

Corrélation entre la forme d'inclusions intergranulaires et l'énergie de joints de grains dans un alliage Cu-1Pb

D. Scherer^a, V. Laporte^a, M. Dadras^b, M. Leboeuf^b, F. Diologent^a, A. Mortensen^a

^a Laboratoire de Métallurgie Mécanique, Institut de Matériaux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (EPFL, Station 12), CH-1015 Lausanne, Suisse

^b Service for Microscopy and Nanoscopy, IMT, Université de Neuchâtel, Jaquet-Droz 1, CH-2007 Neuchâtel, Suisse
doris.scherer@epfl.ch

Résumé

Le plomb ajouté dans le cuivre et ses alliages est présent aux joints de grains à l'équilibre capillaire sous la forme de lentilles dont la géométrie est gouvernée par leur angle dièdre. Une méthode de mesure de l'angle dièdre permettant d'accéder à une valeur précise pour chaque inclusion a été développée et appliquée aux inclusions individuelles dans un alliage Cu-1Pb. Les résultats obtenus sur une série d'inclusions montrent une grande dispersion à l'échelle d'un échantillon. Cette observation est interprétée comme une conséquence du fait que, pour une température d'équilibration spécifique, l'angle dièdre ϕ sur un joint de grains défini dépend de l'énergie γ_{gb} de celui-ci. La dispersion constatée sur les valeurs d'angle dièdre obtenues sur un même échantillon peut dès lors être reliée à la dispersion de γ_{gb} au sein d'un polycristal, laquelle peut à son tour être reliée à la désorientation relative entre les grains, puisque cette dernière est mesurable par analyse EBSD. Le présent article présente des premiers résultats de cette approche.

MOTS-CLES : cuivre-plomb, angle dièdre, EBSD, inclusion intergranulaire, énergie de joint de grains

Introduction

Dans les alliages cuivreux industriels, le plomb est ajouté afin d'en améliorer l'usinabilité. Le plomb étant insoluble dans le cuivre (Fig. 1), il prend la forme d'inclusions qui se retrouvent, pour la plupart, aux joints de grains. Les inclusions y prennent la forme de lentilles entre deux grains, ou sinon des formes plus complexes aux joints triples [1]. Lors de l'usinage, la présence de ces particules de plomb permet à la fois d'agir comme lubrifiant (la température de fusion du plomb étant basse: 327°C) mais également de casser les copeaux, procurant ainsi une excellente usinabilité au matériau.

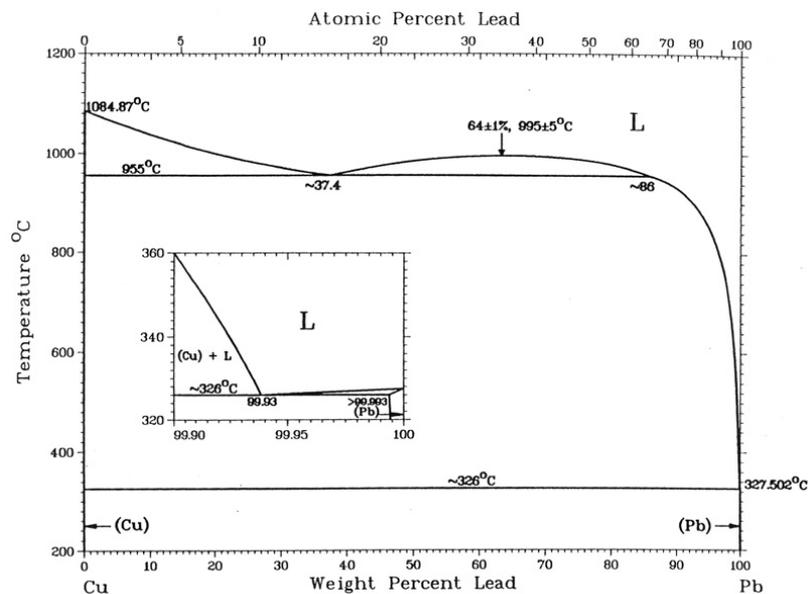
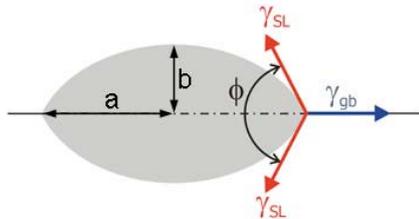


Fig. 1: Diagramme de phases du système Cu-Pb [2].

