

Université Paris 13 - Ecole doctorale Galilée (ED 146)  
LSPM-CNRS (UPR3407) / NEXANS

---

# Thèse de Doctorat

Pour obtenir le grade de

## Docteur de l'Université Paris 13

Spécialité : « Mécanique et Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement par :

Romain SAVINA

---

### **Etude de l'influence des impuretés dans des microalliages de cuivre sur leurs microstructures et leurs propriétés mécaniques**

Directrice de Thèse : B. Bacroix

Co-encadrante : F. Gregori

Responsables NEXANS : F. Debladis, S. Dablement

Thèse soutenue le 01/12/2014 devant le jury composé de :

<b>(Rapporteur)</b>	Frédéric CHRISTIEN	Maître de Conférences, Polytech'Nantes - Université de Nantes
<b>(Rapporteur)</b>	Jérôme CREPIN	Enseignant-Chercheur, Mines ParisTech
<b>(Directrice de thèse)</b>	Brigitte BACROIX	Directrice de Recherche, CNRS - Université Paris 13
<b>(Examineur)</b>	Guy DIRRAS	Professeur, Université Paris 13
<b>(Directrice de thèse)</b>	Fabienne GREGORI	Maître de Conférences, Université Paris 13
<b>(Examinatrice)</b>	Muriel VERON	Professeur, Phelma, INP Grenoble
<b>(Invité)</b>	Sébastien DABLEMENT	Chef de Projet, NEXANS

Manuscrit de thèse confidentiel jusqu'en décembre 2022



**A mes Parents**

**A ma Femme**

**A ma Fille**





## Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par le groupe NEXANS et a été réalisé en grande majorité au sein du LSPM. Cette thèse industrielle a apporté un aspect concret à la recherche scientifique à travers une problématique parfaitement établie et m'a permis de m'enrichir professionnellement en conciliant attentes académiques et contraintes industrielles.

Tout d'abord je tiens à remercier le Groupe NEXANS de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse. Je remercie ainsi Emilien COMORET, Sébastien DABLEMENT et Francis DEBLADIS notamment pour leur implication dans ce projet et leur soutien tout au long de ma thèse. Je tiens également à remercier toutes les personnes de NEXANS ayant collaboré de près ou de loin à ces travaux : Daniel HAVART, Nicolas MASQUELIER, Philippe DEMAREZ, Jean-Marie PELLETIER. Leur précieuse aide et leurs remarques toujours très pertinentes ont contribué à l'avancement de ce projet.

La majorité de ces travaux a été effectuée au sein du LSPM, où j'ai eu la chance d'être encadré par Fabienne GREGORI et Brigitte BACROIX. Je les remercie grandement pour leur soutien inconditionnel durant ces 3 ans et pour leur encadrement. Malgré des emplois du temps souvent très chargés, elles ont toujours su me consacrer de leur temps. Nos nombreuses discussions scientifiques ont amené beaucoup de réflexion et ce manuscrit n'aurait pu être construit sans leur encadrement, leur aide, leur soutien.

Le partage des connaissances dans un environnement professionnel dans lequel de multiples compétences sont réunies est extrêmement formateur et enrichissant; ainsi je tiens à remercier le personnel du LSPM que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans et avec qui ce fut un réel plaisir d'échanger. Je remercie tout particulièrement Rémi qui m'a donné goût à la microscopie électronique et Ovidiu, son successeur, pour son aide très précieuse, notamment sur des manip parfois « délicates », et pour le soutien professionnel comme extra-professionnel dont il a fait preuve à mon égard. J'ai eu l'occasion d'effectuer mes travaux dans un environnement où règne sérénité et bonne humeur et pour cela je remercie les nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'occasion de discuter, d'échanger, de partager : Thierry, Monique, Danièle, Halim, Yves,

## Remerciements

---

Mohamed, Mourad, David, Damien, Fatih, Azziz, Michael, Silvana, Philippe, Greg... (la liste est longue et je m'excuse pour les gens que je ne cite pas ici).

Je n'oublie pas Aguibou qui fut mon « colocataire de bureau » pendant quelques mois et avec qui j'ai pris plaisir à discuter et à redonner une nouvelle jeunesse au rez-de-chaussée. Nos nombreux débats très animés nous ont beaucoup rapproché et je mesure avec du recul la chance que j'ai eu de partager mon bureau avec une si belle personne.

Les doctorants participent activement à la vie du laboratoire et le soutien entre compagnons de fortune est essentiel. Je remercie donc en premier lieu Nadim et Dany qui ont été les premiers doctorants à faire en sorte que je sois à l'aise et que je m'adapte rapidement à mon environnement de travail. De plus je tiens à remercier les nombreux doctorants que j'ai eu la chance de côtoyer tout au long de mes travaux. Je pourrais notamment raconter les très nombreuses anecdotes qui nous ont permis de nous rapprocher, de parfois s'évader de la thèse, relativiser les problèmes auxquels un doctorant peut être confronté, mais je ne ferai ici que citer leurs noms : Abdelouahab, Christophe, Thiago, Kevin, Manel, Riadh, Amine, Kamal, Mehdi, Ligia, Nadira, Tarik, Pauline, Stéphane, Karim, Hung, Bermene, Judith, Hanife, Mariusz, Sergey.

Enfin ces travaux de thèse n'auraient pas pu aboutir sans le soutien de tous mes proches, amis et famille qui m'ont permis de me changer les idées et d'évoluer dans un environnement extra-professionnel stable et épanouissant durant ces trois années. Je remercie mes parents pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces années et surtout pour avoir toujours cru en moi, et mes frères pour avoir eu le courage de me supporter jusqu'à là, malgré mon caractère bien trempé. Je me dois également de remercier la fusion entre le LPMTM et le LIMHP qui ont donné naissance au LSPM quelques mois après mon arrivée. Grâce à cette fusion j'ai rencontré une personne tellement formidable que j'en ai fait ma femme. Merci à elle pour tout ce qu'elle m'a apporté durant ces dernières années et tout ce qu'elle m'apporte encore aujourd'hui. Grâce à ces trois belles années, je vois ces travaux de thèse comme les prémices d'une vie épanouissante tant sur le point professionnel que personnel.

---

## Table des matières

Introduction .....	1
Chapitre A :Etudebibliographique .....	5
1. Le système de production de câbles électriques en cuivre.....	6
1.1. L'affinage .....	7
1.1.1. L'affinage thermique.....	7
1.1.2. L'affinage électrolytique.....	8
1.2. La coulée continue du site NEXANS-Lens.....	9
1.3. Problématique et paramètres « coulées » importants .....	11
1.3.1. Liste des paramètres « coulée » importants pour l'étude .....	12
1.3.1.1. La composition chimique .....	13
1.3.1.2. Les conditions de refroidissement .....	15
2. Influence des impuretés.....	16
2.1. Prévisions d'après les diagrammes de phases .....	17
2.1.1. Diagramme binaire Cu-O .....	17
2.1.2. Diagramme binaire Cu-Pb .....	20
2.1.3. Diagramme ternaire Cu-O-Pb.....	21
2.2. Influence des impuretés sur la microstructure.....	25
2.3. Influence des impuretés sur les propriétés mécaniques.....	27
2.3.1. Effet de l'oxygène.....	27
2.3.2. Effet du plomb .....	29
3. La fissuration à chaud .....	30
3.1. Fissuration à chaud conventionnelle .....	31
3.2. Influence de la température sur le mécanisme de fissuration du cuivre.....	32
4. Conclusions de l'étude bibliographique .....	33
Chapitre B :Matériel et méthodes.....	35
1. Matériaux de l'étude.....	36
1.1. CROPS .....	36
1.2. Echantillons synthétiques.....	37

## Table des matières

---

2.	Méthode de préparation.....	39
2.1.	Pré-polissage : Polissage mécanique.....	39
2.2.	Polissage de finition .....	40
2.2.1.	Polissage OPS (Oxide Polishing Suspensions) .....	40
2.2.2.	Polissage électrolytique .....	40
2.3.	Attaque chimique .....	41
3.	Techniques expérimentales.....	42
3.1.	Microscopie électronique à balayage .....	43
3.1.1.	L'imagerie.....	44
3.1.2.	L'analyse EBSD (Electron Backscattered Diffraction) .....	44
3.1.2.1.	Principe de la méthode .....	44
3.1.2.2.	Traitements, calculs et représentation.....	47
3.1.3.	Analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) .....	52
3.2.	Traction <i>in situ</i> .....	53
3.2.1.	Eprouvettes de micro-traction .....	53
3.2.2.	Description de la technique .....	54
Chapitre C :Résultats.....		57
1.	Analyses microstructurales .....	58
1.1.	Influence des impuretés sur la distribution de taille des grains et leurs morphologies dans les CROPS .....	60
1.2.	Influence des impuretés sur l'état de porosité.....	61
1.3.	Influence des impuretés sur la précipitation.....	63
1.3.1.	Identification des précipités observés.....	63
1.3.2.	Influence de l'oxygène .....	66
1.3.3.	Influence du plomb.....	73
1.3.4.	Influence du rapport Pb/O .....	77
1.4.	Conclusions sur l'étude de l'oxygène et du plomb sur la précipitation .....	80
2.	Essais de traction <i>in situ</i> : caractérisations mécaniques .....	82
2.1.1.	Influence de l'oxygène .....	83
2.1.2.	Influence du plomb.....	86
2.1.3.	Influence du rapport Pb/O .....	88
2.1.4.	Influence de la température .....	91
2.1.5.	Conclusion sur l'influence de la composition chimique et de la température sur	

---

les propriétés mécaniques.....	93
3. Essais de traction <i>in situ</i> : Suivi de l'évolution microstructurale .....	94
3.1. Essais de traction <i>in situ</i> à température ambiante.....	94
3.1.1. Apparition des traces de glissement .....	94
3.1.2. Mécanismes de fissuration.....	96
3.2. Essais de traction <i>in situ</i> à chaud.....	101
3.2.1. Influence de la température .....	101
3.2.2. Influence de la porosité.....	102
3.2.3. Etude des décohésions intergranulaires .....	107
4. Conclusions .....	111
Chapitre D :Synthèse et conclusions .....	113
1. Influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure.....	114
1.1. Morphologie des grains, distribution de taille de grains et états de porosité .....	114
1.2. Précipitation .....	115
2. Essais de traction <i>in situ</i> .....	116
2.1. Essais à température ambiante .....	116
2.2. Essais à chaud (650°C et 800°C).....	117
3. Scénarii de fissuration sur le système de coulée continue.....	120



## Introduction

Le cuivre, premier métal à avoir été utilisé par l'homme, s'est vu donner de nombreuses applications à travers les âges; des outils aux armes en passant par les tuyauteries... Mais au début du XX<sup>ème</sup> siècle, l'Homme a su en tirer un tout autre intérêt avec le développement massif de l'électricité. Aujourd'hui le cuivre est principalement utilisé pour ses propriétés de conducteur électrique. Il est d'ailleurs utilisé comme référence en matière de conductivité électrique. Celle-ci est égale à 100% IACS (International Annealed Copper Standard). Ses propriétés électriques et mécaniques font de lui un métal incontournable dans le transport de l'électricité.

Ce travail s'inscrit dans l'activité de production de câbles électriques en cuivre par l'entreprise NEXANS. La coulée continue, située sur le site de Lens, permet d'obtenir des demi-produits se présentant sous forme de fils de cuivre de diamètre 8mm. Si à l'origine ce genre de système de production utilise du cuivre « pur », qualifié d'ETP-1 (pureté >99,99%), aussi appelé cathodes électrolytiques, afin d'obtenir du fil de cuivre, ces dernières années, la coulée continue de Lens a élargi son activité vers le recyclage en introduisant des déchets riches en cuivre sur leur système. On distingue ainsi deux grandes familles de demi-produits ; la première, classée ETP-1, obtenue à partir de cuivre « pur » (Cu-ETP-1), et la deuxième, classée ETP-A, obtenue en introduisant un certain pourcentage de cuivre issu de déchets qualifiés de propres (déchets relativement purs).

Cependant, dans cette optique environnementale et économique forte, le retour d'expérience de la chaîne de production a montré ces dernières années des problèmes de fissuration à chaud lors de l'élaboration des demi-produits. Ces problèmes concernent principalement le cuivre ETP-A, donc *a priori* le cuivre le plus riche en impuretés.

Ainsi ces travaux de thèse ont pour but d'expliquer les raisons de ce problème sur la coulée continue en identifiant le(s) facteur(s) responsable(s) et en expliquant leur rôle sur le(s) mécanisme(s) de fissuration.

D'après le retour d'expérience de la coulée continue de Lens, il est important de souligner qu'il a été observé une influence notable de la composition chimique sur le phénomène de fissuration. Effectivement, il existe une gamme de concentration en plomb pour laquelle le problème de fissuration est sévèrement accentué (20-200ppm). On notera que cet effet a également été mis en évidence chez un des concurrents de Nexans qui a relevé des problèmes récurrents de fissuration dans cette même gamme de concentration en plomb [ARD04]. Le facteur « composition chimique » est donc essentiel pour notre étude mais étant donné que le retour d'expérience montre de nombreux problèmes de fissuration alors que la composition chimique est « normale », il pourrait exister un autre facteur à l'origine de ce problème. On soulignera qu'une des difficultés du sujet provient notamment du fait que les concentrations en impuretés et leurs variations sont extrêmement faibles sur la coulée continue (pureté >99,90%).

Après avoir replacé le contexte de l'étude en présentant précisément la problématique et décrit le système de production de NEXANS/Lens, le premier chapitre se focalisera donc sur l'état de l'art concernant l'influence du plomb mais également de l'oxygène, ajouté volontairement afin de garantir une bonne conductivité électrique, sur la microstructure et les propriétés mécaniques du cuivre. Cette étude reprendra entre autres les travaux récents sur le diagramme ternaire Cu-O-Pb, non publiés à ce jour, menés par Tissier et Perrot [TIS09] que nous comparerons notamment aux travaux de Clavaguera-Mora *et al.* [CLA99] sur ce même diagramme.

Nous présenterons par la suite, dans le deuxième chapitre, les micro-alliages étudiés et les moyens expérimentaux mis en œuvre afin de répondre à la problématique. Nous développerons dans cette partie les principes de fonctionnement des équipements ainsi que les méthodes d'analyses employées. Il nous semble essentiel d'étudier la microstructure des micro-alliages de cuivre dans un premier temps. Pour ce faire, nous utiliserons principalement la microscopie électronique à balayage couplée aux analyses d'orientations (EBSD : Electron BackScattered Diffraction) et aux analyses de composition chimique (EDS : Energy Dispersive Spectrometry). Par la suite nous tenterons de reproduire le phénomène de fissuration observé sur la coulée continue à l'aide d'une micro-machine de traction (+ four résistif). Afin d'observer l'influence de la sollicitation mécanique sur la microstructure, cet appareil sera placé dans un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ainsi nous pourrons suivre l'évolution de la microstructure au cours de la déformation lors de sollicitation mécanique à température ambiante et à chaud.



Les résultats de ces expériences seront présentés dans le troisième chapitre. Nous commencerons par exposer les analyses effectuées afin d'étudier l'influence des impuretés sur la microstructure puis nous tenterons de conclure quant à leur influence sur les propriétés mécaniques. Enfin nous tenterons de corrélérer microstructure / composition chimique et propriétés mécaniques à l'aide de l'imagerie *in situ* et de l'analyse des faciès de rupture afin d'expliquer la fissuration de certains échantillons provenant du système de coulée continue et le comportement jugé « bon » d'échantillons dits « de référence ».

Dans le dernier chapitre, nous synthétiserons les nombreux résultats obtenus afin d'expliquer ou du moins d'apporter des pistes et des solutions à envisager concernant le problème de fissuration observé sur la coulée continue. Nous comparerons également nos résultats à la bibliographie et nous montrerons notamment que nos travaux introduisent certains aspects encore très peu pris en compte lors des études menées sur le système binaire cuivre-oxygène.



# **Chapitre A : Etude bibliographique**

## 1. Le système de production de câbles électriques en cuivre

Dans le but d'expliquer les raisons de la fissuration des barres de coulée lors de l'élaboration, il est nécessaire dans un premier temps de présenter le système de production et d'identifier les différents facteurs qui pourraient avoir une influence sur l'apparition de criques.

Les coulées continues destinées à la production de câbles électriques en cuivre sont aujourd'hui en grande majorité des coulées de type Properzi. A la fin des années 50, Ilario Properzi propose un système de coulée continue dont l'innovation principale repose sur une pièce maîtresse dans laquelle le métal liquide se solidifie : Une roue à gorge. Le système proposé utilise alors des déchets de cuivre affinés thermiquement, qualifiés de FRHC (Fire Refining High Conductivity), pour produire des câbles riches en cuivre [PRO], [LAF13]. Cependant il a fallu attendre quelques années avant de voir ce procédé adapté à l'industrie, notamment en raison du traitement d'affinage employé, insuffisant pour garantir une pureté satisfaisante du point de vue des propriétés électriques. Effectivement, comme le montre la figure 1, représentant l'influence des impuretés sur la conductivité électrique du cuivre, selon leur nature, des quantités infimes d'impuretés peuvent avoir des conséquences très néfastes sur la conductivité électrique du cuivre. La très grande majorité des coulées continues employées pour la production de câbles électriques en cuivre utilise donc désormais un cuivre de haute pureté, affiné électrolytiquement, appelé cuivre ETP-1 (Electro Tough Pitch).

La pureté du cuivre est donc une grandeur clé à maîtriser dans le domaine de la production de câbles électriques en cuivre. Nous nous proposons donc de détailler brièvement les deux principales méthodes d'affinage, visant à purifier le cuivre, que l'on rencontre généralement pour ce matériau.

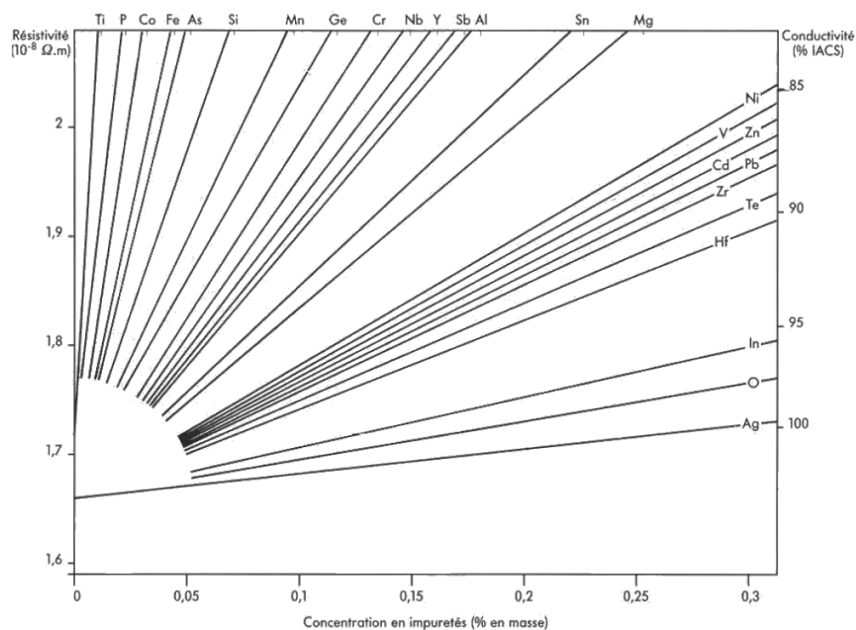


Figure 1 : Influence des impuretés sur la conductivité électrique du cuivre[CIC92]

## 1.1. L'affinage[C92]

### 1.1.1. L'affinage thermique

Il s'agit de l'affinage le moins coûteux. Il consiste à refondre les déchets riches en cuivre sous atmosphère oxydante à environ 1200°C. La majorité des impuretés présentes étant moins nobles que le cuivre, elles s'oxydent en priorité et forment des oxydes qui sont pour la plupart solides à cette température et avec une densité plus faible que celle du cuivre liquide. Ces oxydes remontent ainsi à la surface du bain où ils sont enlevés à l'aide d'une grille.

Le cuivre nécessite ensuite une opération de désoxydation qui se fait par injections à l'aide de tuyères d'un mélange hydrogène/azote et/ou par perchage (introduction de charbon de bois dans le bain de cuivre liquide). Il permet d'obtenir un cuivre relativement pur (<99,90%).

Les isoplèthes calculés par Tissier et Perrot, dans leurs travaux non publiés à ce jour [TIS09] (cf. figure 2), tracés à partir des calculs d'enthalpies libres des principales réactions d'oxydation d'impuretés généralement présentes dans les déchets riches en cuivre dans les conditions rencontrées lors d'un affinage thermique, montrent que contrairement à la majorité des impuretés pouvant être présentes dans les déchets riches en cuivre, le plomb et l'étain sont presque aussi difficilement oxydable que le cuivre dans les gammes de concentration en oxygène et pour la

température du traitement (zone de travail = zone grisée sur le diagramme) rencontrées [TIS09]. De plus il est important de souligner que les éventuels oxydes de plomb et d'étain qui se formeraient, sont liquides à la température à laquelle l'affinage thermique est réalisé et ne peuvent donc être enlevés par grillage. Le plomb et l'étain sont donc difficilement affinés par ce procédé.

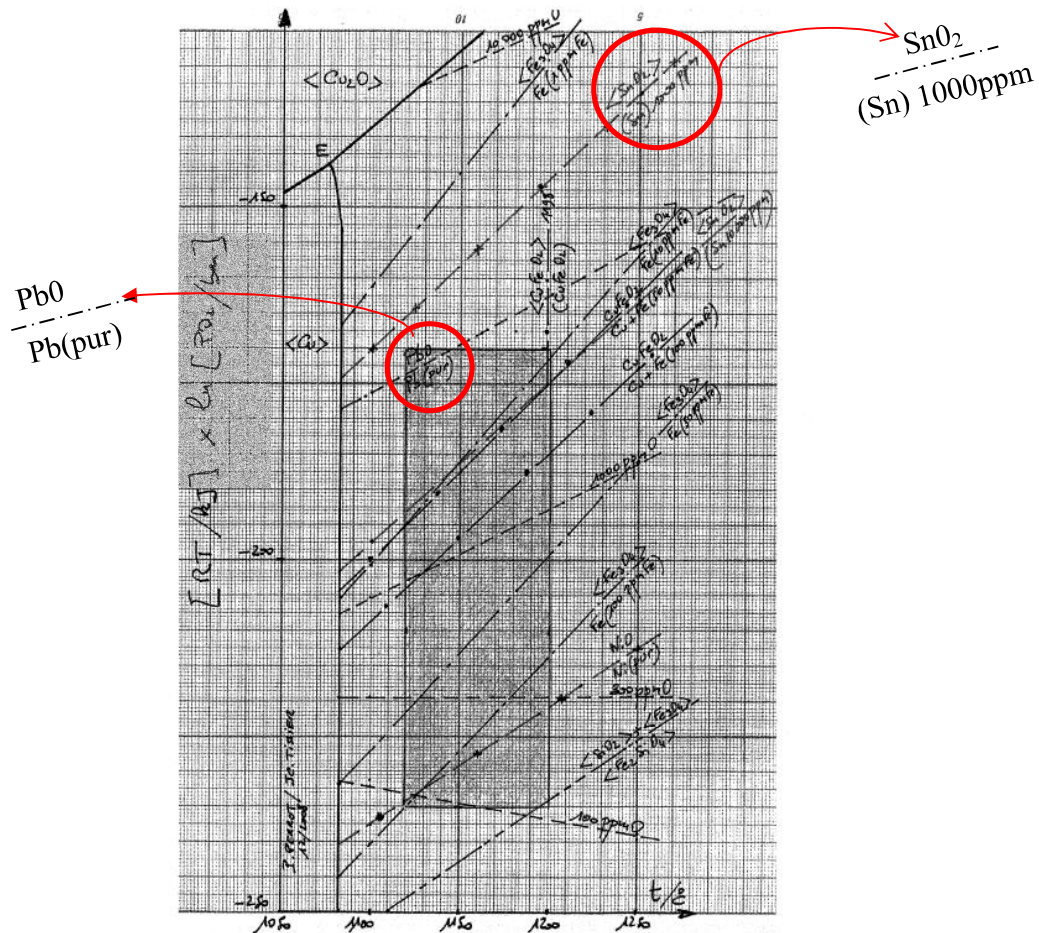


Figure 2 : Tracé des isoplèthes calculés par Tissier et Perrot [TIS09]

### 1.1.2. L'affinage électrolytique

Il est basé sur le procédé de l'anode soluble. Dans un bain électrolytique spécifique, on impose une différence de potentiel entre une cathode (cuivre le plus pur possible) et une anode (le blister). Sous l'effet de la tension, l'oxydation qui a lieu à l'anode entraîne la migration des ions  $Cu^{2+}$  vers la cathode où la réaction de réduction forme des atomes Cu. La majorité des impuretés, quant à elles, tombent au fond du bain (cf. figure 3).

