

? ← **Durcissement par dispersion de particules d'oxydes de  $Al_2O_3$  d'un alliage monocristallin Cu-Al à 0.15 % en poids sur des couches superficielles d'épaisseurs variables.** ?

M. ZAHZOUH, A.  
HIMOUR, S.  
BOUDEBANE.

**RESUME:**

Le durcissement par une dispersion de particules d'oxyde de  $Al_2O_3$  sur des couches superficielles d'épaisseurs variables d'un alliage monocristallin Cu - Al à 0.15 % en poids a été étudié à partir des essais de traction à la température ambiante. Les résultats obtenus mettent en évidence deux taux de durcissement selon l'épaisseur de la couche oxydée  $\xi$ . L'évolution des caractéristiques de la dispersion a été également étudiée par des observations en microscopie conventionnelle sur lames minces, répliques au carbone, et en microscopie à balayage .

**ABSTRACT :**

The hardening of copper single crystal by oxide dispersion of  $Al_2O_3$  on the peripheral layers of various thickness was investigated by mechanical tests at room temperature. The results suggest that two kinds of hardening can occur depending on the layer  $\xi$ . The Characteristics distribution of particles as a function of  $\xi$  was carried out from carbon replica, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

**Introduction :**

Le durcissement d'un alliage par une dispersion d'oxyde présente l'avantage de se conserver, même à haute température, du fait de la stabilité des oxydes [1]. Outre cela, si on réalise la précipitation de fines particules d'oxyde dans une matrice conductrice, cette dernière conserve une bonne conductibilité électrique. Ainsi, un compromis entre une bonne résistance mécanique et une bonne conductibilité électrique peut être obtenu [2].

Les différentes applications industrielles, électrodes de soudage par point, contacts électriques, exigent une bonne tenue mécanique alliée à une bonne conductibilité électrique. Le cuivre et ses alliages s'y prêtent parfaitement à l'élaboration de ce type de matériaux.

L'obtention de la dispersion d'oxyde est réalisée par une oxydation sélective en volume, de l'élément d'addition (B) dissous dans la matrice (A) selon des conditions précises. Le durcissement ainsi obtenu est fonction des caractéristiques géométriques de la dispersion à noter la fraction volumique d'oxyde

" f " , l'interface particule matrice, la taille des particules "x", et l'espacement interparticulaire " D " .

Les études antérieures, menées sur des alliages à base du Cu durcis en volume par une dispersion de particules dures et réfractaires du type  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ , ont montré que la limite élastique est maximum pour des particules incohérentes de taille minimum [3]. Ces petites particules sont formées dans les couches sous-jacentes à la surface de l'échantillon [4].

Cette observation soulève la question de savoir, si une oxydation interne sur les couches superficielles ne suffit-elle pas à elle seule à conférer au matériau des propriétés mécaniques proches ou identiques à celles obtenues par une oxydation à cœur.

Si cette observation venait à se confirmer le temps de traitement serait considérablement réduit. En effet, toute réduction réalisée dans le temps de traitement peut amener un regain d'intérêt pour de telles techniques.

Le travail, présenté dans cette étude, tente d'apporter une réponse à cette question et d'estimer le temps nécessaire pour le traitement d'oxydation d'une poudre de même alliage dont la granulométrie ne dépasse pas 2 mm de diamètre.

Pour ce faire, nous avons entrepris une étude comparée par des essais de traction d'un alliage monocristallin de Cu - Al (0,15%) en poids oxydés sur des couches variables allant de 0,03 mm à 1 mm. Cette dernière valeur correspond à l'oxydation totale de l'échantillon.

L'évolution des caractéristiques de la dispersion, en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée  $\xi$ , a été également étudiée par des observations en microscopie conventionnelle sur lames minces, répliques au carbone, et en microscopie à balayage [5].

### I - Théorie de l'oxydation interne

L'oxydation interne consiste à provoquer l'oxydation de l'élément d'addition B à l'intérieur d'un alliage faiblement allié A-B à l'état de solution solide. Il en résulte la formation de particules d'oxyde  $BO_v$ , au point de rencontre des flux d'oxygène et d'atomes de B appelé front d'oxydation (Figure 1.a).

