

N° d'ordre : 4860



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Blanche OUVRARD**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Matériaux conducteurs à haute limite d'élasticité dans le système Cu-Mg :
élaboration, caractérisation et modélisation**

Thèse dirigée par Stéphane Gorsse et Bernard Chevalier
En collaboration avec Angéline Poulon-Quintin et Mohamed Gouné

Soutenue le 27 septembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Président : M. M. MAGLIONE, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

Rapporteurs : M. Y. CHAMPION, Directeur de Recherche CNRS, ICMPE, Thiais

M. A. REDJAIMIA, Professeur, Université de Lorraine, Nancy

Examineurs : M. F. DANOIX, Chargé de Recherche, GPM, Rouen

M. S. GORSSE, Maître de Conférences, IPB, ICMCB, Bordeaux

Mme A. POULON-QUINTIN, Maître de Conférences, Université Bordeaux 1,
ICMCB, Bordeaux

Invités : M. B. CHEVALIER, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

M. M. GOUNE, Professeur, Université Bordeaux 1, ICMCB, Bordeaux

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

***La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est qu'information.***

Albert Einstein (1879 – 1955)

Remerciements

Ce manuscrit ne se résume pas à l'aboutissement de travaux de thèse. Il correspond à un parcours initiatique dans le monde de la recherche qui a commencé par mon stage de fin d'études. A ce titre, je tiens à remercier les directeurs successifs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, messieurs Claude Delmas et Mario Maglione, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Je remercie également l'Agence Nationale de la Recherche qui a financé cette thèse.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Yannick Champion, directeur de recherche à l'ICMPE, et Abdelkrim Redjaïmia, professeur à l'Université de Lorraine, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'évaluer. Mes remerciements vont aussi à Frédéric Danoix, chargé de recherche au GPM, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et à Mario Maglione pour m'avoir fait l'honneur de le présider.

Je souhaite exprimer ma plus grande gratitude à mes directeurs de thèse, Stéphane Gorsse et Bernard Chevalier, qui m'ont encadrée et m'ont fait confiance pour mener à bien ce travail, ainsi que pour leurs conseils avisés. Je souhaite en particulier remercier Stéphane pour la pédagogie dont il fait preuve et qui m'a donné le goût de la métallurgie à travers son enseignement à l'ENSCPB. Je remercie également Bernard pour m'avoir transmis sa méthodologie et son savoir-faire de chimiste du solide.

Ce travail de thèse est aussi le fruit de collaborations. Je remercie ainsi sincèrement Angéline Poulon-Quintin et Mohamed Gouné qui ont largement contribué à la réussite de ces travaux. J'ai beaucoup appris à leurs côtés, au-delà de la science même. Je remercie aussi vivement tous ceux qui ont participé à ce travail, notamment : Michel Lahaye (microsonde), Rodolphe Delcourt (mesures électriques), Laetitia Etienne (ICP), Eric Lebraud (diffraction X), Lionel Teule-Gay et Jean-Pierre Manaud (mesures mécaniques). Un merci tout particulier au personnel du CREMEM, spécialement à Elisabeth Sellier, à qui je souhaite une agréable retraite, et à Sonia Buffière. Je tiens également à remercier Patrick Ochin, ingénieur de recherche à l'ICMPE.

Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyés au laboratoire durant ces années de thèse : les membres du groupe 1 avec qui j'ai partagé de bons moments aux cafés de groupe,

Remerciements

Marie-Hélène Delville qui m'a initiée à la recherche, Dominique Denux, Stéphane Toulin, Olive, Cindy, Frédérique, Sandrine et Bernard. Je citerai bien sûr mes compagnons d'infortune, doctorants, à commencer par ceux qui ont partagé mon bureau : Sam, Charlotte, Liu, Livia, Filou, Solange et Madhu. Et puis, en autres, Cyril, Abdel, Toufik, Bassem, Romain, Iona, Cinta, Isabelle, Laetitia, Cédric, Sébastien, ainsi que les stagiaires et les post-doctorants.

C'est aussi l'occasion de remercier l'association AquiDoc et ceux que j'ai pu rencontrer grâce à elle : Guillaume, Fred, Benjamin, Anaïs, Alan, Raphaël, Simon, Karen, Léa et Nicolas. Ils m'ont offert des moments de décompression bien salutaires. Merci aux anciens et aux nouveaux AquiDociens. Battez-vous, l'action d'AquiDoc en vaut la peine !

Je terminerai en remerciant mes amis, Clémence et Maxime, Tiphaine, Nora, Isadora, Antoine, Céline, Louiza et Thibault pour leurs encouragements. Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille, qui m'a apporté un soutien sans faille, a vécu la rédaction de cette thèse presque aussi intensément que moi et a pris soin de mon bébé pendant cette dernière ligne droite.

Tables des matières

Introduction générale..... - 1 -

Chapitre 1

Le cuivre et ses alliages - 5 -

1.1. Propriétés et applications..... - 5 -

1.2. Principes métallurgiques appliqués dans le développement de la microstructure et des propriétés mécaniques et de transport des alliages de cuivre..... - 10 -

1.2.1. Notions sur le durcissement des alliages de cuivre - 10 -

1.2.2. Notions sur la conductivité électrique du cuivre - 11 -

1.2.3. Les solutions solides : cas des systèmes Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al, et Cu-Ni - 12 -

1.2.4. La précipitation : cas du système Cu-Be..... - 17 -

1.2.5. Les composites : cas des systèmes Cu-Sn et Cu-Al..... - 21 -

1.2.6. L'affinement granulaire : le cuivre à grains ultrafins et nanocristallin..... - 28 -

1.3. Synthèse..... - 32 -

1.3.1. Choix de l'élément d'alliage - 33 -

1.3.2. Microstructure et propriétés des alliages Cu-Mg - 36 -

1.3.2.1. Données thermodynamiques et cinétiques du système Cu-Mg..... - 36 -

1.3.2.2. Microstructures des alliages Cu-Mg..... - 41 -

1.4. Conclusion..... - 47 -

1.5. Bibliographie - 48 -

Chapitre 2

Etude expérimentale des alliages Cu-Mg : microstructures et propriétés... - 55 -

2.1. Evolutions microstructurales lors d'un refroidissement lent et propriétés résultantes	- 56 -
2.1.1. Procédure expérimentale	- 56 -
2.1.1.1. Elaboration des alliages massifs.....	- 56 -
2.1.1.2. Caractérisations chimiques et microstructurales.....	- 59 -
2.1.2. Evolutions microstructurales.....	- 60 -
2.1.2.1. Etats de référence	- 60 -
2.1.2.2. Refroidissement lent d'un alliage Cu-8Mg : étude de l'état initial.....	- 63 -
2.1.2.3. Evolutions microstructurales au cours d'un traitement thermique isotherme.....	- 70 -
2.1.3. Evolution des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage Cu-8Mg massif.....	- 76 -
2.1.3.1. Protocole expérimental.....	- 76 -
2.1.3.2. Limite d'élasticité et conductivité électrique de Cu-8Mg massif.....	- 78 -
2.2. Evolutions microstructurales lors d'un refroidissement ultra rapide et propriétés résultantes	- 82 -
2.2.1. Procédure expérimentale.....	- 82 -
2.2.1.1. Elaboration	- 82 -
2.2.1.2. Caractérisations chimiques et microstructurales.....	- 83 -
2.2.2. Evolutions microstructurales	- 84 -
2.2.2.1. Refroidissement ultra rapide d'un alliage Cu-8Mg : étude de l'état brut de trempe	- 84 -
2.2.2.2. Evolutions microstructurales au cours d'un traitement thermique isotherme.....	- 92 -
2.2.3. Evolution des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage Cu-8Mg ruban	- 98 -
2.2.3.1. Protocole expérimental.....	- 98 -
2.2.3.2. Limite d'élasticité et résistivité électrique de Cu-8Mg ruban	- 99 -
2.3. Conclusion	- 103 -
2.4. Bibliographie	- 105 -

Chapitre 3

Modélisation des contributions au durcissement des alliages Cu-Mg - 109 -

3.1. Contexte..... - 109 -

3.2. Modélisation des propriétés mécaniques des microstructures eutectiques..... - 110 -

 3.2.1. Présentation du modèle - 110 -

 3.2.2. Application du modèle - 114 -

 3.2.3. Conclusion..... - 124 -

3.3. Etude de la précipitation au cours du maintien à 400°C et incidence sur les propriétés mécaniques..... - 124 -

 3.3.1. Modélisation thermo-cinétique de la précipitation - 124 -

 3.3.1.1. Thermodynamique du modèle..... - 126 -

 3.3.1.2. Germination et croissance - 126 -

 3.3.1.3. Croissance et coalescence..... - 128 -

 3.3.1.4. Transition entre les régimes..... - 129 -

 3.3.2. Modélisation de la contribution au durcissement de la précipitation - 130 -

 3.3.3. Comparaison modèle/expérience - 132 -

 3.3.4. Discussion de l'incidence de la précipitation à 400°C sur l'évolution des propriétés - 135 -

3.4. Conclusion - 138 -

3.5. Bibliographie - 139 -

Conclusion et perspectives..... - 141 -

Introduction générale

Avec le développement de nouvelles technologies aussi bien dans le domaine des télécommunications que des énergies renouvelables, l'utilisation du cuivre et de ses alliages est en constante augmentation. La demande mondiale en cuivre a ainsi progressé de 37 % ces dix dernières années. Nombre de ces applications requièrent une conductivité électrique élevée associée à une haute tenue mécanique. Les alliages satisfaisant le mieux à ces critères et utilisés jusqu'alors sont les cupro-bérylliums (alliages Cu-Be). Or l'élaboration de ces derniers présente un coût important et pose un problème de toxicité liée à l'inhalation des poussières et fumées de béryllium.

La recherche d'un substitut au béryllium s'est alors imposée et fait l'objet de nombreuses publications scientifiques depuis une quinzaine d'années. Parmi les candidats retenus, on peut citer les alliages binaires Cu-Ti et les alliages ternaires Cu-Ti-X (X = Cr, Co, Al) et Cu-Ni-X (X = Sn, Si). Cependant, aucun de ceux-ci n'égale les performances des cupro-bérylliums.

Ce mémoire présente l'étude que nous avons menée sur les alliages Cu-Mg, de la synthèse à la caractérisation, en remplacement des alliages Cu-Be.

Le premier chapitre a pour vocation d'établir le lien entre l'état microstructural et les propriétés mécaniques et électriques. Il dresse dans un premier temps un état de l'art des alliages de cuivre existants et de leurs applications. Puis en s'appuyant sur des exemples issus des alliages présentés, il décrit les mécanismes de durcissement structural et de transport mis en jeu et responsables de l'évolution de la limite d'élasticité et de la conductivité électrique. Il présente enfin les critères pour obtenir un bon compromis entre ces deux propriétés, conduisant au choix des alliages Cu-Mg.

Introduction générale

Le second chapitre est consacré à l'étude expérimentale des microstructures des alliages Cu-Mg et de leurs propriétés résultantes. Il se décline en deux parties, la première décrit l'étude des alliages massifs obtenus par une technique de synthèse conventionnelle et la seconde l'étude d'alliages obtenus sous forme de ruban après une trempe par melt-spinning. La première étude a permis de caractériser la microstructure résultant d'un refroidissement lent et de vérifier la stabilité de celle-ci au cours d'un maintien thermique. Elle a aussi conduit à définir deux états microstructuraux de référence.

La seconde partie s'intéresse à la nanostructuration. Pour éviter la structure de solidification durant le refroidissement et augmenter les forces motrices, des alliages de cuivre à haute teneur en magnésium sont trempés par melt-spinning depuis la phase liquide à des vitesses de plusieurs milliers de degrés par seconde. La nanostructure résultante diffère de celle habituellement observée pour des compositions similaires. Cette partie propose un mécanisme de formation de la nanostructure et montre qu'elle est fortement métastable.

Le second chapitre montre également que les alliages Cu-Mg que nous avons élaborés présentent des propriétés mécaniques et électriques équivalentes à celles des alliages Cu-Be et que leurs évolutions temporelles peuvent être corrélées à celles des paramètres microstructuraux.

Le troisième chapitre tente d'expliquer à l'aide de la modélisation l'origine de la limite d'élasticité remarquablement élevée de l'alliage Cu-8Mg et de l'alliage de structure 100 % eutectique refroidis lentement. De même une explication est donnée sur la corrélation observée entre l'évolution temporelle de la limite d'élasticité et de la conductivité électrique des alliages Cu-8Mg.

Ce chapitre présente deux modèles dont les résultats corroborent les hypothèses faites à partir des observations microscopiques. Le premier est un modèle initialement développé pour les aciers de structure ferrito-perlitique qui permet de prévoir le comportement en traction des alliages Cu-Mg. Le second est un modèle décrivant les cinétiques de durcissement des alliages Cu-Mg soumis à une trempe par melt-spinning à l'aide des théories classiques de la germination, de la croissance et de la coalescence diffusives, et d'un modèle de durcissement par effet de module.

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

Ce chapitre a pour but de présenter les alliages de cuivre existants. Leurs propriétés, en lien avec leur état microstructural, seront détaillées. Ces éléments serviront de base à l'élaboration d'un nouvel alliage de cuivre pour remplacer les cupro-bérylliums. Nous définirons les stratégies de synthèse choisies afin d'obtenir le meilleur compromis tenue mécanique-conductivité électrique.

1.1. Propriétés et applications

Le cuivre est, avec l'or et l'étain, l'un des tout premiers métaux utilisés par nos ancêtres, plus de 8000 ans avant J.C. Il servait à fabriquer de petits objets tels que des épingles, des clous, des pendentifs, etc. Connue pour ses propriétés de malléabilité et de plasticité, l'Homme commence à le travailler, contribuant alors à l'émergence et au développement de la métallurgie dans la région du Proche Orient durant le IV^{ème} siècle avant J.C [1].

Les minerais de cuivre contenant naturellement diverses impuretés ou des mélanges de minerais ayant été effectués fortuitement, des alliages sont élaborés. Le bronze (alliage cuivre-étain) est le premier alliage élaboré par l'Homme aux alentours de 3900 avant J.C, marquant le début de la métallurgie. Il a tenu une place considérable dans notre civilisation et donne son nom à toute une période de l'Histoire : l'Age de Bronze.

Pendant plusieurs millénaires, le cuivre et ses alliages ont continué à faire partie du quotidien de la civilisation que ce soit sous forme d'armes, d'accessoires de parure, d'objets de décoration, d'ustensiles culinaires, ou encore d'objets liturgiques.

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

Le cuivre connaît un regain d'intérêt grâce à la découverte de l'électricité au cours du XIX^{ème} siècle. Il trouve alors sa vocation moderne : celle de conducteur électrique. La conductivité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Electrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de $1,724 \mu\text{ohm.cm}$ à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La conductivité du cuivre est, par définition, égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard) [2]. Seul l'argent a des performances légèrement supérieures : environ 106 % IACS [3].

Depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle, la consommation de cuivre a fortement augmenté et son utilisation s'étend à de nombreux domaines, en premier lieu l'industrie électrique et électronique, la construction, les télécommunications, le transport et l'énergie (Figure 1-1).

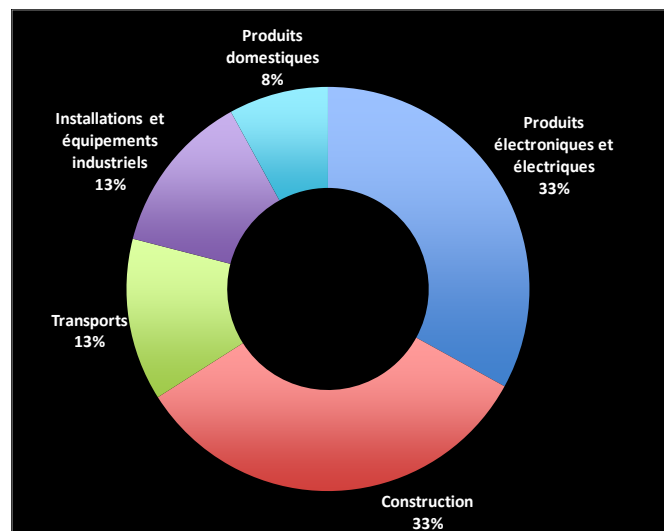


Figure 1-1 : Utilisation du cuivre par secteurs d'activités, d'après [4]

Ce large champ d'applications résulte des multiples propriétés chimiques et physiques du cuivre : propriétés de conductivités électrique et thermique, résistance à la corrosion, propriétés antimicrobiennes et d'antifouling (aptitude à détruire le pouvoir accrocheur d'organismes marins), bonne formabilité, facilité à s'allier à d'autres éléments, recyclabilité répétée; et de son aspect esthétique.

Les bronzes (Cu-Sn), les laitons (Cu-Zn), les cupro-aluminiums et les cupro-nickels sont parmi les alliages de cuivre les plus répandus. Ils sont destinés, respectivement, à :

1. la construction mécanique (robinetterie, pompes et leurs accessoires, brides, douilles, coussinets, paliers) [5, 6, 7],
2. la joaillerie, les pièces de monnaie, l'électronique (Cu-5%mass.Zn), et les ressorts, vis, tiges et munitions (Cu-30%mass.Zn) [6, 7],
3. la fabrication de vannes et d'hélices de bateau [6, 7],
4. l'utilisation en milieu marin, que ce soit dans les équipements de plates-formes *offshore*, le revêtement de coques de navires, en tant que vannes et pièces de raccord dans les unités de dessalement et les centrales thermiques ou dans les parcs à huîtres et cages à poissons pour l'aquaculture [5], en raison de leur excellente résistance à la corrosion générale et à la fissuration par corrosion sous contrainte ainsi que pour leur propriété antifouling.

Les alliages cuivre-béryllium sont, quant à eux, utilisés aussi bien en électronique (contacts), en aéronautique (disque de frein, pièce moteur) ou en tant que moules pour la métallurgie ou l'industrie des matières plastiques. De plus, ces alliages ont la propriété spécifique de ne pas faire d'étincelles lorsqu'ils frappent ou rentrent en contact avec d'autres métaux. Ils sont donc idéaux pour les outils utilisés dans un environnement explosif tel que les raffineries [6, 7].

Le cuivre et ses alliages font partie intégrante de notre mode de vie et ont été au cœur des progrès de la civilisation. Aujourd'hui, leur développement perdure afin de répondre aux nouveaux besoins de l'industrie. Des communications sans fil, par satellite, aux technologies ADSL/HDSL, le cuivre doit s'adapter aux mutations des télécommunications. Par ailleurs, dans un contexte où l'impact environnemental devient un paramètre primordial, l'émergence de nouvelles applications (production d'énergie renouvelable, voitures électriques) offre au cuivre une place de choix, que ce soit dans la fabrication de cellules photovoltaïques ou de systèmes de propulsion électrique.

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

La plupart de ces applications requièrent une conductivité électrique et une tenue mécanique élevée. Pour des raisons que nous expliquerons par la suite, ces deux propriétés évoluent en sens inverse pour tous les alliages métalliques, en général, et les alliages de cuivre, en particulier, comme on peut le voir sur les Figure 1-2 et Figure 1-3. Par conséquent, combiner au sein d'un même matériau ces deux propriétés antagonistes relève d'un défi technologique.

Sur la carte de propriétés (diagramme d'Ashby) "limite d'élasticité – résistivité électrique" du cuivre et de ses alliages, nous constatons que les alliages cuivre-béryllium offrent le meilleur compromis (Figure 1-3). Néanmoins, la recherche d'un substitut aux alliages cuivre-béryllium s'est imposée au cours de ces dernières années du fait de leurs coûts de production élevés et de leur toxicité. L'objectif de ce travail est donc de développer un matériau de substitution.

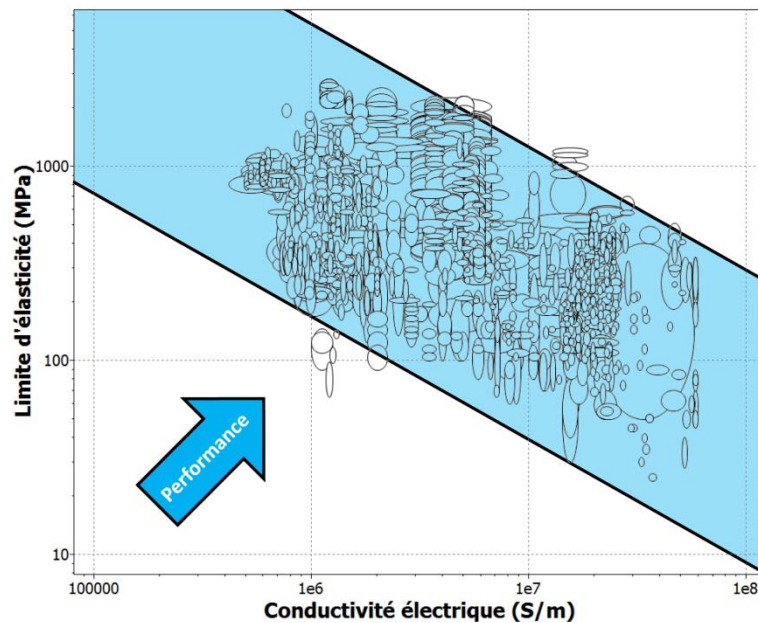


Figure 1-2 : Diagramme d'Ashby limite d'élasticité-conductivité électrique des alliages métalliques. Tous ces alliages sont situés dans une zone délimitée par une borne inférieure et une borne supérieure de performance [8].

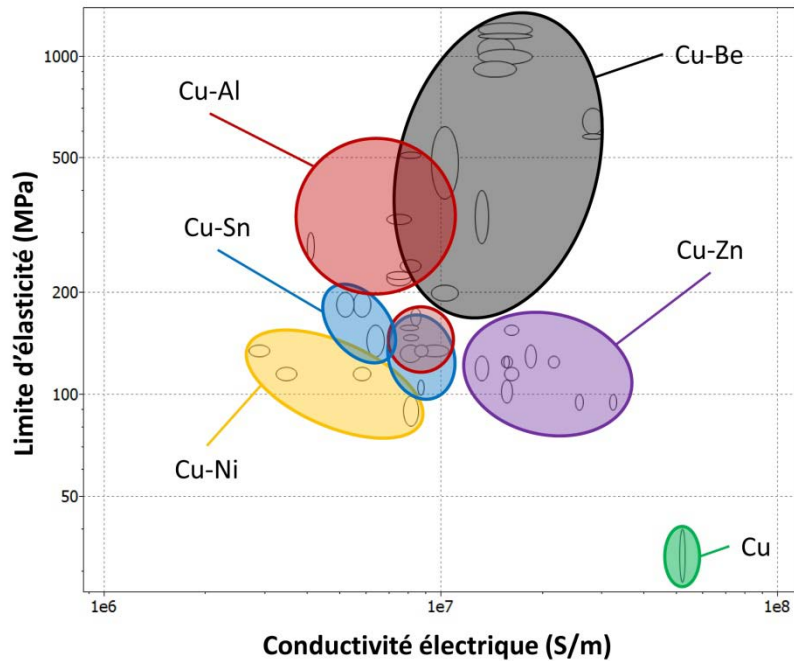


Figure 1-3 : Diagramme d'Ashby limite d'élasticité – résistivité électrique du cuivre et de ses alliages [8].

Pour comprendre le lien entre résistivité électrique et limite d'élasticité de chaque famille d'alliages de cuivre, expliquer leur localisation sur le diagramme d'Ashby et optimiser la microstructure d'un nouvel alliage de cuivre égalant les propriétés des cupro-bérylliums, nous rappellerons quelques notions fondamentales sur l'influence de l'état microstructural sur leurs caractéristiques mécaniques et électriques. Chacun des mécanismes de durcissement structural traités sera illustré par des exemples pris dans le cas des alliages à base de cuivre. Nous n'aborderons pas dans cette étude le durcissement par écrouissage afin de se concentrer sur les phénomènes physiques et chimiques impliqués dans le durcissement des matériaux soumis uniquement à des traitements thermiques.

1.2. Principes métallurgiques appliqués dans le développement de la microstructure et des propriétés mécaniques et de transport des alliages de cuivre

1.2.1. Notions sur le durcissement des alliages de cuivre

La limite d'élasticité et la dureté des alliages de cuivre sont largement contrôlées par les interactions entre les défauts accomplissant la déformation (dislocations et mâcles) et les caractéristiques de la microstructure. Elles comprennent les interactions de ces défauts avec le réseau (contrainte de Peierls-Nabarro), les atomes de solutés (durcissement par solution solide), les joints de grains (Hall-Petch), et les autres défauts (Figure 1-4). Pour les alliages qui contiennent des précipités, une contribution additionnelle provient de l'interaction avec les particules de seconde phase (durcissement par précipitation). Autrement dit, tout ce qui constitue un obstacle au déplacement des dislocations contribue au durcissement. A ces mécanismes s'ajoute le durcissement par effet composite dans les alliages constitués d'un mélange de deux phases de duretés très différentes. Pour certains alliages, un mode de durcissement peut dominer les autres, on peut ainsi catégoriser les alliages du cuivre de la façon suivante :

1. les alliages monophasés dans les systèmes Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al, et Cu-Ni qui sont le siège d'un durcissement par solution solide appréciable,
2. le système Cu-Be durci par précipitation,
3. le cuivre nanocristallin,
4. les alliages biphasés tels les bronzes et les cupro-aluminiums à haute teneur en atomes de solutés dont le durcissement résulte d'un effet composite.

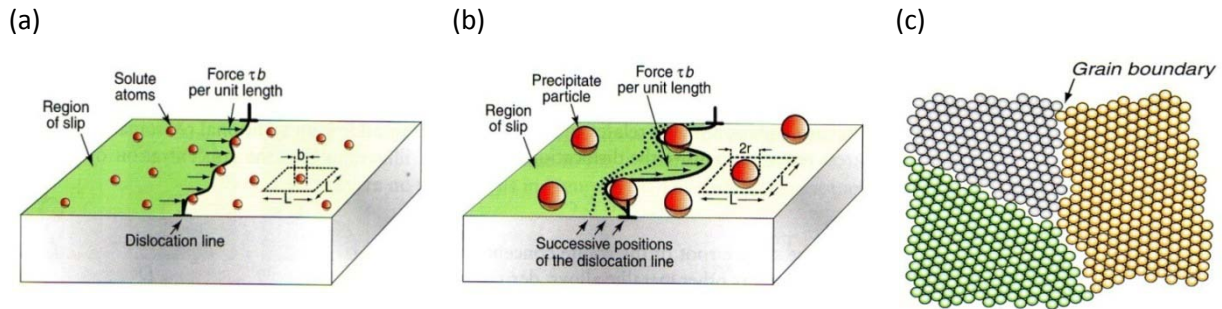


Figure 1-4 : Mécanismes de durcissement structural par (a) solution solide, (b) précipités et (c) joints de grains [9].

1.2.2. Notions sur la conductivité électrique du cuivre

Le cuivre pur polycristallin (taille de grain supérieure à 1 μm) a une conductivité électrique égale à 6.10^8 S/m à 20°C soit une résistivité de $1,68 \mu\Omega.\text{cm}$.

Dans un métal, la conductivité électrique est liée à la densité de porteurs de charges, c'est-à-dire au nombre d'électrons présents dans la bande de conduction, ainsi qu'à leur libre parcours moyen (Figure 1-5).

Dans le cuivre, le libre parcours moyen des électrons est d'environ 39 nm [10]. Cet ordre de grandeur est une centaine de fois la distance interatomique, c'est pourquoi les imperfections du réseau impactent le libre parcours moyen des électrons. Ainsi, la conductivité électrique, proportionnelle à ce dernier, diminue lorsque le nombre de défauts (solutés, lacunes, dislocations, fautes d'empilements, joints de grains, nanoparticules, etc) augmente.

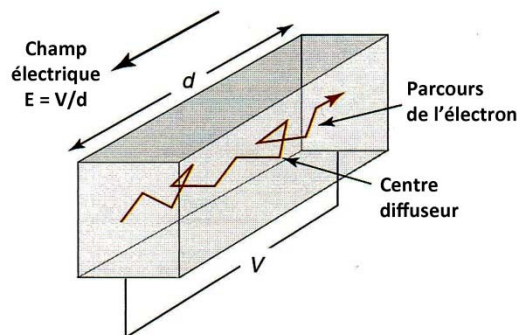


Figure 1-5 : Schéma du libre parcours moyen d'un électron [8]

1.2.3. Les solutions solides : cas des systèmes Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al, et Cu-Ni

Ces quatre familles d'alliages sont le siège d'un important durcissement par solution solide. Le cuivre forme une solution solide (phase α) avec l'étain jusqu'à 15,8 % massique, avec le zinc jusqu'à 39 % massique, avec l'aluminium jusqu'à 9,4 % massique et avec le nickel dans toute la gamme de compositions (Figure 1-6). Ces teneurs en étain, en zinc et en aluminium correspondent au maximum de solubilité du soluté dans le cuivre. La solubilité de ces éléments diminue pour des températures plus élevées ou plus basses. Industriellement, la gamme de composition pour laquelle l'alliage est monophasé est donc souvent plus réduite. Pour obtenir ces alliages monophasés, le mélange est porté en phase liquide puis refroidi jusqu'à température ambiante. Une étape ultérieure d'homogénéisation est souvent nécessaire.

L'influence de l'élément d'alliage sur la microstructure et le durcissement du cuivre par solution solide est représentée aux Figure 1-8 et Figure 1-7a, respectivement. Pour des compositions en atomes de solutés inférieures à la limite de solubilité, ces alliages présentent une microstructure monophasée. Leurs limites d'élasticité augmentent linéairement avec la teneur en élément substituant, quelle que soit sa nature, et atteint un maximum pour une teneur correspondant à la solubilité maximale du soluté dans le cuivre.

L'importance du durcissement pour une teneur donnée diffère en revanche selon la taille de l'atome de soluté. En effet, la présence d'atomes de solutés dans la solution solide de cuivre conduit localement à une distorsion du réseau cristallin (Figure 1-7b et c) et à une augmentation de son énergie. Le passage des dislocations dans ces régions nécessite un travail supplémentaire pour franchir cette barrière énergétique : la limite élastique du matériau augmente. Plus la différence de rayons atomiques entre les atomes de la matrice et les atomes de solutés est grande, plus la distorsion du réseau cristallin est importante, engendrant un effet de durcissement par solution solide d'autant plus efficace.

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

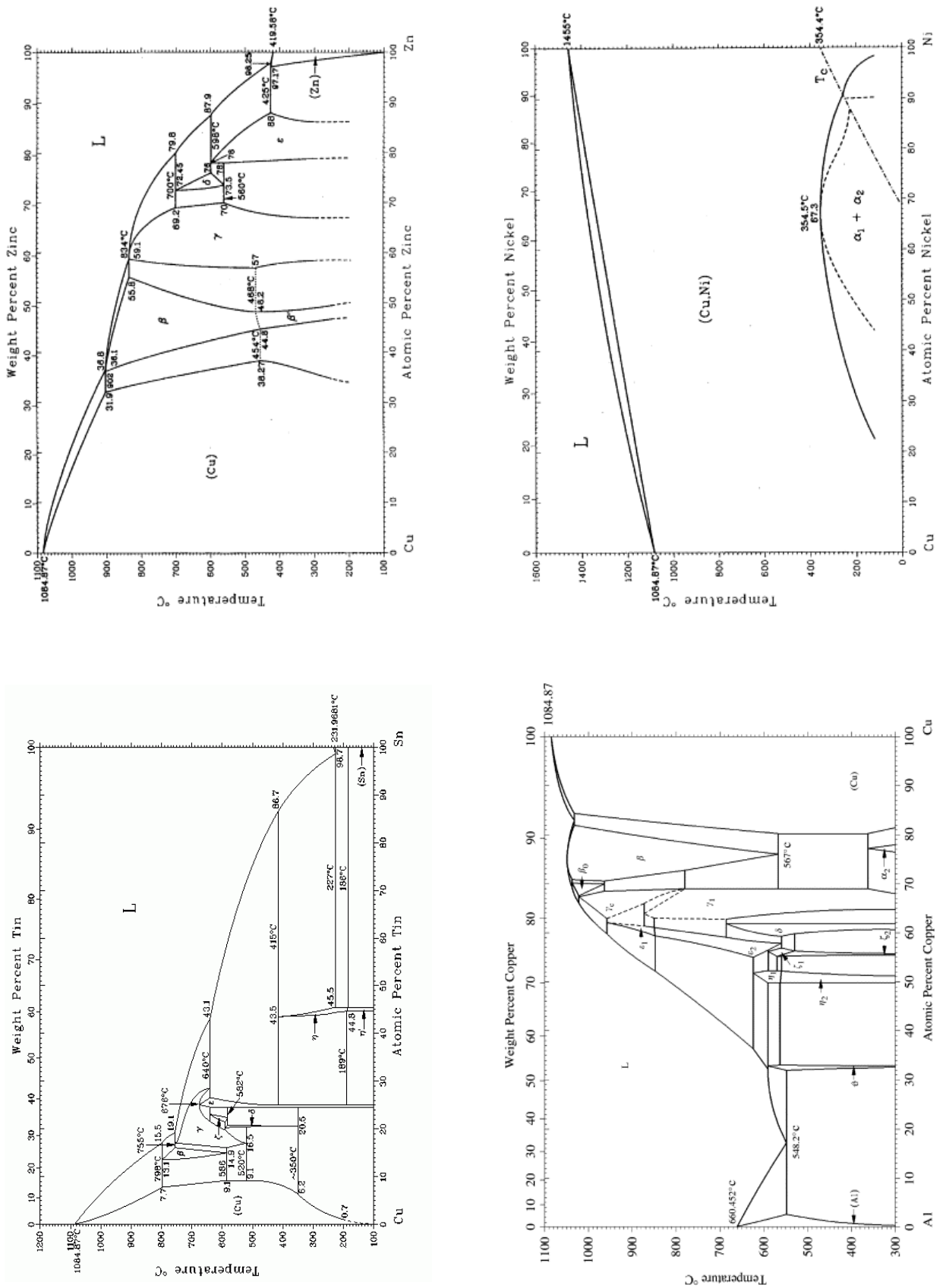


Figure 1-6 : Diagrammes de phases des systèmes Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Ni [11].

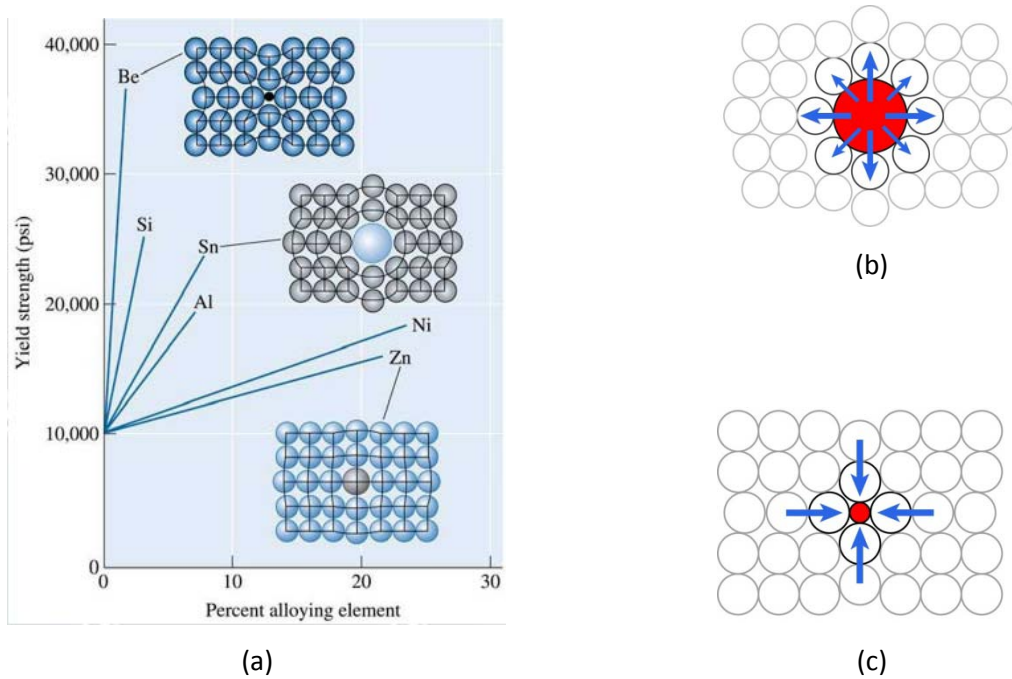


Figure 1-7 : (a) Effet de différents éléments de substitution sur la limite d'élasticité du cuivre [12]. Champ de contraintes induit par la présence d'atomes de solutés en substitution (b) de rayon supérieur aux atomes de la matrice et (c) de rayon inférieur aux atomes de la matrice.

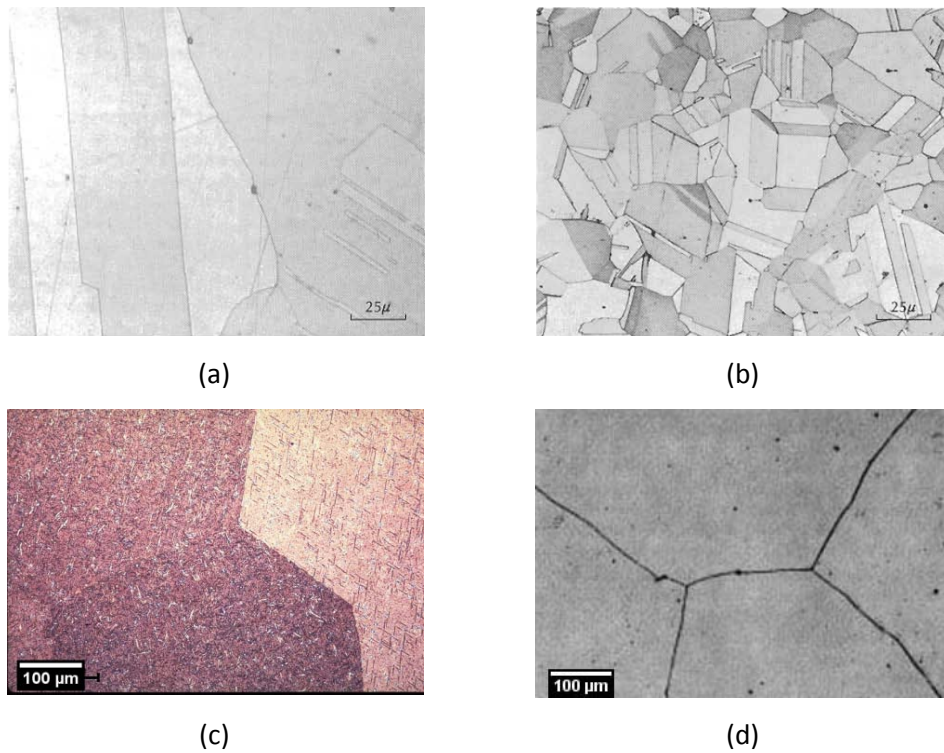


Figure 1-8 : Microstructure monophasée des alliages (a) Cu-Sn [13], (b) Cu-Zn [14], (c) Cu-Al [15] et (d) Cu-Ni [16] durcis par solution solide.

Le mécanisme de durcissement par solution solide permet aux bronzes, aux laitons, aux cupro-aluminiums et aux cupro-nickels d'atteindre des limites d'élasticité équivalentes, supérieures à celle du cuivre pur, mais conduit à une diminution systématique de la conductivité électrique dont l'importance dépend de l'élément d'alliage. La gamme des valeurs de limite d'élasticité (entre 100 et 200 MPa) observée sur le diagramme d'Ashby résulte de la variation du taux de solutés dans ces alliages.

Cet effet est illustré sur le diagramme d'Ashby "limite d'élasticité – conductivité électrique" montrant la localisation des alliages Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Ni durcis par solution solide en comparaison au cuivre pur dont le principal mécanisme de durcissement est la résistance du réseau (Figure 1-9).

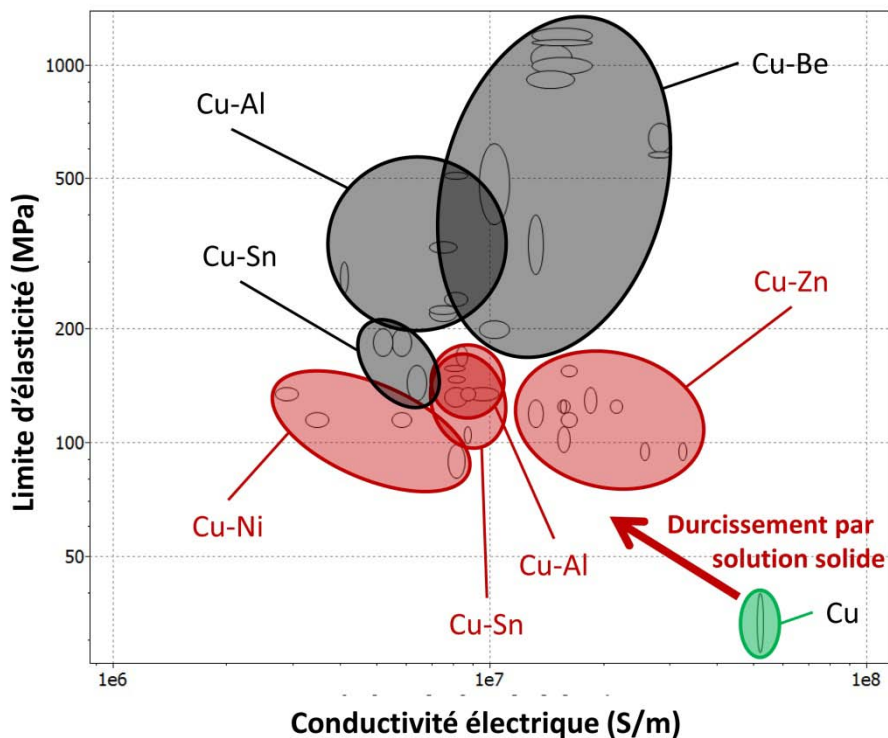


Figure 1-9 : Effet du durcissement par solution solide les systèmes Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Ni sur la limite d'élasticité et la conductivité électrique du cuivre [8].

Dans le cas d'une solution solide diluée, la résistivité de l'alliage augmente linéairement avec la concentration en atomes de solutés conformément à la règle de Nordheim [17] (Figure 1-10). En outre, les travaux de Norbury [18] complétés par ceux de Linde [19] ont montré que l'augmentation de résistivité est proportionnelle au carré de la différence de

valence entre le soluté et le métal hôte. La règle de Norbury-Linde n'est toutefois pas valable pour les éléments de transition et les éléments polyvalents tels que le magnésium et l'aluminium. Plus récemment, Zeng et al. ont établi que la résistivité de l'alliage augmente proportionnellement à la différence de rayon et de numéro atomiques entre le soluté et le solvant [20]. Les résultats de ce modèle sont en accord avec la règle de Norbury-Linde et s'étendent à tous les éléments de la classification périodique. La différence de rayon et de numéro atomiques (Tableau 1-1) explique que la présence d'argent et de zinc augmente peu la résistivité du cuivre, contrairement au béryllium par exemple. L'effet notable du titane peut être justifié par le fait que les niveaux d du titane sont progressivement occupés par le transfert d'électrons provenant du cuivre, engendrant une nette diminution du nombre de porteurs de charge [21].

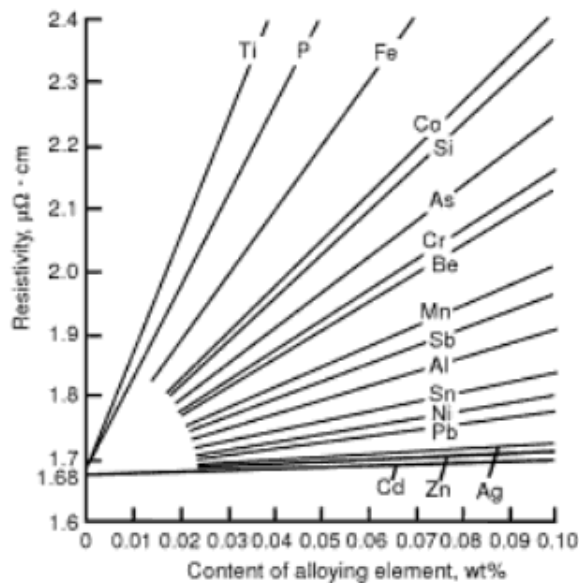


Figure 1-10 : Influence de différents éléments sur la résistivité du cuivre [22].

Tableau 1-1 : Différences de valence, de rayon et de numéro atomiques de différents éléments avec le cuivre [2].

	Différence de valence	Différence de rayon atomique (%) $(d_{Cu}-d_M)/d_{Cu}$	Différence de numéro atomique
Al	8	-11	16
Ag	0	-11	18
Be	9	+14	25
Cd	1	-14	19
Ni	1	+2	1
Sn	3	-15	21
Ti	7	-15	7
Zn	1	-4	1

La présence d'atomes de solutés en solution solide a un impact notable sur la conductivité du cuivre. La conductivité des alliages de cuivre durcis par solution solide n'excède pas 60 % de la conductivité du cuivre pur (Cu-Zn) et peut chuter jusqu'à 5 % dans le cas des Cu-Ni, comme cela est illustré sur le diagramme d'Ashby "limite d'élasticité – conductivité électrique" (Figure 1-9).

