### 3.7.2 Mesures de Microdureté

Pour déterminer les cinétiques de recristallisation, des échantillons de cuivre pur laminés à froid à 70 %, recuits à différentes températures (250, 300 et 380 °C), ont été caractérisés par microdureté Vickers. Nous rappelons que les mesures ont été réalisées pour les différents temps de recuit, pour chaque échantillon, six empreintes espacées ont été relevées.

La figure 5.25 présente l'évolution de la microdureté Vickers au cours d'un recuit isotherme à différentes températures des échantillons de cuivre pur laminés à froid à 70 %. On remarque que les courbes présentent une allure tout à fait conforme à celle de la figure 5.14. Il ya toujours une faible diminution de la microdureté lors des premières minutes de recuit (due à la restauration) suivit d'une chute très rapide (due à la recristallisation) jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état ductile (la valeur moyenne de microdureté autour de 50 HV) et reste ensuite constante jusqu'à la fin de recuit.

Par ailleurs, l'évolution en fonction du temps des valeurs moyennées de la microdureté met en évidence des différences de cinétiques de recristallisation entre les trois températures. En effet, on observe une accélération de la vitesse de recristallisation avec l'élévation de la température de recuit. Ce résultat est en accord avec les différents travaux et les principales prévisions théoriques relatives à la recristallisation.

### 3.7.3 Détermination des paramètres cinétiques

#### a) Energie d'activation

Pour calculer l'énergie d'activation, on a utilisé les méthodes de Kissinger (1957), Ozawa (1992) et Boswell (1980). Ces méthodes donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique,  $T_m$ , en fonction de la vitesse du chauffage  $\alpha$  à l'aide des équations suivantes:

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C \quad \text{Equation de Kissinger} \quad (5.4)$$

$$Y = \ln(\alpha) = -1.0518\frac{E}{RT_m} + C_1 \quad \text{Equation d'Ozawa} \quad (5.5)$$

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2 \quad \text{Equation de Boswell} \quad (5.6)$$

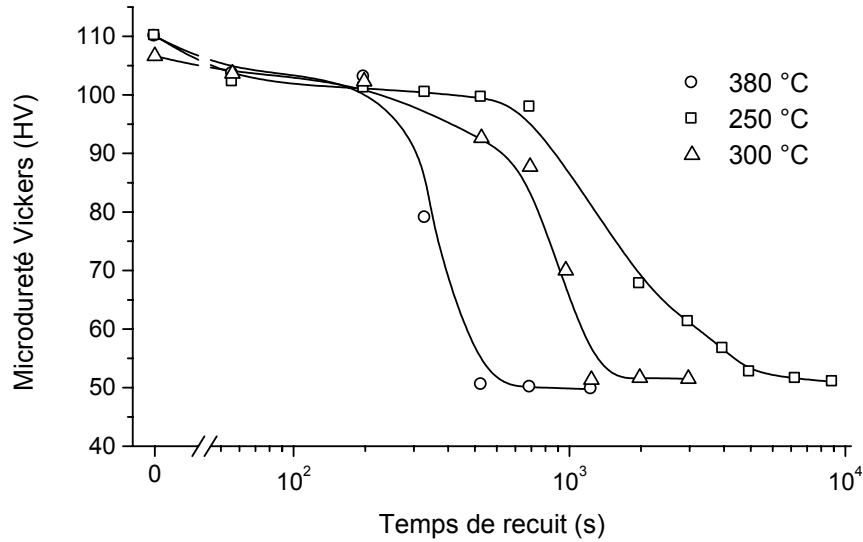


Figure 5.25 : Courbes d'évolution de la microdureté Vickers, du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 %, lors d'un recuit isotherme à différentes températures.

Où :  $C$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes

$E$  : l'énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

La figure 5.26 représente l'évolution de  $Y = f(1000/T_m)$ . Les énergies d'activation déterminées à partir des pentes de ces courbes sont très proches comme il est reporté sur le tableau 5.4. La valeur moyenne de l'énergie d'activation est égale à 58.63 kJ/mol. Cette valeur a été prise pour analyser les résultats.

Ainsi, dans le but de quantifier l'énergie d'activation en utilisant les mesures de microdureté, les temps de recuit  $t_R$  nécessaires pour engendrer une recristallisation complète à une température  $T_R$  ( $T_R = 250, 300$  et  $380$  °C), sont tracés sur la figure 5.27 selon une loi de type Arrhénius:

$$t_R = \tau_0 \exp(-E / kT_R) \quad (5.7)$$

Où :  $k$  est la constante de Boltzmann

$\tau_0$  : temps normalisé de la recristallisation

$E$  : l'énergie d'activation de la recristallisation

On obtient une droite, l'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente de cette droite. Nous avons trouvé la valeur de  $E$  égale à 52.03 kJ/mol. Cette valeur est très proche à celle calculée par l'analyse DSC. En plus, les valeurs de l'énergie d'activation mesurées

Méthode	Kissinger	Ozawa	Boswell
Energie d'activation (kJ/mol)	55.10	61.11	59.69

Tableau 5.4 : Energie d'activation de la recristallisation du Cu pur (99.999 %), laminé à froid à 70 %, déterminée par trois méthodes différentes.

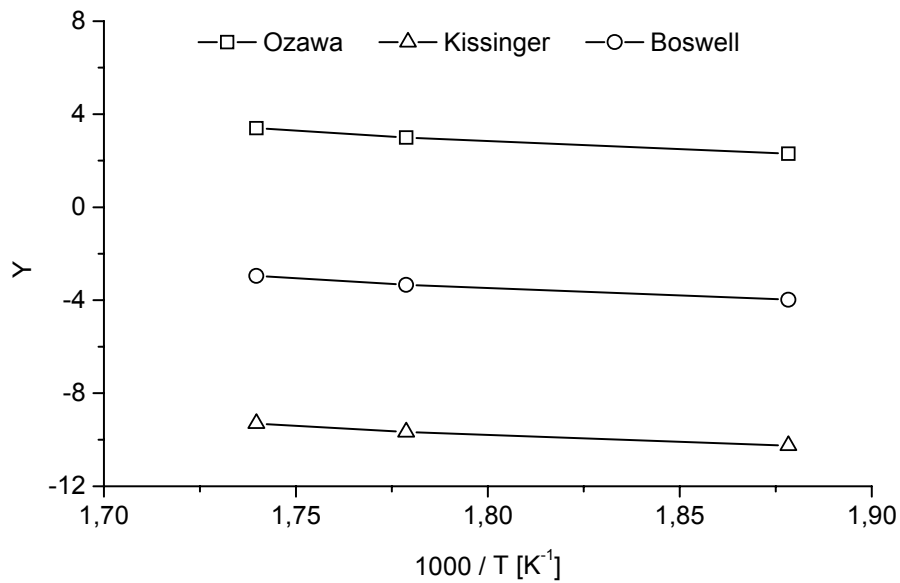


Figure 5.26 : Courbes de  $Y = f(1000/T_m)$  du Cu pur (99.999 %), laminé à froid à 70 % et chauffé avec différentes vitesses, tracées d'après trois méthodes:  $Y = \ln(\alpha/T_m^2)$  équation de Kissinger,  $Y = \ln(\alpha)$  équation d'Ozawa et  $Y = \ln(\alpha/T_m)$  équation de Boswell.

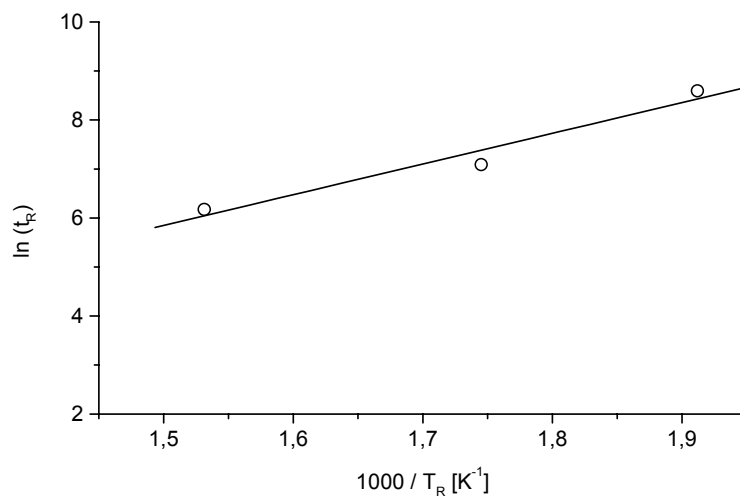


Figure 5.27 : Graphe d'Arrhenius de  $\ln(t_R)$  en fonction de  $103/T_R$  du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 % et recuit à différentes températures.

par les deux techniques (DSC et la microdureté Vickers) sont en bon accord avec des résultats obtenus dans la littérature sur le cuivre [Hutchinson et Ray (1979), Donthu et al. (2003)].

**b) Fraction recristallisée**

La fraction recristallisée  $X$ , qui caractérise le taux d'avancement de la réaction à une température  $T_j$ , est donnée par la relation :

$$X = S_j / S = \Delta H_j / \Delta H \quad (5.8)$$

Où:  $S$  est l'aire totale du pic exothermique

$S_j$  est l'aire partielle à cette température (surface hachurée sur la figure 5.28)

$\Delta H$  est l'enthalpie totale de la réaction

$\Delta H_j$  représente l'enthalpie partielle à cette température

Les fractions recristallisées en fonction de la température, du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 %, sont tracées sur la figure 5.29 pour différentes vitesses de chauffage (10, 20 et 30 °C/min). Toutes les courbes présentent un aspect sigmoïdal, elles se déplacent vers la droite d'autant plus que la vitesse de chauffage augmente. On remarque que la température de fin de recristallisation augmente très significativement lorsque la vitesse de chauffage augmente.

De même, nous avons déterminé la température de recristallisation de nos échantillons à partir des courbes de la figure 5.29. En littérature, la température de recristallisation est définie comme étant la température pour laquelle la fraction recristallisée vaut à 0.5. Les valeurs des températures de recristallisation calculées, à différentes vitesses de chauffage, sont regroupées dans le tableau 5.5.

Par une étude de l'évolution de la fraction recristallisée avec la température de recuit basée sur les mesures de microdureté sur le cuivre électrolytique laminé à froid avec un taux de réduction de 70 %, Gerber (2002), a trouvé une valeur de la température de recristallisation de 230 °C. En comparant cette valeur à nos résultats obtenus, on constate une différence entre les deux valeurs. Ceci peut être attribuée à la teneur différente en impuretés entre les deux cuivres.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température de recristallisation (°C)
10	266.3
20	287.5
30	295.3

Tableau 5.5 : Température de recristallisation du Cu pur (99.999 %), laminé à froid à 70 % et chauffé à différentes vitesses.

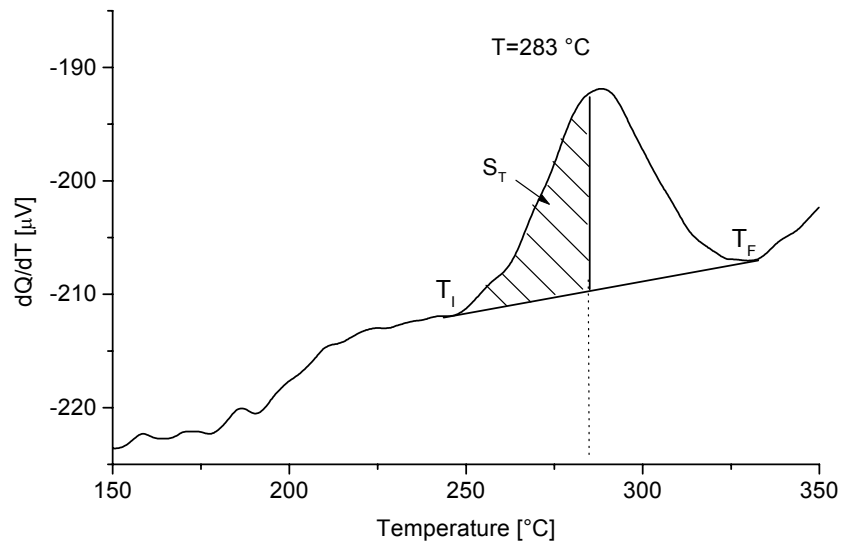


Figure 5.28 : Courbe DSC du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 %, chauffé à une vitesse de 20  $^{\circ}C/min$ .

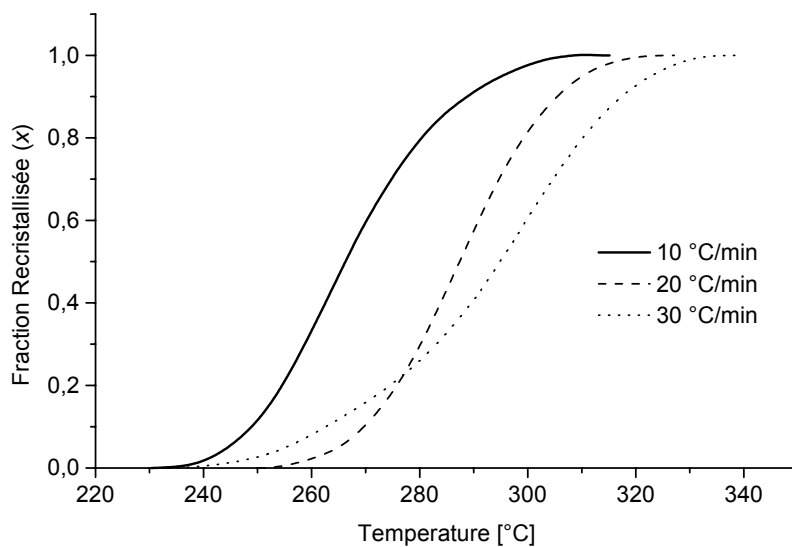


Figure 5.29 : Evolution de la fraction recristallisée en fonction de la température du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 % et chauffé avec différentes vitesses.

Concernant l'effet des impuretés sur la température de recristallisation, l'étude effectuée par Coutouradis et al. (1974) est révélatrice; elle indique une variation de la température de recristallisation en fonction des impuretés présentes dans le matériau. L'étude a été réalisée sur des cuivres de haute pureté (99.999 %), dopés avec différentes combinaisons d'impuretés; la teneur d'oxygène était d'environ 200 ppm. 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.

En parallèle, nous avons fait quelques essais thermiques, à une vitesse de 10 °C/min, sur des échantillons de cuivre préalablement déformés par laminage à froid à un taux de 70 %. Les cycles thermiques réalisés se composent d'une montée en température allant de 25 °C jusqu'à différentes températures, suivi d'une interruption de chauffage par une trempe rapide dans l'eau de l'échantillon analysé. Ces températures ont été choisies dans l'intervalle du pic exothermique enregistré par DSC à une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

La fraction recristallisée des précédents échantillons, à une température T, a été déduite des mesures de microdureté en appliquant la formule suivante:

$$X(T) = \frac{HV_{initiale} - HV(T)}{H_{initiale} - HV_{finale}} \quad (5.9)$$

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

$HV(T)$  correspond à la microdureté d'un état partiellement recristallisé à une température T.

