

## **VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE L'ENERGIE LIBEREE LORS DE LA RECRISTALLISATION D'ARGENT DE HAUTE PURETE DEFORME PAR LAMINAGE**

*A. Zahia, F. Salhi, A. Pineau\* et G. Moya\**

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX  
E.N.S. DE RABAT, MAROC

\*ADRESSE PERMANENTE: U. A. 443 CNRS – FACULTÉ DES SCIENCES  
DE MARSEILLE ST JÉRÔME – 13397 – MARSEILLE CEDEX 13, FRANCE

(Reçu le 29 février 1988)

The results of isothermal calorimetric determination of the stored energy for 99.999% pure polycrystalline rolled silver are reported. The stored energy values were found to be linearly related to the recrystallization temperature. An explanation of this effect is given in terms of the specific heat difference between the rolled and annealed states.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux quantitatifs mettant en évidence une influence de la température sur l'énergie libérée au cours de la recrystallisation de métaux de haute pureté préalablement déformés à froid. Deux raisons essentielles peuvent expliquer ce manque de résultats :

— La plupart des auteurs [1-4] admettent, en première approximation, que l'énergie libérée lors de la recrystallisation est équivalente à l'énergie emmagasinée lors de la déformation. Il est clair que, pour un même taux de déformation, l'énergie emmagasinée étant alors identique, l'énergie libérée doit être constante, quelle que soit la température à laquelle s'effectue la recrystallisation.

— D'un point de vue expérimental, pour mettre en évidence une influence de la température de recrystallisation sur l'énergie libérée, il est nécessaire de travailler en calorimétrie isotherme, alors que la plupart des travaux portant sur la recrystallisation des métaux ont été effectués par analyse calorimétrique différentielle en « balayage » de température (DSC).

Citons cependant une étude de Bailey et Hirsch [5] faite par calorimétrie isotherme sur de l'argent commercial. L'augmentation de l'énergie libérée au cours de la recrystallisation (de l'ordre de 6%) pour un accroissement de température d'environ cinquante degrés ne fut pas jugée significative par ces auteurs eu égard à la précision de leur mesure estimée à 10%.

Dans le cadre d'une étude réalisée sur la recristallisation d'argent de haute pureté par calorimétrie isotherme [6] nous avons été amenés à préciser l'influence éventuelle de la température de recristallisation sur l'énergie libérée.

### Méthode expérimentale

Un rondin d'argent Johnson Matthey (pureté 99,999%) est laminé jusqu'à une épaisseur de 4 mm. Dans la plaquette obtenue, on découpe des échantillons qui subissent alors un recuit de recristallisation et de stabilisation à 800° sous vide dynamique secondaire ( $P \cong 10^{-5}$  Torr). Après ce recuit les échantillons sont déformés par laminage à la température ambiante  $T_a$ . Le taux de déformation — déterminé par la réduction d'épaisseur [6] — a été fixé pour cette étude à 80%. Notons qu'au cours du laminage la température des échantillons ne s'élève que de quelques degrés cette élévation étant contrôlée à l'aide d'un capteur précis au 1/10 de degré.

La recristallisation est étudiée en calorimétrie de flux isotherme. Le calorimètre utilisé est un microcalorimètre à conduction différentiel Arion, comprenant deux piles thermo-électriques à semi-conducteurs (BiTe), montées en opposition, contenant la cellule laboratoire et la cellule témoin.

L'échantillon déformé est introduit dans la cellule laboratoire alors qu'un échantillon de mêmes dimensions ayant subi les mêmes traitements thermiques, mais non déformé, sert de référence dans la cellule témoin.

Les quantités de chaleur exothermiques, dégagées durant la recristallisation, correspondent, pour les températures  $T_i$  utilisées, à des thermogénèses lentes  $W(t)$  justiciables de l'équation de Tian [7]:

$$W(t) = \frac{p}{g} \left[ \delta(t) + \tau \frac{d\delta(t)}{dt} \right]$$

où  $p/g$  et  $\tau$  sont des constantes de l'appareillage déterminées par étalonnage.