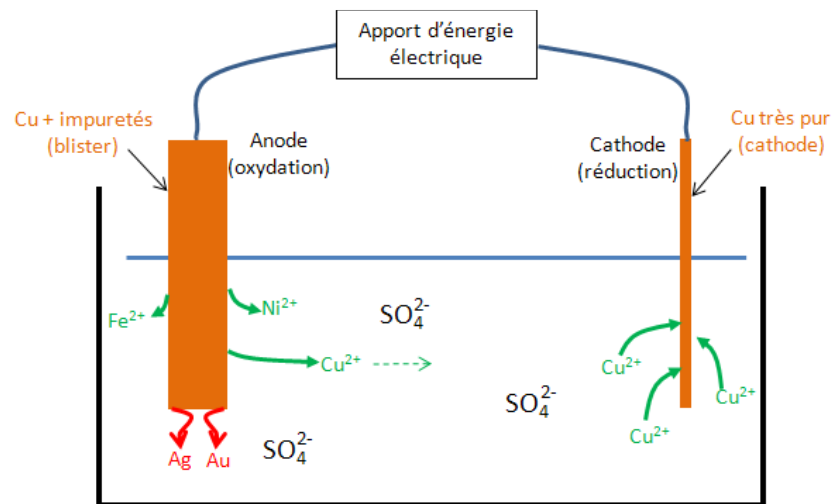


Figure 3 : Schéma du procédé d'anode soluble

Cette opération permet d'obtenir une grande pureté (>99,99%) mais le produit obtenu est inutilisable tel quel en raison des nombreuses porosités qu'elle entraîne et des éventuelles inclusions d'électrolyte résultant du procédé. Les cathodes électrolytiques obtenues sont donc généralement refondues.

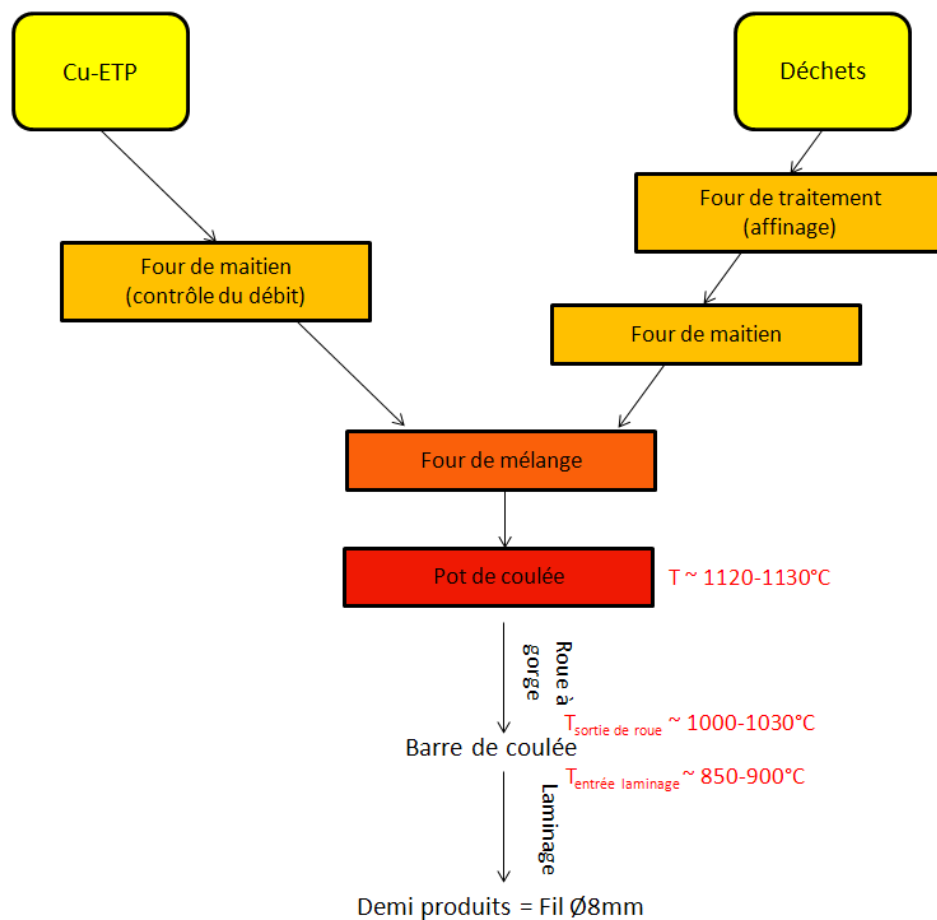
Contrairement à l'affinage thermique réalisé sur la coulée pour le traitement des déchets riches en cuivre, cet affinage n'est pas réalisé par NEXANS qui achète directement les cathodes pour les introduire sur le système de production.

## 1.2. La coulée continue du site NEXANS-Lens

Aujourd'hui les systèmes de coulée continue destinés à la production de câbles électriques en cuivre fonctionnent pour la grande majorité en refondant du cuivre ETP ou cathodes électrolytiques. Une fois le cuivre mis en fusion, il est conduit jusqu'à une roue à gorge où il se solidifie formant une barre continue donc la section dépend directement des dimensions de la gorge (~48cm<sup>2</sup> dans notre cas). Cette barre subit ensuite de nombreuses passes de laminage qui permettent d'obtenir en sortie de ligne un fil de diamètre 8mm. Ce fil sera par la suite tréfilé à différents diamètres dépendant de leurs applications.

Ces dernières années, pour des raisons économiques évidentes (le procédé d'affinage électrolytique étant bien plus coûteux qu'un simple affinage thermique) et dans une optique environnementale, le site de Nexans-Lens a décidé d'introduire, en plus de cuivre ETP, une

certaines quantités de déchets riches en cuivre sur la coulée. Ainsi le système de production de Lens s'éloigne légèrement du système conventionnel puisqu'une ligne « affinage » y a été greffée. On parle d'affinage car même si les déchets introduits sont riches en cuivre, ils possèdent des concentrations en impuretés trop élevées par rapport au cuivre ETP, et doivent donc être purifiés avant d'être mélangés au cuivre ETP, afin de garantir de bonnes propriétés électriques. Contrairement au cuivre ETP, ces déchets sont traités par affinage thermique avant de rejoindre la ligne ETP au niveau d'un four de mélange (cf. figure 4).



**Figure 4 : Schématisation de la coulée continue de Lens**

Il est important de noter qu'il est impossible de fonctionner en ligne affinage uniquement car le débit maximal pouvant être atteint sur la ligne affinage est trop faible pour permettre de garantir un rendement suffisant. De plus, la pureté du câble électrique risquerait d'être trop faible pour garantir de bonnes propriétés électriques.

Ainsi la coulée Lensoise possède deux modes de fonctionnement distincts :



- Un mode conventionnel dans lequel seule la ligne ETP est en route ; on parle alors de fonctionnement en pur et le demi-produit obtenu est qualifié d'ETP-1.
- Un mode peu commun dans lequel les deux lignes sont en fonctionnement simultanées. Les cuivres liquides provenant des deux veines, cathode pur et affinage, se rejoignent au niveau d'un four de mélange. On parle alors de fonctionnement affinage et le demi-produit obtenu est qualifié d'ETP-A. Concernant le four de mélange, on notera que si il y a quelques années un brassage était effectué (induction à l'origine puis mécanique), aujourd'hui aucun brassage n'est réalisé.

### 1.3. Problématique et paramètres « coulées » importants

Le retour d'expérience de la coulée montre que l'introduction d'une ligne affinage sur le système de coulée continue entraîne des problèmes de fissuration plus fréquents qu'en fonctionnement cathode pur (Cu-ETP uniquement). Les fissures ou criques, sont observées entre la sortie de la roue de coulée sur la surface qui était en contact avec la gorge (on parle de « côté gorge ») et l'entrée du premier laminoir donc à des températures comprises typiquement entre 1030°C et 850°C (mesurées au pyromètre laser). Les contraintes de traction initiées côté gorge par le décintrage de la barre en sortie de roue auxquelles viennent s'ajouter celles exercées par la barre sous son propre poids semblent être responsables de la fissuration (*cf.* figure 5 et 6). Le problème de telles criques est qu'elles entraînent parfois la rupture complète de la barre de coulée en sortie de roue à gorge et provoque ainsi l'arrêt de la production.

Lorsqu'un problème qui empêche la production est observé sur le système (rupture de la barre, problème de laminage = « bourrage »...) une cisaille automatique, placée avant le premier laminoir, permet de couper des morceaux de barre de coulée appelés CROPS, évacués manuellement du système, en attendant de dégager les débris engendrés par la casse de la barre et/ou les éventuels morceaux de cuivre bloqués au niveau des laminoirs. Ce procédé permet d'éviter de stopper entièrement le système, complexe à régler lors d'un démarrage. Il est important de noter que la majorité des fissures observées ne sont pas critiques et disparaissent généralement suite aux laminages successifs. Dans ce cas de figure, aucun prélèvement n'est effectué pour ne pas perturber la production.

Il est très important de noter que ce n'est pas parce qu'aucune crique n'est observée qu'elles ne sont pas présentes. Effectivement, d'une part il est très compliqué d'observer à l'œil nu, sur une barre en mouvement, des criques qui auraient une taille inférieure au centimètre

(l'observateur se situe à plus de trois mètres de la barre de coulée en sortie de roue) et d'autre part, l'observation de la barre de coulée ne se fait que de manière ponctuelle.

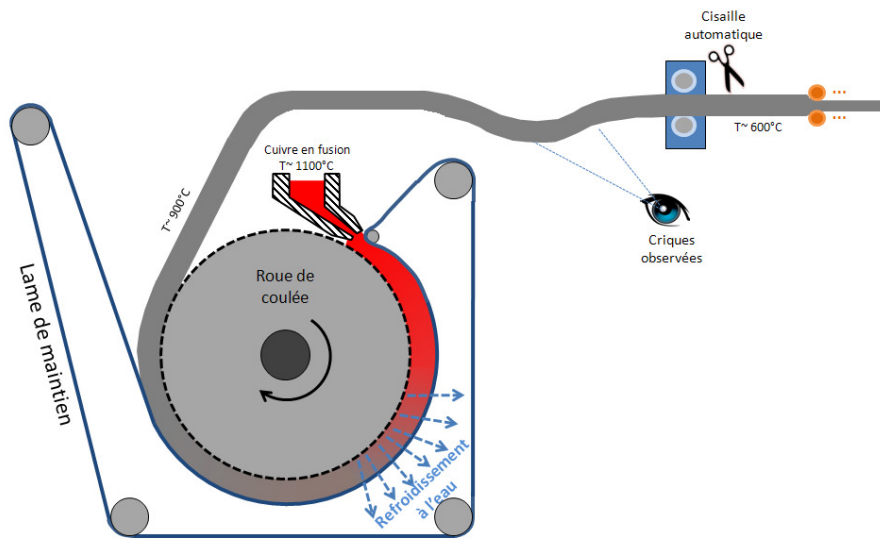


Figure 5 : Solidification dans la roue à gorge et laminage.

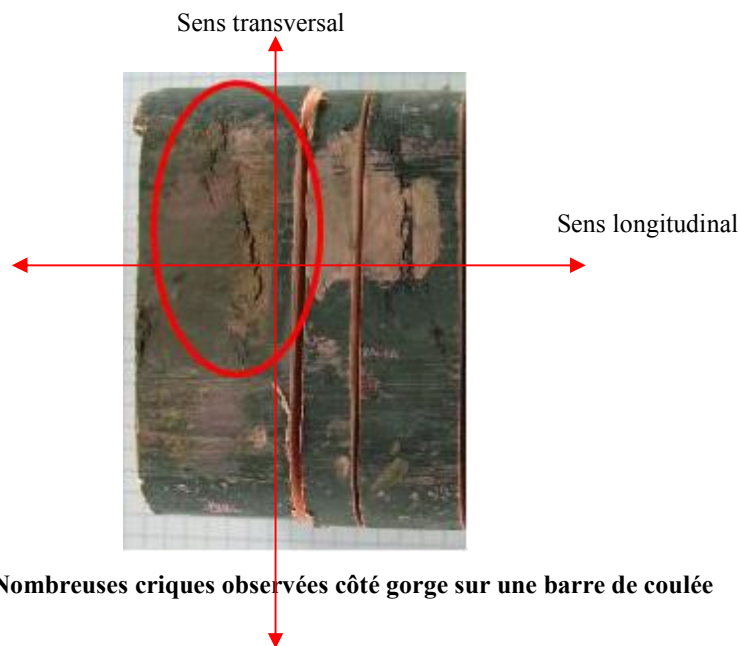


Figure 6 : Nombreuses criques observées côté gorge sur une barre de coulée

### 1.3.1. Liste des paramètres « coulée » importants pour l'étude

De très nombreux paramètres sont mesurés sur la coulée continue mais nous ne listons ici que ceux qui nous semblent essentiels dans le cadre de notre étude c'est-à-dire ceux qui pourraient agir sur le phénomène de fissuration et qui diffèreraient entre le fonctionnement en pur et en affinage. Nous avons identifié deux paramètres principaux :

- La composition chimique
- Les conditions de refroidissement

Nous nous proposons ainsi d'étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur la microstructure et les propriétés mécaniques du cuivre.

#### 1.3.1.1. La composition chimique

Deux espèces sont étudiées :

- L'oxygène, ajouté volontairement dans le cuivre afin de garantir de bonnes propriétés électriques [POP97] et mécaniques [CIC92].
- Le plomb, difficilement affiné comme nous l'avons montré précédemment.

On notera que l'étain est également difficilement affiné pour les mêmes raisons que celles du plomb (difficilement oxydable et oxyde d'étain liquide à 1200°C). Il n'est cependant pas étudié car, contrairement au plomb, il est parfaitement miscible avec le cuivre [LIU04] et par conséquent, présageant qu'un phénomène de ségrégation intergranulaire que nous développerons par la suite, est à l'origine du problème de fissuration, nous le soupçonnons beaucoup moins que le plomb de pouvoir être à l'origine de ce problème.

Soupçonnant alors le plomb, son influence sur le comportement de la barre de coulée a été étudié il y a quelques années sur la coulée continue Lensoise lors de tests visant à faire varier volontairement sa concentration sur le système de production. Ces derniers ont démontré qu'il existe une gamme de concentration en plomb (~ 20 - 200ppm) pour laquelle le risque de fissuration est sévèrement accentué.

##### 1.3.1.1.1 L'oxygène

Il s'agit de la seule « impureté » que l'on retrouve systématiquement sur la coulée car elle y est ajoutée volontairement. Effectivement, en étudiant l'influence de la concentration en oxygène sur la conductivité électrique dans deux nuances de cuivre (une qualifiée de pur 99,99% et l'autre d'impure 99,9%), Pops a démontré que l'oxygène permettait, jusqu'à une certaine concentration, d'augmenter la conductivité électrique du cuivre [POP97] (*cf.* figure 7). Plus la pureté du cuivre est faible et plus la quantité d'oxygène doit être importante pour garantir de bonnes propriétés électriques. Ces travaux émettent une hypothèse quant au rôle bénéfique de l'oxygène sur la conductivité électrique. Il serait préférable d'un point de vue des propriétés électriques, de former des oxydes d'impuretés en ajoutant de l'oxygène, plutôt que ces impuretés

soient présentes en solution solide dans la matrice de cuivre. Ainsi sur le système de coulée continue, la concentration en oxygène varie généralement entre 150 et 350ppm. Elle est contrôlée en continue dans le cuivre liquide grâce à une sonde, ou électrode à oxygène située au niveau du pot de coulée. Ce type de sonde est composé d'une cathode et d'une anode baignant dans un électrolyte. L'oxygène, pouvant atteindre l'électrolyte par l'intermédiaire d'une membrane de diffusion est réduit à la cathode, ce qui a pour conséquence de créer un courant électrique dépendant directement de la concentration en oxygène de l'électrolyte et donc du milieu dans lequel l'électrode est plongée.

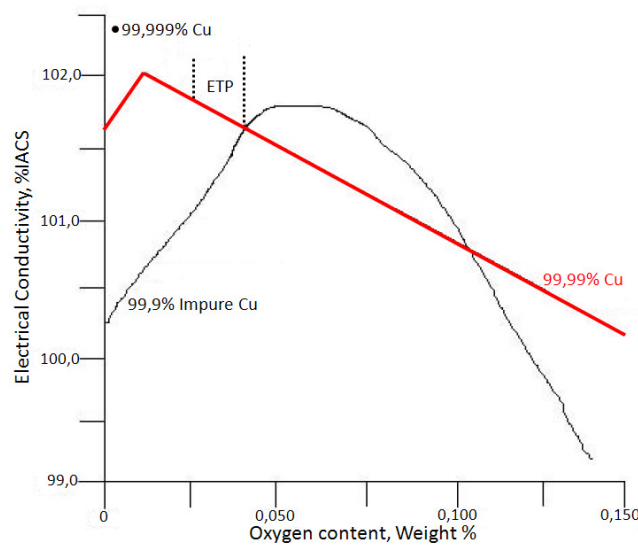


Figure 7 : Influence de l'oxygène sur la conductivité électrique [POP97]

#### 1.3.1.1.2 Le plomb

Comme nous l'avons souligné précédemment, la coulée de Lens recycle des déchets riches en cuivre, affinés thermiquement. Or ce traitement ne permet pas d'affiner le plomb. Nexans a certes trouvé une solution pour affiner cet élément, en introduisant un élément permettant de former des complexes solides avec le plomb, mais on retrouve souvent quelques ppm de plomb dans le produit final.

Le retour d'expérience, similaire à celui de son concurrent La Farga [ARD04], a montré ces dernières années qu'il existe une gamme de concentration en plomb (20-200ppm) pour laquelle les problèmes de criques sont récurrents. Le plomb a donc une influence notable sur le comportement de la barre de coulée et plus exactement sur l'apparition de criques. Une partie de ce manuscrit se focalisera donc sur l'étude de l'influence du plomb dans un système cuivre-oxygène sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

### 1.3.1.1.3 *Autres impuretés*

Les concentrations en impuretés sont mesurées de manière régulière au niveau du four de maintien de la ligne affinage et sur le fil (produit final). Il n'est pas rare, selon la nature des déchets recyclés, de trouver de nombreuses autres impuretés dans le fil mais généralement à des concentrations très faibles (<10 ppm). Les concentrations en impuretés mesurées (exceptées l'étain et le plomb) sur le fil étant généralement similaires en fonctionnement cathode pur et en affiné, nous n'étudierons pas leur influence.

Si au premier abord, on aurait tendance à conclure que les problèmes de criques sont plus fréquents en fonctionnement affinage car le plomb est plus difficilement contrôlable et qu'on atteindrait ainsi plus régulièrement la gamme de concentration en plomb critique, de nombreuses criques apparaissent alors que les concentrations en plomb mesurées en sortie sont parfois très faibles et bien inférieures à 20ppm. Nous voyons dans ce cas de figure deux explications possibles :

- La concentration en plomb mesurée sur le fil n'est pas représentative de la concentration locale au niveau des criques, qui pourrait être supérieure à 20ppm. On notera qu'il est très compliqué de mesurer la concentration en plomb au niveau d'une crique car premièrement aucun prélèvement n'est effectué sur les criques non critiques et deuxièmement, lors d'une crique critique, le CROP se fissure brutalement et une couche d'oxyde se forme sur le faciès de rupture rendant les analyses chimiques impossibles.
- Les conditions de refroidissement influeraient également sur le phénomène de fissuration et il convient donc de les étudier.

### 1.3.1.2. *Les conditions de refroidissement*

Nous avons distingué deux familles de paramètres qui peuvent avoir une influence notable sur les conditions de refroidissement : La température du liquide arrivant dans la roue à gorge et les multiples paramètres qui concernent la roue de coulée. Concernant la température du liquide, elle est mesurée en continue au niveau du pot de coulée. Le retour d'expérience ne montre pas de différence notable de température du liquide au niveau du pot de coulée entre les fonctionnements en pur et en affinage. Pour ce qui est de la roue de coulée nous avons identifié de nombreux paramètres :

- La température de la roue (refroidie à l'eau) mesurée à l'extérieur de la roue.
- Le poteyage. Afin d'éviter les éventuels problèmes de « collage » de la barre de coulée avec la roue, une couche de suie est déposée à l'intérieur de la gorge en craquant du

carbone à l'aide d'une flamme d'acétylène. Cette opération est appelée « poteyage ». L'épaisseur de suie déposée est difficilement mesurable et joue directement sur la cinétique de refroidissement du cuivre. Plus l'épaisseur de suie est importante et plus le refroidissement est lent.

- La rugosité de la gorge. Elle joue un rôle sur les échanges thermiques avec la barre de coulée et sur son état de surface. Cet impact semble d'autant plus important que l'épaisseur de suie n'est pas suffisante pour combler d'éventuels défauts pouvant être présent à la surface de la roue.
- La vitesse de la roue de coulée. Plus la vitesse de la roue de coulée est faible et plus la barre de coulée refroidit rapidement.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que le but de cette étude est d'expliquer les raisons des criques plus fréquentes en fonctionnement affinage qu'en fonctionnement pur. N'ayant observé aucune différence concernant ces paramètres « roue de coulée » entre ces deux modes de fonctionnement, nous nous focaliserons sur l'influence des impuretés sur la microstructure et les propriétés mécaniques du cuivre.

On notera tout de même qu'en fonderie, la maîtrise des conditions de refroidissement est essentielle car, comme le rappelle Campbell, les efforts de retrait exercés lors de la solidification sur une partie encore liquide peuvent entraîner la présence de porosité [CAMP91].

## 2. Influence des impuretés

D'après le retour d'expérience de la coulée continue et les recherches bibliographiques menées, il nous semble judicieux d'étudier deux impuretés : L'oxygène, volontairement ajouté dans le cuivre à l'origine pour garantir de bonnes propriétés électriques et le plomb régulièrement présent dans les déchets de cuivre et difficilement affiné thermiquement pour lequel les tests effectués sur la coulée continue ont montré qu'il jouait un rôle avéré dans la fissuration en sortie de roue de coulée dans la gamme 20-200ppm.

Afin de répondre à la problématique industrielle en cherchant à expliquer l'influence de l'oxygène et du plomb sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de fissuration du cuivre il nous semble essentiel de nous intéresser dans un premier temps à l'étude de l'influence de ces deux éléments sur la microstructure. Cette étude se focalise ainsi sur les prédictions

---

microstructurales des micro-alliages à l'aide de diagrammes de phases et à leurs vérifications d'après des observations microstructurales.