Nous présentons pour comparaison l'évolution de la fraction recristallisée avec la température du Cu laminé à froid à 70 %, chauffé à une vitesse de 10 °C/min, obtenue par DSC et les mesures de microdureté Vickers (Fig. 5.30). En effet, on observe que les points expérimentaux obtenus par les mesures de microdureté sont proches à la courbe basée sur les données de DSC. Les résultats les plus convaincants sont ceux obtenus par DSC. Etant donné que cette technique prévoit le début et la fin de la recristallisation. Par contre, les

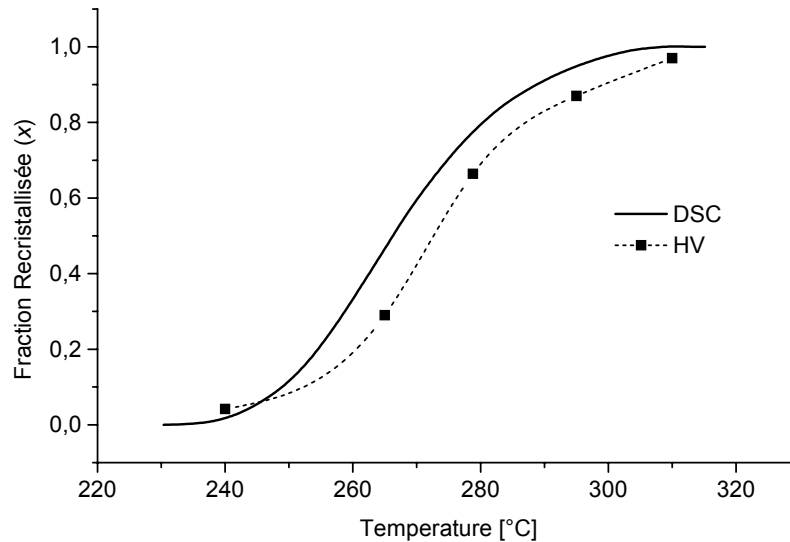


Figure 5.30 : Evolution de la fraction recristallisée en fonction de la température du Cu pur (99.999 %) laminé à froid à 70 %, chauffé à une vitesse de 10 °C/min, obtenue par DSC et les mesures de microdureté Vickers.

mesures de microdureté sur-estiment le début de la recristallisation, et même pour les états plus avancés, dû à la particularité de cette technique. Par conséquent les mesures de microdureté sont associées à des erreurs importantes, comparables à celles relatives à la technique DSC.

Malgré cette différence observée entre les deux techniques, on peut conclure que l'utilisation combinée de la DSC et de la microdureté a permis dans un second temps de montrer que cette combinaison est efficace pour l'étude de la cinétique de recristallisation du cuivre pur.

On doit noter que deux méthodes récentes de détermination de la fraction recristallisée, basées sur une étude quantitative de données EBSD, ont été mises en évidence par Tarasiuk et al. (2001, 2002) et ont fait l'objet de publications. En se basant sur ces deux méthodes, Gerber (2002), a déterminé les fractions recristallisées pour différentes températures du cuivre électrolytique laminé à froid à 70 % et sont ensuite comparées à celles obtenues par mesures de microdureté. Cet auteur a trouvé que l'une de ces méthodes présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et donne des résultats relativement précis comparables à celles relatives à la technique de microdureté.



**c) Facteur d'Avrami**

Pour calculer le facteur d'Avrami ( $n$ ), on a utilisé la méthode de Matusita [Matusita et Sakka (1979)]. En se basant sur cette méthode, la fraction transformée  $X$  à une température constante  $T_j$  dépend de la vitesse de chauffage  $\alpha$  selon l'équation :

$$\ln(\ln(1 - X)^{-1}) = -n \ln \alpha + Const \quad (5.10)$$

Rappelons que la fraction recristallisée  $X$ , à une température  $T_j$ , a été calculée par l'équation (5.8).

Les courbes de  $\ln(\ln(1 - X)^{-1}) = f(\ln \alpha)$ , illustrées sur la figure 5.31, sont tracées à partir de l'équation (5.10) pour deux températures choisies  $T_j = 280 \text{ °C}$  et  $T_j = 300 \text{ °C}$ . Ces courbes présentent deux droites presque parallèles avec une pente moyenne  $n = 1.4$ . Cette valeur peu élevée de l'exposant d'Avrami est en accord avec des travaux sur le cuivre pour lesquels la valeur trouvée est de l'ordre de 1 [Hansen et Bay (1981), Hutchinson et al. (1989)]. Ainsi, ce résultat est cohérent avec certains travaux où les auteurs ont montré que l'exposant  $n$  est faible lorsque la déformation est importante [Rollet et al. (1989), Hesselbarth et Gobel (1991)].

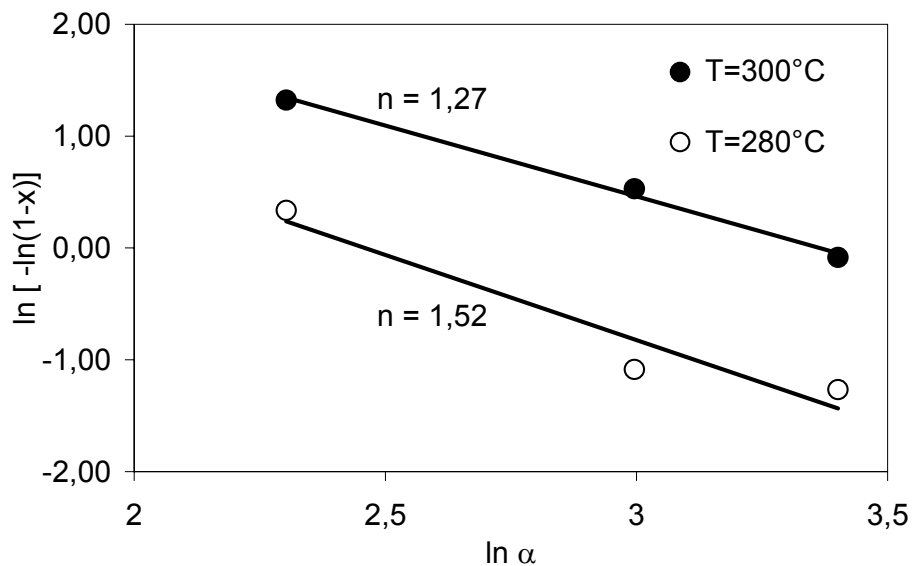


Figure 5.31 : Courbe de  $\ln(\ln(1 - X)^{-1}) = f(\ln \alpha)$  du Cu pur (99.999 %), laminé à froid à 70 % et chauffé à différentes vitesses, étudié à deux températures différentes.

# Chapitre 6

## Etude de la recristallisation de quelques alliages Cu-Mn laminés à froid

1	Caractérisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) à l'état initial.....	114
1.1	Microstructure .....	114
1.2	Microdureté Vickers .....	114
1.3	Diffraction des rayons X.....	116
2	Etude de la recristallisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) laminés à froid.....	117
2.1	Introduction.....	117
2.2	Recuit à basse température .....	117
2.3	Recuit à haute température.....	119
2.4	Calcul d'énergie d'activation et cinétique.....	124
2.5	Caractérisation par dilatométrie .....	127

## 1 Caractérisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) à l'état initial

Avant d'entamer l'étude de la recristallisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), il est important de caractériser l'état brut de nos alliages. Les techniques de caractérisation utilisées sont : la microscopie optique et la microdureté Vickers et la diffraction des rayons X.

### 1.1 Microstructure

La microstructure, à l'état initial, des échantillons Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) a été observée à l'aide d'un microscope optique (avec des grossissements pouvant atteindre x 400).

La figure 6.1 présente les micrographies optiques des échantillons de Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn après une attaque chimique de 90 secondes dans un mélange de (2 g  $K_2Cr_2O_7$ , 100  $cm^3$   $H_2O$ , 8  $cm^3$   $H_2SO_4$  et 3  $cm^3$   $HCl$ ) à 25 °C.

Les microstructures des précédents échantillons sont formées de gros grains contenant des macles, sans la trace d'une quelconque précipitation ce qui confirme leurs bonne homogénéisation. De même, la structure monophasée permet d'étudier la recristallisation de ces alliages sans l'influence d'une seconde phase.

### 1.2 Microdureté Vickers

Des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées sur les matériaux étudiés à l'état initial (six mesures ont été réalisées pour chaque matériau); les valeurs moyennes obtenues sont données dans le tableau 6.1. Ces mesures montrent une élévation très significative de la microdureté des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) par rapport au Cu pur, au fur et à mesure lorsque le pourcentage atomique de Mn dans le cuivre augmente. Ceci est dû au phénomène de durcissement par solution solide. Ce phénomène provient de la différence de taille atomique entre le soluté et le solvant ainsi de la différence de leur module élastique.

Matériau	Cu (99.999 %)	Cu-5 % at. Mn	Cu-10 % at. Mn	Cu-20% at. Mn
Microdureté Vickers	45 ± 2	74 ± 3	86 ± 2	98 ± 3

Tableau 6.1 : Microdureté Vickers des matériaux étudiés à l'état initial.

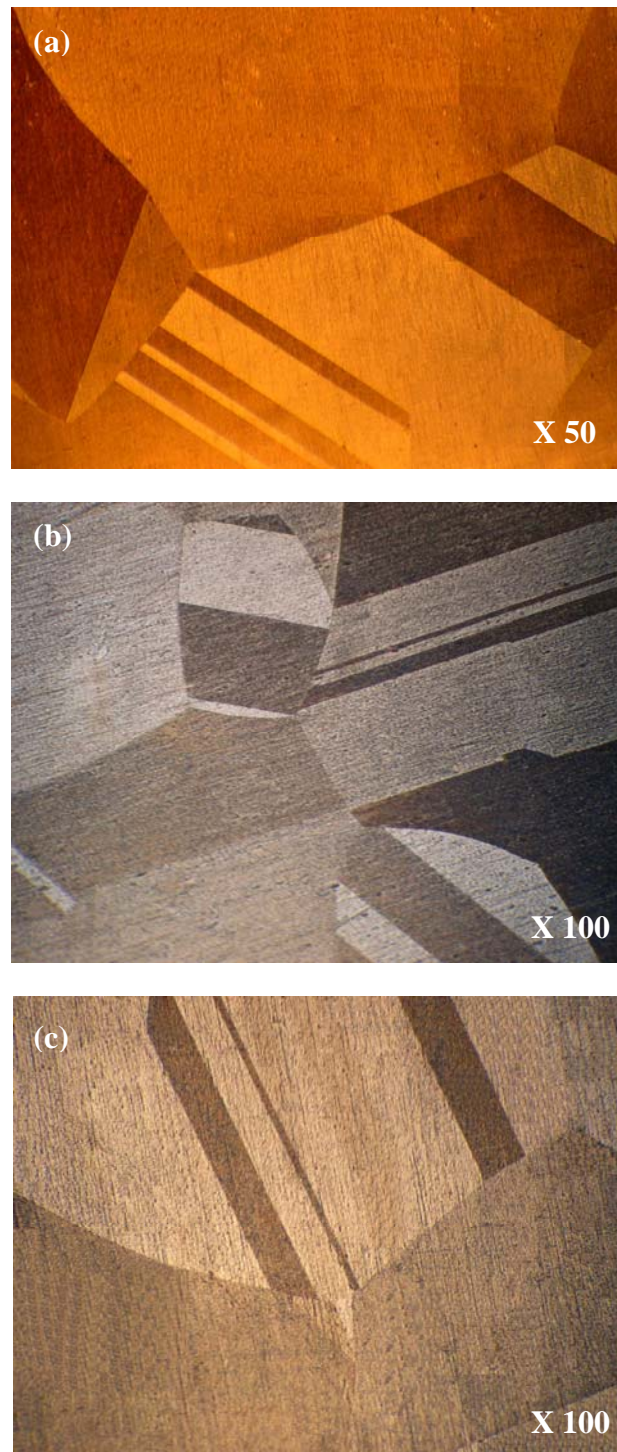


Figure 6.1 : Microstructures de :a) l'alliage Cu-5 % at. Mn homogénéisé à 950 °C pendant 14 jours et trempé à l'eau, b) l'alliage Cu-10 % at. Mn homogénéisé à 900 °C pendant 14 jours et trempé à l'eau et c) l'alliage Cu-20 % at. Mn homogénéisé à 850 °C pendant 14 jours et trempé à l'eau.

### 1.3 Diffraction des rayons X

La figure 6.2 montre le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-10 % at. Mn homogénéisé à 900 °C pendant 14 jours et trempé à l'eau (état initial). L'examen de ce diagramme montre que les raies de diffraction de l'alliage Cu-10 % at. Mn sont aux positions angulaires analogues à celle du cuivre pur avec un léger décalage vers la gauche (tableau 6.2). Ce décalage est dû à l'augmentation du paramètre du réseau de cuivre causée par l'introduction des atomes de manganèse qui sont de taille plus grande.

On doit noter qu'une présence unique des raies caractéristiques du cuivre confirme la bonne homogénéisation de cet alliage (l'absence d'une seconde phase). D'après le diagramme d'équilibre (Fig. 4.1) c'est la phase  $\gamma$  de structure CFC.

L'application de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (6.1)$$

Avec :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (6.2)$$

conduit à des paramètres de la maille,  $a$ , de 3.61 Å et 3.66 Å respectivement pour le cuivre et l'alliage Cu-10 % at. Mn.

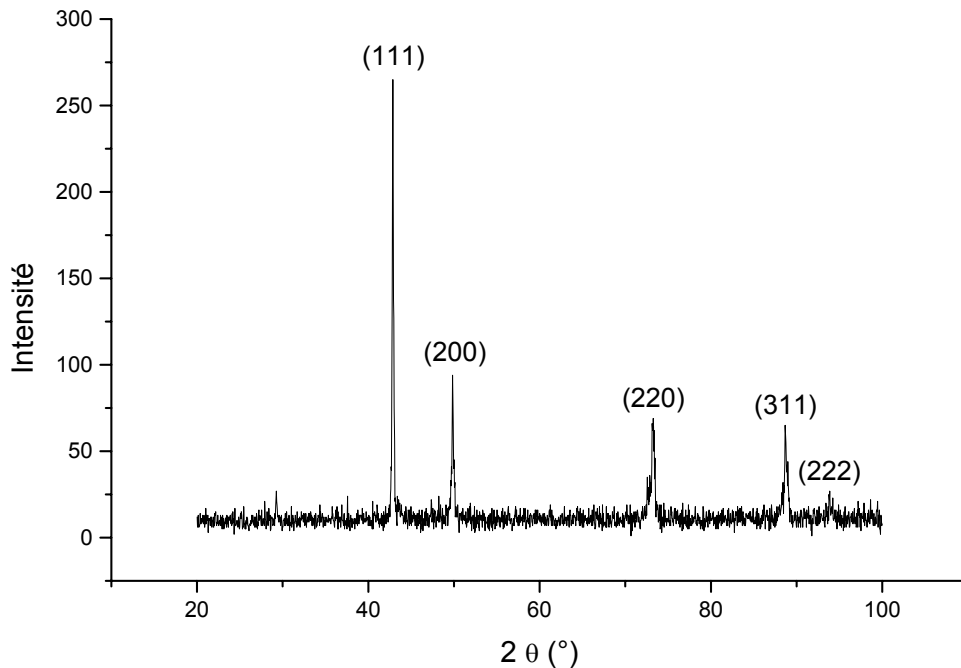


Figure 6.2 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-10 % at. Mn homogénéisé à 900 °C pendant 14 jours et trempé à l'eau.

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$\theta_{Cu}$	21.65	25.22	37.06	44.96	47.57
$\theta_{Cu-10\%at. Mn}$	21.43	24.91	36.63	44.33	46.93

Tableau 6.2 : Angles de diffraction du cuivre pur et de l'alliage Cu-10 % at. Mn.

## 2 Etude de la recristallisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) laminés à froid

### 2.1 Introduction

Cette partie présente les résultats obtenus après plusieurs traitements thermiques appliqués dans un large domaine de température allant de 250 jusqu'à 600 °C sur une série d'alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %).

Ces tests de recuits isothermes nous ont permis de connaître à quelle température se produira la réaction de recristallisation et d'étudier l'influence combinée du pourcentage atomique de Mn dans le cuivre et de la température de recuit sur la cinétique de recristallisation dans ces alliages.

### 2.2 Recuit à basse température

#### 2.2.1 Caractérisation par microdureté Vickers

Les échantillons Cu- % Mn (avec des pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) homogénéisés puis déformés par laminage à froid avec un taux de déformation de 70 %, ont subi un traitement thermique à 250 et 300 °C où le temps de maintien varie d'une minute jusqu'à 10 heures. Des mesures de microdureté ont été réalisées sur ces échantillons pour les différents temps de recuit. On note que pour chaque échantillon six empreintes espacées ont été relevées.