Le thermogramme  $\delta(t)$  est enregistré après amplification par un nanovoltmètre Keitley, soit analogiquement (millivoltmètre enregistreur), soit numériquement (voltmètre numérique Solartron couplé à l'aide d'une interface IEEE à un microordinateur CBM 8032).

Comme au début ( $t = t_i$ ) et à la fin de la recristallisation ( $t = t_f$ )  $\delta(t_i) = \delta(t_f) = 0$  la détermination des enthalpies de recristallisation

$$\Delta H_{T_i}^r = \int_{t_i}^{t_f} W(t) dt$$

se ramène au calcul de l'aire de la courbe enregistrée  $\delta(t)$ .

Il faut cependant noter que le tout début de la courbe  $\delta(t)$  doit subir une légère correction due au rattrapage en température de l'échantillon déformé qui passe de la température post déformation  $T_0$  à la température de recristallisation  $T_i$ . Cette correction nécessite d'affectuer une courbe à blanc  $\delta_0(t)$  dans les mêmes conditions de rattrapage de température en utilisant le même échantillon une fois la recristallisation terminée. La correction est réalisée grâce à un programme d'exploitation des courbes qui retranche aux valeurs de  $\delta(t)$  conservées en mémoire les valeurs  $\delta_0(t)$ . Dans nos conditions expérimentales où la durée nécessaire à la stabilisation en température de l'échantillon ( $t \sim 1$  h) est bien inférieure à la durée de recristallisation ( $t \sim 25$  h) cette correction est très faible.

### Résultats et interprétation

Pour un taux constant de déformation de 80%, nous avons fait varier la température de recristallisation  $T_i$  de  $55^\circ$  à  $70^\circ$ . Comme on peut le voir sur la figure 1, la variation de l'enthalpie correspondant à la recristallisation  $\Delta H_{T_i}^r$  (ou « énergie » libérée) en fonction de la température  $T_i$  est linéaire pour l'intervalle de température considéré.

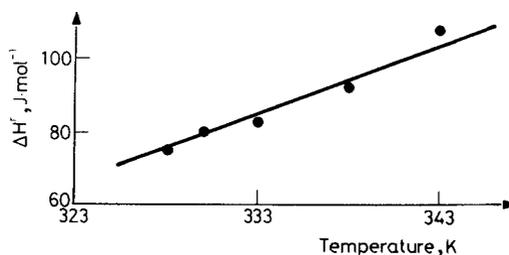
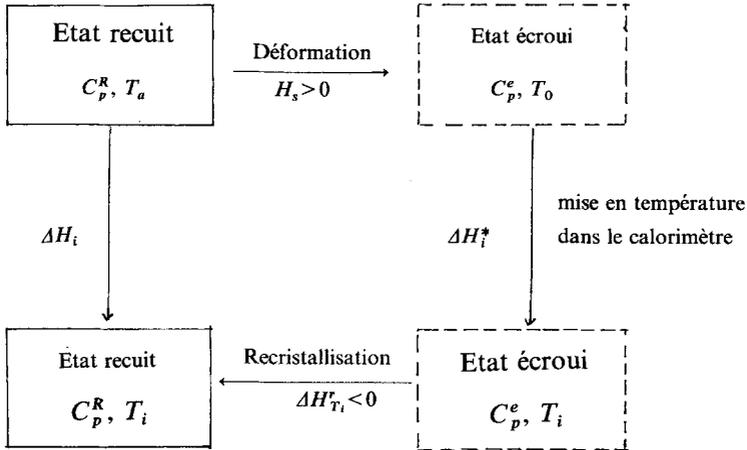


Fig. 1 Variation de l'énergie libérée après déformation (taux de laminage 80%) en fonction de la température de recristallisation

Rönnpapel et Schwink [8] ont montré, qu'en calorimétrie isochrone comme en calorimétrie de déformation, il fallait tenir compte, pour l'évaluation de l'énergie libérée, de l'éventuelle variation de la capacité calorifique du métal étudié entre l'état écroui et l'état recuit. En fait, en calorimétrie isotherme, cette variation doit intervenir également dans la quantité de chaleur libérée lors de la recristallisation  $\Delta H_{T_i}^r$ .