Cet ajout a parallèlement le désavantage d'aggraver le creux de ductilité, qui existe dans les alliages de cuivre dans un domaine de température intermédiaire (environ 300°C à 500°C), compliquant ainsi la production et la déformation de ces alliages. Ce phénomène de fragilisation, est, entre autres, lié au mouillage du métal liquide en contact avec le métal de la matrice, lequel est décrit par l'angle dièdre: le même angle qui dicte la forme des inclusions de plomb intergranulaires. La corrélation entre la forme des inclusions et le degré de la fragilisation a déjà été rapportée par Rogerson et Borland [3].

A l'équilibre, les surfaces d'une phase tendent vers un état d'énergie générale minimale. En particulier, si l'énergie de l'interface solide-liquide est isotrope, une inclusion liquide intragranulaire doit former une sphère. Pour une température donnée, une inclusion au joint de grains forme, elle, dans ce cas une lentille faite de deux calottes sphériques et caractérisée par son angle dièdre ϕ , dicté par le rapport entre l'énergie de joint de grains γ_{gb} et l'énergie de l'interface solide/liquide γ_{SL} (fig. 2).



$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{gb}}{2 \gamma_{SL}} \quad (1)$$

Fig. 2: Inclusion intergranulaire à l'équilibre sur un joint de grains.

A la limite, si l'angle dièdre ϕ a une valeur de 0° ($\gamma_{gb} \geq 2 \gamma_{SL}$), le liquide mouille parfaitement le joint de grains lequel est alors remplacé par un film continu de métal liquide. Les méthodes les plus utilisées pour obtenir les valeurs de ϕ au sein d'une microstructure contenant des inclusions isolées sont des méthodes de mesure en 2D menées le long de surfaces métallographiques polies: l'épaisseur d'une lentille $2b$ et la largeur $2a$ sont reliées à ϕ selon la formule suivante:

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{a^2 + b^2}{a^2 - b^2} \quad (2)$$

Si cette méthode est facile à employer, elle présente des inconvénients. Les coupes métallographiques étant des coupes aléatoires, il faut mesurer une grande nombre d'inclusions et traiter les résultats statistiquement pour déduire des vrais angles 3D à partir des angles 2D mesurés. Cette méthode repose donc sur un double traitement des données, stéréologique d'une part et statistique d'autre part si l'angle n'est pas constant.

Afin d'obtenir des valeurs 3D, il était nécessaire, jusqu'à présent, d'observer les sillons intergranulaires, où un joint de grain intersectant une surface libre du métal est en contact avec le métal liquide, ou de faire des observations avec le Microscope Electronique en Transmission, la dernière technique étant limitée aux inclusions de taille nanométrique. Par la suite nous présentons une nouvelle méthode pour mesurer les vrais angles dièdres 3D (décrite en détail dans [4]).

Si l'on se réfère à la formule (1), les angles dièdres obtenus pour des inclusions situées le long du même joint de grains doivent être identiques. Par contre, si l'énergie des joints de grains γ_{gb} change, l'angle dièdre doit également varier. C'est le cas dans les polycristaux, où les désorientations différentes entre les grains résultent en des énergies de joints de grains différentes. Des mesures EBSD sont ainsi aussi effectuées afin d'obtenir les désorientations relatives des grains.

Méthodes expérimentales

Un alliage de haute pureté Cu-1%masse Pb est préparé par fonte de Cu 99.999% et Pb 99.999% dans un four à induction sous atmosphère protectrice. Cet alliage modèle est coulé dans un moule d'un diamètre de 6 mm. Des échantillons de 2 mm d'épaisseur sont ensuite découpés pour garantir une trempe instantanée dans l'eau après le traitement thermique. Avant cela, les morceaux sont encapsulés dans des tubes de quartz sous Ar (0.3 mbar) afin d'éviter une oxydation importante durant le traitement thermique. Un premier échantillon a été maintenu à 930°C pendant 1 h afin d'obtenir des angles dièdres à 930°C. Pour le second, le traitement est réalisé en deux étapes. Dans un premier temps, l'échantillon est mis en solution à 900°C pendant 3 h afin d'obtenir un grossissement des grains jusqu'à plus de 150 μm de diamètre. Ensuite l'alliage est maintenu à 600°C pendant 40 h afin d'obtenir des angles dièdres équilibrés à 600°C. Dans les deux cas,

le temps de maintien en température est largement suffisant pour que les inclusions intergranulaires de plomb liquide adoptent leur microstructure d'équilibre [5].