Les courbes d'évolution de la microdureté Vickers des échantillons Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn en fonction du temps de recuit à 250 et 300 °C sont représentées dans la figure 6.3. L'aspect des courbes reflète une diminution lente de la microdureté pour les trois matériaux lors de ces recuits. Cette diminution est attribuée aux mécanismes de restauration. Ce processus se fait d'une manière plus rapide pour la

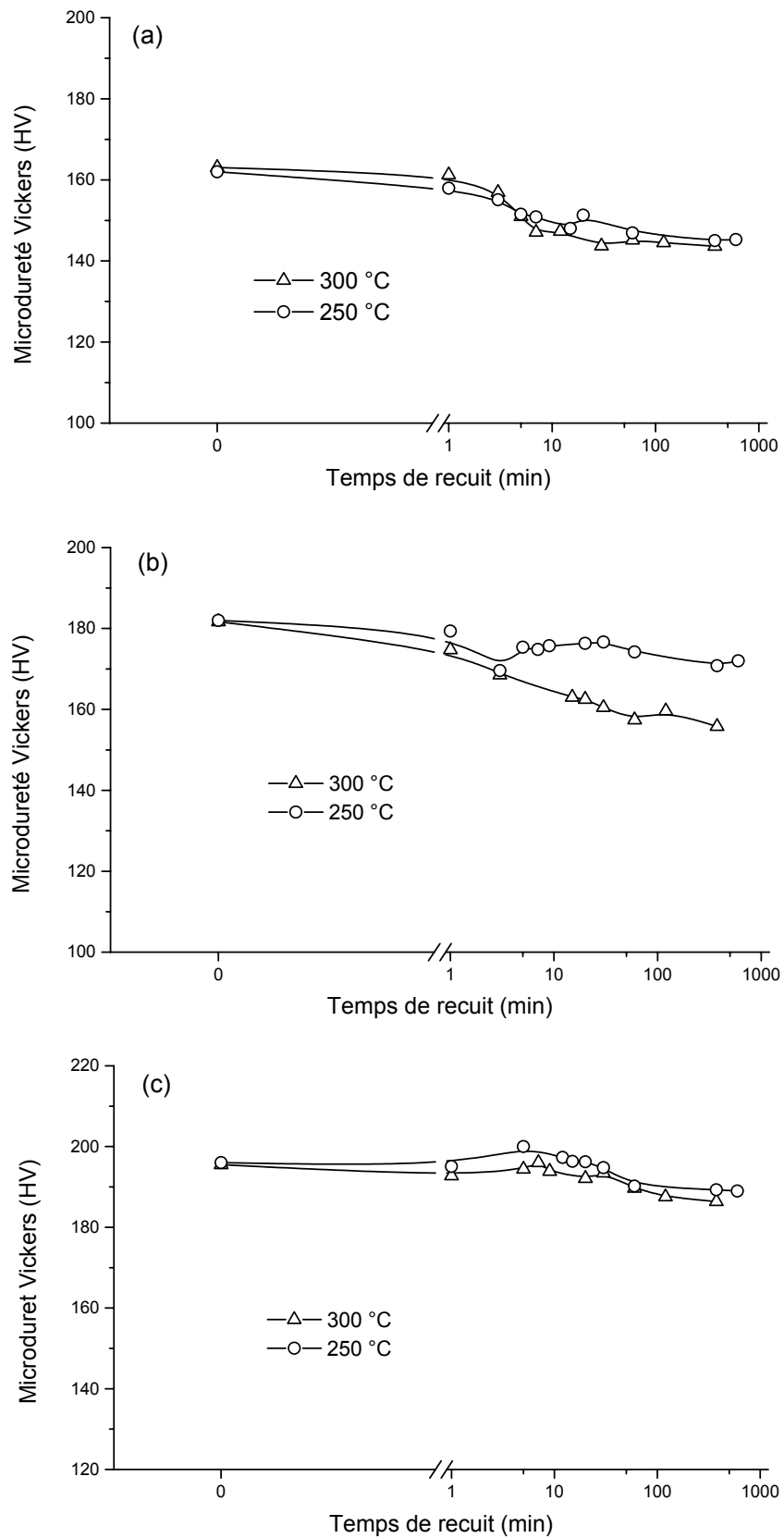


Figure 6.3 : Courbes d'évolution de la microdureté Vickers des alliages Cu-Mn laminés à froid à 70 % et recuits à 250 et 300 °C: a) Cu-5 % at. Mn, b) Cu-10 % at. Mn c) et Cu-20 % at. Mn.

température 300 °C et ce pour les trois échantillons étudiés. Donc plus la température du recuit est élevée plus la restauration est accélérée.

## 2.3 Recuit à haute température

Nous avons effectué des traitements thermiques à hautes températures sur les échantillons Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn. Les températures choisies sont 450, 550 et 600 °C. Ces recuits nous ont révélé le phénomène de recristallisation pour les trois échantillons étudiés, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux résultats de ces traitements thermiques.

### 2.3.1 Caractérisation par Microdureté Vickers

Les cinétiques de recristallisation des échantillons de Cu-% Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), homogénéisés et laminés à froid avec un taux de déformation de 70 % puis recuits à 450, 550 et 600°C ont été suivies par des mesures de microdureté Vickers. Nous rappelons que les mesures ont été réalisées pour les différents temps de recuit; pour chaque échantillon une moyenne de six empreintes espacées ont été relevées.

Les courbes d'évolution de la microdureté Vickers des précédents échantillons en fonction du temps de recuit à différentes températures sont représentées sur la figure 6.4.

On constate que les courbes de microdureté des échantillons Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn recuits à 450 °C ont presque la même allure (Fig. 6.4.a). La microdureté diminue lentement pendant les premières minutes de recuit suivi d'une chute et reste ensuite quasi constante jusqu'à la fin de recuit. Dans la littérature, la faible diminution de la microdureté est associée aux mécanismes de restauration (l'élimination partielle de dislocations en excès) alors la chute de la microdureté est attribuée à la recristallisation. Le dernier stade de stabilité signifie que la recristallisation a provoqué un phénomène d'adoucissement du matériau.

Dans ce cadre d'étude nous citons les travaux de Engler (2001) qui a étudié la cinétique de la recristallisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 4, 8 et 16 % at en Mn) déformés par laminage à 90 % et recuits à 450 °C en utilisant les mesures de la microdureté. Cet auteur a trouvé que les trois alliages étudiés présentent, indépendamment du pourcentage de Mn dans le cuivre, la même cinétique de recristallisation (Fig. 6.5).



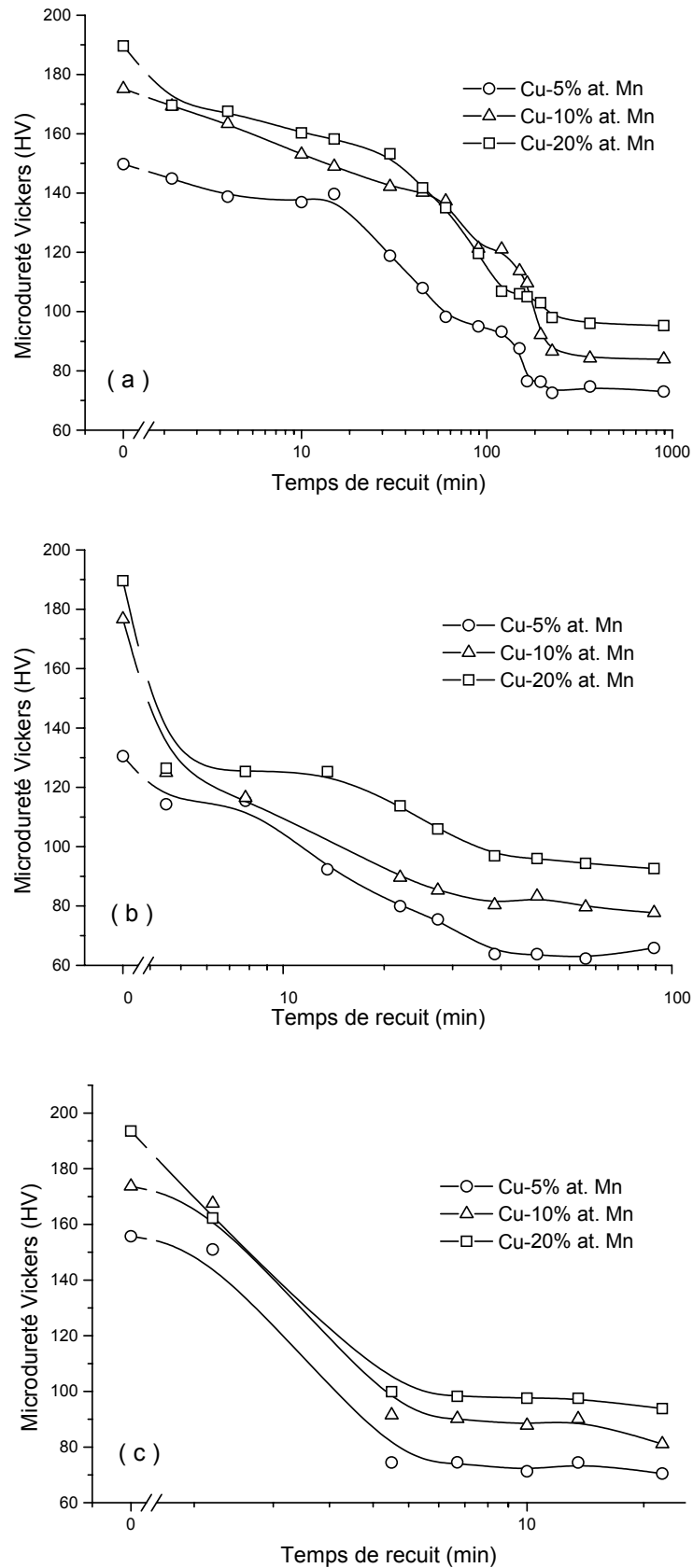


Figure 6.4 : Courbes d'évolution de la microdureté Vickers des alliages Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn laminés à froid à 70 % et recuits à : a) 450 °C, b) 550 °C et c) 600 °C.

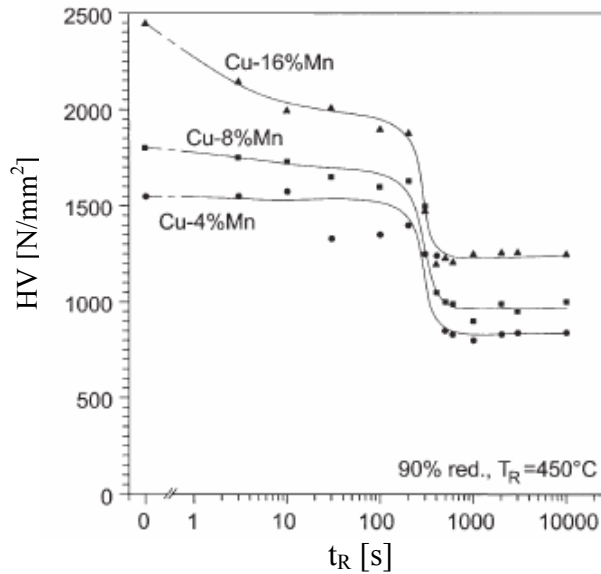


Figure 6.5: Courbes d'évolution de la microdureté Vickers des alliages Cu-4 % at. Mn, Cu-8 % at. Mn et Cu-16 % at. Mn laminés à froid à 90 % et recuits à 450 °C [Engler (2001)].

De même, les mesures de microdureté de l'ensemble des échantillons recuits à 550 °C, présentées sur la figure 6.4.b, montrent que les trois échantillons Cu-5 % at. Mn et Cu-10 % at. Mn indiquent une évolution comparable.

Par ailleurs, le recuit des trois échantillons en même temps à la température 600 °C conduit à une accélération de processus de recristallisation pour l'ensemble des échantillons en présentant presque la même cinétique (Fig. 6.4.c).

De plus, on remarque que les courbes d'évolution de la microdureté des trois échantillons étudiés en fonction du temps de recuit pour l'ensemble des traitements se décalent vers le haut au fur et à mesure lorsque le pourcentage atomique de Mn dans le cuivre augmente (Fig. 6.4). Ceci est dû au phénomène de durcissement par solution solide.

On conclut ainsi d'après les précédentes analyses que la cinétique de recristallisation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) à 450, 550 et 600 °C est indépendante de pourcentage de Mn dans le cuivre et elle est accélérée avec l'augmentation de la température.

On note que les alliages Cu- % Mn présentent une grande miscibilité entre le cuivre et le manganèse permettant l'ajout jusqu'à 12 % atomes de manganèse au sein du cuivre sans une modification notable de l'énergie de défaut d'empilement, ce qui n'est pas le cas pour les alliages Cu- % Zn et Cu- % Al (Fig. 6.6).

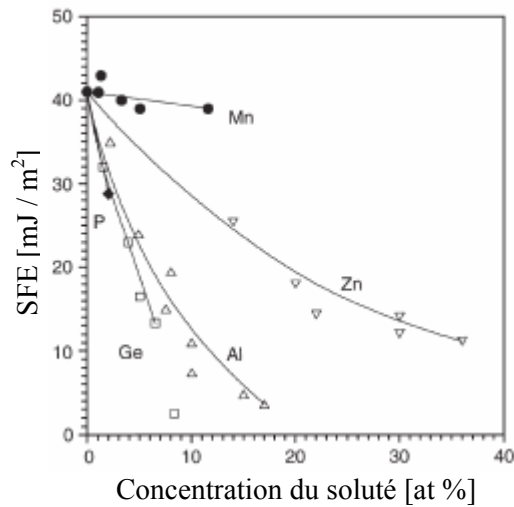


Figure 6.6 : Energie de défaut d'empilement, SFE, des différents alliages de cuivre en fonction de la concentration du soluté [Gallagher (1970), Steffens et al. (1987)].

Ainsi, il a été reporté dans la littérature que les différences d'énergie de défaut d'empilement mènent à des valeurs d'énergie emmagasinée très différentes [Humphreys et Hatherly (1995)]. Par conséquent, on peut en déduire que la similarité entre les énergies de défaut d'empilement des alliages : Cu-5 % at. Mn et Cu-10 % at. Mn (Fig. 6.6) s'explique par le fait que ces derniers ont la même cinétique de recristallisation.

En outre, l'évolution en fonction du temps de la microdureté des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) recuits à différentes températures 450, 550 et 600 °C met en évidence l'influence de la température de recuit sur la cinétique de restauration et de la recristallisation de ces alliages (Fig. 6.7). En effet, on observe que la diminution de la microdureté dans les 5 premières minutes de recuit était forte pour la température 600 °C par rapport à 550 °C et moins forte à 450 °C et ce, pour les trois échantillons étudiés. Donc plus la température de recuit est élevée plus la restauration est complète. On remarque aussi que la recristallisation est accélérée avec l'élévation de la température de recuit. On note que le temps de la recristallisation complète des trois échantillons étudiés est 225 minutes à 450 °C, 35 minutes à 550 °C et 15 minutes à 600 °C.

Par conséquent, ces tests de recuits isothermes à (450, 550 et 600 °C) ainsi ceux réalisés à basses températures (250 et 300 °C) ont montré que la réaction de recristallisation de l'ensemble des échantillons étudiés se produit au dessus de 300 °C.