Soit un échantillon déformé à la température  $T_a$ , en tenant compte d'une élévation de température de quelques degrés il se trouve à la température  $T_0$  après laminage, avant d'être recuit à la température  $T_i$ . Le schéma ci-après met en

évidence la série des transformations subies par cet échantillon jusqu'à la fin de la recristallisation:



où :  $C_p^R$  et  $C_p^e$  représentent les chaleurs spécifiques à l'état recuit et à l'état écroui  
 $H_s$  l'énergie stockée par l'échantillon pendant la déformation  
 $\Delta H_i^*$  la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'échantillon de la température  $T_0$  à la température  $T_i$   
 $\Delta H_{T_i}^R$  la quantité de chaleur libérée à  $T_i$   
 $\Delta H_i$  la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'échantillon de la température  $T_a$  à la température  $T_i$ .

Ce schéma donne :

$$|\Delta H_i| = |H_s| + |\Delta H_i^*| + |\Delta H_{T_i}^R|$$

soit

$$\int_{T_a}^{T_i} C_p^R dT = H_s + \int_{T_0}^{T_i} C_p^e dT + \Delta H_{T_i}^R$$

$$H_s = \int_{T_a}^{T_0} C_p^R dT + \int_{T_0}^{T_i} C_p^R dT - \int_{T_0}^{T_i} C_p^e dT - \Delta H_{T_i}^R$$

$$H_s = \int_{T_a}^{T_0} C_p^R dT + \int_{T_0}^{T_i} (C_p^R - C_p^e) dT - \Delta H_{T_i}^R$$

Soit deux échantillons (1) et (2) déformés de la même manière à  $T_a$  avec le même taux de déformation mais dont les températures de recristallisation sont respectivement  $T_1$  et  $T_2$  ; les déformations étant identiques nous pouvons écrire

l'égalité :

$$\begin{aligned} \int_{T_a}^{T_0} C_p^R dT + \int_{T_0}^{T_1} (C_p^R - C_p^e) dT - \Delta H_{T_1}^r &= \\ = \int_{T_a}^{T_0} C_p^R dT + \int_{T_0}^{T_2} (C_p^R - C_p^e) dT - \Delta H_{T_2}^r \end{aligned}$$

en remarquant que les  $\Delta H_{T_i}^r$  sont négatives :

$$\Delta H_{T_2}^r - \Delta H_{T_1}^r = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{avec} \quad \Delta C_p = C_p^e - C_p^R$$

si on admet que la variation des  $C_p$  entre l'état écroui et l'état recuit est indépendante de la température dans le domaine restreint de température étudié on peut écrire :

$$\Delta H_{T_2}^r - \Delta H_{T_1}^r = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Une telle expression correspond à une variation linéaire pour « l'énergie » libérée en fonction de la température  $\Delta H^r = f(T_i)$  en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Ainsi, la pente de la droite obtenue (où chaque point représente la valeur moyenne correspondant généralement à cinq expériences) doit permettre d'évaluer  $\Delta C_p = C_p^e - C_p^R$  dans la gamme des températures de recristallisation utilisées. Comme dans toute détermination graphique, différentes valeurs de la pente, donc de  $\Delta C_p$ , peuvent être obtenues en fonction du poids attribué aux différents points expérimentaux (ici  $\Delta C_p$  compris entre 1,5 et 2,25 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>). En prenant pour l'argent recuit de haute pureté  $C_p^R = 25,13 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [9] on trouve ainsi pour  $\Delta C_p/C_p$  des valeurs comprises entre 6% et 9%. Cependant la précision des mesures étant meilleure pour les températures de recristallisation les plus basses (courbes moins rapides) on peut attribuer un poids plus important aux points correspondants ce qui entraîne que la variation de  $\Delta C_p/C_p$  est certainement plus proche de 6% que de 9%, pour nos conditions expérimentales.