1.2.4. La précipitation : cas du système Cu-Be

Les cupro-bérylliums présentent les meilleures caractéristiques mécaniques de tous les alliages de cuivre. L'alliage Cu-2%mass.Be, nuance la plus répandue, possède une limite d'élasticité de 1230 MPa (Figure 1-3), une résistance maximale à la traction de 1390 MPa et un allongement à la rupture de 2,5 % [23]. Ces valeurs exceptionnelles de limite d'élasticité et de résistance maximale à la traction résultent de la combinaison de deux mécanismes :

1. un durcissement par solution solide particulièrement efficace, malgré la faible solubilité de Be dans Cu, en raison de la taille de l'atome de béryllium beaucoup plus petit que l'atome de cuivre (différence de 14%) (Figure 1-7a),

2. un durcissement par précipitation de la phase γ à partir de la solution solide α -Cu(Be) sursaturée (Figure 1-11). En effet, la solubilité du béryllium dans le cuivre à température ambiante étant faible (0,2 % massique) (Figure 1-11), les cupro-bérylliums sont le siège d'une précipitation.

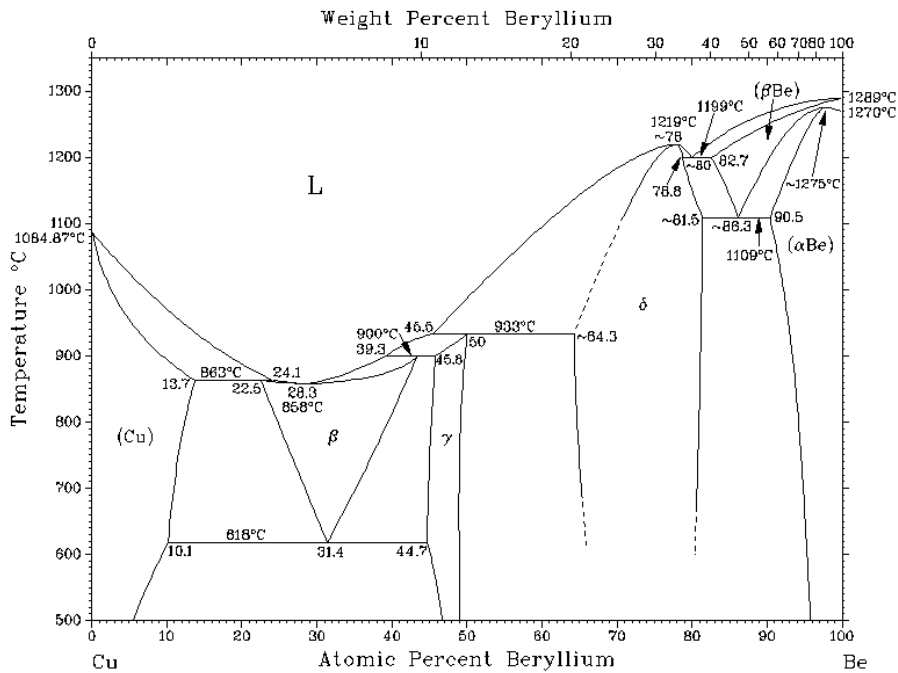


Figure 1-11 : Diagramme de phases du système Cu-Be [11].

La séquence de précipitation de ces alliages inclut quatre étapes, à savoir :



où les zones de Guinier-Preston sont des plaquettes riches en béryllium de plusieurs couches atomiques, cohérentes avec les plans $\{100\}$ de la matrice. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission et les clichés de diffraction révèlent que ces zones sont formées de manière homogène dans la matrice (Figure 1-12a) et ont la forme de disque de diamètre inférieur à 500 Å et d'épaisseur inférieure à 10 Å [24, 25].

γ'' et γ' sont des phases métastables ayant une structure, respectivement, monoclinique à base centrée et quadratique centré et γ est le précipité d'équilibre CuBe de structure cubique centré [24, 26, 27]. Les images de microscopie électronique à transmission haute résolution montrent que la taille des précipités γ' varie en fonction de la température de vieillissement de 8 à 30 nm en épaisseur et de 30 nm à 2 μm en longueur (Figure 1-12b) [24].

La phase γ est, quant à elle, le résultat d'une précipitation initiée aux joints de grains, consommant les précipités γ' et sa morphologie est lamellaire [24, 26].

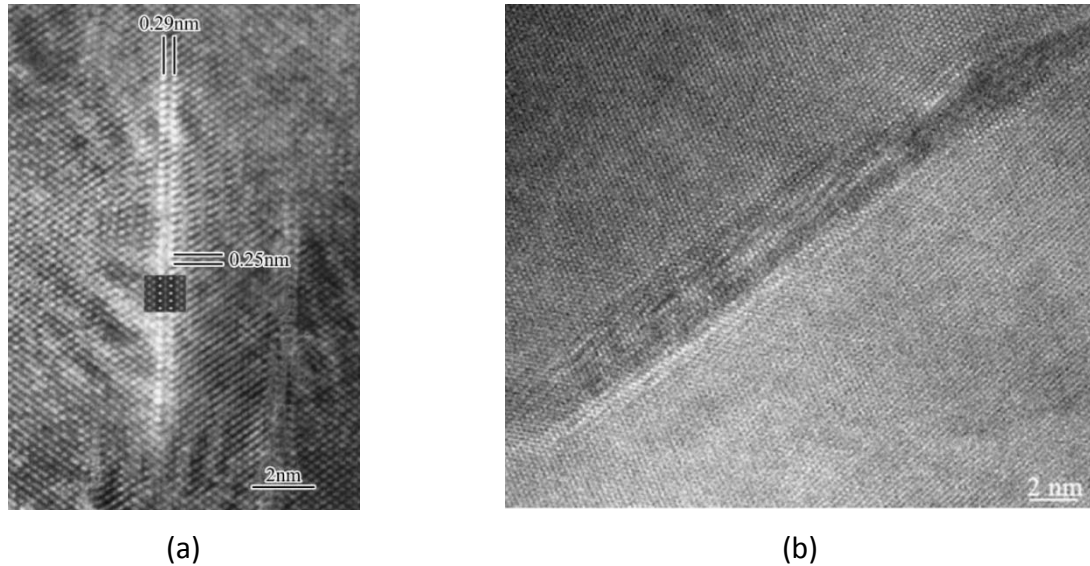


Figure 1-12 : Micrographies en transmission (a) des zones de Guinier-Preston dans un alliage Cu- 0,99 % mass. Be vieilli 120 heures à 250°C (HRTEM) [28], (b) de précipités γ' dans un alliage Cu- 2,01 % mass. Be vieilli 21 heures à 450°C (HRTEM) [29].

La résistance mécanique de l'alliage augmente au cours du processus de précipitation, modérément d'abord lors de la formation de zones de Guinier-Preston, puis de manière plus intense lors de la précipitation de la phase γ' [30]. Cette augmentation est induite par le développement de contraintes de cohérence à l'interface entre la matrice et les clusters/précipités semi-cohérents [31]. Le sur-vieillissement des alliages de cuivre-béryllium doit être évité car il conduit à la formation de la phase d'équilibre γ , entraînant un adoucissement lié à la perte de cohérence [32].

Les alliages cuivre-béryllium commerciaux contiennent des additions de nickel et/ou de cobalt. Ces additions empêchent la croissance des grains en formant des béryllides, mais surtout stabilisent la phase γ' , responsable du maximum de durcissement [30], en retardant l'apparition de la phase d'équilibre γ [1].

Le mécanisme de durcissement par précipitation permet dans le cas des cupro-béryllium d'atteindre des limites d'élasticité et des duretés supérieures à celles obtenues par le seul mécanisme de durcissement par solution solide (Figure 1-13). En outre, ce mode de

durcissement présente l'avantage de pouvoir ajuster et contrôler les propriétés mécaniques par un traitement thermique adapté.

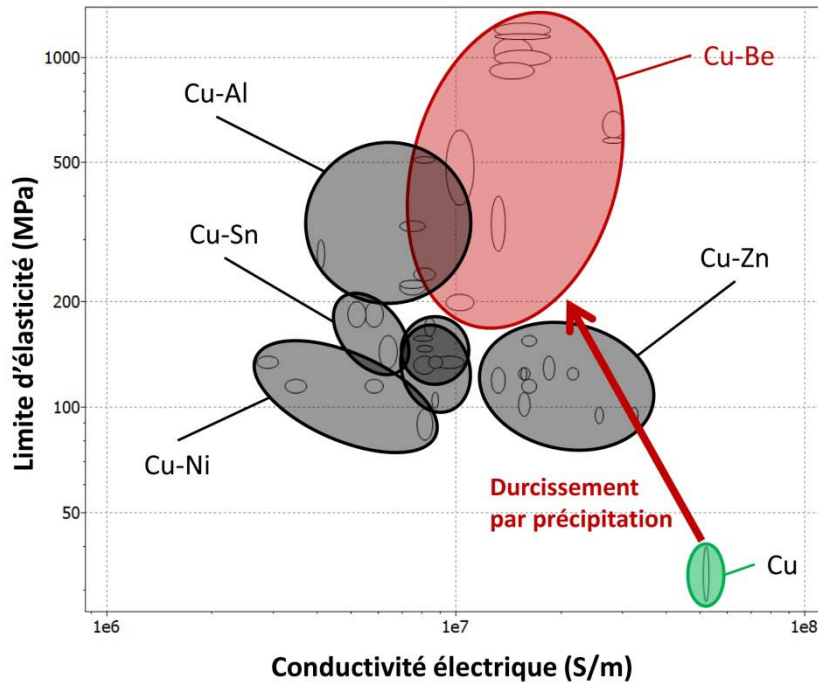


Figure 1-13 : Effet du durcissement par précipitation dans le système Cu-Be sur la limite d'élasticité du cuivre [8].

L'effet de particules de seconde phase sur la conductivité électrique est négligeable si leur contribution à l'inverse du libre parcours moyen des électrons (Λ_p) est inférieure à l'inverse du libre parcours moyen intrinsèque du cuivre sans particule (Λ_{int}) :

$$(\Lambda_p)^{-1} < (\Lambda_{int})^{-1} \quad (1-1)$$

Le libre parcours moyen des électrons en présence de particules vaut :

$$\Lambda_p = (\phi N)^{-1} \quad (1-2)$$

où N est la concentration de particules par unité de volume (la densité de population) et ϕ la section efficace de diffusion. Pour des particules sphériques, ϕ vaut $4\pi R^2$ avec R le rayon moyen des particules.

$$N = \frac{f_v}{\frac{4}{3}\pi R^3} \text{ et } f_v = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3 \quad (1-3)$$

où f_v et λ sont respectivement la fraction volumique de particules et la distance moyenne inter-particules.

On obtient donc la condition suivante pour que la présence de particules de seconde phase n'affecte pas la conductivité électrique du cuivre :

$$\frac{R}{3f_v} > \Lambda_{int} \quad (1-4)$$

Le libre parcours moyen des électrons dans le cuivre étant de 39 nm, une fraction volumique de particules de seconde phase égale à 5 % affectera significativement le transport électronique si leur rayon moyen est inférieur à 6 nm. Inversement, la présence de particules de 10 nm dans la matrice de cuivre n'entraînera pas une diminution de la conductivité électrique si leur fraction volumique est maintenue inférieure à 8,5 %.

La diminution du libre parcours moyen des électrons par des nanoparticules permet d'expliquer la conductivité des cupro-béryllium sièges d'une précipitation. En effet, ces alliages possèdent des conductivités inférieures aux laitons alors que les solubilités de Be et Zn dans le cuivre sont de ~1 %at. et ~30 %at., respectivement. La sursaturation d'un alliage de composition Cu-1,9%mass. Be entraîne la précipitation de fines plaquettes de phase γ de 3 nm de large et 10 nm de long [33], ce qui représente une fraction volumique de nanoparticules d'environ 20 %. Cette valeur est supérieure à la fraction volumique critique calculée (8,5 %) pour des particules de taille équivalente. On peut donc conclure que dans le cas des cupro-béryllium, la formation d'une grande densité de nanoprecipités affecte significativement le transport électronique.

1.2.5. Les composites : cas des systèmes Cu-Sn et Cu-Al

Le durcissement par effet composite résulte du mélange de deux phases de duretés différentes. Le mélange de perlite et de ferrite dans les aciers en est un exemple. La ferrite est une solution solide de carbone dans le fer. La perlite est un agrégat formé par la juxtaposition de lamelles de ferrite et de cémentite (Fe_3C). Lorsque l'on refroidit un acier de composition hypo-eutectoïde (0,022 % massique < teneur en carbone < 0,76 % massique) en

dessous de la température eutectoïde (727 °C), le système se décompose en un mélange de perlite et de ferrite. La perlite ayant une dureté d'environ 220 Hv, bien plus élevée que celle de la ferrite (80 Hv), joue le rôle de renfort de la matrice constituée de ferrite.

Ce durcissement par effet composite lié à une transformation de phases au sein du matériau se retrouve dans certains alliages de cuivre, notamment dans les bronzes et les cupro-aluminiums présentant des taux de solutés élevés, mais dans ce cas une transformation eutectique conduit à la formation d'agrégats lamellaires comme illustré à la Figure 1-14.

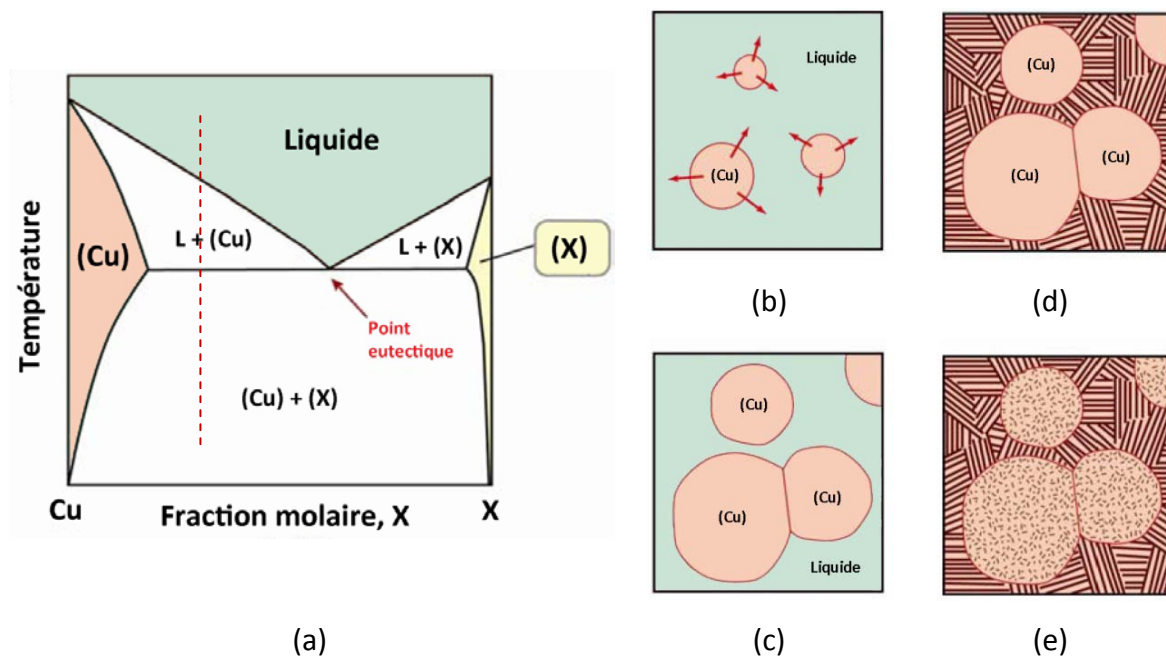


Figure 1-14 : Lors du refroidissement d'un alliage de cuivre de composition hypoeutectique (ligne pointillée (a)), des germes solides de cuivre apparaissent dans la phase liquide (b) et croissent (c) tandis que la phase liquide s'appauvrit en cuivre. Lorsque le mélange atteint la température eutectique, la phase liquide se solidifie pour former une phase eutectique composée de lamelles de cuivre et de lamelles riches en élément X (d). La présence d'élément X en solution solide dans les grains de cuivre peut potentiellement entraîner la précipitation d'une seconde phase dans les grains de cuivre lors d'un traitement thermique (e) [8].

Lorsque la teneur en soluté est supérieure à la limite de solubilité dans le cuivre, les cupro-aluminium et les bronzes présentent une structure polyphasée.

Dans les alliages Cu-Al contenant plus de 8 % d'aluminium la solution solide β se forme à haute température lors de la synthèse (Figure 1-15).

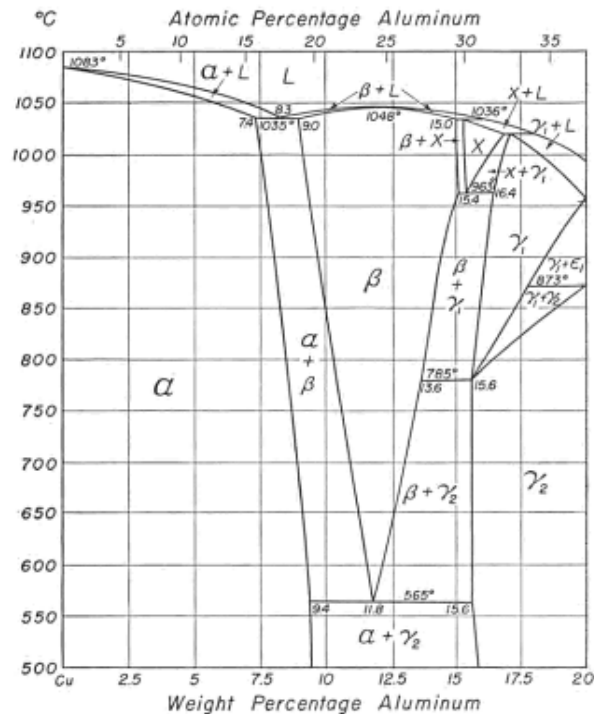


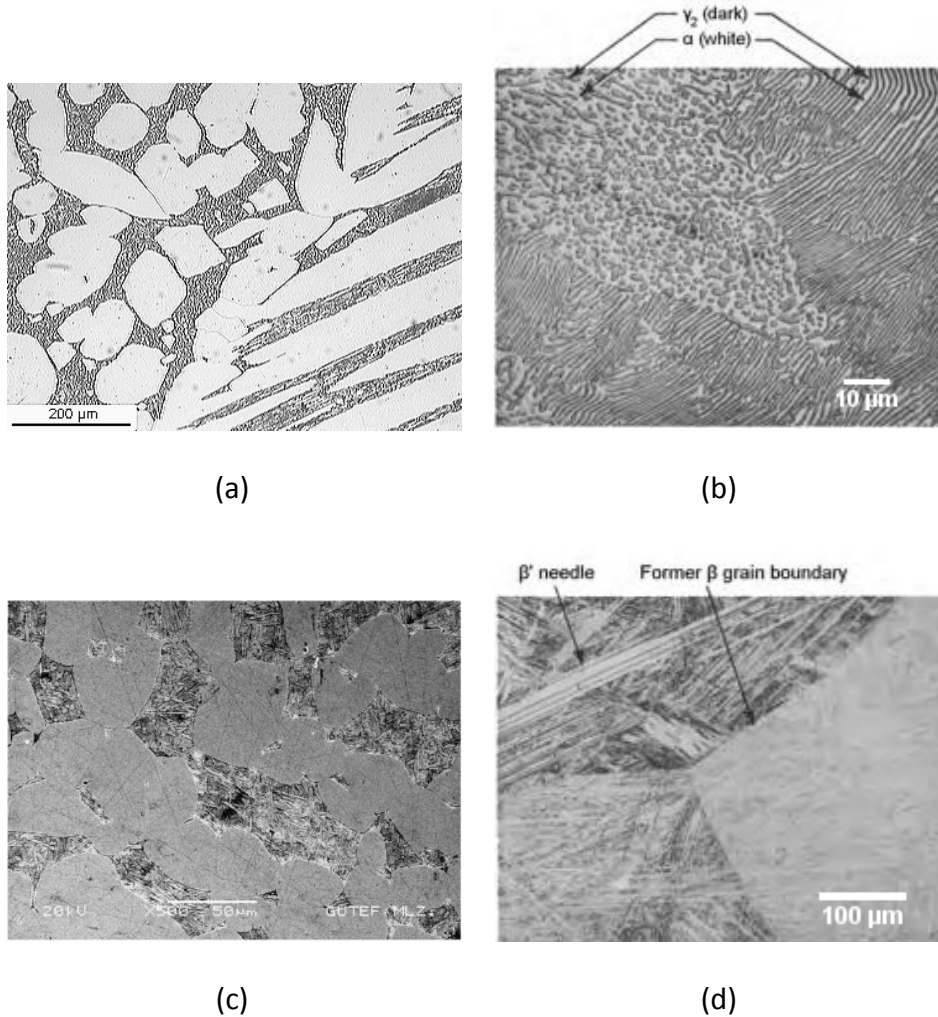
Figure 1-15 :Partie riche en cuivre du diagramme de phases du système Cu-Al [2].

Si l’alliage est soumis à un refroidissement lent, la phase β se décompose de manière eutectoïde à 565 °C suivant : $\beta \rightarrow \alpha\text{-Cu} + \gamma_2$.

La microstructure de l’alliage consiste alors en une solution solide α -Cu et une phase de type perlite prenant la forme d’un arrangement lamellaire de solution solide α -Cu et de composé γ_2 (Al_4Cu_9) (Figure 1-16a et b). La phase γ_2 est dure et fragile. Sa présence permet d’augmenter considérablement la dureté de l’alliage mais nuit à sa résistance à la corrosion.

Si l’alliage est soumis à un refroidissement rapide, la phase β (structure cubique centrée) subit une transformation martensitique conduisant à la formation d’une phase métastable β' (structure hexagonale). La phase β' a une morphologie de type aiguille ou plaquette, caractéristique de la martensite (Figure 1-16c et d). Cette phase β' conduit à la plus grande dureté pour un alliage de composition hypo-eutectoïde (Tableau 1-2).

Cependant, lorsque le taux d'aluminium augmente, la dureté de la phase β' diminue (les raisons de ce phénomène ne sont pas claires).



*Figure 1-16 : Microstructure d'un alliage Cu-Al refroidi lentement : (a) α -Cu + γ_2 [34], (b) phase γ_2 [2].
Microstructure d'un alliage Cu-Al refroidi rapidement : (c) α -Cu + β' [35], (d) phase β' sous forme d'aiguilles [2].*

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

Tableau 1-2 : Effet d'un traitement thermique sur la dureté des alliages Cu-10.2Al et Cu-11.8Al [2]. La dureté du cuivre pur est donnée pour comparaison.

	Traitement thermique	Microstructure	Dureté Brinell
Cu-10.2 %mass. Al	Refroidissement lent (refroidissement dans le four)	α -Cu primaire+ perlite (α -Cu + γ_2)	150
	Refroidissement rapide (trempe à l'eau)	100% phase β'	240
Cu-11.8 % mass. Al (composition eutectoïde)	Refroidissement lent (refroidissement dans le four)	perlite (α -Cu + γ_2)	220
	Refroidissement rapide (trempe à l'eau)	100% phase β'	150
Cu pur			35

Les bronzes de fonderie, dont la teneur en étain varie de 10 à 20 % massique, présentent également une transformation eutectoïde (Figure 1-17a). Cette transformation conduit à la formation d'une structure biphasée constituée d'une solution solide de cuivre (α -Cu (Sn)) et d'une phase eutectoïde $\alpha + \delta$ (Figure 1-17b).

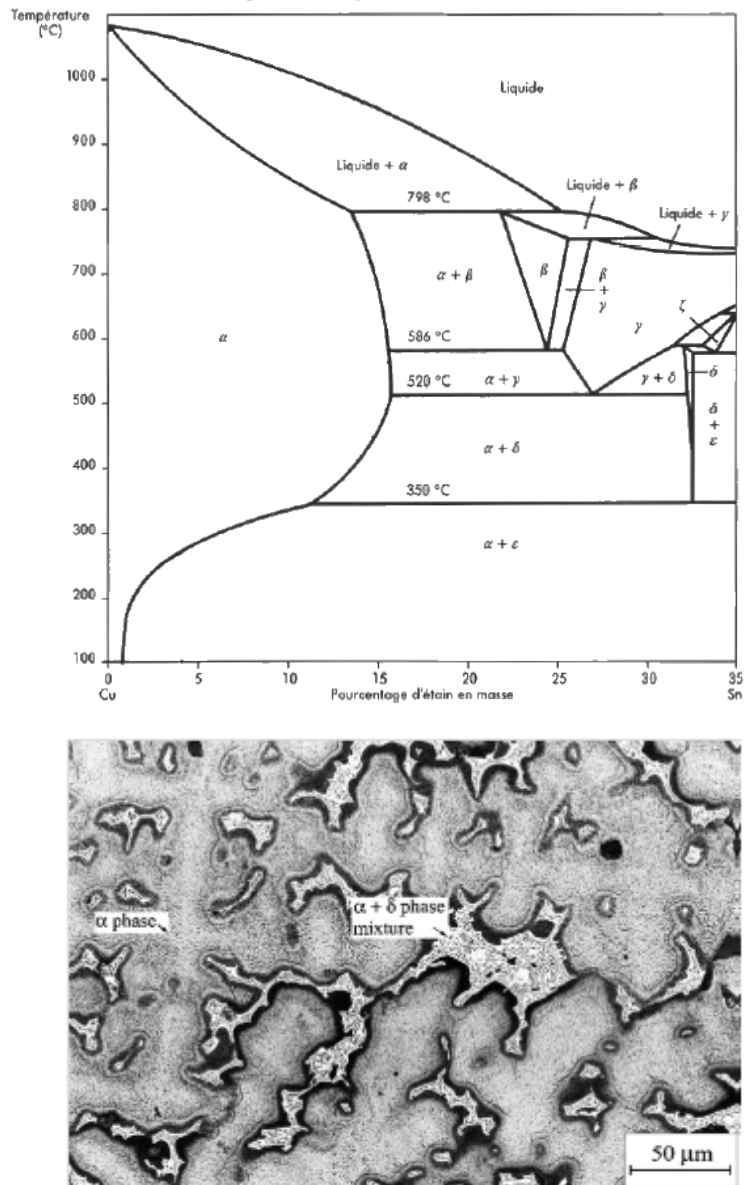


Figure 1-17 : (a) Partie riche en cuivre du diagramme de phases du système Cu-Sn [13]. (b) Microstructure biphasée constituée d'une solution solide de cuivre et d'une phase eutectoïde $\alpha + \delta$ d'un alliage Cu-Sn [36].

La phase δ étant dure et fragile, les bronzes de fonderie sont obtenus seulement par moulage et ne sont pas soumis à des déformations plastiques [1]. Les caractéristiques mécaniques des bronzes dépendent principalement de la teneur en phase δ . D'une manière générale, la charge de rupture et l'allongement diminuent lorsque la proportion de phase δ augmente, tandis que la limite élastique et la dureté sont notablement relevées [13]. Au-delà de 12 % d'étain, les bronzes sont très fragiles et ne sont utilisés que pour la fabrication de cloches [6, 7].

Lorsque l'alliage est polyphasé (fraction volumique élevée de particules micrométriques de seconde phase, phase eutectique, etc.) ses propriétés peuvent être bornées par une limite supérieure correspondant au modèle en parallèle (moyenne arithmétique pondérée) et une limite basse correspondant au modèle en série où chaque constituant agit comme une résistance disposée en série (moyenne harmonique pondérée) :

$$P_{\parallel} = P_1 f_1 + P_2 (1 - f_1) \quad (1-5)$$

$$P_{\perp} = \frac{P_1 P_2}{P_1 (1 - f_1) + P_2 f_1} \quad (1-6)$$

où P représente une propriété et f la fraction volumique.

Les limites encadrant les propriétés d'un matériau composite sont représentées sur le diagramme d'Ashby "limite d'élasticité – conductivité électrique", lorsque le cuivre est combiné avec un matériau possédant une limite d'élasticité dix fois supérieure et une conductivité dix fois inférieure (Figure 1-18).

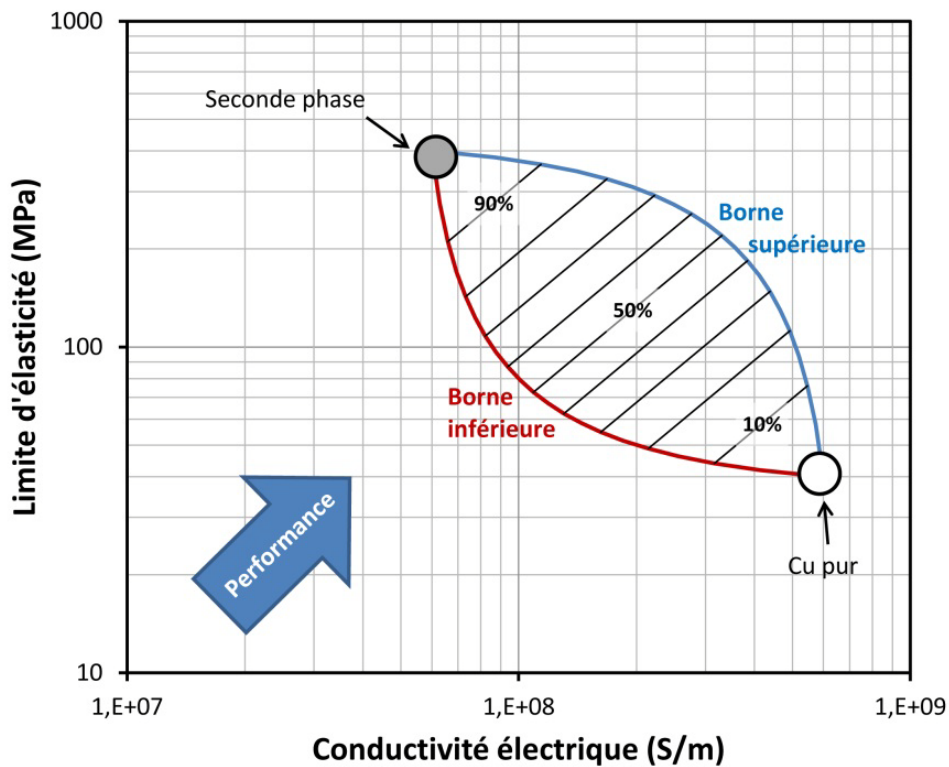


Figure 1-18 : Propriétés du cuivre lorsqu'il est combiné à un matériau possédant une limite d'élasticité dix fois supérieure et une conductivité dix fois inférieure [8].

On peut conclure d'après ce diagramme que le mécanisme de durcissement par effet composite modifie fortement les propriétés mécaniques et de transport du cuivre. Cette modification est d'autant plus importante que la fraction volumique en seconde phase est élevée et que les propriétés mécaniques et de transport de cette phase sont différentes de celles du cuivre. Cet effet est illustré sur le diagramme d'Ashby "limite d'élasticité – conductivité électrique" montrant la localisation des alliages Cu-Al et Cu-Sn durcis par effet composite en comparaison au cuivre pur (Figure 1-19).

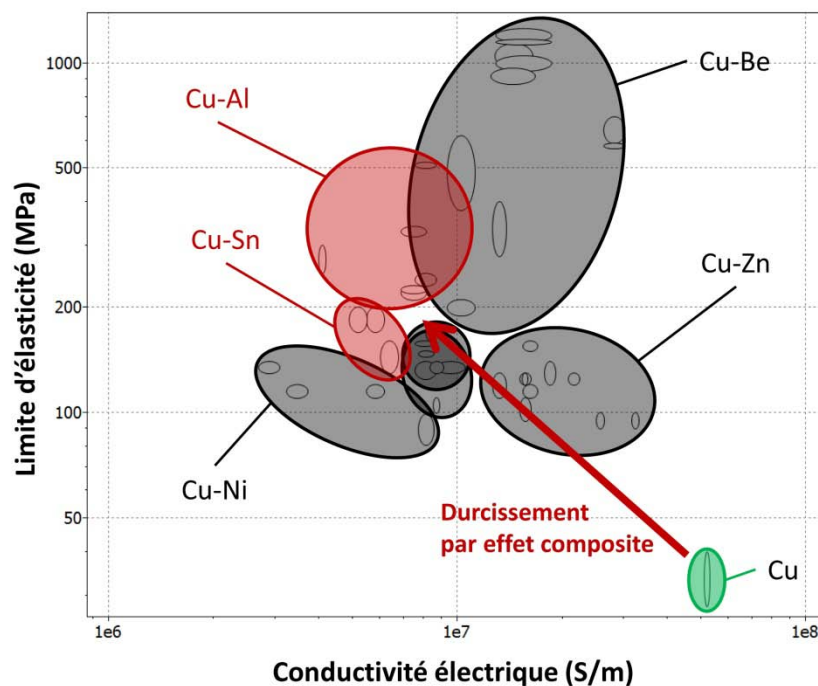


Figure 1-19 : Effet du durcissement par effet composite dans les systèmes Cu-Al et Cu-Sn sur la limite d'élasticité et la conductivité électrique du cuivre [8].

1.2.6. L'affinement granulaire : le cuivre à grains ultrafins et nanocristallin

Les propriétés mécaniques du cuivre peuvent être améliorées en réduisant la taille des grains en-dessous de 1 μm (grains ultrafins). Cette amélioration est encore plus importante pour une taille de grains inférieure à 100 nm. On parle alors de cuivre nanocristallin. Avec une taille de grains de 23 nm, le cuivre peut ainsi atteindre une limite d'élasticité de 791 MPa [37] (cuivre nanocristallin obtenu par mécanosynthèse) alors qu'elle n'est que de 50 MPa pour le cuivre microcristallin [38]. Cependant, les valeurs des propriétés mécaniques

obtenues peuvent être relativement dispersées pour une même taille de grains car elles dépendent fortement du procédé d'obtention de la nanostructure.

De nombreuses techniques permettent de synthétiser du cuivre nanocristallin. Celles consistant à construire le matériau clusters par clusters, telles que la condensation sous gaz inerte (Figure 1-20) [39], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et l'électrodéposition [37], sont dites « bottom up ». La cristallisation de phases amorphes, la mécanosynthèse [40] et la déformation plastique extrême [41] suivie d'une recristallisation consistent à produire des matériaux nanostructurés en modifiant la structure macroscopique et sont dites méthodes « top down ». Quelle que soit la technique utilisée, la synthèse d'un matériau massif sans impuretés ni porosités constitue un challenge. Une autre limitation à l'utilisation du cuivre nanocristallin est sa ductilité (< 10 % d'élongation) très inférieure à celle du cuivre microcristallin (40 à 60 % d'élongation) [42].

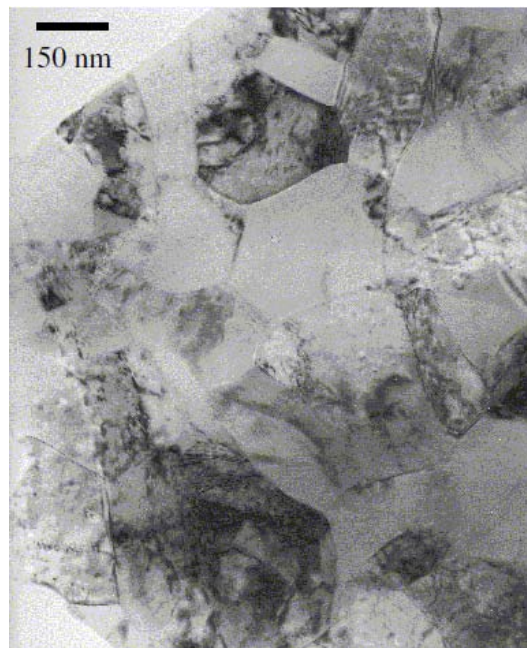


Figure 1-20 : Micrographie en transmission d'un échantillon de cuivre à grains ultrafins obtenu par métallurgie des poudres (champ clair) [43].

Le mécanisme de durcissement par taille de grains, aussi appelé effet Hall-Petch, réside dans la diminution de la taille de grains et donc dans l'augmentation du nombre d'interfaces. En effet, lorsque la taille de grains devient inférieure à la taille des cellules de dislocations

(estimée à 600 nm dans du cuivre microcristallin écroui [43]), le libre parcours moyen des dislocations n'est plus limité par l'arrangement des dislocations dans le grain mais par les joints de grains. La limite d'élasticité du matériau augmente avec la diminution de la taille de grains selon la loi de Hall-Petch :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_{H-P}}{\sqrt{d}} \quad (1-7)$$

Où σ et σ_0 sont, respectivement, la limite d'élasticité et la contrainte due aux frictions du réseau, k_{H-P} , une constante dite de Hall-Petch et d la taille de grains moyenne. Dans le cuivre, les constantes σ_0 et k_{H-P} valent respectivement 25 MPa et 0,11 MPa.m^{1/2} [44]. Une diminution de la taille de grains de 1 μm à 100 nm conduit à une augmentation de la limite d'élasticité du cuivre de 238 MPa (augmentation de 176%).

Un libre parcours moyen des dislocations critique peut être défini en considérant la plus petite taille de cellule de dislocations obtenue avec le plus fort taux d'écrouissage. Pour une taille de grains inférieure au libre parcours moyen des dislocations critique, le matériau présente des propriétés mécaniques remarquables. En se basant sur la théorie de Taylor, Champion et al. ont estimé pour une dislocation coin le libre parcours moyen critique environ égal à 130 nm [43].

De nombreuses études récentes [45, 46] ont montré que l'effet Hall-Petch n'est plus valable en-dessous d'une certaine taille de grains. Pour des tailles de grain nanométriques, on observe une forte dispersion des résultats expérimentaux (Figure 1-21) et en deçà de 10 nm, une inversion de la loi de Hall-Petch appelée effet Hall-Petch inverse [47].

Il existe donc une transition meso-nano conduisant, pour une taille de grains inférieure à 10 nm, à un adoucissement de l'alliage. L'hypothèse avancée est qu'en dessous d'une taille de grains critique (estimée à 8 nm dans le cuivre à partir de simulations en dynamique moléculaire [48]), il ne peut y avoir d'empilement de dislocations [49]. Cependant le mécanisme d'adoucissement prenant place dans ces nano-grains reste un sujet de débat [50].

Le mécanisme de durcissement par affinement de la taille de grains est donc particulièrement intéressant sur une plage de dimensions allant d'environ 10 nm à 100 nm.

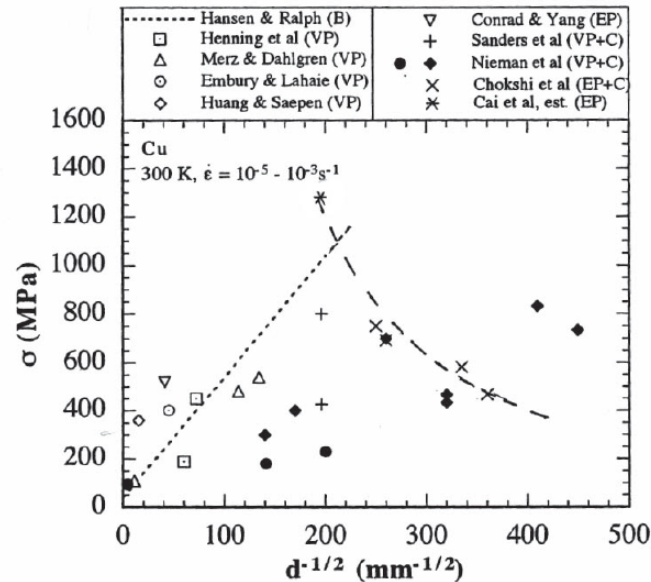


Figure 1-21: Compilation de différentes valeurs pour la loi de Hall-Petch dans le cuivre et inversion de la loi de Hall-Petch. [51]

Tant que la taille des grains est très grande devant le libre parcours moyen des électrons dû aux autres sources de diffusion, la contribution des joints de grains à la résistivité totale du métal est négligeable. Dans le cas du cuivre, cette contribution cesse d'être négligeable lorsque la taille des grains devient inférieure au micron. Cet effet est illustré sur la Figure 1-22 regroupant les résultats expérimentaux de la conductivité électrique du cuivre micro et nano-cristallin.

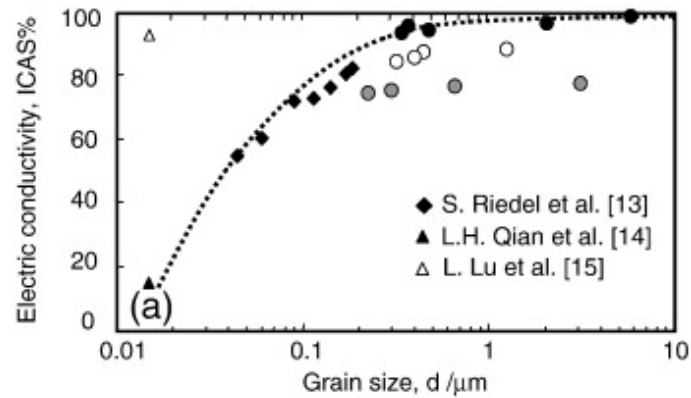


Figure 1-22 :Compilation de résultats expérimentaux montrant l'influence de la taille de grains sur la conductivité électrique du cuivre. Les ronds noirs correspondent aux résultats de Takata et al [52].

D'après le modèle développé par Mayadas et Shatzkes [53], le ratio entre la résistivité du métal prenant en compte la contribution des joints de grains et la résistivité intrinsèque (due aux phonons et aux défauts ponctuels) s'écrit :

$$\frac{\rho_g}{\rho_0} = \left[1 - \frac{3\alpha}{2} + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right]^{-1} \quad (1-8)$$

Avec

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} \frac{R}{1 - R} \quad (1-9)$$

où λ est le libre parcours moyen intrinsèque des électrons, d la taille des grains et R un coefficient de réflexion caractérisant l'interaction des électrons avec les joints de grains. Pour le cuivre, R est estimé à 0,24 [53].

Ainsi pour une taille de grains de cuivre égale au libre parcours moyen intrinsèque des électrons (39nm), l'augmentation de résistivité liée aux joints de grains est de 45%.

1.3. Synthèse

Les systèmes de cuivre décrits précédemment présentent des mécanismes de durcissement variés, conduisant à un couple de propriétés, limite d'élasticité-conductivité électrique, différent (Figure 1-3). Le meilleur compromis en terme de performance est obtenu dans le système Cu-Be, où le durcissement par précipitation est le mode de durcissement principal. Toutefois, le durcissement par solution solide y joue également un

rôle non négligeable. Cette combinaison de modes de durcissement au sein d'un même matériau constitue une stratégie intéressante dans l'obtention d'un substitut au Cu-Be.

Cependant les modes de durcissement possibles pour un système donné dépendent de ses caractéristiques microstructurales (présence d'une solution solide ou d'une transformation de phases). L'étude du diagramme de phases est donc primordiale dans le choix du système.

Par ailleurs, l'élément d'alliage doit être choisi de sorte que son influence sur la conductivité du cuivre soit faible et que la seconde phase se formant dans le système (le cas échéant) ait une conductivité élevée ou un couple dimension/fraction volumique impactant peu le libre parcours moyen des électrons.

A partir de ces éléments, la synthèse d'un alliage présentant une taille de grains nanométrique et un durcissement par effet composite, combiné éventuellement à un durcissement par solution solide ou par précipitation, est envisageable.

1.3.1. Choix de l'élément d'alliage

Parmi les mécanismes de durcissement décrits précédemment, les durcissements par précipitation et par effet composite sont ceux qui conduisent au meilleur compromis entre résistance mécanique et conductivité électrique. Deux critères guident le choix d'un nouveau système pour remplacer les cupro-bérylliums. Le premier est la possibilité d'une transformation de phase, le second est l'impact le plus faible possible de l'élément d'alliage sur la conductivité du cuivre lorsqu'il est en solution solide.

D'après les travaux de Zeng et al. [20] (Figure 1-23), les éléments peuvent être classés selon leur impact sur la conductivité du cuivre, du plus faible au plus fort. Nous voyons d'emblée que le magnésium est un élément intéressant car il se situe dans la partie supérieure droite. Son effet sur la conductivité est relativement faible. Il apparaît aussi que

d'autres éléments pourraient également correspondre à un choix judicieux. Cependant, la plupart d'entre eux peuvent être exclus pour diverses raisons :

- le thallium, le mercure, le plomb et le polonium en raison de leur toxicité,
- l'or, l'argent, l'iridium et le platine en raison de leur coût,
- l'étain et le zinc car les alliages sont déjà développés,
- le lithium et le sodium car ils posent des problèmes d'élaboration,
- le galium et le nickel car le domaine de solution solide est trop grand. L'appauvrissement en soluté de la solution solide risque d'être limité même après une transformation de phases complète,
- le bismuth, le fer et le cobalt sont également éliminés car ils ne sont pas ou très peu miscibles dans le cuivre et ne forment aucun composé intermétallique, condition nécessaire à une précipitation au cours d'un traitement thermique.

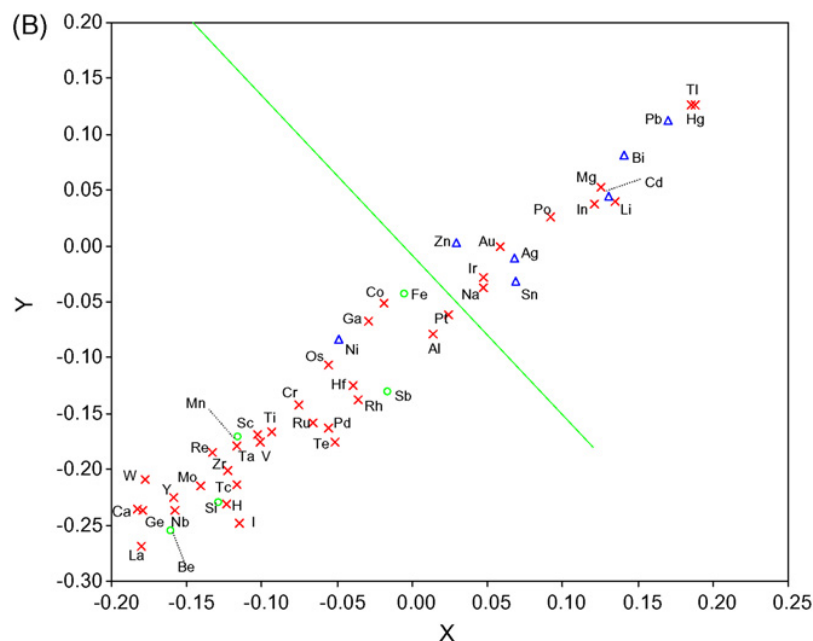


Figure 1-23 : Distribution des effets des éléments d'impuretés sur la résistivité électrique du cuivre.

