

## ETUDE CALORIMETRIQUE ET CINETIQUE DE LA RECRISTALLISATION DU CUIVRE PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

A. LUCCI, M. TAMANINI, L. BATTEZZATI et G. VENTURELLO

*Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Facoltà di Farmacia, Università di Torino,  
Via P. Giuria, 9 Turin, Italie*

(Reçu le 28 Septembre, 1977)

Pure copper (99.999 %) with various grain sizes was deformed by cold rolling (reduction in thickness 30–90 %).

DSC curves of energy evolution during recrystallization show that the stored energy of deformation does not depend on grain size, which on the contrary affects the kinetic parameters of recrystallization.

Abrupt changes in stored energy, DSC peak temperature and activation energy of recrystallization are observed in a narrow range of deformation amounts.

Des travaux précédents ont souligné les avantages de l'analyse thermique différentielle quantitative (DSC)\* par rapport à la calorimétrie isotherme dans l'étude de la recristallisation des métaux déformés [1-3]. L'énergie emmagasinée, qui représente la force motrice de la réorganisation du réseau cristallin, peut être déterminée sur des échantillons d'une quinzaine de mm<sup>3</sup>, dont la petite taille garantit une bonne homogénéité du taux de déformation. L'étude cinétique de la recristallisation est abordée en même temps d'une façon plus correcte, grâce à l'absence soit d'un préchauffage du métal soit de sa introduction dans l'appareil à la température de travail, ce qui produirait un déséquilibre thermique du calorimètre à l'instant initial du processus examiné.

En plus des données d'énergie d'activation, la calorimétrie non isotherme DSC peut fournir des indications sur la forme analytique de la cinétique de recristallisation [3].

La détermination de l'énergie emmagasinée par le cuivre pur soumis à des taux différents de laminage fait l'objet de ce travail dont le but concerne aussi l'évaluation des paramètres cinétiques de la recristallisation qui se déroule au cours de montées linéaires de température. En même temps l'emploi d'échantillons avec des dimensions différentes des grains cristallins nous a permis d'étudier l'effet de ce paramètre sur l'énergie emmagasinée ainsi que sur la température et l'énergie d'activation du processus de recristallisation.

### Méthode expérimentale

De petites barres de cuivre pur (99.999%) de la firme Metals Research Ltd. ont été soumises à des traitements de laminage suivis d'un recuit de recristallisation pour obtenir différentes nuances de dimension des grains (entre 30 et 800  $\mu\text{m}$ ).

\* Suivant la nomenclature recommandée par la Confédération Internationale d'Analyse Thermique, cette technique est désignée sous le nom d'analyse calorimétrique différentielle [8].

Le cuivre recristallisé, coupé en forme de parallépipèdes de différentes hauteurs, a été laminé jusqu'à l'épaisseur de 1 mm. Les lames obtenues de cette façon avaient donc des taux de déformation différents; elles ont été poinçonnées pour en tirer les échantillons soumis à cette étude.

Les enregistrements du dégagement de l'énergie emmagasinée par le cuivre écroui ont été obtenus en chauffant des disques de 4.5 mm de diamètre, ~1 mm d'épaisseur et 120–130 mg en poids, sous atmosphère dynamique (4 lt/h) d'argon purifié dans une cellule DSC Du Pont connectée au "900 Differential Thermal Analyzer".

L'étalonnage des effets thermiques et du domaine de températures où ils se déroulaient aux différentes vitesses de chauffage (entre 5.5 et 70°/min) a été conduit par fusion de quelques mg de métaux purs, placés dans une petite cavité au centre d'un échantillon de cuivre recristallisé [3].

Dans le domaine des températures balayées, la sensibilité de l'appareil à 30°/min était de 0.02 mcal · sec<sup>-1</sup> · mm<sup>-1</sup>. Pour cette vitesse de chauffage la courbe d'étalonnage donnant l'énergie par unité de surface des pics DSC s'ajuste aux points expérimentaux avec une déviation maximale de 6%, tandis que les températures de fusion sont reproductibles à ±1°.

### Résultats et conclusions

La figure 1/A donne l'énergie emmagasinée en fonction du degré de déformation, exprimé soit en pourcentage de réduction d'épaisseur (taux de laminage), soit en logarithme du rapport des épaisseurs initiale  $l_0$  et finale  $l$  (après déformation). Les courbes hachurées, qui contiennent tous les points expérimentaux (valeurs moyennes d'au moins cinq mesures), sont pratiquement constantes au-dessus d'un laminage de 75–80%, ce qui correspond à un phénomène de saturation de la teneur en dislocations [4].