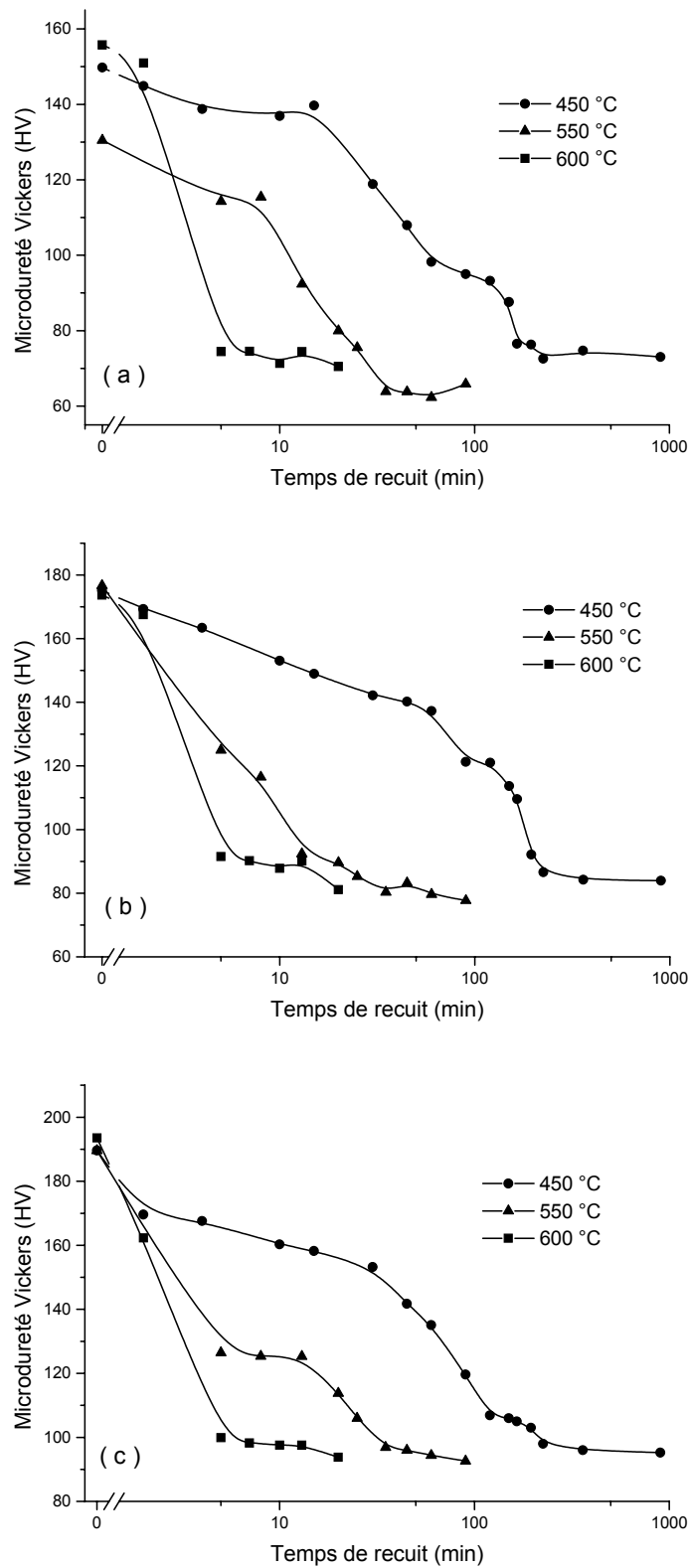


Figure 6.7 : Courbes d'évolution de la microdureté Vickers des alliages Cu-Mn laminés à froid à 70 % et recuits à différentes températures: a) Cu-5 % at. Mn, b) Cu-10 % at. Mn et c) Cu-20 % at. Mn.

### 2.3.2 Caractérisation par microscopie optique

Les microstructures des échantillons Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), laminés à froid à 70 % et recristallisés à 450, 550 et 600 °C ont été observées à l'aide d'un microscope optique (avec des grossissements pouvant atteindre x400). Toutefois dans cette partie, nous présentons uniquement deux exemples de micrographies obtenues, puisque l'observation microscopique des trois échantillons étudiés recuits à différentes températures ne montre pas une grande différence d'évolution microstructurale.

La figure 6.8 présente les microstructures des échantillons de Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn recristallisés à 550 et 450 °C respectivement, après une attaque chimique par l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> concentré (65 %) pendant une durée d'attaque de 2 à 3 secondes. Les microstructures des précédents échantillons sont formées de grains fins contenant des macles de recuit.

### 2.4 Calcul d'énergie d'activation et cinétique

Toujours dans le but de mieux caractériser les cinétiques de recristallisation de nos matériaux Cu- % Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), nous avons entrepris la réalisation d'une étude cinétique, d'abord par le calcul des énergies d'activation en utilisant les mesures de microdureté, puis par le calcul des paramètres cinétiques de recristallisation tels que le facteur d'Avrami (n) et la constante de vitesse (K) en appliquant le modèle KJMA. L'influence de la température de recristallisation sur les paramètres cinétiques de recristallisation sera discutée.

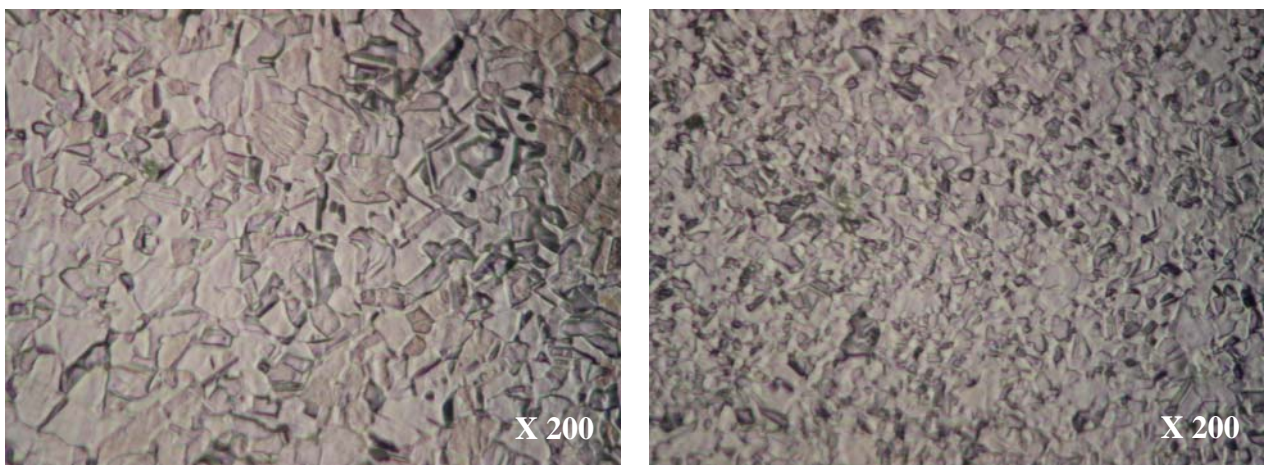


Figure 6.8 : a) Microstructures de : a) l'alliage Cu-10 % at. Mn laminé à froid à 70 % et recristallisé à 550 °C, b) l'alliage Cu-20 % at. Mn laminé à froid à 70 % et recristallisé à 450 °C.

### 2.4.1 Energie d'activation

Pour calculer les énergies d'activation des alliages Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn, nous avons utilisé les mesures de microdureté de la figure 6.4 réalisées sur ces échantillons à différentes températures de recuit à 450, 550 et 600 °C. Les temps de recuit  $t_R$  nécessaires pour engendrer une recristallisation complète des précédents échantillons aux températures étudiées sont tracés sur la figure 6.9 selon une loi de type Arrhénius (équation 5.7).

On obtient la même droite pour les trois alliages Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn dont l'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente de cette droite. Nous avons trouvé une valeur de cette énergie égale à 1.3 eV pour l'ensemble des échantillons. Cette valeur est proche à l'énergie d'activation des alliages Cu- % Mn (avec des pourcentages de 4, 8 et 16 % at en Mn) laminés à froid à 90 % calculée à partir des mesures de microdureté réalisées sur ces échantillons au cours des recuits isothermes à différentes températures [Engler (2001)].

Il est à noter que la valeur de l'énergie d'activation ( $E = 1.3$  eV) des alliages Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn trouvée est plus grande que celle de cuivre pur ( $E = 0.54$  eV) calculée par la même méthode (Chapitre 5, §3.7.3).

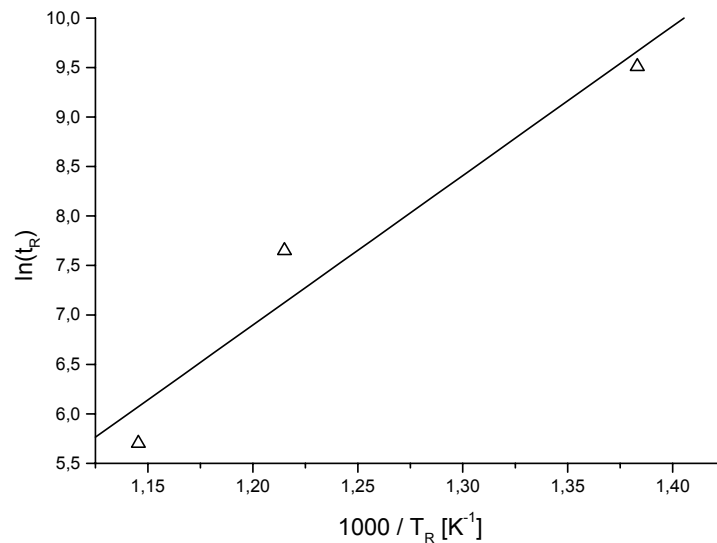


Figure 6.9 : Graphe d'Arrhenius de  $\ln(t_R)$  en fonction de  $10^3/T_R$  de Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn, laminés à froid à 70 % et recuits à différentes températures.

### 2.4.2 Calculs de cinétiques par le modèle KJMA

L'équation (5.3) obtenue de l'expression de KJMA, a permis de tracer les variations de  $\ln[-\ln(1-X)]$  en fonction de  $\ln(t)$  lors de recuit isotherme à 450°C (Fig. 6.10.a) et 550°C (Fig. 6.10.b) des échantillons : Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn laminés à froid à 70 %. Nous remarquons sur les figures 6.10.a,b que les points expérimentaux peuvent être corrélés d'une manière satisfaisante par la droite théorique de régression du modèle KJMA. Cette observation est nettement plus claire sur la figure 6.10.a relative au recuit des matériaux étudiés à 450 °C.

Nous avons calculé les paramètres cinétiques de recristallisation de nos matériaux, recuits à 450 et 550 °C, à partir des droites tracées sur la figure 6.10 dont la pente de chaque droite est le coefficient  $n$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K$ .

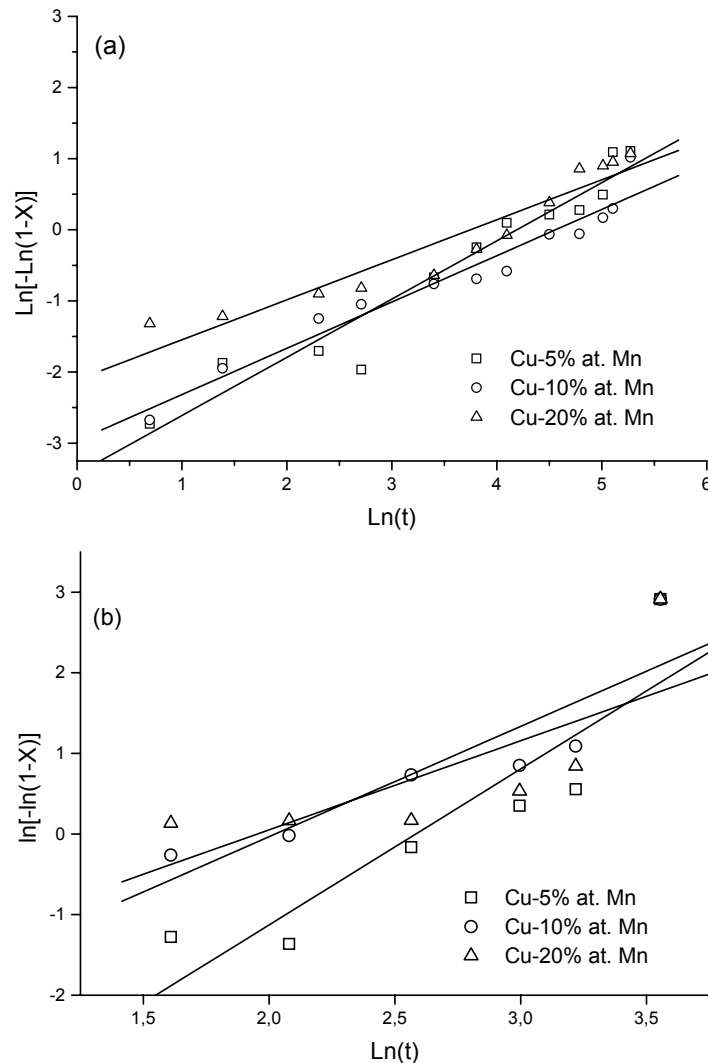


Figure 6.10 : Courbes de KJMA de la recristallisation isotherme de Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn, laminés à froid à 70 % et recuits à : a) 450 °C, b) 550 °C.

	450 °C		550 °C	
	n	K	n	K
Cu-5% at. Mn	0.81	$1.46 \times 10^{-2}$	1.93	$7.55 \times 10^{-2}$
Cu-10% at. Mn	0.65	$1.05 \times 10^{-2}$	1.36	$1.31 \times 10^{-1}$
Cu-20% at. Mn	0.56	$1.96 \times 10^{-2}$	1.10	$1.41 \times 10^{-1}$

Tableau 6. 3: Paramètres de l'équation de KJMA déterminés expérimentalement de Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn, laminés à froid à 70 % et recuits à 450 et 550 °C.

Les résultats de calcul de (n et K) pour les alliages Cu-5 % at. Mn, Cu-10 % at. Mn et Cu-20 % at. Mn sont résumés dans le tableau 6.3. Il apparaît clairement que les valeurs de la constante K et du facteur d'Avrami augmentent avec la température de recristallisation.

## 2.5 Caractérisation par dilatométrie

Pour mieux comprendre les évolutions structurales mises en jeu lors de recuit, nous avons réalisé une analyse thermique en dilatomètre sur l'alliage Cu-20 % at. Mn laminé à froid à 70 %. Le cycle thermique utilisé consiste en un chauffage de la température ambiante jusqu'à 650 °C, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec une vitesse égale à 5 °C/min pour les deux cycles.

La courbe dilatométrique du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon de Cu-20 % at. Mn, laminé à froid avec un taux de déformation de 70 % sont présentées sur la figure 6.11.

Au début du cycle il apparaît une expansion relativement étalée qui débute à 160 °C et prend fin à 295 °C, avec un maximum de la courbe dérivée vers 210 °C. La deuxième anomalie, très importante cette fois-ci, est une expansion qui débute à 415 °C et prend fin à 520 °C, avec un maximum de la courbe dérivée vers 475 °C, attribuée à la recristallisation. Ces pics ont été déjà observés par Varschavsky et Donosodans (2004) dans le même domaine de température sur la courbe de DSC (par la présence de deux pics exothermiques) de l'alliage Cu-20 % at. Mn laminé à froid à 50 %. Ces auteurs ont attribué



le pic à haute température à la recristallisation et le premier pic à la ségrégation des atomes de soluté aux dislocations partielles dont son identification était l'objet de leur publication.