Nous tentons par la suite de faire le lien entre microstructures et propriétés mécaniques.

## 2.1. Prévisions d'après les diagrammes de phases

### 2.1.1. Diagramme binaire Cu-O

Comme nous allons le voir, la présence d'oxygène dans le cuivre peut entraîner la formation de deux oxydes différents qu'il est important de distinguer [PER67] :

- Le premier,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , appelé communément oxyde rouge de par sa couleur lorsqu'il est observé à l'œil nu, et très souvent désigné par le terme oxydules car présent sous forme de précipités globulaires contenus dans la matrice de cuivre.
- Le deuxième,  $\text{CuO}$ , ou oxyde noir qui se forme généralement au contact de l'air sur la surface du cuivre.

Nous nous sommes intéressés au diagramme de phase binaire cuivre-oxygène souvent étudié dans la littérature [SCH83], [BOU92], [HAL94], [CLA04], [SCHR05]. Les différentes études menées basées sur des calculs thermodynamiques et/ou des résultats expérimentaux donnent des résultats similaires dans la partie du diagramme de phase qui nous intéresse (faibles concentrations en oxygène). A partir de ce diagramme de phases, nous pouvons proposer un scénario de solidification visant à prévoir la microstructure finale solidifiée (*cf.* figures 8 et 9). On rappelle que nous nous focalisons ici uniquement sur la gamme de concentration qui nous concerne (quelques centaines de ppm d'oxygène).

Il est important de noter que le diagramme de phases Cuivre-Oxygène prévoit la formation de  $\text{CuO}$  à  $375^\circ$  alors que cet oxyde n'est jamais observé dans la matrice de cuivre. Effectivement lors des multiples observations réalisés à température ambiante sur du cuivre chargé en oxygène seul  $\text{Cu}_2\text{O}$  est mis en évidence [PER67], [CIC92], [CAM01]. On rappelle qu'un diagramme de phase ne prend pas en compte l'aspect cinétique et qu'il considère des conditions thermodynamiques d'équilibre ce qui est loin d'être le cas sur la coulée continue (refroidissement relativement brutal). C'est probablement la raison pour laquelle  $\text{CuO}$ , ne pouvant se former que par oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (transformation diffusive) [ROC05] ne se retrouve jamais dans la matrice de cuivre.

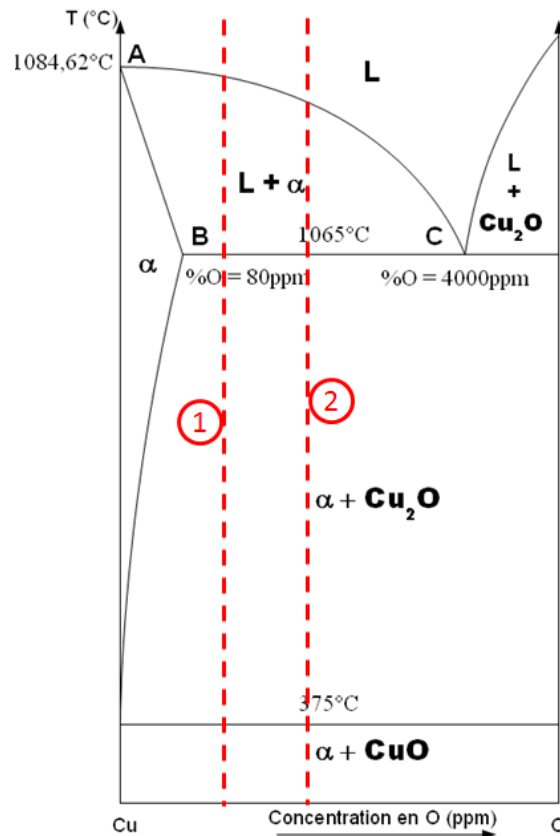


Figure 8 : Diagramme de phase binaire Cu-O (Faibles concentrations en oxygène) [SCHR05]

Les scénarii de refroidissement que nous proposons ici (*cf.* figure 9) visent à prévoir l'influence de l'oxygène sur l'état de précipitation. L'aspect quantitatif, pouvant être abordé à partir de ce diagramme binaire en utilisant la règle des segments inverses (ou règle du bras de levier), nous permet de prévoir une augmentation de la quantité d'eutectique formée avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Ainsi en dessous de la température de l'eutectique ( $1065^\circ\text{C}$ ), pour des concentrations en oxygène faibles (scénario 1) on aurait tendance à retrouver des précipités  $\text{Cu}_2\text{O}$  alignés aux joints de grains alors que dans le cas de concentrations en oxygène élevées (scénario 2) on observerait des espaces eutectiques ((Cu) +  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) larges intergranulaires.



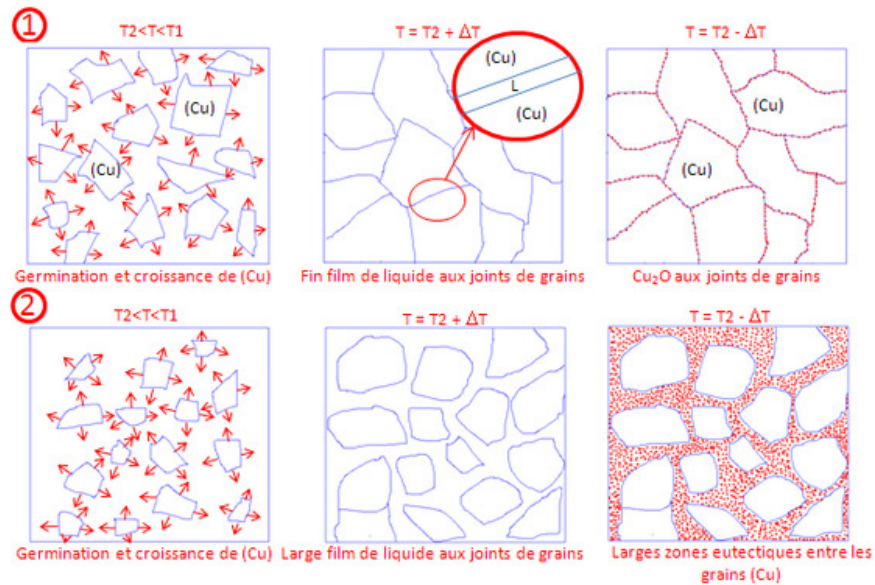


Figure 9 : Scénarii de refroidissement pour deux concentrations en oxygène différentes

Nous nous proposons de détailler cet aspect quantitatif. A  $1065^{\circ}\text{C}$ , prenons une concentration  $X$  en oxygène comprise en 80 et 4000ppm d'oxygène. Le pourcentage de liquide subissant la transformation eutectique est donné par le rapport des segments  $[BX] / [BC]$ . Les pourcentages massiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $(\text{Cu})$  sont donnés par la même règle :

$$\%_{\text{massique}}\text{Cu} = \frac{11,2 - X}{11,2} \times 100$$

$$\%_{\text{massique}}\text{Cu}_2\text{O} = \frac{X}{11,2} \times 100$$

$X$  exprimé en %massique  
 $11,2\% = \%_{\text{massique}}\text{d'oxygène dans Cu}_2\text{O}$

On notera au passage que le pourcentage massique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans l'eutectique, calculé par la règle des segments inverses en négligeant l'oxygène en solution solide dans la phase cuivre, est faible.

$$\%_{\text{massique}}\text{Cu}_2\text{O dans l'eutectique} = \frac{0,4\%}{11,2\%} = 3,6\%$$

Dans l'optique de pouvoir comparer les prévisions de ce diagramme de phases avec des micrographies, nous nous proposons de calculer la fraction volumique que représente la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir des masses volumiques des deux phases.

$$\%_{\text{volumique}} \text{Cu}_2\text{O} = \frac{\text{Volume Cu}_2\text{O}}{\text{Volume total}} = \frac{\frac{\%_m \text{Cu}_2\text{O}}{\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}}{\frac{\%_m \text{Cu}}{\rho_{\text{Cu}}} + \frac{\%_m \text{Cu}_2\text{O}}{\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}}$$

Ainsi, à partir d'une concentration initiale X en oxygène d'un alliage binaire Cu-O, on est capable de prévoir le % volumique de précipités Cu<sub>2</sub>O qui vont se former. Etant données les gammes de concentration en oxygène que nous étudions (quelques centaines de ppm), on peut négliger X devant 11,2 (% massique correspondant au composé défini Cu<sub>2</sub>O) et on obtient ainsi :

$$\%_{\text{volumique}} \text{Cu}_2\text{O} = \frac{1}{\left(\frac{11,2}{X} \times \frac{\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\rho_{\text{Cu}}}\right) + 1} = \frac{1}{\frac{7,5}{X} + 1}$$

X exprimé en %massique

$\rho_{\text{Cu}}$  et  $\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}$  (respectivement  $8,96\text{g.cm}^{-3}$  et  $6,0\text{g.cm}^{-3}$  masse volumique à 20°C)

En supposant que le matériau observé présente une répartition homogène à l'échelle de l'observation et étant donné que les oxydules sont des particules sphériques, on peut confondre pourcentage volumique et pourcentage surfacique. On pourra ainsi vérifier, ne serait-ce qu'approximativement, que les observations microscopiques que nous réaliserons lors de nos travaux sont cohérentes avec les prévisions du diagramme de phase.

Il est important de souligner qu'un diagramme de phase permet de prévoir quelles sont les phases en présence et leurs proportions respectives à une température donnée, pour un mélange homogène, dans le cas d'un système à l'équilibre, autrement dit lorsque le refroidissement est infiniment lent ce qui est loin d'être le cas dans notre étude. Des différences pourraient donc apparaître entre les prévisions du diagramme de phase et les observations microstructurales que nous effectuerons.

### 2.1.2. Diagramme binaire Cu-Pb [CHA84]

Comme pour l'oxygène, avant d'étudier l'influence du plomb dans un système Cu-O nous avons trouvé judicieux de nous intéresser dans un premier temps à l'effet de ce dernier dans du cuivre pur par l'intermédiaire du diagramme de phase binaire Cu-Pb (cf. figure 10).

De même que pour l'oxygène, le diagramme binaire résultant de l'étude de Chakrabarti

montre que le plomb est un élément très peu soluble dans la phase cuivre. Sa solubilité maximale est de 500ppm à 954°C (point B). De plus, aux alentours de 1000°C il existe pour des concentrations en plomb relativement élevées, une démixtion à l'état liquide (présence d'un liquide « riche » en cuivre, et d'un liquide riche en plomb). Enfin on notera que dans une très grande gamme de température (954°C – 326°C) nous avons coexistence d'un liquide riche en plomb et de la phase cuivre et cela dans une gamme de concentration en plomb très étendue ; par exemple, à 326°C +  $\Delta t$ , le domaine de coexistence de la phase solide (Cu) et de la phase liquide riche en plomb s'étend de ~200ppm de plomb (point F) à presque 100%.

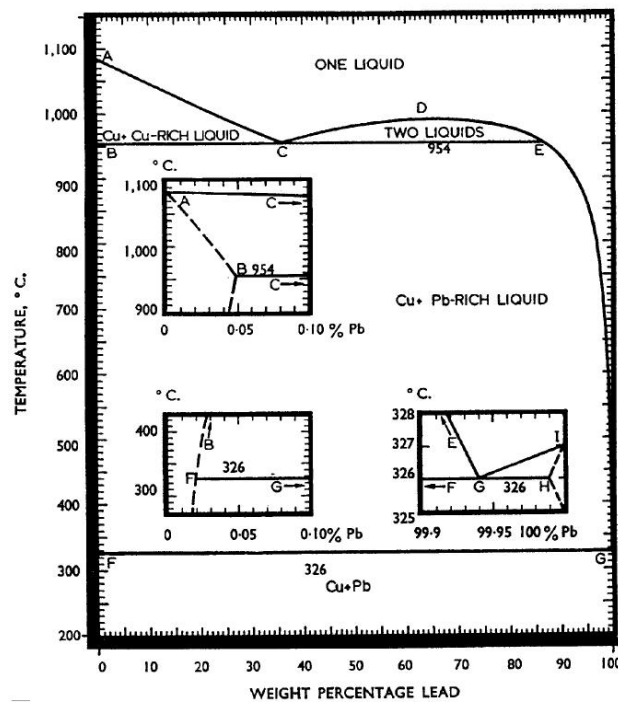


Figure 10 : Diagramme de phases binaire Cu-Pb [CHA84]

### 2.1.3. Diagramme ternaire Cu-O-Pb

Dans la littérature, le système ternaire Cu-O-Pb n'a été que très peu étudié, probablement parce qu'il ne concerne qu'un domaine d'application très restreint et du fait que le contexte de recyclage de déchets est très récent.

Même si ce diagramme ternaire a fait l'objet de quelques études [CHO76], [CHAN89], [CAN05], concordantes avec la représentation du diagramme ternaire présentée sur la figure 11, Clavaguera-Mora et al. [CLA99] sont les seuls à proposer un scénario de solidification, basé sur l'interprétation d'une représentation du diagramme ternaire Cu-O-Pb sous forme de projections orthogonales des lignes monovariantes dans le plan des compositions (*cf.* figure11), pour des

échantillons dont les teneurs en oxygène et en plomb sont représentatives de celles que l'on peut rencontrer sur une coulée continue en fonctionnement affinage. Une des conclusions de cette étude qui nous intéresse ici, porte sur une valeur seuil du rapport Pb/O (=1,1) déterminante dans la solidification.

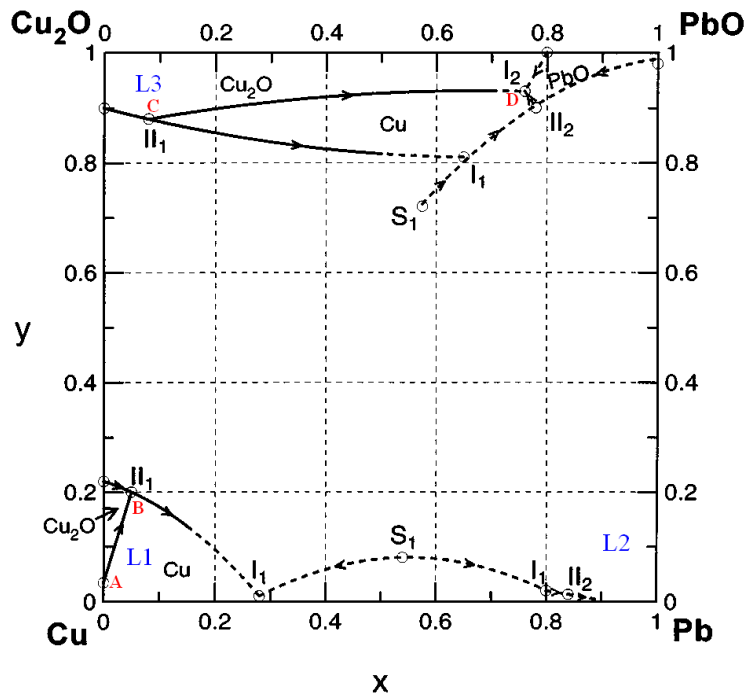
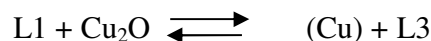


Figure 11 : Projection orthogonale des lignes monovariantes du diagramme ternaire Cu-O-Pb [CLA99]

Deux cas de figures sont discutés dans cette étude :

- Pb/O < 1,1 : Le liquide L1, riche en cuivre, solidifie la phase (Cu) enrichissant le liquide L1 restant en oxygène et en plomb (peu solubles dans (Cu)). L1 rejoint ainsi la vallée eutectique représentée par le segment AB, à une température comprise en 1065°C et 1040°C et forme ainsi l'eutectique (Cu) + Cu<sub>2</sub>O jusqu'au point B où a lieu la réaction isotherme à 1040°C :



Dans les conditions d'équilibre, tout le liquide L1 est consommé avec une partie des oxydules. Le liquide L3 formé subit ensuite la réaction eutectique suivante de 1040°C jusqu'à 677°C (segment CD) :



A 677°C la réaction isotherme entraîne la formation simultanée de (Cu), Cu<sub>2</sub>O et PbO à partir du liquide L3 :



- Pb/O > 1,1 : Les réactions mises en jeu lors de la solidification sont similaires au cas précédent. La seule différence concerne l'aspect quantitatif de la réaction isotherme au point B. Dans ce cas de figure, dans les conditions d'équilibre, le liquide L1 est en excès par rapport aux précipités Cu<sub>2</sub>O. Par conséquent, tous les Cu<sub>2</sub>O sont consommés lors de cette réaction isotherme. Le liquide L1 restant en dessous de 1040°C solidifie (Cu) enrichissant L3 en plomb et en oxygène.

Dans ces deux cas de figure, Clavaguera-Mora et al. soulignent que dans les gammes de concentrations considérées dans cette étude, (Pb/O ~ 200ppm/300ppm, 250ppm/200ppm...), une très faible quantité de liquide rejoint la vallée eutectique (segment AB). Effectivement, lorsque le liquide arrive à saturation, la phase (Cu) représente déjà 99,5% de la microstructure.

Cette étude précise que dans les conditions de refroidissement réelles la réaction isotherme qui a lieu à 1040°C n'est jamais complète. Aucune justification n'est donnée mais on peut logiquement penser que le refroidissement relativement brutal imposé sur la coulée continue peut empêcher cette réaction isotherme. De plus on notera qu'à 1040°C il ne reste qu'une infime quantité de liquide. Il n'y a donc pas toujours contact entre les oxydules formés et le liquide riche en cuivre.

S'il est impossible d'aborder l'aspect quantitatif à partir d'une simple projection des lignes monovariantes, nous nous proposons tout de même d'étudier l'influence du plomb sur la quantité de Cu<sub>2</sub>O formée grâce aux données quantitatives renseignées dans cette étude.

Prenons le cas d'un échantillon possédant 200ppm de plomb et 300ppm d'oxygène. Dans cette étude, le pourcentage de chaque phase formée après solidification complète est donné. Le pourcentage massique de Cu<sub>2</sub>O formé est égal à 0,20%.

Que devient ce pourcentage pour un échantillon sans plomb possédant la même concentration en oxygène ?

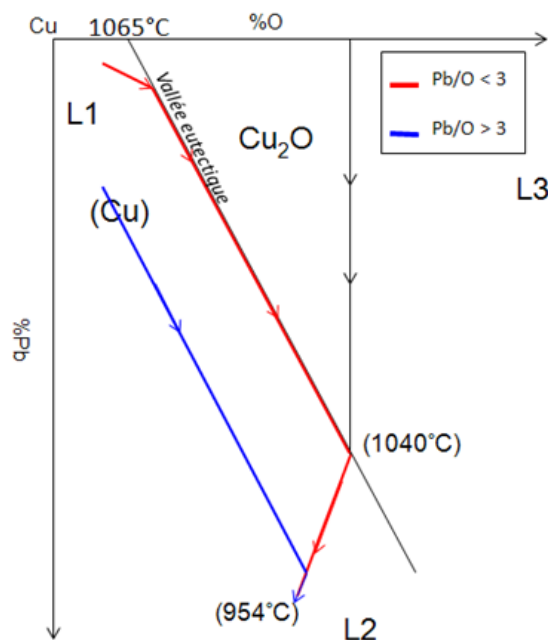
$$\%_{massique} Cu_2O = \frac{0,03}{11,2} \times 100 = 0,27\%$$

Soit une diminution de 26% de la quantité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée.

On remarque ainsi qu'il y a une influence notable du plomb sur la quantité de précipités  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée. Plus précisément, le plomb augmente la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cuivre et par conséquent une quantité plus faible d'oxygène sera mise en jeu lors de la réaction eutectique formant  $(\text{Cu}) + \text{Cu}_2\text{O}$ , correspondant au segment AB.

Cependant, Clavaguera-Mora *et al.* n'étudient pas le cas d'une concentration en plomb suffisamment élevée pour empêcher la formation d'eutectique entre  $1065^\circ\text{C}$  et  $1040^\circ\text{C}$ .

Une étude théorique effectuée quelques années plus tard [TIS09] a permis d'introduire une valeur du rapport  $\text{Pb}/\text{O}$  ( $= 3$ ) pour laquelle le liquide riche en cuivre L1 n'atteint pas la vallée eutectique (*cf.* figure 12) et forme directement  $(\text{Cu})$  et L3 à une température comprise entre  $1040^\circ\text{C}$  et  $954^\circ\text{C}$ . Autrement dit, la quantité de plomb ajoutée augmente suffisamment la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cuivre pour empêcher la formation d'oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  entre  $1065^\circ\text{C}$  et  $1040^\circ\text{C}$ .



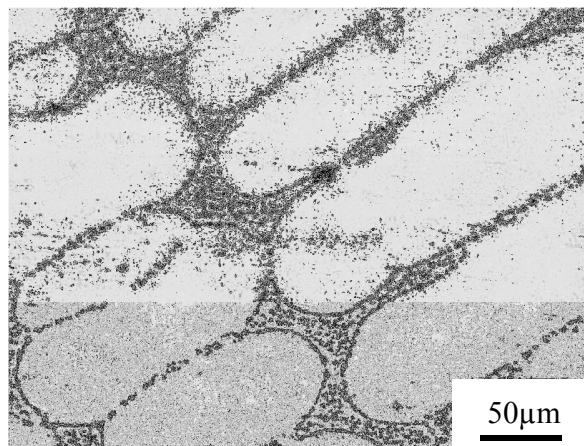
**Figure 12 : Projection orthogonale des lignes monovariantes du diagramme ternaire Cu-O-Pb (zoom sur les faibles concentrations en oxygène et en plomb) [TIS09]**

Pour résumer, nous retiendrons de ces deux études que le plomb diminue la quantité d'oxydules, voire empêche leur formation entre  $1065^\circ\text{C}$  et  $1040^\circ\text{C}$  (cas de  $\text{Pb}/\text{O} > 3$ ) en augmentant la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cuivre. De plus on notera que l'introduction de plomb à hauteur de quelques centaines de ppm entraîne l'apparition d'infimes quantités de liquide (L1 et L3) en dessous de  $1065^\circ\text{C}$ .

## 2.2. Influence des impuretés sur la microstructure

Si les diagrammes de phases permettent de prévoir les phases en présence à une température donnée, il est nécessaire de rappeler que les calculs thermodynamiques et études expérimentales dont ils résultent sont effectués dans des conditions d'équilibre (refroidissement extrêmement lent, mélange homogène...). Des différences par rapport aux prévisions effectuées précédemment pourraient donc apparaître. De plus, ces prévisions ne nous donnent aucune information quant à la taille des grains obtenus, leurs formes, les éventuelles textures (=orientation préférentielle des grains). Il est donc important d'apporter des informations supplémentaires quant à l'influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure par l'intermédiaire des caractérisations microstructurales présentes dans la littérature sur ce sujet.

Les caractérisations microstructurales effectuées sur une barre de coulée de cuivre issue d'une coulée continue Camurri [CAM01] ont permis de montrer que la solidification rencontrée sur ce type de système engendre une croissance dendritique et par conséquent la microstructure finale observée présente généralement de nombreux espaces eutectiques interdendritiques riches en précipités (*cf.* figure 13). Il est important de noter qu'aucune information n'est apportée concernant la localisation exacte des précipités dans cette étude (intergranulaire ou intragranulaire ?). Il nous semble important de le relever car ce paramètre semble déterminant dans la ductilité du cuivre comme nous le verrons ultérieurement.