Pour confirmer cette interprétation il nous a semblé nécessaire de déterminer directement la valeur du rapport  $\Delta C_p/C_p$  pour l'argent utilisé après déformation à 80%. En effet, les seules valeurs de la chaleur spécifique d'un métal écroui que nous ayons trouvées dans la littérature concernent le cuivre mono ou polycristallin. Encore faut-il y distinguer les valeurs obtenues par des mesures directes [10, 11] de celles dérivant de la mesure de l'enthalpie libérée  $H_s$  en calorimétrie isochrone [12]. Dans ce dernier type de détermination on peut obtenir des valeurs de  $\Delta C_p/C_p$  très différentes pour la même mesure (dans un rapport 20 environ) suivant la manière d'explicitier  $H_s$  [12, 13].

Remarquons, par ailleurs, la difficulté de comparer des résultats obtenus dans des conditions de déformation différentes (traction, compression, étirage en filière, laminage . . .) sur des matériaux de pureté différente : en effet, l'amplitude  $\varepsilon$  de la déformation  $\varepsilon = \ln \frac{l}{l_0}$  dans le cas de la traction (échantillon de longueur initiale  $l_0$ ) ne se prête pas à une comparaison avec le taux de déformation 100.  $(e_0 - e)/e_0$  correspondant au laminage (échantillon d'épaisseur initiale  $e_0$ ).

Citons cependant les résultats des mesures directes de Martin [10] obtenues sur du cuivre 99,999% déformé à l'aide d'une presse hydraulique ( $\Delta C_p/C_p = 0,15\%$  pour  $\varepsilon = 0,4$ ) et de Steckel et Cagnasso [11] sur plusieurs échantillons de cuivre électrolytique après passage à la filière ( $0,12\% \leq \Delta C_p/C_p < 0,71\%$  pour  $\varepsilon = 1,27$  et  $2\% < \Delta C_p/C_p < 3,4\%$  pour  $\varepsilon = 1,83$ ).

On peut avoir une idée qualitative des taux de déformation obtenus dans ces études — par rapport au taux de laminage auquel nous travaillons — en exprimant ces taux en fonction du diamètre initial  $d_0$  des échantillons ( $\tau = 100 \cdot (d_0 - d)/d_0$ ) comme l'indique le tableau ci-après :

**Tableau 1**

Mode de déformation	$\varepsilon = \ln \frac{l}{l_0}$	$\tau = \frac{d_0 - d}{d_0} \cdot 100$	$\frac{\Delta C_p}{C_p} \%$	Référence
Traction (en machine)	$\varepsilon < 0,1$	$\tau < 5\%$	0,1	[12]
Compression (presse hydraulique)	0,4	18%	0,15	[10]
Traction (étirage en filière)	1,27 1,83	47% 60%	[0,52-0,71] [2-3,4]	[11]

Il est clair que si les variations de  $\Delta C_p/C_p$  restent faibles pour les faibles déformations, elles doivent augmenter rapidement avec cette déformation.

### Détermination de la variation de chaleur spécifique pour des échantillons lamines à 80%

Cette détermination, qui a été faite à l'aide d'un microcalorimètre différentiel de Calvet classique, est basée sur la comparaison des thermogrammes obtenus lors de l'établissement d'un régime permanent de température, lorsque la cellule

laboratoire est occupée successivement par des échantillons recuits et écrouis, la cellule témoin contenant toujours le même échantillon recuit [11].

Les éléments laboratoire et témoin, montés dans deux branches d'un pont de Wheastone, doivent être identiques sur le plan électrique (même sensibilité des thermopiles) et thermique (même constante de temps des thermopiles équipées avec leurs cellules de mesure vides); les deux autres branches du pont sont constituées par des résistances égales  $R$ . Une petite résistance  $r$  variable permet l'ajustage contrôlé dans la diagonale du pont par un nanovoltmètre. Dans l'appareil de Calvet chaque thermopile est constituée par deux séries inégales de thermocouples (soit dans le calorimètre utilisé une « petite pile » de 124 couples chromel-alumel et une « moyenne pile » de 372 couples) permettant éventuellement la détection et la compensation.