Les échantillons sont ensuite enrobés et polis avec des papiers SiC jusqu'au papier 2500 puis avec des pâtes diamantées jusqu'à $1\ \mu\text{m}$. Une attaque chimique avec la solution "Keller III" permet de révéler la microstructure. Celle-ci est visible en figure 3, où on distingue clairement deux inclusions en forme de lentille aux joints de grains et une inclusion intragranulaire sphérique de Pb.

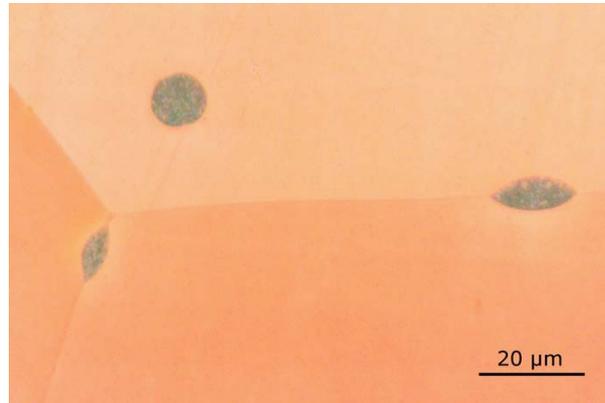


Fig. 3: Microstructure du Cu-1Pb (5N) après polissage et attaque chimique.

Après cette attaque, le Pb est dissout sélectivement par l'acide acétique, lequel n'attaque pas le cuivre. Après dissolution, il reste donc les enveloppes des inclusions anciennes (figure 4), qui peuvent être reconstruites numériquement en 3D. Pour ce faire, il est nécessaire de prendre deux images en Microscopie Electronique à Balayage de l'inclusion en question avec deux angles de tilt différents. La reconstruction 3D est alors réalisée à l'aide du logiciel "MeX 4.1" (Alicona). Cette reconstruction est ensuite suivie d'une approximation des enveloppes des lentilles par deux calottes sphériques (méthode de moindres carrés) (figure 6). Connaissant alors les centres et les rayons de ces sphères, on peut déduire l'angle entre leurs surfaces le long de leur ligne d'intersection : cet angle n'est autre que l'angle dièdre macroscopique "vrai" de l'inclusion en question au sein du métal.

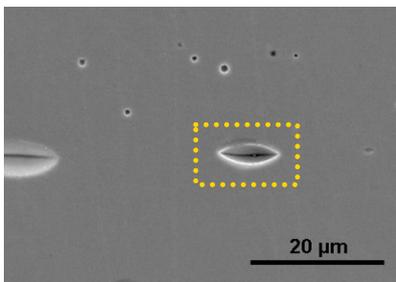


Fig. 4: Sélection d'une inclusion au MEB.

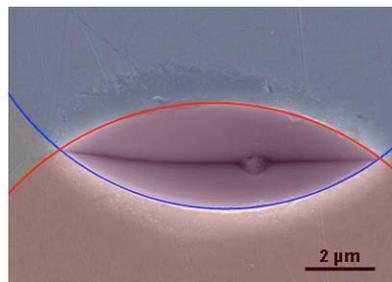


Fig. 5: Inclusion sélectionnée comparée avec la forme de la lentille approximée.

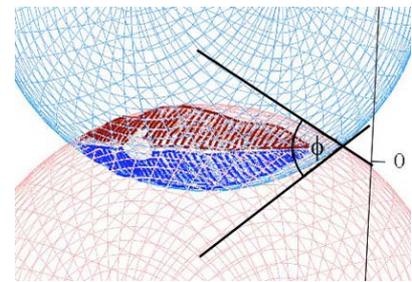


Fig. 6: Coïncidence des deux sphères avec les points obtenus par reconstruction numérique.

Par rapport aux autres techniques permettant de mesurer des angles 3D, cette nouvelle méthode est simple et donne les vrais angles dièdres des inclusions avec une précision de $\pm 1.5^\circ$ [4]. D'un autre côté, elle est limitée par la qualité de la reconstruction. Une coupe métallographique aléatoire ne révèle en effet qu'un nombre limité d'inclusions pour lesquelles un bon calcul numérique est possible : les paramètres les plus importants sont la taille, la profondeur et l'inclinaison de l'enveloppe de l'inclusion ainsi que la qualité de l'attaque chimique, laquelle dicte la rugosité de la surface. Les résultats sont ainsi systématiquement contrôlés avec une comparaison directe de l'image obtenue avec le MEB et les deux sphères calculées coupées par la surface métallographique (fig. 5).