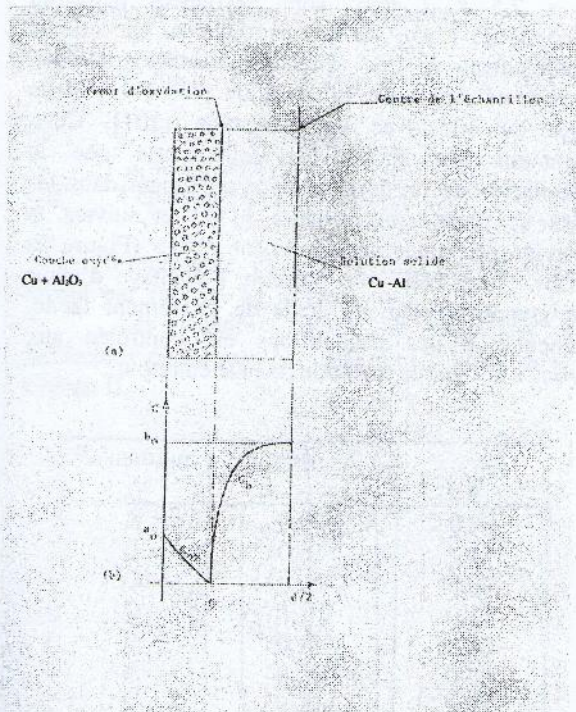


Figure 1a. profils de concentration de part et d'autre du front d'oxydation

Plusieurs conditions doivent être vérifiées pour que le phénomène se produise :

1) La valeur absolue de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde du métal allié doit être supérieure à celle de l'oxyde du métal de base.

$$|\Delta G_{BO_v}| > |\Delta G_{Cu_2O}|$$

2) La vitesse de diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la matrice doit être supérieure à celle du soluté. Au cours du traitement d'oxydation l'oxygène diffuse depuis la surface  $x = 0$ , vers le cœur de l'échantillon.

$$D_{ox} > D_{Al}$$

Où  $D_{ox}$  et  $D_{Al}$  désignent respectivement les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans le cuivre.

3) les pressions de dissociation des oxydes à la température d'oxydation doivent être telles que :

$$P_{AO_n} > P_{O_2} > P_{BO_v}$$

Où  $P_{O_2}$  est la pression d'oxygène.

Ces conditions sont bien vérifiées, pour l'oxydation interne de l'alliage Cu-Al à 1000°C [6, 7, 8].

Les théories d'oxydation établies par MEIJERING(J.L.) et col. [1], BOHM et col. [9] pour un échantillon en forme de plaquette où se forment des particules d'oxyde  $BO_v$ , donnent une profondeur d'oxydation qui s'exprime par la relation:

$$\xi = K t^{1/2}$$

En raison de la non-validité de la loi  $\xi \propto K t^{1/2}$  pour les faibles profondeurs, le traitement d'oxydation a été réalisé après un étalonnage préalable.

### II - Traitement d'oxydation

L'oxydation interne des alliages de cuivre a été réalisée dans le Pack de Rhines [10], un mélange en proportions égales de cuivre et d'oxyde cuivreux en poudre auquel on ajoute de l'alumine pour éviter le frittage. L'échantillon est immergé dans cette poudre, le tout étant scellé sous un vide primaire dans une ampoule de quartz puis introduit dans un four porté à la température d'oxydation (1000°C).

La pression d'oxygène naissant dans l'ampoule est la pression de dissociation de l'oxyde cuivreux à la température choisie; elle doit être suffisante pour oxyder le soluté de la matrice de cuivre mais insuffisante pour provoquer une oxydation superficielle de l'échantillon.

### III - Visualisation du front d'oxydation

Le front d'oxydation séparant la zone oxydée de la zone non oxydée peut être visualisé par une attaque chimique préférentielle. Pour ce faire, les opérations suivantes doivent être réalisées

- Polissage mécanique de section droite de l'échantillon au papier abrasif de finesse croissante et à l'alumine.

- Attaque chimique, pendant 45s, dans un bain fraîchement préparé composé de 2/3 d'acide orthophosphorique et 1/3 d'eau distillée.

- Rinçage immédiat à l'eau et au méthanol.

Les zones oxydée et non oxydée se présentent en microscopie optique sous des colorations différentes ( Figure 1. b ). L'épaisseur de la couche oxydée est mesurée soit par lecture directe sur la vis micrométrique de la platine du microscope, soit à partir d'une micrographie.