Dans la partie supérieure droite, les éléments dont l'effet est le plus faible.

Les coordonnées X et Y sont des combinaisons linéaires de la différence et du carré de la différence de paramètres chimiques entre le cuivre et l'impureté. [20]

En définitive, le magnésium apparaît comme un candidat sérieux d'autant plus que les forces motrices de précipitation mises en jeu dans l'alliage binaire Cu-Mg sont très importantes. Afin de l'illustrer, nous avons tracé le diagramme TTT (50 % transformé) dans le système Cu-4 %at. Mg à partir d'un code de calcul qui sera explicité plus largement dans la suite de ce travail. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 1-24, le nez de précipitation se situe autour de 450°C et le temps minimum pour atteindre une fraction volumique égale à la moitié de celle de l'équilibre est de l'ordre de 15 minutes. Ce diagramme nous permettra également de choisir nos températures de traitement, à savoir un domaine compris entre 400°C et 500°C. Ce choix devrait permettre de minimiser la distance moyenne entre les précipités et donc d'optimiser le durcissement résultant. Cette approche permet en fait d'optimiser le rapport entre les forces motrices de précipitation (thermodynamique) et la diffusion des atomes de solutés dans la matrice (cinétique) pour accéder à une grande densité de germes de précipitation.

Le système Cu-Mg a ainsi été choisi pour concevoir un alliage se substituant aux cupro-bérylliums.

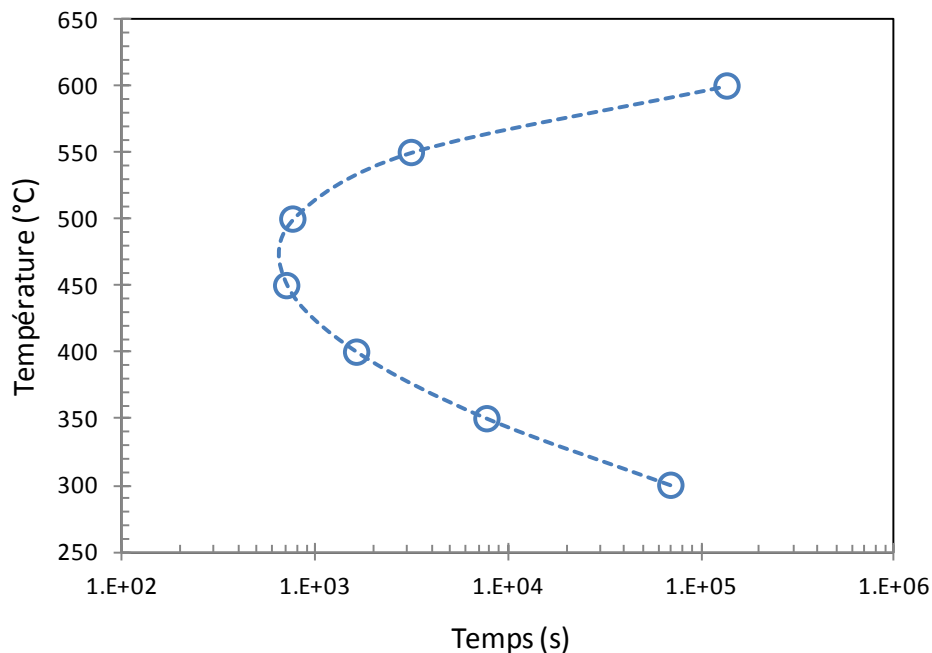
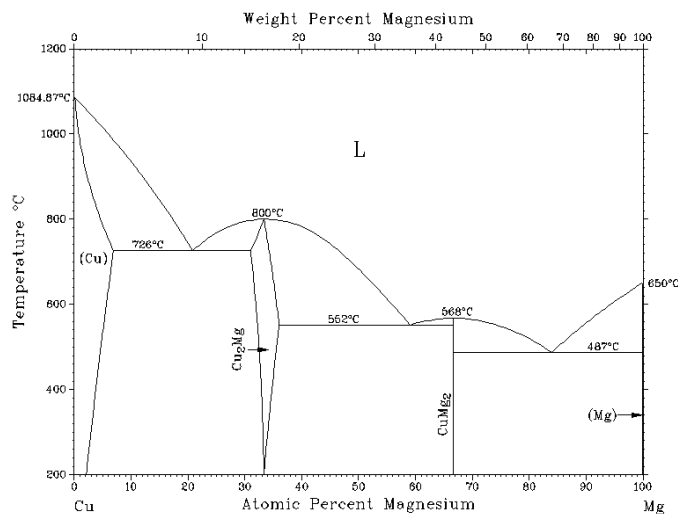


Figure 1-24 : Diagramme TTT calculé correspondant à 50% transformé dans le système Cu-4 %at.Mg.

1.3.2. Microstructure et propriétés des alliages Cu-Mg

1.3.2.1. Données thermodynamiques et cinétiques du système Cu-Mg

Le diagramme de phases expérimental du système binaire Cu-Mg (Figure 1-25) comprend une phase liquide, deux composés intermétalliques d'équilibre Cu_2Mg et CuMg_2 , et deux solutions solides terminales $\alpha\text{-Cu}(\text{Mg})$ et $\text{Mg}(\text{Cu})$ qui cristallisent respectivement dans une structure cubique faces centrées et hexagonale compacte. La solubilité maximale du magnésium dans la solution solide α riche en cuivre est de 2,77 % massique, soit 6,93 % atomique, à 726°C. A 20°C, cette solubilité n'est plus que de 1 % atomique. Le composé Cu_2Mg possède un domaine d'existence et une structure cubique faces centrées type phase de Laves tandis que la phase CuMg_2 est un composé défini stœchiométrique à fusion non congruente de structure orthorhombique.



La description thermodynamique du système Cu-Mg est disponible dans la littérature. Elle a été réalisée par Coughanowr et al. [54] via la méthode CALPHAD et en utilisant le module d'optimisation PARROT de ThermoCalc. Plus tard, Buhler et al. [55] et Gorsse et al. [56] l'ont utilisée pour évaluer respectivement les systèmes ternaires Al-Cu-Mg et Cu-Mg-Ni.

Dans la description de Buhler et al., les phases solutions (liquide et solutions solides) sont traitées comme des solutions de substitution par le modèle des solutions désordonnées. L'énergie de Gibbs molaire de mélange est exprimée en utilisant le formalisme de Muggianu dans lequel la dépendance en composition est basée sur l'équation de Redlich-Kister. L'énergie de Gibbs molaire d'une phase solution ϕ est donnée par la somme de trois contributions :

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + RT \left(\sum x_i \ln x_i \right) + {}^{ex}G_m^\phi \quad (1-10)$$

où ${}^{ref}G_m^\phi$ représente l'énergie de référence de la phase ϕ , $-R(\sum x_i \ln x_i)$, l'entropie idéale de mélange, et ${}^{ex}G_m^\phi$, l'énergie d'excès de mélange :

$${}^{ref}G_m^\phi = \sum x_i {}^0G_i^\phi \quad (1-11)$$

et

$${}^{ex}G_m^\phi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{v=0}^n ({}^vL_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^v) \quad (1-12)$$

avec x_i la fraction molaire du constituant i , ${}^0G_i^\phi$, l'énergie de Gibbs molaire du constituant i pur dans la phase ϕ dans son état standard, et ${}^vL_{i,j}^\phi = a + bT$ représente le paramètre d'interaction binaire à l'ordre v .

Le composé défini stœchiométrique à fusion non congruente CuMg_2 est traité avec un modèle de deux sous-réseaux et son énergie de Gibbs molaire s'exprime de la façon suivante :

$$G_m^{AaBb} = a {}^0G_A^{ref} + b {}^0G_B^{ref} + \Delta H_f^{AaBb} - T\Delta S_f^{AaBb} \quad (1-13)$$

où ΔH_f^{AaBb} représente l'enthalpie de formation, ΔS_f^{AaBb} l'entropie de formation, ${}^0G_A^{ref}$ et ${}^0G_B^{ref}$ les énergies de Gibbs des éléments A et B purs dans leur état standard.

Compte tenu de son domaine d'existence, le composé Cu_2Mg est décrit par le modèle de Wagner-Schottky. Son énergie de Gibbs est exprimée à l'aide du formalisme Compound

Energy Formalism qui utilise des sous-réseaux dont l'occupation par les espèces est une fraction de site. Son énergie de Gibbs molaire s'exprime de la façon suivante :

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + {}^{id}G_m^\phi + {}^{ex}G_m^\phi \quad (1-14)$$

Avec

$${}^{id}G^\phi = RT \frac{1}{p+q} \left(p \sum_i {}^1y_i \ln({}^1y_i) + q \sum_i {}^2y_i \ln({}^2y_i) \right) \quad (1-15)$$

$${}^{ref}G^\phi = \frac{1}{p+q} \sum_i \sum_j {}^1y_i {}^2y_j {}^0G_{i:j}^\phi \quad \text{et} \quad {}^0G_{i:j}^\phi = p {}^0G_i^\phi + q {}^0G_j^\phi + a + bT \quad (1-16)$$

$${}^{xs}G^\phi = \frac{1}{p+q} \left({}^1y_{Cu} {}^1y_{Mg} {}^2y_{Cu} L_{Cu,Mg:Cu} + {}^1y_{Cu} {}^1y_{Mg} {}^2y_{Mg} L_{Cu,Mg:Mg} \right. \\ \left. + {}^1y_{Cu} {}^2y_{Cu} {}^2y_{Mg} L_{Cu:Cu,Mg} + {}^1y_{Mg} {}^2y_{Cu} {}^2y_{Mg} L_{Mg:Cu,Mg} \right) \quad (1-17)$$

où i et j désignent les éléments (Cu et Mg) se mélangeant dans les sous-réseaux (1 et 2), 1y_i et 2y_i sont les fractions de sites occupées par l'élément i respectivement dans le 1° sous-réseau et dans le 2° sous-réseau ; p et q représentent la stœchiométrie des sites respectivement dans le sous-réseau 1 et le sous-réseau 2 ; $L_{i,j:i}$ et $L_{i:i,j}$ dénotent les paramètres d'interaction dans les sous-réseaux 1 et 2.

La Figure 1-26 montre le diagramme de phases du système Cu-Mg calculé via ThermoCalc à partir des paramètres thermodynamiques optimisés par Coughanowr et al. (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Description thermodynamique du système Cu-Mg d'après [54].

Phase	Modèle de sous-réseau	Paramètres (unités SI)
Liquide	(Cu,Mg)	${}^0L_{Cu,Mg}^L = -36984 + 4,75612 * T$ ${}^1L_{Cu,Mg}^L = -8191,29$
α -Cu(Mg)	(Cu,Mg) ₁ (Va) ₁	${}^0L_{Cu,Mg}^{fcc} = -22279,28 + 5,868 * T$
Mg(Cu)	(Cu,Mg) ₁ (Va) _{0,5}	${}^0L_{Cu,Mg}^{hcp} = 0$
Cu ₂ Mg	(Cu,Mg) ₂ (Cu,Mg) ₁	$G_{Cu:Mg}^{Cu_2Mg} = -54690,99 + 364,73085 * T$ $- 69,276417 * T * \ln(T)$ $- 5,1924610^{-4} * T^2 + 143502$ $* T^{-1} - 5,65953.10^{-6} * T^3$ $G_{Mg:Cu}^{Cu_2Mg} = 2 {}^0G_{Mg}^{hcp} + {}^0G_{Cu}^{fcc} + 104970,96$ $- 16,46448 * T$ $G_{Cu:Cu}^{Cu_2Mg} = 3 {}^0G_{Cu}^{fcc} + 15000$ et $G_{Mg:Mg}^{Cu_2Mg}$ $= 3 {}^0G_{Mg}^{hcp} + 15000$ ${}^0L_{Cu,Mg:Cu}^{Cu_2Mg} = {}^0L_{Cu,Mg:Mg}^{Cu_2Mg} = 13011,35$ ${}^0L_{Cu:Cu,Mg}^{Cu_2Mg} = {}^0L_{Mg:Cu,Mg}^{Cu_2Mg} = 6599,45$
CuMg ₂	(Cu) ₁ (Mg) ₂	$G_{Cu:Mg}^{CuMg_2} = {}^0G_{Cu}^{fcc} + 2 * {}^0G_{Mg}^{hcp} - 28620 + 1,85973$ $* T$

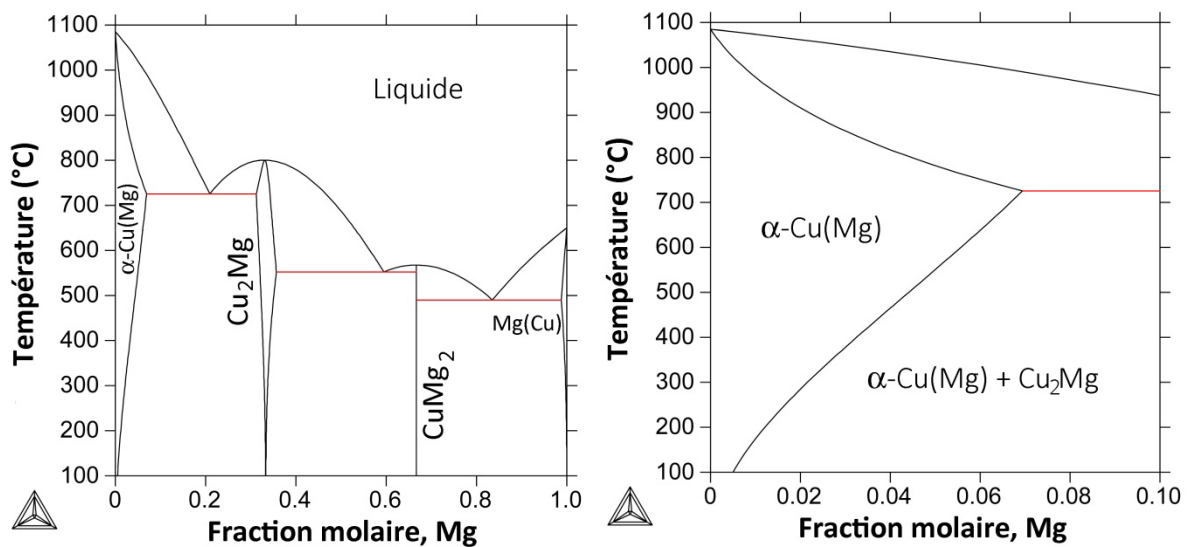


Figure 1-26 : Diagramme de phases du système Cu-Mg calculé avec ThermoCalc d'après la description thermodynamique de Coughanowr et al. [54]

Les coefficients d'interdiffusion du magnésium et du cuivre à l'état solide ont été mesurés par Takahashi et al. [57] par microsonde de Castaing pour un taux de magnésium compris entre 0 et 4,5 % atomique et une température comprise entre 968 et 1098 K. Les auteurs extrapolent le coefficient de diffusion du magnésium en tant qu'impureté dans le cuivre à partir des coefficients d'interdiffusion et annoncent un facteur de fréquence D_0 égal à $9,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation Q égale à 152 kJ/mol.

Zhang et al. [58] recourent quant à eux aux calculs ab initio couplés à un modèle semi-empirique pour déterminer le coefficient de diffusion du magnésium dans le cuivre entre 998 et 1098 K. Les auteurs calculent une énergie d'activation Q et un facteur de fréquence D_0 respectivement égaux à 170,567 kJ/mol et $6,87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Le coefficient de diffusion du magnésium en tant qu'impureté dans le cuivre en fonction de la température est représenté sur la Figure 1-27, à partir des paramètres déterminés par Takahashi et al. d'une part et Zhang et al. d'autre part. Les coefficients de diffusion de l'antimoine, l'étain, l'indium, le cadmium, le zinc et l'aluminium dans le cuivre γ sont également représentés sur la gamme de température dans laquelle ils sont définis.

Les valeurs du coefficient de diffusion du magnésium dans le cuivre calculées par Zhang et al. sont en bon accord avec celles extrapolées par Takahashi et al. aux hautes températures. Pour des températures plus faibles, une déviation est observée entre les deux déterminations du coefficient de diffusion du magnésium. Zhang et al. suggèrent que cette déviation découle de la contribution de la diffusion aux joints de grains, qui est comparable à une diffusion en volume aux basses températures, et qui ne peut être évitée dans les mesures de Takahashi et al. alors qu'elle peut l'être dans les calculs ab initio.

Que l'on considère le coefficient de diffusion du magnésium dans le cuivre déterminé par Takahashi et al. ou par Zhang et al. sur la gamme de températures dans laquelle il est défini, le magnésium diffuse plus lentement que l'antimoine et l'étain mais plus rapidement que le zinc et l'aluminium. Sa vitesse de diffusion est comparable à celles de l'indium et du cadmium.

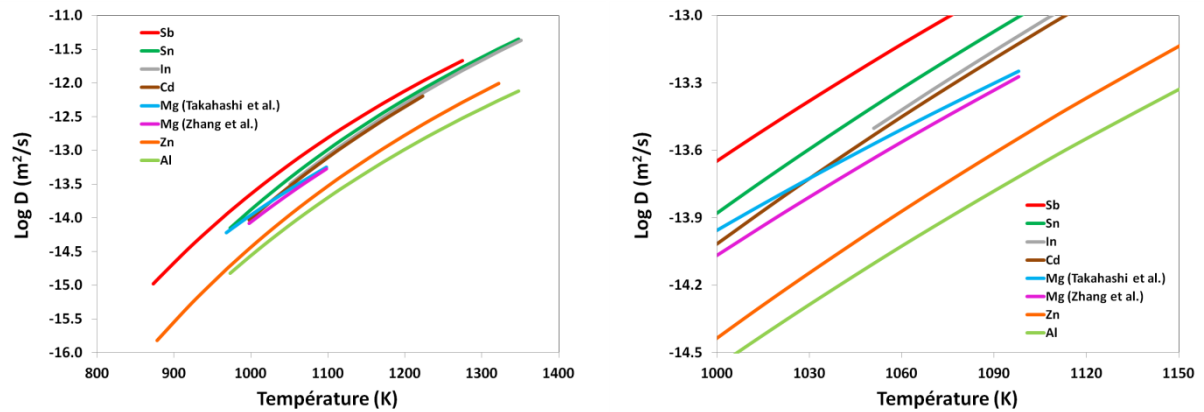


Figure 1-27 : Coefficient de diffusion du magnésium, calculé par Takahashi et al. d'une part et Zhang et al. d'autre part, et d'autres éléments en tant qu'impureté dans le cuivre [59] en fonction de la température.

1.3.2.2. Microstructures des alliages Cu-Mg

Concernant la description microstructurale du système Cu-Mg, la littérature est peu fournie. Le durcissement par vieillissement dans les alliages Cu-Mg a d'abord été étudié par Dahl en 1927 [60]. Ses travaux portaient non pas sur les mécanismes de précipitation et l'évolution de la microstructure mais sur l'évolution de la conductivité électrique et de la dureté dans des alliages de cuivre contenant entre 0,5 et 4 % massique de magnésium. Pour une composition d'alliage située au-delà du maximum de solubilité du magnésium dans le cuivre (2,77 % m. Mg à 726°C), Dahl a montré que la conductivité électrique et la dureté augmentaient simultanément lors du processus de précipitation. Le Tableau 1-4 présente les caractéristiques mécaniques et électriques des alliages de cuivre – magnésium rapportés dans la littérature.

Chapitre 1 : Le cuivre et ses alliages

Tableau 1-4 : Caractéristiques mécaniques et électriques des alliages cuivre-magnésium.

Alliage	Dureté	Résistance à la traction Re (MPa)	Conductivité électrique	Référence
Cu-3,5 %m Mg	150 kg/mm ² (Brinell)		26 MS/m (≈ 45 % IACS)	[60]
Cu-3,2 %m Mg	150 Hv0,1			[61]
Cu-2,26 %m Mg	138 Hv			[62]
Cu-0,2 %m Mg		270-340	45,2 MS/m (≈ 78 % IACS)	[63]
Cu-0,4 %m Mg		740	62 % IACS	[64]
Cu-0,1 %m Mg		530	80 % IACS	[64]

Plus récemment, les auteurs se sont intéressés aux séquences de précipitation prenant place dans les alliages Cu-Mg au cours de traitements thermiques sans relier l'état microstructural aux propriétés fonctionnelles. Ainsi, Böhm publie en 1961 les premiers résultats d'une étude de la précipitation discontinue dans les alliages Cu-Mg [65]. Procédant d'une germination hétérogène, la précipitation discontinue croît par avancée du front de réaction, constitué par le joint de grains, à travers la solution solide sursaturée qui connaît une discontinuité de concentration à l'interface. Böhm établit l'existence dans le domaine de concentration proche du maximum de solubilité d'une température comprise entre 0,8 et 0,9 T_s (où T_s est la température du solvus à la concentration correspondante) au-delà de laquelle la précipitation discontinue disparaît au profit de la précipitation continue. L'étude menée par Moio et Mannerkoski [66] sur des alliages contenant entre 1,54 et 2,49 % massique de magnésium confirme la prédominance d'une précipitation continue aux températures de revenu élevées et indique la présence de zones libres de précipités autour des joints de grains. L'existence et la largeur de ces zones ne seraient liés qu'à la concentration de lacunes piégées pendant la trempe et non à un appauvrissement local en atomes de soluté [67].

D'après les travaux de Tsubakino publiés en 1984, le domaine de transition entre précipitation continue et discontinue se situerait plutôt entre 0,96 et 0,98 T_s [61]. Pour des températures inférieures à ces valeurs une précipitation discontinue initiée aux joints de

grains (Figure 1-28), suivie au cours du vieillissement d'une précipitation continue, est observée par Tsubakino [61]. Ceci est confirmé par Chaim qui observe la présence de précipitations continue et discontinue dans des alliages de Cu-3,5 %mass. Mg vieillis entre 340°C et 450°C [68], conduisant à la formation du précipité d'équilibre Cu_2Mg .

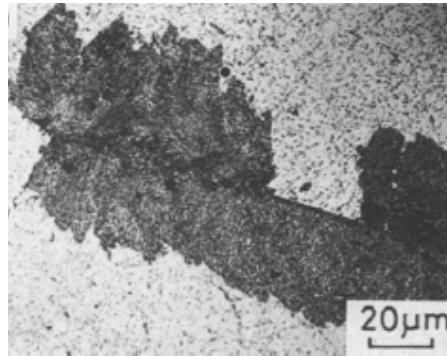


Figure 1-28 : Précipitation discontinue dans un alliage de Cu-3,2 %w Mg vieilli 1 heure à 500°C. [61]

Le précipité Cu_2Mg cristallise dans une maille cubique faces centrées de paramètre $a = 0,704 \text{ nm}$ avec une structure phase de Laves. Chaim a observé deux morphologies différentes de ce précipité quand celui-ci se forme à une température supérieure à 450°C. Le précipité d'équilibre prend la forme de plaquettes après une période de vieillissement relativement courte puis évolue vers de fines particules de forme hexagonale, comme le montre la Figure 1-29. Les relations d'orientations constatées entre la matrice (m) et le précipité d'équilibre Cu_2Mg (p) sont : $(11-1)_m // (111)_p$ et $[1-10]_m // [-110]_p$ (précipité sous forme de plaquettes, Figure 1-29a), puis $(001)_m // (-212)_p$ et $[010]_m // [-12-2]_p$ (précipité de forme hexagonale, Figure 1-29b).

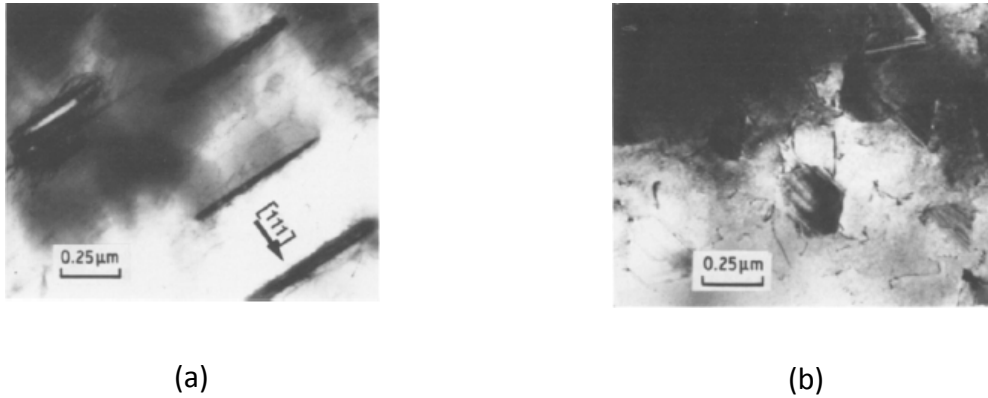


Figure 1-29 : Morphologie du précipité d'équilibre : (a) morphologie de type plaquettes, (b) fines particules de forme hexagonale. [68]

Nishikawa a également constaté un changement de morphologie du précipité d'équilibre Cu_2Mg au cours du vieillissement d'un alliage de Cu-2,26 %Mg à 500°C [62]. Cependant, les morphologies et relations d'orientations rapportées diffèrent de celles établies par Chaim. Nishikawa observe dans les premiers temps de vieillissement la formation d'aiguilles de quelques centaines de nanomètres de long et d'environ dix nanomètres de diamètre. Les relations d'orientation proposées sont $(111)_m // (111)_p$ et $[110]_m // [211]_p$. Le précipité évolue ensuite vers la formation de particules rectangulaires de 100 à 500 nm de long avec les relations d'orientation suivantes : $(001)_m // (001)_p$ et $[110]_m // [110]_p$.

La formation de phases autres que le précipité d'équilibre, dont certaines métastables, a été rapportée par Chaim. Il observe notamment à l'état trempé la formation de fines particules sphériques d'environ 12 nm de diamètre et réparties de manière homogène qui disparaissent après chauffage. En supposant qu'il s'agit de la phase Cu_3Mg , il détermine que ces particules ont une structure hexagonale de type DO_{19} avec pour paramètres de maille $a = b = 0,346$ nm et $c = 0,4214$ nm [68]. Chaim observe également la formation à 340°C de petits clusters de précipités cohérents ayant la forme de plaquettes. Ces particules cohérentes évoluent au cours du vieillissement vers une phase de structure orthorhombique (Figure 1-30) avec $a = 0,404$ nm, $b = 0,4215$ nm et $c = 0,3105$ nm [68].

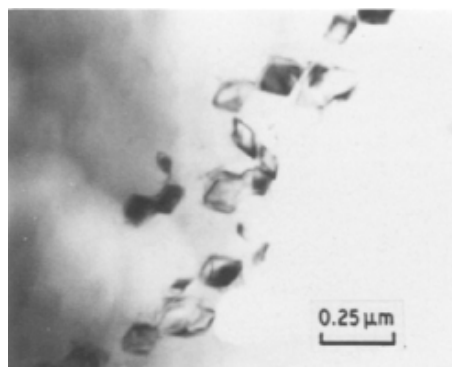


Figure 1-30 : Précipités aplatis de forme octaédrique obtenus dans un alliage de Cu- 3,5%w Mg vieilli 122 heures à 340°C. [68]

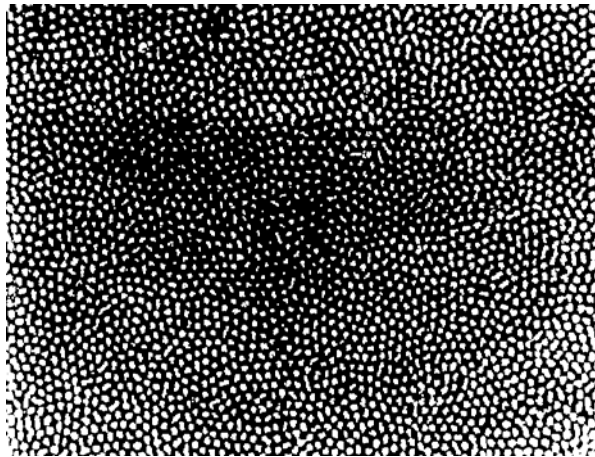
Les données cristallographiques des différentes phases observées dans le système Cu-Mg sont regroupées dans le Tableau 1-5 :

Tableau 1-5 : Données cristallographiques du système cuivre-magnésium.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Orientations préférentielles	Références
Cu	Fm-3m	a = 3,615 Å		[69]
Cu₂Mg	Fd-3m	a = 7,04 Å	(11-1) _m //(111) _p et [1-10] _m //[-110] _p puis (001) _m //(-212) _p et [010] _m //[-12-2] _p	[68]
Cu₂Mg	Fd-3m	a = 7,04 Å	(111) _m //(111) _p et [110] _m //[211] _p puis (001) _m //(001) _p et [110] _m //[110] _p	[62]
Cu₃Mg (phase métastable)	P6 ₃ /mmc	a = 3,46 Å c = 4,214 Å		[68]
CuMg₂	Fddd	a = 9,04 Å b = 5,27 Å c = 18,33 Å		[70]
Mg	P6 ₃ /mmc	a = 3,21 Å c = 5,21 Å		[71]

La formation de la phase eutectique Cu-Cu₂Mg a, quant à elle, été étudiée par Fehrenbach et al. [72] et Fidler et al. [73] qui se sont intéressés à sa morphologie. Fehrenbach et al. constatent que lors d'une solidification unidirectionnelle, l'interface

solide/liquide est plane et conduit à une microstructure lamellaire. La fraction volumique calculée de la phase Cu est de 0,35 à la température eutectique. Les auteurs ont par ailleurs réalisé des essais de compression et annoncent une limite d'élasticité égale à 152 MPa. Fidler et al. observent, quant à eux, une morphologie de la phase eutectique en bâtonnets, comme l'illustre la Figure 1-31, sans que la solidification n'ait été dirigée.



*Figure 1-31 : Morphologie type bâtonnets de la phase eutectique Cu-Cu₂Mg.
Section transversale. Grandissement x600 [73]*

1.4. Conclusion

Les domaines d'application du cuivre et de ses alliages sont vastes. L'une des raisons à cela, outre leurs multiples propriétés physico-chimiques, est la variété des microstructures qu'ils présentent. Nous avons montré que celles-ci induisent différents mécanismes de durcissement et affectent les propriétés de transport avec pour conséquence de conduire à un large domaine de limite d'élasticité et de conductivité électrique. Les alliages Cu-Be présentent à l'heure actuelle le meilleur compromis entre tenue mécanique et conductivité électrique. Leurs propriétés exceptionnelles résultent d'un mécanisme de durcissement par précipitation associé à une très faible solubilité du béryllium dans le cuivre à température ambiante.

Pour des raisons de toxicité et de coût, la recherche d'un substitut aux alliages Cu-Be s'est cependant imposée. Pour répondre à cette problématique, nous avons mis en place un processus de sélection afin de concevoir un nouvel alliage de cuivre. Celui-ci est basé sur la possibilité d'une transformation de phases et sur l'influence du soluté sur la conductivité électrique du cuivre. Nous avons montré que les alliages Cu-Mg sont potentiellement de très bons candidats pour remplacer les cupro-bérylliums du fait d'un faible impact du magnésium sur la conductivité du cuivre et de l'existence de forces motrices de précipitation importantes.

Nous avons dressé un état de l'art des données thermodynamiques, cinétiques et microstructurales des alliages Cu-Mg disponibles dans la littérature. La description thermodynamique du système que nous avons établie à partir de ces données sera utilisée dans le chapitre 3 pour modéliser les cinétiques de précipitation.

L'objet de l'étude des alliages Cu-Mg est d'accéder à des microstructures différentes afin d'évaluer l'influence des paramètres métallurgiques sur leurs propriétés structurales et fonctionnelles et obtenir le meilleur compromis limite d'élasticité – conductivité électrique.

1.5. Bibliographie

- [1] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, and P. Naudot. Propriétés du cuivre et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*, 1985.
- [2] J.R. Davis and ASM International. Handbook Committee. *Copper and Copper Alloys*. ASM Specialty Handbook. Asm International, 2001.
- [3] M.A. Laughton and D.F. Warne. *Electrical Engineer's Reference Book*. Newnes, 2003.
- [4] Inmet Mining Corporation. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [5] D. Arnaud. Fonderie et moulage des alliages de cuivre. *Techniques de l'ingénieur*.
- [6] Struers. Préparation métallographique du cuivre et des alliages de cuivre. [en ligne]. In : Support technique – Note d'application. Disponible, (Page consultée le 12.07.2012).
- [7] Euralliage. Cuivres et alliages. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 12.07.2012).
- [8] Granta Design. Ces edupack 2010, (windows) [logiciel], (Consulté le 12.07.12).
- [9] F. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon. *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. Butterworth-Heinemann, 2007.
- [10] K.R. Anderson and J.R. Groza. Microstructural size effects in high-strength high-conductivity Cu-Cr-Nb alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 32(5):1211–1224, May 2001.
- [11] T.B. Massalski and H. Okamoto. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Asm International, 1990.
- [12] D.R. Askeland, P.P. Fulay, and W.J. Wright. *The Science and Engineering of Materials*. Cengage Learning, 2010.
- [13] Copper Development Association Inc. Les bronzes. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [14] Copper Development Association Inc. Les laitons. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 14.01.2013).
- [15] Copper Development Association Inc. al_bronzes. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [16] W. Schleich. Application of copper-nickel alloy uns c70600 for seawater service. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [17] L. Nordheim. On the electron theory of metals II. *Ann. Phys.*, 9(6):641–678, May 1931.
- [18] A.L. Norbury. The electrical resistivity of dilute metallic solid solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 16(3):0570–0596, Jul 1921.

- [19] J.O. Linde. Electrical properties of diluted mixed crystal. Alloys - III. Resistance of copper and gold alloys. Laws of the resistance increases. *Ann. Phys.*, 15(2):219–248, Oct 1932.
- [20] Y. Zeng, S. Mu, P. Wu, K.P. Ong, and J. Zhang. Relative effects of all chemical elements on the electrical conductivity of metal and alloys: An alternative to Norbury-Linde rule. *J. Alloys Compd.*, 478(1-2):345–354, Jun 2009.
- [21] T.J. Konno, R. Nishio, S. Semboshi, T. Ohsuna, and E. Okunishi. Aging behavior of Cu-Ti-Al alloy observed by transmission electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 43(11):3761–3768, 2008.
- [22] M.B. Bever. *Encyclopedia of materials science and engineering*. Number vol. 1 in Encyclopedia of Materials Science and Engineering. Pergamon Press, 1986.
- [23] Laitons et Alliages Centre d'Information du Cuivre. CuBe2. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [24] S. Yamamoto, M. Matsui, and Y. Murakami. Electron microscopic observation on precipitation sequence in Cu-Be alloys. *Trans. JIM*, 12(3):159–165, 1971.
- [25] K. Tanaka, K. Izumi, M. Mannami, and K. Marukawa. Structure of G.P. zone in Cu-2 percent Be alloy. *Acta Metall.*, 11(1):79, 1963.
- [26] A.H. Geisler, J.H. Mallery, and F.E. Steigert. On the mechanism of precipitation in copper-beryllium alloys. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 194(3):307–316, 1952.
- [27] R.J. Rioja and D.E. Laughlin. The sequence of precipitation in Cu-2wt% Be alloys. *Acta Metall.*, 28(9):1301–1313, 1980.
- [28] R. Monzen, T. Seo, T. Sakai, and C. Watanabe. Precipitation processes in a Cu-0.9 mass % Be single crystal. *Mater. Trans.*, 47(12):2925–2934, DEC 2006.
- [29] X. Guoliang, W. Qiangsong, M. Xujun, X. Baiqing, and P. Lijun. The precipitation behavior and strengthening of a Cu–2.0wt%Be alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 558:326–330, 2012.
- [30] Y. Murakami, H. Yoshida, and S. Yamamoto. On aging characteristics of copper-2wt percent beryllium alloys with or without additional elements. *Trans. JIM*, 9(1):11, 1968.
- [31] C.R. Houska. Model for precipitation in polycrystalline Cu-11.55 at percent-Be-0.23 at percent-Co. *J. Mater. Sci.*, 29(17):4447–4459, 1994.
- [32] K. E. Noll. Experimental heat treatment of beryllium copper alloy. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 13.01.2013).
- [33] L. Yagmur, O. Duygulub, and B. Aydemira. Investigation of metastable γ' precipitate using HRTEM in aged Cu–Be alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 528:4147–4151, 2011.
- [34] University of Cambridge. Micrograph library. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 21.02.2013).

- [35] M. Yasar and Y. Altunpak. The effect of aging heat treatment on the sliding wear behaviour of Cu-Al-Fe alloys. *Mater. Design*, 30(3):878–884, Mar 2009.
- [36] T. Savaskan and Y. Alemdag. Effects of pressure and sliding speed on the friction and wear properties of Al-40Zn-3Cu-2Si alloy: A comparative study with SAE 65 bronze. *Mater. Sci. Eng. A*, 496(1-2):517–523, Nov 2008.
- [37] R.K. Guduru, K.L. Murty, K.M. Youssef, R.O. Scattergood, and C.C. Koch. Mechanical behavior of nanocrystalline copper. *Mater. Sci. Eng. A*, 463(1-2, SI):14–21, Aug 2007. Symposium on Processing and Mechanical Response of Engineering Materials held at the 2006 TMS Annual Meeting, San Antonio, TX, Mar 12-16, 2006.
- [38] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, and E. Ma. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Mater.*, 55(12):4041–4065, Jul 2007.
- [39] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Mater.*, 51(19):5743–5774, Nov 2003.
- [40] S. Cheng, E. Ma, Y.M. Wang, L.J. Kecskes, K.M. Youssef, C.C. Koch, U.P. Trociewitz, and K. Han. Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu. *Acta Mater.*, 53(5):1521–1533, Mar 2005.
- [41] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, and I.V. Alexandrov. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.*, 45(2):103–189, 2000.
- [42] C.C. Koch. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals. *Scripta Mater.*, 49(7):657–662, Oct 2003.
- [43] Y. Champion, C. Langlois, S. Guerin, S. Lartigue-Korinek, P. Langlois, and M.J. Hytch. Plasticity of copper with small grain size. In Pokluda, J, editor, *Materials structure and micromechanics of fracture IV*, volume 482 of *Materials Science Forum*, pages 71–76. Trans Tech Publications LTD, 2005.
- [44] W.F. Smith and P.D. Javad Hashemi. *Foundations Of Materials Science And Engineering*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, 2006.
- [45] H.W. Song, S.R. Guo, and Z.Q. Hu. A coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.*, 11(2):203–210, Mar 1999.
- [46] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.*, 23(10):1679–1683, Oct 1989.
- [47] M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. *Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials*. Progress in materials science. Elsevier, 2006.
- [48] C. Duhamel. *Cuivre nanostructuré et nanopoudres de cuivre dopé avec de l'argent pour l'étude du comportement thermo-mécanique*. PhD thesis, Université Paris XII, 2005.

- [49] V.G. Gryaznov, V.A. Solovev, and L.I. Trusov. The peculiarities of initial stages of deformation in nanocrystalline materials (NCMS). *Scripta Metall. Mater.*, 24(8):1529–1534, Aug 1990.
- [50] C. Suryanarayana. Nanocrystalline materials. *Int. Mater. Rev.*, 40(2):41–64, 1995.
- [51] C. de Sansal. *Plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2007.
- [52] N. Takata, S.-H. Lee, and N. Tsuji. Ultrafine grained copper alloy sheets having both high strength and high electric conductivity. *Mater. Lett.*, 63(21):1757–1760, Aug 2009.
- [53] A.F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films - Case of arbitrary reflection at external surfaces. *Phys. Rev. B*, 1(4):1382–1389, 1970.
- [54] C.A. Coughanowr, I. Ansara, R. Luoma, M. Hamalainen, and H.L. Lukas. Assessment of the Cu-Mg system. *Z. Metallkd.*, 82(7):574–581, Jul 1991.
- [55] T. Buhler, S.G. Fries, P.J. Spencer, and H.L. Lukas. A thermodynamic assessment of the Al-Cu-Mg ternary system. *J. Phase Equilib.*, 19(4):317–333, Aug 1998.
- [56] S. Gorsse and G.J. Shiflet. A thermodynamic assessment of the Cu-Mg-Ni ternary system. *Calphad*, 26(1):63–83, Mar 2002.
- [57] T. Takahashi, T. Yamane, Y. Minamino, and T. Kimura. Interdiffusion in the copper-rich solid-solutions of Cu-Ga and Cu-Mg alloys. *J. Mater. Sci. Lett.*, 8(8):882–884, Aug 1989.
- [58] W. Zhang, Y. Du, D. Zhao, L. Zhang, H. Xu, S. Liu, Y. Li, and S. Liang. Assessment of the atomic mobility in fcc Al-Cu-Mg alloys. *Calphad*, 34(3):286–293, Sep 2010.
- [59] G. Neumann. *Impurity Diffusion in Noble Metals*. Landolt-Börnstein, New Series III/26, Springer, 1990.
- [60] O. Dahl. Über die Struktur und die Vergütbarkeit der Cu-reichen Cu-Mg- und Cu-Mg-Sn-Legierungen. *Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern*, 6:222–234, 1927.
- [61] H. Tsubakino and R. Nozato. Discontinuous precipitation in Cu-Mg alloys. *J. Mater. Sci.*, 19(9):3013–3020, 1984.
- [62] K.-I. Nishikawa, S. Semboshi, and T.J. Konno. Transmission electron microscopy observations on Cu-Mg alloy systems. *Solid State Phenomena*, 127:103–108, 2007.
- [63] Diehl Metall. Copper-magnesium sf02. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 12.07.2012).
- [64] Wieland. High-performance copper-alloy wire. [en ligne]. Disponible, (Page consultée le 12.07.2012).
- [65] H. Böhm. Über das Ausscheidungsverhalten der binären Kupferlegierungen und seine Beeinflussung durch Zusätze. *Z. Metallkd.*, 52(9):564–571, 1961.

- [66] T. Moisiso and M. Mannerko. Modes of precipitation of Cu₂Mg from solid solutions of magnesium in copper. *J. Inst. Metals*, 95(Part 9):268, 1967.
- [67] H. Tsubakino, R. Nozato, and A. Yamamoto. Precipitation-free zones in Cu-Mg alloys. *Mater. Charact.*, 29(1):7–13, Jul 1992.
- [68] R. Chaim, J. Pelleg, and M. Talianker. TEM observation of a Cu-Mg age-hardenable alloy. *J. Mater. Sci.*, 22(5):1609–1612, May 1987.
- [69] H.E. Swanson and E. Tatge. *Natl. Bur. Stand*, 359(1), 1953. Fiche JCPDS.
- [70] K. Schubert and K. Anderko. Kristallstruktur von NiMg₂, CuMg₂ und AuMg₃. *Z. Metallkd.*, 42(11):321–325, 1951.
- [71] C.B. Walker and M. Marezio. Lattice parameters and zone overlap in solid solutions of lead in magnesium. *Acta Metall.*, 7(12):769–773, 1959.
- [72] P.J. Fehrenbach, H.W. Kerr, and P. Niessen. Unidirectional solidification of monovariant Cu-Ni-Mg eutectic alloys. 2. Microstructures and properties. *J. Cryst. Growth*, 18(2):151–158, 1973.
- [73] R.S. Fidler, M.N. Croker, and R.W. Smith. The thermodynamics and morphologies of eutectics containing compound phases. *J. Cryst. Growth*, 13-14(0):739 – 746, 1972. Third International Conference on Crystal Growth.

Chapitre 2 : *Etude expérimentale des alliages Cu-Mg : microstructures et propriétés*

Ce chapitre traite de l'étude des microstructures, en lien avec les propriétés structurales et fonctionnelles, des alliages Cu-8,1% at. Mg. Cette composition a été choisie pour des raisons de degré de sursaturation. Elle se situe en effet au-delà de la limite de solubilité du magnésium dans le cuivre comme l'illustre la Figure 2-1. Ainsi, une trempe depuis la phase liquide permet de disposer d'une forte sursaturation et donc de forces motrices de précipitation potentiellement importantes.

Afin d'obtenir des microstructures différentes, deux techniques de synthèse permettant d'accéder à des vitesses de refroidissement différentes ont été utilisées :

- (i) la fusion et la solidification conventionnelles dans un four à lévitation magnétique qui conduit à l'obtention d'échantillons massifs,
- (ii) l'hypertrempe par melt-spinning qui entraîne la formation de rubans.

Des traitements thermiques isothermes ont ensuite été appliqués aux matériaux ainsi obtenus. La diversité des microstructures alors accessibles permet d'étudier l'influence des paramètres métallurgiques sur l'évolution des propriétés mécaniques et électriques.