Après reconstruction et validation du calcul, les plages contenant des inclusions reconstruites ont été repérées avec des empreintes de microdureté afin d'effectuer des analyses EBSD. Avant l'analyse EBSD, un polissage supplémentaire est nécessaire afin d'enlever la couche d'oxyde provenant de l'attaque et pour rendre la surface suffisamment lisse. Cette étape supplémentaire est réalisée à l'aide d'une VIBROMET utilisant des particules Al_2O_3 d'une taille de $200\ \text{\AA}$.

Résultats et discussion

La figure 7 présente les angles dièdres que nous avons mesurés à 600 et à 930°C à l'aide de la méthode 3D décrite précédemment. Sur cette même figure sont également représentés les résultats obtenus par la méthode "classique" en 2 dimensions pour 4 températures différentes à l'aide de plus de cent inclusions sur chaque coupe métallographique [4]. Avec cette méthode 2D, on obtient donc une valeur moyenne unique pour une température donnée correspondant à la médiane de la distribution d'angles obtenue.

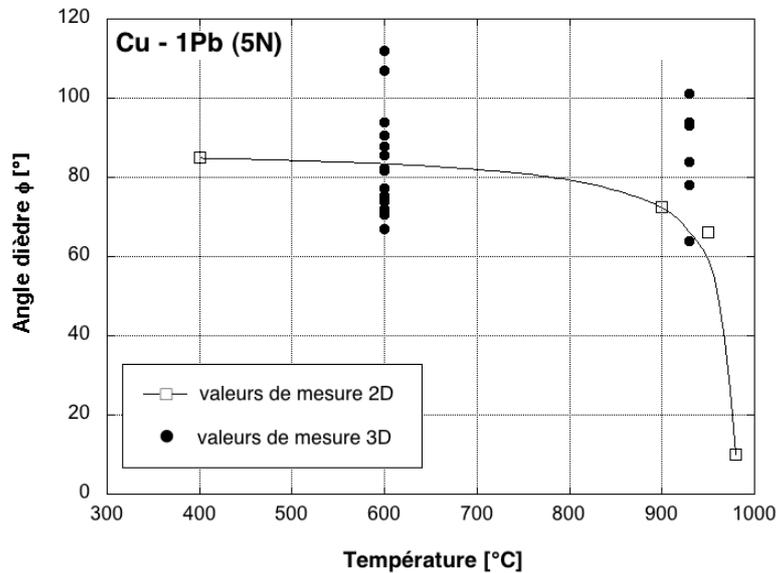


Fig. 7: Résultats des mesures conventionnelles 2D et des mesures avec la méthode présentée à 600°C et 930°C.

A 600°C, quinze inclusions ont été reconstruites par la méthode 3D. La dispersion pour les valeurs est très grande: les angles obtenus varient entre 67° à 112°, la variance valant 13.3°. Néanmoins, la médiane vaut 82°: ceci correspond bien à la valeur extrapolée à partir de la courbe obtenue par les mesures 2D. Dans la littérature (par exemple [6]), les valeurs sont plus basses que les nôtres et cette différence pourrait s'expliquer par une différence de pureté des matériaux utilisés. En effet, la présence d'impuretés généralement enclines à ségréger aux interfaces aura surtout pour effet de modifier d'abaisser les valeurs des énergies de joint de grains et, par voie de conséquence, d'augmenter la valeur de l'angle dièdre.