Figure 1.b: mise en évidence du front d'oxydation

Les valeurs de l'épaisseur de la couche oxydée  $\xi$  après différents temps d'oxydation " t " sont portées dans le tableau I ; où sont également précisées les conditions de traitement thermique.

température d'oxydation 1000 °C, origine du temps = enfournement		
Epaisseur de la couche oxydée $\xi$ [mn]	Temps d'oxydant t[mn]	froidissement
0,03	3	Air
0,05	4	"
0,10	7	"
0,12	9	"
0,20	10	Four
0,30	30	"
0,57	80	"
0,60	90	"
1,00	120	"

Tableau I : Différentes valeurs de  $\xi$  en fonction du temps d'oxydation.

### IV - ESSAIS DE TRACTION :

#### A - Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de traction de dimensions 40 x 2,5 x 2 mm<sup>3</sup> sont découpées dans un monocristal. L'axe de ces éprouvettes est orienté parallèlement à une direction cristallographique formant un Angle de 39° avec un plan (111) et un angle de 40° avec une direction [101]. Cette orientation est choisie de telle sorte que la déformation se produise préférentiellement dans les plans de glissement primaire {111} et suivant la direction principale de glissement <101> (Figure 2a et 2b). Outre cela, elle présente l'avantage d'avoir une grande étendue du stade de glissement facile. L'orientation des échantillons est contrôlée aux rayons « x » par la méthode de laüe en retour.

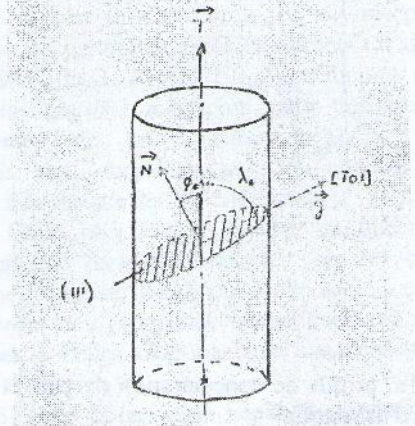


Figure 2a: relations géométriques entre l'axe de traction, le plan de glissement et la direction de glissement.

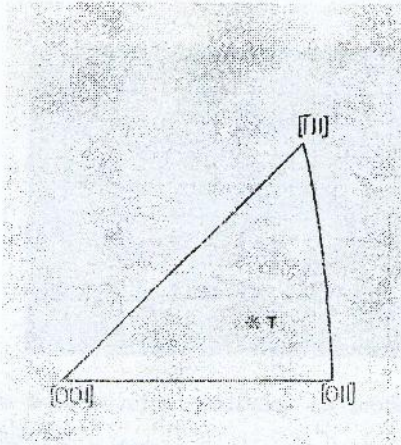


Figure 2b: Position de l'axe de traction T dans le triangle standard de la projection stéréographique.

### B - Définition du facteur géométrique k

L'évolution des propriétés mécaniques notamment, la limite élastique, a été étudiée en introduisant un facteur k tenant compte de la variation de la section géométrique relative de l'éprouvette. Ce coefficient k est défini par la relation :

$$k = V_{ox} / V_{tot} = 1 - (1 - 2 \xi / d)^2$$

Où :  $V_{ox}$  = volume oxydé

$V_{tot}$  = Volume total

d : l'épaisseur de l'échantillon

Il représente en fait la fraction du volume oxydé par rapport au volume total

Les valeurs de k se rapportant aux différentes épaisseurs  $\xi$  sont représentées dans le tableau II.

Echantillon	$\xi$ (mm)	k
A	0,00	0,00
B	0,03	0,05
C	0,05	0,09
D	0,10	0,17
E	0,12	0,20
F	0,20	0,30
G	0,25	0,43
H	0,30	0,51
I	0,48	0,68
J	0,57	0,76
L	0,68	0,84
M	1,00	1,00

Tableau II : Valeurs de  $\xi$  et de k.

### C - Résultats des essais de traction

Les essais de traction ont été effectués à la température ambiante et à la vitesse de déformation de  $\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes contrainte - déformation  $\tau = f(\gamma)$  relatives aux diverses éprouvettes sont rassemblées à la Figure (3a).