La synthèse d'un matériau massif, correspondant à un refroidissement lent, a pour but de former une microstructure de type pro-eutectique – eutectique constituée de grains de solution solide α -Cu(Mg) proeutectiques et d'agrégats eutectiques α -Cu(Mg) + Cu₂Mg. La synthèse d'un alliage Cu-Mg par la technique de melt-spinning permet d'étudier les transformations de phases lors d'un refroidissement très rapide (10^6 K/s). L'utilisation de cette technique vise à affiner la microstructure et à maintenir le magnésium en

sursaturation dans la solution solide de cuivre lors du refroidissement. Du fait d'importantes forces motrices, ce magnésium est alors susceptible de précipiter sous forme de particules de Cu_2Mg au cours d'un traitement thermique.

La formation de la microstructure de solidification du massif est interprétée à l'aide du modèle de Scheil-Gulliver et celle des rubans en calculant les extensions métastables des limites de phases dans le système Cu-Mg.

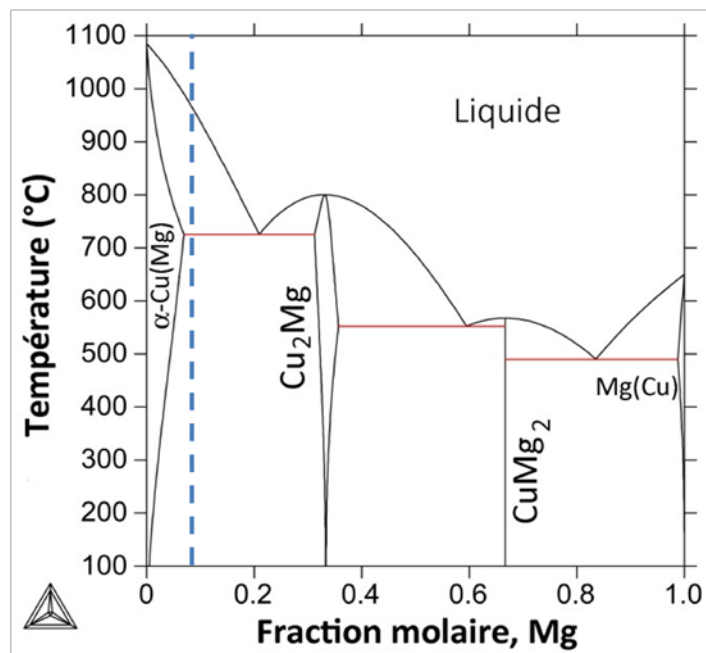


Figure 2-1 : Diagramme de phases du système Cu-Mg calculé. La droite en pointillés symbolise l'alliage Cu-8% at. Mg dont la composition nominale se situe au-delà de la limite de solubilité de Mg dans Cu.

2.1. Evolutions microstructurales lors d'un refroidissement lent et propriétés résultantes

2.1.1. Procédure expérimentale

2.1.1.1. Elaboration des alliages massifs

Les alliages cuivre-magnésium sont synthétisés à partir de tiges de cuivre (pureté + 99,99 %, état étire, Goodfellow) et de magnésium (pureté 99,9 %, état étiré, Goodfellow) purs. Avant découpe, la surface des métaux est nettoyée de toute couche d'oxyde par

abrasion mécanique. Les métaux sont découpés et pesés dans les proportions stœchiométriques pour obtenir la composition désirée. Ils sont ensuite introduits dans un creuset en carbone vitreux (SIGRADUR[®], HTW) de forme cylindrique, ouvert en son sommet, de 15,9 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Le magnésium, élément volatil, est placé au fond du creuset puis recouvert par le cuivre, de sorte à minimiser les pertes par évaporation.

L'alliage est obtenu par fusion dans un four à lévitation (Figure 2-2) équipé d'un générateur haute fréquence Célès pouvant fournir une puissance de 25 kW. Seule la puissance du générateur peut être réglée par l'opérateur, la fréquence du générateur étant ajustée automatiquement et variant entre 80 et 300 kHz. La fusion est réalisée sous flux d'argon purifié après l'instauration d'un vide primaire dans l'enceinte du four. La trempe est effectuée à l'intérieur du four à lévitation en coupant le générateur. Un transfert de chaleur s'effectue entre le creuset en carbone vitreux et le creuset en cuivre du four refroidi par un circuit d'eau. Pour assurer l'homogénéité de l'échantillon, une deuxième fusion est réalisée. Environ 3 g d'alliage sont ainsi préparés.

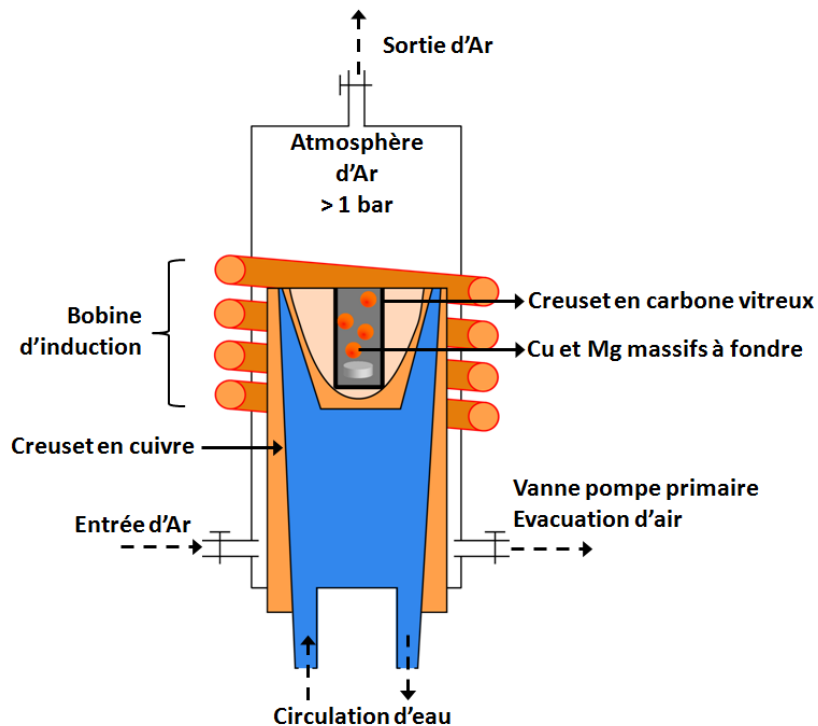


Figure 2-2 : Schéma du dispositif de four à lévitation

La composition des échantillons massifs, contrôlée par spectrométrie d'émission optique à source plasma (ICP-OES), est Cu-8,1% at. Mg. Dans un souci de simplicité, cet alliage est nommé par la suite Cu-8Mg.

Les traitements thermiques de maintien sont réalisés par encapsulation dans un tube en quartz scellé sous vide primaire et placé dans un four tubulaire horizontal dont la température est contrôlée et réajustée par un thermostat. Pour des durées supérieures à une heure, de l'éponge de titane est ajoutée dans le tube en quartz afin de capter l'oxygène potentiellement présent et éviter l'oxydation de l'échantillon. Pour des durées inférieures, l'oxydation se limiterait à une couche superficielle qui peut être éliminée ultérieurement par abrasion mécanique. L'échantillon, encore encapsulé, est ensuite trempé dans l'eau glacée.

Deux alliages massifs, Cu-4,1% at. Mg (solution solide) et Cu-23,1% at. Mg (une structure 100 % eutectique est visée), sont élaborés selon un protocole qui diffère légèrement de celui décrit plus haut. Ils constituent des références dans l'étude de l'alliage massif Cu-8Mg. Ils ont en effet été choisis pour représenter les phases observées dans l'alliage Cu-8Mg comme cela est décrit plus loin et permettre de comprendre l'influence de chacune de ces phases (solution solide de cuivre et phase eutectique) et des paramètres métallurgiques associés sur le comportement mécanique et électrique de l'alliage Cu-8Mg.

Les métaux purs et pesés dans les proportions stœchiométriques sont introduits dans un creuset cylindrique en tantale que l'on scelle à ses deux extrémités. Ceci est particulièrement important pour la synthèse de l'alliage Cu-23,1% at. Mg où un écart à la stœchiométrie ne permettrait pas d'obtenir une microstructure entièrement eutectique. Le creuset en tantale est introduit dans un four à lévitation. La fusion a lieu sous flux d'argon purifié. La trempe est effectuée en coupant le générateur de puissance.

L'alliage Cu-4,1% at. Mg subit ensuite un traitement d'homogénéisation. Le tube en tantale contenant l'alliage est introduit dans un tube en quartz que l'on scelle sous vide primaire. Le tube en quartz scellé est placé dans la zone chaude d'un four vertical et maintenu par un support en kanthal (alliage FeCrAl). Le traitement d'homogénéisation s'effectue à 850°C pendant 15 jours et est suivi d'une trempe dans l'eau glacée.

2.1.1.2. Caractérisations chimiques et microstructurales

En vue de leur observation en microscopie électronique à balayage, les échantillons sont enrobés dans une résine époxy et polis mécaniquement. Le polissage comporte plusieurs étapes : d'abord à l'éthanol avec des disques SiC jusqu'à une granulométrie de 5 μm , puis avec un disque tissé utilisé avec une suspension diamantée de granulométrie 3 μm et enfin une suspension diamantée de granulométrie 1 μm . La finition est réalisée en utilisant une polisseuse à vibrations VibroMet2 (Buehler) avec un disque en feutre doux et une suspension colloïdale de silice de granulométrie 0,02 μm . L'échantillon est surmonté de deux poids de 300 g chacun. La durée de cette étape de finition est d'environ deux heures.

La caractérisation des microstructures est effectuée d'une part avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 6360 opérant à 20 kV et d'autre part avec un microscope électronique à balayage couplé à un canon à émission de champ (MEB-FEG) à cathode froide JEOL JSM 6700F opérant à 10 kV. Les images sont obtenues en électrons rétrodiffusés. Ce mode offre un contraste chimique important lié à la différence de numéro atomique des atomes constituant le matériau.

La structure des échantillons a été analysée par diffraction des rayons X avec un diffractomètre PANalytical X'Pert MDP à géométrie Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$. Celui-ci comporte un porte échantillon tournant, un tube à rayons X de radiation $K\alpha$ du cuivre (tension de travail 40 kV et intensité de travail 40 mA), de longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha2} = 1,5444 \text{ \AA}$ et un monochromateur arrière en graphite. Les acquisitions ont été effectuées en mode continu dans le domaine angulaire 8 - 80° (en 2θ), avec un pas de 0,02° et un temps de comptage total de 60 s.

La composition chimique des échantillons est déterminée par analyse avec une microsonde de Castaing. La mesure consiste à analyser le spectre de rayons X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électrons. Il existe deux types de spectrométrie permettant l'analyse des photons X :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersion Spectrometry) : les photons X sont dispersés par un monocristal selon leurs longueurs d'onde. Le rayonnement monochromatique ainsi généré est envoyé sur un détecteur qui

compte le nombre de photons qui arrivent en un temps donné. Cette technique permet une analyse quantitative en comparant le nombre de photons émis par l'élément à analyser avec celui obtenu avec un échantillon de référence de composition connue. L'incertitude de l'analyse due à l'appareillage est inférieure à 1 % en concentration massique.

- la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry) : le détecteur est un semi-conducteur qui, grâce à un analyseur multi-canal, produit très rapidement un spectre $I = f(E)$ qui permet une analyse semi-quantitative.

Dans les deux cas, la zone analysée est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

L'analyse chimique par microsonde de Castaing a été réalisée au sein de l'ICMCB à l'aide d'un appareil Cameca SX 100. La quantification a été réalisée par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde et des témoins de cuivre et de magnésium purs ont été utilisés. Les images ont été obtenues en mode électrons rétrodiffusés.

2.1.2. Evolutions microstructurales

2.1.2.1. Etats de référence

Le refroidissement lent d'un alliage Cu-23,1 % at Mg conduit à la formation d'une microstructure constituée d'une alternance de lamelles comme le montrent les images obtenues en microscopie électronique à balayage (Figure 2-3). Le contraste observé suggère une alternance de lamelles riches et pauvres en magnésium et la présence par endroits de cristaux primaires riches en magnésium d'une dizaine de micromètres (Figure 2-3).

L'analyse chimique par microsonde de Castaing révèle que la composition des lamelles riches en magnésium est égale à 31,5 % atomique en Mg et celle des lamelles pauvres en magnésium est égale à 7,7 % atomique en Mg. Le constituant eutectique est donc formé de lamelles de composition proche de Cu_2Mg . Les cristaux primaires ont quant à eux une composition en magnésium égale à 30,6 % atomique.

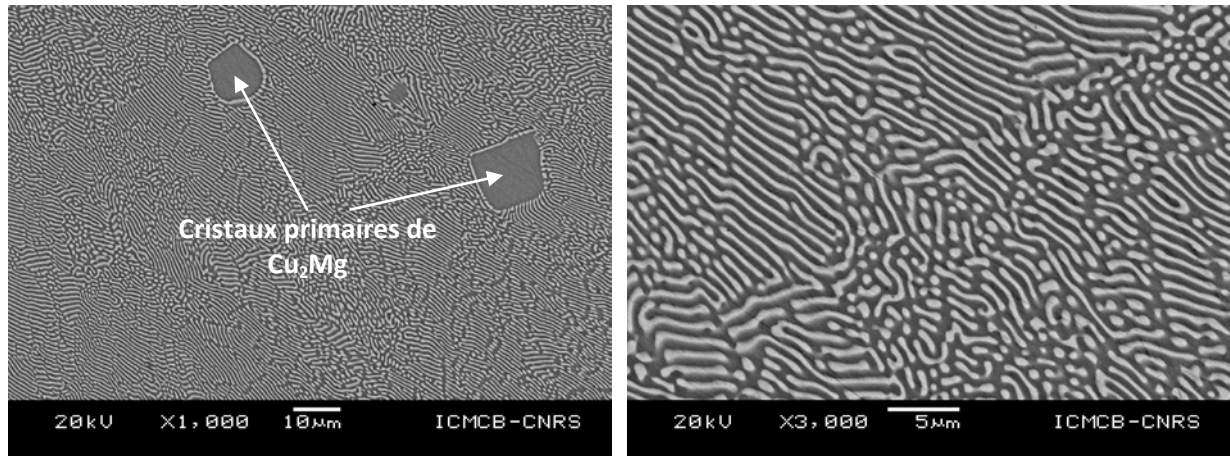


Figure 2-3 : Microstructure de l'alliage de composition 100 % eutectique montrant une alternance de fines lamelles riches (sombres) et pauvres (claires) en Mg et quelques cristaux primaires de Cu_2Mg .

La distance interlamellaire moyenne est mesurée par analyse d'images à l'aide du logiciel ImageJ par la méthode des interceptes. La distance interlamellaire mesurée est de $1,02 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,17 \mu\text{m}$. Ce paramètre microstructural est primordial puisque, comme nous le verrons plus loin, il régit aussi bien les propriétés mécaniques que celles de transport de l'alliage de composition 100 % eutectique.

Nous avons décidé de choisir un second état de référence constitué par une solution solide de cuivre et de magnésium. Notre choix s'est porté sur un alliage Cu - 4,1 % at. Mg en accord avec le diagramme de phases (Figure 2-1). Les images obtenues en microscopie électronique à balayage montrent une structure monophasée (Figure 2-4) composée de grains dont la taille est environ $20 \mu\text{m}$.

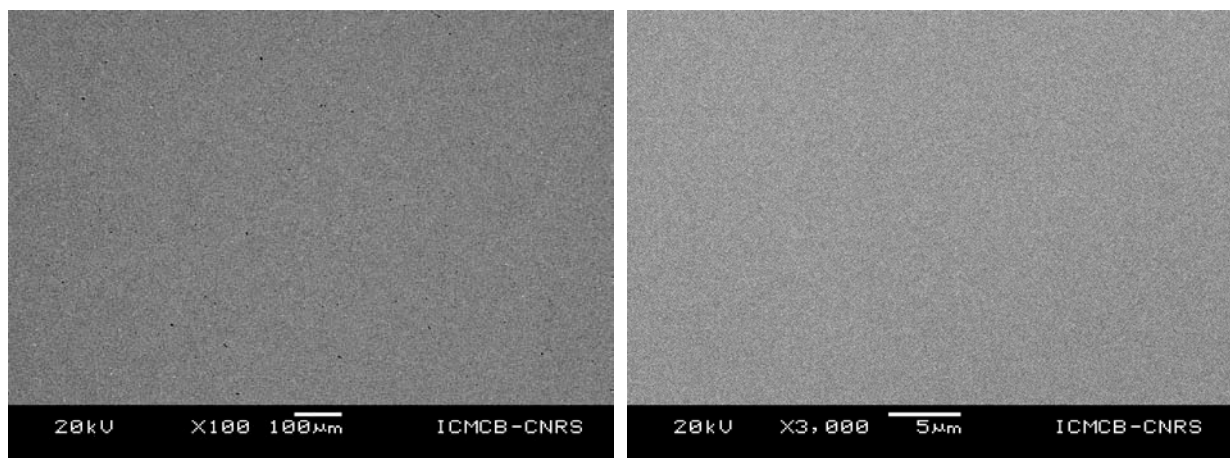


Figure 2-4 : Microstructure homogène du composé solution solide contenant 4,1 % atomique de magnésium.

La Figure 2-5 représente le diagramme de phases Cu-Mg calculé en utilisant le logiciel ThermoCalc et une base de données thermodynamique que nous avons créée à partir de la description thermodynamique du système fournie par la littérature [1] et présentée dans le chapitre 1. Les mesures effectuées sur les deux états de référence y sont reportées. On constate que :

- L'alliage Cu-23,1 % at. Mg se situe légèrement au-delà de la composition du point eutectique indiqué par le diagramme calculé. Sa microstructure correspond bien à un constituant eutectique. La composition des lamelles est conforme au diagramme calculé. En effet, les lamelles de solution solide de cuivre, pauvres en magnésium, ont une composition très proche de la limite de solubilité calculée du magnésium dans le cuivre. Tandis que la composition des lamelles riches en magnésium se situe dans le domaine d'existence du composé Cu_2Mg indiqué par le diagramme calculé.
- L'alliage Cu-4,1% at. Mg est monophasé et correspond à la solution solide indiquée dans le diagramme calculé.

Ces observations permettent de valider la description thermodynamique du système Cu-Mg.

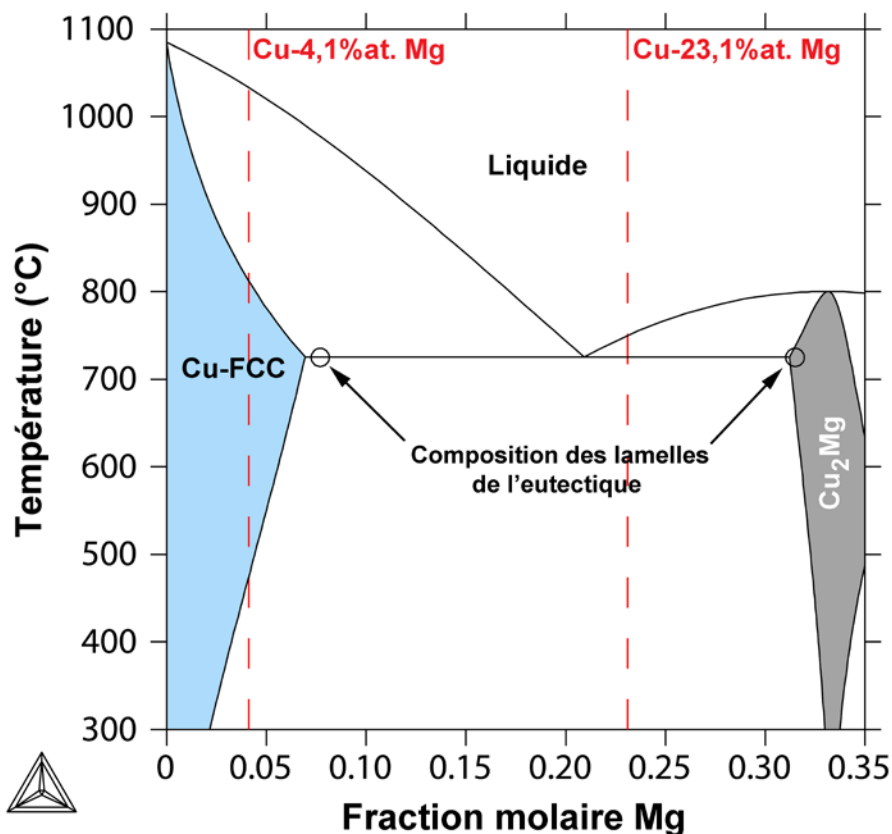


Figure 2-5 : Compositions des états de référence reportées dans le diagramme binaire Cu-Mg calculé avec ThermoCalc à partir de la description thermodynamique de la littérature [1].

2.1.2.2. Refroidissement lent d'un alliage Cu-8Mg : étude de l'état initial

L'analyse par microscopie à balayage de l'alliage Cu-8Mg massif montre que celui-ci a une structure de solidification dendritique. Les dendrites sont constituées d'une solution solide de cuivre et de magnésium tandis que l'espace interdendritique présente une morphologie lamellaire typique d'un eutectique (Figure 2-6).

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence d'une solution solide de cuivre et montre la présence de la phase Cu_2Mg dans l'alliage Cu-8Mg massif (Figure 2-7).

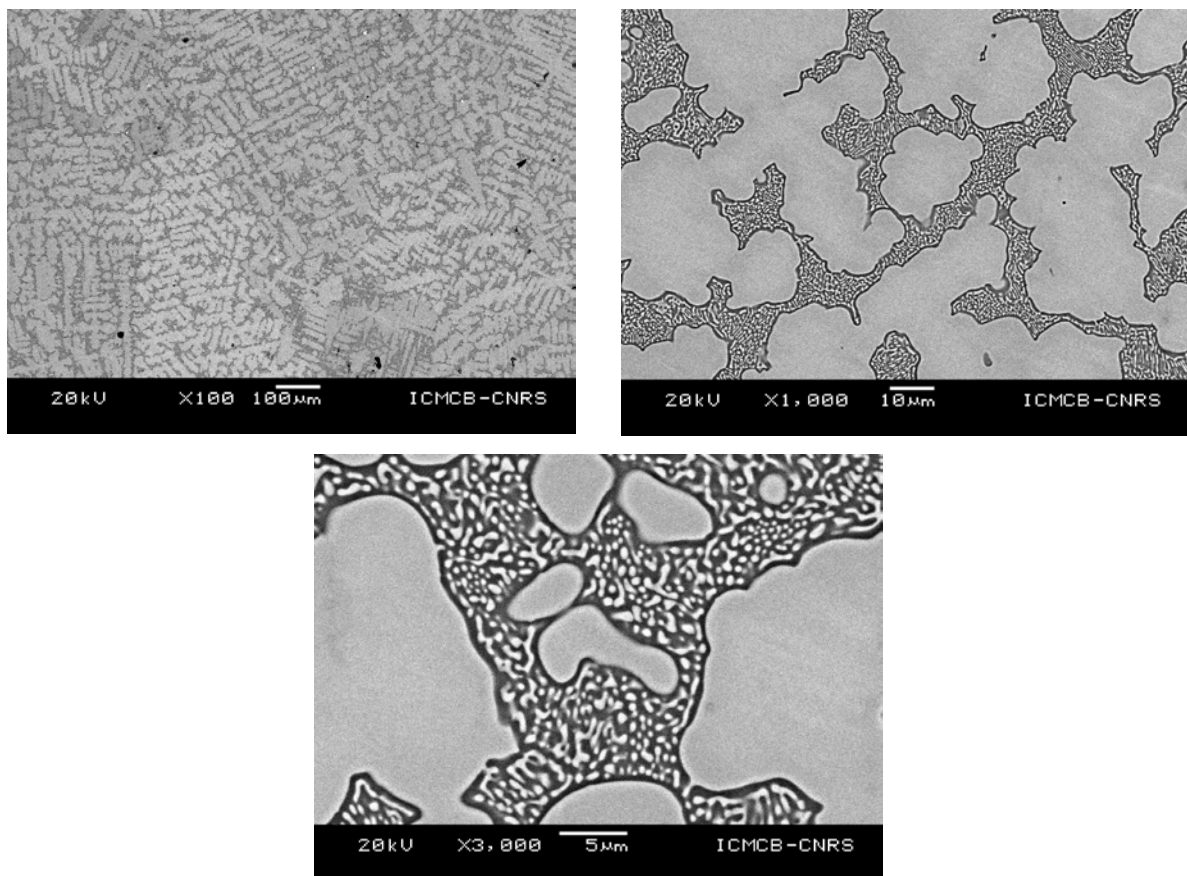


Figure 2-6 : Microstructure dendritique du composé Cu-8Mg massif à l'état initial. Les images MEB montrent la présence de dendrites constituées d'une solution solide de cuivre et de magnésium (clair) et d'une phase eutectique dans l'espace interdendritique (foncé).

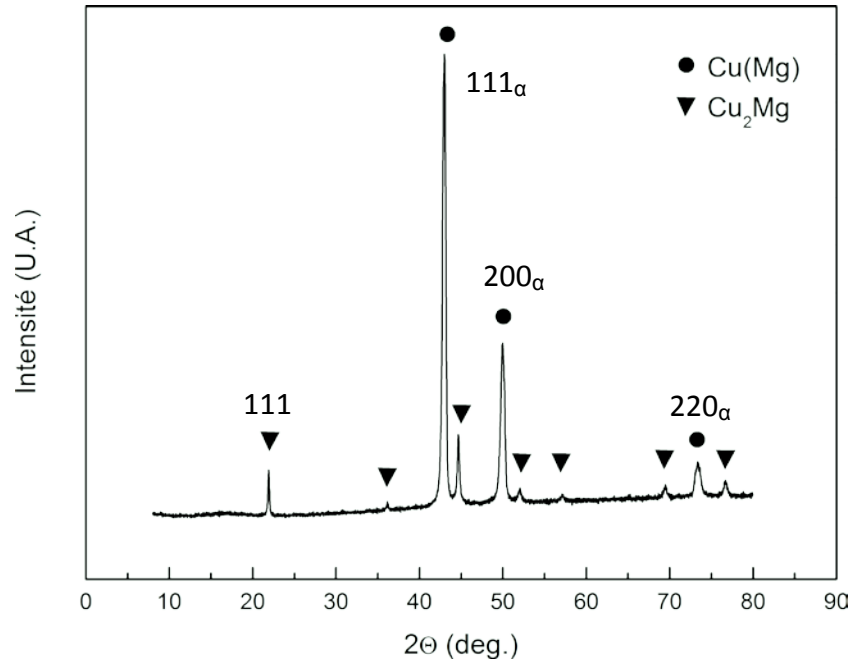


Figure 2-7 : Diffractogramme de l'alliage Cu-8Mg massif à l'état initial.

Les compositions de la solution solide de cuivre et de la phase eutectique ont été déterminées par microsonde de Castaing. Celle-ci révèle que la solution solide de cuivre a une composition moyenne en magnésium de 4,3 % atomique et présente un gradient de concentration, allant de 3,1 % atomique au centre à 6,8 % atomique à l'extrémité des dendrites (Figure 2-8). La phase eutectique est donc entourée d'une zone enrichie en magnésium. Cette variation de composition dans les dendrites est connue sous le nom de micro-ségrégation. La compréhension de ce phénomène est importante car, comme nous le verrons dans la suite, elle entraîne la formation d'une seconde phase au cours des traitements thermiques isothermes.

Les lamelles constituant la phase eutectique contiennent quant à elles respectivement 7,7 % et 28,9 % atomique de magnésium. Ces valeurs indiquent que la phase eutectique est une alternance de lamelles de Cu₂Mg dans une solution solide, en accord avec le diagramme de phases.

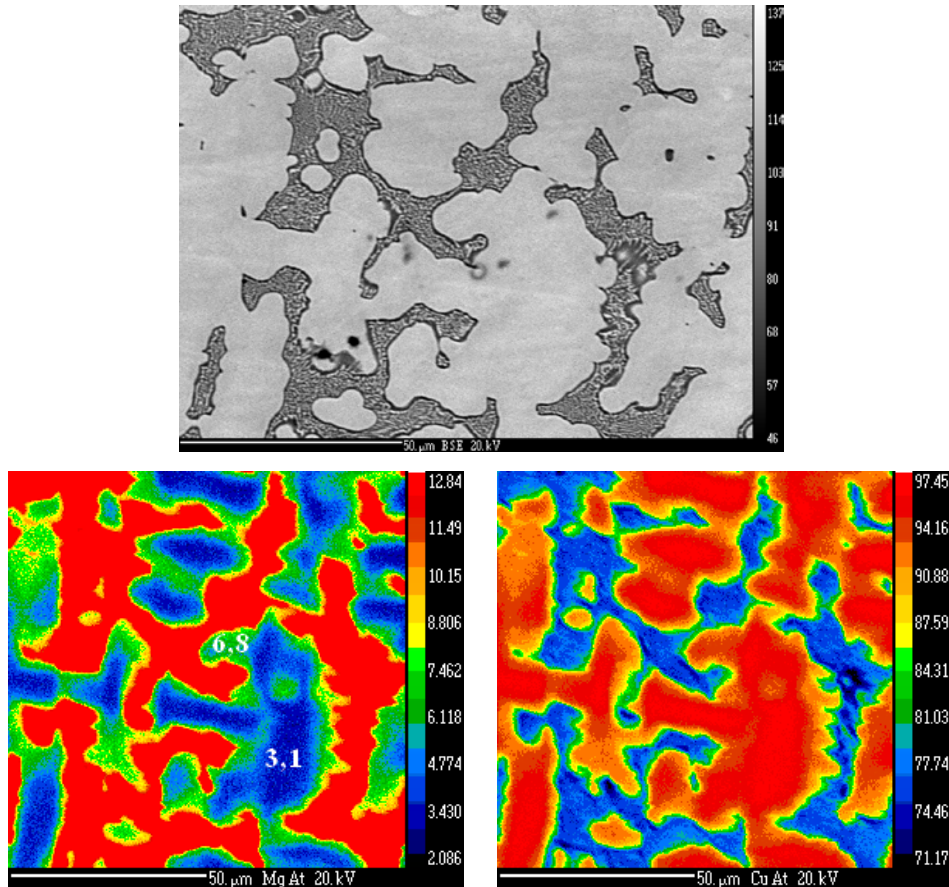


Figure 2-8 : Image MEB et cartographies X de l'alliage Cu-8Mg massif à l'état initial montrant le gradient de concentration en magnésium et en cuivre dans les grains.

Les compositions mesurées par analyse en microsonde de Castaing sont reportées dans le diagramme de phases calculé du système (Figure 2-9). En bleu figurent les compositions mesurées dans les dendrites. Elles correspondent aux compositions du solidus.

Concernant la phase eutectique, la composition des lamelles de solution solide Cu(Mg) est légèrement supérieure à la limite de solubilité du magnésium dans le cuivre. Alors que les lamelles riches en magnésium, désignées comme étant des lamelles de Cu_2Mg , ont une composition située en dehors du domaine d'existence de Cu_2Mg sur le diagramme calculé. Ces différences entre l'analyse chimique et la description thermodynamique du système résultent très probablement d'erreurs de mesure liées à la finesse de la structure en comparaison du volume d'interaction électrons-matière, appelé poire de diffusion.

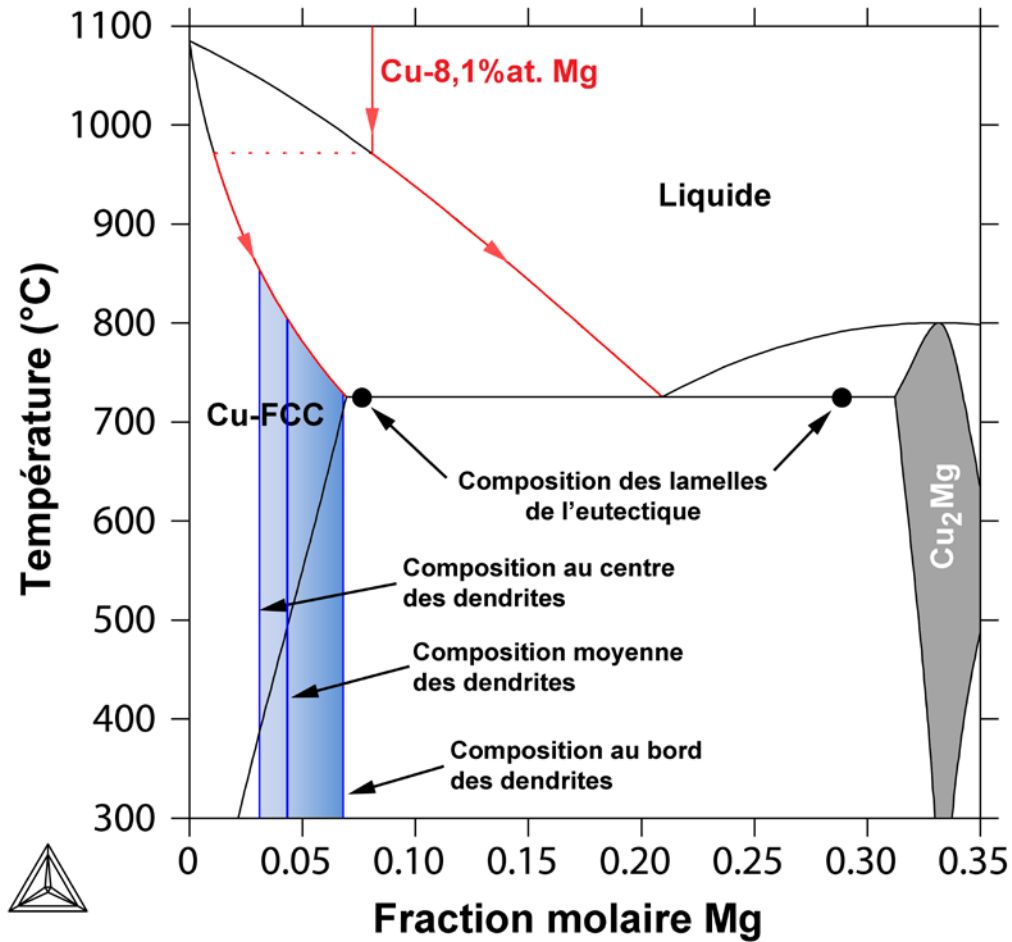


Figure 2-9 : Comparaison de la composition des différentes phases observées avec celles attendues d'après la description thermodynamique de l'alliage Cu-8Mg.

Les paramètres métallurgiques du matériau sont déterminés à l'aide du logiciel ImageJ en analysant les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage.

La fraction volumique de la phase eutectique est extrapolée à partir de sa fraction surfacique en émettant l'hypothèse que cette phase est distribuée de manière homogène dans le volume et que sa connexité est la même dans les trois directions de l'espace. La mesure consiste à distinguer la phase eutectique de la solution solide Cu(Mg) constituant les dendrites en seillant celles-ci par rapport à leur niveau de gris. La fraction volumique de la phase eutectique, déduite de la fraction surfacique, est ainsi évaluée à 25 % .

La fraction molaire X_E des agrégats eutectiques peut ensuite être calculée à partir de leur fraction volumique V_E :

$$X_E = \frac{\frac{\rho_E V_E}{M_E}}{\frac{\rho_E V_E}{M_E} + \frac{\rho_{SS}(1 - V_E)}{M_{SS}}} \quad (2-1)$$

avec ρ et M les masses volumiques et les masses molaires des agrégats eutectiques (E) et de la solution solide Cu(Mg) (SS).

En émettant l'hypothèse que (i) ρ_{SS} est égal à ρ_{Cu} et (ii) ρ_E est relié à ρ_{Cu} et ρ_{Cu_2Mg} selon une loi des mélanges, ρ_E est donné par :

$$\rho_E = V_f \rho_{Cu_2Mg} + (1 - V_f) \rho_{Cu} \quad (2-2)$$

où V_f est la fraction volumique de Cu_2Mg dans les agrégats eutectiques.

$$V_f = \frac{\frac{X_{Cu_2Mg}^E M_{Cu_2Mg}}{\rho_{Cu_2Mg}}}{\frac{X_{Cu_2Mg}^E M_{Cu_2Mg}}{\rho_{Cu_2Mg}} + \frac{(1 - X_{Cu_2Mg}^E) M_{Cu}}{\rho_{Cu}}} \quad (2-3)$$

où $X_{Cu_2Mg}^E$ est donné par la règle des leviers.

Avec $X_{Cu_2Mg}^E = 0,58$, $\rho_{Cu_2Mg} = 5,78 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{Cu} = 8,93 \text{ g/cm}^3$, on obtient $V_f = 0,84$, $\rho_E = 6,29 \text{ g/cm}^3$, et $X_E = 0,28$.

La fraction molaire des dendrites primaires de solution solide α -Cu(Mg) déterminée à partir de l'analyse des micrographies est donc de 72% alors que la règle des moments donne 91,7%.

En résumé, la solidification lente de l'alliage de composition Cu-8Mg entraîne la formation de dendrites primaires présentant une micro-ségrégation et d'agrégats eutectique α -Cu(Mg) + Cu_2Mg dans des proportions supérieures à ce qu'indique le diagramme de phases (28% au lieu de 8,3% à l'équilibre d'après la règle des moments). Ces observations peuvent être interprétées en utilisant le modèle de Scheil-Gulliver qui considère que la diffusion dans la phase solide est nulle mais infinie dans la phase liquide, et que les conditions de l'équilibre local s'appliquent à l'interface solide/liquide. Ainsi, lors de la solidification, le rejet de soluté (Mg) dans le liquide et l'évolution thermique du solidus conduisent à la création d'un gradient de concentration dans le solide.

Cette redistribution du soluté peut être calculée via l'équation de Scheil :

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1}$$

où C_s est la composition du solide, k est le coefficient de partition ($k = C_s/C_l$, avec C_l la composition du liquide) et f_s est la fraction de solide.

Nous avons utilisé la description thermodynamique de [1] afin de calculer la redistribution du soluté (Mg) au cours de la solidification de l'alliage Cu-8Mg. Les résultats sont montrés aux Figure 2-10 et Figure 2-11. On constate un assez bon accord entre les observations précédemment décrites et les valeurs obtenues via le modèle de Scheil-Gulliver. En effet, la fraction molaire de précipités primaires calculée (70%) est proche de celle déterminée sur les micrographies (72 %). Par ailleurs, le gradient de concentration calculé dans le solide primaire est en accord avec celui mesuré dans les dendrites : de 1 %at. Mg au centre (3,1 %at. pour la mesure) à 6,8 % at. en bordure des dendrites (6,8 % at. pour la mesure).

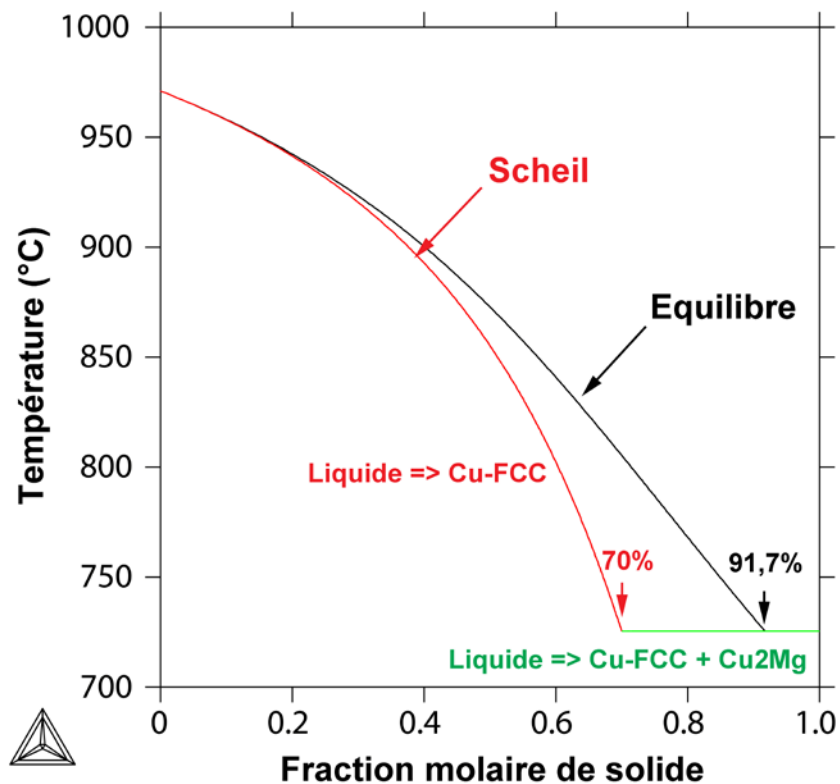


Figure 2-10: Evolution de la fraction molaire de solide calculée à l'équilibre et via le modèle de Scheil au cours du processus de solidification de l'alliage Cu-8Mg.

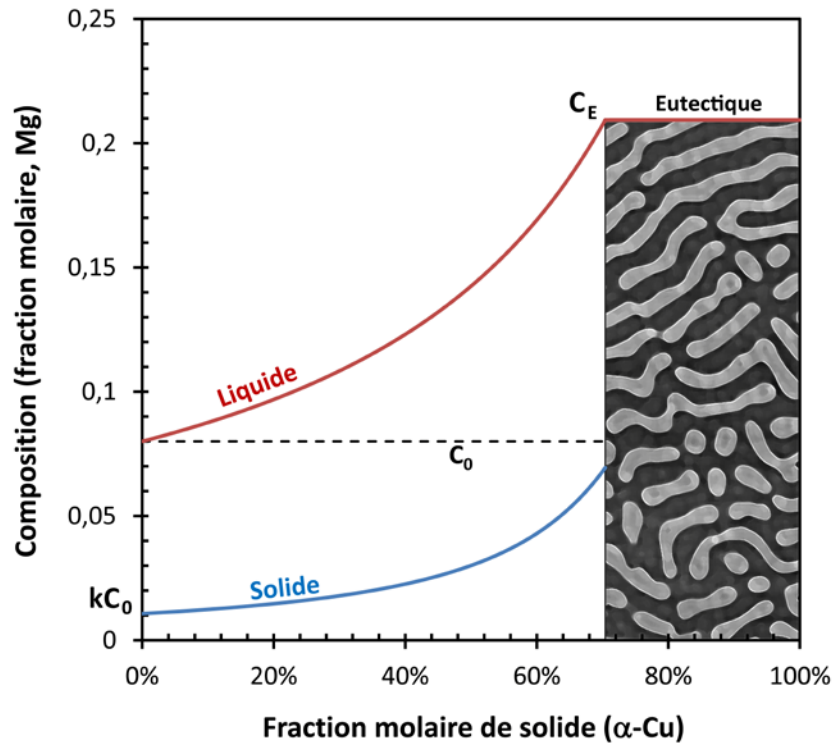


Figure 2-11: Redistribution du soluté (Mg) au cours de la solidification de l'alliage Cu-8Mg calculé via l'équation de Scheil.

Le second paramètre métallurgique du matériau est la distance interlamellaire moyenne dans la phase eutectique. Celle-ci est égale à $0,84 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,05 \mu\text{m}$. Cette distance est du même ordre de grandeur, bien que légèrement inférieure, à celle observée dans l'alliage de composition 100 % eutectique. La contribution de la phase eutectique au comportement mécanique et de transport de l'alliage Cu-8Mg sera discutée au cours du chapitre 3 à partir de l'étude des propriétés de l'alliage de composition 100 % eutectique.

Afin d'évaluer l'évolution microstructurale de l'alliage Cu-8Mg massif en lien avec les propriétés mécaniques et électriques, un traitement thermique à 400°C a été réalisé. Le choix de cette température permet de disposer de forces motrices de précipitation importantes. Ce traitement thermique permettrait d'optimiser le produit entre la densité et le rayon moyen de particules et donc l'incrément de durcissement induit par la précipitation. La durée de traitement thermique varie entre $\frac{1}{2}$ heure et 100 heures.

2.1.2.3. Evolutions microstructurales au cours d'un traitement thermique isotherme

La Figure 2-12 montre l'évolution microstructurale des échantillons après différentes durées de traitement thermique. Comme attendu, la fraction volumique de la phase eutectique n'évolue pas au cours du temps et reste environ égale à 25 %.

La taille moyenne des agrégats eutectiques et des grains de solution solide Cu(Mg) a été mesurée par la méthode des interceptes linéaires. La mesure des agrégats eutectiques s'apparentent à la mesure de l'espacement des bras dendritiques tandis que les grains de solution solide Cu(Mg) peuvent être définis comme le contour des dendrites. La méthode des interceptes linéaires consiste à tracer une série de droites dans les deux directions de la micrographie et à mesurer la longueur des segments interceptant la phase d'intérêt. La moyenne des longueurs de segments donne accès à la valeur recherchée.

Les tailles moyennes des agrégats eutectiques et des grains de solution solide Cu(Mg) n'évoluent pas au cours du traitement thermique et sont respectivement environ égales à 9 μm et 23 μm . De même, la distance interlamellaire moyenne de la phase eutectique est constante et environ égale à 0,8 μm . Ces résultats indiquent que les agrégats eutectiques et les grains de solution solide Cu(Mg) ne croissent pas, du fait probablement d'une faible mobilité des joints de grains à cette température (400°C) et pour ces dimensions. En effet pour des tailles de grains de plusieurs dizaines de microns, le rapport interface/volume n'est pas en faveur d'une croissance des grains. De même, l'absence d'évolution de la distance interlamellaire moyenne de la phase eutectique indique que les lamelles ne coalescent pas. Ceci peut s'expliquer par une diffusion trop faible du cuivre ($D_{Cu}^{Cu} \sim 6.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2], soit $L \sim 50 \text{ nm}$ pour $t = 100 \text{ h}$) et du magnésium ($D_{Mg}^{Cu} < D_{Cu}^{Cu}$) à cette température par rapport à la distance interlamellaire.