Si on considère toutes les valeurs pour l'angle dièdre obtenu pour un échantillon, soit à 930°C, soit à 600°C, on trouve :

$$\frac{\cos \frac{\phi_{\max}}{2}}{\cos \frac{\phi_{\min}}{2}} \approx 0.65 \equiv \frac{\gamma_{gb \min}}{\gamma_{gb \max}} \tag{3}$$

Pour identifier le rapport des cosinus des angles dièdres au rapport des énergies de joints de grains, il faut supposer l'énergie d'interface solide-liquide isotrope, ce qui est confirmé par l'observation des inclusions intragranulaires qui adoptent une forme sphérique [4]. Cette valeur de 0.65 peut donc être assimilée à la dispersion des énergies des joints de grains au sein du cuivre polycristallin. En effet, ces énergies varient selon les désorientations relatives des deux joints [7, 8]. La figure 8 montre un exemple de calcul des énergies de joints de grains de flexion symétrique pour le cuivre [7]. La région grisée indique une zone s'étalant de la valeur maximale à 65% de cette valeur. Cette région ne s'étend pas aux énergies très basses qui correspondent aux joints de macle ou de faible désorientation, ce qui est en accord avec nos observations microstructurales (aucune inclusion intergranulaire de plomb n'a été observée dans nos échantillons le long d'un joint de macles). Ces inclusions se trouvent donc sur les joints de grains de haute énergie (joints de grains généraux), et la dispersion de leur angle dièdre traduit la dispersion des énergies de joints de grain à haute énergie. On notera que cette dispersion des énergies des joints de grains est également un facteur entrant en ligne de compte pour d'autres phénomènes ayant lieu aux joints de grains, notamment la ségrégation [9, 10, 11], la pénétration d'une métal liquide [12] et le mouillage [13].

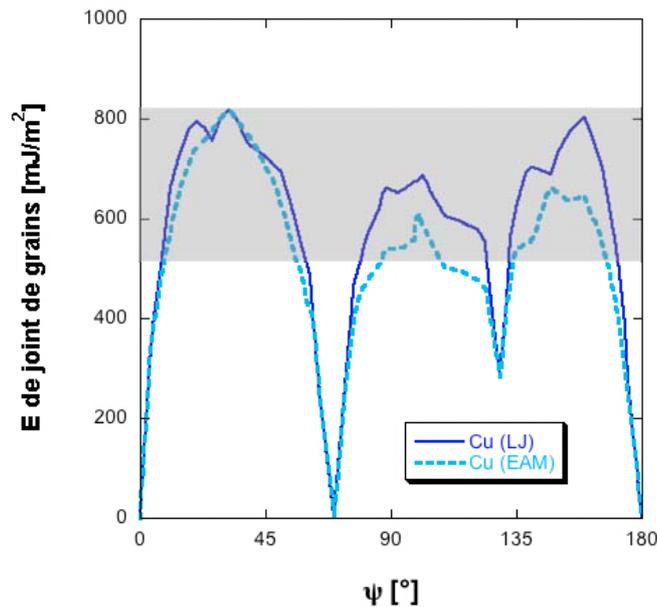


Fig. 8: Energies des joints de grains de flexion symétrique autour de la direction $\langle 011 \rangle$. Les calculs sont obtenus à l'aide de potentiels Lennard-Jones et par "embedded atom method". [7]

Ceci a pour implication que la mesure d'angle dièdre des inclusions intergranulaires décrite ici constitue aussi une méthode d'évaluation directe des variations de l'énergie de joints de grains dans le métal en question. Des analyses EBSD ont donc ensuite été entreprises afin d'obtenir les désorientations entre deux grains adjacents séparés par un joint avec une inclusion intergranulaire reconstruite. L'image EBSD de la figure 9 est liée à l'inclusion montrée sur la figure 4. L'énergie relative du joint de grains peut ensuite être évaluée à partir des désorientations afin de la corrélérer avec l'angle dièdre mesuré.

Le modèle utilisé pour évaluer l'énergie des joints de grains se base sur la connaissance des 5 paramètres d'un joint de grains obtenus par EBSD pour calculer les directions normales au joint de grains pour chaque grain adjacent, en déduire le nombre de liaisons coupées et modéliser la "rugosité" du joint de grains [13, 14]. Les calculs sont actuellement en cours.

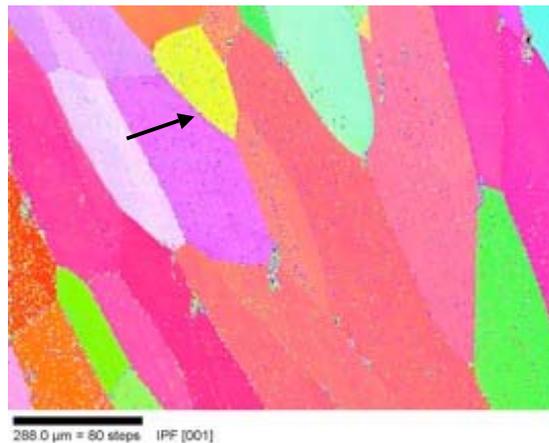


Fig. 9: Image EBSD effectuée au même endroit que l'inclusion montrée comme exemple dans la figure 4. La flèche indique la position de l'inclusion.