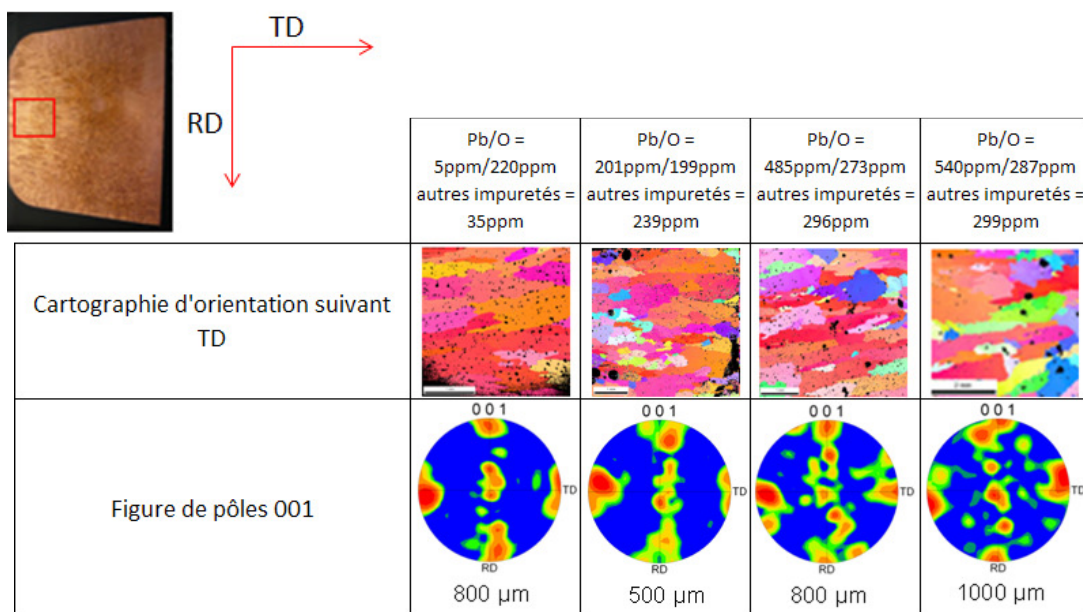


**Figure 13 : Observation microstructurale d'un cuivre affiné thermiquement solidifié sur une coulée continue (O =463ppm). Mise en évidence de la présence d'oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  aux niveaux des espaces interdendritiques [CAM01]**

Les prévisions des diagrammes de phases ne nous permettent pas non plus d'avoir accès à d'éventuelles textures (= orientations préférentielles de croissance de grains) pouvant apparaître



sur la coulée continue. De manière générale, dans le cas de la phase (Cu), cristallisant dans le système *CFC* (Cubique à Faces Centrées), la direction cristallographique privilégiée qui s’aligne sur le gradient thermique lors de la croissance au cours de la solidification est la direction  $\langle 100 \rangle$  [KUR86]. Dans notre cas, le gradient thermique est imposé par le refroidissement depuis les bords du CROP vers le centre. Ainsi, durant les travaux de stage de N. Madelmont [MAD09], les analyses EBSD effectuées ont permis d’observer très nettement, sur un cuivre relativement pur, une croissance des grains selon la direction  $\langle 001 \rangle$  depuis la gorge vers le centre du CROP (*cf.* figure 14). L’influence de la composition chimique sur la texture a également été mise en évidence. Effectivement, alors que le cuivre pur présente une texture cubique (une direction  $\langle 001 \rangle$  suit l’axe ND alors que les deux autres directions  $\langle 001 \rangle$  suivent les axes TD et RD), l’augmentation de la concentration en impuretés semble favoriser l’isotropie du matériau. La texture cubique devient de moins en moins marquée et semble évoluer vers une texture fibre (une direction  $\langle 001 \rangle$  suit l’axe TD alors que les deux autres directions  $\langle 001 \rangle$  sont contenues dans le plan (ND, RD) sans orientation particulière) quand la concentration en impuretés augmente.



**Figure 14 : Analyses EBSD effectuées côté gorge sur 4 CROPS à différentes compositions chimiques [MAD09]**

Enfin, on notera qu’au préalable de ces travaux de thèse, des observations de CROPS riches en plomb (typiquement  $\sim 800$ ppm) ont été réalisées par NEXANS au microscope électronique à balayage en imagerie BSE, dont le principe est détaillé dans le chapitre B de ce manuscrit, et ont mis en évidence la présence de phases riches en plomb présentes sous forme de précipités circulaires ou accolées à des oxydules (*cf.* figure 15).



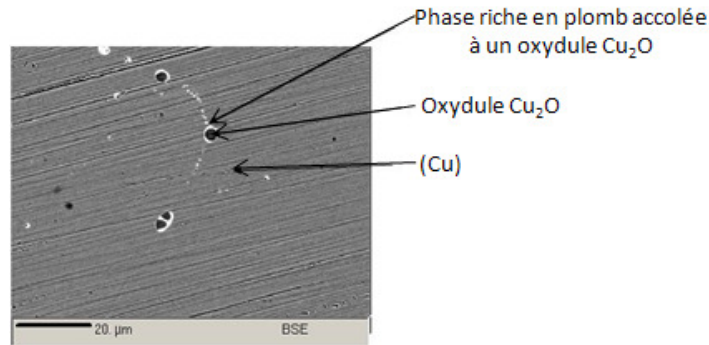


Figure 15: Observation MEB (BSE) d'un CROP contenant 900ppm de plomb et ~300ppm d'oxygène

## 2.3. Influence des impuretés sur les propriétés mécaniques

Si aujourd'hui l'influence de nombreux éléments d'alliages dans le cuivre est parfaitement connu (l'argent permet d'améliorer la tenue à chaud du cuivre pur ; Le tellure, le sélénium, le soufre ou encore le plomb (1%) améliorent l'usinabilité ; les alliages à l'étain et au cadmium permettent d'obtenir des combinaisons de propriétés mécaniques et électriques inaccessibles avec du cuivre pur...[CIC92]), très peu d'études ont été effectuées sur l'influence de l'oxygène et du plomb sur les propriétés mécaniques du cuivre dans les gammes de concentrations rencontrées sur le système.

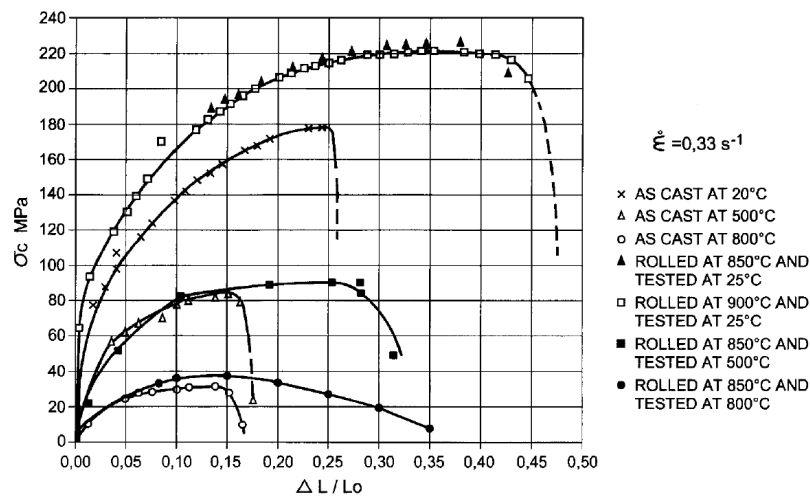
En suivant le même raisonnement que précédemment, nous allons nous pencher dans un premier temps sur l'étude de l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du cuivre pour étudier par la suite l'influence du plomb sur un micro-alliage cuivre-oxygène mais la littérature n'étant pas riche sur ce dernier sujet, nous aborderons également brièvement l'influence du plomb dans du cuivre pur.

### 2.3.1. Effet de l'oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxygène introduit sur la coulée continue a un rôle déterminant sur les propriétés électriques mais il a également un rôle crucial sur les propriétés mécaniques.

La formation d'oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$ , observée pour des concentrations en oxygène très faibles, entraîne, à température ambiante comme à chaud, une diminution importante de la ductilité en fonction de la distribution de la précipitation comme l'ont montré les travaux de Camurri [CAM01] visant à étudier l'influence sur les propriétés mécaniques des traitements de laminage à

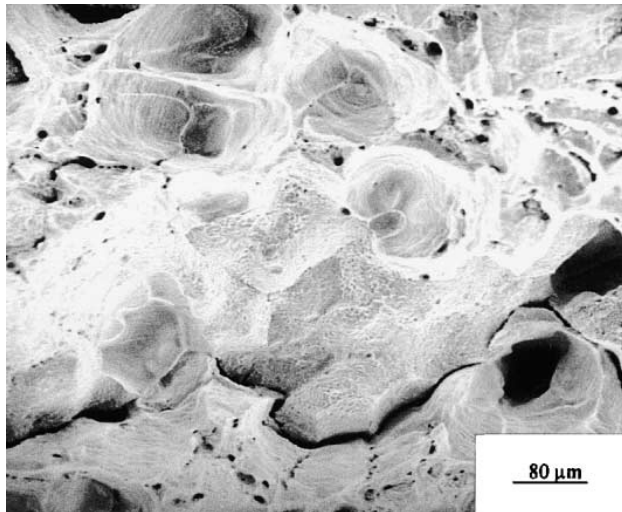
chaud sur des échantillons brut de coulée (=CROP). Comme le montre la figure 16, il a ainsi été observé une augmentation de la contrainte maximale, bien plus conséquente à température ambiante qu'à chaud (+22% à température ambiante et seulement quelques % à chaud), et de la ductilité du matériau, à température ambiante comme à chaud ~ +60%) lorsque le matériau subit au préalable un laminage à chaud (30%) à 800-900°C. Le laminage à chaud ayant entraîné une redistribution homogène et aléatoire des oxydules, il a été conclu qu'il était bien plus bénéfique pour les propriétés mécaniques du cuivre d'avoir ce type de microstructure plutôt que des espaces eutectiques larges interdendritiques comme ceux observées figure 13.



**Figure 16 : Courbes de traction à différentes température d'échantillons bruts de coulée (as cast) et d'échantillons laminés à chaud [CAM01]**

Cependant, même si une redistribution des oxydules dans la matrice permet de limiter la perte de ductilité, l'oxygène (et le soufre quand il est présent) reste l'élément principal qui détermine la ductilité du câble final (câble obtenu après laminages successifs) [CAM10]. De plus il a été montré qu'à chaud, l'oxygène en solution solide dans la matrice de cuivre favorise la cavitation, par sa diffusion assistée par contraintes vers les joints de grains, et ainsi favorise la fissuration intergranulaire [NIE81] (*cf.* figure 17). Effectivement, les essais de traction réalisés ont montré que dans le cuivre sans oxygène, la rupture intergranulaire intervient à partir de 500°C, alors que dans un cuivre saturé en oxygène, celle-ci intervient dès 300°C.

L'oxygène a néanmoins un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques dans une gamme de concentration définie (175ppm – 450ppm) car il permet d'oxyder les éventuelles impuretés restantes en formant ainsi des oxydes à haut point de fusion pour la majorité [CIC92]. Cela permet d'empêcher la présence de liquide aux niveaux des joints de grains et donc diminue les risques de fragilisation par les métaux liquides.



Chemical composition (in ppm) of the FR copper studied

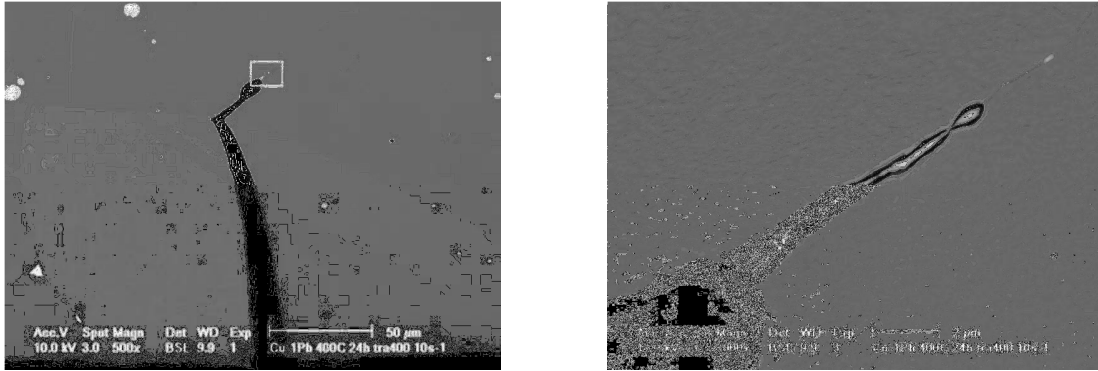
Elements										
O	Sb	Se+Te	Fe	As	Pb	S	Ni	Ag	Bi	
463	11	53	67	20	10	<25	58	142	6	

**Figure 17 : Observation au MEB d'un faciès de rupture d'un échantillon « riche » en oxygène après traction à 500°C. On notera la présence de zones eutectiques au centre de la micrographie qui témoigne de décohésions au niveau de ce type d'espaces [NIE81]**

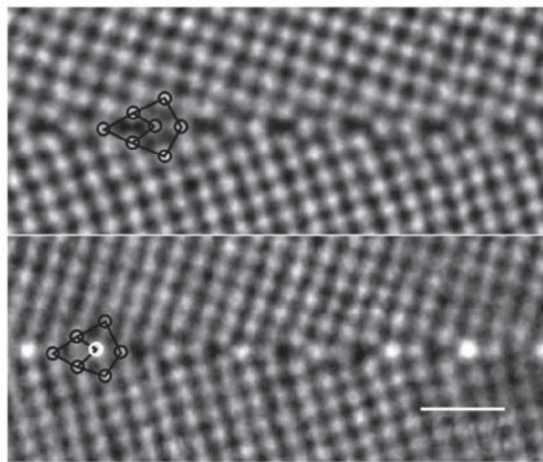
### 2.3.2. Effet du plomb

Le plomb est souvent utilisé dans le cuivre à hauteur de 1% pour favoriser son usinabilité. En se retrouvant disséminé aux joints de grains du fait de sa faible solubilité dans le cuivre, il favorise la décohésion intergranulaire et donc à une échelle plus macroscopique, l'arrachage de fins copeaux [CIC92].

L'influence du plomb dans du cuivre pur a fait l'objet de la thèse de L. Felberbaum [FEL05] dont une des conclusions apportées est que le plomb peut provoquer deux types de fragilisation pouvant tout à fait être complémentaires : Soit la fragilisation par les métaux liquides (LME = Liquid Metal Embrittlement) lorsque le plomb est présent sous forme liquide, soit la fragilisation par ségrégation aux joints de grains lorsque le plomb est présent sous forme solide, ou du moins dispersé dans une matrice solide (GBE = Grain Boundary Embrittlement). Le plomb se comporterait ainsi de la même façon que le bismuth [DUS04]. On notera qu'il semble bien plus simple d'observer les traces d'une fragilisation par les métaux liquides (*cf.* figure 18), au MEB par exemple, que celles d'une ségrégation intergranulaire à l'état solide (*cf.* figure 19) pour laquelle un équipement plus lourd (MET) nécessitant une méthode de préparation de l'échantillon bien plus délicate est nécessaire.



**Figure 18 : Observation d'une microfissure en électrons secondaires après traction à 400°C ( $\epsilon = 10^{-4}s^{-1}$ ) d'un échantillon de cuivre à 1% de plomb. Les précipités de plomb semblent jouer le rôle de réserve de liquide provoquant la fragilisation du joint de grains [FEL05]**



**Figure 19 : Imagerie Haute resolution MET (Z-contrast images) au niveau d'un joint de grain  $36.8^\circ \langle 001 \rangle$ . Haut : cuivre pur. Bas : Cuivre dope au bismuth après traitement de recuit visant à provoquer la ségrégation intergranulaire de bismuth aux joints de grains Le bismuth apparaît distinctement plus brillant [DUS04]**

Cependant les études menées concernent l'influence du plomb dans du cuivre pur et non dans un cuivre sursaturé en oxygène pour lequel le diagramme ternaire nous a montré que le plomb n'était a priori pas présent sous forme de plomb pur liquide mais d'oxyde de plomb PbO.

### 3. La fissuration à chaud

Le terme fissuration à chaud est généralement utilisé en métallurgie pour décrire le phénomène de criques provenant de contraintes internes (efforts de retrait dus à la solidification) et externes (éventuelles contraintes externes exercées sur le matériau) sur une partie encore liquide [METZ70], [ESK04]. Etant donné que l'introduction de plomb dans le système Cu-O entraîne la présence d'un liquide jusqu'à 677°C, on pourrait a priori rencontrer ce phénomène en

---

sortie de roue à gorge mais dans cette étude, nous emploierons le terme fissuration à chaud de manière plus générale afin de désigner tout mécanisme de rupture qui peut se produire aux températures pour lesquelles la fissuration est observée sur la coulée (~900°C). Effectivement, comme nous l'avons vu précédemment la rupture à chaud dans du cuivre pur ou avec oxygène est intergranulaire à haute température et ne met pas en jeu de liquide [NIE81].

Nous ne nous intéressons que très brièvement au phénomène de fissuration à chaud (au sens conventionnel du terme) car comme nous allons le voir, ce phénomène engendre des faciès de rupture avec un aspect très particulier que nous n'avons pas observés durant nos travaux.

### 3.1. Fissuration à chaud conventionnelle

Ce phénomène a largement été étudié [MET70], [VAN02], [LAR06] et concerne les mélanges dits pâteux (solide + liquide). Les observations récentes de la solidification d'un alliage organique de succinonitrile-acétone [RAP04], ont permis d'identifier une zone critique pour la fissuration à chaud lors d'une croissance dendritique (*cf.* région 2 sur la figure 20).

Il existe une gamme de température critique au cours de la solidification, dans laquelle le liquide restant entre les dendrites est trop faible pour permettre de palier les changements de volume induits par les efforts de retraits mais encore trop important pour permettre aux dendrites de coalescer entre elles (formation de ponts solides entre dendrites). Si à l'origine le critère de susceptibilité d'un alliage à fissurer lors de sa solidification [CAMP91], [GUV88], [WAR89] avait été définie comme uniquement dépendant de la gamme de température durant laquelle coexistaient un solide et un liquide (plus cette gamme est importante et plus le risque de fissuration à chaud est élevé), d'autres facteurs identifiés comme jouant un rôle notable dans ce phénomène ont été implémentés dans ce genre de critère par la suite (porosités, impuretés, temps passé dans la zone pâteuse...) [RAP04], [ESK07].

Comme souligné précédemment, la fissuration à chaud entraîne des faciès de rupture particuliers sur lesquels de nombreux pics (= rupture de ponts solides entre dendrites ou rupture d'une zone encore liquide) sont observés (*cf.* figure 21).

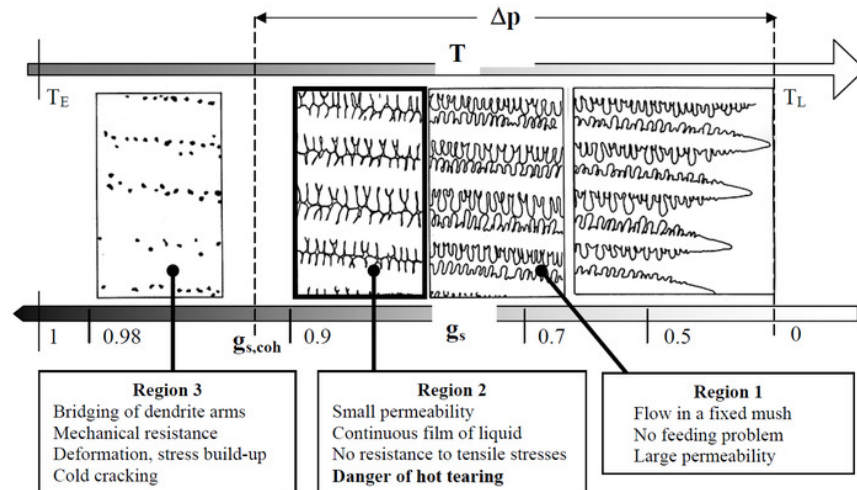


Figure 20 : Schématisation des étapes de solidification observées dans alliage organique de succinonitrile-acétone solidifié entre deux lames de verre [RAP04]

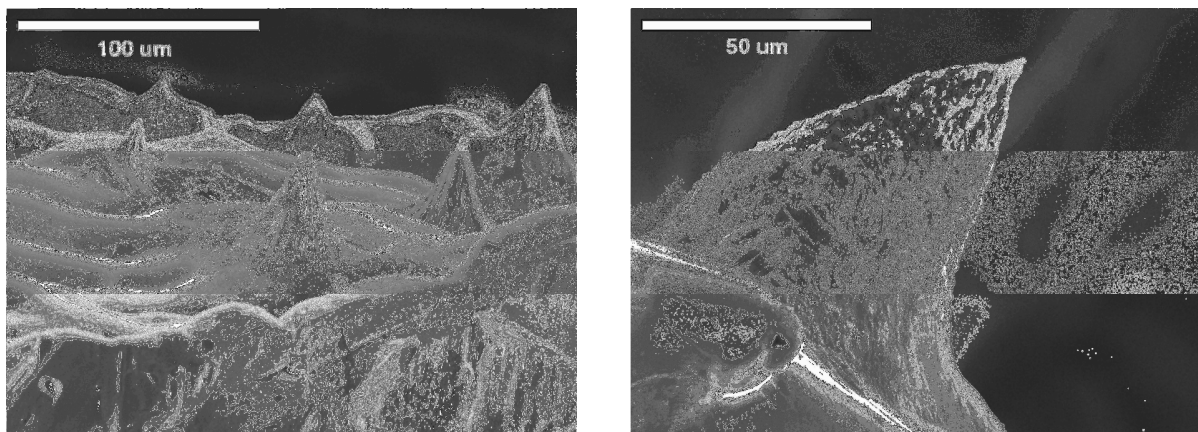


Figure 21: Faciès de rupture d'un alliage Al-3wt% Cu. Observation de pics correspondant à la rupture de pont solide entre dendrites ou d'une partie encore liquide interdendritique [RAP04]

### 3.2. Influence de la température sur le mécanisme de fissuration du cuivre

Dans une étude visant à mettre en évidence l'influence de l'oxygène en solution solide dans la matrice de cuivre sur le phénomène de fissuration, des essais de traction à différentes températures ont été réalisés dans du cuivre pur et dans un cuivre saturé en oxygène [NIE81]. Ces essais ont révélé qu'il existe une transition du mécanisme de fissuration (intragranulaire → intergranulaire) avec l'augmentation de la température. Lors des essais de tractions menés, l'oxygène favoriserait la rupture intergranulaire en diffusant vers les joints de grains (diffusion



assistée par contraintes) entraînant la formation de cavités. Alors que dans un cuivre « pur » la transition intra-inter a lieu à 500°C, celle-ci diminue à 350°C dans un cuivre saturé en oxygène. Cependant, aucune explication n'est donnée concernant le changement de mécanisme de fissuration avec la température.

A ce jour, seul le mécanisme de fragilisation par diffusion d'impuretés assistée par contraintes aux joints de grains peut expliquer ce changement de mécanisme de fissuration avec la température. Ce phénomène favorisé par la température diminue la cohésion du joint en fonction de la nature des impuretés [KRU05] (*cf.* figure 22).

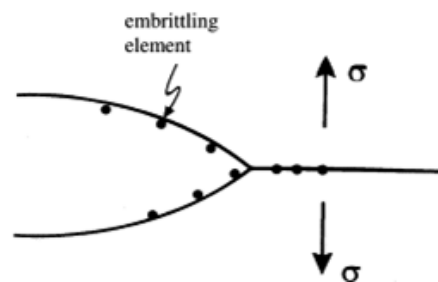


Figure 22 : Fragilisation d'un joint de grains par ségrégation d'éléments fragilisants [KRU05]

Des travaux effectués par Seah [SEA80] nous permettent d'identifier les impuretés qui diminueraient la cohésion du joint de grains si elles s'y trouvaient ségrégées (*cf.* figure 23). Le plomb fait partie de ces dernières ce qui vient conforter son rôle dans la fissuration observée en sortie de roue à gorge.