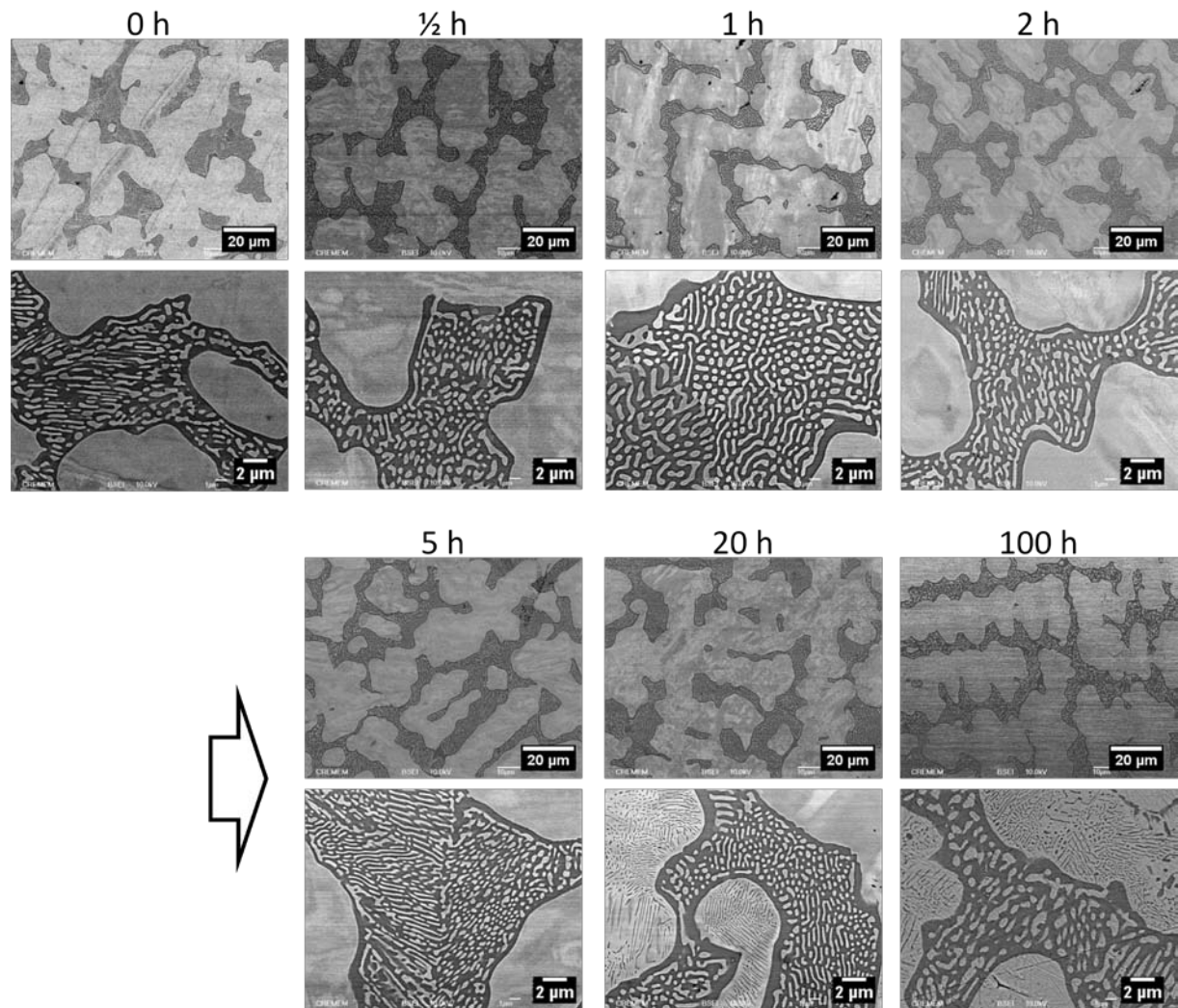


Figure 2-12 : Images MEB-FEG montrant l'évolution de la microstructure de l'alliage Cu-8Mg massif au cours d'un traitement thermique à 400°C pour deux grandissements différents en fonction de la durée du traitement thermique.

En revanche, on constate à partir de 5h en microscopie électronique à balayage l'apparition de précipités dans les grains de solution solide Cu(Mg) à l'interface dendrite/eutectique (Figure 2-13). Ces précipités ont la forme d'aiguilles et commencent à germer au bord de la phase eutectique, zone la plus enrichie en magnésium. Ils s'étendent à l'intérieur des grains au fur et à mesure du traitement thermique comme en attestent les images MEB réalisées à grandissement x5000. Celles-ci montrent que les précipités n'apparaissent pas au centre des grains après 20 h mais que c'est le cas après 100h.

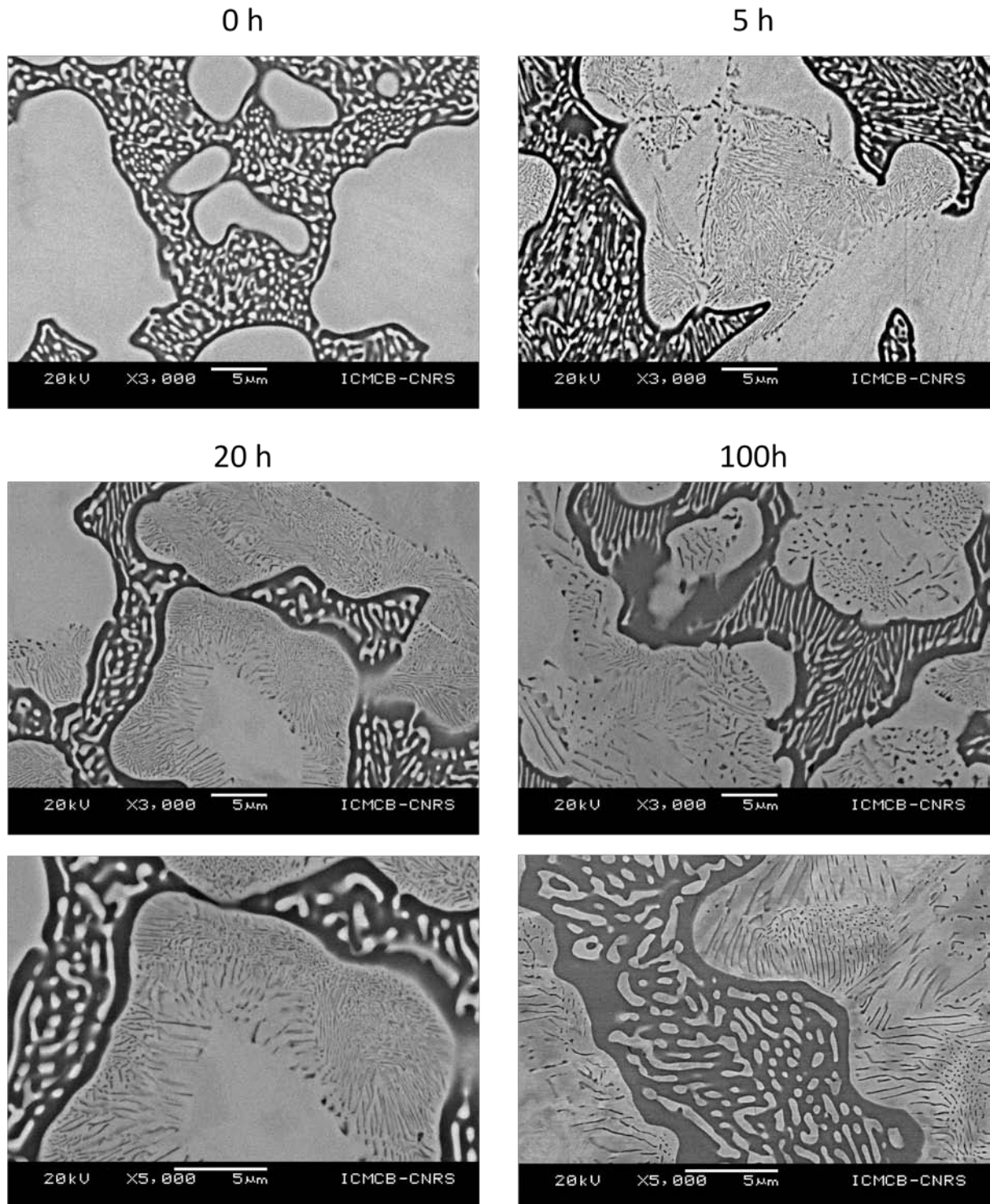


Figure 2-13 : Images MEB montrant l'apparition d'une précipitation à partir de 5 h de traitement thermique à proximité de la phase eutectique et s'étendant à l'intérieur des grains.

Alors qu'après un vieillissement de 5 h, seules quelques zones présentent des précipités, après 100h à 400°C la précipitation est présente dans tout le volume de l'échantillon comme l'atteste la micrographie électronique à balayage de la Figure 2-14.

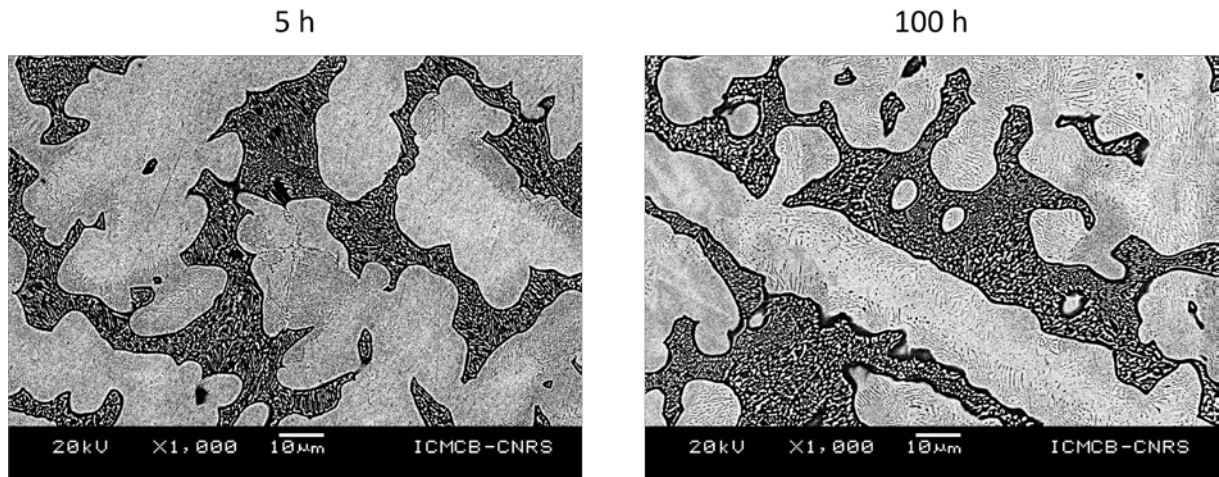


Figure 2-14 : Images MEB indiquant l'étendue de la précipitation au cours du temps. A 5h, des précipités ne sont observés que dans la zone au centre de l'image tandis que tout l'espace dendritique est concerné par la précipitation après 100 h de traitement thermique.

L'analyse en microsonde de Castaing montre que les zones où apparaissent ces précipités sont enrichies en magnésium et par conséquent appauvries en cuivre. On n'observe pas de gradient de composition en magnésium entre le centre et l'extérieur du grain différent de celui observé à l'état initial, ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas de diffusion de magnésium à longue distance dans le volume du grain (Figure 2-15). La répartition en magnésium constatée résulterait donc de la solidification plutôt que de la précipitation de cette phase. On observe d'ailleurs sur la cartographie de l'alliage vieilli 20 h des zones enrichies en magnésium mais dépourvues de précipités.

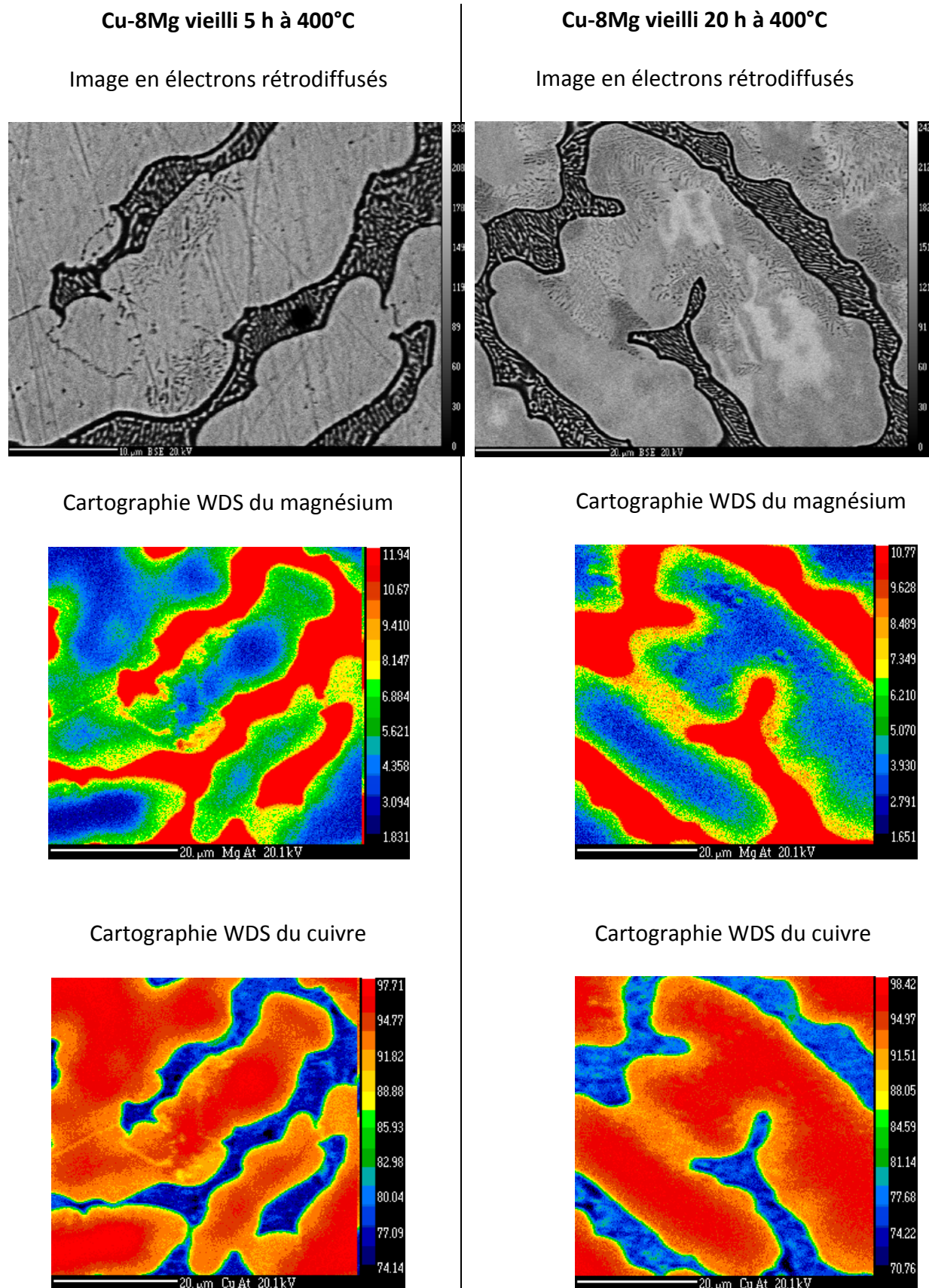


Figure 2-15 : Images MEB et cartographies WDS de l'alliage Cu-8Mg massif vieilli 5 h et 20 h à 400°C. Le gradient de concentration en magnésium fait apparaître les zones riches en précipités.

La sursaturation locale en magnésium confère à ces zones une force motrice de précipitation importante. L'hypothèse avancée est une décomposition de la solution solide sursaturée en une solution solide appauvrie et un composé stœchiométrique, en l'occurrence Cu_2Mg , comme schématisé sur la Figure 2-16.

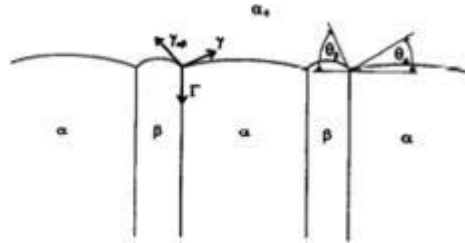


Figure 2-16 : Précipitation discontinue conduisant à une géométrie lamellaire: la solution solide mère α_0 se décompose en une structure lamellaire constituée d'une solution solide moins saturée α et d'un composé stœchiométrique β . [3]

Nous supposons d'après la localisation de la germination, la morphologie des précipités, l'avancée de la transformation sous forme de front et l'absence de diffusion à longue distance qu'il s'agit d'une précipitation discontinue. Cependant, d'après Manna et al. [4], la germination de précipités aux joints de grains ne serait pas le facteur déterminant dans le déclenchement de la précipitation discontinue. L'élément limitant serait plutôt la possibilité d'activer thermiquement la mobilité des joints de grains ou de tout autre site de germination non conventionnel (mâcles, interfaces eutectique/matrice, ...) [4, 5].

Il est alors légitime de se demander si les interfaces eutectique/matrice dans les alliages Cu-8Mg possèdent une mobilité suffisante pour initier une précipitation discontinue. Il est généralement admis que seuls les joints de grains à grand angle de désorientation peuvent être le site d'une germination hétérogène et ont la mobilité nécessaire à une précipitation discontinue [6]. D'après Manna et al. [4], la transformation eutectique étant elle-même un mode de réaction discontinu, l'interface entre la phase eutectique et la solution solide sursaturée peut être considérée comme une interface à grand angle de désorientation capable de supporter une réaction discontinue. En accord avec le mécanisme de Fournell et Clark [7], les interfaces eutectique/matrice de courbure majoritairement concave dans la direction de la matrice seraient des sites de germination favorables à une précipitation discontinue [4]. La précipitation observée dans les alliages Cu-8Mg a en effet été initiée sur ce type d'interfaces comme l'illustrent la Figure 2-13 et la Figure 2-15.

Une précipitation discontinue initiée aux interfaces eutectique/matrice a précédemment été observée dans des alliages Cu-Ag [4], Cu-In [4, 8], Cu-Sb [9, 10] et Cu-Mg [4, 11]. Chaim et al. [11] ont observé dans un échantillon Cu-3,5 %mass. Mg recuit 8h à 450°C, la germination de précipités aux joints de grains et de macles, et leur croissance sous forme de plaquettes à l'intérieur des grains (Figure 2-17). Les auteurs précisent que les précipités sont régulièrement espacés.

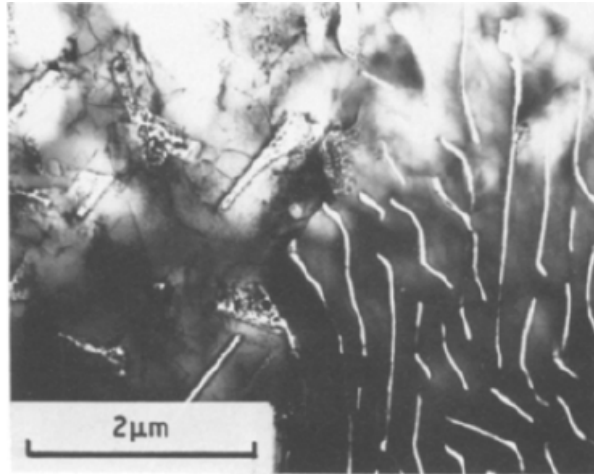


Figure 2-17 : Précipitation discontinue dans un échantillon massif de Cu-3,5 % mass. Mg vieilli 8 h à 450°C. [11]

2.1.3. Evolution des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage Cu-8Mg massif

2.1.3.1. Protocole expérimental

La tenue mécanique des matériaux est évaluée à partir d'essais de micro-dureté. Les mesures sont réalisées avec un indenteur Leica VMHT équipé d'une pointe pyramidale en diamant de type Vickers. L'indentation est effectuée avec une charge de 200 gf (1,96 N), à une vitesse de 40 µm/s et une durée de charge de 10 secondes. Pour chaque échantillon, la valeur prise en compte est la moyenne de dix mesures. La charge appliquée a été choisie pour englober la contribution de chaque phase présente dans l'échantillon sans entraîner de déformation plastique importante. La charge répondant le mieux à ces exigences (200 gf) laisse une empreinte carrée bien définie entourée d'une légère vaguelette (Figure 2-18),

signe que la limite d'élasticité est juste dépassée et que la déformation est au début du domaine plastique. Les diagonales mesurent environ 49 μm .

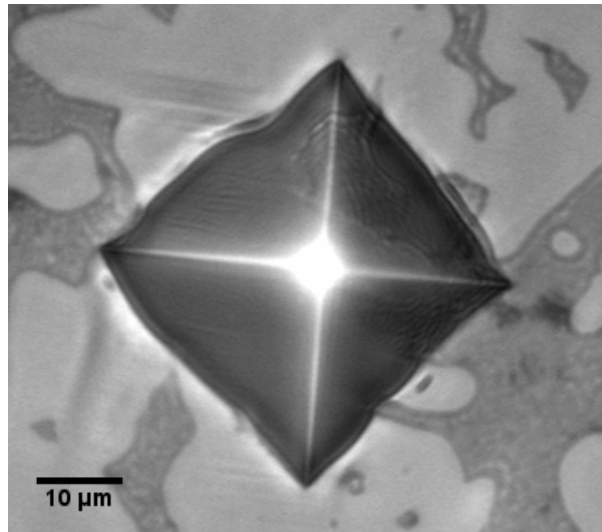


Figure 2-18 : Empreinte de dureté Vickers réalisée sur l'alliage Cu-8Mg massif avec une charge de 200 gf.

La limite d'élasticité est calculée à partir de la moyenne des valeurs de dureté en multipliant cette dernière par le facteur de Taylor. Ce facteur vaut 3,06 dans le cas d'une structure cubique faces centrées telle que la solution solide Cu(Mg) dont les grains sont orientés aléatoirement [12].

Les propriétés électriques du matériau sont quant à elles mesurées avec la méthode des « 4 pointes ». Cette technique a été décrite pour la première fois par Valdes en 1954 [13] puis améliorée par Smits [14] qui détermine différents facteurs de correction en considérant plusieurs géométries de mesures et d'échantillons. La mesure, dont le principe est schématisé sur la Figure 2-19, consiste à appliquer quatre pointes alignées et équidistantes par simple pression sur l'échantillon et à mesurer la différence de potentiel V induite entre les deux pointes internes lors du passage du courant i entre les deux pointes externes. L'échantillon se présente sous la forme d'une pastille. Son épaisseur doit être relativement faible afin de pouvoir mesurer une résistance car l'alliage de cuivre est un bon conducteur électrique. L'échantillon a donc été aminci et poli jusqu'à une épaisseur d'environ 150 μm . Cette préparation permet également d'éliminer toute rugosité qui nuirait à la précision de la mesure.

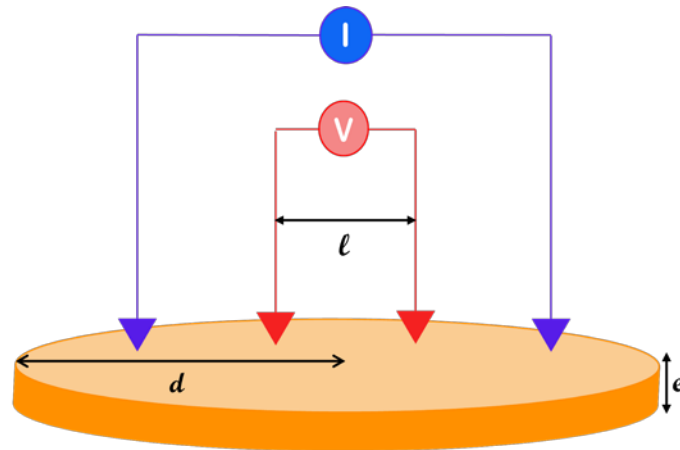


Figure 2-19 : Schéma de principe de la mesure de résistivité électrique par la méthode des « 4 pointes ».

Le multimètre Keithley 2400 a été utilisé comme source de courant et comme voltmètre. Afin de s'affranchir des forces électromotrices dues aux contacts, ce dernier est choisi avec une grande impédance interne par rapport à celle de l'échantillon. Un courant continu de 0,5 A est appliqué. La technique d'inversion de courant est utilisée pour s'affranchir des tensions thermoélectriques liées à l'apparition d'un gradient de température au sein de l'appareillage. La résistance de l'échantillon est alors $(V1+V2/2i)$ où $V1$ est la différence de potentiel mesurée dans le sens direct du courant et $V2$ dans le sens inverse.

L'échantillon étant considéré comme semi-infini par rapport à l'espacement entre les pointes, sa résistivité s'exprime par :

$$\rho = \left(\frac{V1 + V2}{2i} \right) / K \quad (2-4)$$

où κ est un facteur de forme qui dépend des différentes grandeurs l , d et e .
La valeur de la résistivité prise en compte est la moyenne de dix mesures.

2.1.3.2. Limite d'élasticité et conductivité électrique de Cu-8Mg massif

L'évolution temporelle de la limite d'élasticité et de la conductivité électrique de l'alliage Cu-8Mg au cours d'un traitement thermique à 400°C est représentée sur la

Figure 2-20. Les valeurs correspondant à l'alliage de composition 100% eutectique, à la solution solide de cuivre contenant 4,1 % atomique de magnésium et au cuivre pur γ sont également reportées.

La limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg massif à l'état initial est égale à 459 MPa, c'est-à-dire 20 fois celle du cuivre pur (environ 25 MPa). Elle est encadrée par la limite d'élasticité de la solution solide et celle du composé 100 % eutectique qui représentent respectivement la borne inférieure (253 MPa) et supérieure (1042 MPa). La loi des mélanges permet de rendre compte de la contribution de chacune des deux phases aux propriétés mécaniques du composé d'étude comme l'illustre le calcul suivant :

$$253 \text{ MPa} \times (100 \% - 28 \%) + 1042 \text{ MPa} \times 28 \% = 474 \text{ MPa}, \quad (2-5)$$

en rappelant que la fraction volumique de la phase eutectique dans l'alliage Cu-8Mg massif est de 28 %.

Sa conductivité électrique à l'état initial est quant à elle presque trois fois inférieure à celle du cuivre pur, soit une conductivité électrique égale à 35 % IACS. Elle est légèrement inférieure à celle de la solution solide mais supérieure à celle du composé 100 % eutectique.

On peut distinguer deux domaines dans l'évolution de la limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg massif au cours d'un traitement thermique isotherme. Jusqu'à 5 h, celle-ci est quasiment constante puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre 560 MPa après 100 h, soit une augmentation de 22 %. L'évolution temporelle de la conductivité électrique est quelque peu différente. En tenant compte de l'erreur sur la mesure, on peut considérer que sa valeur est à peu près constante jusqu'à 5 h. On observe ensuite une augmentation de la conductivité électrique entre 5 h et 20 h. Le composé d'étude atteint alors une conductivité de 23,5 MS/m. Puis la conductivité diminue rapidement entre 20 h et 100 h et devient légèrement plus faible que celle du composé 100 % eutectique (- 3 %).

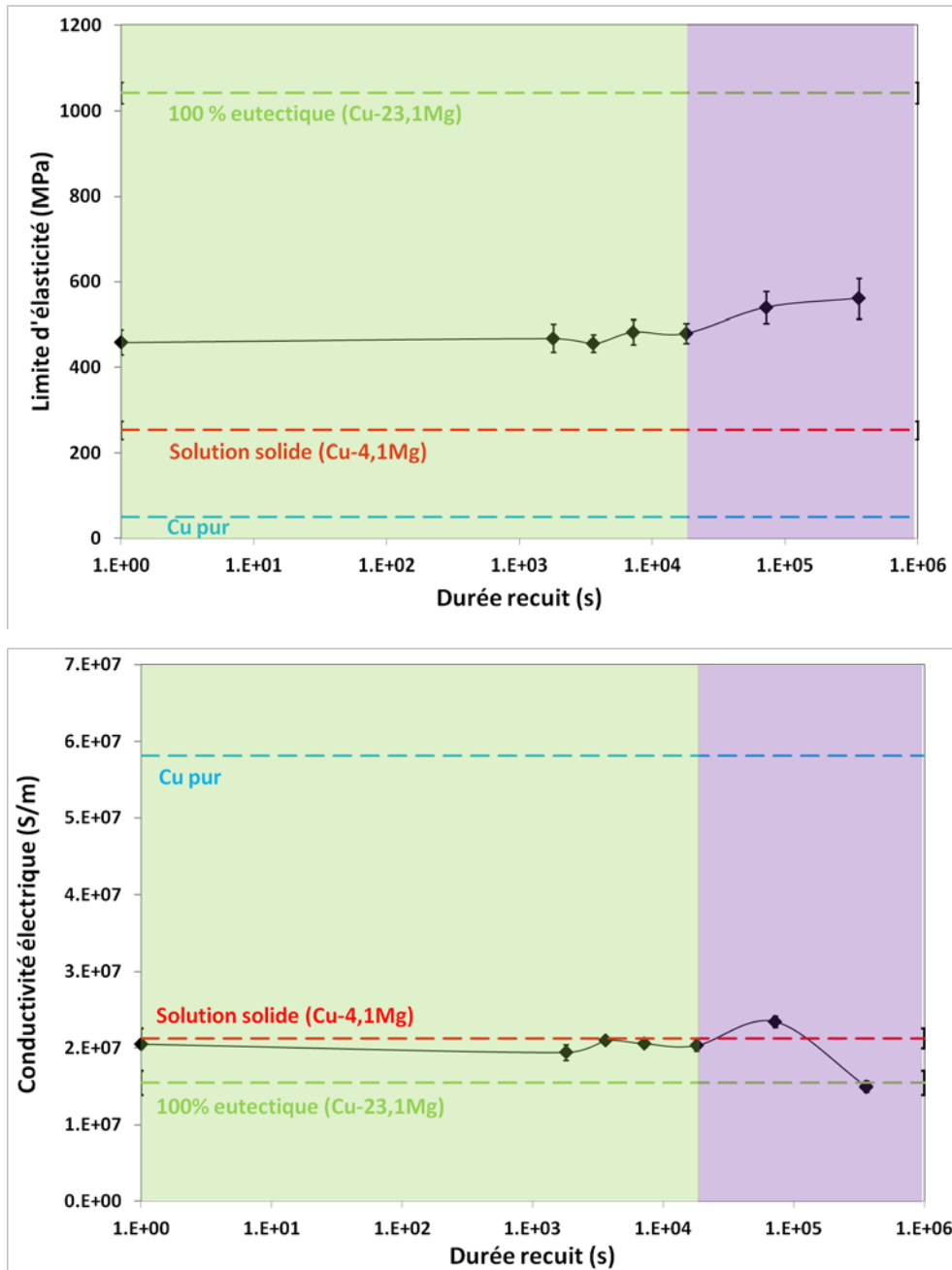


Figure 2-20 : Evolution de la limite d'élasticité et de la conductivité électrique de l'alliage Cu-8Mg massif au cours d'un traitement thermique à 400°C. Les propriétés mécaniques et électriques des états de références sont également représentées.

Les couples de propriétés limite d'élasticité – conductivité électrique obtenus pour les alliages Cu-Mg massifs de l'étude sont comparés à ceux des alliages conventionnels (Figure 2-21). De manière générale, on constate que les alliages Cu-Mg sont plus conducteurs que l'ensemble des autres alliages et offrent un très bon compromis résistance/conductivité. Par ailleurs, le composé 100 % eutectique, de manière remarquable, conduit à un compromis identique à celui des alliages Cu-Be reconnus comme étant les meilleurs candidats.

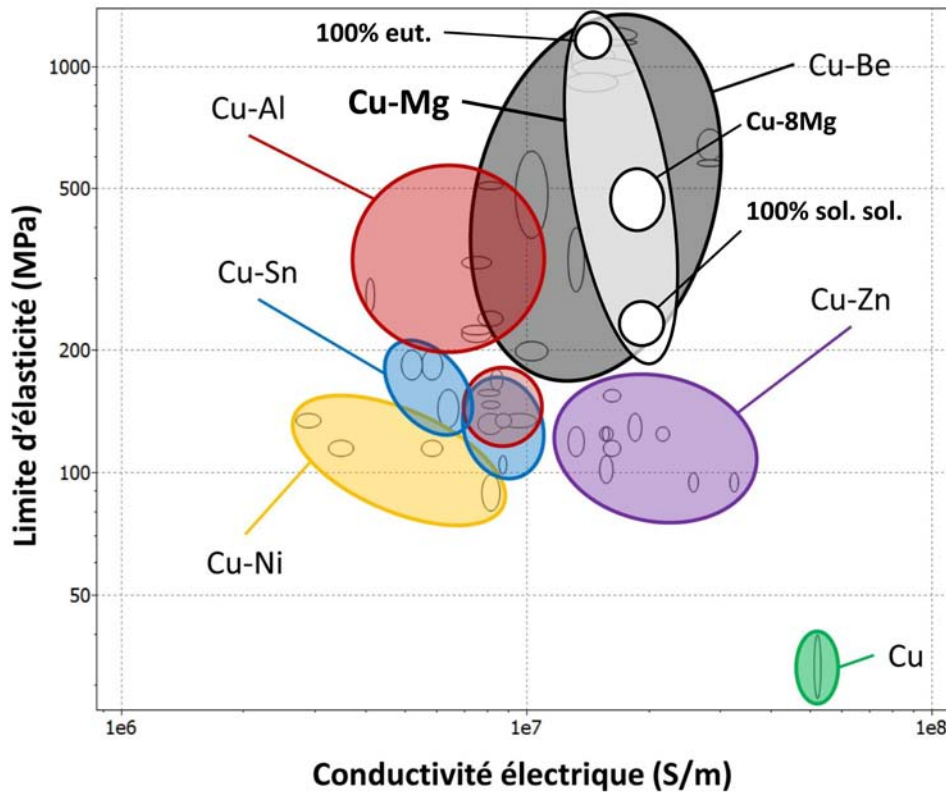


Figure 2-21 : Comparaison des couples de propriétés limite d'élasticité- conductivité électrique obtenus pour les alliages Cu-Mg massifs avec ceux des alliages conventionnels.

L'alliage Cu-8Mg massif présente une limite d'élasticité élevée à l'état initial grâce à la combinaison de deux mécanismes de durcissement. D'une part, la présence de 3 à 7 % atomique de magnésium dans les grains de cuivre engendre un mécanisme de durcissement par solution solide. D'autre part, la présence d'une phase eutectique dans l'espace interdendritique conduit à un durcissement par effet composite. Ce dernier est proportionnel à la fraction volumique de phase eutectique, de la même manière que le durcissement des aciers ferrito-perlitique est proportionnel à la fraction volumique de perlite [15]. En faisant une analogie avec la perlite dans les aciers, la distance interlamellaire de la phase eutectique est également un facteur déterminant. En effet, dans le cas de la perlite, la limite d'élasticité varie avec la distance interlamellaire selon une loi du type Hall-Petch [15]. L'effet de la fraction volumique de phase eutectique et de la distance interlamellaire sur les propriétés mécaniques sera quantifié à l'aide d'un modèle développé pour une structure perlite/ferrite et discuté dans le chapitre 3.

Ces deux mécanismes de durcissement conduisent à une conductivité électrique plus faible que celles du cuivre pur et de la solution solide Cu-4,1 % at. Mg du fait de la présence

d'atomes de magnésium en solution solide et d'une importante fraction volumique de phase eutectique qui sont autant d'obstacles au déplacement des électrons comme cela a été décrit dans le chapitre précédent.

Les paramètres microstructuraux de l'alliage n'évoluant pas pendant 5 h de traitement thermique, ses propriétés mécaniques et électriques n'évoluent donc pas non plus dans ce laps de temps.

L'augmentation de la limite d'élasticité à partir de 5 h de vieillissement résulte de l'apparition de précipités aux joints de grains. Cette précipitation engendre un appauvrissement de la solution solide en solutés qui se traduit par une augmentation de la conductivité électrique entre 5 h et 20 h. Cette dernière diminue ensuite lorsque l'appauvrissement de la solution solide ne contrebalance plus la croissance des cellules de précipités vers l'intérieur des grains.

2.2. Evolutions microstructurales lors d'un refroidissement ultra rapide et propriétés résultantes

2.2.1. Procédure expérimentale

2.2.1.1. Elaboration

Les alliages cuivre-magnésium élaborés par la technique de melt-spinning sont obtenus sous forme de rubans. Ce processus d'élaboration conduit à une solidification rapide du matériau grâce à un refroidissement de l'ordre de 10^6 K/s. Pour cela, trois billes d'alliage cuivre-magnésium d'environ 3 g chacune, préparées selon la méthode décrite précédemment, sont introduites dans une buse en quartz percée à sa base d'un orifice circulaire. L'alliage est fondu par induction sous vide secondaire. Le mélange est porté bien au-dessus de son point de fusion et sa température est évaluée à l'aide d'un pyromètre. Le liquide est alors projeté par une surpression d'hélium de 200 mbar sur une roue en acier. La roue tourne avec une vitesse tangentielle de 20 m/s, ce qui permet une hypertrempe du matériau (Figure 2-22). Cette élaboration a été réalisée en collaboration avec Patrick Ochin à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est.

Le ruban mesure environ 50 μm d'épaisseur, 10 mm de large et plusieurs mètres de long. Sa composition, contrôlée par spectrométrie d'émission optique à source plasma (ICP-OES), est Cu-8,1% at. Mg. La composition reste la même que celle des billes introduites initialement. Il n'y a donc pas de perte de magnésium par évaporation avec ce protocole de synthèse. Cet alliage sous forme de ruban est par la suite nommé Cu-8Mg par souci de simplicité.

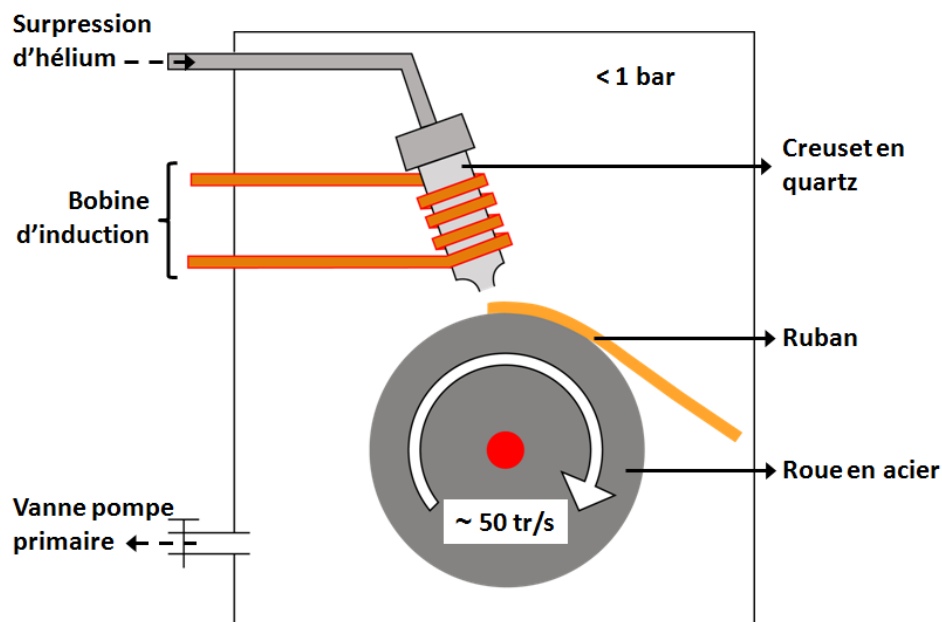


Figure 2-22 : Schéma du dispositif de melt-spinning.

Comme pour les échantillons massifs, le vieillissement des rubans s'effectue dans un four tubulaire horizontal après encapsulation dans un tube en quartz scellé sous vide primaire. De l'éponge de titane est placée dans le tube en quartz pour des durées de traitement thermique supérieures à une heure. La trempe est réalisée en plongeant l'échantillon directement en sortie de four dans l'eau glacée.

2.2.1.2. Caractérisations chimiques et microstructurales

Les rubans sont préparés pour l'observation en microscopie électronique à balayage selon le même protocole que celui décrit pour les échantillons massifs (cf. page 59). La caractérisation des microstructures est effectuée avec un microscope électronique à

balayage couplé à un canon à émission de champ (MEB-FEG) à cathode froide JEOL JSM 6700F opérant à 10 kV.

Pour l'observation en microscopie électronique en transmission (MET), des disques de 3 mm de diamètre ont été découpés dans le ruban puis préparés par bombardement ionique. L'appareillage utilisé est le Precision Ion Polishing System 691 (Gatan, Inc.), opérant avec une tension d'accélération des ions argon de 3 keV, une inclinaison des canons de $+8^{\circ}/-8^{\circ}$ et une vitesse de rotation de l'échantillon de 4 tours par minute.

L'étude des microstructures est réalisé avec un microscope électronique en transmission JEOL JEM-2100F et JEOL JEM-2200FS, opérant tous deux à 200 kV.

2.2.2. Evolutions microstructurales

2.2.2.1. Refroidissement ultra rapide d'un alliage Cu-8Mg : étude de l'état brut de trempe

L'analyse du ruban à l'état initial (brut de trempe) par microscopie électronique à balayage montre que sa structure est hétérogène (Figure 2-23). Il présente à la fois une structure de solidification dendritique et une structure granulaire. Cette dernière se compose de grains de solution solide de cuivre et de magnésium (analyse chimique réalisée en spectrométrie par sélection d'énergie) de taille submicronique. De nombreuses porosités de quelques micromètres sont aussi à noter.

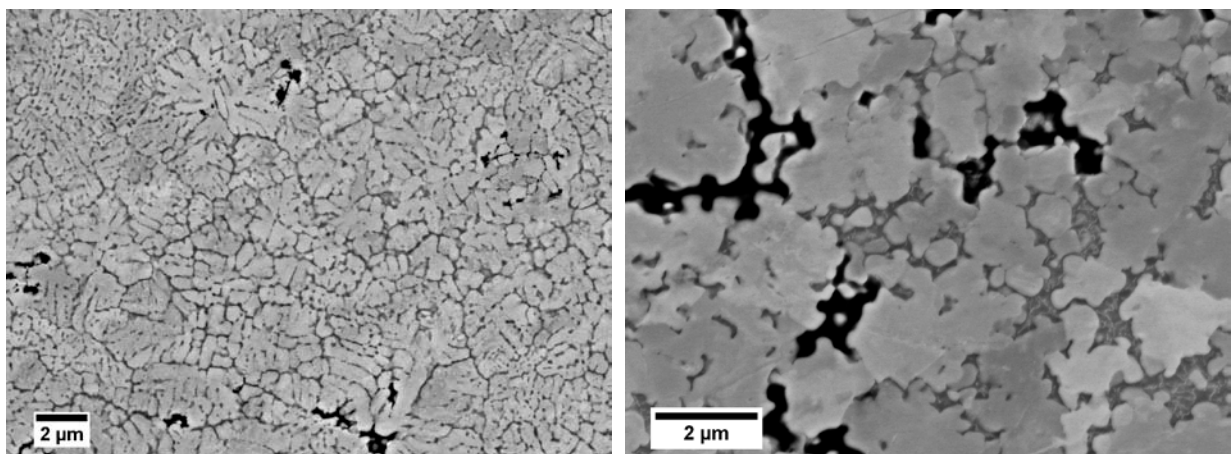


Figure 2-23 : Microstructure du ruban Cu-8Mg à l'état initial observée en MEB-FEG. On distingue des structures dendritiques et granulaires et de nombreuses porosités.

On observe également dans la matrice de cuivre la présence d'une phase eutectique très fine (Figure 2-24). Cette phase est composée de zones riches en magnésium et de fines lamelles de cuivre de quelques dizaines de nanomètre de large. Sa fraction volumique est estimée à 22 % par analyse d'images.

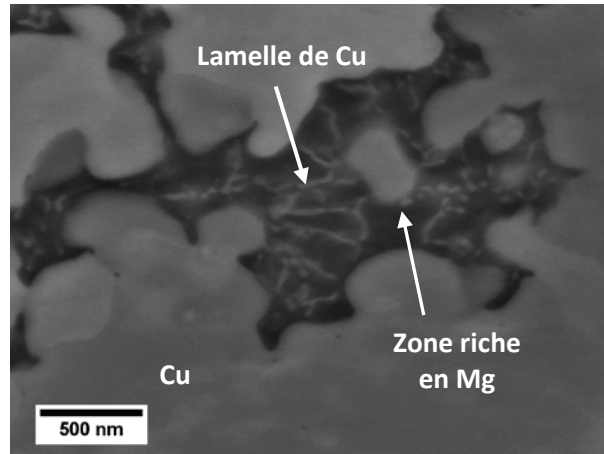


Figure 2-24 : Image MEB-FEG de la microstructure obtenue par melt-spinning à l'état trempé montrant une phase eutectique très fine entourée d'une matrice de cuivre.

Les micrographies réalisées en microscopie électronique en transmission montrent la présence d'une phase entourant des grains de cuivre (analyse chimique réalisée en spectrométrie par sélection d'énergie) (Figure 2-25a et b). Sa taille moyenne est de l'ordre de 45 nm tandis que celle des grains de cuivre est de l'ordre de 260 nm. Le procédé de melt-spinning caractérisé par une hypertrempe (10^6 K/s) permet donc d'obtenir une microstructure ultra-fine. On constate la présence de dislocations dans les grains de cuivre à proximité de la seconde phase ce qui indique que le procédé de synthèse induit des contraintes au sein du matériau (Figure 2-25c). On observe en outre, un contraste à l'intérieur de la seconde phase faisant apparaître des zones sphériques d'une dizaine de nanomètres aléatoirement réparties (Figure 2-25d, e et f).