Conclusion

Une nouvelle méthode de mesure de l'angle dièdre des inclusions intergranulaires de plomb dans le cuivre reposant sur la reconstruction en 3 dimensions de l'inclusion intergranulaire permet d'obtenir l'angle dièdre macroscopique vrai d'inclusions individuelles. La dispersion des valeurs d'angles dièdres observée au sein d'un même échantillon est reliée à la dispersion énergétique des joints de grains : la mesure de l'angle dièdre permet ainsi d'évaluer directement l'énergie d'un joint de grains.

Remerciements

Les auteurs remercient cordialement le Centre Interdisciplinaire de la Microscopie Electronique à Lausanne pour avoir mis le logiciel de reconstruction 3D à leur disposition. D'autre part, D. Scherer tient à remercier Laurent Felberbaum pour sa disponibilité et son souci de transmission de ses connaissances et compétences. Enfin, Emmanuel Vincent et Claudio Penna (de la société Swissmetal) sont chaleureusement remerciés pour un grand nombre de discussions intéressantes sur la métallurgie du cuivre. Cette étude rentre dans le cadre d'une collaboration avec la société Swissmetal sous l'égide de la Commission Suisse de la Technologie et de l'Innovation (référence CTI n° 6668.2 IWS-IW).

Références

- [1] P. J. Wray, *The geometry of two-phase aggregates in which the shape of the second phase is determined by its dihedral angle*, Acta Met. 24, p. 125-135 (1976)
- [2] *Binary Phase Alloys Diagrams*, Vol. 2, T. B. Massalski (ed.), ASM International (2. ed.) (1990)
- [3] J. H. Rogerson, J. C. Borland, *Effect of the shapes of intergranular liquid on the hot cracking of welds and castings*, Trans. Met. Soc. AIME 227, p. 2-7 (1963)
- [4] L. Felberbaum, A. Rossoll, A. Mortensen, *A stereoscopic method for dihedral angle measurement*, J. Mat. Sci. 40 (12), p. 3121-3127 (2005)
- [5] L. Felberbaum, A. Mortensen, *Capillary shape equilibration of liquid inclusions embedded in a partly soluble solid*, Scripta Materialia, 55, p. 955-958, (2006)
- [6] M. Sanchez-Medina, L. Coudurier, N. Eustathopoulos, *Microstructure d'équilibre et tensions interfaciales dans les systèmes biphasés solide-liquide CuPbM (M: Ag, Ni, Sn, Sb)*, Mémoires et Etudes Sci. Rev. Mét. 78, p. 607-617 (1981)
- [7] D. Wolf, *Structure-energy correlation for grain boundaries in f.c.c. metals – III. Symmetrical tilt boundaries*, Acta metall. mater. 38, p. 781-790 (1990)
- [8] D. Wolf, *Structure-energy correlation for grain boundaries in f.c.c. metals – IV. Asymmetrical twist (general) boundaries*, Acta metall. mater. 38, p. 791-798 (1990)
- [9] A. Joshi, *Segregation at selective grain boundaries and its role in temper embrittlement of low alloy steels*, Scripta Metall. 9, p. 251-260 (1975)
- [10] P. Lejcek, S. Hofmann, *On the role of grain boundary plane orientation in solute segregation*, Mat. Sci. Forum 207-209, p. 745-748 (1996)
- [11] R. Monzen, O. Matsuda, H. Miura, *Misorientation dependence of intergranular embrittlement of Cu-2.0wt.% Sb bicrystals*, Mat. Sci. Eng. 387-389A, p. 424-427 (2004)
- [12] R. C. Hugo, R. G. Hoagland, *The kinetics of gallium penetration into aluminium grain boundaries – in situ TEM observations and atomistic models*, Acta Mat. 48, p. 1949-1957 (2000)
- [13] P. Wynblatt, M. Takashima, *Correlation of grain boundary character with wetting behaviour*, Interface Sci. 9, p. 265-273 (2001)
- [14] P. Wynblatt, Zhan Shi, *Relation between grain boundary segregation and grain boundary character in FCC alloys*, J. Mat. Sci. 40, p. 2765-2773 (2005)