## 4. Conclusions de l'étude bibliographique

Cette étude nous a permis d'identifier le paramètre qui semble expliquer la fissuration bien plus fréquente en fonctionnement affinage qu'en fonctionnement pur. Nous avons ainsi identifié le plomb comme l'élément qui engendrerait les problèmes de fissuration observés en sortie de roue de coulée. Il n'est bien évidemment pas exclu que le refroidissement pourrait également avoir un rôle dans la fissuration mais étant similaire en fonctionnement pur et en affinage, il ne semble pas être le paramètre essentiel dans l'explication de la fissuration en sortie de roue à gorge.

Nous avons collecté de nombreuses informations quant au rôle du plomb sur la solidification, la microstructure et les propriétés mécaniques :

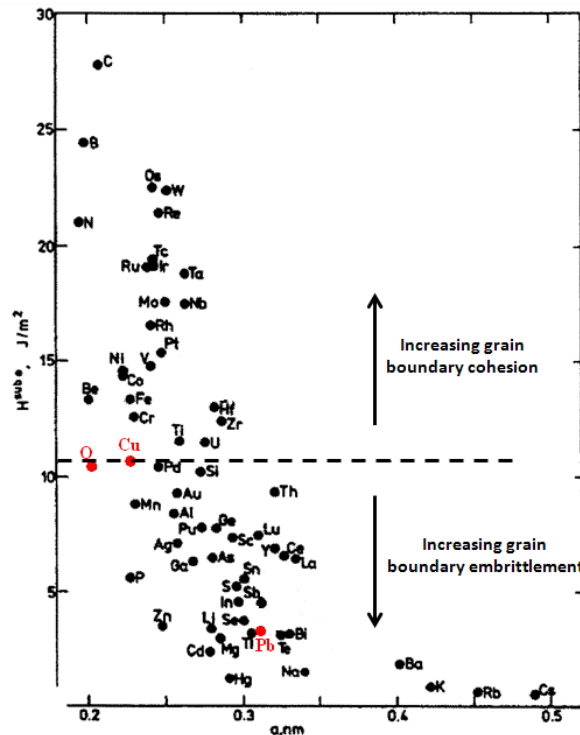


Figure 23 : Compilation des enthalpies de sublimation et de la taille atomique de divers éléments chimiques. Les éléments présents en dessous de la ligne horizontale passant par le cuivre diminuent l'énergie de rupture [SEA80]

- L'introduction de plomb (jusqu'à 200ppm) entraîne l'apparition d'une infime quantité de liquide en dessous de 1065°C (température pour laquelle le cuivre est entièrement solidifié dans le cas d'un système Cu-O sans plomb) qui formera l'eutectique (Cu) + Cu<sub>2</sub>O jusqu'à 677°C puis précipitera simultanément (Cu) + Cu<sub>2</sub>O + PbO.
- Le plomb diminue la quantité de précipités d'oxydure Cu<sub>2</sub>O formés en augmentant la solubilité de l'oxygène dans la phase (Cu) comme nous l'ont confirmé les calculs effectués à partir des études des diagrammes de phase binaire Cu-O [SCHR05] et ternaire Cu-O-Pb [CLA99]
- A chaud, le plomb peut entraîner la fragilisation des joints de grains soit sous sa forme liquide (mais pas en tant que plomb pur d'après le diagramme de phase ternaire ou par ségrégation intergranulaire sous forme atomique comme le cas déjà observé du bismuth [DUS04].

Il reste cependant difficile, d'après cette étude bibliographique d'expliquer les raisons d'une gamme critique de concentration en plomb (20-200ppm). De nombreuses caractérisations microstructurales et mécaniques sont donc réalisées dans ces travaux afin d'identifier les raisons de l'existence d'une telle gamme.



# **Chapitre B : Matériel et méthodes**

Afin de répondre à la problématique industrielle, il nous a fallu faire un choix concernant les matériaux à étudier (composition chimique et méthode d'élaboration) et les méthodes d'investigation. Ce chapitre présente ainsi, les types d'échantillons étudiés, leurs méthodes de préparation et les techniques expérimentales que nous avons jugées les plus judicieuses d'employer afin de mener à bien notre étude.

## 1. Matériaux de l'étude

Nous avons focalisé nos travaux sur deux types d'échantillons :

- Des échantillons prélevés sur le système de coulée continue appelés CROPS.
- Des échantillons dits « synthétiques » de par leur procédé d'élaboration différent de la coulée (prélèvement à la louche). Ce type d'échantillon a été étudié car comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, d'une part il est très délicat de prélever des CROPS sur la coulée continue et d'autre part il est impossible de faire varier volontairement la composition chimique sur le système. Afin d'étudier l'influence des impuretés sur la microstructure et les propriétés mécaniques du cuivre, il nous a donc paru primordial d'étudier ce type d'échantillons tout en gardant à l'esprit que des différences microstructurales et mécaniques par rapport à des CROPS pourraient provenir des conditions d'élaboration différentes.

### 1.1. CROPS

Les échantillons sont prélevés en sortie de roue à gorge avant la première étape de laminage. Il est essentiel de souligner qu'il est extrêmement délicat de prélever des CROPS, car premièrement il s'agit d'une procédure manuelle visant à prélever un morceau d'environ 1 mètre de longueur avec une section de 48cm<sup>2</sup>, donc très lourd et deuxièmement, ce CROP est alors à une température élevée (~ 1000°C). De plus les prélèvements se font majoritairement à vitesse élevée, c'est-à-dire quand la barre de coulée a une vitesse d'environ 21 cm/s.

Différents types de prélèvement, dans différents contextes, en fonctionnement cathode pur et affiné, peuvent être réalisés :

- Démarrage de la ligne
- Casse de barre = crique critique

- Bourrage laminoir
- Arrêt de ligne

Le tableau suivant liste les CROPS (conditions de prélèvement associées et compositions chimiques) qui ont été étudiés :

Désignation	Fonctionnement	O(ppm)	Pb(ppm)	Conditions de prélèvement
Ref- ETP 1	Pur	212	13	Arrêt de production
Ref- ETP A	Affiné	291	19	
Ref- ETP B	Affiné	250	500	Test coulée 2009
CROP 3 ( ETP1 Démarrage Ligne)	Pur	619	3	Prélevé 15min après le démarrage de la ligne, pas de crique
CROP 5 (ETPA criqué)	Affiné	258	9	Prélevé ~2m après crique critique
CROP 6 (ETPA criqué)	Affiné	382	16	Prélevé très proche crique critique

**Tableau 1 : Liste des CROPS prélevés sur la coulée continue**

On notera que tous ces échantillons sont prélevés dans les mêmes conditions (pour des paramètres coulées mesurées similaires) excepté le CROP 3, prélevé 15 minutes après le démarrage de la ligne ce qui explique sa concentration anormalement élevée en oxygène (au démarrage du système la concentration en oxygène met plus ou moins de temps à se stabiliser pour atteindre des valeurs ~ 200-300ppm). Les échantillons « Ref » constituent nos références pour l'étude car aucune crique n'a été observée et ils ont été prélevés dans les conditions normales de fonctionnement de la coulée continue. Les CROPS 5 et 6, de type affiné, ont criqué en sortie de roue à gorge.

Il est important de souligner que le problème de fissuration, en plus d'engendrer des pertes économiques (arrêts de production, casses de pièces...), peut représenter un danger pour le personnel. Ainsi l'influence du plomb n'a été étudiée volontairement qu'une seule fois sur le système (prélèvement de Ref ETP-B). Pour les mêmes raisons, on ne prélève jamais de CROPS lorsqu'aucun problème n'est observé sur la production (la présence de criques non critiques ne représentant pas un problème).

## 1.2. Echantillons synthétiques

Ils sont réalisés par prélèvement à la louche dans un bain de cuivre liquide et refroidi à

l'air. Ce type d'échantillon est étudié car il est bien moins délicat d'en faire varier la composition chimique par ce procédé d'élaboration que sur la coulée continue. Ces échantillons nous permettront ainsi d'étudier l'influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure (plus particulièrement sur la précipitation), afin de confronter les observations microstructurales aux prévisions des diagrammes de phases binaire Cu-O et ternaire Cu-O-Pb, et sur les caractéristiques mécaniques pour certains d'entre eux.

Des échantillons synthétiques avaient déjà été réalisés au préalable de cette étude dans le cadre du stage de P. Yamdjeu [YAM10] (*cf.* tableau 2). Cependant, ce type d'échantillon ne permettant pas le prélèvement d'éprouvettes de traction de par leur taille trop petite nous avons également réalisé 4 échantillons de taille plus importante (échantillons Synth.).

Désignation	O(ppm)	Pb(ppm)
7.3a	58	260
7.3b	274	315
8.1	845	308
15.1	882	159
16.1	945	1145
20.5	946	5044
Synth. 1	609	192
Synth. 2	963	520
Synth. 3	361	1050
Synth. 4	766	0

**Tableau 2 : Liste des échantillons synthétiques**

Afin de sélectionner les groupes d'échantillons visant à étudier l'influence du plomb et de l'oxygène nous proposons de les placer dans un graphique dont les axes d'abscisse et d'ordonnée représentent respectivement les concentrations en oxygène et en plomb (*cf.* figure 24)

Les différents groupes d'échantillons sélectionnés afin d'étudier l'influence de l'oxygène et du plomb seront discutés par la suite (*cf.* Chap.C.1).

Il est important de rappeler que dans le but d'étudier l'influence de la composition chimique sur la microstructure et les propriétés mécaniques il est préférable que les paramètres d'élaboration soient similaires. Effectivement cela nous semble nécessaire pour garantir que les éventuelles différences microstructurales et mécaniques entre les échantillons proviennent bel et bien de variations de compositions chimiques et non de conditions d'élaboration différentes. Il faudra donc se méfier des conclusions qu'on sera amené à apporter en comparant des échantillons synthétiques avec des échantillons industriels.

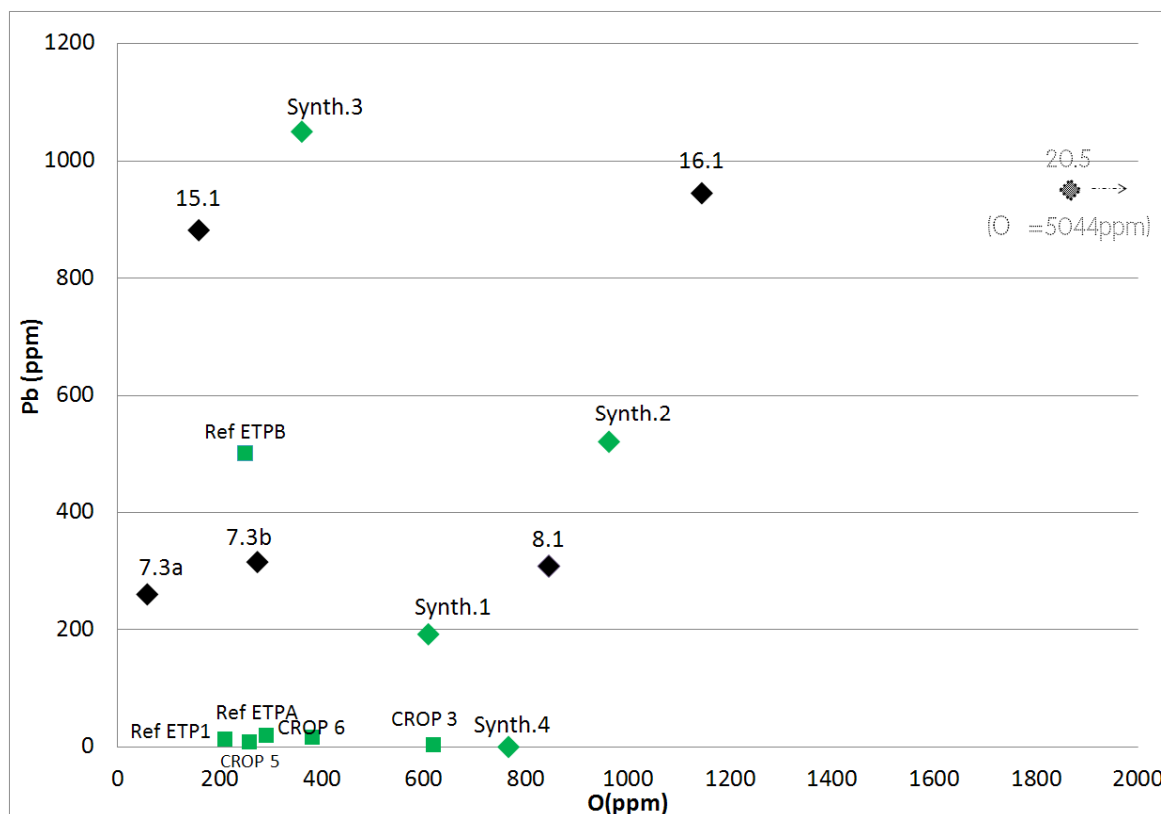


Figure 24 : Concentrations Pb et O des différents échantillons étudiés

## 2. Méthode de préparation

En métallurgie, de manière générale, la méthode de préparation dépend des analyses, observations, à réaliser. Afin d'étudier la microstructure par différentes techniques que nous développerons par la suite, il est nécessaire dans notre étude d'obtenir des échantillons avec une surface d'observation plane et la plus lisse possible. Il est donc nécessaire de supprimer au maximum la rugosité présente sur les échantillons à l'état brut de solidification. Le traitement grossier consistant à diminuer rapidement cette rugosité pour passer à des rugosités de l'ordre du micromètre est le polissage mécanique ou pré-polissage qui sera donc systématiquement effectué sur tous les échantillons étudiés.

### 2.1. Pré-polissage : Polissage mécanique

Il s'agit du polissage le plus grossier permettant d'obtenir une surface plane en diminuant fortement les rugosités de surface et les éventuelles couches d'oxydes présentes. Il s'effectue à

l'aide de papier SiC (particules de carbures de silicium distribuées à la surface d'un papier) de différentes granulométries. En diminuant progressivement cette granulométrie, on obtient une surface avec des rayures de plus en plus fines (largeur des rayures ~ taille des particules SiC).

Le cuivre étant un matériau relativement mou, le polissage mécanique débute sur un papier de granulométrie moyenne (désignation : 1200 – tailles des particules ~ 15 $\mu$ m) puis sur des papiers possédant des granulométries de plus en plus fines (2400 ~ 8 $\mu$ m puis 4000 ~ 5 $\mu$ m). La granulométrie du papier 4000 permet d'obtenir une surface possédant des rayures < 5 $\mu$ m de larges donc relativement fines mais encore trop larges pour des observations microscopiques. Nous réalisons donc par la suite un polissage diamant 3 $\mu$ m puis 1 $\mu$ m. En vue des observations MEB, deux polissages de finition peuvent ensuite être employés : Le polissage OPS ou le polissage électrolytique.

## 2.2. Polissage de finition

### 2.2.1. Polissage OPS (Oxide Polishing Suspensions)

Il s'agit d'un polissage mécano-chimique. Sur un drap de type OP-CHEM de Struers, on verse ponctuellement la solution OPS composée de fines particules de silice ( $\varnothing$ ~30nm) en suspension dans une solution basique (potasse principalement). Théoriquement, la basicité de la solution modifie chimiquement la surface de l'échantillon que les grains de silice viennent enlever. Cette méthode présente néanmoins quelques inconvénients :

- La solution OPS a tendance à sécher sur la surface de l'échantillon et il devient alors compliqué d'enlever les particules de silice (un rinçage abondant à l'eau est alors préconisé).
- Des agglomérats d'OPS semblent parfois être présents provoquant l'apparition de rayures anormalement grosses.
- Le temps de polissage à l'OPS est important (~20min).

### 2.2.2. Polissage électrolytique

Le polissage électrolytique est effectué à l'aide de l'appareil Struers Tenupol-5. Le principe d'un tel polissage repose sur l'oxydation de la surface de l'échantillon (placé en position d'anode) dans un électrolyte approprié (Mélange d'acide phosphorique, d'éthanol, de propanol et d'eau = électrolyte D2 dans notre cas). En imposant une différence de potentiel entre une cathode

et l'échantillon (= anode) il en résulte un courant électrique donc l'intensité est directement liée à la quantité de matière enlevée par unité de temps. Pour tous les matériaux métalliques, Struers préconise un courant entre 0,5 et 0,8 A/cm<sup>2</sup>. Nous avons donc réglé la tension afin d'obtenir un tel courant. Les polissages électrolytiques se sont ainsi toujours effectués avec les mêmes paramètres à savoir 20V pendant 20 secondes (ce temps ayant été déterminé par observations successives et correspondant au temps nécessaire pour enlever entièrement les rayures de polissage restantes suite au polissage mécanique).

Cette méthode est majoritairement employée dans notre étude car elle permet d'obtenir aisément une surface parfaitement lisse, non écrouie.

A la suite des polissages de finition, OPS comme polissage électrolytique, les échantillons sont rincés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés à l'aide d'un sèche-cheveux. Cela évite tout problème d'oxydation qu'entraînerait la présence d'eau sur la surface de l'échantillon.

### 2.3. Attaque chimique

Cette méthode de préparation est employée afin de mettre en évidence aisément les grains à une grande échelle. Nous effectuons ces attaques chimiques sur les sections transverses des CROPS dans le but d'obtenir des macrographies (images prises à l'aide d'un appareil photo, *cf.* figure 25) nous apportant des informations sur la distribution des grains qui, de manière générale en fonderie est directement reliée aux conditions de refroidissement [CAMP91].

Il est nécessaire d'adapter les réactifs d'attaque à ce que l'on désire mettre en évidence. Selon la nature de ces derniers, on peut mettre en évidence des éventuelles défauts/porosités, des fissures, ou accentuer fortement le contraste cristallographique [MET85]. Le but d'une telle attaque dans notre cas étant de pouvoir observer facilement les grains à l'œil nu sur les sections transverses des CROPS, nous choisissons le réactif composé de 50ml HNO<sub>3</sub> + 50ml H<sub>2</sub>O. Afin d'obtenir un bon contraste cristallographique, il est nécessaire d'effectuer cette attaque chimique après polissage mécanique (*cf.* §2.1). L'échantillon doit être plongé dans le réactif pendant 20 secondes puis rincé abondamment à l'eau pour stopper l'attaque et enfin nettoyé à l'éthanol pour éviter tout problème d'oxydation qui gênerait l'observation par la suite.



**Figure 25 : Observation de la section transverse d'un CROP après attaque chimique. Présence de grains colonnaires qui croissent depuis les bords de l'échantillon vers le centre, qui témoignent du refroidissement imposé depuis les bords du CROP**

### 3. Techniques expérimentales

Nous rappelons que nous voulons étudier l'influence de la composition chimique sur la microstructure et les propriétés mécaniques. Dans la première partie de nos travaux (*cf.* Chapitre I.), nous avons axé nos recherches autour de deux grands axes d'étude :

- L'étude de l'influence de la composition chimique sur la microstructure et plus particulièrement sur la précipitation
- Le lien entre microstructure et propriétés mécaniques.

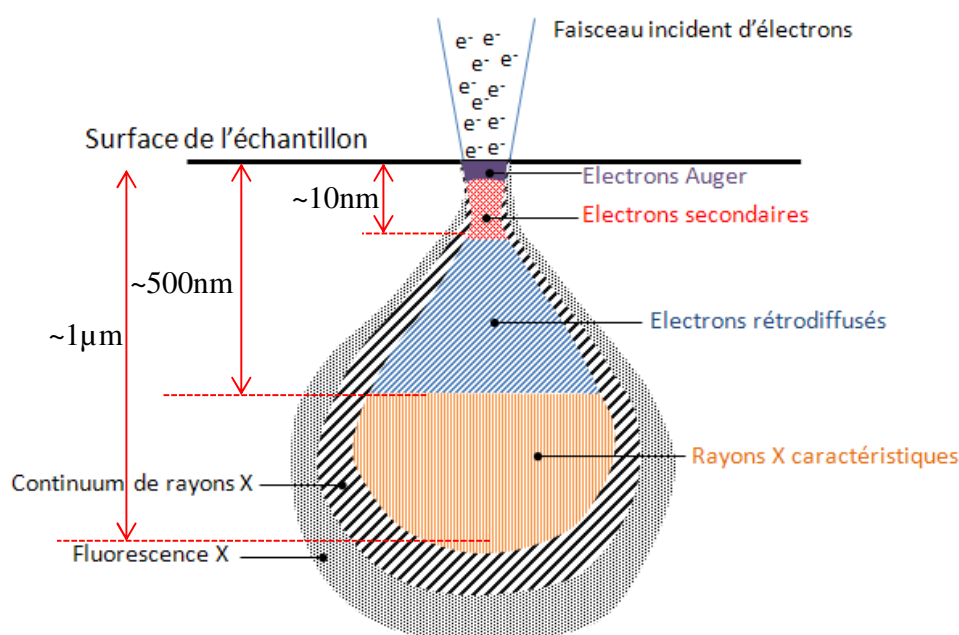
Afin d'analyser des microstructures et des états de précipitation, la technique expérimentale la plus judicieuse semble être la microscopie électronique à balayage. Par la suite, pour avoir accès aux propriétés mécaniques des différentes microstructures et dans le but de reproduire le phénomène de fissuration observé sur la coulée continue, nous décidons de réaliser des essais de traction en température. Cependant, pour permettre l'étude de l'évolution de la microstructure au cours de la déformation et donc favoriser l'observation et l'identification des mécanismes à l'origine de la fissuration, nous avons couplé la microscopie électronique à balayage, et plus précisément l'imagerie, aux essais de traction. On parle ainsi d'essais de traction *in situ* au MEB (Microscope Electronique à Balayage).

Nous nous proposons de développer brièvement les différentes techniques d'analyses employées au MEB ainsi que le protocole expérimental suivi lors des essais de traction *in situ*.



### 3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage utilise différents signaux résultant de l'interaction électrons-matière pour caractériser un matériau (cf. figure 26). Le traitement de ces signaux permet d'obtenir de multiples informations complémentaires. Apprécié pour sa forte profondeur de champ et sa bonne résolution, le MEB est principalement utilisé pour l'imagerie. Cependant, d'autres techniques d'analyses ont été employées lors de nos travaux et sont donc également présentées ici.



**Figure 26 : Poire d'interaction électrons-matière en microscopie électronique à balayage**

Deux types de MEB sont utilisés lors de cette étude. Le premier type correspondant au plus ancien, de par son système d'émission électronique (filament de tungstène), sur lequel les essais *in situ* sont menés et le deuxième étant un MEB FEG (Field Emission Gun = canon à émission de champs) sur lequel l'imagerie « fine » est réalisée. En effet, ce deuxième type de MEB permet d'avoir des images à plus haute résolution grâce au système d'émission électronique permettant d'obtenir un faisceau stable à faible tension (typiquement 3Kev pour les MEB FEG et 10-15Kev pour les MEB ancienne génération).

Selon les analyses à effectuer et le type de MEB utilisé, les conditions employées sont différentes et sont donc présentées dans le tableau 3 (plus bas dans le texte)..

### 3.1.1. L'imagerie

Deux types d'imagerie ont été utilisés lors de notre étude :

➤ L'imagerie en électrons secondaires (SE)

Les électrons secondaires proviennent des chocs inélastiques entre les électrons incidents ou électrons primaires et la matière. L'imagerie à partir de ces électrons, arrachés de la surface de l'échantillon, permet d'obtenir des images avec un fort contraste topographique.