On peut donc en utilisant les « petites piles » des deux thermopiles montées en opposition (montage différentiel) produire périphériquement, par effet Peltier, des effets thermiques de même sens à l'intérieur des cellules laboratoire et témoin en faisant circuler dans chaque branche du pont un courant continu réglable  $i$ . Ces cellules n'ayant pas la même capacité calorifique du fait qu'elles n'ont pas le même contenu il apparaîtra au cours de l'échauffement (ou du refroidissement) créé par effet Peltier, une tension aux bornes du pont égale à la différence des forces électromotrices thermoélectriques produites dans chacune des thermopiles (détectées à l'aide des « moyennes piles » disponibles). Cette différence de f. e. m., qui se traduit par un signal  $\delta(t)$  que l'on enregistre, disparaît lorsque le régime permanent est établi.

On peut montrer que, dans ces conditions [14], la quantité de chaleur emmagasinée par la cellule laboratoire par rapport à la cellule témoin entre le temps  $t=0$  (température initiale de la cellule  $\theta_0$ ) et le temps  $t$  où le régime permanent est atteint (température finale de la cellule  $\theta$ ) est :

$$Q = k[\Delta\mu + (m^T C_p^T - m^L C_p^L)(\theta - \theta_0)]$$

avec :

$Q$  = aire de la courbe  $\delta(t)$  enregistrée

$k$  = facteur constant

$\Delta\mu$  = différence de capacité calorifique des cellules utilisées à vide

$m^T$  = masse de l'échantillon d'argent contenu dans la cellule témoin

$C_p^T$  = chaleur spécifique de l'échantillon de la cellule témoin

$m^L$  = masse de l'échantillon d'argent contenu dans la cellule laboratoire

$C_p^L$  = chaleur spécifique de l'échantillon de la cellule laboratoire.

La cellule témoin contient durant toutes les expériences le même échantillon d'argent recuit dont la chaleur spécifique  $C_p^T = C_p^K$ . Dans le mode opératoire adopté [11], on utilise tout d'abord de l'argent recuit dans la cellule laboratoire :

dans une première expérience on prend  $m^L = m_1$  avec  $C_p^L = C_p^R$  on a alors :

$$Q_1 = k(\theta - \theta_0)[\Delta\mu + (m^T - m_1)C_p^R]$$

puis  $m^L = m_2$  avec toujours  $C_p^L = C_p^R$  soit :

$$Q_2 = k(\theta - \theta_0)[\Delta\mu + (m^T - m_2)C_p^R]$$

Enfin en mettant dans la cellule laboratoire un échantillon d'argent laminé à 80% de masse  $m^L = m_x$  de chaleur spécifique  $C_p^x$  inconnue :

$$Q_x = k(\theta - \theta_0)[\Delta\mu + (m^T C_p^R - m_x C_p^x)]$$

En soustrayant  $Q_2$  de  $Q_1$  puis  $Q_x$  de  $Q_1$  on forme le rapport  $\frac{Q_x - Q_1}{Q_2 - Q_1}$  qui nous permet d'obtenir :

$$\frac{C_p^x}{C_p^R} = \frac{m_1}{m_x} - \left[ \frac{Q_x - Q_1}{Q_2 - Q_1} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_x} \right]$$

La validité de cette équation ainsi que la précision de cette méthode peut être contrôlée en utilisant pour  $m_x$  une troisième masse d'argent recuit dans ce cas  $m_x = m_3$  et  $C_p^x/C_p^R = C_p^R/C_p^R$ . Ce rapport doit être égal à 1,00000 la différence  $1 - C_p^R/C_p^R$  donnant la précision de la mesure.

Afin de déterminer cette précision nous avons mesuré successivement à 30°. les quantités de chaleur  $Q_i$  correspondant à six masses différentes d'argent recuit dans la cellule laboratoire sans toucher à la masse de la cellule témoin.