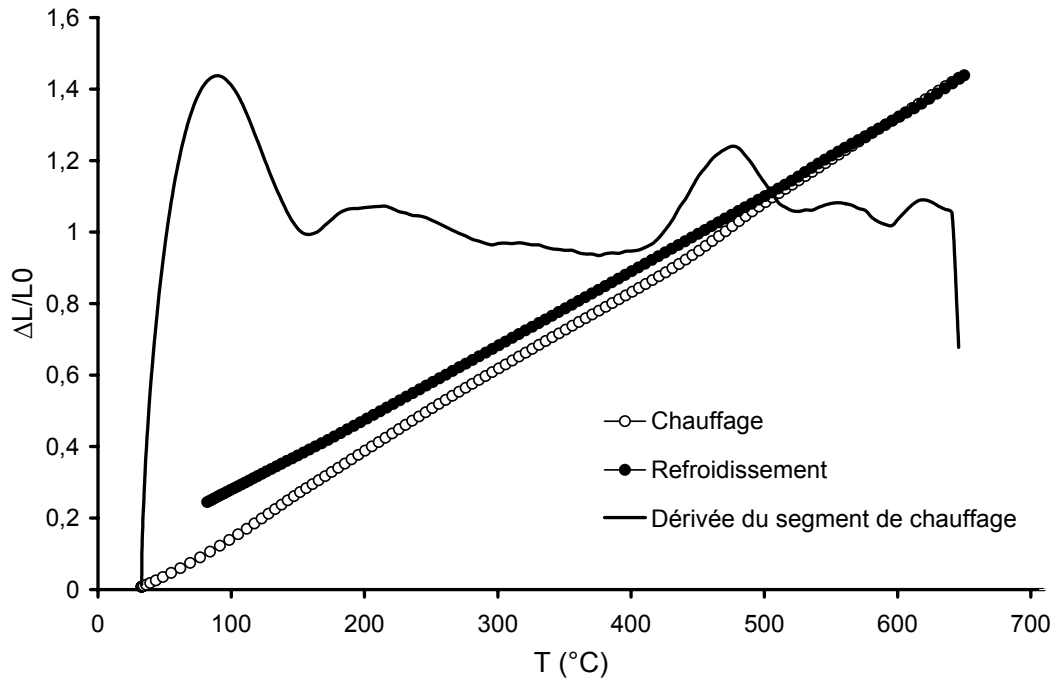


Figure 6.11 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0 = f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage de Cu-20 % at. Mn, laminé à froid à 70 % et chauffé à une vitesse de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

# CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'étude de la recristallisation statique, en termes de cinétique d'évolutions de microstructure et de texture cristallographique, dans le cuivre pur et une série d'alliages Cu-% Mn (pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) déformés par laminage. Dans ce cadre, plusieurs techniques de caractérisations multi-échelles ont été utilisées : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), la diffraction de rayons X (diffractomètre de poudres, goniomètre de texture), le logiciel d'analyse de la texture LaboTex, la microdureté Vickers, la calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et la dilatométrie. Nous résumons les principaux résultats obtenus comme suit :

### I – Recristallisation du Cu pur laminé à froid

La caractérisation du cuivre pur a été entamée par une étude de sa microstructure à l'*état initial* en utilisant la technique EBSD. Cette dernière a montrée que la microstructure est très hétérogène en termes de taille de grains et présente une forte proportion (30.6 %) de joints de grains de type  $\Sigma 3$ . La taille moyenne des grains est de l'ordre de 8.72  $\mu\text{m}$  calculée à partir du logiciel OIM. Sur ce même état initial, l'examen du spectre de diffraction de RX a montré que le matériau de référence est isotrope (absence de texture).

Par la suite, une caractérisation de la texture cristallographique d'un *état laminé* à 70 % a montré que la texture de déformation est de type fibre  $\beta$  constituée par les orientations Brass, S et Copper. Ce résultat est obtenu en utilisant la diffraction des RX (goniomètre de texture) et le logiciel d'analyse de textures, LaboTex. L'énergie stockée dans les grains lors du laminage, mesurée par DSC, est de l'ordre de 7 J/mol. La densité de dislocations calculée est de l'ordre de  $6.25 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ .

L'étude de la *recristallisation* des échantillons de cuivre pur laminés, à différents taux de déformation lors d'un recuit isotherme à 450 °C, a montré : i) que la taille des grains recristallisés est contrôlée par le taux de déformation et ii) une apparition des macles thermiques, leur taille augmente avec la croissance des grains. Par ailleurs, l'application du modèle de cinétique de transformation isotherme KJMA a conduit à une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et la droite théorique du modèle. Les faibles valeurs du facteur d'Avrami, obtenus pour les différents taux de déformation ( $n=1.81\sim 2.11$ ), confirment des résultats de la littérature. Il a été établi également que : i) le facteur d'Avrami diminue quand le taux de déformation augmente et ii) la valeur de la constante de vitesse  $K$  augmente avec le taux de déformation.

L'analyse des cartographies EBSD de la microstructure de l'échantillon fortement déformé (70 %), à l'état complètement recristallisé, a montré que cet état se caractérise par des grains fins avec plusieurs macles (taille moyenne 8.40  $\mu\text{m}$ ). Le prolongement de temps de recuit, à 100 heures, a conduit à un grossissement important des grains (taille moyenne 14.71  $\mu\text{m}$ ) avec une fraction moins importante de macles dans la microstructure. Ainsi, l'étude de l'évolution de la texture globale du même matériau (fortement déformé 70 %), a montré que l'acuité de la texture de déformation baisse au cours de recuit conduisant à une texture relativement dispersée à l'état complètement recristallisé et une texture aléatoire moins dispersée après la croissance des grains.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour étudier la cinétique de recristallisation, en conditions anisothermes, de l'échantillon fortement déformé. Les résultats de l'analyse ont permis de calculer deux paramètres cinétiques du processus : i) l'énergie d'activation, évaluée par trois méthodes différentes (Kissinger, Ozawa, Boswell) avec  $E_{\text{moy}} = 58.63 \text{ kJ/mol}$  et ii) le facteur d'Avrami, obtenu par la méthode de Matusita ( $n=1.4$ ), en confirmant des résultats obtenus dans la littérature.

Ainsi, la cinétique de la recristallisation précédente a été caractérisée également par la microdureté Vickers afin de réaliser une étude comparative avec la technique de DSC. Les paramètres cinétiques calculés sont l'énergie d'activation de la recristallisation et la fraction transformée en fonction de la température. Il a été établi que l'utilisation combinée des deux techniques (DSC et microdureté Vickers) est efficace pour l'étude de la cinétique de recristallisation de cuivre pur en conditions anisothermes.

## **II – Recristallisation des alliages Cu-% Mn (avec des pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn) laminés à froid**

Les traitements thermiques réalisés sur les échantillons Cu-% Mn (pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), laminés à froid à 70 % et recuits à 250 et 300 °C, ont montré tous une restauration qui s'accélère avec la température. Cependant, les tests de recuit isotherme appliqués à 450, 550 et 600 °C sur ces alliages ont révélé une recristallisation. L'étude de la cinétique de ce processus a montré que les alliages étudiés présentent une cinétique similaire, indépendamment du pourcentage de Mn, qui s'accélère avec l'augmentation de la température. Ainsi, il a été établi, lors de l'application du modèle de KJMA pour les différents alliages recuits à 450 et 550 °C, que les valeurs des paramètres cinétiques (n et K) augmentent avec la température de recristallisation.

La valeur de l'énergie d'activation de la recristallisation des alliages Cu-% Mn (pourcentages de 5, 10 et 20 % at en Mn), calculée à partir des mesures de microdureté, est indépendante de la composition de l'alliage et égale à 1.3 eV. Ce résultat est proche à celui obtenu dans la littérature sur les alliages Cu-% Mn (avec des pourcentages de 4, 8 et 16 % at en Mn).

L'analyse thermique de dilatométrie de l'alliage Cu-20% at. Mn, laminé à froid, a mis en évidence deux expansions : une restauration et une recristallisation. Ce résultat a permis de confirmer des résultats de la littérature obtenus par une analyse de DSC sur le même alliage.

### **Perspectives**

Ce travail pourrait être approfondi et complété, notamment dans les axes suivants :

- ♦ Le calcul de la FDOC (analyse quantitative de la texture) peut être réalisé à l'aide de deux approches mathématiques : la méthode harmonique et les méthodes vectorielles (WIMV, ADC). Nous avons utilisé le logiciel LaboTex qui se base uniquement sur la méthode ADC. Nous pensons que l'utilisation d'un autre logiciel, tel que popLA qui se base sur les méthodes harmoniques et WIMV, permettra de réaliser une étude comparative de points de vue qualitatif et quantitatif de la texture.
- ♦ L'énergie stockée est un paramètre clé de la recristallisation où la valeur varie fortement avec l'orientation cristallographique du grain. Ceci induit généralement à des variations

importantes de mobilité des joints de grains et, par conséquent, à une évolution de la texture lors du processus de recristallisation. Il est donc important de caractériser l'énergie stockée en fonction des orientations cristallographiques en utilisant la diffraction de rayons X ou de neutrons. De même, il est intéressant d'estimer l'énergie stockée globale dans les matériaux déformés, par DSC, et d'étudier l'effet de certains paramètres sur cette énergie (taux de déformation, pourcentage de Mn dans le cuivre, ...etc).

- ♦ Comprendre le phénomène de recristallisation nécessite de bien connaître la déformation. Il sera donc utile de mener une caractérisation de la sous-structure de déformation par la Microscopie Electronique en Transmission (MET).
- ♦ La texture de recristallisation est due au développement préférentiel des premiers germes présents dans la structure déformée. Pour cette raison, une caractérisation locale par MET des premiers stades de la recristallisation, permet de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la germination et de la croissance des nouveaux grains.

# BIBLIOGRAPHIE

# Bibliographie

- Adda Y., J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, INSTN-CEA Collection Enseignement, Saclay, France (1991).
- Alterthum H., *Zur Theorie der Rekristallisation*, Z. Metallkde. 14, 417-424 (1922).
- Anderson W. A., R.F. Mehl, *Recrystallization of aluminium in terms of rate of nucleation and rate of growth*, Trans. Metall. Soc. AIME. 161, 140-172 (1945).
- Ashby M.F., J. Harper, J. Lewis, *The interaction of crystal boundaries with second-phase particles*, Trans. Metall. Soc. AIME. 245(8), 413-420 (1969).
- ASM Handbook, Vol. 3, *Alloy phase diagrams* (1992).
- Aust K.T., J.W. Rutter, *Grain boundary diffusion in high purity Lead and dilute Lead-Tin alloys*, Trans. Metall. Soc. AIME. 215, 119-127 (1959).
- Avrami M., *Kinetics of phase change. I. General theory*, J. Chem. Phys. 7(12), 1103-1112 (1939).
- Avrami M., *Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys. 8(2), 212-224 (1940).
- Avrami M., *Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure*, J. Chem. Phys. 9(2), 177-184 (1941).
- Bacroix B., O. Castelnau, A. Miroux, H. Réglé, *Relations between deformed grain orientations, stored energy and nucleation characteristics*, Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science, Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, 1-14 (2000).
- Bacroix B., Ph. Gerber, O. Castelnau, *Relation between stored energy and nucleation mechanisms*, Proceedings of the First Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth, Eds. G. Gottstein and D.A. Molodov, Springer Verlag, Vol. 2, 623-633 (2001).
- Bailey J.E., *Electron microscope observations on the annealing processes occurring in cold worked silver*, Philos. Mag. 5(53), 485-497 (1960).
- Bailey J.E., P.B. Hirsch, *The recrystallization process in some polycrystalline metals*, Proc. Roy. Soc. Lond. A267(1328), 11-30 (1962).



- Bailey J.E., *Electron microscope observations on recovery and recrystallization processes in cold worked metals*, In: *Electron microscopy and strength of crystals*, Eds. G. Thomas and J. Washburn, New York: Interscience, 535-564 (1963).
- Baudin T., F. Julliard, R. Penelle, *Développement de la texture de recristallisation par maillage multiple dans l'Invar (Fe36%Ni)*, Rev. Met. 2, 193-202 (2003).
- Baudin T., A.L. Etter, R. Penelle, *Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements*, Mater Charact. 58 (10), 947-952 (2007).
- Bay B., N. Hansen, D.A Hughes, D. Kulhmann-Wilsdorf, *Evolution of fcc deformation structures in polyslip*, Acta Metall. Mater. 40, 205-219 (1992).
- Beck P.A., *The formation of recrystallization nuclei*, J. Appl. Phys. 20(6), 633-634 (1949).
- Beck P.A., P.R. Sperry, *Strain induced boundary migration in high purity aluminium*, J. Appl. Phys. 21(2), 150-152 (1950).
- Beck P.A., P.R. Sperry, H. Hu, *The orientation dependence of the rate of boundary migration*, J. Appl. Phys. 21, 420-425 (1950).
- Beck P.A, H. Hu, *The origin of recrystallization textures Recrystallization*, In: *Grain growth and textures*, Ed. H. Margolin, ASM, Metal Park, Ohio, 393-433 (1966).
- Beden I., *Static and dynamic recrystallization of Cu-SiO<sub>2</sub> alloys*, Scripta Metall. 20(1), 1-6 (1986).
- Bellier S.P, R.D. Doherty, *Structure of deformed aluminum and its recrystallization - investigations with transmission Kossel diffraction*, Acta Metall. 25(5), 521-538 (1977).
- Benard J., A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Ed. Masson, 2<sup>ème</sup> édition, Paris (1991).
- Borbély A., J.H. Driver, T. Ungár, *An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron*, Acta Mater. 48, 2005-2016 (2000).
- Boswell P.G., *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method*, J. Therm Anal. 18, 353-358 (1980).
- Boumerzoug Z., L. Baci, D. Hamana, *Etude des fils électriques de cuivre tréfilés*, Matériaux 2002, Tours, France (2002).
- Brandon D.G., *The structure of high-angle grain boundaries*, Acta Metall. 14, 1479-1484 (1966).
- Branger V., M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle, *Evolution during recrystallization of the stored energy in the heavily cold rolled Fe53%Ni alloy*, Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science, Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, 257-263 (2000).
- Bunge H.J., *Zur Darstellung allgemeiner Texturen*, Z. Metallkd. 56, 827-874 (1965).
- Bunge H.J., J. Tobisch, *Bestimmung der walztextur des kupfers mit hilf der neutronenbeugung*, Z. Metallkde. 59, 471-475 (1968).
- Bunge H.J., *Texture analysis in materials science*, Butterworths, London (1982).

- Burgers W.G., P.C. Louwse, *Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium*, Z. Phys. 67, 605-678 (1931).
- Burgers W.G., *Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung*, Akademischer Verlagsgesellschaft, Leipzig (1941).
- Burke J.E., D. Turnbull, *Recrystallization and grain growth*, Prog. Metal. Phys. 3, Ed. B. Chalmers, London: Pergamon Press, 220-292 (1952).
- Burke J., *La cinétique des changements de phase dans les métaux*, Masson et Cie Editeurs, Paris (1968).
- Cahn R.W., *Recrystallization of single crystals after plastic bending*, J. Inst. Met. 76(2), 121-143 (1949).
- Cahn R.W., *A new theory of recrystallization nuclei*, Proc. Phys. Soc. A63(364), 323-336 (1950).
- Cahn R.W., *Physical Metallurgy*, Ed. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York (1965).
- Carpenter H.C.H., C.F. Elam, *Crystal growth and recrystallization in metals*, J. Inst. Met. 24, 83-131 (1920).
- Christian J.W., *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- Cook M., T.L. Richards, *Observations on the rate and mechanism of recrystallization in copper*, J. Inst. Met. 73, 1-36 (1946).
- Coulomb C., *Les textures dans les métaux de réseaux cubiques*, Dunod, Paris (1972).
- Coutsouradis D., E. Diderrich, J. Smets, G. Crocq, L. Pauwels, *Metallurgical Reports C.R.M.*, N° 39, 73 (1974).
- Czochralski J., *Geschichtlicher Beitrag zur Frage der Rekristallisation*, Z. Metallkde. 19, 316-320 (1927).
- Dillamore I.L., W.T. Roberts, *Preferred orientation in wrought and annealed metals*, Metall. Rev. 10, 271-380 (1965).
- Doherty R.D., J.W. Martin, *The effect of a dispersed second phase on the recrystallization of aluminium-copper alloys*, J. Inst. Met. 91, 332-338 (1962).
- Doherty R.D., R.W. Cahn, *Nucleation of new grains in recrystallization of cold worked metals*. J. Less Common Met. 28(2), 279-296 (1972).
- Doherty R.D., A.D. Rollett, D.J. Srolovitz, *Structural evolution during recrystallization*, Proceedings of the 7th Risø Conference on Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth, Eds. N. Hansen and D.J. Jensen, Risø National Laboratories, Roskilde, Denmark, 53-67 (1986).
- Doherty R.D., G. Gottstein, J.R. Hirsch, W.B. Hutchinson, K. Lücke, E. Nes, P.J. Wilbrandt, *Report of panel discussion on recrystallization textures: mechanisms and experiments*, Proceedings of the 8th International Conference on Texture of Materials, Eds. J.S. Kallend and G. Gottstein, Warrendale, PA: The Metallurgical Society, 563-572 (1988).