Tableau 1

Recristallisation du cuivre 99.999% écroui par laminage à 85%\*

Dimension des grains, $\mu\text{m}$	Energie emmagasinée, cal.g.at. <sup>-1</sup>	Température du pic DSC à 30°C/min, °C	Energie d'activation, kcal/g.at. <sup>-1</sup>
30	12.51 ± 0.37	211 ± 1.5	23.5 ± 1.0
150	12.56 ± 0.40	232 ± 4	27.7 ± 2
500**	12.39 ± 0.21	233 ± 2.5	28.4 ± 1.7
500	13.41 ± 0.39	234 ± 5	28.5 ± 1.7
800	12.12 ± 0.38	259 ± 2	30.0 ± 1.7

\* Cuivre pur de la Firme Metals Research, excepté \*\*de provenance Koch-Light.

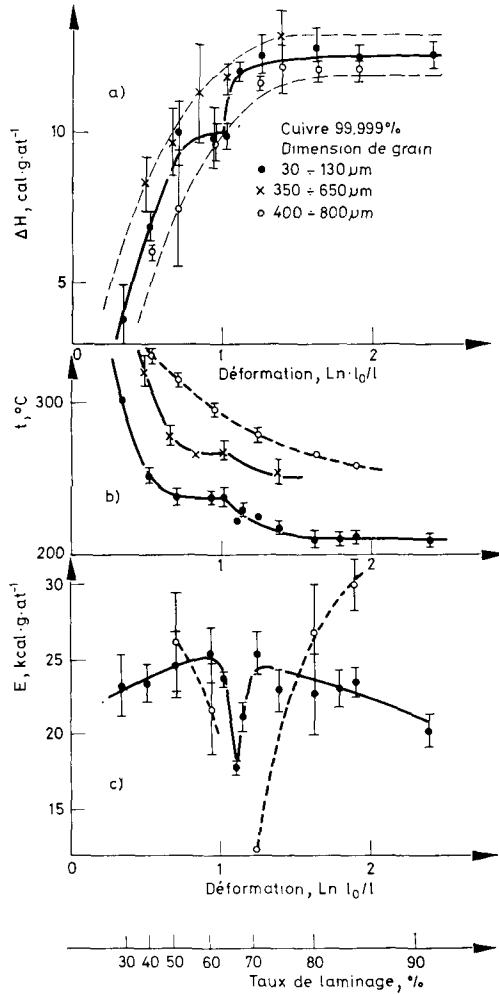


Fig. 1. Energie emmagasinée (A), température du pic DSC de recristallisation (B) et énergie d'activation de la recristallisation (C) en fonction de l'écroutissage du cuivre pur avec différentes tailles de grains

La taille des grains du cuivre polycristallin ne joue aucun rôle appréciable sur la valeur de l'énergie de saturation, comme on l'observe sur le Tableau 1, relatif à plusieurs échantillons laminés à 85%.

A l'intérieur du domaine d'incertitude de la figure 1/A, la série d'échantillons la plus complète, celle du cuivre à grains fins, semble signaler une discontinuité (indiquée par la courbe continue) dans une région très étroite de déformation. Dans ce même domaine (1-1.1 en portant le logarithme du taux de réduction

en épaisseur) on trouve encore une fois une marche dans les températures des pics DSC pour toutes les vitesses de chauffage.

Cette discontinuité est encore appréciable pour les échantillons dont la dimension des grains est comprise entre 350 et 650  $\mu\text{m}$ , comme le montre la figure 1/B où sont reportées les températures des pics DSC pour une vitesse de chauffage de 30°/min. La courbe du cuivre à gros grains, qui paraît continue, ne contient en effet aucun échantillon déformé entre 1-1.1.

La dimension des grains, qui ne présente pas un effet appréciable sur l'énergie emmagasinée par déformation (fig. 1/A), agit d'une façon nette sur son dégagement, donc sur la cinétique de recristallisation du cuivre (fig. 1/B). Les températures du pic DSC à 30°/min de plusieurs échantillons laminés à 85% sont à peu près les mêmes pour des tailles de grain comprises entre 150 et 500  $\mu\text{m}$  (Tableau 1), tandis qu'elles deviennent sensiblement inférieures ou supérieures pour des tailles de grains respectivement égales à 30 ou 800  $\mu\text{m}$ .

Comme nous l'avons déjà démontré [2, 3], l'analyse du déplacement des pics exothermiques pour des vitesses de chauffage différentes, suivant les méthodes de Kissinger et Ozawa, est à même de fournir des données correctes d'énergie d'activation dans le cas de la recristallisation du cuivre déformé à 85%.