L'analyse chimique de la seconde phase réalisée en EDX-STEM révèle que sa composition moyenne en magnésium est d'environ 34 % atomique comme l'illustre la Figure 2-26. Les zones sphériques apparaissant en foncé sur la micrographie réalisée en mode électrons rétrodiffusés s'avèrent être des zones riches en cuivre. Le contraste chimique permet par ailleurs de distinguer les lamelles de cuivre à l'intérieur de cette seconde phase. Cette dernière s'apparente donc à une phase eutectique constituée d'une importante fraction volumique de Cu_2Mg . La concentration en magnésium dans les grains à proximité de cette phase eutectique a aussi été mesurée et varie entre 4 et 8 % atomique.

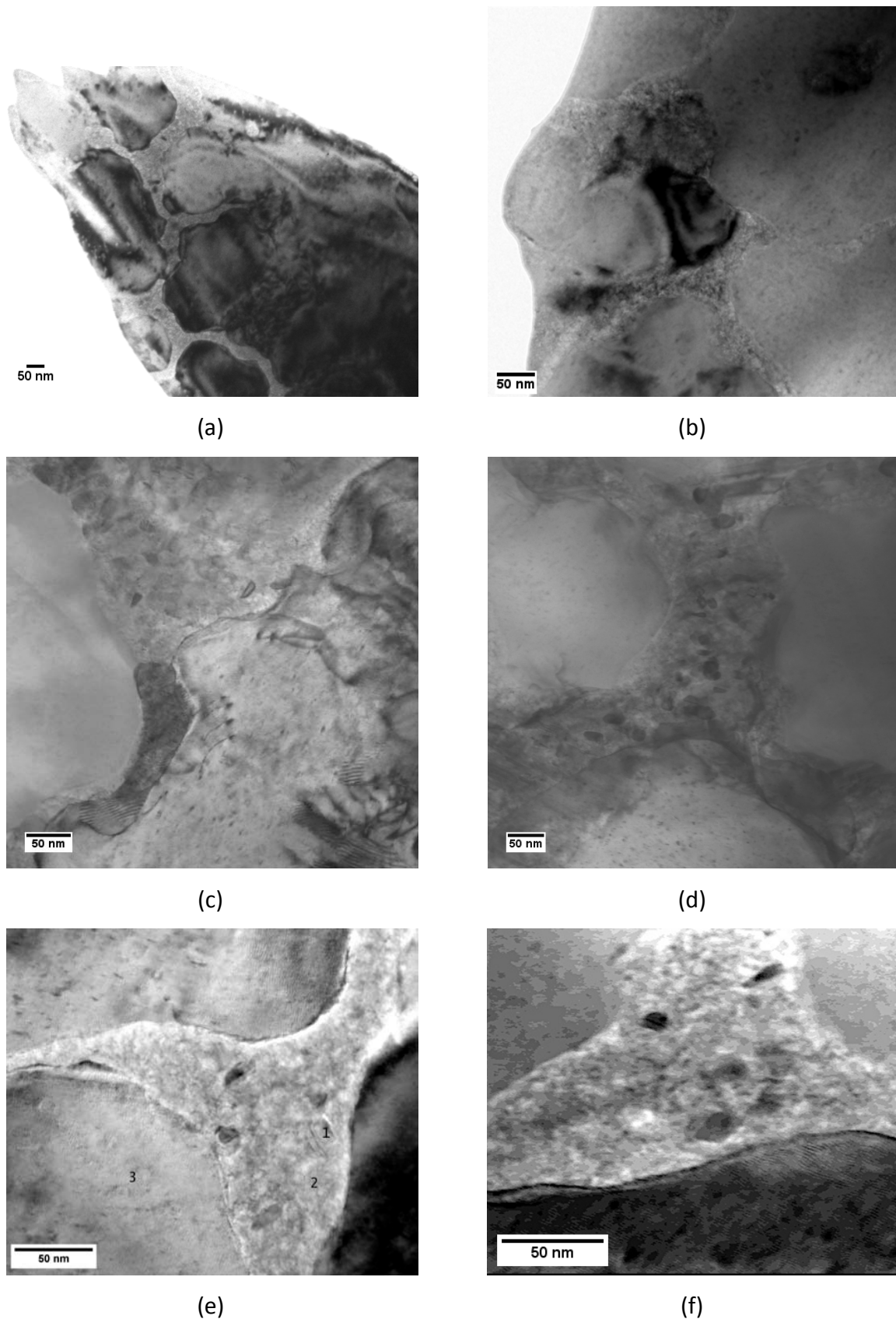


Figure 2-25 : Images MET (champ clair) montrant (a),(b) une phase ultrafine entourant les grains de cuivre et (c) la présence de dislocations. Détails de la seconde phase avec la présence de zones foncée à l'intérieur (d) en champ clair et (e),(f) en STEM.

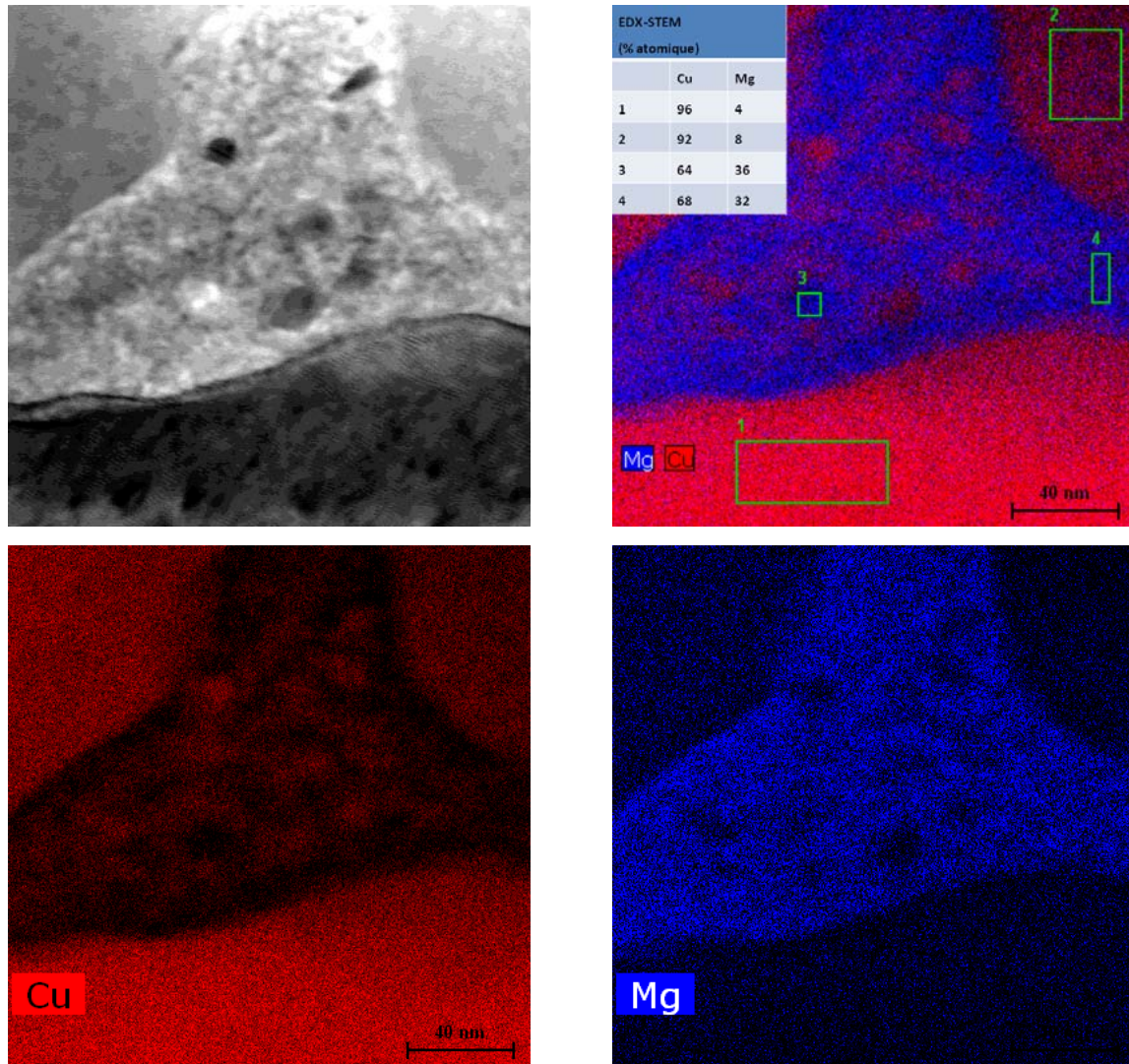


Figure 2-26 : Analyse chimique de la phase eutectique par EDX-STEM.

En résumé, malgré des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^6 K/s, la trempe par melt-spinning de l'alliage Cu-8Mg conduit à la formation d'une microstructure de solidification qui présente de nombreuses caractéristiques communes avec le matériau massif (faibles vitesses de refroidissement). En effet, on retrouve des dendrites de solution solide α -Cu(Mg) issues de la cristallisation primaire et une région interdendritique de microstructure eutectique constituée des phases Cu(Mg) et Cu_2Mg . Comme pour l'alliage massif, la fraction volumique de ces îlots eutectiques est proche de celle calculée par le modèle de Scheil.

Comme le montre la Figure 2-27, il existe au moins deux moyens d'abaisser l'énergie d'un liquide surfondu : la cristallisation primaire et la cristallisation polymorphe. Sur cette

figure sont représentées de façon schématique les variations des énergies de Gibbs des différentes phases impliquées pendant la solidification, en fonction de la composition et pour une température inférieure à la température de fusion. Cette représentation des énergies a un lien direct avec le diagramme de phases : pour les compositions faibles en soluté, $C < C_{\alpha}^{eq}$, la solution solide α riche en Cu est la phase la plus stable car dans ce domaine de composition elle a la plus basse énergie, entre C_{α}^{eq} et C_{Cu_2Mg} les courbes de la solution solide α et du composé intermétallique Cu_2Mg possèdent une tangente commune représentant l'équilibre entre ces deux phases. A cette température, la phase liquide ne correspond jamais à un minimum d'énergie, quelle que soit la composition. Le calcul des courbes d'énergie libre à toutes les températures permet donc, en recherchant le minimum d'énergie du système, de déterminer les différents domaines de phases. Le point d'intersection de deux courbes de Gibbs définit la température T_0 où deux phases de composition identique ont la même énergie libre de Gibbs. Dans un diagramme binaire, les températures T_0 sont localisées dans les domaines biphasés. Le calcul des températures T_0 est intéressant car il permet de déterminer les limites théoriques pour une transformation sans diffusion [16].

Ce calcul réalisé pour le système Cu-Mg (Figure 2-28) montre que la cristallisation polymorphe de l'alliage Cu-8Mg est thermodynamiquement possible. Cependant, elle n'a pas lieu, ce qui suggère que les vitesses de trempes ne sont pas suffisamment élevées pour empêcher la diffusion et la partition des éléments. Cela conduit alors à la cristallisation primaire de la solution solide suivie de la formation d'une seconde phase par cristallisation eutectique.

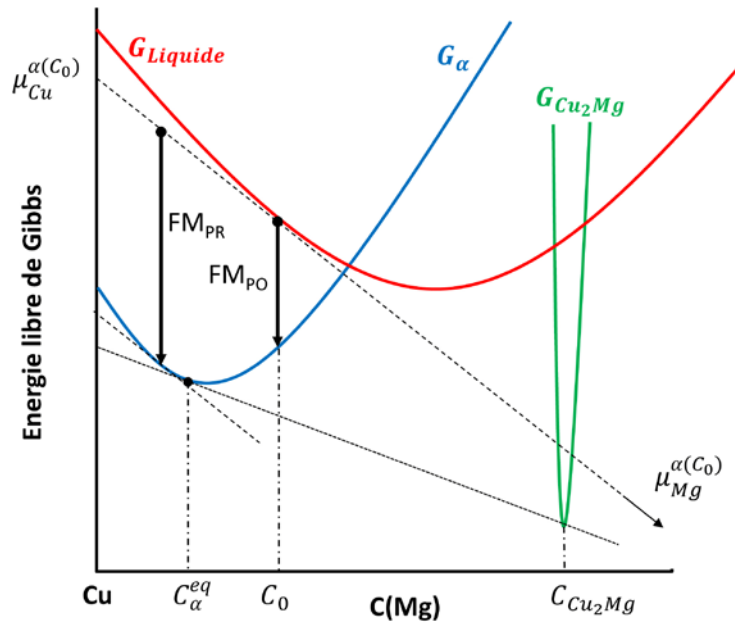


Figure 2-27 : Diagramme d'énergie de Gibbs de la solution solide α , du composé Cu_2Mg et de la phase liquide en surfusion. FM_{PO} représente la force motrice de la cristallisation polymorphe.

FM_{PR} représente la force motrice instantanée de cristallisation primaire de la phase α . $\mu_{Cu}^{\alpha(C_0)}$ et $\mu_{Mg}^{\alpha(C_0)}$ sont respectivement les potentiels chimiques de Cu et Mg.

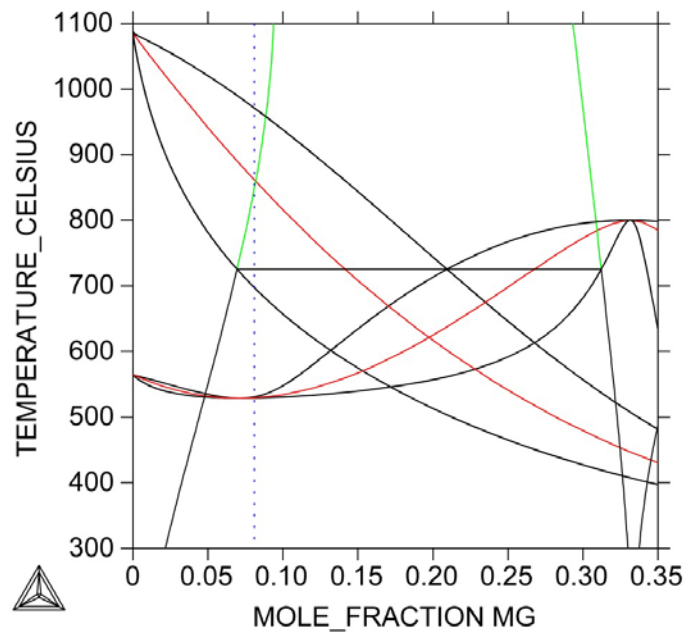


Figure 2-28 : Diagramme de phases calculé du système Cu-Mg montrant les courbes T_0 en rouge, les extensions métastables du liquidus et du solidus en noir aux températures inférieures à 725°C et celles du solvus en vert. Pour l'alliage Cu-8Mg, un degré de surfusion tel que le mélange soit maintenu à l'état liquide vers 860°C permettrait une cristallisation polymorphe.

La force motrice instantanée de cristallisation primaire, FM^{PR} , est également représentée à la Figure 2-27. Elle correspond à la différence entre les moyennes arithmétiques des potentiels chimiques de Cu et Mg dans la phase liquide à la composition C_0 et dans la solution solide α à une composition qui maximise cette différence. Le principe de ce calcul est illustré à la Figure 2-27 avec l'utilisation des tangentes qui donnent les potentiels chimiques de Cu et Mg dans les deux phases solutions impliquées. On peut légitimement penser, compte tenu de la vitesse de trempe élevée, qu'une force motrice importante associée à la surfusion de la phase liquide favorise la germination des cristaux de solution solide et limite leur croissance. Le soluté, rejeté à l'interface solide/liquide, enrichit le liquide en magnésium jusqu'à ce que sa composition atteigne le point eutectique.

Le chemin de solidification des rubans de composition Cu-8Mg présente donc de nombreuses similitudes avec l'échantillon massif dont nous avons discuté les possibles causes. On notera cependant trois différences majeures : (1) un affinement de la microstructure dans le cas des rubans (dimensions moyennes respectives des grains et des agrégats eutectiques : 260 nm et 45 nm dans les rubans contre 23 μm et 9 μm dans les alliages massifs) pour les raisons précédemment évoquées, (2) la présence de zones eutectiques anormales (Figure 2-26) constituées de grains équiaxes remplaçant les lamelles de cuivre observées dans la microstructure eutectique lamellaire dite normale, et (3) un enrichissement en magnésium des grains de cuivre conduisant à leur sursaturation.

Une microstructure eutectique anormale est généralement observée au cours de la solidification lorsque la surfusion dépasse une valeur critique. En effet, l'affinement des lamelles avec l'augmentation de la surfusion entraîne le stockage d'une grande quantité d'énergie interfaciale (en comparaison à la diminution d'énergie volumique induite par la différence d'énergie de Gibbs entre le solide et le liquide surfondu). La réduction de l'énergie interfaciale agit alors comme une force motrice pour provoquer la fragmentation des lamelles ce qui entraîne la transformation de l'eutectique lamellaire en une microstructure équiaxe caractéristique d'un eutectique anormal. Bien que nous n'ayons pas pu le mettre en évidence, il est probable que la transition normale-anormale observée dans certaines

régions résulte d'une trempe inhomogène du ruban ; la vitesse de trempe du volume en contact avec la roue étant supérieure à celle de la face libre opposée.

Le calcul des extensions métastables du solidus et du liquidus (Figure 2-28) permet de suivre l'évolution de la composition de la solution solide et de la phase liquide au delà de leur domaine de stabilité. Dans le cas présent, la trempe depuis la phase liquide de l'alliage Cu-8Mg entraîne la formation de grains dendritiques de α -Cu(Mg) sursaturés pouvant présenter un taux de magnésium jusqu'à 8 % atomique.

A l'état initial, une précipitation peut être observée dans certains grains tandis que les grains adjacents en sont exempts (Figure 2-29). L'hypothèse d'une précipitation induite par un vieillissement à température ambiante ou activée lors de la préparation de la lame mince peut être écartée. La préparation par bombardement ionique, dont la durée est environ 2h, conduit à un échauffement local du matériau autour de 200°C. A cette température et pour cette durée, la longueur caractéristique du magnésium est de l'ordre de l'angström.

L'explication la plus probable serait une variation de composition d'un grain à l'autre, comme cela a pu être constaté par Li et al. dans des alliages Al-Cu et Al-Zn synthétisés par melt-spinning [17], conduisant à une précipitation au cours du refroidissement dans les grains de solution solide sursaturée. Cette variation de composition pourrait résulter de vitesses de solidification localement différentes liées à des variations d'épaisseur du ruban. La force motrice de précipitation étant importante dans les grains de solution solide fortement sursaturée, des précipités peuvent apparaître lors du refroidissement, alors que la précipitation dans les autres grains nécessitera d'être activée thermiquement. Quoi qu'il en soit, la formation de précipités de seconde phase dans les grains de solution solide reste marginale et la trempe sévère liée au melt-spinning, a plutôt tendance à inhiber la précipitation.

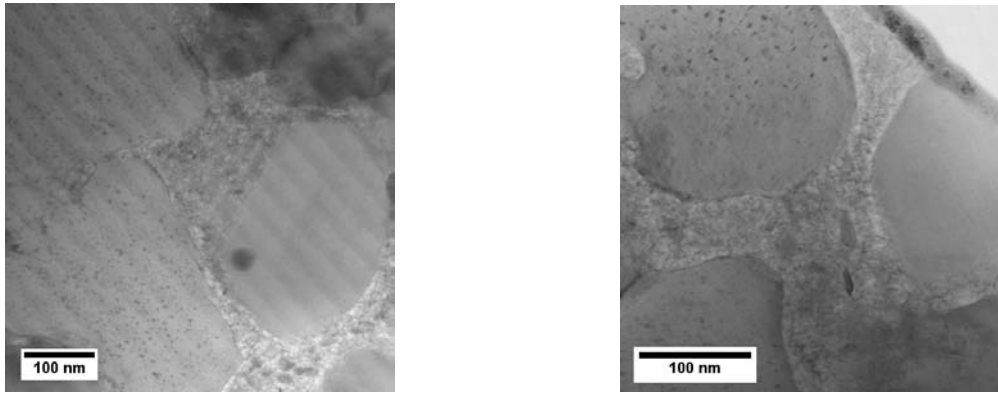


Figure 2-29 : Images STEM montrant la précipitation dans certains grains à l'état initial.

2.2.2.2. Evolutions microstructurales au cours d'un traitement thermique isotherme

Au cours d'un traitement thermique isotherme, la phase eutectique coalesce comme l'illustre la Figure 2-30. Sa fraction volumique reste constante et environ égale à 22 % tandis que sa dimension moyenne, calculée par la méthode des interceptes linéaires, passe de 45 nm à l'état initial, à 230 nm après 100h à 400°C.

On observe dans le même temps un grossissement des grains de solution solide de cuivre dont la taille moyenne augmente au cours du traitement thermique, passant de 260 nm à l'état initial, à 590 nm après 20h et 740 nm après 100h, comme illustré sur la Figure 2-31. L'analyse chimique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons n'a pas permis de déterminer l'évolution de la composition chimique des grains.

Le mécanisme proposé pour expliquer la coalescence de la phase eutectique est une diffusion le long des joints de grains gouvernée par la diminution de la tension interfaciale et conduisant à une morphologie globulaire. La topologie 3D de la phase eutectique est alors affectée et le mouvement des joints de grains est rendu possible. Dès lors, l'importante mobilité des joints de grains entraîne la croissance des grains vers un état plus stable. On remarque notamment la présence de sous-joints de grains (Figure 2-32a) ainsi que de globules de seconde phase aux joints de grains et à l'intérieur des grains de cuivre (Figure 2-32b).

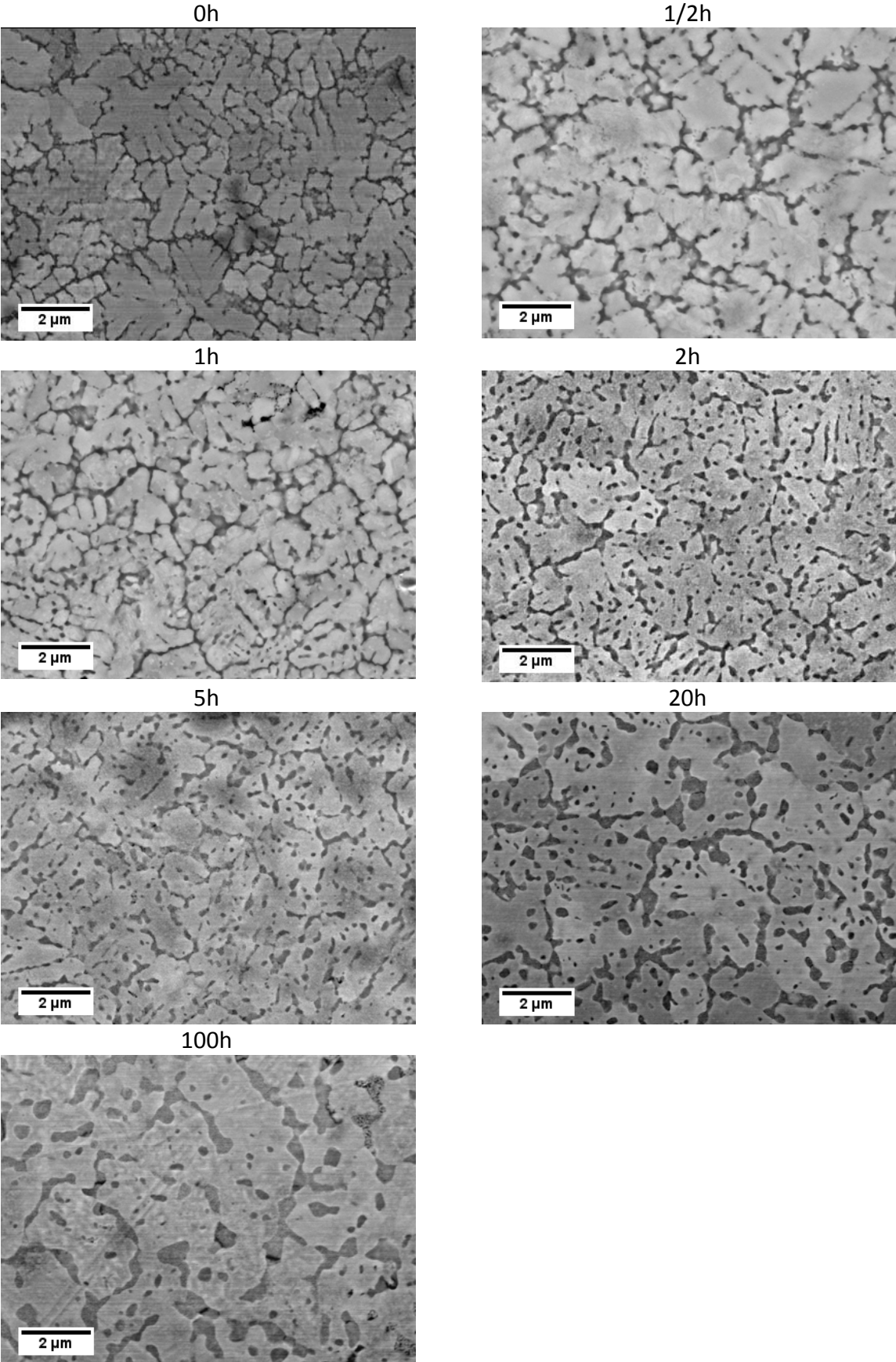


Figure 2-30 : Evolution de la microstructure du ruban au cours d'un traitement thermique à 400°C.

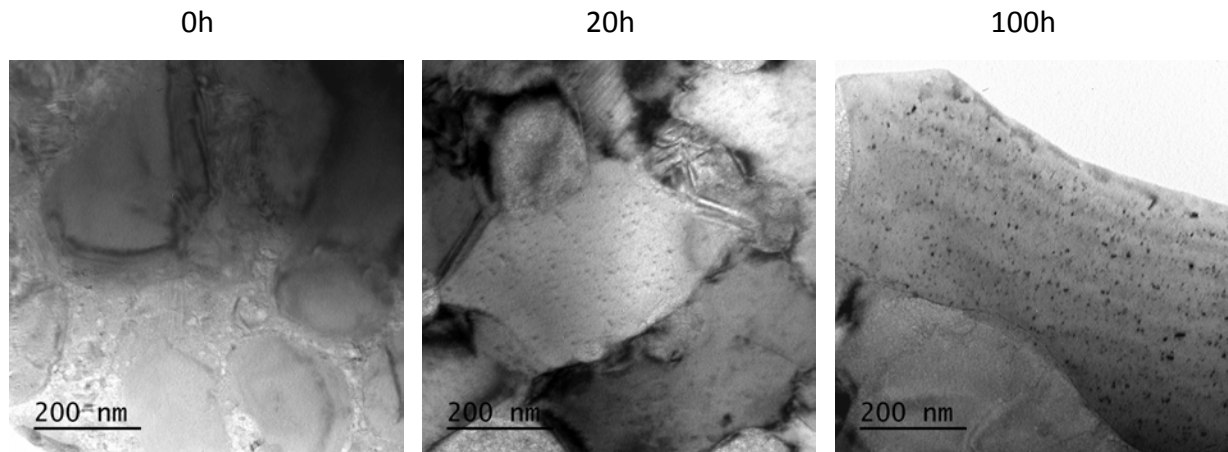


Figure 2-31: Images MET montrant le grossissement des grains de cuivre et la coalescence de la phase eutectique (champ clair).

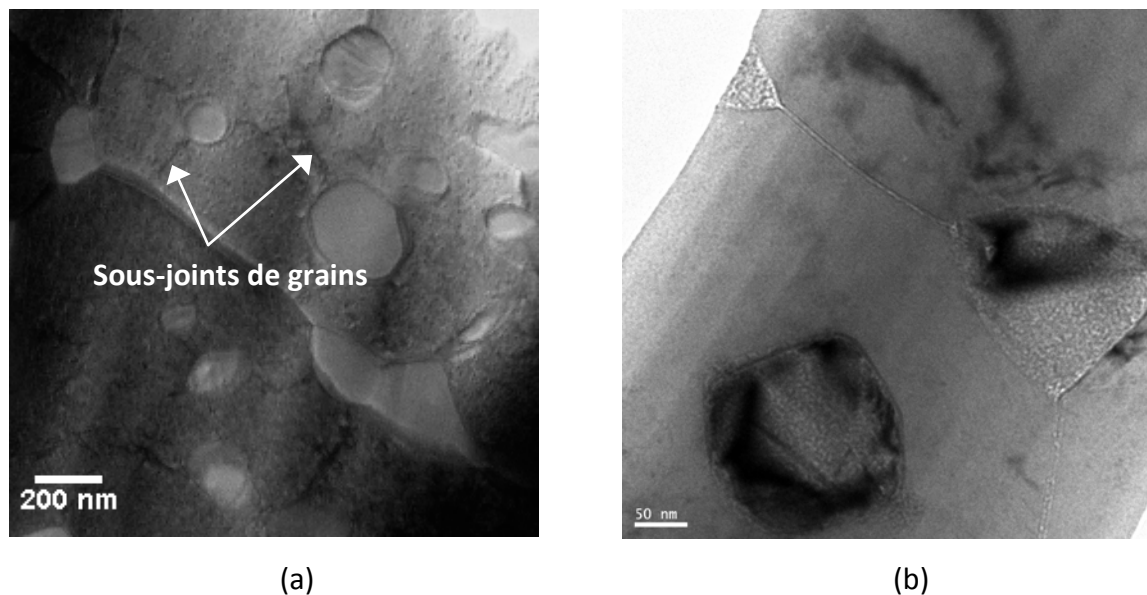


Figure 2-32 : Images MET montrant (a) la présence de sous-joints de grains et (b) la morphologie globulaire de la seconde phase après 100 h à 400 h (champ clair)

On remarque également dans l'ensemble des grains, la formation d'une importante densité de nano-précipités dont la taille est inférieure à 5 nm. Les précipités développent trois variants dans des directions perpendiculaires entre elles (Figure 2-33). Des informations concernant la nature de ces particules peuvent être obtenues en recourant à la théorie des symétries.

Ce n'est que récemment grâce aux travaux de Gratias et Portier [18], Cahn et Kalonji [19] et Redjaimia [20] que le concept de symétrie a été appliqué avec succès à l'étude morphologique des précipités et de leur structure cristallographique.

Soient G^m et G^p les groupes ponctuels respectifs de la matrice et du précipité considéré. La morphologie du précipité est dictée par le groupe H dont les éléments de symétries sont communs à G^m et à G^p , H étant défini par :

$$H = G^m \cap G^p$$

Il est intéressant de remarquer que le nombre de variants n est lié à l'ordre du groupe ponctuel de la matrice, m , et à celui des précipités par la relation suivante :

$$n = \frac{m}{h} \quad (1)$$

Avec h l'ordre du groupe H .

Le groupe ponctuel associé à la matrice (Cu), de structure cubique, est $m\bar{3}m$ dont l'ordre est égal à 48. Par conséquent, l'ordre du groupe H compatible avec la relation (1) est égal à 16. Il n'existe qu'un seul groupe ponctuel possédant un tel ordre de symétrie, il s'agit du groupe ponctuel $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

La connaissance du groupe ponctuel H permet de déterminer le groupe ponctuel G^p associé aux précipités observés en MET.

Le groupe ponctuel des précipités doit donc vérifier la relation suivante :

$$G^p \cap \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \quad (2)$$

Parmi les 32 groupes cristallographiques [21], seuls deux groupes ponctuels peuvent satisfaire à la relation (2). Il s'agit des groupes ponctuels $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ et $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ appartenant respectivement au système cubique et quadratique. Les principales données de la littérature attestent, sans ambiguïté, de la précipitation de particules de composition Cu_2Mg de structure cubique à faces centrées pour des teneurs en magnésium inférieures à celles utilisées dans notre étude et des températures proches de 450°C [22, 23]. Le groupe ponctuel associé à ces particules serait $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (Fiche JCPDS 77-1178).

Par conséquent, les précipités mis en évidence par MET pourraient s'agir de particules de composition Cu_2Mg , de structure cubique et de groupe ponctuel $\frac{4}{m} \frac{2}{m}$.

A notre connaissance, aucun précipité de structure quadratique n'a été mis en évidence dans ce système et pour les compositions étudiées. Cependant, pour des compositions en magnésium de l'ordre de 3.5 % massique des particules de structure hexagonale et de composition Cu_3Mg ont été mises en évidence lors d'un refroidissement [11]. Il s'agirait, d'après les auteurs, d'une phase métastable. La structure cristallographique de ces particules n'est pas compatible avec notre analyse basée sur la théorie des symétries.

A partir des micrographies des nano-précipités réalisées en microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM), nous avons mesuré les distances inter-réticulaires des précipités (Figure 2-34) . Grâce à la transformée de Fourier de l'image obtenue en HRTEM, nous avons pu « reconstruire » les clichés de diffraction. Puis après application d'un cache sur certains spots correspondant à une orientation cristallographique des précipités, l'image initiale est reconstituée via une transformée de Fourier inverse. Les distances inter-réticulaires sont alors estimées sur ce type d'images et sont en accord avec la présence de nano-précipités de Cu_2Mg de structure cubique à faces centrées (Fiche JCPDS 77-1178).

En définitive, dans la suite de ce travail, on considérera que les particules formées sont de structure cubique et de composition Cu_2Mg . Il apparaît évident qu'une analyse plus approfondie en MET est nécessaire afin de confirmer ce résultat.

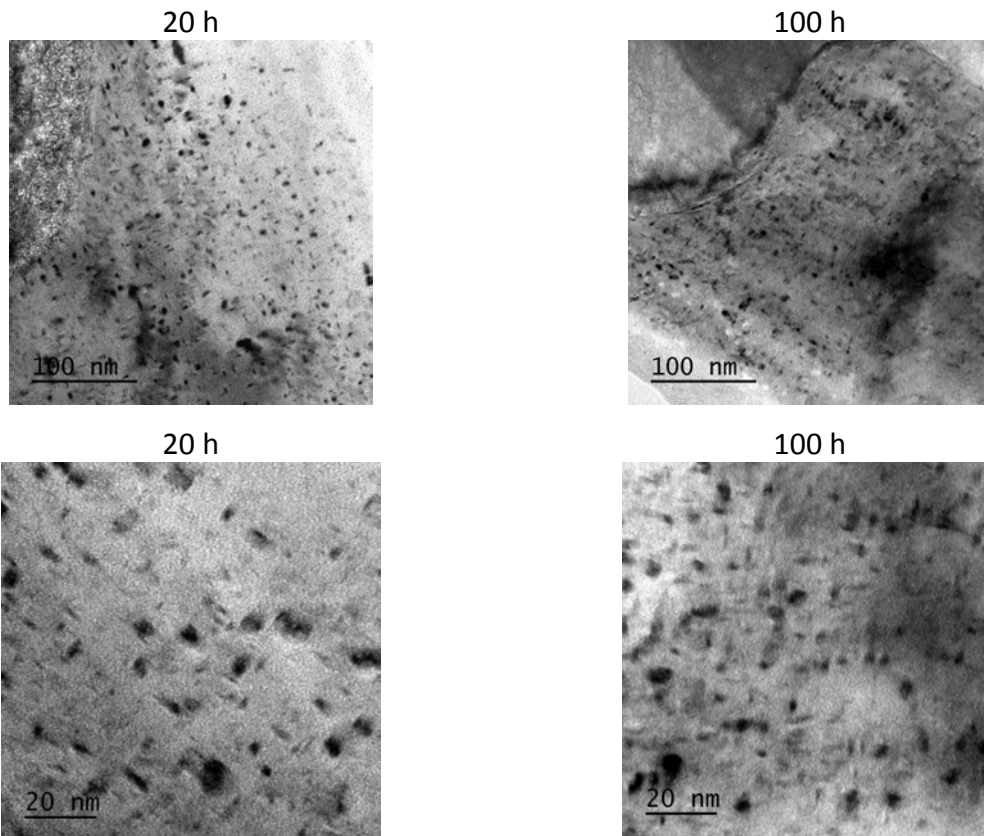


Figure 2-33 : Images MET de nano-précipités apparaissant au cours d'un traitement thermique prolongé à 400°C (champ clair).

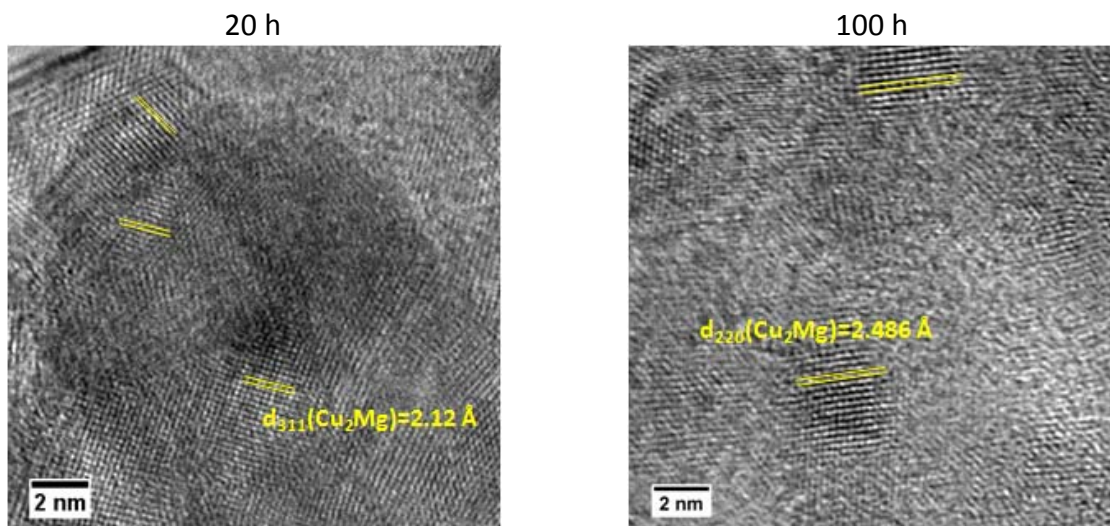


Figure 2-34 : Images HRTEM de nano-précipités apparaissant au cours d'un traitement thermique prolongé à 400°C (champ clair).

2.2.3. Evolution des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage Cu-8Mg ruban

2.2.3.1. Protocole expérimental

Les essais de micro-dureté sont réalisés selon la procédure décrite pour les alliages massifs avec une charge de 50 gf. L'empreinte laissée par l'indenteur est carrée et bien définie (Figure 2-35). Les diagonales mesurent environ 21 μm .

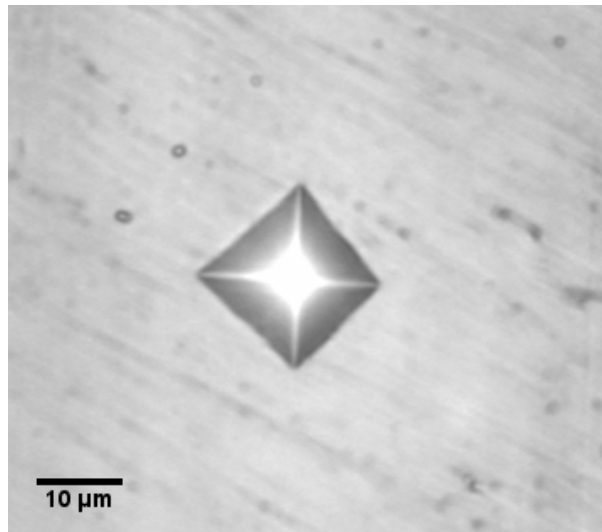


Figure 2-35 : Empreinte de dureté Vickers réalisée sur le ruban de Cu-8Mg avec une charge de 50 gf

La résistivité électrique des rubans est mesurée par la méthode « 4 pointes », où les pointes sont remplacées par quatre contacts en laque d'argent (Figure 2-36). Les rubans sont découpés dans le sens de la longueur pour s'approcher de la géométrie d'un fil et minimiser le nombre de porosités. Ils mesurent environ 0,7 mm de large, 5 mm de long et 50 μm d'épaisseur. Quatre fils d'or d'un diamètre de 50 μm sont soudés à la surface de l'échantillon avec de la laque d'argent pour réduire le plus possible la résistance des contacts. Ils sont reliés à l'autre extrémité à un multimètre Keithley 2400. Ce dernier fournit un courant continu de 10 mA entre les deux fils situés aux extrémités et mesure la tension résultante entre les deux autres fils. Ces mesures ont été réalisées par Rodolphe Decourt à l'ICMCB.

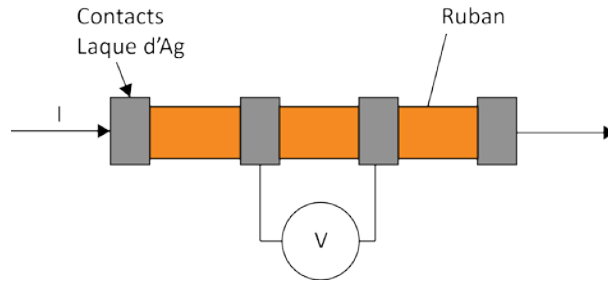


Figure 2-36 : Schéma de principe de la mesure de résistivité électrique par la méthode « 4 points » adaptée à la géométrie du ruban.

2.2.3.2. Limite d'élasticité et résistivité électrique de Cu-8Mg ruban

L'évolution temporelle de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique des rubans est représentée sur la Figure 2-37. On constate que ces deux propriétés sont fortement corrélées. On peut distinguer plusieurs domaines d'évolution repérés en couleurs sur la Figure 2-37. Il est intéressant de remarquer, de manière contre-intuitive, que l'évolution des propriétés n'est pas monotone. En effet, un pic de propriétés est mis en évidence sur la Figure 2-37.

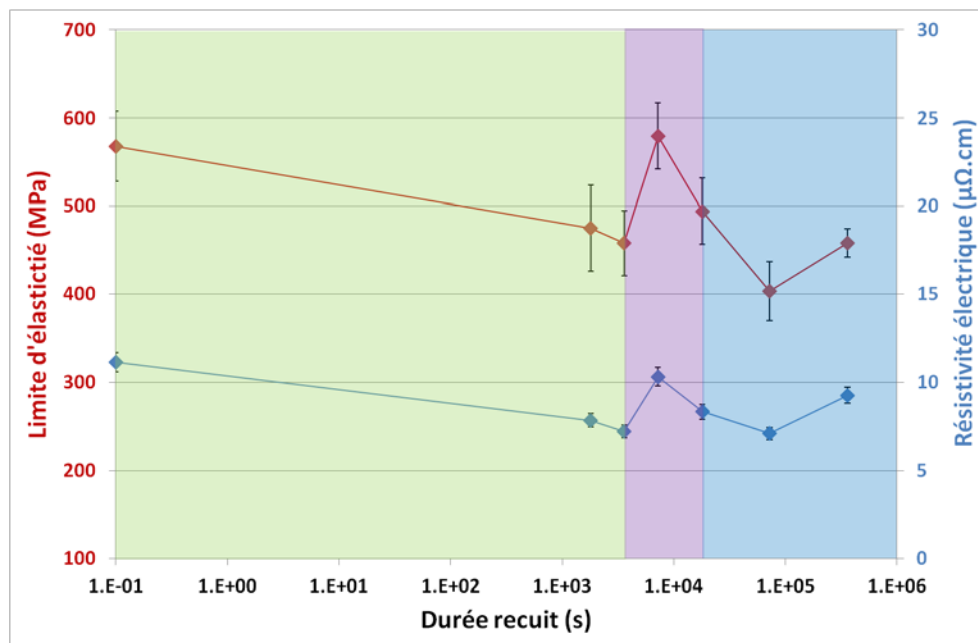


Figure 2-37 : Evolution de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique du ruban au cours d'un traitement thermique à 400°C.

A l'état initial, la limite d'élasticité des rubans vaut 568 MPa, soit 23 fois celle du cuivre pur. La résistivité électrique est quant à elle égale à $11,1 \mu\Omega.cm$, soit plus de six fois celle du cuivre. Ces valeurs chutent après 1 h de traitement thermique à 458 MPa (diminution de 19 %) et $7,2 \mu\Omega.cm$ (diminution de 35 %), respectivement, qui représente le meilleur rapport limite d'élasticité/résistivité électrique. On observe ensuite une augmentation des propriétés avec une limite d'élasticité de 580 MPa et une résistivité de $10,2 \mu\Omega.cm$ après 2 h. Notons cependant que la résistivité électrique des rubans est très certainement surestimée du fait de nombreuses porosités.

Les rubans d'alliage Cu-8Mg sont comparés aux alliages conventionnels en fonction de leurs couples de propriétés limite d'élasticité – conductivité électrique (Figure 2-38). Les rubans Cu-Mg offrent un meilleur compromis que la plupart des autres familles d'alliages et sont équivalents aux cupro-bérylliums les moins performants. On remarquera que les alliages de composition Cu-8Mg offrent quasiment les mêmes performances qu'ils soient sous forme massive ou de rubans.