Comme le montre la figure 26, ces électrons proviennent d'un très faible volume de matière ce qui explique la très bonne résolution obtenu par ce mode d'imagerie. Afin d'améliorer cette dernière, les images SE sont réalisées à une faible distance de travail, correspondant à la distance entre la surface de l'échantillon et la lentille objective, pour diminuer la taille de spot (spot = surface correspondant à l'intersection du faisceau électronique avec l'échantillon). De plus l'émission électronique de type FEG permet d'obtenir un faisceau stable à une tension d'accélération faible diminuant ainsi la poire d'interaction (les électrons pénètrent moins profondément dans la matière) et donc améliore la résolution en récoltant les électrons secondaires d'une zone plus petite.

➤ L'imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE)

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents ayant subi des chocs élastiques avec les atomes de l'échantillon analysé. Plus un atome sera lourd et plus le nombre de choc élastiques qu'il subira sera élevé. Ainsi, l'imagerie en électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste de composition chimique. Le contraste cristallographique est également accentué par ce mode d'imagerie. Ce mode d'imagerie nécessite que les électrons soient plus nombreux dans le faisceau électronique (augmentation du courant de sonde) et qu'ils possèdent une plus forte énergie que celle utilisé en SE.

### 3.1.2. L'analyse EBSD (Electron Backscattered Diffraction) [SCHW09] [BAU14]

#### 3.1.2.1. Principe de la méthode

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, nous désirons étudier l'influence de la composition chimique sur la précipitation et la localisation des précipités. De

plus nous allons nous intéresser aux propriétés mécaniques et plus particulièrement aux mécanismes de fissuration en fonction de la composition chimique et de la température. A priori, d'après les recherches bibliographiques menées, la rupture passerait d'un mode transgranulaire à intergranulaire avec l'augmentation de la température [NIE81]. Il est donc nécessaire pour cette étude d'avoir accès à une technique expérimentale permettant d'identifier clairement les grains (et donc les joints de grains) : l'analyse EBSD.

Cette technique d'analyse utilise la diffraction des électrons rétrodiffusés pour remonter à l'orientation cristallographique des grains constituant le matériau étudié. La diffraction de ces électrons est régie par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire des familles de plans (hkl)

$\theta$  : angle de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde électronique ( $E = \frac{hc}{\lambda}$  avec E énergie, h constante de Planck et c célérité de la lumière dans le vide)

n : ordre de diffraction

Lors du bombardement de l'échantillon par un très grand nombre d'électrons incidents, certains des électrons diffusés se retrouvent nécessairement dans les conditions de Bragg avec des familles de plans.

L'énergie des électrons étant élevée (15-20Kev), la longueur d'onde est faible. Ainsi l'angle de diffraction  $\theta$  sera également faible. La diffraction entraîne donc la formation de cônes avec un grand angle d'ouverture. Ainsi, la portion résultante de l'intersection d'un cône de diffraction avec un écran phosphorescent (relié à une caméra CCD) est très faible et s'apparente à une bande, appelée bande de Kikuchi (*cf.* figure 27). Les figures dessinées par les bandes de Kikuchi sur l'écran phosphorescent sont ainsi directement liées à l'orientation des plans qui diffractent et donc à l'orientation de la maille et plus macroscopiquement d'un grain.

Le résultat d'une analyse EBSD brut est un ensemble de diagramme de diffraction d'électrons rétrodiffusés ou diagramme de Kikuchi qu'il est nécessaire de traiter par la suite afin de déterminer les angles d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) qui fixent la direction d'une maille cubique par rapport au repère macroscopique comme nous le montre la figure 28. Ce traitement est effectué par le logiciel TSL EBSD Data Collection. Il en résulte un tableau de positions (x,y) auxquelles sont associés les valeurs des angles d'Euler.

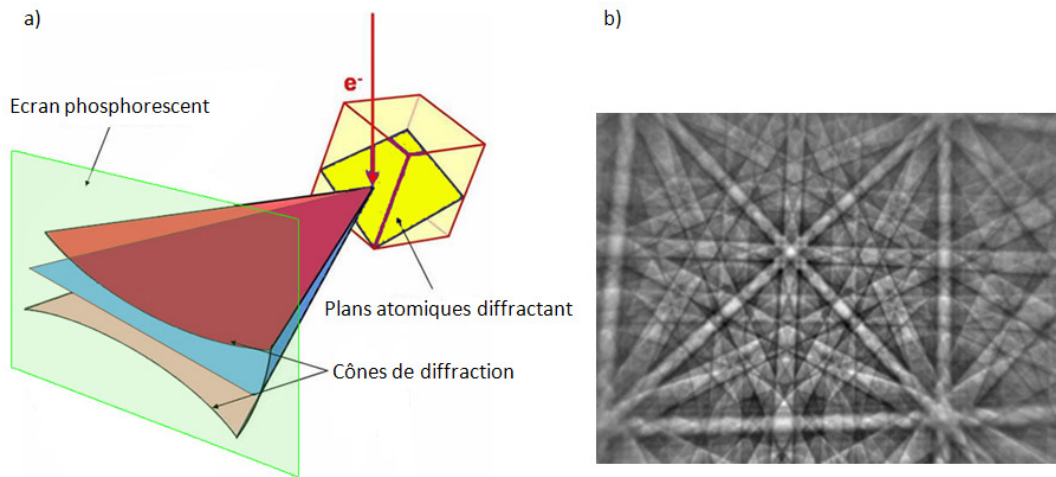


Figure 27 : Principe de l'analyse EBSD : Formation des cônes de diffraction (a) et observation d'un diagramme de Kikuchi (b) [OXF13]

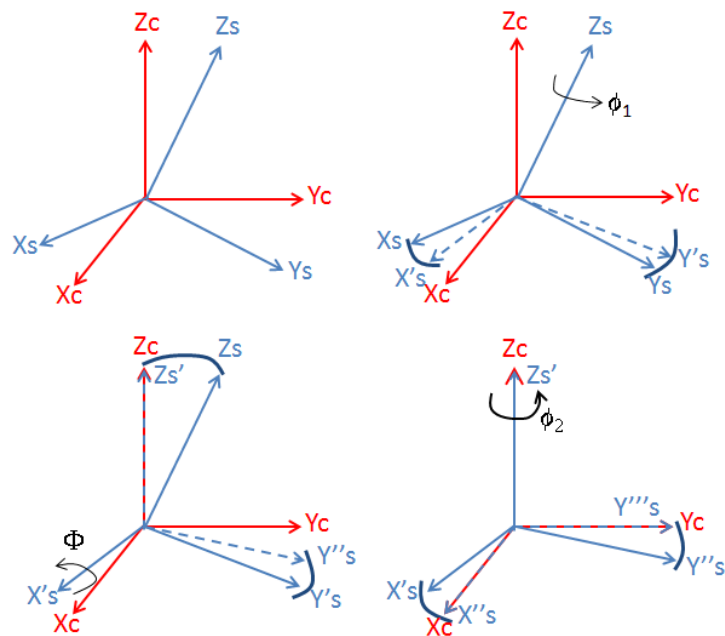


Figure 28 : Représentation des angles d'euler pour un système cubique.  $(X_c, Y_c, Z_c)$  : repère cristallographique ;  $(X_s, Y_s, Z_s)$  : repère échantillon

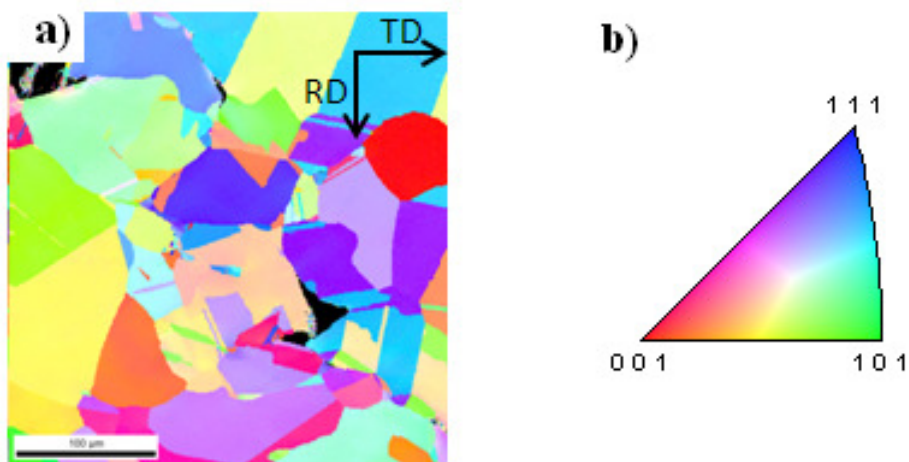
A partir des angles d'Euler, divers calculs et traitement peuvent être effectués, notamment à l'aide du logiciel OIM Analysis, et permettent d'avoir accès à de nombreux paramètres (taille de grains, texture, distribution des désorientations associées aux joints de grains...) et à différentes représentations (cartographie d'orientation, cartographie du facteur de Schmid, figures de pôle...).

### 3.1.2.2. Traitements, calculs et représentation

De nombreux traitements, calculs et représentations peuvent être effectués à l'aide du logiciel OIM Analysis. Nous proposons de développer brièvement quelques-uns de ces derniers que nous avons employés durant notre étude.

#### 3.1.2.2.1 Cartographie d'orientation

La zone analysée en EBSD est représentée à l'aide d'un code couleur directement lié à l'orientation de la maille cristallographique par rapport au repère macroscopique (= repère échantillon) (*cf* figure 29). Le logiciel OIM Analysis permet de sélectionner l'axe macroscopique selon lequel on souhaite obtenir la cartographie (TD, RD ou ND).

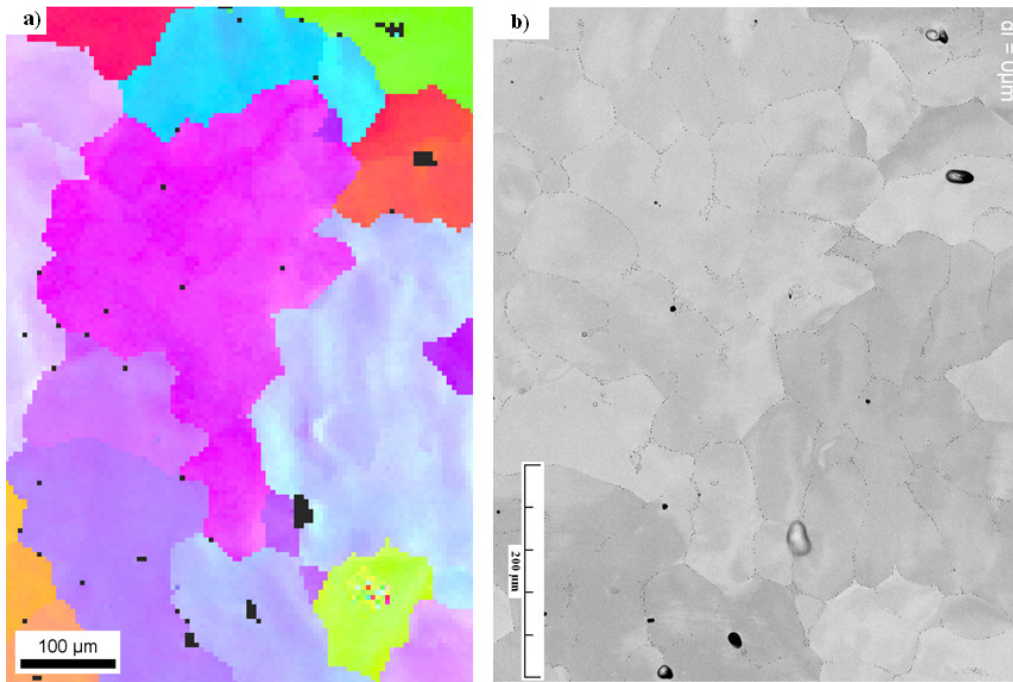


**Figure 29 : Cartographie d'orientation selon l'axe RD d'un échantillon prélevé dans un CROP après première passe de laminage (a) et code couleur associé (b). [001] = Arrêtes du cube, [101] = Diagonales des faces et [111] = Grandes diagonales du cube**

Il est important de noter que l'analyse EBSD seule, ne permet pas toujours d'avoir accès à la localisation des précipités. En effet, si le pas du scan est trop grand par rapport à la taille des précipités présents dans le matériau, il est nécessaire de corréliser les analyses EBSD avec l'imagerie (*cf.* figure 30).

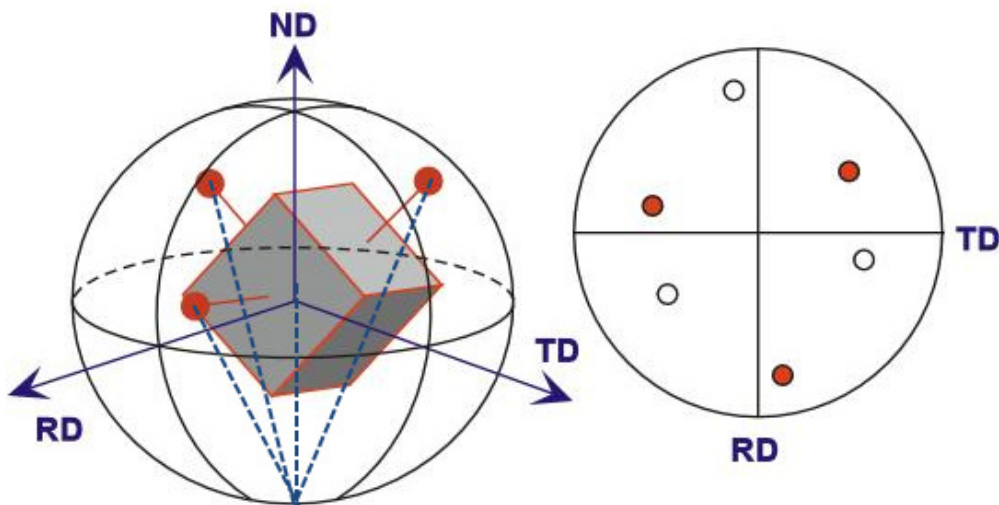
#### 3.1.2.2.2 Figure de pôle

La figure de pôle est généralement employée afin d'étudier la texture d'un matériau autrement dit déterminer s'il existe ou non une orientation préférentielle des grains. Ce type de représentation est donc logiquement utilisé car comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans le cuivre, les directions [100] ont tendance à s'aligner selon le gradient de température lors de la solidification [KUR86].



**Figure 30 : Corrélation cartographie d'orientation (analyses EBSD) (a) - imagerie BSE (b). Mise en évidence de présence d'oxydules alignés  $\text{Cu}_2\text{O}$  intergranulaires et intragranulaires**

Ce type de représentation est basé sur une construction géométrique simple décrite sur la figure 31 : La projection stéréographique. Pour chaque pixel de la zone analysée (distance entre deux pixel = pas de l'analyse EBSD) une projection stéréographique est effectuée. Chacune de ces projections stéréographiques représente la direction d'un axe cristallographique (un seul et même axe pour une figure de pôle donnée) dans le repère échantillon. La figure de pôle obtenue représente ainsi la répartition des orientations des axes cristallographiques d'une même famille (cristallographiquement équivalents) donné dans le repère échantillon.



**Figure 31 : Principe de la projection stéréographique**

### 3.1.2.2.3 Cartographie en facteur de Schmid

On rappelle que le facteur de Schmid caractérise la plus ou moins grande faculté d'un grain d'orientation donnée à activer le glissement sur un système donné en supposant que le grain est soumis comme l'ensemble de l'échantillon à un état de contrainte en traction simple. Le facteur de Schmid est défini à partir de l'équation de la détermination de la cission résolue sur un système de glissement donné caractérisé par sa normale au plan de glissement et sa direction de glissement.

D'après la figure 32, la notation de la cission résolue s'écrit :

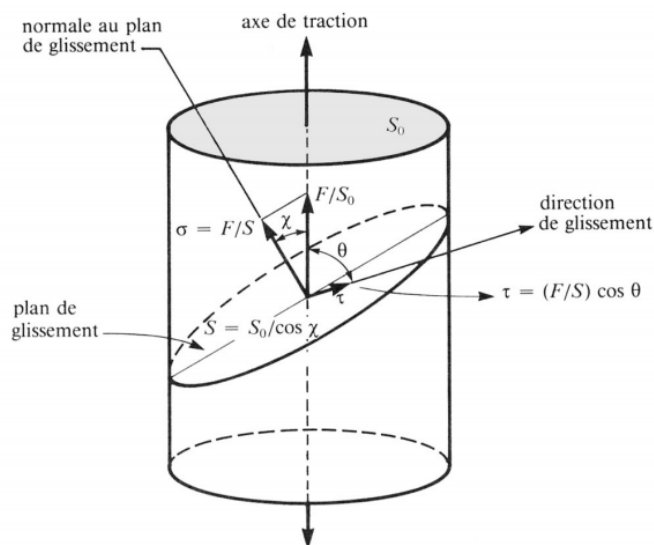
$$\tau = \frac{F}{S_0} \times \cos\theta \cos\chi$$

$\tau$  : Cission résolue

F : Force en traction simple

$S_0$  : Section initiale perpendiculaire à l'axe de traction

$\cos\theta \cos\chi$  : Facteur de Schmid

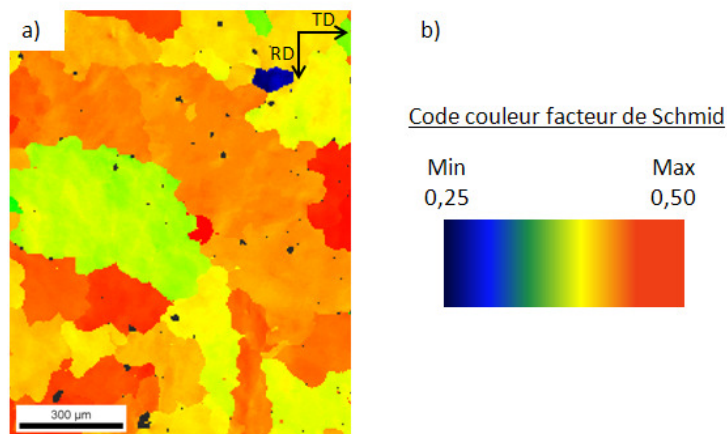


**Figure 32 : Loi de Schmid. Projection de l'effort appliqué sur un plan de glissement et cission résolue  $\tau$  dans une direction de glissement**

La plasticité étant générée par des contraintes de cisaillement, la cission résolue est donc logiquement maximale quand la direction de glissement et la normale aux plans de glissement considérés sont à  $45^\circ$  de l'axe de traction soit une valeur maximale du facteur de Schmid de 0,5. Souhaitant étudier les phénomènes à l'origine de la fissuration du matériau il nous semble donc important de nous pencher sur la plasticité de celui-ci, notamment à l'aide de ce paramètre.



Le logiciel de traitement propose des cartographies en facteur de Schmid (*cf.* figure 33)



**Figure 33 :** Cartographie en facteur de Schmid (calcul pour une contrainte exercée selon TD) et code couleur associé. Plus le facteur de Schmid est élevé et plus la plasticité apparaît tôt.

#### 3.1.2.2.4 Caculs de taille de grains

Il est important de s'attarder sur cet aspect car les valeurs obtenues pour un seul et même échantillon peuvent significativement varier en fonction des paramètres d'acquisition (pas du scan EBSD) et des paramètres logiciels qui nous servent à définir un grain. Il est donc nécessaire de trouver les paramètres qui nous semblent les plus judicieux pour notre étude mais il faut souligner que si la détermination de ces paramètres est importante, il est encore plus essentiel de les garder identiques pour toutes les analyses des échantillons que nous souhaitons comparer entre eux.

Concernant les paramètres de scan, étant donné les tailles de grains que l'on s'attend à rencontrer dans nos échantillons (*cf.* figure 25), nous avons fixé le pas de nos scans EBSD à 5µm. Ce pas est relativement élevé pour une analyse EBSD mais il nous permet de trouver un bon compromis résolution-temps de scan- taille de la zone analysée.

Pour ce qui est des paramètres logiciels, nous avons fixé la taille minimale d'un grain à 3 pixels et la désorientation minimale associée à un joint de grain à 5°. Autrement dit, toute désorientation inférieure à 5° ne sera pas considérée comme un joint de grain. Une fois les grains définis grâce à ces paramètres, le logiciel permet de tracer des histogrammes de distribution des grains selon leurs diamètres équivalents (grain assimilé à une sphère) et calcule les valeurs moyennes en nombre et en surface de la zone analysée.

$$\text{Moyenne en nombre : } \varnothing_{\text{équivalent moyen}} = \frac{\sum_i^n \varnothing_i}{n}$$



$$\text{Moyenne en surface : } \varnothing_{\text{équivalent moyen}} = \frac{\sum_i^n \varnothing_i \times S_i}{\text{Surface totale}}$$

$\varnothing_i$  : Diamètre équivalent du grain i

$S_i$  : Surface du grain i

n : Nombre de grains

### 3.1.2.2.5 Désorientations – joints de grains

Le phénomène de fissuration rencontré sur la coulée étant a priori intergranulaire [NIE81], il nous paraît essentiel de nous intéresser aux joints de grains. Le logiciel OIM permet d'obtenir des distributions de désorientations (*cf.* figure 34) mais également des tracés de désorientation (*cf.* figure 35). On rappelle qu'un joint de grain (ou sous-joint) est défini à partir d'une désorientation supérieure à 5°. Les histogrammes de distribution des désorientations ne prennent donc pas en compte des désorientations inférieures à 5°.

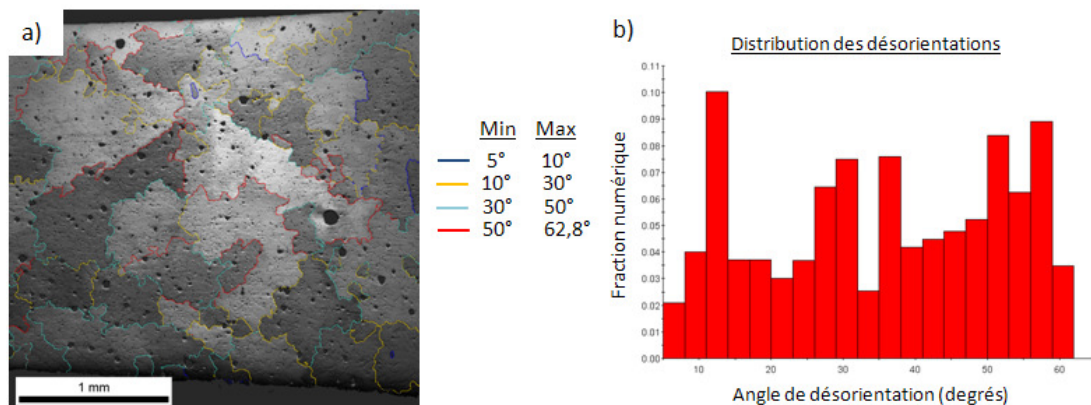


Figure 34 : Cartographie indexée de qualité + tracé des désorientations (a) et distribution des désorientations associées (b)

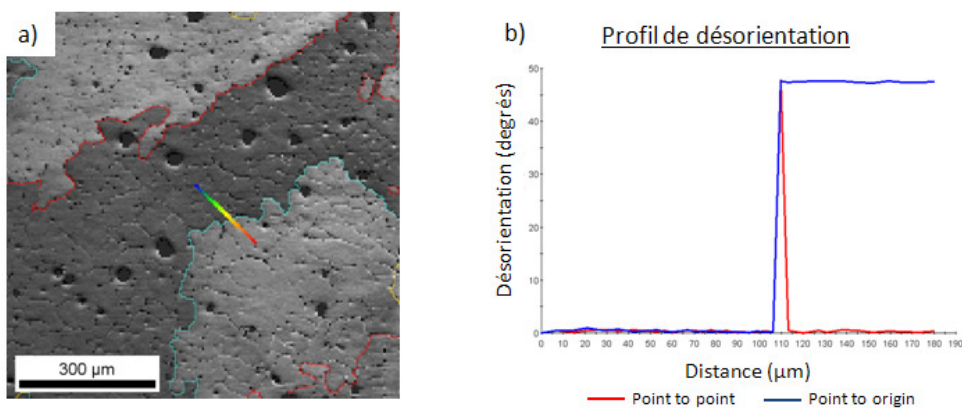


Figure 35 : Tracé d'une ligne de désorientation (a) et profil de désorientation associé (b)

### 3.1.3. Analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Cette méthode permet de réaliser des analyses chimiques qualitatives et semi-quantitatives et est employée pour la détermination de la nature des précipités.