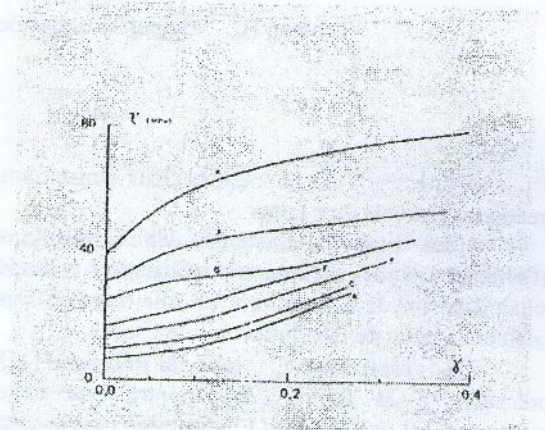


Figure 3a: Courbes contrainte-déformation  $\tau = f(\gamma)$  pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche oxydée

A la lecture de ces courbes, on observe une évolution importante de la limite élastique et du durcissement d'écrouissage en fonction de volume oxydé relatif k. Le stade I de la courbe de traction débute à un niveau de contrainte d'autant plus élevé que la valeur de k est plus forte.

Les valeurs de la limite d'élasticité " $\tau_e$ ", Les valeurs  $\Delta\tau_0$  représentant l'augmentation de la limite d'élasticité par rapport à celle de l'alliage en solution solide sont représentées dans le tableau III. Une représentation graphique de l'évolution de la limite élastique en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée est également donnée à la figure(3b)

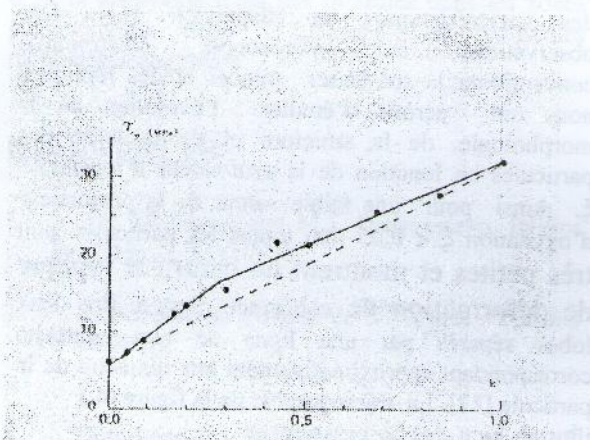


Figure 3b. Evolution de la limite élastique  $\tau_e$  en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée.

Echantillon	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	M
$\xi$ (mm)	0	0,03	0,05	0,10	0,12	0,20	0,25	0,30	0,48	0,68	1
$\tau_0$ (MPa)	6,0	7,2	8,8	12,3	13,3	15,3	21,5	21,3	25,3	27,5	31,9
$\Delta\tau_0$ (MPa)	0	1,2	2,8	6,3	7,3	9,3	15,5	15,3	19,3	21,5	25,9

Tableau III. Caractéristiques des échantillons après oxydation interne

A la lecture de ce tableau deux constatations immédiates peuvent être faites

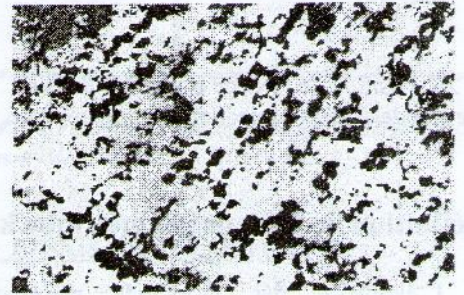
- La limite d'élasticité des échantillons partiellement oxydés est toujours inférieure à celle de l'échantillon oxydé à cœur qui est elle-même 5 fois supérieure à celle de la solution solide Cu-Al.

-  $\tau_0$  croît avec  $\xi$ , mais la courbe  $\tau_0(\xi)$  représentée à la figure (3b) montre que cette croissance n'est pas linéaire. Elle est plus rapide dans le domaine  $0 < \xi < 0,25$  mm que dans le domaine  $\xi \geq 0,25$  mm ; Ainsi une dispersion d'alumine dans une couche  $\xi = 0,25$  mm, représentant 1/4 de la demi épaisseur de l'échantillon, provoque une augmentation  $\Delta\tau_0$  de la limite d'élasticité par rapport à la solution solide qui représente 60 % environ de durcissement obtenu après oxydation à cœur.

## V - CARACTERISATION DE LA DISPERSION

### A- Morphologie des particules

Les propriétés mécaniques des composites à oxyde monocristallin sont directement liées aux mécanismes d'interaction dislocation particules - Or ces derniers dépendent de la nature des particules et des caractéristiques de dispersion [11]. Des observations en microscopie électronique conventionnelle sur lames minces et des répliques nous ont permis d'étudier l'évolution de la morphologie, de la structure et de la taille des particules en fonction de la profondeur d'oxydation  $\xi$ . Ainsi pour une faible valeur de la profondeur d'oxydation  $\xi < 0,05$  mm toutes les particules sont très petites et montrent un contraste typique de déformation de cohérence c'est à dire deux lobes séparés par une ligne de non contraste correspondant approximativement aux diamètres de la particule [12]. La micrographie de la figure (4) illustre bien ces observations.