On prélève parmi ces six quantités de chaleur  $Q_i$  des séries de trois valeurs qui permettent de calculer un ensemble de rapports  $C_p^R/C_p^{Ranp}$  grâce à l'équation précédente. la valeur moyenne trouvée pour ce rapport est 0,99709 la précision de la méthode peut donc être estimée à 0,3%. L'introduction de la chaleur  $Q_x$  correspondant à l'échantillon laminé à 80% ( $m_x, C_p^x$ ) dans des séries de trois valeurs (dont deux prises parmi les  $Q_i$ ) permet de trouver la valeur moyenne de  $C_p^x/C_p^R$  égale à 1,07129 soit  $C_p^x/C_p^R = 1,07 \pm 0,03$  ce qui correspond donc à une variation  $\Delta C_p/C_0 \cong 7\%$  (à 30°) en bon accord avec les résultats obtenus à partir de la droite  $\Delta H^r = f(T)$  (entre 55° et 70°).

## Conclusion

L'hypothèse d'une variation de l'énergie libérée avec la température de recristallisation, tout ou en partie en relation avec la différence de chaleur spécifique entre l'état écroui et l'état recuit, semble donc acceptable.

D'autres causes de variation comme par exemple l'élimination d'un plus grand

nombre de dislocations aux températures  $T_i$  les plus élevées sont envisageables ; mais il est probable que dans la gamme restreinte des températures utilisées ces effets sont négligeables devant les variations importantes que nous avons observées.

## References

- 1 M. B. Bever, D. L. Holt et A.L. Titchener, "Progress in Materials Science" vol. 17 – Pergamon Press Oxford, 1973.
- 2 E. Lang et S. Canetoli, *J. Thermal Anal.*, 10 (1976) 27.
- 3 F. Haessner, G. Hoschek et G. Tolg, *Acta Metall.*, 27 (1979) 1539.
- 4 A. Lucci, *Scripta Metall.*, 15 (1981) 1127.
- 5 J. E. Bailey et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 5 (1960) 485.
- 6 F. Salhi, Thèse Rabat (1985). F. Salhi, A. Pineau et G. Moya – *Scripta Metall.*, 20 (1986) 109.
- 7 E. Calvet et H. Prat – "Récents progrès en calorimétrie" – Dunod, Paris, 1958.
- 8 D. Ronnpagel, et Ch. Schwink – *Acta Metall.*, 26 (1978) 319.
- 9 J. Le Hericy – "Monographies sur les métaux de haute pureté" Tome 3, Masson, Paris, 1977.
- 10 D. C. Martin *Can. J. Phys.*, 38 (1960) 17.
- 11 F. Steckel et A. Cagnasso, *Mem. Sci Rev. Metall.*, LXIV, 1, (1967) 93.
- 12 H. Steffen, G. Gottstein, et H. Wollenberger, *Acta Metall.*, 21 (1973) 683. G. Gottstein, H. Steffen, et H. Wollenberger, *Scripta Metall.*, 7 (1973) 451.
- 13 L. Tallon, *Scripta Metall.*, 14 (1980) 35.
- 14 E. Calvet ed. "Microcalorimétrie et Thermogénèse" – Colloque Inter. No 156, Edition CNRS, Paris, 1967.

**Zusammenfassung** — Die isotherme kalorimetrische Bestimmung der gespeicherten Energie von 99,999% reinem, polykristallinem Walzsilber wurde beschrieben. Die Werte für die gespeicherte Energie sind der Rekristallisationstemperatur proportional. Eine Erklärung für diesen Effekt wurde in Form eines Ausdruckes des Unterschiedes zwischen spezifischer Wärme von gewalztem und getempertem Silber gegeben.

**Резюме** — Приведены результаты изотермического calorиметрического определения энергии запаса поликристаллического прокатанного серебра с чистотой 99,999%. Найдено, что значения энергии запаса линейно связаны с температурой рекристаллизации. Объяснение этого эффекта дано на основе различий удельной теплоты прокатанного и отожженного состояний серебра.