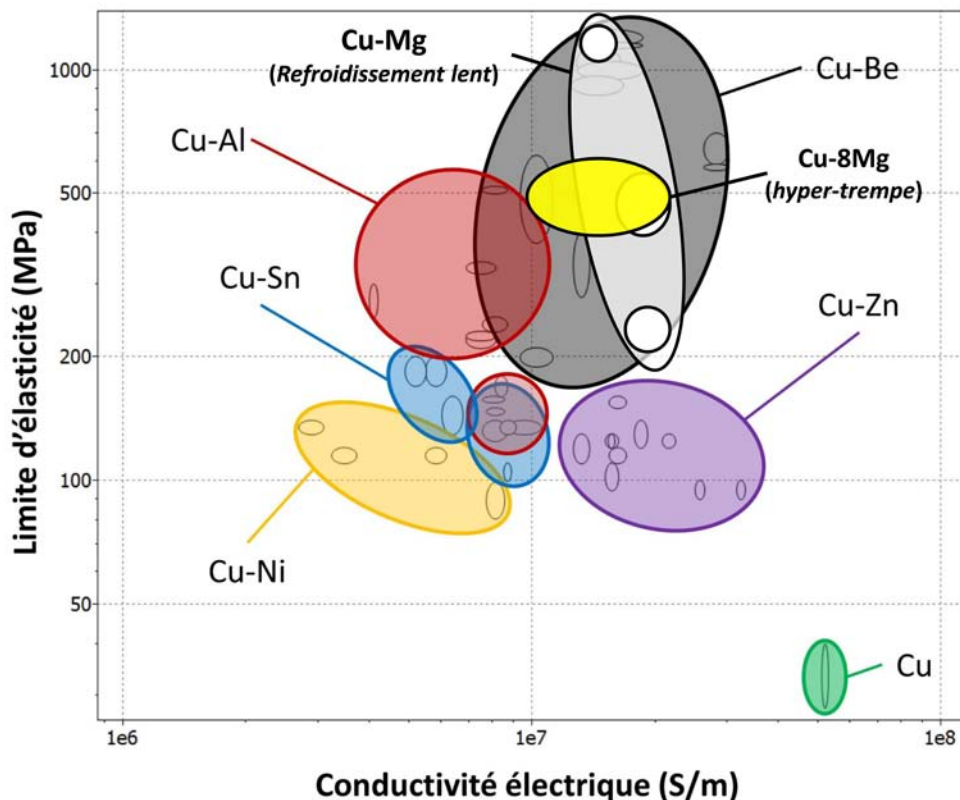


Figure 2-38 : Comparaison des couples de propriétés limite d'élasticité- conductivité électrique obtenus pour le ruban avec ceux des alliages conventionnels.

La limite d'élasticité élevée du matériau hyper-trempé à l'état initial découle de deux facteurs : la présence de grains ultra-fins conduisant à un effet Hall-Petch et celle d'une seconde phase induisant un effet composite. Ces deux facteurs contribuent aussi à la résistivité électrique de l'alliage comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

L'évolution des propriétés mécaniques et électriques résulte de la compétition entre la croissance des grains, accompagnée de la coalescence de la seconde phase, et la précipitation. La diminution de la limite d'élasticité entre l'état initial et une heure de traitement thermique s'explique principalement par la croissance des grains. Bien que la contrainte due aux frictions du réseau et la constante de Hall-Petch de l'alliage Cu-8Mg ne soient pas connues, une estimation de cette évolution peut être faite à partir de la loi de Hall-Petch et des valeurs des constantes du cuivre pur. La taille des grains, mesurée pour des recuits de 0 h, ½ h, 5 h, 20 h et 100 h, suit une loi logarithmique en fonction du temps. Celle-ci permet d'interpoler la valeur de la taille de grains pour l'échantillon recuit une heure et de l'estimer à 530 nm. D'après ces valeurs, la loi de Hall-Petch prévoit une diminution de la limite d'élasticité de 66 MPa, soit 12 %. Ce résultat est en accord avec celle constatée (19 %).

D'après les résultats expérimentaux compilés par Tanaka et al. pour le cuivre pur, la diminution de la résistivité électrique liée à un grossissement des grains de 260 nm à 530 nm ne devrait être que de 3 %, soit une valeur bien inférieure à celle mesurée (35 %). La croissance des grains ne suffit donc pas à expliquer cette évolution.

Une telle diminution pourrait être associée à un processus de restauration conduisant à un réarrangement et à une annihilation partielle des défauts (lacunes, dislocations) présents dans le matériau initial. Aucune étude n'a été menée sur la cinétique de restauration dans le cuivre et les alliages de cuivre obtenus par solidification rapide. Cependant, le rôle des défauts structuraux sur les propriétés de transport de films minces de cuivre a été étudié par Chopra et al [24]. Les films de cuivre ont été élaborés par évaporation sous vide puis soumis à des traitements thermiques isothermes. L'évolution de la résistivité électrique de ces films au cours du temps conduit à une courbe en forme de S. Ainsi, les auteurs montrent que dans le cas de films de cuivre de 2000 Å d'épaisseur, le processus de restauration est complet au bout de 10^2 à 3.10^3 secondes de traitement thermique pour des températures allant de

448 K à 377 K. Ils attribuent ce processus thermiquement activé à la migration et à l'annihilation des lacunes.

L'augmentation soudaine des propriétés mécaniques et électriques se traduisant par un pic sur les courbes est associée à la précipitation d'une grande fraction volumique de nano-précipités. Comme cela est expliqué dans le chapitre précédent, les nano-précipités rendent le déplacement des dislocations difficile ce qui entraîne une augmentation de la limite d'élasticité.

On met en évidence que le pic de dureté est corrélé à un pic de résistance électrique. Par conséquent, la précipitation d'une densité importante de précipités jouerait un rôle néfaste sur la conductivité électrique bien qu'elle s'accompagne d'une diminution en atomes de magnésium en solution solide. C'est un résultat intéressant sur lequel nous reviendrons dans le chapitre suivant. Après 5 h, les grains et les nano-précipités continuent de grossir ce qui se traduit par une diminution de la limite d'élasticité et de la résistivité de l'alliage.

On peut définir un indice de performances des alliages cuivreux à partir du rapport limite d'élasticité – résistivité électrique. Plus l'indice est élevé, plus le compromis résistance mécanique/conductivité électrique est intéressant. L'alliage Cu-2%mass.Be est la nuance de cupro-bérylliums la plus répandue commercialement. Il présente une limite d'élasticité de 1230 MPa, une résistivité électrique de 7,84 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (conductivité électrique égale à 22 % IACS) et a donc un indice de performance égal à 157. Le Tableau 2-1 récapitule les indices de performances des alliages Cu-Mg élaborés par refroidissement lent et par hyper-trempe. En accord avec la Figure 2-21 et la Figure 2-38, on remarque le compromis résistance mécanique/conductivité électrique très intéressant obtenu avec le composé massif 100 % eutectique, qui dépasse celui de l'alliage Cu-2%mass.Be. On notera également l'amélioration du compromis résistance mécanique/conductivité électrique pour le composé Cu-8Mg massif vieilli 20 h à 400°C, qui s'élève à 35 % par rapport à l'état brut de trempe. Pour le composé Cu-8Mg ruban, la plus forte amélioration par rapport à l'état brut de trempe est obtenue après 1 h de traitement thermique à 400°C et est égale à 24 %. Dans les deux cas, la durée de maintien conduisant au meilleur indice de performances correspond au début de l'augmentation de la limite d'élasticité (Figure 2-20 et Figure 2-37).

Chapitre 2 : Etude expérimentale des alliages Cu-Mg

Tableau 2-1 : Comparaison de l'indice de performances des alliages Cu-Mg élaborés avec celui de l'alliage Cu-2%mass.Be.

	Durée du traitement thermique isotherme à 400°C						
	0 h	½ h	1 h	2 h	5 h	20 h	100 h
Cu-4,1 %at. Mg (Refroidissement lent)	54						
Cu- 23,1 %at. Mg (Refroidissement lent)	161						
Cu-8,1 %at. Mg (Refroidissement lent)	94	91	96	99	97	127	84
Cu-8,1 %at. Mg (Hyper-trempe)	51	61	63	56	59	57	49
Cu-2 %mass. Be	157						

2.3. Conclusion

Nous sommes parvenus par deux voies de synthèse différentes à obtenir des alliages Cu-Mg aux propriétés mécaniques et électriques supérieures à la plupart des alliages conventionnels et équivalentes aux alliages Cu-Be.

La diversité des microstructures obtenues permet de moduler les propriétés mécaniques et électriques tout en gardant un très bon compromis. Ces différentes microstructures résultent du procédé de synthèse, de la composition nominale de l'alliage et des traitements thermiques appliqués.

Ainsi, l'alliage de composition 100 % eutectique, synthétisé selon un procédé classique de fusion et de solidification dans un four à lévitation, présente une limite d'élasticité remarquablement élevée que l'on peut attribuer à la finesse de la distance interlamellaire. Les traitements thermiques isothermes appliqués aux alliages Cu-8Mg massifs permettent quant à eux d'atteindre des limites d'élasticité appréciables (autour de 560 MPa) tout en conduisant à l'amélioration de la conductivité électrique. Cet état de fait est attribué à l'apparition d'une précipitation discontinue dans les grains de cuivre.

Nous sommes en outre parvenus à obtenir une microstructure originale grâce à une technique d'élaboration non conventionnelle. L'utilisation du procédé de melt-spinning, permettant une hypertrempe du matériau, conduit à une structure ultrafine avec une taille de grains de quelques centaines de nanomètres entourés d'une seconde phase de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette nano-structure fortement métastable évolue au cours d'un traitement thermique isotherme. Les grains de cuivre grossissent tandis que la seconde phase coalesce. Parallèlement, des nano-précipités apparaissent dans les grains de cuivre. Comme pour les alliages massifs, la précipitation joue un rôle sur l'évolution des propriétés. Cette nano-précipitation est ainsi responsable d'un pic de dureté et de résistivité électrique dans les rubans.

La modélisation de l'influence des paramètres microstructuraux sur les propriétés des alliages Cu-Mg est l'objet du chapitre suivant. Elle a pour but d'expliquer les propriétés remarquables de ces alliages.

2.4. Bibliographie

- [1] C.A. Coughanowr, I. Ansara, R. Luoma, M. Hamalainen, and H.L. Lukas. Assessment of the Cu-Mg system. *Z. Metallkd.*, 82(7):574–581, Jul 1991.
- [2] K. Maier. Self-diffusion in copper at low-temperatures. *Phys. Status Solidi A*, 44(2):567–576, 1977.
- [3] Y. Brechet. The role of the triple line in solid-state microstructural evolutions: Interplay with interfaces and consequences on instabilities and pattern selection. *Scripta Mater.*, 62(12):910–913, Jun 2010.
- [4] I. Manna, S.K. Pabi, and W. Gust. Initiation sites for discontinuous precipitation in some Cu-base alloys. *J. Mater. Sci.*, 26(18):4888–4892, Sep 1991.
- [5] I. Manna and S.K. Pabi. A study of the nucleation characteristics of discontinuous precipitation in a proeutectic Cu-Ag alloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 9(10):1226–1228, Oct 1990.
- [6] R.D. Doherty. *Physical Metallurgy*. Physical metallurgy. Elsevier Science, 1983.
- [7] R.A. Fournell and J.B. Clark. Genesis of cellular precipitation reaction. *Metall. Trans.*, 3(11):2757, 1972.
- [8] D. Hamana and Z. Boumerzoug. Discontinuous precipitation, coarsening and dissolution of phases in Cu-In and Cu-Sb alloys. *Z. Metallkd.*, 85(7):479–486, Jul 1994.
- [9] D. Hamana, Z. Boumerzoug, and N. Saheb. Cellular precipitation from phase boundaries in Cu-9 wt % Sb alloy. *Phil. Mag. Lett.*, 72(6):369–374, Dec 1995.
- [10] Z. Boumerzoug and D. Hamana. Different sites of discontinuous precipitation and mechanisms of dissolution in Cu-9 Wt.% Sb alloy. *Mater. Chem. Phys.*, 69(1-3):10–18, Mar 2001.
- [11] R. Chaim, J. Pelleg, and M. Talianker. TEM observation of a Cu-Mg age-hardenable alloy. *J. Mater. Sci.*, 22(5):1609–1612, May 1987.
- [12] B. Jaoul. *Etude de la plasticité et application aux métaux*. Sciences de la matière. Presses de l'École des Mines, 2008.
- [13] L.B. Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proc. Int. Radio Eng.*, 42(2):420–427, 1954.
- [14] F.M. Smits. Measurement of sheet resistivities with the 4-point probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3):711–718, 1958.

- [15] B. Thomas. Durcissement des aciers. *Techniques de l'ingénieur*.
- [16] H.K.D.H. Bhadeshia and D.V. Edmonds. The mechanism of bainite formation in steels. *Acta Metall.*, 28(9):1265–1273, 1980.
- [17] Q. Li, E. Johnson, A. Johansen, and L. Sarholt-kristensen. Composition and precipitation inhomogeneities in melt-spun al-cu and al-zn ribbons. *J. Mater. Sci.*, 28(3):691–699, Feb 1993.
- [18] D. Gratias and R. Portier. General geometrical models of grain-boundaries. *J. Phys.*, 43(NC-6):15–24, 1982.
- [19] J.W. Cahn and G. Kalonji. *Symmetry in solid-solid transformation morphologies*. Proceedings of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, 1982.
- [20] A. Redjaimia, P. Ruterana, G. Metauer, and M. Gantois. Identification and characterization of a novel intermetallic compound in a Fe-22wt-percent-Cr-5wt-percent-Ni-3wt-percent-Mo-0.03wt-percent-C. *Philos. Mag. A*, 67(5):1277–1286, May 1993.
- [21] T. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry*, volume A of *International Tables for Crystallography*. John Wiley And Sons Ltd (United Kingdom), 5th edition, 2005.
- [22] K.-I. Nishikawa, S. Semboshi, and T.J. Konno. Transmission electron microscopy observations on Cu-Mg alloy systems. *Solid State Phenomena*, 127:103–108, 2007.
- [23] H. Tsubakino, R. Nozato, and A. Yamamoto. Precipitation-free zones in Cu-Mg alloys. *Mater. Charact.*, 29(1):7–13, Jul 1992.
- [24] K.L. Chopra, R. Suri, and A.P. Thakoor. Role of structural defects in electron-transport properties of copper-films. *J. Appl. Phys.*, 48(2):538–546, 1977.

Chapitre 3 : Modélisation des contributions au durcissement des alliages Cu-Mg

Ce chapitre est consacré à la modélisation de l'influence des paramètres métallurgiques sur les propriétés mécaniques des alliages Cu-Mg.

La première partie décrit un modèle permettant de prévoir le comportement en traction d'un alliage de type composite ainsi que celui de chaque constituant. Initialement développé pour les aciers de structure ferrito-perlitique, il est appliqué aux alliages Cu-Mg obtenus par fusion et refroidissement lent dans le but d'expliquer l'origine de leur limite d'élasticité exceptionnellement élevée.

La seconde partie discute les cinétiques de durcissement des alliages Cu-Mg obtenus par fusion et refroidissement ultra-rapide à l'aide des théories classiques de la germination, de la croissance et de la coalescence diffusives et d'un modèle de durcissement par effet de module.

3.1. Contexte

Qu'ils soient sous forme massive ou de ruban, les alliages Cu-Mg élaborés au cours de cette étude offrent un compromis intéressant entre leurs propriétés mécaniques et électriques. Ils atteignent des limites d'élasticité de l'ordre de 500 MPa, voire 1042 MPa dans le cas particulier de l'alliage de structure 100 % eutectique et présentent des

conductivités électriques comprises entre 9 et 23,5 MS/m (soit 15,5 à 40,5 % IACS). Ils égalent ainsi les performances des alliages Cu-Be reconnus comme étant les meilleurs candidats lorsqu'une résistance à la traction associée à une conductivité électrique élevée sont recherchées.

En outre, alors que le comportement des alliages à durcissement structural généralement observé lors d'un traitement thermique isotherme est une évolution monotone des propriétés électriques [1], les alliages Cu-Mg de cette étude présentent un comportement atypique. A l'inverse de la plupart des alliages à durcissement structural, l'évolution des propriétés mécaniques et électriques des alliages Cu-Mg élaborés sous forme de ruban n'est pas monotone. Cela se traduit par un pic de dureté concomitant à un pic de résistivité électrique au cours d'un maintien à 400°C (Figure 2-36).

Les microstructures des alliages Cu-Mg et leurs évolutions au cours d'un maintien à 400°C ont été décrites dans le chapitre précédent. Ces observations nous ont fourni des éléments pour expliquer l'évolution des propriétés de ces alliages. Associée à cette approche expérimentale, la modélisation a pour but d'étayer et de compléter ces explications.

3.2. Modélisation des propriétés mécaniques des microstructures eutectiques

3.2.1. Présentation du modèle

Les microstructures eutectiques ainsi que eutectoïdes, dont la perlite est l'exemple le plus connu, se présentent couramment sous forme lamellaire. Ces microstructures résultent de la solidification d'une phase liquide (eutectique) ou de la décomposition d'une phase solide (eutectoïde) en deux phases cristallographiquement différentes. Dans les deux cas, la limite d'élasticité de ces microstructures dépend du libre parcours moyen des dislocations qui est donné par la distance interlamellaire. Cette relation structure/propriété équivalente entre l'eutectique et l'eutectoïde permet d'appliquer un modèle mécanique initialement développé pour la perlite.

Le comportement mécanique d'alliages Cu-Mg constitués de grains de solution solide Cu(Mg) et d'une phase eutectique est décrit à partir du modèle proposé par Allain et Bouaziz [2] pour les aciers de structure ferrito-perlitique. La microstructure de ces aciers peut être considérée comme un composite modèle en tenant compte des interactions existantes entre la phase ferritique et la phase perlitique. Celles-ci sont considérées comme ductiles à l'échelle de leurs interactions bien que la perlite soit constituée à l'échelle microscopique de lamelles de phase dure, la cémentite, et de phase molle, la ferrite.

Un parallèle peut être fait avec les alliages Cu-8Mg massifs décrits au chapitre 2. Comme la ferrite, les grains de solution solide Cu(Mg) constituent une phase ductile. La phase eutectique peut quant à elle s'apparenter à la perlite, de part son alternance de lamelles de solution solide Cu(Mg) constituant une phase molle et de lamelles de Cu₂Mg constituant une phase dure. La phase eutectique sera également considérée comme une phase ductile à l'échelle de ses interactions avec les grains de solution solide Cu(Mg).

Le modèle proposé par Allain et Bouaziz est un modèle de champ moyen tenant compte des paramètres microstructuraux des aciers, à savoir les fractions volumiques et les distances caractéristiques (taille de grains et distance interlamellaire) de la ferrite et de la perlite, et basé sur des lois de comportement propres à chacune des deux phases.

La loi décrivant le comportement mécanique de la ferrite sous chargement monotone uniaxial et appliquée à la matrice de solution solide Cu(Mg) dans les alliages Cu-Mg, s'écrit :

$$\sigma_{cuiivre}(\varepsilon_{cuiivre}) = \sigma_0^{cuiivre} + \frac{\alpha\mu M\sqrt{b}}{\sqrt{d}} \sqrt{\frac{1 - \exp(-fM\varepsilon_{cuiivre})}{f}} \quad (3-1)$$

Où $\sigma_{cuiivre}$ et $\varepsilon_{cuiivre}$ sont respectivement, la contrainte d'écoulement et la déformation de la matrice de solution solide Cu(Mg), $\sigma_0^{cuiivre}$ la contrainte de friction du réseau, α une constante de l'ordre de l'unité, M le facteur de Taylor, μ le module de cisaillement et b le vecteur de Burgers du cuivre. d est la taille de grains et f un paramètre ajustable lié à l'intensité du processus de restauration dynamique.

Le paramètre σ_0^{cuivre} ne dépend que de la composition en magnésium des grains de solution solide Cu(Mg) et de la température. Le facteur de Taylor, qui traduit les effets de texture, est quant à lui égal à 3. Nous avons toutefois supposé que la texture initiale des grains de solution solide Cu(Mg) était isotrope et que son évolution au cours de la déformation était négligeable.

Cette loi de comportement est basée sur le même modèle que la loi de durcissement par une forêt de dislocations (interactions dislocations-dislocations) proposée précédemment par Bouaziz et al. [3]. Cependant, dans le modèle présenté ici pour la ferrite, les interactions entre dislocations sont considérées comme négligeables en terme d'écroissage par rapport à l'effet de la taille de grains.

Le comportement mécanique de la perlite est quant à lui décrit par une loi empirique [2]. Celle-ci suppose implicitement que seules les lamelles de ferrite se déforment de manière plastique entre les lamelles de cémentite. Cela suppose, dans le cas des alliages Cu-Mg, que seules les lamelles de Cu(Mg) se déforment de manière plastique dans la phase eutectique.

Cette loi empirique fait intervenir une contrainte d'écoulement initiale, un terme traduisant le durcissement engendré par des obstacles aux dislocations et espacés d'une distance S et un terme traduisant un comportement d'écroissage. L'écroissage, considéré isotrope, est représenté par une loi de type Voce [4] et ne dépend pas de la microstructure. La loi de comportement s'écrit dans le cas de la phase eutectique des alliages Cu-Mg :

$$\sigma_{\text{eutectique}}(\varepsilon_{\text{eutectique}}) = \sigma_0^{\text{eutectique}} + \frac{\mu M b}{S} + \frac{K}{g} \left(1 - \exp\left(-\frac{g \varepsilon_{\text{eutectique}}}{2}\right)\right) \quad (3-2)$$

Où $\sigma_{\text{eutectique}}$ et $\varepsilon_{\text{eutectique}}$ sont respectivement, la contrainte d'écoulement et la déformation de la phase eutectique, $\sigma_0^{\text{eutectique}}$ la contrainte de friction du réseau dans les lamelles de Cu(Mg) de la phase eutectique, S l'espace interlamellaire et K et g deux constantes empiriques. $\sigma_0^{\text{eutectique}}$ est prise égale à σ_0^{cuivre} .

Les valeurs des constantes α , f , K et g utilisées pour décrire le comportement mécanique des alliages Cu-Mg ont été ajustées sur les courbes de traction expérimentales de l'acier [2].

Ce modèle basé sur deux lois, chacune propre à une phase, permet de simuler le comportement en traction des alliages Cu-Mg de structure type composite en fonction de la fraction volumique de l'eutectique (F), de la taille des grains de la matrice de solution solide Cu(Mg) (d) et de l'espace interlamellaire de l'eutectique (S). La contrainte d'écoulement du matériau composite est définie par l'équation (3-3). Elle est calculée à partir des contraintes locales appliquées à chaque phase, pondérées par les fractions volumiques de chacune d'elles.

$$\sigma_{composite} = (1 - F)\sigma_{cuiivre} + F\sigma_{eutectique} \quad (3-3)$$

La Figure 3-1 montre les courbes de tension simulées en utilisant les données relatives à l'acier.

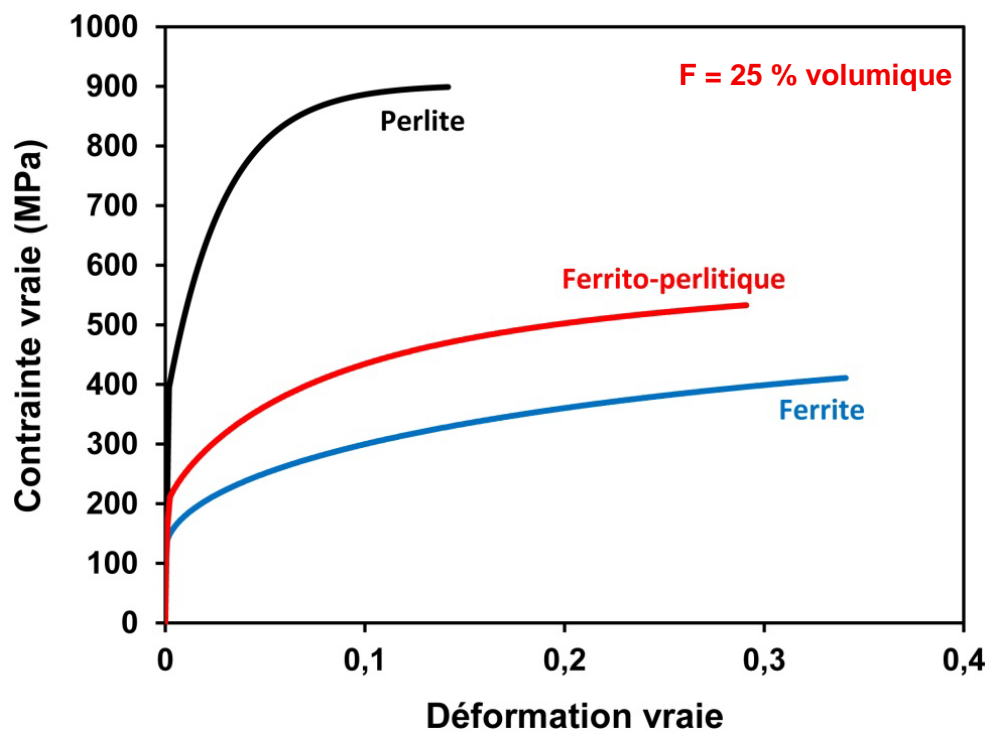


Figure 3-1 : Comportement en traction simulé d'un acier de structure 100 % ferritique, d'un acier de structure ferrito-perlitique (25 % volumique de perlite) et d'un acier de structure 100 % perlitique.

3.2.2. Application du modèle

L'alliage Cu-23,1 % at. Mg de structure 100 % eutectique a été choisi comme état de référence. Il présente une distance interlamellaire moyenne de l'ordre de 1 μm et une limite d'élasticité de 1042 MPa. Cette dernière est comparée à celle d'un acier de structure 100 % perlitique calculée avec le modèle (Figure 3-2).

On remarque qu'étonnamment la limite d'élasticité de l'alliage de structure 100 % eutectique déterminée expérimentalement est supérieure à celle calculée pour un acier perlitique de structure équivalente (même distance interlamellaire). En effet, la ferrite et la cémentite qui constituent la perlite sont des phases plus dures que la solution solide Cu(Mg) et la phase Cu_2Mg constituant l'eutectique. On s'attend donc à ce que la perlite, résultant de la combinaison de deux phases plus dures, présente une limite d'élasticité plus élevée que l'eutectique.

On constate également que l'alliage de structure 100 % eutectique, constitué de lamelles grossières (1 μm), présente la même limite d'élasticité qu'un acier perlitique de structure beaucoup plus fine, c'est-à-dire dont la distance interlamellaire est égale à 70 nm.

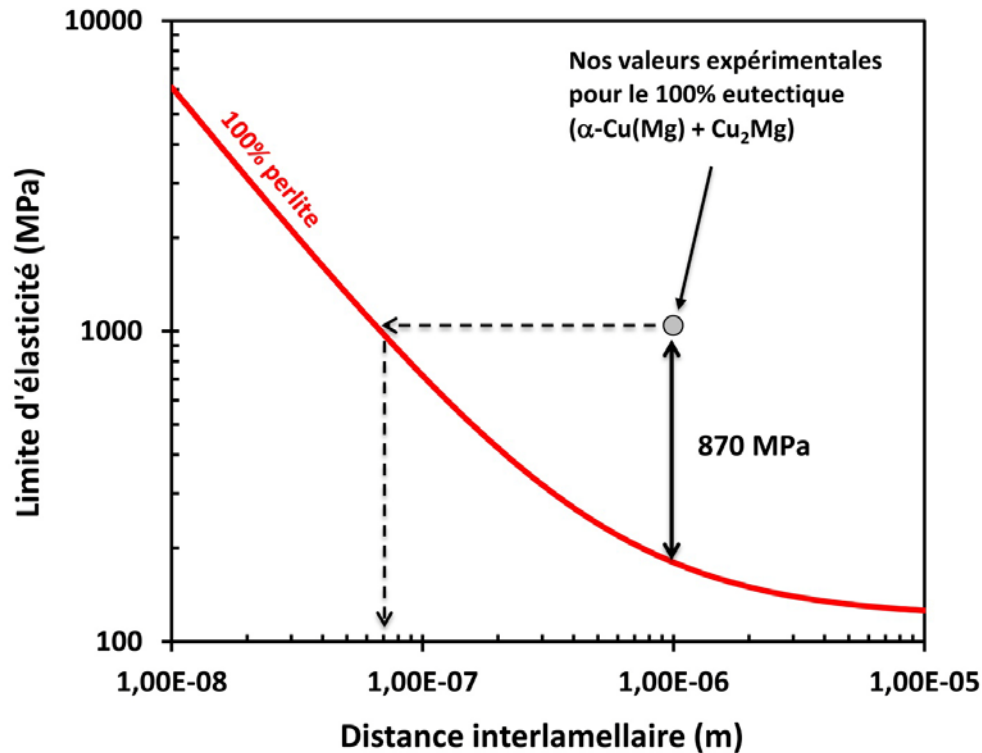


Figure 3-2 : Evolution de la limite d'élasticité d'un acier de structure 100 % perlitique calculée avec le modèle en fonction de la distance interlamellaire. Comparaison avec la limite d'élasticité mesurée de l'alliage Cu-Mg de structure 100 % eutectique (cercle).

La limite d'élasticité de l'alliage de structure 100 % eutectique est calculée à l'aide du modèle en utilisant les paramètres propres à cet alliage et regroupés dans le Tableau 3-1. Son évolution avec la distance interlamellaire est illustrée par la Figure 3-3. La courbe montre, comme attendu, que la limite d'élasticité calculée de l'alliage de structure 100 % eutectique est inférieure à celle de la perlite (Figure 3-2). Pour une distance interlamellaire de 1 μm , la limite d'élasticité calculée de la perlite est 172 MPa tandis que celle calculée pour l'alliage de structure 100 % eutectique est 152 MPa. La différence est donc de 20 MPa. Par ailleurs, bien que les paramètres caractéristiques de l'alliage aient été utilisés, la limite d'élasticité calculée est inférieure de 890 MPa à celle mesurée. Cela révèle que la structure lamellaire induisant une diminution du libre parcours moyen des dislocations n'est pas le seul facteur contrôlant les propriétés mécaniques de l'alliage 100 % eutectique.

Chapitre 3 : Modélisation des contributions au durcissement des alliages Cu-Mg

Tableau 3-1 : Paramètres de l'eutectique utilisés pour calculer la limite d'élasticité avec le modèle.

Paramètres	Valeurs	Unités
σ_0 , Friction du réseau	120	MPa
μ , Module de cisaillement	46	GPa
M, Facteur de Taylor	3	Sans unité
b, Vecteur de Burgers dans le cuivre	$2,55 \cdot 10^{-10}$	m
S, Distance interlamellaire	$1 \cdot 10^{-6}$	m

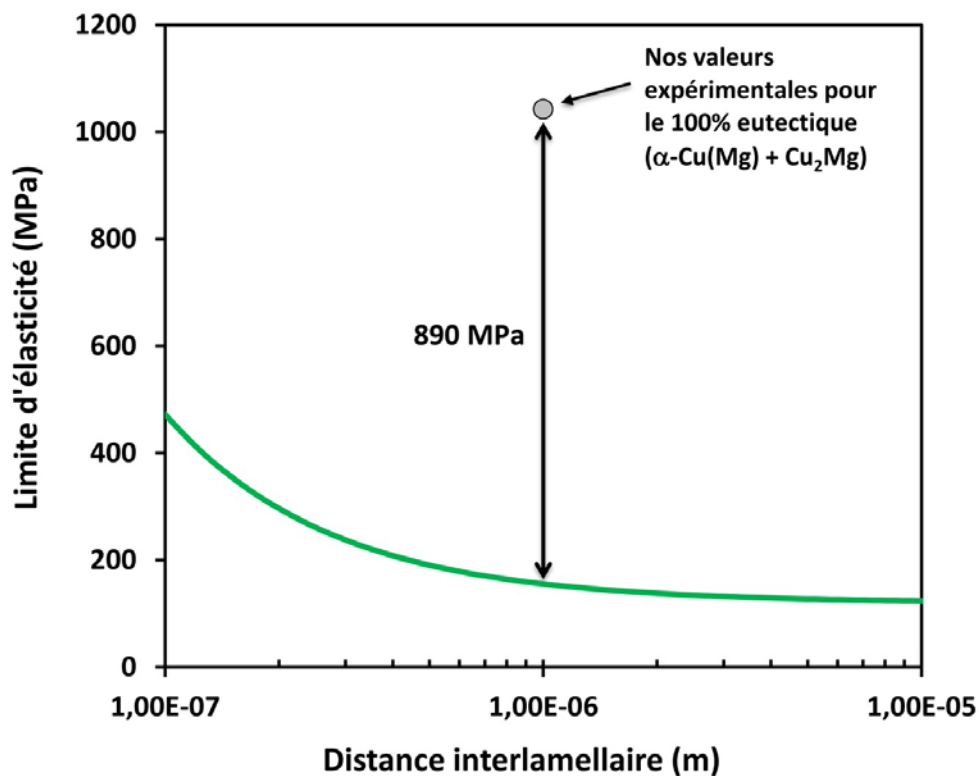


Figure 3-3 : Evolution de la limite d'élasticité simulée de l'alliage Cu-23,1 %at. Mg de structure 100 % eutectique en fonction de la distance interlamellaire. Comparaison avec la limite d'élasticité mesurée pour cet alliage (cercle).

L'alliage Cu-8Mg massif est constitué d'une solution solide Cu(Mg) et de 25 % volumique d'eutectique dont la distance interlamellaire est $0,8 \mu\text{m}$. A l'état brut de trempe sa limite d'élasticité vaut 459 MPa. Comme pour l'alliage 100 % eutectique, sa limite d'élasticité

calculée avec le modèle et celle déterminée expérimentalement sont comparées à celle calculée pour un acier de structure équivalente (Figure 3-4). Ce dernier est un acier ferrito-perlitique de taille de grains et de distance interlamellaire identiques à l'alliage Cu-8Mg massif. Les paramètres physiques respectifs de l'acier ferrito-perlitique [2] et de l'alliage Cu-8Mg massif (Tableau 3-2) sont utilisés pour le calcul de la limite d'élasticité de chacun des matériaux.

On constate à nouveau que la limite d'élasticité calculée de l'alliage Cu-8Mg massif est inférieure à celle de l'acier ferrito-perlitique quelque soit la fraction volumique de phase lamellaire. Ce résultat escompté s'explique comme précédemment : la solution solide Cu(Mg) est moins dure que la ferrite et les phases constituant l'eutectique sont moins dures que la perlite.

En se plaçant à une fraction volumique d'eutectique de 25 %, on remarque également que la limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg massif mesurée est encore une fois très supérieure à celle calculée par le modèle. On observe une différence de 310 MPa qui ne peut pas être expliquée par une incertitude sur la mesure de la fraction volumique compte tenu de l'allure de la courbe verte.

On en conclut que la valeur élevée de la limite d'élasticité mesurée pour l'alliage Cu-8Mg massif ne peut pas être attribuée uniquement à la structure lamellaire, seule contribution quantifiée par le modèle.

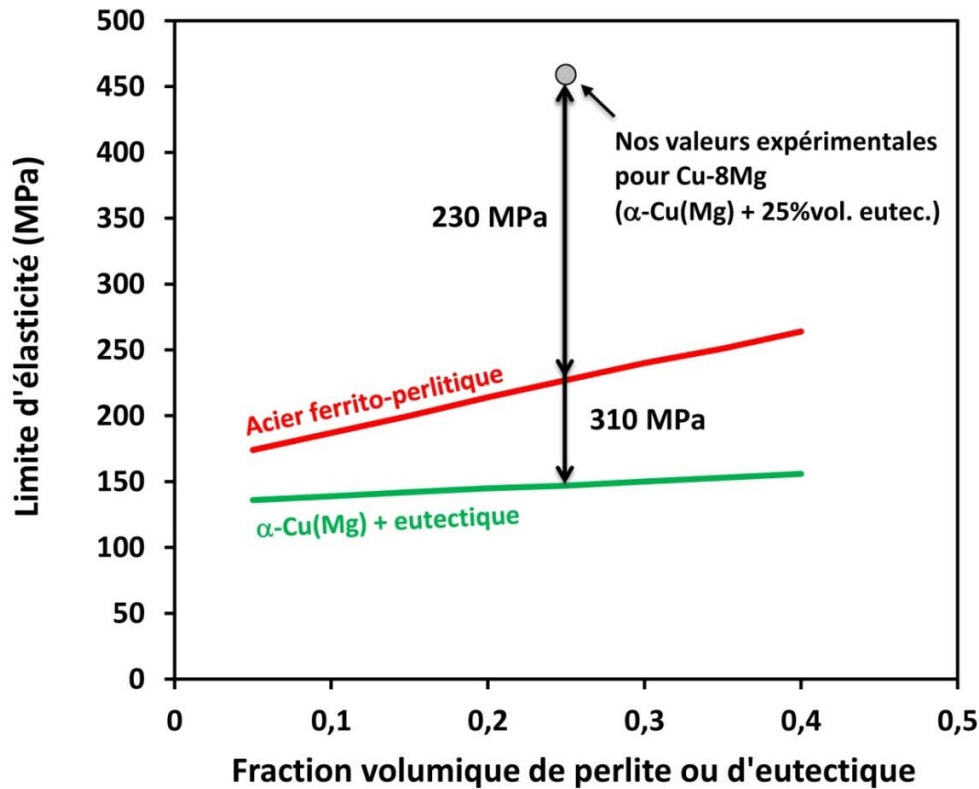


Figure 3-4 : Variation de la limite d'élasticité simulée de l'alliage Cu-8Mg et de l'acier ferrito-perlitique équivalent en fonction de la fraction volumique de phase lamellaire. Comparaison avec la limite d'élasticité mesurée de l'alliage Cu-8Mg (cercle).

Tableau 3-2 : Paramètres physiques et métallurgiques de l'alliage Cu-8Mg massif.

Paramètres	Valeurs	Unités
σ_0 , Friction du réseau	120	MPa
μ , Module de cisaillement	46	GPa
M, Facteur de Taylor	3	Sans unité
b, Vecteur de Burgers dans le cuivre	$2,55 \cdot 10^{-10}$	m
S, Distance interlamellaire	$0,8 \cdot 10^{-6}$	m
d, Taille de grains	$23 \cdot 10^{-6}$	m

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer les limites d'élasticité remarquablement élevées des alliages Cu-Mg élaborés sous forme massive. Elles reposent sur des caractéristiques microstructurales non prises en compte par le modèle.

L'alliage Cu-8Mg massif se présente comme un composite constitué d'une solution solide Cu(Mg) et d'un eutectique. La première hypothèse serait que la phase eutectique ne se comporte pas comme une structure lamellaire. En effet, comme on peut l'observer sur la Figure 3-5, la phase Cu(Mg) forme majoritairement des particules plutôt que des lamelles. Ces particules peuvent jouer le rôle d'obstacles aux déplacements des dislocations réduisant par conséquence leur libre parcours moyen.

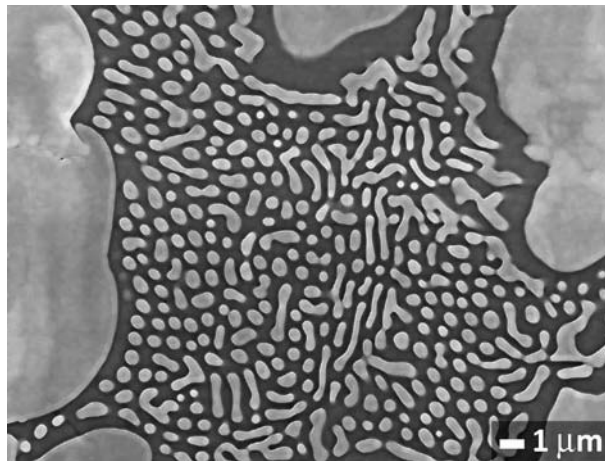


Figure 3-5 : Microstructure de la phase eutectique dans l'alliage Cu-8Mg massif à l'état brut de trempe. L'image MEB montre la formation de particules sphériques à partir de la phase solution solide Cu(Mg).

La contribution au durcissement induite par la diminution du libre parcours moyen des dislocations peut être évaluée à partir de l'équation d'Orowan :

$$\tau = \frac{\mu b}{\lambda} \quad (3-4)$$

μ étant le module de cisaillement du cuivre (46 GPa), b le vecteur de Burgers et λ la distance interparticules.

En considérant une distance interparticules de l'ordre de 100 nm, on évalue cette contribution à environ 100 MPa. Ceci n'est pas suffisant pour expliquer la différence de 310 MPa entre les valeurs calculée et expérimentale de la limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg massif à l'état brut de trempe.

La seconde hypothèse est que la quantité importante de magnésium en solution solide dans le cuivre induit un durcissement dans des proportions qui ne sont pas prise en compte dans le modèle. Cela concernerait à la fois les grains de solution solide Cu(Mg) de la matrice et les lamelles de solution solide Cu(Mg) de l'eutectique. Pour rappel, la concentration en magnésium mesurée dans les lamelles Cu(Mg) de l'eutectique est 7,7 % at. pour l'alliage Cu-8Mg massif comme pour l'alliage de structure 100 % eutectique. La matrice Cu(Mg) de l'alliage Cu-8Mg massif contient quant à elle, entre 3,1 et 6,8 % at. de magnésium.

Afin de vérifier cette seconde hypothèse, la limite d'élasticité d'un alliage constitué à 100 % d'une solution solide Cu(Mg) est calculée avec le modèle. Sa variation avec la taille de grains est illustrée par la courbe en vert sur la Figure 3-6. Elle est comparée avec la limite d'élasticité mesurée de l'alliage Cu-4,1 % at. Mg de structure 100 % solution solide présentant une taille de grains de 20 μm . Cette dernière, égale à 253 MPa est figurée par un cercle. On constate une différence de 118 MPa entre la limite d'élasticité calculée et la valeur expérimentale.

La limite d'élasticité de la structure 100 % solution solide est donc recalculée en tenant compte de la contribution du magnésium en solution solide. Celle-ci vaut d'après la littérature [1, 5] :

$$\sigma_{ss}(t) = 12X^{ss} \quad (3-5)$$

Avec X^{ss} la concentration en magnésium dans la solution solide exprimée en pourcentage atomique.

La courbe en violet montre le durcissement engendré par une concentration de magnésium en solution solide égale à 4 % atomique. Pour une taille de grains de 20 μm , l'augmentation de la limite d'élasticité est alors de 48 MPa. Il subsiste néanmoins une différence de 70 MPa entre la valeur corrigée par le calcul et celle déterminée expérimentalement.

La même remarque peut être faite concernant l'alliage Cu-8Mg massif. L'augmentation de la limite d'élasticité est d'environ 100 MPa en considérant la contribution de 8 % atomique de magnésium en solution solide. Mais celle-ci ne suffit pas à expliquer la différence de 310 MPa observée entre les valeurs calculée et expérimentale.

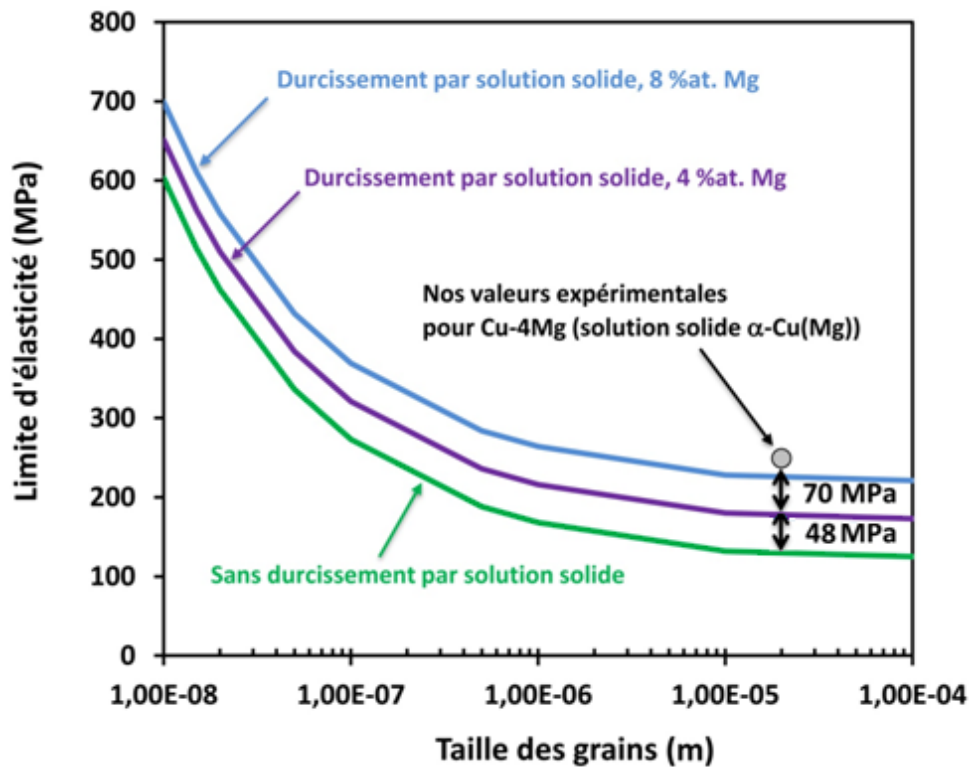


Figure 3-6 : Variation de la limite d'élasticité simulée d'un alliage de structure 100 % solution solide Cu(Mg) avec la taille de grains. La courbe en vert représente la limite d'élasticité sans correction de la contribution du magnésium en solution solide. Les courbes en violet et en bleu tiennent compte d'une contribution de 4 % et 8 % at en Mg respectivement. La limite d'élasticité mesurée de l'alliage Cu-4,1 % at. Mg de structure 100 % solution solide est représentée par un cercle.

La troisième hypothèse est celle d'une précipitation. En effet, lorsque la quantité de magnésium en solution solide est supérieure à la limite de solubilité, on peut penser qu'il sera difficile de le maintenir en solution solide au cours du refroidissement. De même, il est possible que la phase solution solide Cu(Mg) précipite dans la phase Cu_2Mg au cours du refroidissement dans la mesure où cette dernière présente un domaine d'existence qui se réduit avec la température, comme l'illustre la Figure 3-7.