Figure 4 - Particules cohérentes observées en C.T.E.M. ( $\xi = 0,30$ mm).

Dans les profondeurs d'oxydation comprises entre 0,05 mm et 0,20 mm on a mis en évidence à la fois des particules cohérentes et incohérentes, la proportion des particules incohérentes augmentant avec  $\xi$ . Les deux types de particules coexistent dans le domaine de taille  $200 \text{ \AA} < x < 300 \text{ \AA}$ . Les particules incohérentes se présentent sous différents aspects comme en témoigne la micrographie de la figure 5, réalisée sur une réplique prélevée sur un échantillon

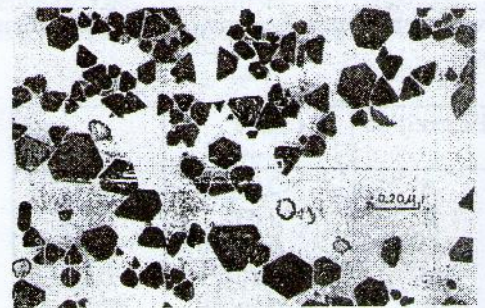


Figure 5: Particules incohérentes prélevées par réplique au carbone sur un échantillon oxydé à cœur.

oxydé jusqu'à une profondeur  $\xi = 0,10$  mm. La forme la plus souvent observée est le tétraèdre tronqué parallèlement à un plan  $\{111\}$  de la matrice et dont les cotés sont parallèles aux directions  $\langle 110 \rangle$  du cuivre (figure 6).



Figure 6: Particules observées en mode électrons secondaires.

**B- Taille des particules**

Outre la morphologie, nous nous sommes également intéressé à l'évolution de la taille en fonction de la profondeur. Les caractéristiques de dispersion sont déterminées en continu selon le diamètre de l'échantillon grâce au découpage adéquat de la réplique en bandes parallèles au diamètre et un examen en microscopie électronique effectué à intervalles réguliers.

Sur la figure (7), nous avons porté les résultats relatifs à des échantillons caractérisés par les profondeurs d'oxydation respectives  $\xi = 0,20$  ;  $0,66$  et  $1$  mm.

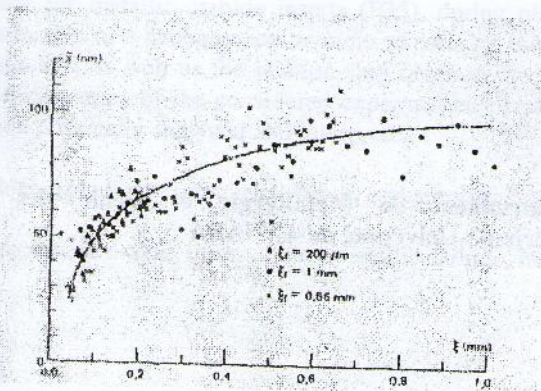


Figure 7: Taille des particules en fonction de la distance au bord de l'échantillon ( étude par réplique)

Il faut remarquer toutefois que les particules de taille inférieure à  $250 \text{ \AA}$  ne sont pas comptabilisées dans cette détermination. L'étude en microscopie à balayage en mode électrons secondaires nous a permis d'explorer les faibles profondeurs d'oxydation  $\xi = 0,50$  ;  $0,10$  et  $0,20$  mm et de visualiser les petites particules cohérentes et incohérentes avec un pouvoir de résolution linéaire de  $3 \text{ nm}$ . Un exemple d'une telle étude par électron secondaire réalisé sur un échantillon oxydé jusqu'à  $\xi = 0,20$  mm est montré à la figure (6).

L'essentiel des résultats obtenus et présenté à la figure (8) sous forme de courbes  $x = f(\xi)$  relatives à trois échantillons oxydés jusqu'à des profondeurs  $\xi = 0,50, 0,10$  et  $0,20$  mm.