- Doherty R.D., I. Samajdar, C.T. Necker, H.E. Vatne, E. Nes, *Nucleation of recrystallization in cold and hot deformed metals*, Proceedings of the 16th Risø International Symposium on Materials Science, Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, 1-23 (1995).
- Doherty R.D., D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, *Current issues in recrystallization: a review*, Mater. Sci. Eng. A238, 219-274 (1997).
- Donthu S.K., M.M. Vora, S.K. Lahiri, C.V. Thompson, S. Yi, *Activation energy determination for recrystallization in electroplated copper films using differential scanning calorimetry*, J. Electro Mater. 32, 531-534 (2003).
- Driver J.H., *Evolution structurale en recristallisation : Problèmes de germination et de croissance*, J. Phys IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Vol. 5, 19-28 (1995).
- Driver J.H., H. Paul, J-C. Glez, C. Maurice, *Relation between deformation substructure and nucleation in fcc crystals*, Proceedings of the 21th Risø International Symposium on Materials Science, Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, 35-48 (2000).
- Duggan B.J., K. Lücke, G. Köhlhoff, C.S. Lee, *On the origin of Cube texture in copper*, Acta Metall. Mater. 41, 1921-1927 (1993).
- Engler O., *Recrystallization textures in Copper-Manganese alloys*, Acta Mater. 49, 1237-1247 (2001).
- Ewing J.A., W. Rosenhain, *The crystalline structure of metals*, Phil. Trans. Roy. Soc. 193A, 353-375 (1900).
- Faivre P., R.D. Doherty, *Nucleation of recrystallization in compressed aluminium – studies by electron microscopy and Kikuchi diffraction*, J. Mater. Sci. 14(4), 897-919 (1979).
- Ferran G.L., R.D. Doherty, R.W. Cahn, *Kossel line determination of orientation of new grains formed by recrystallization of aluminium*, Acta Metall. 19(10), 1019-1029 (1971).
- Fortier P., W.A. Miller, K.T. Aust, *Triple junction and grain boundary character distributions in metallic material*, Acta Mater. 45(8), 3459-3467 (1997).
- Furu T., K. Marthinsen, E. Nes, *Modeling of recrystallization*, Mater. Sci. Technol. 6, 1093-1102 (1990).
- Gallagher P.C.J., *The influence of alloying temperature, and related effects on the stacking fault energy*, Metall. Trans. 1, 2429-2461 (1970).
- Gerber Ph., *Etude des liens entre hétérogénéités de déformation et mécanismes de recristallisation. Application au cuivre et ses alliages*, Thèse de Doctorat, Université Paris 13, France (2002).
- Gertsman V.Y., O.V. Mishin, K. Tangri, *The study of grain orientation distributions and grain boundary misorientation distributions in 304 and 316L stainless steels*, Interf. Sci. 1, 175-162 (1993).
- Gertsman V.Y., K. Tangri, R.Z. Valiev, *On the grain boundary statistics in metals and alloys susceptible to annealing twinning*, Acta Metall. Mater. 42(6), 1785-1804 (1994).
- Gordon P., *Microcalorimetric investigation of recrystallization of copper*, Trans. Metall. Soc. AIME. 203, 1043-1052 (1955).

- Gottstein G., *Annealing texture development by multiple twinning in fcc crystals*, Acta Metall. 32, 1117-1138 (1984).
- Grewen J., J. Huber, *Annealing Textures, In: Recrystallization of metallic materials*, Ed. F. Haessner, Dr. Reiderer Verlag, Stuttgart (1978).
- Haessner F., *Recrystallisation of metallic materials*, Dr. Riederer Verlag, Stuttgart (1971).
- Haessner F., editor, *Recrystallization of metallic materials*, Dr. Riederer Verlag, Stuttgart (1978).
- Haessner F., *The study of recrystallization by calimetric methods*, Proceedings of the First International Conference on Recrystallization in Metallic Materials, Ed. T. Chandra, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 511-516 (1990).
- Hansen J., J. Pospiech, K. Lücke, *Tables for textures analysis of cubic metals*, Springer Verlag, Berlin, New-York (1978).
- Hansen N., B. Bay, *Initial stage of recrystallization of aluminium containing both large and small particles*, Acta Metall. 29(1), 65-67 (1981).
- Hansen N., *Cold deformed microstructure*, Mater. Sci. Technol. 6, 1039-1047 (1990).
- Hansen N., *Deformation microstructures*, Scripta Metall. Mater. 27, 1447-1452 (1992).
- Hatherly M., A.S. Malin, *Deformation of copper and low stacking-fault energy copper base alloys*, Met. Technol. 6, 308-319 (1979).
- Heidenreich R.D., *Electron microscope and diffraction study of metal crystal textures by means of thin sections*, J. Appl. Phys. 20(10), 993-1010 (1949).
- Helming K., *Some applications of the texture component model*, Mater. Sci. Forum 157-162, 363-368 (1994).
- Hesselbarth H.W., I.R. Göbel, *Simulation of recrystallization by cellular automata*, Acta Metall. Mater. 39(9), 2135-2143 (1991).
- Hesselbarth H.W., L. Kaps, F. Haessner, *Two dimensional simulation of there crystallisation kinetics in the case of homogeneously stored energy*, Mater. Sci. Forum 113-115, 317-322 (1993).
- Hirsch J., *Walztexturentwicklung in kubisch – flächenzentrierten metallen*, Thèse de Doctorat, Institut für metallkunde und metallphysik, RWTH Aachen, Germany (1984).
- Hirsch J., K. Lücke, *On the formation of Cube texture in fcc metals*, Proceedings of the 7th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, p. 107 (1986).
- Hirsch J., K. Lücke, *Mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline fcc metals- I. Description of rolling texture development in homogenous CuZn alloys*, Acta Metall. 36, 2863-2882 (1988).
- Hu H., *Direct observations on the annealing of Si-Fe crystals in the electron microscope*, Trans. Metall. Soc. AIME. 224(1), 75-84 (1962).

- Hu H., *Recrystallization by subgrain coalescence*, In: *Electron microscopy and strength of crystals*, Eds. G. Thomas and J. Washburn, New York: Interscience, 564-573 (1963).
- Hu H., S.R. Goodman, *Texture transition in copper*, Trans. Metall. Soc. AIME. 227, 627-639 (1963).
- Huang K.P., W. Form, Z. Metallkd. 80, 686-691 (1989).
- Huang X., N. Hansen, *Grain orientation dependence of microstructure in aluminium deformed in tension*, Scripta Mater. 37, 1-7 (1997).
- Humphreys F.J., M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Pergamon Press, Oxford (1995).
- Humphreys F.J., M. Ferry, *Applications of electron backscattered diffraction to studies of annealing of deformed metals*, Mater. Sci. Technol. 13(1), 85-90 (1997).
- Hutchinson W.B., R.K. Ray, *Influence of P additions on the annealing behaviour of cold worked Cu*, Met. Sci. 13, 125-130 (1979).
- Hutchinson B., S. Jonsson, L. Ryde, *On the kinetics of recrystallization in cold worked metals*, Scripta Metall. 23(5), 671-676 (1989).
- Hutchinson W.B., *Nucleation of recrystallization*, Scripta Metall. Mater. 27, 1471-1475 (1992).
- Inokuti Y., R.D. Doherty, *Transmission Kossel study of structure of compressed iron and its recrystallization behaviour*, Acta Metall. 26(1), 61-80 (1978).
- Jakani S., *Effets des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé*, Thèse de Doctorat, Université Paris 11, France (2004).
- Jakani S., M.H. Mathon, M. Benyoucef, Ph. Gerber, T. Baudin, C.H. de Novion, *Impurities effects on the stored elastic energy in cold-drawn copper wires*, J. Neutron Research 12(1-3), 249-254 (2004).
- Jakani S., T. Baudin, C.H. de Novion, M.H. Mathon, *Effect of impurities on the recrystallization texture in commercially pure copper-ETP wires*, Mater. Sci. Eng. A456 (1-2), 261-269 (2007).
- Jeffries Z., R.S. Archer, *Grain growth and recrystallization*, In: *The science of metals*, London: McGraw-Hill Book Company, Inc, 86-114 (1924).
- Johnson W.A., R.F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*, Trans. Metall. Soc. AIME. 135, 416-441 (1939).
- Kalisher S., *Ueber den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks*, Berichte d. Deut. chem. Gesellschaft. XIV, 2727-2753 (1881).
- Kallend J.S., Y.C. Huang, *Orientation dependence of stored energy of cold work in 50% cold rolled copper*, Met. Sci. 18, 381-385 (1984).
- Keh A.S., S. Weissman, *Deformation structure in body-centered cubic metals*, In *Electron microscopy and strength of crystals*, Eds. G. Thomas and J. Washburn, New York: Interscience, 231-300 (1963).

- Kissinger H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Anal. Chem. 29, 1702–1706 (1957).
- Kolmogorov A.N., *Sobre a teoria estatística da cristalização de metais*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Matemat. 1, 355-359 (1937).
- Krüger P., E. Woldt, *The use of an activation energy distribution for the analysis of the recrystallization kinetics of copper*, Acta Metall. Mater. 40(11), 2933-2942 (1992).
- Laue M.V., *Röntgenstrahlinterferenzen*, Z. Phys. 14, 1075-1079 (1913).
- Lebrun J.L., G. Maeder, P. Parniere, *Proceeding of the 5th International Conference on Textures of Materials*, Eds. G. Gottstein and K. Lücke, Berlin, Springer-Verlag, Vol. 2, 513-520 (1978).
- Liao G., *Etude expérimentale des cinétiques de recristallisation et des vitesses de migration des joints de grains dans le nickel écroui*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France (1998).
- Liebmann B., K. Lücke, G. Masing, *Untersuchungen über die Orientierungsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit bei der primären Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen*, Z. Metallkd. 47, 57-63 (1956).
- Lin P., G. Palumbo, K.T. Aust, *Experimental assessment of the contribution of annealing twins to CSL distributions in FCC materials*, Scripta Mater. 36(10), 1145-1149 (1997).
- Lücke K., K. Detert, *A quantitative theory of grain boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities*, Acta Metall. 5(11), 628-637 (1957).
- Lücke K., *The formation of recrystallization textures in metals and alloys*, Proceedings of the 7th International Conference on Textures of Materials, Eds. C.M. Brakman et al., NSMS, Zwijndrecht, NL, 195-210 (1984).
- Mahajan S., C.S. Pande, M.A. Imam, B.B. Rath, *Formation of annealing twins in f.c.c. crystals*, Acta Mater. 45(6), 2633-2638 (1997).
- Marthinsen K., T. Furu, E. Nes, N. Ryum, *Modelling of Recrystallization*, Proc. Meeting on Simulation and Theory of Evolving Microstructures and Textures, Eds. M.P. Anderson and A.D. Rollett, TMS Fall Meeting, Indianapolis, IN, The Metallurgical Society of AIME, 87-101 (1989).
- Marthinsen K., N. Ryum, *Transformation kinetics and microstructure after grain boundary nucleated recrystallization in two dimensions*, Acta Mater. 45(3), 1127-1136 (1997).
- Masumura R.A., P.M. Hazzledine, C.S. Pande, *Yield stress of fine grained materials*, Acta Mater. 46(10), 4527-4534 (1998).
- Matthies S., G.W. Vinel, *On the reproduction of the orientation distribution function of textured samples from reduced pole figures using the concept of conditional ghost correction*, Phys. Sta. Sol. B 112, 111-114 (1982).
- Matusita K., S. Sakka, *Kinetic study of the crystallisation of glass by differential scanning calorimetry*, Phys. Chem. Glasses. 20, 81-84 (1979).

- Miroux A., *Etude expérimentale et modélisation des mécanismes des textures de recristallisation dans les aciers sans interstitiels stabilisés au titane*, Thèse de Doctorat, Université Paris 13, France (1999).
- Mishin O.V., *Statistical characteristics of grain boundary ensembles in variously textured copper*, J. Mater. Sci. 33, 5137- 5143 (1998a).
- Mishin O.V., *Distributions of grain boundaries and triple junctions in variously textured copper*, Scripta Mater. 38(3), 423-428 (1998b).
- Mohamed G., *Caractérisation de l'énergie stockée par diffraction des rayons X dans les multicristaux de cuivre. Effet sur la recristallisation statique*, Thèse de Doctorat, Université Paris 13, France (1999).
- Mohamed G., B. Bacroix, *Role of stored energy in static recrystallization of cold rolled copper single and multicrystals*, Acta Mater. 48, 3295-3302 (2000).
- Moussy F., P. Franciosi, *Physique et mécanique de la mise en forme des métaux*, Ed. Presses de CNRS, Paris (1990).
- Mykura H., *Grain boundary structure and kinetics*, Ed. R.W. Balluffi, Metals Park, Ohio ASM, 445-456 (1980).
- Necker C.T., R.D. Doherty, A.D. Rollet, *Quantitative measurement of the development of recrystallization texture in OFE Copper*, Textures and Microstructures 14-18, 635-640 (1991).
- Necker C.T., *Recrystallization texture in cold rolled copper*, Thèse de Doctorat, Drexel University, United States of America (1997).
- Noyan I.C., J.B. Cohen, *Residual stress*, Springer Verlag, New York (1987).
- Orowan E., *Zur Kristallplastizität: iii. Über den Mechanismus des Gleitvorganges*, Z. Phys. 89, 634-659 (1934).
- Ozawa T., *Estimation of activation energy by isoconversion methods*, Thermochim Acta. 203, 159-165 (1992).
- Pande C.S., B.B. Rath, M.A. Imam, *Effect of annealing twins on Hall–Petch relation in polycrystalline materials*, Mater. Sci. Eng. A367 (1-2), 171-175 (2004).
- Pawlik K., J. Pospiech, K. Lücke, *The development of a new direct method of ODF reproduction from pole figures and its testing with the help of model functions*. Proceedings of the 8th International Conference on Textures of Materials, Ed. J. S. Kallend, Mexique, TMS Warrendale, p. 105 (1988).
- Philibert J., A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie de minerai au matériau*, Ed. Masson, Paris (1998).
- Pimenta Jr. F.C, A.C.F Arruda, A.F Padilha, *Resistance to recrystallization in Al-1%Mn alloys*, Z. Metallkde. 77(8), 522-528 (1986).
- Polanyi M., *Über eine Art Gitterstörung die einen Kristall plastisch machen könnte*, Z. Phys. 89, 660-664 (1934).