Appliquée aux données de ce travail la deuxième méthode conduit aux résultats de la figure 1/C. Les valeurs fournies par la méthode de Kissinger présentent une allure identique, déplacée vers le bas d'environ 1 kcal/g at. Le minimum qu'on observe sur la courbe relative aux échantillons à grains fins correspond au taux d'écroûissage qui produit la discontinuité sur les courbes des figures 1/A et 1/B. Les données du cuivre à gros grains, dont trop peu d'échantillons ont été étudiés ici pour pouvoir tracer une courbe complète (traits hachurés de la figure 1/C), indiquent néanmoins soit la présence du minimum, soit un effet de la taille des grains aux déformations plus élevées.

Le Tableau 1 relatif à plusieurs échantillons laminés à 85% en donne une confirmation. La littérature [5] indique la présence d'un minimum d'énergie d'activation pour la restauration du cuivre déformé à des taux comparables à ceux du minimum de la courbe présentée sur la figure 1/C.

Les données de ce travail semblent indiquer l'existence de deux processus discontinus et différents d'introduction de défauts réticulaires dans le cuivre, avant et après une valeur critique de déformation, ce qui conditionnerait la cinétique du rétablissement successif de l'ordre réticulaire au cours de la recristallisation.

Un examen de nos échantillons par microscopie électronique en transmission semble indispensable pour éclaircir la nature du phénomène.

Pour le moment, notre intention est d'obtenir des informations sur le mécanisme cinétique de la recristallisation et d'aborder ce problème en suivant une technique d'analyse des courbes DSC mise au point auparavant [3, 6].

Cette analyse indique que la loi cinétique d'Avrami relative à une croissance monodimensionnelle des germes cristallins est à même d'interpréter les courbes DSC du cuivre déformé à 85% [3], ce qui est en bon accord avec les observations microscopiques de Grewe et coll. [7]. Même si l'application de cette méthode aux

courbes obtenues avec des échantillons de cuivre à différents taux d'écroutissage doit être poursuivie, les premiers résultats de cette analyse laissent supposer que la région critique de déformation décelée sur les courbes A, B et C correspond au fait que le processus de recristallisation change de mécanisme et de loi cinétique.

### Bibliographie

1. A. LUCCI, G. RIONTINO et G. VENTURELLO, *Thermochimie*, C.N.R.S., Paris, 1972, p. 391.
2. A. LUCCI, G. RIONTINO, M. TAMANINI et G. VENTURELLO, 3rd International Conference on Chemical Thermodynamics, Baden bei Wien, Gistel, Wien 1973, VIII, 1/12, p. 22.
3. A. LUCCI et M. TAMANINI, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 147.
4. A. L. L. TITCHENER, *Acta Met.*, 9 (1961) 379.
5. M. TORRALBA et J. J. REGIDOR, *Rev. Metal. CENIM*, 8 (1972) 425.
6. L. BATTEZZATI, A. LUCCI et G. RIONTINO, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 213.
7. H. G. GREWE, P. F. SCHMIDT et K. SCHUR, *Z. Metallkde*, 64 (1973) 502.
8. *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 241.

**RÉSUMÉ** — Du cuivre pur (99.999%) avec différentes tailles de grains a été déformé par lamina-ge (réduction d'épaisseur entre 30 et 90%).

Les courbes DSC mettent en évidence le dégagement d'énergie au cours de la recristallisation et montrent que l'énergie emmagasinée par déformation n'est pas sensible à la dimension des grains qui, au contraire, agit sur les paramètres cinétiques de la recristallisation.

Dans une région étroite des taux de déformation on observe une variation brutale de l'énergie emmagasinée, de la température du pic DSC et de l'énergie d'activation de la recristallisation.

**ZUSAMMENFASSUNG** — Reines Kupfer (99.999%) von sehr verschiedenen Korngrößen wurde durch Kaltwalzen deformiert (Herabsetzung der Stärke zwischen 30 und 90%).

Die DSC-Kurven der Energieabgabe im Verlaufe der Rekristallisation zeigen, daß die durch Deformation entstandene Energiespeicherung gegenüber der Korngröße nicht abhängig ist, jedoch die kinetischen Parameter der Rekristallisation beeinflußt.

In einem engen Bereich der Deformationsgrößen kann eine jähe Änderung der gespeicherten Energie, der Temperatur des DSC-Peaks und der Aktivierungsenergie der Rekristallisation beobachtet werden.

**Резюме** — Чистая медь (99.999%) с различными размерами зерен была деформирована холодной прокаткой (уменьшение толщины составляло 30—90%). Кривые ДСК энергии выделения во время перекристаллизации показали, что накопленная энергия деформации не зависит от размера зерна, которое наоборот затрагивает кинетические параметры перекристаллизации. Резкое изменение накопленной энергии, ДСК температурных пиков и энергии активации перекристаллизации наблюдалось в узкой области деформационных величин.