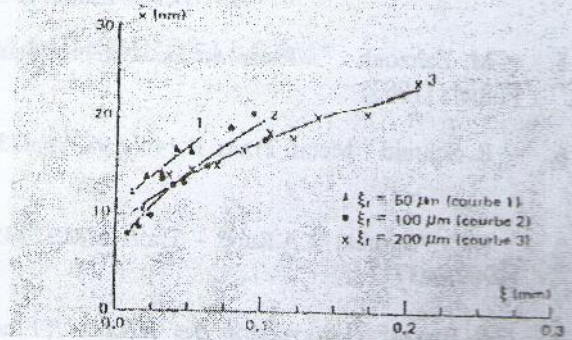


Figure 8: Taille des particules en fonction de la distance au bord de l'échantillon (étude par électrons secondaires)

**CONCLUSION:**

Les essais mécaniques ont montré qu'on a deux taux de durcissement selon l'épaisseur de la couche oxydée  $\xi$ . On a une augmentation linéaire accusant une pente de  $\theta_1$  dans le domaine  $0 < \xi < 0,30$  et une pente de  $\theta_2$  moins prononcée dans le domaine  $0,30 < \xi < 1$  dont  $\theta_1/\theta_2 = 2.2$ . Cette constatation suggère qu'il y a une évolution dans les mécanismes de franchissement avec  $\xi$ , où une oxydation sur une couche d'épaisseur  $0,25$  mm soit le quart de l'épaisseur totale provoque une augmentation de  $\Delta\tau = 60 \%$  par rapport au durcissement à cœur.

D'un autre coté, les études en microscopie électronique montrent une évolution des caractéristiques de la dispersion. Pour  $\xi < 0,20$  mm, soit  $k = 0,3$ , la dispersion est caractérisée par une taille moyenne  $x = 200 \text{ \AA}$  et une grande quantité de particules cohérentes. Pour  $\xi > 0,20$  mm ( $k = 0,3$ ), la dispersion n'est pas modifiée dans les zones périphériques mais le nombre de particules incohérente augmente

**REFERENCES**

1. J.L. Meijering and M.J. Druyvesteyn. Philips Res. Rep. 2, 81 (1947)
2. S. Boudrahem Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle Poitiers (1984)D.
3. Gould and F.J. Humphreys in proc. Of the 3<sup>rd</sup> Int; Conf. On the Strength of Metals and alloys p. 301. The Institute of metals and the Iron and steel Institute. Cambridge (1973)

4. M. Grosbras , M. Cahoreau, E. Dedieu and M.F. Denanot Ann. Chim. Fr., 5, 92-101 (1980)
5. M. Zahzouh Thèse de Docteur-Ingénieur Poitiers (1983)
6. R. Schmid Metal. Trans. B,14b (1983) p.473
7. R.C. Pastorek, R.A.Rapp – Trans-AIME, 245 (1969) p.1711
8. J. Benard L'oxydation des métaux ,T1 ed Gautier Villars (1962)
9. F.N. Bohm et M.Kahlweit Acta. Met. 12 (1964), p ;641
10. F.N. Rhines Trans-AIME , 137 (1940),p.473
11. P.B. Hirsch, and F.J.Humphreys ,The deformation of single crystals of copper and copper-zinc alloys containing alumina particles. Proc. Roy. Soc. London, A318, 45-72, (1970)
12. F.J. Humphreys – Deformation of multi-phase and particle containing materials, 4<sup>th</sup> Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science ,pp,41-52 (1983),
13. J.P. Castin , M. Grosbras, M. Cahoreau Rev.Met. CIT, pp 1617-1626 , (1993)

Figure 1a – Profils de concentration de part et d'autre du front d'oxydation .

Figure 1b – Mise en évidence du front d'oxydation par attaque chimique A- zone oxydée (Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) B- zone non oxydée (Cu-Al)

Figure 2a - Relations géométriques entre l'axe de traction, le plan de glissement et la direction de glissement.

Figure 2b – Position de l'axe de traction T dans le triangle standard de la projection stéréographique.

Figure 3a – Courbes contrainte-déformation  $\tau = f(\gamma)$  pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche oxydée.

Figure 3b - Evolution de la limite élastique  $\tau_e$  en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée.

Figure 4 – Particules cohérentes observées en C.T.E.M ( $\xi = 0.30\text{mm}$ ).

Figure 5 - Particules incohérentes prélevées par réplique au carbone sur un échantillon oxydé à cœur.

Figure 6 Particules observées en mode électrons secondaires.

Figure 7 - Taille des particules en fonction de la distance au bord de l'échantillon (étude par réplique)

Figure 8 - Taille des particules en fonction de la distance au bord de l'échantillon (étude par électrons secondaires)

**\*Département de Métallurgie et Génie des Matériaux -Université de ANNABA**