Comme le montre la figure 26, un des signaux provenant de l'interaction électrons matière est le rayonnement X. Lors de l'arrachage d'électrons par les électrons incidents, les atomes composant l'échantillon se retrouvent dans un état excité. Pour retourner dans un état stable, un électron d'une couche supérieure descend pour combler le trou laissé par l'électron arraché et il peut en résulter l'émission d'un photon X. Ce photon a alors une énergie directement liée aux niveaux électroniques concernés par la transition. Ces niveaux d'énergie étant propres à chaque atome, on peut ainsi remonter à la nature des éléments composant un échantillon en mesurant l'énergie du photon collecté (= analyse qualitative). La proportion de photons X d'une même énergie, collectés au niveau de la sonde EDS, correspondant à un seul élément, est directement liée à la proportion de ce dernier dans la zone analysée (= analyse semi-quantitative)

Il est important de noter que la limite de détection d'une telle méthode est de l'ordre de 1%. Dans notre cas, étant donné les très faibles concentrations en impuretés présentes, il est donc impossible de détecter les éléments en solution solide dans la phase cuivre mais nous utiliserons cette méthode pour l'identification de précipités. Cependant, les précipités étant micrométriques, il est essentiel de souligner que la poire d'interaction est relativement importante ( $>1\mu\text{m}^3$ ), d'autant plus que la sonde EDS est adaptée sur un MEB à filament de tungstène, et qu'il est donc délicat de quantifier uniquement les éléments présents dans ces derniers.

Le tableau suivant présente les différents paramètres employés en fonction du type de MEB et des analyses effectuées.

		Tension	Distance de travail	Courant de sonde
MEB FEG	SE	3Kev	3-8mm	« Low current »
	BSE	20Kev	3-8mm	« High current »
	EBS		10mm	
MEB Filament W	SE	20Kev	3-8mm	150-300pA
	BSE		13mm	3nA
	EBS		15mm	
	EDS		25mm	1nA

**Tableau 3 : Conditions d'observations MEB**

## 3.2. Traction *in situ*

### 3.2.1. Eprouvettes de micro-traction

Après avoir étudié l'influence de la composition chimique sur la microstructure par l'intermédiaire de nombreuses caractérisations microstructurales de CROPS et d'échantillons synthétiques, nous nous pencherons sur l'étude de l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques et sur les mécanismes de fissuration. Cette étude passera par la sollicitation mécanique en traction d'éprouvettes prélevées dans différents échantillons (CROPS et échantillons synthétiques). Alors que dans les échantillons synthétiques, le sens de prélèvement des éprouvettes importe peu (elles sont toutes découpées de la même façon sur des lopins obtenus par prélèvement à la louche), dans les CROPS le choix de la zone et du sens de prélèvement nous paraît primordial. Nous prélevons les éprouvettes de micro-traction dans le sens longitudinal, afin de se rapprocher au maximum des conditions de fissuration rencontrées sur la coulée (*cf.* figure 36). Les éprouvettes ont été prélevées par électro-érosion, méthode qui nous paraît la plus judicieuse de par sa précision de découpe ( $<10\mu\text{m}$ ) et car elle n'engendre aucune contrainte dans le matériau.

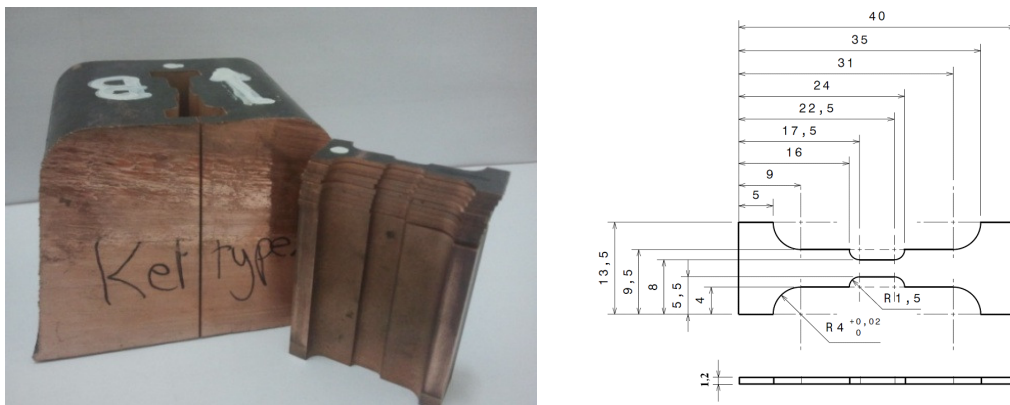


Figure 36 : Prélèvements des éprouvettes de traction dans un CROP et cotations

Les éprouvettes prélevées font 1,2mm d'épaisseur et nous numérotions celles prélevées dans les CROPS pour étudier un éventuel effet de la profondeur selon la désignation suivante :

- .1 = éprouvette prélevée en surface
- .2 = éprouvette prélevée à 1,2mm de profondeur
- .3 = éprouvette prélevée à 2,4 mm de profondeur...

### 3.2.2. Description de la technique

Une micromachine de traction développée au LSPM par R. Chiron a été adaptée pour pouvoir être installée dans la chambre d'un MEB afin d'étudier le comportement microstructural sous chargement mécanique (*cf.* figure 37). Un four résistif, placé sous l'échantillon permet de réaliser des essais de traction uni-axiaux en température (jusqu'à  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ) mais de tels essais nécessitent la présence d'un circuit de refroidissement (eau dans notre cas) placé sous l'appareil de microtraction qui permet de limiter la surchauffe de l'appareil pendant la durée de l'essai. Tous les essais de traction sont réalisés sur un MEB à filament de tungstène.

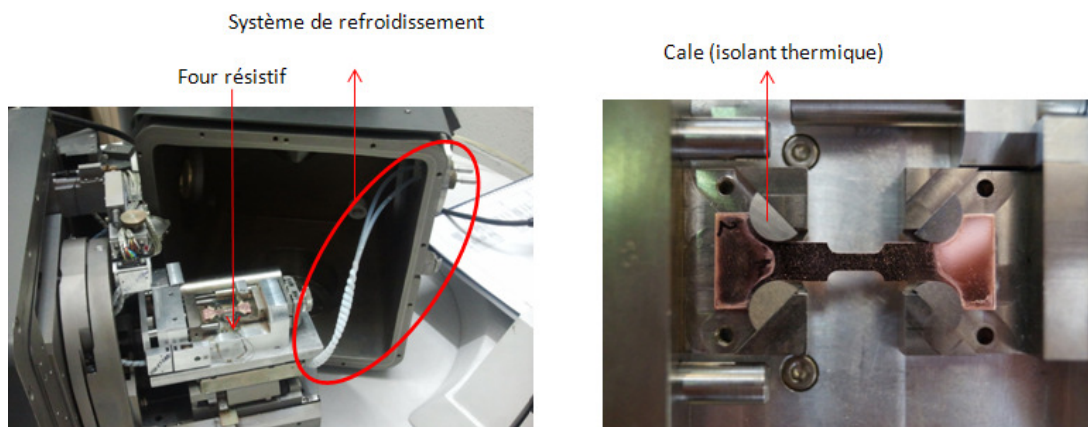
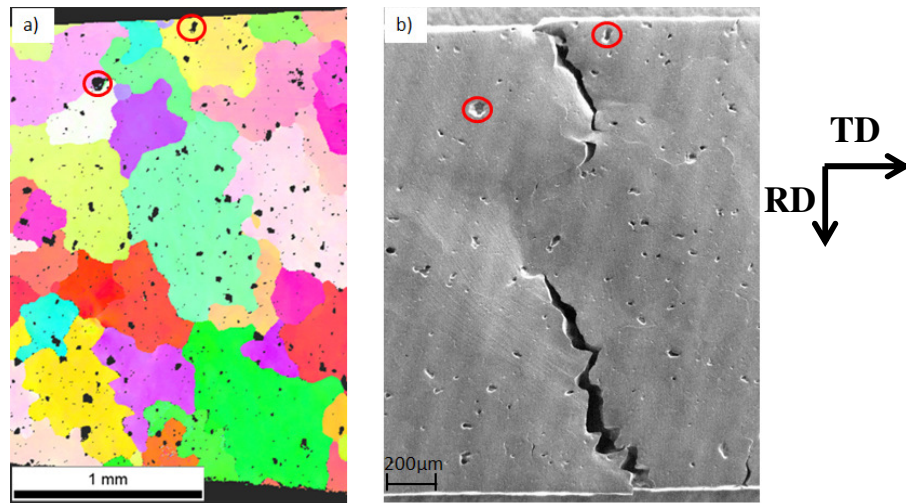


Figure 37 : Installation de la micromachine de traction dans la chambre d'un MEB

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure au cours de la déformation, il a fallu choisir une vitesse de déformation suffisamment faible pour pouvoir observer l'amorçage de la fissuration. Ainsi, pour les essais de traction à température ambiante, la vitesse de déformation utilisée est  $2.10^{-5}\text{s}^{-1}$ . Nous pouvons, grâce à cette vitesse de balayage suffisamment lente, suivre l'évolution de toute la zone utile durant la traction mais également l'évolution de certaines zones (choisies arbitrairement) à une échelle plus fine. Cependant, pour la traction *in situ* à chaud, le temps de l'essai est limité par les risques de surchauffe de l'appareil et il est donc nécessaire de diminuer la durée de l'essai tout en arrivant jusqu'à la rupture. De plus, afin de se rapprocher au maximum des conditions réelles de fissuration sur la coulée continue (rupture relativement brutale), l'essai de traction doit être « rapide » mais doit tout de même permettre un suivi de l'évolution microstructurale de la zone utile (réalisé à faible grandissement). La vitesse de déformation choisie pour les essais de traction à chaud, résultat de ce compromis nécessaire, est donc fixée à  $1,2.10^{-4}\text{s}^{-1}$ .

Avant chaque essai de traction *in situ*, une analyse EBSD est effectuée sur la totalité de la

zone utile. En corrélant ces analyses avec l'imagerie MEB effectuée au cours au cours de la déformation nous chercherons à localiser l'amorçage de fissures (*cf.* figure 38) et tenterons de mettre en évidence des différences de comportement microstructural en fonction de la composition chimique qui pourraient expliquer les problèmes de fissuration rencontrés sur la coulée.



**Figure 38 : Corrélation EBSD (a) - Imagerie MEB (SE) (b) effectuée dans le cas d'un essai de traction à 800°C. Observation de décohésions intergranulaires amorcées aux bords de l'éprouvette de traction.**

Enfin, afin de collecter un maximum d'informations sur la fissuration, les faciès de rupture seront observés au MEB-FEG ainsi que la surface des éprouvettes post mortem pour analyser plus finement les éventuelles décohésions créées durant la traction.

Il est essentiel de noter que d'après les analyses EBSD que nous effectuerons au préalable de chaque essai de traction, le logiciel de traitement OIM Analysis place la zone utile dans un repère macroscopique (RD, TD, ND). L'axe TD correspond ainsi à l'axe de sollicitation lors de nos essais de traction.



# Chapitre C : Résultats

Le retour d'expérience de la coulée continue du site de Lens de NEXANS nous a clairement poussés à soupçonner un rôle potentiel du plomb sur le comportement mécanique de la barre de coulée en sortie de roue à gorge. Les tests effectués visant à faire varier volontairement la concentration en plomb sur la coulée continue ont permis d'identifier une gamme critique (20-200ppm) pour laquelle les problèmes de fissuration sont récurrents. De plus, on rappelle que pour diverses raisons explicitées précédemment, les barres de coulée ou CROPS contiennent nécessairement de l'oxygène. Par conséquent, nous étudierons dans un premier temps l'influence de ces deux « impuretés » sur la microstructure et par la suite sur les propriétés mécaniques à partir de grandeurs mécaniques caractéristiques accessibles par des essais de traction visant à reproduire le phénomène de fissuration observé en sortie de roue de coulée, sur la partie de la barre qui se trouve sollicitée en traction.

Enfin, nous tenterons de faire le lien entre propriétés mécaniques et microstructure par l'intermédiaire des analyses EBSD à l'état initial, donnant accès à de nombreux paramètres pouvant jouer un rôle sur les propriétés mécaniques, et par le suivi *in situ* au MEB de la microstructure au cours de la traction permettant notamment d'étudier la fissuration des matériaux tractionnés.

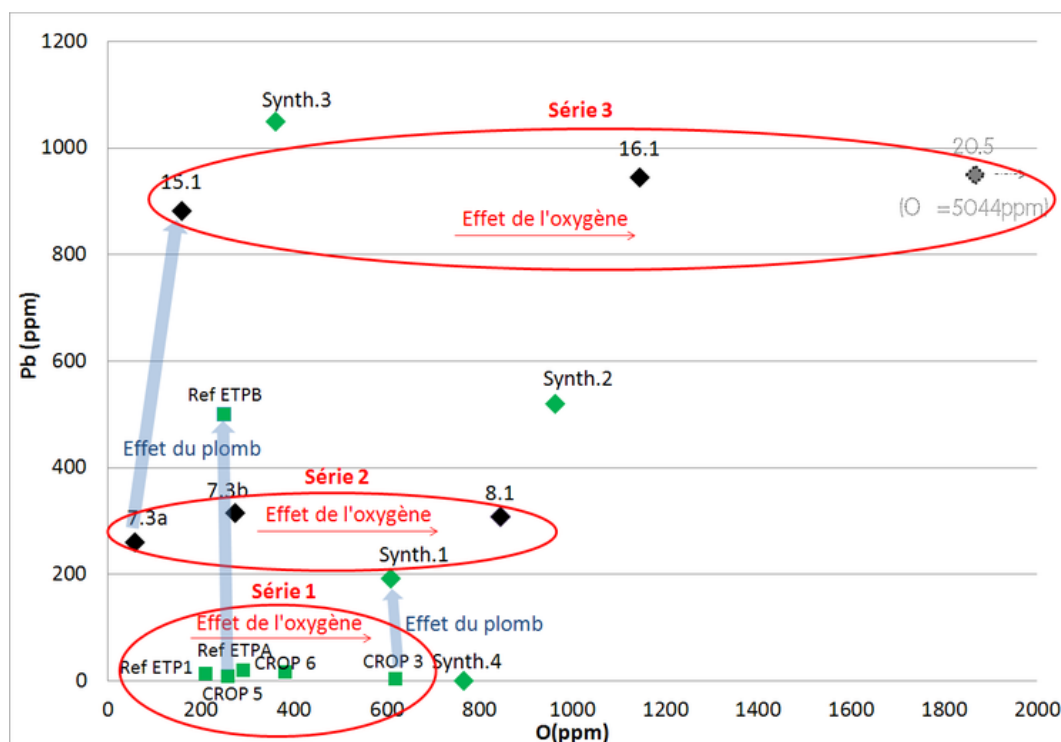
## 1. Analyses microstructurales

Afin d'étudier l'influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure, nous avons effectué des caractérisations microstructurales d'échantillons synthétiques et de CROPS. Il est important de souligner que les conditions de refroidissement pourraient avoir un rôle sur la précipitation, la taille de grains, les états de porosités... Il faut donc rester critique quant aux conclusions apportées concernant l'effet de l'oxygène et du plomb sur la microstructure notamment lors de comparaison entre des échantillons synthétiques et industriels, élaborés de manière différente.

Nous commencerons cette étude en étudiant l'influence des impuretés sur la distribution de taille des grains dans les CROPS, par l'intermédiaire de macrographies réalisées en section transverse après attaque à l'acide nitrique, et sur la porosité. Nous étudierons par la suite les états de précipitation rencontrés en fonction des concentrations en oxygène et en plomb dans des échantillons synthétiques et des CROPS.



En reprenant la figure 24 on identifie aisément les groupes d'échantillons utiles pour l'étude de l'influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure (cf. figure 39).



**Figure 39 :** Graphique regroupant l'ensemble des échantillons analysés en fonction de leur teneur en oxygène (abscisse) et en plomb (ordonnée). Les séries 1, 2 et 3 regroupe les échantillons à comparer pour mettre en lumière l'effet potentiel de l'oxygène et les flèches bleues désignent les échantillons qui, comparés deux à deux, mettent en évidence l'effet du plomb. Les marqueurs verts correspondent aux échantillons sollicités mécaniquement lors des essais *in situ* alors que les marqueurs noirs désignent ceux qui n'ont pu être tractionnés.

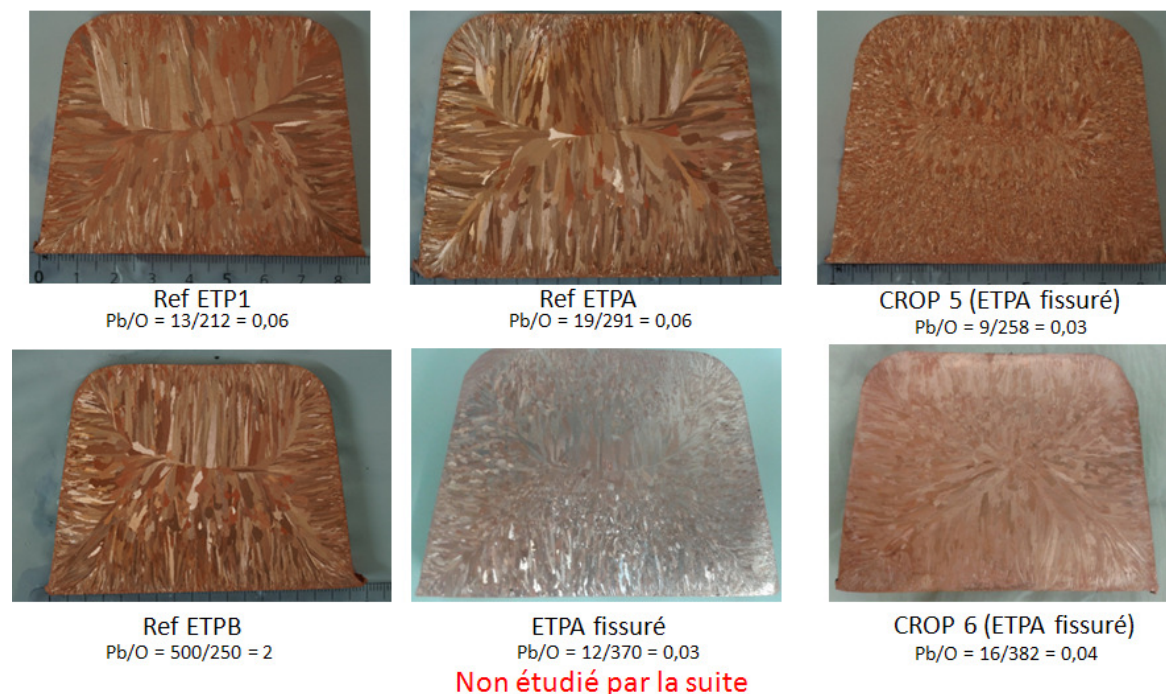
## 1.1. Influence des impuretés sur la distribution de taille des grains et leurs morphologies dans les CROPS

Nous commençons logiquement notre étude à une échelle macroscopique. Il a été démontré que le plomb avait une influence considérable sur le phénomène de crique en sortie de roue de coulée lors des essais menés sur le système de production de Nexans/Lens. Nous cherchons donc dans un premier temps à savoir si les variations de composition chimique rencontrées sur les CROPS prélevés sur le système de coulée continue pourraient avoir une influence sur la morphologie des grains et la distribution de taille des grains. Pour ce faire nous avons réalisé des attaques chimiques en section transverse (*cf.* figure 40) sur différents CROPS, de référence (Ref ETP-1, Ref ETP-A et Ref ETP-B) et criqués (CROP 5, CROP 6 et CROP ETP-A).

Alors que les trois CROPS dits de référence présentent des grains colonnaires qui croissent depuis les bords du CROP et se rejoignent au centre (croissance de grains suivant le gradient de température imposé par le refroidissement), tous les autres CROPS, qui ont criqué en sortie de roue, présentent une distribution des grains bien plus aléatoire. Le CROP 5 qui possède une concentration en oxygène intermédiaire par rapport au CROPS Ref ETP-1 et Ref ETP-A et une concentration en plomb similaire, nous amène à penser que l'oxygène n'est pas responsable des variations de distribution des tailles de grains. De plus, en comparant le CROP Ref ETP-B aux autres références il semblerait que le plomb n'entraîne pas de modification notable de la distribution de taille de grains. Or lorsqu'on se penche sur l'étude de l'influence du rapport Pb/O, on remarque que les CROPS criqués ont des rapports Pb/O plus faibles (0,03-0,04) que les CROPS dits de référence (0,06 et 2).

De manière plus générale, même si l'on n'exclut pas l'idée qu'il puisse exister une valeur seuil du rapport Pb/O en dessous de laquelle la croissance de grains serait « perturbée », on est tout de même amené à penser qu'étant donné les faibles variations de compositions chimiques entre ces CROPS, il existe un facteur, autre que la composition chimique qui interviendrait directement dans la distribution de taille des grains. Nous pensons ainsi qu'il existe des variations de conditions de refroidissement sur la coulée continue qui entraînerait les différences macrostructurales observées. On notera que les conditions de refroidissement sont très délicates à

mesurer avec certitude en raison des très nombreux facteurs, pouvant interagir sur la vitesse de solidification de la barre de coulée (épaisseur de suie déposée à l'intérieur de la roue, température de la roue, température du cuivre liquide arrivant dans la roue, vitesse de la roue...).