Les concentrations en magnésium de la solution solide Cu(Mg) dans les alliages de structure 100 % eutectique et Cu-8Mg massif sont supérieures à la limite de solubilité du magnésium. La précipitation de Cu_2Mg peut donc avoir lieu dans la matrice Cu(Mg) de l'alliage Cu-8Mg massif ainsi que dans les lamelles Cu(Mg) de l'eutectique des deux alliages.

Compte-tenu de la forme du domaine d'existence de Cu_2Mg , il est également possible que la phase $\text{Cu}(\text{Mg})$ précipite dans les lamelles de Cu_2Mg de l'eutectique des deux alliages.

Ce durcissement par précipitation pourrait être à l'origine de la limite d'élasticité remarquablement élevée de l'alliage de structure 100 % eutectique et de l'alliage Cu-8Mg massif. Bien évidemment, des investigations plus approfondies sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse et attester d'une telle précipitation.

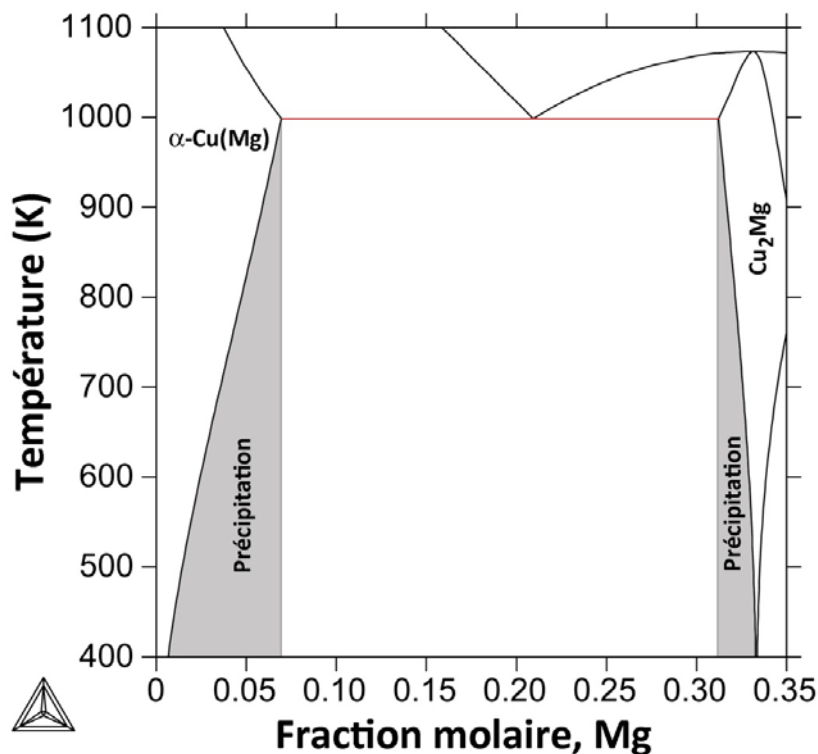


Figure 3-7 : Partie riche en cuivre du diagramme de phase calculé du système Cu-Mg montrant les domaines de précipitation possibles. A gauche du diagramme, au-delà de la limite de solubilité du magnésium, la phase Cu_2Mg peut précipiter dans la solution solide $\text{Cu}(\text{Mg})$. A droite, la phase $\text{Cu}(\text{Mg})$ peut précipiter dans la phase Cu_2Mg compte-tenu du domaine d'existence de celle-ci qui se réduit avec la température.

Cependant, les résultats obtenus sur l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning appuient cette hypothèse. En effet, avec des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^6 K/s, la précipitation dans cet alliage est considérablement limitée et la plus grande partie du magnésium reste en solution solide. Le modèle devrait donc permettre de retrouver la limite d'élasticité expérimentale dont la valeur est 568 MPa.

Comme on a pu l'observer dans le chapitre précédent, la trempe induit une diminution de la distance interlamellaire et de la taille des grains dont les valeurs sont rappelées dans le Tableau 3-3. La Figure 3-8 montre que les effets de l'affinement des microstructures sur la limite d'élasticité sont bien prédits par le modèle. On observe cette fois une concordance entre les limites d'élasticité calculée et mesurée.

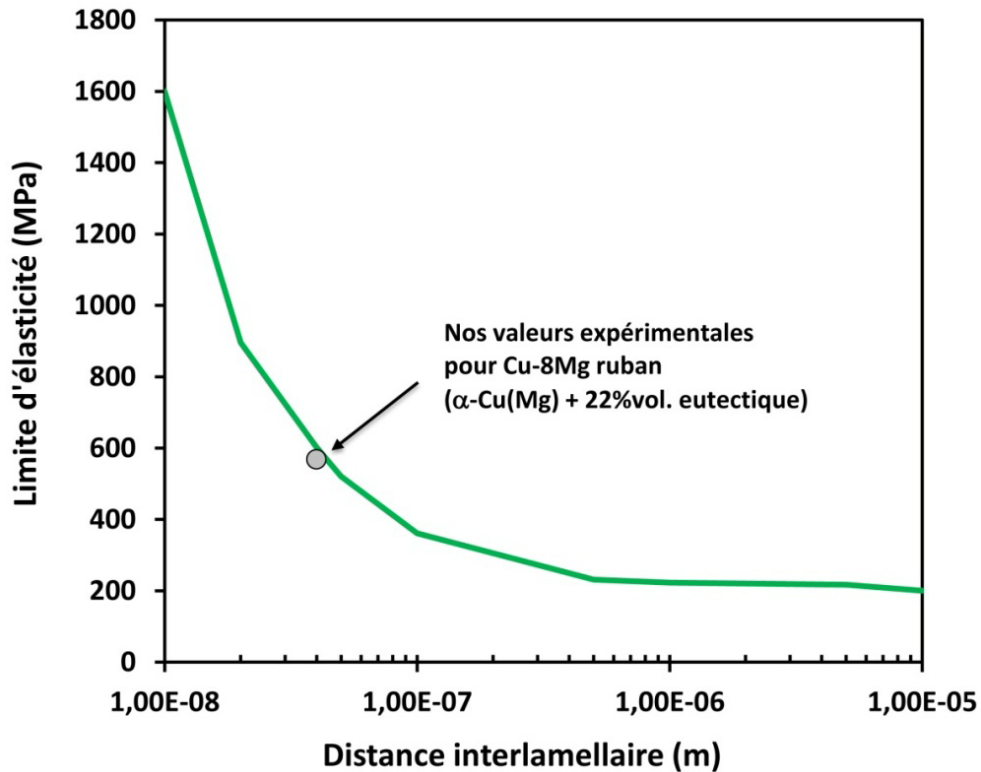


Figure 3-8 : Evolution de la limite d'élasticité simulée de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning en fonction de la distance interlamellaire. Comparaison avec la limite d'élasticité mesurée de cet alliage (cercle).

Tableau 3-3 : Paramètres physiques et métallurgiques de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning.

Paramètres	Valeurs	Unités
σ_0 , Friction du réseau	120	MPa
μ , Module de cisaillement	46	GPa
M, Facteur de Taylor	3	Sans unité
b, Vecteur de Burgers dans le cuivre	$2,55 \cdot 10^{-10}$	m
s, Distance interlamellaire	$0,04 \cdot 10^{-6}$	m
d, Taille de grains	$0,26 \cdot 10^{-6}$	m

3.2.3. Conclusion

L'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning est constitué d'une phase eutectique dont la structure est irrégulière voire anormale comme cela a été montré dans le chapitre précédent. De plus, il présente une quantité importante de magnésium en solution solide dans le cuivre, supérieure à la limite de solubilité. Néanmoins sa limite d'élasticité est correctement prédite par le modèle.

C'est pourquoi la dernière hypothèse reposant sur un durcissement par précipitation est privilégiée pour expliquer la limite d'élasticité remarquablement élevée de l'alliage de structure 100 % eutectique et de l'alliage Cu-8Mg massif. La limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning peut, elle, s'expliquer par un durcissement lié à l'affinement des microstructures à travers la diminution de la taille des grains et de la distance interlamellaire.

3.3. Etude de la précipitation au cours du maintien à 400°C et incidence sur les propriétés mécaniques

L'étude microscopique des alliages Cu-8Mg ruban a montré que des nano-précipités répartis de manière homogène dans la matrice apparaissaient au cours d'un maintien à 400°C. L'influence de ces précipités sur l'évolution des propriétés mécaniques des alliages Cu-8Mg ruban au cours du temps est évaluée à l'aide d'un modèle thermo-cinétique de précipitation couplé à un modèle de durcissement par effet de module. Ce modèle ne tient pas compte de la présence de grains ultra-fins ni de la phase eutectique et ne permet donc pas de comparer l'influence de leur évolution avec celle de l'apparition des nano-précipités.

3.3.1. Modélisation thermo-cinétique de la précipitation

Le modèle présenté se fonde sur les travaux de Deschamps et Brechet. [6], Gouné et al. [7] et Hutchinson et al. [8]. La précipitation est décrite à partir des équations de la théorie classique de la germination, de la croissance et de la coalescence limitées par la diffusion du

Chapitre 3 : Modélisation des contributions au durcissement des alliages Cu-Mg

magnésium. Nous avons considéré deux étapes dans l'évolution de la précipitation : la première implique simultanément la germination et la croissance de précipités tandis que la seconde implique simultanément leur croissance et leur coalescence. Nous avons utilisé un critère simple, proposé par Deschamps et Brechet, permettant une transition entre les deux régimes.

Nous faisons l'hypothèse d'une précipitation homogène de particules sphériques de composition Cu_2Mg dans la matrice $\text{Cu}(\text{Mg})$.

Le modèle est basé sur un calcul itératif calculant à chaque instant l'évolution du rayon moyen des précipités et leur nombre par unité de volume. Ces valeurs représentent les paramètres structuraux du système. A ceux-ci s'ajoutent d'autres paramètres d'entrée tels que les données thermiques, les données cinétiques et les données thermodynamiques. Les paramètres du modèle sont regroupés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Paramètres du modèle de cinétique de précipitation

Paramètres	Valeurs	Unités
Z, Facteur de Zeldovich	0,05	Sans unité
k, Constante de Boltzmann	$1,38e^{-23}$	J/K
D_0 , Facteur pré-exponentiel pour la diffusion de Mg dans Cu	$6,87e^{-6}$	m^2/s
Q, Energie d'activation pour la diffusion de Mg dans Cu	170,567	kJ/mol
a_{Cu} , Paramètre de maille de Cu	$3,61e^{-10}$	m
$a_{\text{Cu}_2\text{Mg}}$, Paramètre de maille de Cu_2Mg	$7,03e^{-10}$	m
v_{Cu} , Volume atomique de Cu	$1,18e^{-29}$	m^3/at
$v_{\text{Cu}_2\text{Mg}}$, Volume atomique de Cu_2Mg	$4,35e^{-29}$	m^3/at

L'état initial est défini par la teneur en magnésium dans la solution solide et l'état de précipitation initial (rayon moyen et fraction volumique de précipités).

3.3.1.1. Thermodynamique du modèle

Thermodynamiquement, la transformation de phases est gouvernée par la force motrice de précipitation, ΔG_v . La barrière de germination ΔG^* et le rayon critique R^* sont obtenus par dérivation de cette force motrice en considérant un modèle de solution idéale. Dans le régime de germination-croissance, le rayon critique définit le rayon du germe minimum pour que le précipité se forme et croisse. Dans le régime de croissance-coalescence, il définit le rayon au-dessus duquel les précipités croissent et en-dessous duquel ils se dissolvent.

La barrière de germination est exprimée par :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v} \quad (3-6)$$

Et le rayon critique R^* est exprimé par :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3-7)$$

Où γ est l'énergie d'interface précipité/matrice calculée via le modèle de Turnbull.

3.3.1.2. Germination et croissance

La variation de la densité de précipités Cu_2Mg dans $\text{Cu}(\text{Mg})$, donnée par le taux de germination, est calculée à partir de la théorie classique de la germination :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germination}} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (3-8)$$

Avec

$$\beta^* = \frac{4\pi D X^{ss} R^{*2}}{a_{\text{Cu}_2\text{Mg}}^4} \quad (3-9)$$

Et

$$\tau = \frac{1}{2\beta^*Z} \quad (3-10)$$

N représente la densité de précipités, N_0 le nombre de sites de germination par unité de volume, Z le facteur de Zeldovich, β^* la fréquence d'absorption d'un atome de magnésium par un germe critique, ΔG^* la barrière de germination, k la constante de Boltzmann, T la température, τ le temps d'incubation, t le temps, D le coefficient de diffusion du magnésium dans le cuivre, X^{ss} la fraction atomique de magnésium en solution solide et a_{Cu_2Mg} le paramètre de maille du composé Cu_2Mg .

La diffusion du magnésium dans le cuivre est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-11)$$

Les valeurs du facteur pré-exponentiel D_0 et de l'énergie d'activation Q sont données dans le Tableau 3-4. R représente dans cette équation la constante des gaz parfaits.

La croissance des précipités sphériques de composition Cu_2Mg est décrite par l'évolution de leur rayon. Dans l'hypothèse du champ stationnaire, cette évolution contrôlée par la diffusion du magnésium s'exprime de la manière suivante :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{croissance} = \frac{D}{R} \cdot \frac{X^{ss} - X^i}{1 - X^i} \quad (3-12)$$

Où X^i est la fraction atomique de magnésium dans Cu(Mg) à l'interface précipité/matrice. Dans l'hypothèse de l'équilibre local et en tenant compte de l'effet Gibbs-Thompson, X^i s'écrit :

$$X^i = X^{éq} \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \quad (3-13)$$

Avec $X^{éq}$ la teneur en magnésium du précipité à l'équilibre et R_0 le rayon de capillarité.

Ce dernier est décrit par :

$$R_0 = \frac{2\gamma v_{Cu_2Mg}}{kT} \quad (3-14)$$

Dans le régime de germination-croissance, à l'évolution du rayon moyen par la croissance des précipités existant s'ajoute un terme correspondant à l'apparition de nouveaux germes dans le temps dt . Cela se traduit par :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\substack{\text{germination} \\ \text{-croissance}}} = \frac{D}{R} \cdot \frac{X^{ss} - X^i}{1 - X^i} + \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} (R^* - R) \quad (3-15)$$

Le couplage entre la germination et la croissance n'a pas d'influence sur l'évolution de la densité de précipités puisque celle-ci est nulle dans le régime de croissance pure. Ce couplage s'écrit alors :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\substack{\text{germination} \\ \text{-croissance}}} = \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germination}} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (3-16)$$

3.3.1.3. Croissance et coalescence

Au cours du processus de précipitation, la solution solide s'appauvrit en solutés et le taux de germination diminue progressivement. Tant que le rayon moyen des précipités est très grand devant le rayon critique de dissolution, le système est dans un régime de croissance pure. Dès lors qu'il devient égal au rayon critique de dissolution, le système coalesce.

La densité et le rayon moyen des précipités évoluent alors selon la théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{coalescence}} = \frac{4}{27} \cdot \frac{DR_0}{R} \cdot \frac{X^{éq}}{1 - X^{éq}} \left[\frac{R_0}{R} \cdot \frac{X^{ss}}{1 - X^{ss}} \left(\frac{3}{4\pi R^3} - N \right) - 3N \right] \quad (3-17)$$

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coalescence}} = \frac{4}{27} \cdot \frac{DR_0}{R} \cdot \frac{X^{éq}}{1 - X^{éq}} \quad (3-18)$$

3.3.1.4. Transition entre les régimes

Les étapes de germination, croissance et coalescence ne sont pas réellement successives. Elles se chevauchent. Pour traduire numériquement ce phénomène, nous avons utilisé le critère simple proposé par Deschamps et Brechet. Il s'agit de la différence entre le rayon moyen des précipités et le rayon critique mesurée à chaque itération. La transition progressive entre le régime de germination et de croissance et le régime de coalescence est assurée par une fonction, appelée f_{coal} , valant 0 quand $R \gg R^*$ et 1 quand $R = R^*$. Elle s'écrit :

$$f_{coal} = 1 - \operatorname{erf}\left(4 - \left(\frac{R}{R^*} - 1\right)\right) \quad (3-19)$$

La cinétique de précipitation est finalement donnée par :

$$\left.\frac{dN}{dt}\right| = (1 - f_{coal}) \left.\frac{dN}{dt}\right|_{\substack{\text{germination} \\ \text{-croissance}}} + f_{coal} \left.\frac{dN}{dt}\right|_{\text{coalescence}} \quad (3-20)$$

$$\left.\frac{dR}{dt}\right| = (1 - f_{coal}) \left.\frac{dR}{dt}\right|_{\substack{\text{germination} \\ \text{-croissance}}} + f_{coal} \left.\frac{dR}{dt}\right|_{\text{coalescence}} \quad (3-21)$$

Tableau 3-5 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques du modèle

Symbole	Désignation
ΔG_v	Force motrice de précipitation
ΔG^*	Barrière de germination
γ	Energie d'interface précipité/matrice
β^*	Fréquence d'absorption d'un atome de Mg par un germe critique
τ	Temps d'incubation
D	Coefficient de diffusion de Mg dans Cu
R^*	Rayon critique
R_0	Rayon de capillarité
X^{ss}	Fraction atomique de Mg en solution solide
X^i	Fraction atomique de Mg dans Cu à l'interface précipité/matrice
$X^{éq}$	Fraction atomique de Mg dans le précipité à l'équilibre

3.3.2. Modélisation de la contribution au durcissement de la précipitation

Pour calculer la limite d'élasticité totale du système, nous avons considéré différentes contributions au durcissement, à savoir :

- la contrainte de friction de réseau (σ_0).

Dans le cas des structures cubiques faces centrées, cette contribution est relativement faible. La friction du réseau de cuivre, aussi appelée force Peierls-Nabarro, est prise égale à 25 MPa.

- la contribution de la solution solide (σ_{ss}).

En nous basant sur les durcissements constatés par Dahl [1] et Nishikawa [5] pour des alliages de cuivre contenant de 1,5 à 2,26 % massique de magnésium, nous avons estimé une contribution du magnésium en solution solide telle que :

$$\sigma_{ss}(t) = 12X^{ss} \quad (3-22)$$

où X^{ss} est exprimé en pourcentage atomique.

- la contribution de la précipitation (σ_p).

Nous avons utilisé un modèle de contournement d'Orowan pour rendre compte du durcissement engendré par les précipités Cu_2Mg non cisillables. Ce modèle fait intervenir les paramètres structuraux que sont la densité et le rayon moyen des précipités.

L'incrément de durcissement dû à la précipitation de Cu_2Mg est donné par :

$$\sigma_p(t) = \frac{M\mu b}{2\pi\sqrt{(1-\nu)}} \left[\frac{\ln \frac{2R_p}{R_d}}{\lambda - 2R_p} \right] \quad (3-23)$$

Où M est le facteur de Taylor, μ le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers et ν le coefficient de Poisson du cuivre. Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau 3-6.

R_p est le rayon moyen des précipités dans le plan de glissement de la dislocation. Il est assimilé au rayon moyen des précipités, R . R_d est le rayon de cœur de la dislocation. Il est de l'ordre du vecteur de Burgers.

Chapitre 3 : Modélisation des contributions au durcissement des alliages Cu-Mg

λ représente la distance moyenne entre précipités dans le plan de glissement de la dislocation et est exprimée par :

$$\lambda = \sqrt{\frac{\frac{2}{3}\pi R^2}{N\frac{4}{3}\pi R^3}} \quad (3-24)$$

Tableau 3-6 : Paramètres mécaniques du cuivre

Paramètres du cuivre	Valeurs	Unités
M, Facteur de Taylor	3,06	Sans unité
μ , Module de cisaillement	46	GPa
b, Vecteur de Burger	2,5	Å
ν , Coefficient de Poisson	0,35	Sans unité

Dans la mesure où le durcissement par solution solide et le durcissement par précipitation dépendent de paramètres calculés à chaque itération par le modèle, il est possible de déterminer différentes contributions au durcissement et par conséquent la limite d'élasticité totale du système à chaque instant. Cette dernière est calculée en sommant linéairement les différentes contributions tel que :

$$\sigma_{totale}(t) = \sigma_0 + \sigma_{ss}(t) + \sigma_p(t) \quad (3-25)$$

Cette sommation linéaire des contributions est valide si les mécanismes impliqués ont des longueurs caractéristiques suffisamment différentes [9]. Dans le cas présent, le durcissement par friction de réseau est de l'ordre de la distance interatomique, le durcissement par solution solide est de l'ordre d'une dizaine de plans atomiques autour de l'atome de soluté et le durcissement par précipitation est de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de nanomètres.

3.3.3. Comparaison modèle/expérience

L'évolution des paramètres structuraux et des différentes contributions à la limite d'élasticité d'un alliage Cu-8Mg traité thermiquement à 400°C est représentée sur la Figure 3-9.

On peut distinguer trois domaines sur la courbe représentant l'évolution de la densité de précipités en fonction du temps (Figure 3-9 a) : une augmentation rapide correspondant au régime de germination-croissance, un plateau indiquant un régime de croissance pure puis une diminution, signe d'un début de coalescence.

On constate que la fraction volumique de précipités et la concentration en magnésium dans la matrice (Figure 3-9 b et d), liée au paramètre précédent par la concentration en magnésium initiale et la densité de précipités, évoluent relativement lentement à partir de la transition vers le régime de croissance-coalescence. La concentration en magnésium dans la solution solide reste en effet supérieure à la concentration d'équilibre alors même que le régime de coalescence pure est initié.

La limite d'élasticité du système présente quant à elle une forme en cloche caractéristique du durcissement par précipitation (Figure 3-9 f). Le maximum de dureté est atteint quand le système connaît un régime de croissance pure, c'est-à-dire quand la densité de précipités est maximale.

La courbe de la fonction permettant la transition entre les régimes de germination-croissance et de croissance-coalescence montre que cette transition s'amorce autour de 5.10^3 secondes et s'effectue sous forme de marche, passant quasiment instantanément de 0 à 1 (Figure 3-9 e).

D'après Hutchinson et al. [8], la durée de traitement thermique optimum pour maximiser la limite d'élasticité du système correspond à la transition entre le régime de croissance pure et de coalescence pure et cette transition doit s'effectuer sous forme de marche. Pour l'alliage choisi et une température de traitement thermique isotherme égale à 400°C, la durée optimum serait donc 5.10^3 secondes, soit environ 1h30. Un maintien thermique au-delà de cette durée entraîne le survieillissement de l'alliage.

Le modèle prédit une limite d'élasticité dont l'ordre de grandeur est en accord avec les mesures expérimentales sauf pour la valeur de l'état brut de trempe. Cette divergence peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas tenu compte de l'effet des grains ultra-fins ni de la présence de la seconde phase dans notre modèle. Ces deux paramètres contribuent indéniablement à la limite d'élasticité initiale du matériau comme nous l'avons montré dans la partie précédente à partir du modèle de l'acier ferrito-perlitique.

En résumé, le modèle thermo-cinétique semble décrire correctement l'effet de la précipitation homogène observée dans les alliages Cu-8Mg. Des mesures expérimentales de la taille et de la densité des précipités ainsi que de la concentration en magnésium de la matrice permettraient d'en certifier la validité. Concernant le modèle de durcissement, l'ordre de grandeur des limites d'élasticité estimées est en accord avec les mesures mais il est difficile de décorrélérer l'influence de la précipitation de celles de la croissance des grains et de la coalescence de la phase eutectique.

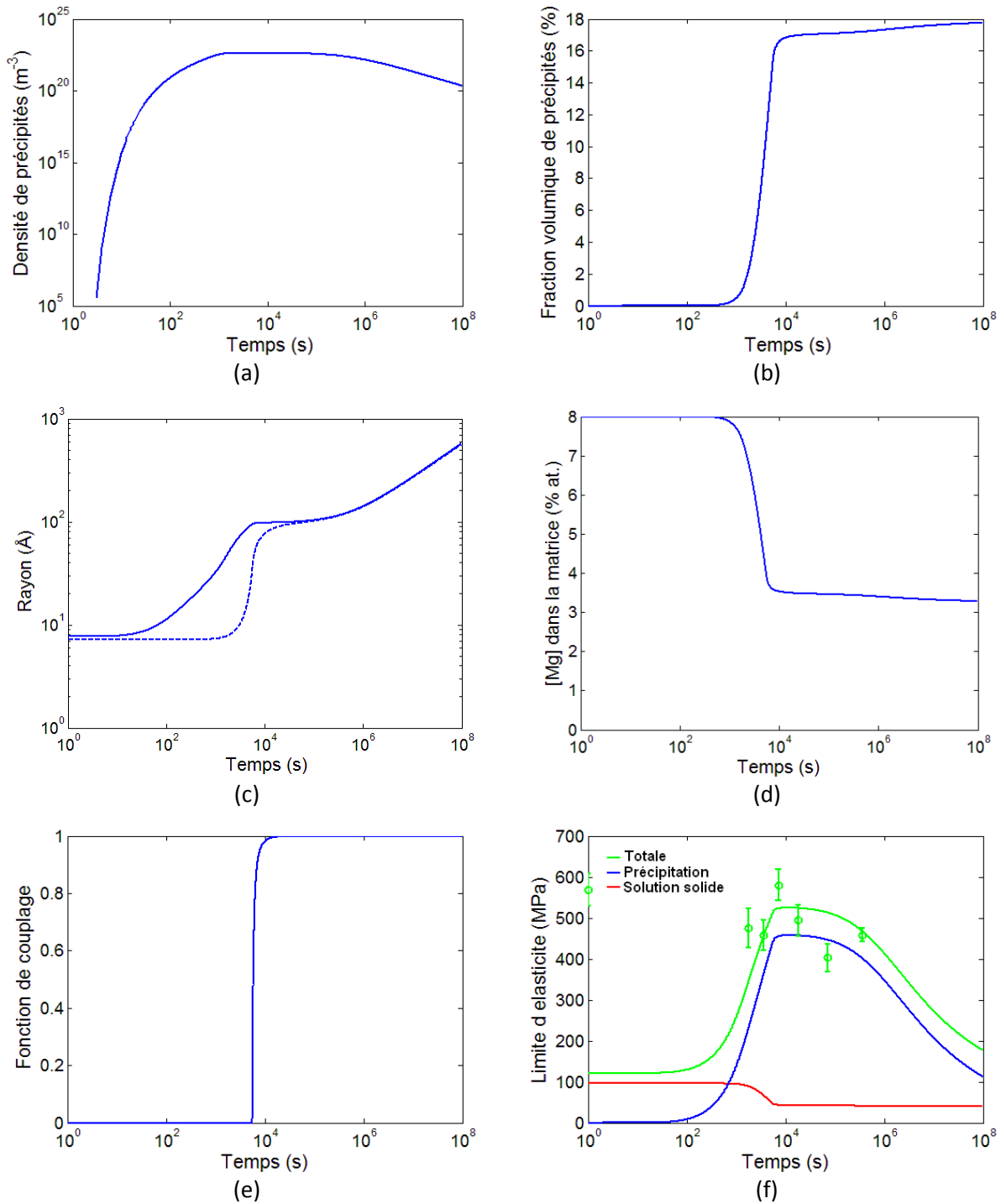


Figure 3-9 : Evolution des paramètres microstructuraux et des propriétés mécaniques pendant le traitement thermique : (a) densité de précipités, (b) fraction volumique de précipités, (c) rayon moyen des précipités (trait plein) et rayon critique de dissolution (pointillés), (d) concentration en solutés de la matrice, (e) fonction de transition entre le régime de croissance et de coalescence et (f) contributions à la limite d'élasticité calculées du système, les cercles correspondent aux mesures expérimentales.

3.3.4. Discussion de l'incidence de la précipitation à 400°C sur l'évolution des propriétés

Classiquement, la limite d'élasticité d'un alliage à durcissement par précipitation présente une courbe en cloche ; tandis que la résistivité électrique décroît continûment en cours de traitement thermique du fait de l'appauvrissement en soluté de la matrice. Cependant, nos mesures montrent un comportement atypique. En effet, les évolutions temporelles de la limite d'élasticité et de la résistivité sont corrélées (Figure 3-10).

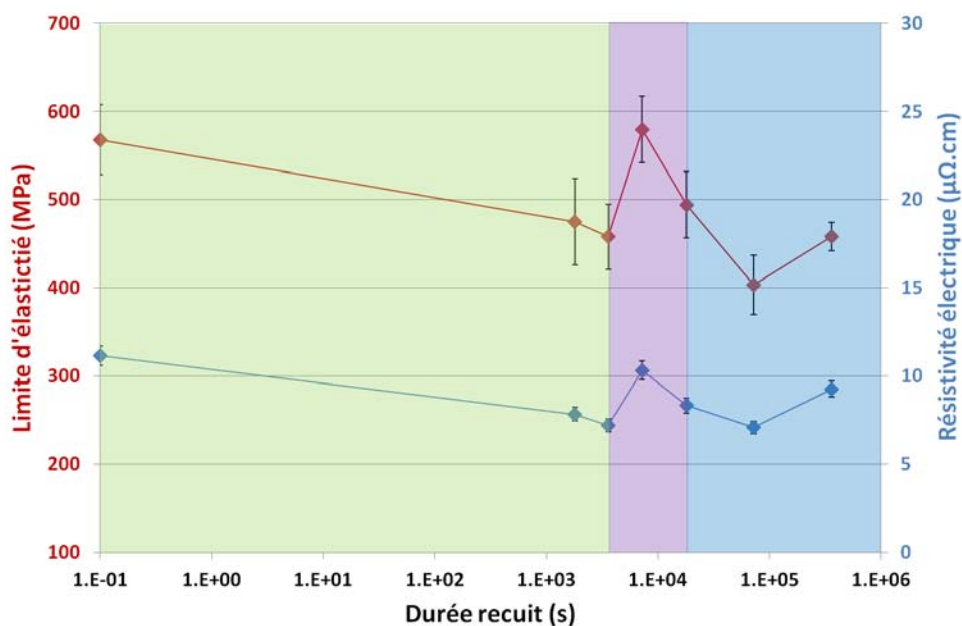


Figure 3-10 : Evolution de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique de l'alliage Cu-8Mg ruban au cours du maintien à 400°C.

Trois domaines représentés en couleurs sur la Figure 3-10, sont distingués dans l'évolution temporelle de ces deux propriétés. Ils peuvent s'expliquer de la façon suivante :

- Domaine 1 : Il correspond à une décroissance des propriétés mécaniques et de la résistivité de l'alliage Cu-8Mg ruban. L'évolution de la limite d'élasticité est principalement attribuée à la croissance des grains et à la coalescence de l'eutectique. La résistivité électrique décroît pour ces mêmes raisons, auxquelles s'ajoute un début

d'appauvrissement de la matrice en soluté qui serait dû à la précipitation d'une faible densité de particules.

- **Domaine 2** : Il correspond à un pic de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique. L'augmentation de la limite d'élasticité du matériau est attribuée principalement à la formation d'une densité importante de nano-particules. L'augmentation atypique de la résistivité malgré l'appauvrissement en magnésium de la solution solide est, elle, plus difficile à expliquer. Elle pourrait être attribuée à un paramètre métallurgique lié à la précipitation du fait de la corrélation entre les évolutions des propriétés mécaniques et électriques. Il est connu que la multiplication des interfaces est à la base d'une augmentation de la résistivité électrique. Pour étayer cette hypothèse, nous définissons un paramètre $\Phi = N \frac{S}{V} = \frac{3N}{R}$ qui approxime la densité de surface spécifique liée à la formation d'un nombre N de particules de rayon R. La Figure 3-11 donne l'évolution calculée de Φ et de la limite d'élasticité. Elle montre que ces deux grandeurs sont globalement corrélées. L'évolution de Φ peut se diviser en trois parties et se caractérise par :

- une forte augmentation jusqu'au tout début du plateau observé sur l'évolution de la densité de particules. Ceci est à mettre en lien avec la création d'interfaces par germination de nouvelles particules. De manière concomitante, la limite d'élasticité augmente du fait d'une diminution de la distance moyenne entre les précipités,

- une diminution du paramètre Φ alors que la limite d'élasticité augmente. L'évolution de Φ s'explique simplement. La densité de particules évolue peu dans ce laps de temps alors que le rayon moyen des particules augmente. Pour ces mêmes raisons, la limite d'élasticité du matériau augmente car la distance moyenne entre les particules continue de diminuer du fait de l'accroissement du rayon moyen. Il est important de noter que la valeur du paramètre reste relativement élevée malgré la diminution constatée,

- une diminution du paramètre Φ et de la limite d'élasticité induite par la coalescence des précipités.

Ces évolutions permettraient d'expliquer la corrélation qui existe entre la limite d'élasticité et la résistivité du matériau dans le domaine 2.

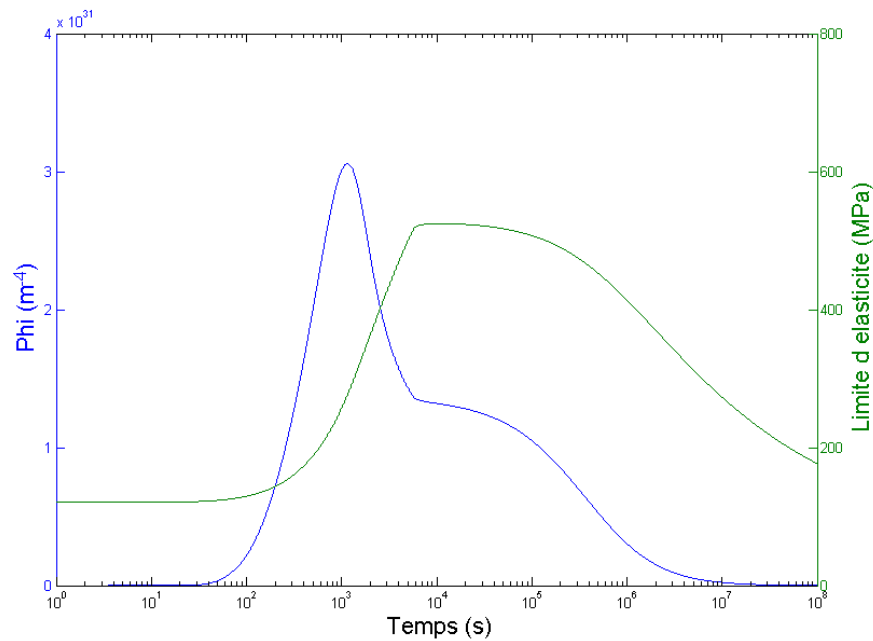


Figure 3-11 :Evolutions du paramètre Φ et de la limite d'élasticité calculée. On remarque que ces deux courbes sont corrélées.

- Domaine 3 : Il correspond à une diminution puis une stabilisation de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique de l'alliage Cu-8Mg ruban. Ces évolutions sont liées principalement à la coalescence des précipités comme l'illustre la Figure 3-9 f. Elles sont aussi liées dans une moindre mesure à la croissance des grains et à la coalescence de l'eutectique qui continuent de s'effectuer.

Les évolutions atypiques de la limite d'élasticité et de la résistivité électrique de l'alliage Cu-8Mg ruban peuvent donc s'expliquer par la combinaison et la compétition de différents mécanismes que sont les durcissements par affinement granulaire, par effet composite, par solution solide et par précipitation.

3.4. Conclusion

Deux modèles physiques ont été adaptés pour expliquer les propriétés des alliages Cu-Mg élaborés au cours de cette étude.

Le premier est un modèle qui permet de prédire le comportement en traction des alliages Cu-Mg. Il montre que la limite d'élasticité remarquablement élevée de l'alliage de structure 100 % eutectique et de l'alliage Cu-8Mg massif à l'état brut de trempe pourrait résulter d'un durcissement lié à la précipitation de Cu_2Mg dans $\text{Cu}(\text{Mg})$ et de $\text{Cu}(\text{Mg})$ dans Cu_2Mg . Ce modèle montre également que la limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning peut s'expliquer par un durcissement lié à la diminution de la taille des grains et de la distance interlamellaire.

Le second modèle permet de décrire les cinétiques de précipitation dans les alliages Cu-8Mg obtenus par hypertrempe (ruban) au cours d'un maintien à 400°C. Il permet aussi de modéliser l'influence de cette précipitation sur l'évolution de la limite d'élasticité. Ainsi d'après les résultats de la simulation, le pic observé dans l'évolution de la limite d'élasticité peut être attribué à l'apparition d'une importante densité de nano-précipités tandis que le pic de résistivité pourrait être attribué à une variation de la densité de surface spécifique liée à un début de coalescence des précipités. Des améliorations pourraient être apportées au modèle. En tenant compte de la taille de grains et de l'existence d'une seconde phase, une décorrélation des différentes contributions serait possible, ce qui rendrait l'application du modèle à l'alliage Cu-8Mg ruban plus pertinente encore.

D'une manière générale, ce chapitre souligne l'intérêt de la modélisation en complément des observations et mesures expérimentales pour comprendre et quantifier le rôle des différents paramètres structuraux sur les propriétés mécaniques et électriques des alliages.

3.5. Bibliographie

- [1] O. Dahl. Über die Struktur und die Vergütbarkeit der Cu-reichen Cu-Mg- und Cu-Mg-Sn-Legierungen. *Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern*, 6:222–234, 1927.
- [2] S. Allain and O. Bouaziz. Microstructure based modeling for the mechanical behavior of ferrite-pearlite steels suitable to capture isotropic and kinematic hardening. *Mater. Sci. Eng. A*, 496(1-2):329–336, Nov 2008.
- [3] O. Bouaziz, T. Lung, M. Kandel, and C. Lecomte. Physical modelling of microstructure and mechanical properties of dual-phase steel. *J. Phys.*, 11(PR4):223–231, Sep 2001. 4th European Mechanics of Materials Conference, METZ, FRANCE, Jun 26-29, 2000.
- [4] E. Voce. The relationship between stress and strain for homogeneous deformation. *J. Inst. Metals*, 74(11):537–562, 1948.
- [5] K.-I. Nishikawa, S. Semboshi, and T.J. Konno. Transmission electron microscopy observations on Cu-Mg alloy systems. *Solid State Phenomena*, 127:103–108, 2007.
- [6] A. Deschamps and Y. Brechet. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy - II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress. *Acta Mater.*, 47(1):293–305, Dec 1998.
- [7] M. Gouné, R. Maugis, E.P. Da Costa, and D. Bouleau. Precipitation of copper in ferrite : Prediction of the strengthening kinetics. *Revue de métallurgie*, 101(1), Jan 2004.
- [8] C.R. Hutchinson, M. Gouné, and A. Redjaimia. Selecting non-isothermal heat treatment schedules for precipitation hardening systems: An example of coupled process-property optimization. *Acta Mater.*, 55(1):213–223, Jan 2007.
- [9] U.F. Kocks, A.S. Argon, and M.F. Ashby. Thermodynamics and kinetics of slip. *Prog. Mater. Sci.*, 19:1–281, 1975.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la conception d'un alliage de cuivre pouvant représenter une alternative à l'utilisation des alliages cuivre-béryllium. Ces derniers présentent une combinaison de propriétés remarquables : ils allient une haute limite d'élasticité à une conductivité électrique élevée. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'origine de cette combinaison d'un point de vue microstructural. Nous avons dégagé plusieurs critères pour sélectionner un système prometteur :

- L'élément d'alliage doit avoir un faible impact sur la conductivité du cuivre,
- Les forces motrices doivent être suffisamment importantes pour permettre une transformation de phases,
- La quantité de soluté en solution solide après une transformation de phases complète doit être faible.

Ces critères nous ont conduit au choix des alliages Cu-Mg hypoeutectiques. Nous avons ensuite voulu évaluer :

- 1- L'influence de la vitesse de solidification sur la microstructure résultante,
- 2- L'évolution de la microstructure au cours d'un maintien thermique,
- 3- La limite d'élasticité et la conductivité électrique des alliages Cu-Mg.

Nous avons montré que :

- Les deux voies d'élaboration, l'une conventionnelle correspondant à un refroidissement lent, l'autre par melt-spinning induisant une solidification rapide,

conduisent à un composite endogène. Les alliages présentent des agrégats eutectiques dans une matrice de solution solide de cuivre. L'alliage Cu-Mg trempé par melt-spinning se distingue cependant de l'alliage massif pour trois raisons : il montre (1) un affinement de la microstructure avec des grains de quelques centaines de nanomètres et des agrégats eutectiques de quelques dizaines de nanomètres, (2) la présence de zones eutectiques anormales constituées de grains équiaxes et (3) un enrichissement en magnésium des grains de cuivre conduisant à leur sursaturation. La formation de cette nanostructure est expliquée par le haut degré de surfusion du liquide et les forces motrices importantes auxquels une telle vitesse de trempe donne accès.

- Une précipitation discontinue apparaît à l'interface matrice/eutectique au cours du maintien thermique de l'alliage Cu-8Mg massif. Les paramètres métallurgiques de celui-ci restent par ailleurs inchangés. Au contraire, la nanostructure obtenue par melt-spinning est fortement métastable et évolue au cours d'un maintien thermique. Les grains de la matrice grossissent et les agrégats eutectiques coalescent. La formation de nano-particules de Cu_2Mg est également observée dans la matrice.
- Les alliages Cu-Mg que nous avons obtenus par deux voies d'élaboration différentes possèdent des propriétés mécaniques et électriques supérieures à la plupart des alliages conventionnels et équivalentes aux alliages Cu-Be. L'alliage de structure 100 % eutectique présente en particulier une limite d'élasticité remarquablement élevée. Nous avons aussi montré que la résistivité électrique de l'alliage Cu-8Mg ruban connaît une évolution atypique au cours d'un maintien thermique et nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre cette évolution et celle de la limite d'élasticité.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres métallurgiques sur la limite d'élasticité et la conductivité électrique des alliages Cu-Mg, nous avons développé deux modèles physiques. Les résultats de ces modèles nous ont permis de montrer que :

- La limite d'élasticité remarquablement élevée des alliages Cu-23,1Mg et Cu-8Mg à l'état brut de trempe pourrait s'expliquer par la précipitation de Cu_2Mg dans $\text{Cu}(\text{Mg})$ et de $\text{Cu}(\text{Mg})$ dans Cu_2Mg dans la matrice et dans les lamelles de l'eutectique.

Conclusion et perspectives

- La limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning résulte d'un durcissement par effet Hall-Petch lié à l'affinement de la taille des grains et d'un durcissement dû à la réduction de la distance interlamellaire.
- L'augmentation de la limite d'élasticité de l'alliage Cu-8Mg trempé par melt-spinning au cours d'un maintien thermique peut être attribué à l'apparition d'une importante densité de nano-précipités. L'augmentation simultanée de la résistivité électrique pourrait quant à elle être attribué à une variation de la densité de surface spécifique liée à un début de coalescence des précipités.

Il serait intéressant d'élaborer par la technique de melt-spinning des alliages Cu-Mg de compositions nominales différentes, notamment dans le but d'obtenir un alliage de structure 100 % eutectique avec une distance interlamellaire de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'utilisation de différentes vitesses de trempe pourrait aussi être envisagée. Cela permettrait d'explorer davantage le champ de propriétés mécaniques et électriques accessible par les alliages Cu-Mg.

Enfin, pour développer un modèle de cinétique de durcissement ayant un caractère prédictif, il serait important de considérer les cinétiques de croissance des grains et de coalescence des phases autres que les précipités.

Résumé

Les alliages conducteurs à haute tenue mécanique sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le transport, l'énergie et l'industrie électronique. La demande en ces matériaux est croissante. Les alliages Cu-Be constituent à l'heure actuelle les matériaux conducteurs les plus résistants mais posent un problème de toxicité et de coût. Pour proposer une alternative à ces derniers, nous avons étudié des alliages Cu-Mg hypoeutectiques. Deux voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir des composites endogènes possédant une combinaison originale de propriétés structurales et fonctionnelles : le refroidissement conventionnel et la solidification rapide par melt-spinning. Les microstructures obtenues ont en commun la présence d'agrégats eutectiques et diffèrent principalement par la dimension des paramètres métallurgiques tels que la taille de grains et la distance interlamellaire. Les systèmes présentent des forces motrices de transformation de phases importantes conduisant à une précipitation au cours d'un maintien thermique. L'investigation des propriétés mécaniques et électriques des alliages Cu-Mg montre que ces dernières égalent celles des alliages Cu-Be. En complément de l'approche expérimentale, nous avons adapté deux modèles : un modèle thermocinétique pour décrire l'évolution temporelle de la microstructure qui a lieu à haute température et un modèle mécanique permettant de rationaliser l'influence des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques et électriques.

Mots-clés

alliages de cuivre, conductivité électrique, limite d'élasticité, précipitation, transformation de phases, melt-spinning, thermodynamique

Abstract

Copper-based high strength conductive alloys are used in a myriad of applications such as transport, energy and electronic industries. The demand for these materials is booming. The strongest conductive alloy is based on the Cu-Be system which has the disadvantage of toxicity and cost. In an attempt to find an alternative to these, we have developed hypoeutectic Cu-Mg alloys. Two synthesis routes were applied to produce endogenous compounds with a unique combination of structural and functional properties: the conventional cooling and the rapid solidification by melt-spinning. The obtained microstructures share the presence of eutectic aggregates and differ mainly by the size of the metallurgical parameters such as grain size and interlamellar distance. The two systems provide high driving forces for phase transformations leading to precipitation during aging. The investigation of the mechanical and electrical properties of Cu-Mg alloys shows that they are equal to those of the Cu-Be alloys. In addition to experimental approach, we have adapted two models: a thermo-kinetic one to describe time evolution of the microstructure which takes place at high temperature and a mechanical one to rationalize the influence of microstructural parameters on mechanical and electrical properties.

Keywords:

copper-based alloys, electrical conductivity, yield strength, precipitation, phases transformations, melt-spinning, thermodynamic