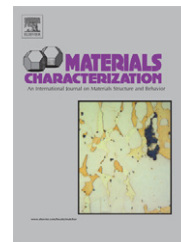
- Pouchou J.L., *Introduction à l'analyse EBSD : principes généraux et mise en œuvre dans un MEB*, In : *L'analyse EBSD. Principes et applications*, Publication du Goupement National de MEB et Microanalyse, Ed. J.L. Pouchou, Edp Sciences (2004).
- Predel B., *Heterogene Gleichgewichte*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1982).
- Price C.W., *Use of Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in recrystallization of metals and crystallization of metallic glasses*, *Acta Metall. Mater.* 38(5), 727-738 (1990).
- Priester L., *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie*, EDP Sciences Editions (2006).
- Rajmohan N., Y. Hayakawa, J.A. Szpunar, J.H. Root, *Neutron diffraction method for stored energy measurement in interstitial free steel*, *Acta Mater.* 45(6), 2485-2494 (1997).
- Randle V., *Microtexture determination and its applications*, The Institute of Materials, London (1992).
- Randle V., O. Engler, *Introduction to texture analysis, macrotexture, microtexture and orientation mapping*, Gordon and Breach Science Publishers, (2000).
- Randle V., *Application of electron backscatter diffraction to grain boundary characterisation*, *International Materials Reviews.* 49(1), 1-11 (2004).
- Ranganathan S., *On the geometry of coincidence site lattices*, *Acta Crystallographica.* 21, 197-199 (1966).
- Ravi Kumar B., S.K. Das, B. Mahato, A. Das, S. Ghosh Chowdhury, *Effect of large strains on grain boundary character distribution in AISI 304L austenitic stainless steel*, *Materials Science and Engineering.* A454-455, 239-244 (2007).
- Read W.T., *Dislocations in crystals*, Mc-Graw-Hill Book Company, New York, (1953).
- Reiter S.F., *Recrystallisation kinetics of low-carbon steel*, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 194, 972-979 (1952).
- Ridha A.A., W.B. Hutchinson, *Recrystallisation mechanisms and the origin of cube texture in copper*, *Acta Metall.* 30(10), 1929-1939 (1982).
- Rios P.R., *A theory for grain-boundary pinning by particles*, *Acta Metall.* 35(12), 2805-2814 (1987).
- Rios P.R., *On the relationship between pinning force and limiting grain radius*, *Scripta Mater.* 34(8), 1185-1188 (1996).
- Rios P.R., G.S. Fonseca, *Grain boundary pinning by Al<sub>6</sub>Mn precipitates in an Al-1wt%Mn alloy*, *Scripta Mater.* 50(1), 71-75 (2004).
- Rios P.R., Jr.F. Siciliano, H.R.Z. Sandim, R.L. Plaut, A.F. Padilha, *Nucleation and growth during recrystallization*, *Materials Research,* 8(3)225-238 (2005).
- Roe R.J., *Description of crystallite orientation in polycrystalline materials: III, General solution to pole figures*, *J. Appl. Phys.* 36, 2024-2031 (1965).
- Rollett A.D., D.J. Srolovitz, R.D. Doherty, M.P. Anderson, *Computer simulation of recrystallization in non-uniformly deformed metals.* *Acta Metall.* 37(2), 627-639 (1989).



- Rosen A., M.S. Burton, G.V. Smith, *Recrystallization of high-purity iron*, Trans. Metall. Soc. AIME. 230, 205-215 (1964).
- Rosenhain W., *An introduction to physical metallurgy*, London: Constable, (1914).
- Ruer D., R. Baro, *A new method for the determination of the texture of materials of cubic structure from incomplete reflection pole figures*, Adv. X-ray Anal. 20, 187, (1977).
- Sandstrom R., *Formation and growth of recrystallization nuclei around particles*, Z. Metallkd. 71, 681-688 (1980).
- Savitskii E.M., *The influence of temperature on the mechanical properties of metals and alloys*, Ed. Oleg D. Sherby, Stanford University Press, Oxford U.P., Stanford, Cal, London (1962).
- Schmidt J., *A calimetric device for the investigation of transformations in solids in the temperature range 100K – 500K*, Thermochem. Acta. 151, 333-344 (1989).
- Smallman R.E., *Textures in face-centred cubic metals and alloys*, J. Inst. Met. 83, 10-18 (1955).
- Smallman R.E., D. Green, *The dependence of rolling texture on stacking fault energy*, Acta Metall. 12(2), 145-154 (1964).
- Sorby H.C., *The application of very high powers to the study of the microscopical structure of steel*, Journal of the Iron and Steel Institute. 30(1), 140-145 (1886).
- Sorby H.C., *On the microscopical structure of iron and steel*, Journal of the Iron and Steel Institute. 31(1), 255-288 (1887).
- Stead J.E., *The crystalline structure of iron and steel*, Journal of the Iron and Steel Institute. 53(1), 145-205 (1898).
- Steffens T., C. Schwink, A. Korner, H.P. Karnthaler, *Transmission electron microscopy study of stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn*, Phil. Mag. A56, 161-173 (1987).
- Stüwe H.P., *Driving and dragging forces in recrystallization*, In: *Recrystallization of metallic materials*, Ed. F. Haessner, Stuttgart: Dr. Riederer Verlag, 11-21 (1978).
- Swan P.R., *Dislocations arrangements in face centered cubic metals*, In: *Electron microscopy and strength of crystals*, Eds. G. Thomas and J. Washburn, New York: Interscience, 131-181 (1963).
- Tanner L.E., S.V. Radcliffe, *Effect of hydrostatic pressure on the kinetics of recrystallization in high-purity copper*, Acta Metall. 10, 1161-1169 (1962).
- Tarasiuk J., Ph. Gerber, B. Bacroix, *Recrystallized volume fraction analysis*, Recrystallization and Grain growth - Proceedings of the First Joint International Conference, Eds. G. Gottstein and D.A. Molodov, Springer Verlag, 613-618 (2001).
- Tarasiuk J., Ph. Gerber, B. Bacroix, *Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data*, Acta Mater. 50, 1467-1477 (2002).
- Taylor G.I., *The mechanism of plastic deformation of crystals, Part I- Theoretical*, Proceedings of the Royal Society of London. 145(A), 312-387 (1934).

- Vadon A., *Généralisation et optimisation de la méthode vectorielle d'analyse de la texture*, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (1981).
- Vandermeer R.A., P. Gordon, *Trans. Met. Soc. AIME.* 224, 211 (1962).
- Vandermeer R.A., P. Gordon, *Recovery and recrystallization of metals*, Ed. L. Himmel, Interscience, New York, 211-240 (1963).
- Varschavsky A., Donoso E., *DSC evolution in quenched and in cold-rolled Cu-20% at.% Mn alloys*, *J. Therm. Analys. Calor.* 76, 853-870 (2004).
- Virnich K.H., K. Lücke, *Proceedings of the 5th International Conference on Textures of Materials*, Eds. G. Gottstein and K. Lücke, Berlin, Springer-Verlag, p. 397 (1978).
- Warrington D.H., M. Boon, *Ordered structures in random grain boundaries; some geometrical probabilities*, *Acat Metall.* 23 (5), 599- 607 (1975).
- Wever F., *Über die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle*, *Z. Phys.* 28, 69-90 (1924).
- Wiglin A.S., *Sov. Phys. Solid State* 1, 229-233 (1960).
- Williams R.O., *Analytical methods for representing complex textures by biaxial pole figures*, *J. Appl. Phys.* 39, 4329- 4335 (1968).
- Zener C., C.S. Smith, *Grains, phases and interfaces: an interpretation of microstructure*, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 175, 11-51 (1948).

# ANNEXE



# Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness

G. Benchabane<sup>a,\*</sup>, Z. Boumerzoug<sup>a</sup>, I. Thibon<sup>b</sup>, T. Gloriant<sup>b</sup>

<sup>a</sup>University of Biskra, Department of Metallurgy, B.P.145, 07000, Biskra, Algeria

<sup>b</sup>INSA Rennes, UMR CNRS 6226 SCR/Chimie-Métallurgie, CS 14315, 35043 Rennes Cedex, France

## ARTICLE DATA

### Article history:

Received 21 November 2007

Accepted 3 January 2008

### Keywords:

Copper;

Recrystallization;

DSC;

Microhardness;

Activation energy

## ABSTRACT

The recrystallization of cold rolled copper has been investigated using both differential scanning calorimetry (DSC) and Vickers microhardness techniques. The activation energy of the recrystallization process has been determined by microhardness and by DSC under isochronal conditions. The DSC results have been analyzed using models developed by Kissinger, Ozawa and Boswell. In addition, the recrystallized fraction, as a function of temperature, has been determined from the DSC analysis and compared to that obtained by microhardness measurements.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Recrystallization is a process of fundamental importance in the thermomechanical processing of metals since it restores a worked metal to an unworked and formable state. The most direct method to study the recrystallization behavior consists in determining the recrystallized fraction by optical microscopy [1]. However, in heavily deformed copper, it is difficult to distinguish the deformed microstructure and the recrystallized microstructure. Consequently, other indirect methods have also been used to determine the recrystallized fraction. For example, hardness indentations, calorimetry measurements, neutron diffraction, electrical resistivity [2] and electron back scattered diffraction (EBSD) techniques have also been employed for this purpose [3].

In addition to the aforementioned methods, it is well known that differential scanning calorimetry (DSC) is an important technique to study the recrystallization process. The advantage of this method is the possibility to obtain quantitative analysis such as the continuous monitoring of the transformed fractions, determination of the starting and final

transformation temperatures, and an accurate estimation of the heat of transformation. In addition, the apparent activation energy of the transformation can be calculated from the shift of the recrystallization peak with varying scan rates.

The aim of the present work was to study the recrystallization of cold worked copper in order to predict its softening behavior under different thermal conditions. In this paper, DSC and Vickers microhardness techniques were used to determine the activation energy and the recrystallized fraction. The results obtained are compared and discussed for both methods.

## 2. Experimental Methods

Pure copper (99.999% purity) was cold rolled to a thickness of 2 mm, which corresponded to a deformation of 70%. The deformation percentage is given by:  $\varepsilon = (e - e_0)/e_0$ , where  $e_0$  and  $e$  are the thickness of the sample before and after deformation, respectively.

The DSC analysis of the cold rolled metal was performed using a SETARAM DSC-111 calorimeter. Each specimen, with a

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 73 39 82.

E-mail address: [g\\_benchabane@yahoo.fr](mailto:g_benchabane@yahoo.fr) (G. Benchabane).

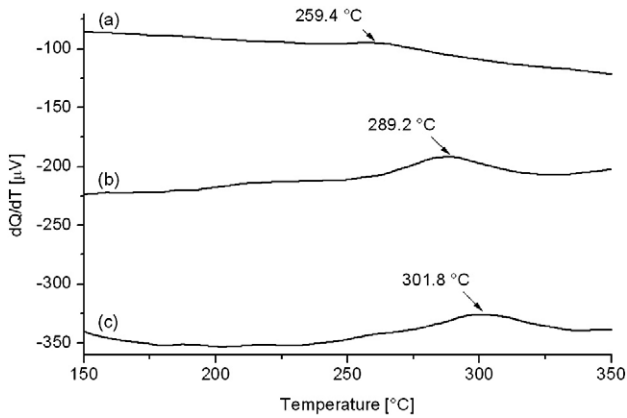


Fig. 1–DSC curves of 70% cold rolled copper at different heating rates: (a)  $\alpha=10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , (b)  $\alpha=20\text{ }^\circ\text{C/min}$  and (c)  $\alpha=30\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

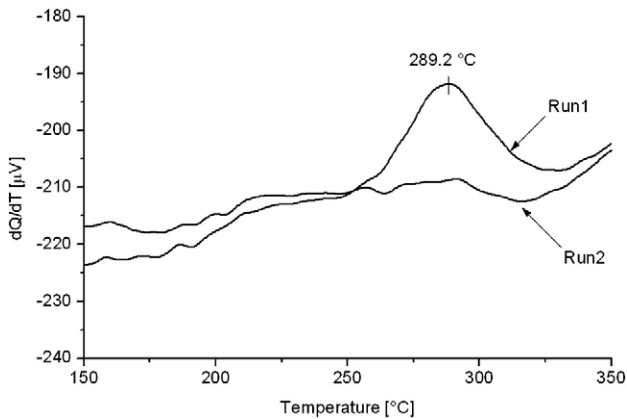


Fig. 2–DSC thermograms for two consecutive runs of 70% cold rolled copper at a heating rate of  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

mass about 300 mg, was placed in a platinum crucible and introduced into the DSC furnace, while an empty Pt crucible was used as a reference. Continuous heating experiments

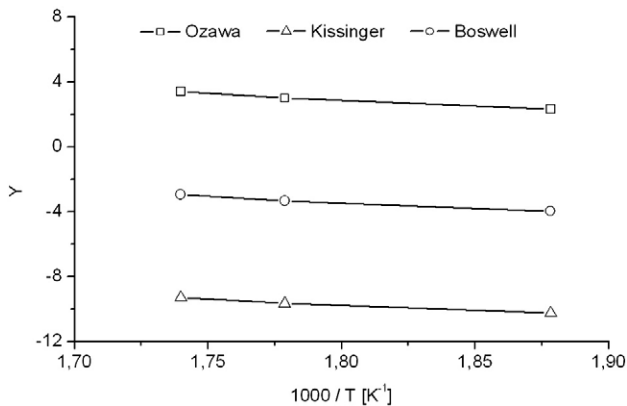


Fig. 3–Plots of  $Y$  against  $10^3/T$  of 70% cold rolled copper:  $Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right)$  for the Kissinger method,  $Y = \ln(\alpha)$  for the Ozawa method and  $Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right)$  for the Boswell method.

Table 1–Activation energy for recrystallization  $E$  (in kJ/mol) for pure copper calculated from different non-isothermal methods

Method	Kissinger	Ozawa	Boswell
Activation energy (kJ/mol)	55	61	59

under an Ar atmosphere were carried out at different heating rates (10, 20 and  $30\text{ }^\circ\text{C/min}$ ) from room temperature to  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

The recrystallization kinetics of the cold rolled copper was followed by Vickers microhardness method. The microhardness measurements were obtained from cold rolled samples isothermally annealed under vacuum at different temperatures ( $T_R=250, 300$  and  $380\text{ }^\circ\text{C}$ ) for various times,  $t_R$ , until the recrystallization was complete. For each sample, ten points were measured using a load of 100 g.

### 3. Results and Discussion

Fig. 1 represents the DSC thermograms of cold rolled copper obtained by continuous heating at different heating rates. Each thermogram shows an exothermic peak, which corresponds to the stored energy released by the recrystallization process.

To check that the exothermic peaks were indeed associated with the recrystallization, a second DSC run was performed with the same heating condition. For example, Fig. 2 shows two consecutive isochronal runs carried out at  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  for the same sample. The peak observed at about  $289.2\text{ }^\circ\text{C}$  during the first heating cycle is no longer visible during the second run. In addition, all the peaks associated with the recrystallization are consistent, with those given by Jakani [4], who has studied by DSC the effect of impurities on the recrystallization temperature in drawn copper wires.

In order to evaluate the activation energy of the recrystallization process,  $E$ , the Kissinger [5], Ozawa [6] and Boswell [7] methods were used. These methods were basically developed in order to study the variation of the maximum peak

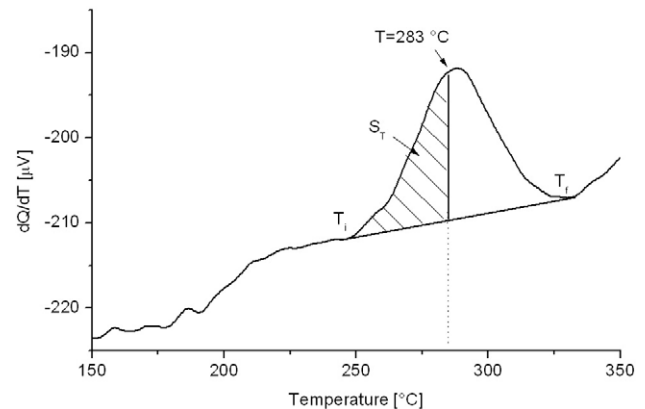
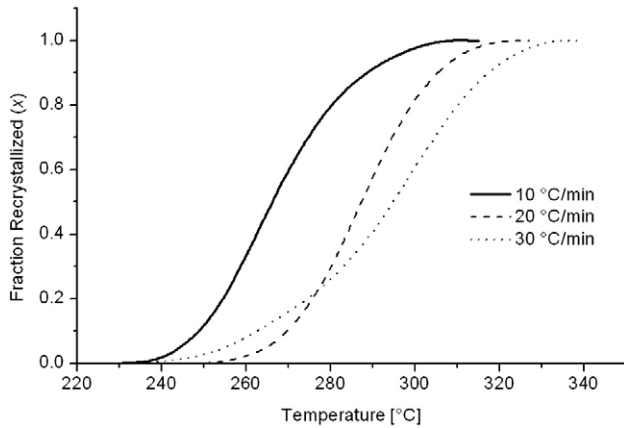
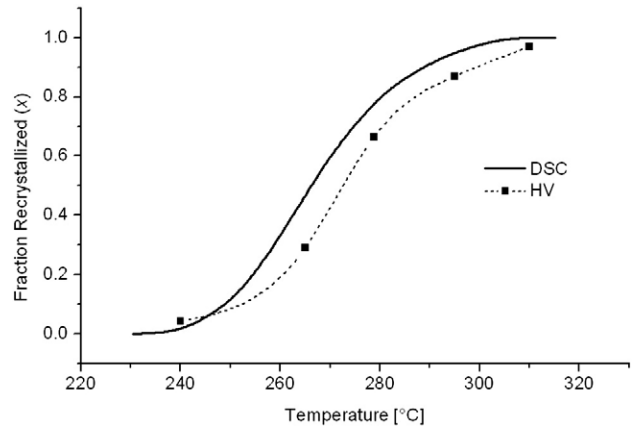


Fig. 4–DSC curve of 70% cold rolled copper at a heating rate of  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ .



**Fig. 5 – Recrystallized fraction, X, versus temperature at different heating rates for 70% cold rolled copper.**



**Fig. 6 – Transformed fraction based on the DSC analysis and the microhardness measurements of 70% cold rolled copper.**

temperature with heating rate according to the following expressions:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{constant} \quad \text{Kissinger equation} \quad (1)$$

$$\ln(\alpha) = -\frac{E}{RT_p} + \text{constant} \quad \text{Ozawa equation} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{constant} \quad \text{Boswell equation} \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the heating rate,  $R$  is the gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and  $T_p$  is the maximum peak temperature. In most cases, this temperature is used because it approximately corresponds with the same degree of transformation [8].

The plots of  $\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right)$ ,  $\ln(\alpha)$  and  $\ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right)$  versus  $10^3/T$  yield straight lines (Fig. 3) and from each slope, the activation energy can be determined. The values obtained from the cold rolled copper using the above three methods are given in Table 1. Good agreement is found and an average value for the activation energy of pure copper estimated at about 58 kJ/mol can be proposed.

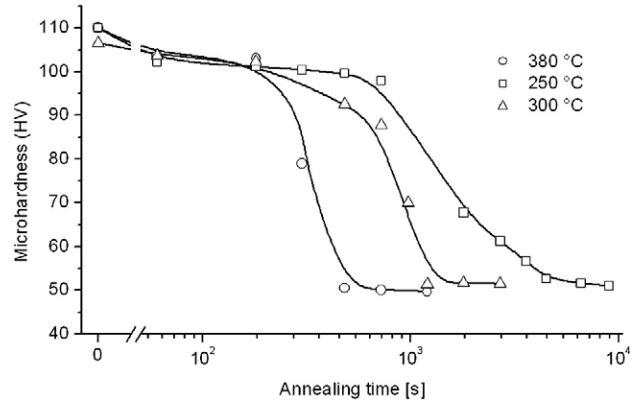
By isochronal DSC analysis, the recrystallized fraction  $X$  at a temperature  $T$  is given by the following relation:

$$X = A_T/A \quad (4)$$

where  $A$  is the total area of the exothermic peak and  $A_T$  is the area between  $T_i$  and the chosen temperature  $T$ , respectively. This recrystallized fraction corresponds to the hatched area shown in Fig. 4.

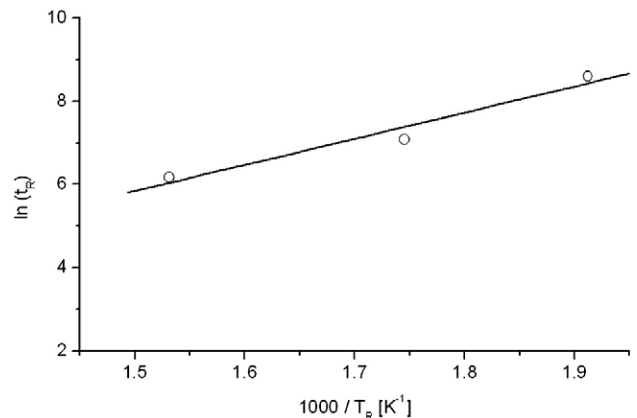
By this method, sigmoidal curves are obtained; those presented in Fig. 5 correspond to the recrystallized fractions for the different heating rates: 10, 20 and 30 °C/min.

The recrystallization temperature is usually defined as the temperature at which the material is 50% recrystallized [9].



**Fig. 7 – Variation of microhardness, HV, as a function of annealing time,  $t_R$ , of 70% cold rolled copper annealed at different temperatures.**

The values of each recrystallization temperature corresponding to the three different heating rates are given in Table 2. From Table 2, it appears that an obvious shift of the recrystallization temperature to higher temperature occurs with



**Fig. 8 – Arrhenius plot of  $\ln(t_R)$  versus  $10^3/T_R$  of 70% cold rolled copper.**

**Table 2 – Values of the recrystallization temperature for 70% cold rolled copper at different heating rates**

Heating rate (°C/min)	10	20	30
Recrystallization temperature (°C)	266.3	287.5	295.3

the increase in the heating rate. In a similar investigation of the recrystallization temperature in cold rolled copper (oxygen free electronic, Cu-OFE), using microhardness measurements, Gerber [10] found a value of about 230 °C after 70% thickness reduction.

Microhardness has also been used in this study to evaluate the recrystallized fraction under isochronal conditions. This method consists in measuring the microhardness evolution of the cold rolled copper heat to different temperatures with a heating rate of 10 °C/min. By this method, the recrystallized fraction is given by the following relation:

$$X = [HV_i - HV(T)]/[HV_i - HV_f] \quad (5)$$

where  $HV_i$ ,  $HV_f$  and  $HV(T)$  are the Vickers microhardness measurements of the initial deformed state, the final recrystallized state and the recrystallized fraction at the temperature  $T$ , respectively.

In Fig. 6, a comparison of the fraction transformed obtained from the DSC analysis (with a heating rate of 10 °C/min) and the fraction determined by Vickers microhardness is presented. It is observed that the experimental curve obtained by the microhardness measurements is very close to the DSC isochronal scan.

In addition, the recrystallization was studied by microhardness measurements as a function of the annealing time for different isothermal annealing temperatures. Fig. 7 shows the kinetic evolution of the microhardness of the cold rolled copper obtained after isothermal recrystallization treatments carried out at 250, 300 and 380 °C. During the incubation time a slight decrease of the microhardness is observed due to the recovery process. Then, a large drop from  $HV=100$  (at the initial cold rolled state) to  $HV=50$  (at the completely recrystallized state) indicates the occurrence of the recrystallization.

In order to quantify the apparent activation energy,  $E$ , of the recrystallization process of the cold rolled copper, an Arrhenius type representation was plotted according to the following expression:

$$t_R = \tau_0 \exp(-E/kT_R) \quad (6)$$

where  $t_R$  represents the different annealing times necessary for complete recrystallization at a given temperature  $T_R$  ( $T_R=250, 300$  and  $380$  °C),  $k$  is the Boltzmann constant, and  $\tau_0$  is the normalized recrystallization time, respectively.

From the slope of the resulting Arrhenius plot presented in Fig. 8, the activation energy is evaluated at about 52 kJ/mol, which is in good agreement with the value obtained from the isochronal DSC analysis (58 kJ/mol). Both values are close to the activation energy in pure copper reported in the literature [11,12].

## 4. Conclusions

The recrystallization of cold rolled copper has been investigated using both DSC and Vickers microhardness techniques. The activation energy of the recrystallization process was determined by the Kissinger, Ozawa and Boswell models using the DSC analysis and compared to that obtained by microhardness measurements. From DSC, the average value of the activation energy was found to be 58 kJ/mol while from the microhardness measurements, a value of about 52 kJ/mol was determined. The recrystallized fraction curves, as a function of temperature, obtained by microhardness tests and by DSC analysis were observed to be very close. The results obtained in this paper show good agreement of both methods demonstrating that a combined analysis by DSC and by microhardness is very efficient for the study of the recrystallization of copper.

## REFERENCES

- [1] Masteller MS, Bauer CL. Recrystallization of metallic material. Stuttgart: F. Haebner. Dr. Riederer Verlag; 1978. p. 251–79.
- [2] Woldt E, Juul Jensen D. Recrystallization kinetics in copper: comparison between techniques. Metall Mater Trans A 1995;26A:1717–24.
- [3] Tarasiuk J, Gerber Ph, Bacroix B. Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data. Acta Mater 2002;50:1467–77.
- [4] Jakani S. Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé, Ph.D. Thesis, Université de Paris XI, Orsay, France; 2004.
- [5] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem 1957;29:1702–6.
- [6] Ozawa T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. Thermochim Acta 1992;203:159–65.
- [7] Boswell PG. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. J Therm Anal 1980;18:353–8.
- [8] Mittemeijer EJ. Analysis of the kinetics of phase transformations. J Mater Sci 1992;27:3977–87.
- [9] Humphreys FJ, Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford: Pergamon; 1995. p. 175.
- [10] Gerber Ph. Etude des liens entre hétérogénéités de déformation et mécanismes de recristallisation. Application au cuivre et ses alliages, Ph.D. Thesis, Université de Paris XIII, Villetaneuse, France; 2004.
- [11] Hutchinson WB, Ray RK. Influence of P additions on the annealing behaviour of cold worked Cu. Metal Sci 1979;13:125–30.
- [12] Donthu SK, Vora MM, Lahiri SK, Thompson CV, Yi S. Activation energy determination for recrystallization in electroplated-copper films using differential scanning calorimetry. J Electro Mater 2003;32:531–4.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة إعادة التبلور في النحاس النقي ومجموعة من الخلائط Cu-%Mn (النسبة الذرية ل Mn 5، 10 و 20%) مشوهة بالدرفلة في درجة حرارة الغرفة. تم دراسة إعادة التبلور من ناحية التطور البلوري، النسيج البلوري والحركية. تقنيات التحليل المستعملة في هذه الدراسة: المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني الماسح، انعراج الالكترونات (EBSD)، انعراج الأشعة السينية (جهاز انعراج المساحيق، مقياس الزوايا للنسج البلوري)، برنامج تحليل النسج البلوري LaboTex ، جهاز قياس الميكرو صلادة فيكرس، التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و تقنية التمدد الحراري.

في النحاس النقي، تحليل البنية المجهرية بتقنية EBSD بين أن نسبة البلورات التوأمية الحرارية تتناقص مع زيادة حجم الحبيبات. دراسة تطور النسج البلوري بينت أن النسج البلوري للتشوه يتناقص مع زمن المعالجة الحرارية مؤديا إلى نسج بلوري مشنت في حالة إعادة التبلور الكامل للعينة. تطبيق نموذج الحركة KJMA عند ثبوت درجة الحرارة بين أن النتائج التجريبية خاضعة للنموذج النظري. معاملات الحركة المتحصل عليها (n et K) تتعلق بنسبة التشوه. الإستعمال المزدوج لميكرو صلادة فيكرس و التحليل الحراري التفاضلي DSC أدى إلى دراسة حركية إعادة التبلور في شروط درجة الحرارة المتغيرة. النتائج المتحصل عليها في الدراسة الأخيرة كانت موضوع مقال علمي نشر في Materials Characterization.

في الخلائط Cu-%Mn المدروسة، بينت تجارب المعالجة الحرارية أن إعادة التبلور تحدث في درجات الحرارة الأكثر من 300 °م. دراسة حركية إعادة التبلور بينت أن حركية هذه الخلائط متشابهة ومستقلة عن نسبة Mn في النحاس. أخيرا، تحليل التمدد الحراري للخليط Cu-20% at. Mn المشوه بالدرفلة بين وجود امتدادين الموافقين لمكانيزم التجديد وإعادة التبلور ومؤكدا النتائج المتحصل عليها بتقنية DSC على نفس الخليط.

**الكلمات المفتاحية:** إعادة التبلور، النحاس النقي، Cu-Mn، الدرفلة، البنية المجهرية، النسج البلوري، الحركية



**Résumé :**

L'objectif de ce travail est d'étudier la recristallisation dans le cuivre pur et dans une série d'alliages Cu-%Mn (pourcentages atomiques en Mn de 5, 10 et 20 %) laminés à froid. Cette recristallisation a été caractérisée, notamment, en termes d'évolutions de : i) la microstructure, ii) la texture cristallographique et iii) la cinétique du processus. Les techniques d'analyses utilisées sont : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), la diffraction de rayons X (diffractomètre de poudres, goniomètre de texture), le logiciel d'analyse de la texture LaboTex, la microdureté Vickers, la calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et la dilatométrie.

Dans le cuivre pur, l'analyse de la microstructure, par EBSD, a montré que la fraction des macles de recuit diminue avec l'augmentation de la taille des grains. L'étude de l'évolution de la texture globale a montré que l'acuité de la texture de déformation baisse au cours de recuit conduisant ainsi à une texture dispersée à l'état complètement recristallisé. L'application du modèle de cinétique de transformation isotherme KJMA a conduit à une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et la droite théorique du modèle. Les paramètres cinétiques obtenus ( $n$  et  $K$ ) dépendent fortement du taux de déformation. Ainsi, l'utilisation combinée des deux techniques, i) de mesures de microdureté et ii) d'analyse DSC, a permis d'étudier la cinétique de recristallisation en conditions anisothermes. Cette dernière partie a fait l'objet d'un article publié dans la revue *Materials Characterization*.

Dans les alliages Cu-%Mn étudiés, les tests de recuit réalisés ont montré que la recristallisation se produit à une température au dessus de 300 °C. L'étude de la cinétique de ce processus a montré que ces alliages présentent la même cinétique indépendamment du pourcentage de Mn. Enfin, l'analyse thermique de dilatométrie de l'alliage Cu-20% at. Mn, laminé à froid, a : i) mis en évidence deux expansions : une restauration et une recristallisation et ii) permis de confirmer des résultats de la littérature obtenus par une analyse de DSC sur le même alliage.

**Mot clés :** Recristallisation, Cuivre pur, Cu-Mn, laminage, microstructure, texture, cinétique

**Abstract:**

The main aim of this work is the study of the recrystallization in cold rolled pure copper as well as in the series from Cu-% Mn alloys (atomic percentages of Mn 5, 10 and 20 %). The recrystallization was characterized, particularly, in terms of evolutions of : i) the microstructure, ii) the crystallographic texture and iii) the kinetics of the process. . The techniques of analysis used are: optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM), electron back scattered diffraction (EBSD), X-ray diffraction (diffractometer of powders, goniometer of texture), the program of the texture analysis LaboTex, the microhardness Vickers, differential scanning calorimetry (DSC) and the dilatometry.

In the pure copper, the microstructure analysis by EBSD, indicates that the fraction of the annealing twins decreases with the increase of the grains size. The study of the global texture evolution has shown that the acuity of the texture of deformation falls during annealing and leads so to a dispersed texture in a completely recrystallized state. The application of the kinetics model of isothermal transformation KJMA led to a better correlation between experimental results and the theoretical ones of the model. The obtained kinetic parameters ( $n$  and  $K$ ) depend strongly on the amount of deformation. Also, the combined use of two techniques of, i) microhardness measures and, ii) analysis DSC, allowed the study of recrystallization kinetics in anisothermal conditions. This latter was the object of a published article in the journal "*Materials Characterization*".

In the studied alloys Cu-%Mn, the achieved annealing tests show that the recrystallization occurs in a temperature above 300 °C. The study of the kinetics of this process has shown that these alloys present the same kinetics independently of Mn's percentage. Finally, the thermal analysis by dilatometer of cold rolled Cu-20% at. Mn alloy : i) shown two expansions: recovery and recrystallization and ii) allowed to confirm the results of the obtained literature with DSC's analysis on the same alloy.

**Key words:** Recrystallization, pure copper, Cu-Mn, rolling, microstructure, texture, kinetic