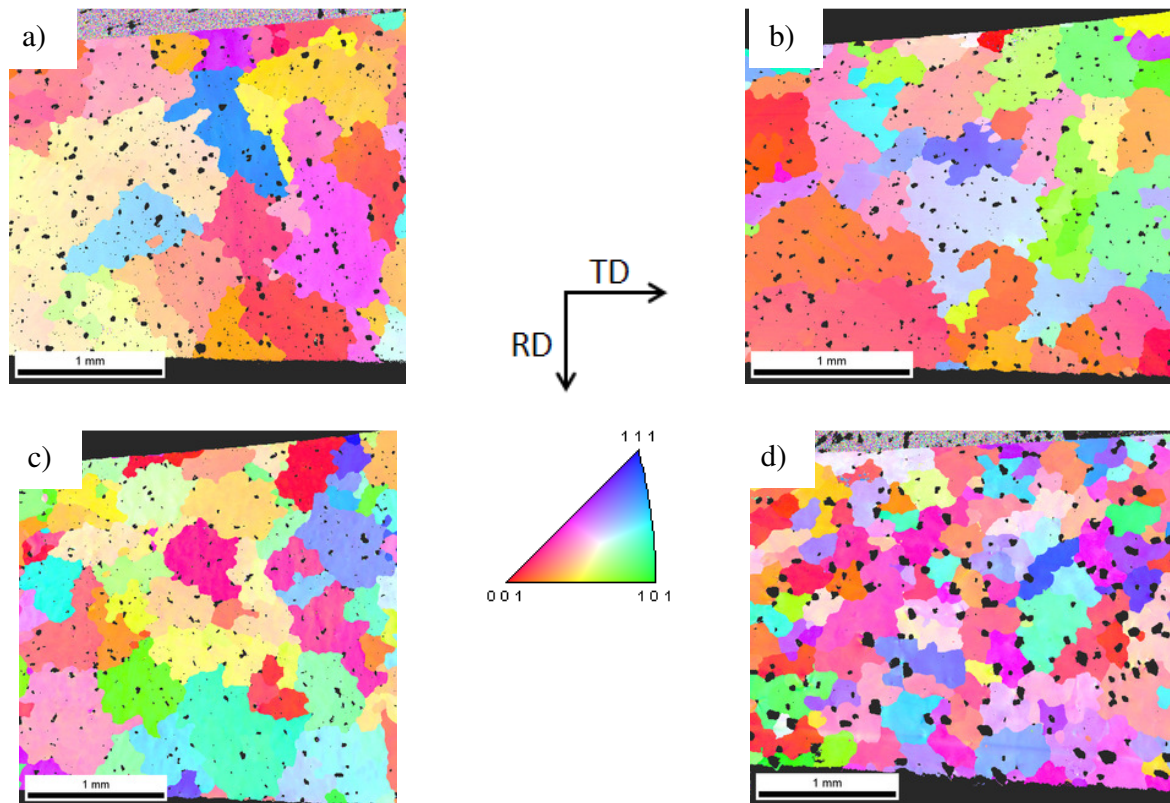
**Figure 40 : Macrographies réalisées sur différents CROPS**

La composition chimique ne serait donc pas le seul paramètre qui varie d'un CROP à un autre et il est donc nécessaire de garder en tête qu'il existe probablement des différences de conditions de refroidissement entre ces CROPS qui pourraient également avoir un impact sur d'autres paramètres microstructuraux (précipitation, porosité...) nécessitant des analyses plus fines.

## 1.2. Influence des impuretés sur l'état de porosité

Les états de porosité ont été étudiés par l'intermédiaire des caractérisations microstructurales des éprouvettes de micro-traction. Ces caractérisations ont révélé des états de porosité dont la distribution est similaire (porosités intragranulaires et intergranulaires) dans l'épaisseur des CROPS étudiés (éprouvettes.3 = 3,6mm de profondeur et.5 = 6mm de profondeur).

Cependant, en comparant ces CROPS entre eux, il semblerait que le CROP 6 présente un état de porosité anormalement développé par rapport aux autres CROPS (cf. figure 41).



**Figure 41 : Cartographie d'orientation selon TD sur des éprouvettes de traction prélevées dans les CROPS Ref ETP-A (a), Ref ETP-1 (b), 5 (c) et 6 (d)**

Afin de vérifier que l'état de porosité du CROP 6 est plus développé que les autres CROPS, nous avons effectué une analyse quantitative des porosités à partir des analyses EBSD réalisées sur les éprouvettes de micro-traction. Sur les cartographies d'orientation, les zones non indexées correspondent aux porosités et apparaissent en noir. Comme le montre la figure 42, un simple traitement sur le logiciel ImageJ (Filtre couleur + critère sur la taille et la forme des porosités) permet d'obtenir une distribution de la précipitation (*cf.* figure 43). Cela nous a permis de vérifier qu'alors que tous les CROPS possèdent des états de porosité similaires (% surfacique de porosité = 2-3%,  $\varnothing_{\text{moy}} = 12-13\mu\text{m}$ ), le CROP 6 présente un état de porosité anormalement développé (analyses effectuées sur deux éprouvettes de traction prélevées dans le CROP 6 : % surfacique de porosité = 5-6%,  $\varnothing_{\text{moy}} = 23-27\mu\text{m}$ ).

Etant donné les faibles variations de composition chimique du CROP 6 par rapport aux CROPS de référence et par rapport au CROP 5, l'oxygène et le plomb, tout comme le rapport Pb/O (~CROP 5), ne semblent pas être responsable de cet état de porosité anormalement développé. Cela semble confirmer l'hypothèse que nous avons émise suite à l'observation des macrographies, à savoir qu'il existe des variations des conditions de refroidissement sur la coulée

qui expliqueraient ainsi les variations des états de porosités observés.

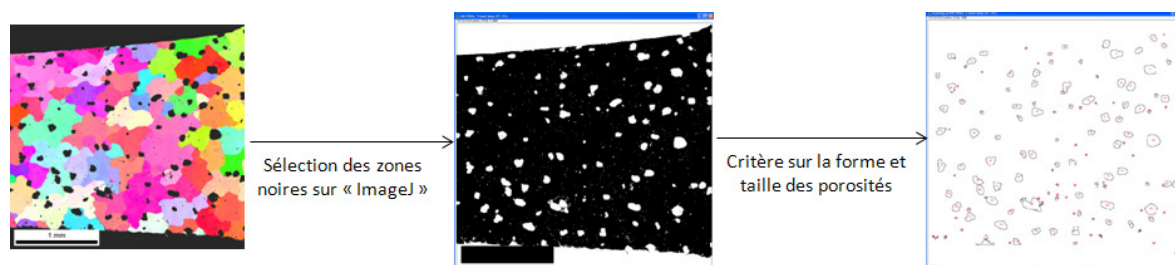


Figure 42 : Analyse des états de porosités

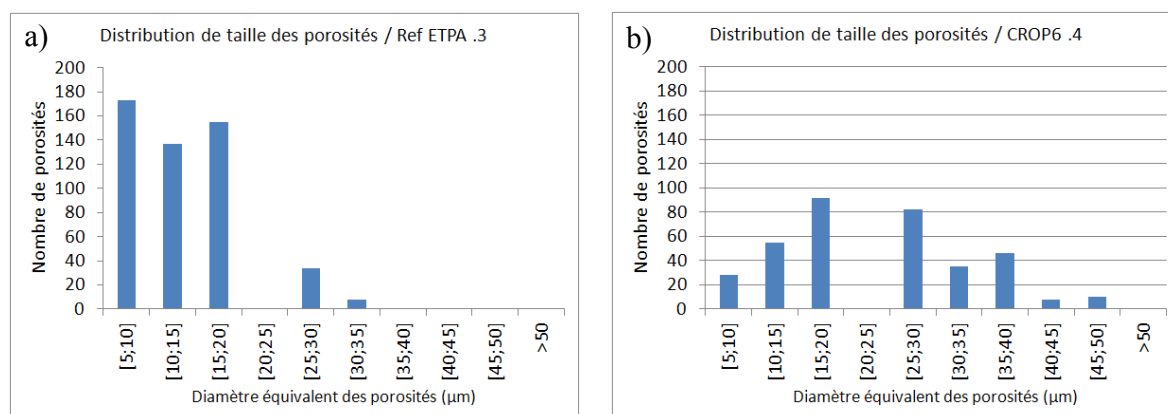


Figure 43 : Distribution de taille des porosités dans Ref ETP-A .3 (a) et CROP6 .4 (b)

Les conditions de refroidissement semblent être à l'origine des variations des états de porosité, il ne nous semble pas judicieux d'étudier l'influence des impuretés sur ce paramètre dans les échantillons synthétiques, pour lesquels il est impossible de garantir des conditions d'élaboration strictement identiques.

### 1.3. Influence des impuretés sur la précipitation

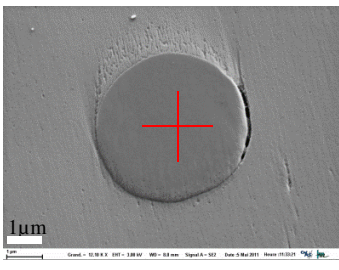
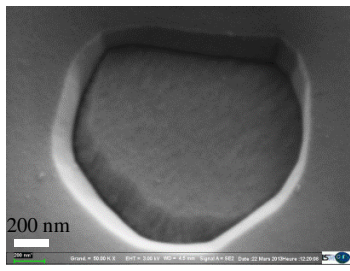
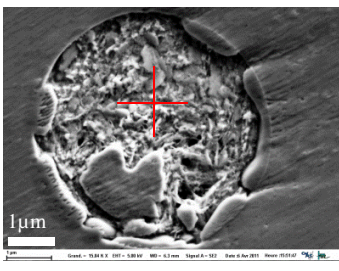
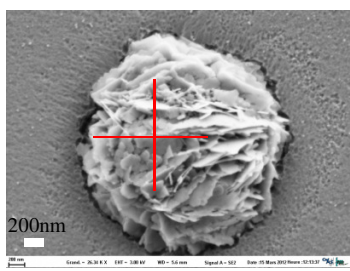
#### 1.3.1. Identification des précipités observés

Les travaux de P. Yamdjeu [YAM10] ont mis en évidence deux types de précipités dans des échantillons de cuivre contenant différentes concentrations en oxygène et en plomb : des précipités circulaires présentant un aspect lisse appelés « lacs » et des précipités clairs appelés « boules coco » de par leur aspect sous forme de plaquettes enchevêtrées.

Dans tous les échantillons étudiés, nous retrouvons ces deux types de précipités, présentés dans le tableau 4. On note que la morphologie de ces derniers dépend de la méthode de polissage



de finition employée. Afin d'identifier ces précipités, nous avons effectué des analyses qualitatives et semi quantitatives mais cependant, comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent la taille de la poire d'interaction, d'où proviennent les photons X, a un rôle déterminant sur l'analyse EDS semi-quantitative. Afin d'avoir accès à la stœchiométrie de ces précipités, nous réalisons donc ces analyses sur les précipités les plus gros afin d'éviter une surestimation du pourcentage de cuivre due à l'émission de photon X provenant de la matrice.

Polissage OPS		Polissage électrolytique	
Observation SE	Analyse EDS	Observation SE	Analyse EDS
	<p>Cu = 67,8%</p> <p>O = 32,2%</p>		X
	<p>Cu = 5,1%</p> <p>O = 49,2%</p> <p>Pb = 44,1%</p> <p>Si = 1,6%</p> <p>(provenant de l'OPS)</p>		<p>Cu = 3,4%</p> <p>O = 48,5%</p> <p>Pb = 48,1%</p>

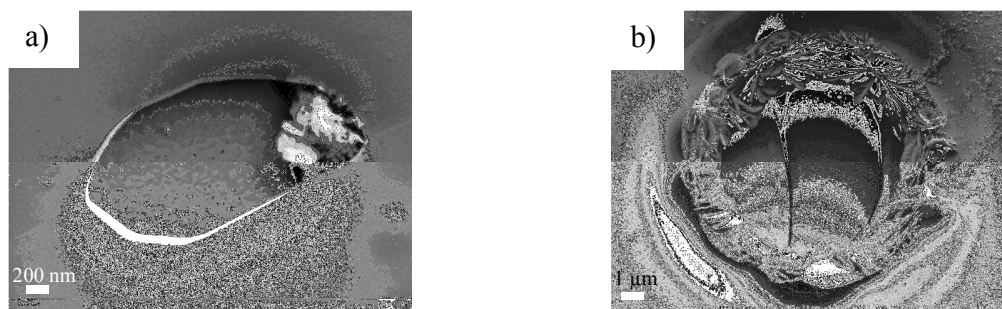
**Tableau 4: Caractérisation des précipités par MEB/EDS et influence des méthodes de préparation sur leur aspect**

Le premier type de précipités observé est circulaire avec un aspect de surface relativement lisse. L'analyse EDS, après un polissage de finition à l'OPS, révèle que ces précipités correspondent bien à des oxydure  $\text{Cu}_2\text{O}$  (stœchiométrie 2/3, 1/3). On notera que ce type d'analyse n'a pas été effectué après le polissage électrolytique car ce dernier entraîne une dissolution des  $\text{Cu}_2\text{O}$  bien plus rapide que celle de la matrice de cuivre, ce qui explique la disparition totale ou partielle de ces précipités et ce qui risque de fausser les analyses EDS.

Le deuxième type de précipités est également circulaire mais l'aspect de surface dépend fortement du polissage de finition. Alors qu'il est difficile de distinguer la morphologie du

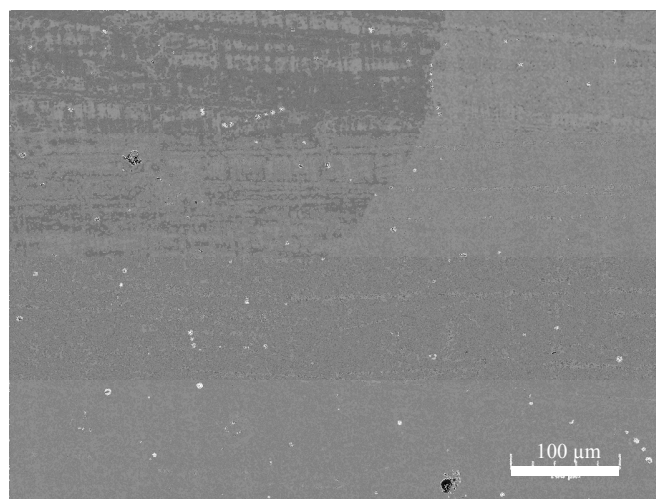
précipité après OPS, le polissage électrolytique révèle qu'il se compose de plaquettes enchevêtrées que nous désignerons par le terme « boules coco » tout au long de notre étude. D'après la stœchiométrie de ce type de précipités, accessible par l'intermédiaire des analyses EDS semi-quantitatives, on peut affirmer que les « boules coco » sont des oxydes de plomb PbO.

On note également la présence de précipités « mixtes » formés d'une zone « boule coco » accolée ou entourant entièrement un oxydure  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*cf* (figure 44)).



**Figure 44 : Observation MEB (SE) de précipités mixtes : zone boule coco accolée à un oxydure  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a), zone "boule coco" entourant un oxydure  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b)**

Comme le montre la figure 45, les précipités contenant du plomb sont aisément mis en évidence par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui permet d'avoir un très bon contraste de composition chimique. Ainsi, même avec des précipités micrométriques, à faible grandissement, on distingue très facilement la présence de ces précipités « boules coco ».



**Figure 45 : Observation MEB (BSE) de l'échantillon 15.1 (échelle 100μm). Mise en évidence à faible grandissement de la présence de "boules coco"**

Il est important de souligner que l'on retrouve dans nos analyses les deux types de précipités que prévoit Clavaguera-Mora *et al.* d'après ses prédictions à partir de l'interprétation

du diagramme de phase ternaire Cu-O-Pb [CLA99], pour des concentrations en oxygène et en plomb similaires à celles de notre étude, à savoir l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde de plomb PbO (*cf.* Chap.A.2.1.3).

### 1.3.2. Influence de l'oxygène

Trois séries d'échantillons à concentrations quasi-constantes en plomb et variantes en oxygène ont été observées au MEB et ont permis d'observer l'influence de l'oxygène sur la précipitation.

#### Série 1 : Les échantillons industriels à très faibles teneurs en plomb

- Ref ETP-1 :  $\text{Pb/O} = 13\text{ppm} / 212\text{ppm} = 0,06$
- CROP 5 :  $\text{Pb/O} = 9\text{ppm} / 258\text{ppm} = 0,03$
- Ref ETP-A :  $\text{Pb/O} = 19\text{ppm} / 291\text{ppm} = 0,06$
- CROP 6 :  $\text{Pb/O} = 13\text{ppm}/382\text{ppm} = 0,03$
- CROP 3 :  $\text{Pb/O} = 3\text{ppm} / 619\text{ppm} = 0,005$

Afin de mettre en évidence aisément l'influence de l'oxygène sur la précipitation, nous comparons le CROP 3 (O = 619ppm), bien plus riche en oxygène que les autres échantillons industriels, que nous comparons avec un des 4 CROPS (en l'occurrence le CROP 5, O = 258ppm) possédant des concentrations en oxygène très proches et dont les analyses microstructurales ont révélé des états de précipitation similaires.

Les micrographies présentées figure 46 révèlent la présence de nombreux oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  ce qui est tout à fait cohérent avec ce que l'on rencontre habituellement dans ce type de cuivre (cuivre élaboré par coulée continue) [CIC92]. Dans le CROP 3 (O = 619ppm), la distribution de cette précipitation ressemble fortement aux observations de Camurri [CAM01] présentées précédemment, faites sur un échantillon riche en oxygène (463ppm) élaboré sur une coulée continue. Les oxydules sont présents sous formes d'espaces plus ou moins larges, voire alignés et dessinent des formes arrondies particulières que nous expliquerons par la suite. Dans le CROP 5, on retrouve beaucoup moins ces formes arrondies et les précipités sont moins nombreux et plus linéairement répartis. On notera que la taille des précipités est similaire dans tous les échantillons de cette première série (~200nm – 1,5 $\mu\text{m}$ ).



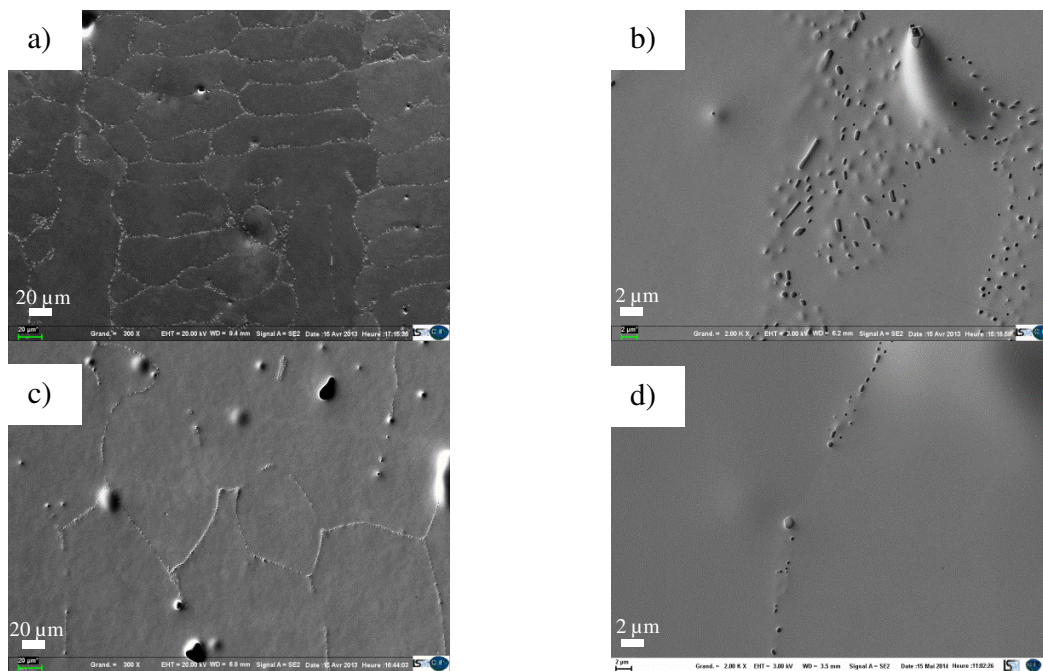


Figure 46 : Observations MEB (SE) des CROPS 3 (a. échelle 20µm et b. 2µm), et 5 (c. échelle 20µm et d. 2µm)

Afin d'expliquer ces états de précipitation, nous proposons un scénario de solidification basé sur un mécanisme, qui comme le rappelle Campbell [CAMP91] est très régulièrement rencontré lors de la solidification de nombreux métaux dans les conditions de fonderie industrielle (c'est-à-dire dans le cas de refroidissements « rapides ») : la croissance dendritique. Ce type de croissance résulte d'une instabilité interfaciale du front de solidification que l'on rencontre lorsque la vitesse de refroidissement est élevée.

Le scénario que nous proposons s'appuie également sur l'étude du diagramme de phase binaire Cu-O, réalisée précédemment (cf. Chap.A.2.1.1).

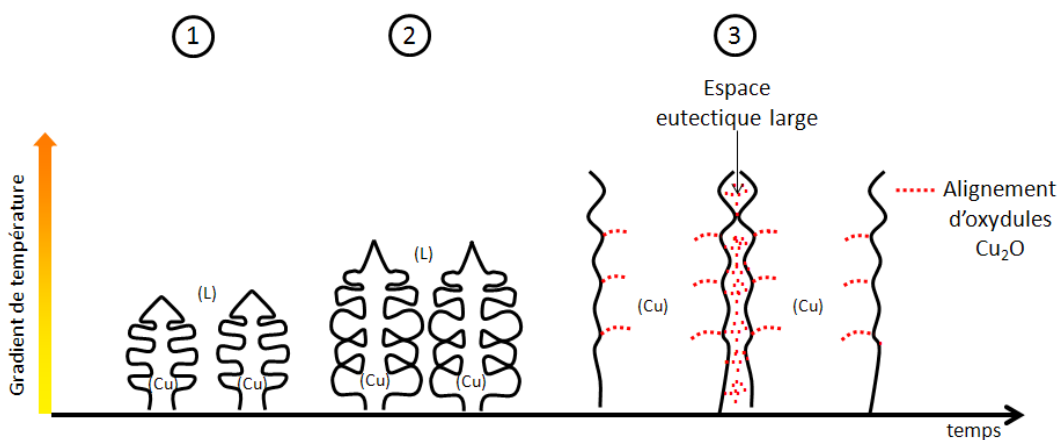


Figure 47 : Scénario de précipitation lors d'une croissance dendritique

Comme le montre les différentes étapes présentées sur la figure 47, lors de la solidification, des dendrites de phase (Cu) apparaissent et croissent (étape 1-2) enrichissant en oxygène le liquide du fait de la très faible limite de solubilité de cet élément dans la phase (Cu) (80ppm à 1065°C). Lors de sa saturation, à 1065°C, le liquide (L) subit la transformation eutectique formant (Cu) et Cu<sub>2</sub>O (étape 3). Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment (*cf.* Chap.A.2.1.1), dans le diagramme binaire Cu-O, la quantité de liquide subissant cette réaction dépend directement de la quantité d'oxygène introduite, l'aspect quantitatif étant abordable par la règle des segments inverses. Ainsi dans le cas du CROP 3, cette quantité est telle que les espaces eutectiques interdendritiques formés sont larges et dessinent parfaitement les contours des dendrites. Dans le cas du CROP 5, la quantité de liquide subissant l'eutectique est bien plus faible, ce qui explique qu'on n'observe pas ces formes dendritiques.

Pour résumer, on observe dans cette première série d'échantillons une densification de la précipitation en Cu<sub>2</sub>O avec l'augmentation de la concentration en oxygène, ce qui est tout à fait cohérent avec les prévisions du diagramme de phase.

Comme nous l'avons montré précédemment, il est possible de prévoir d'après le diagramme de phase le pourcentage surfacique de précipités Cu<sub>2</sub>O présent après solidification d'un système cuivre-oxygène. Cependant, de manière générale, et comme on le remarque sur la figure 46, en raison de la taille importante des dendrites, en vue d'une quantification, il est impossible de se placer à une échelle d'observation permettant d'obtenir une zone suffisamment grande pour être représentative de l'état de précipitation et en même temps de pouvoir observer distinctement les précipités Cu<sub>2</sub>O. On notera tout de même que dans les gammes de concentration en oxygène rencontrées (quelques centaines de ppm), le diagramme de phase prévoit la formation d'un très faible pourcentage surfacique de Cu<sub>2</sub>O (258ppm → 0,34%, 619ppm → 0,82%) ce qui semble être cohérent avec les micrographies présentées figure 46.

Les micrographies présentées figure 48 nous montrent que pour des compositions chimiques relativement proches et malgré des conditions de refroidissement *a priori* différentes (*cf.* Chap. C. 1.1), le CROP 5 (Pb/O = 9ppm/258ppm) et les CROPS de référence ETP-A (Pb/O = 19ppm/291ppm) et ETP-1 (Pb/O = 13ppm/212ppm) présentent des états de précipitation relativement similaires ce qui nous permet de conclure que les éventuelles variations de conditions de refroidissement rencontrées sur la coulée n'ont pas d'influence notable sur les états de précipitation (du moins dans des échantillons pauvres en plomb).

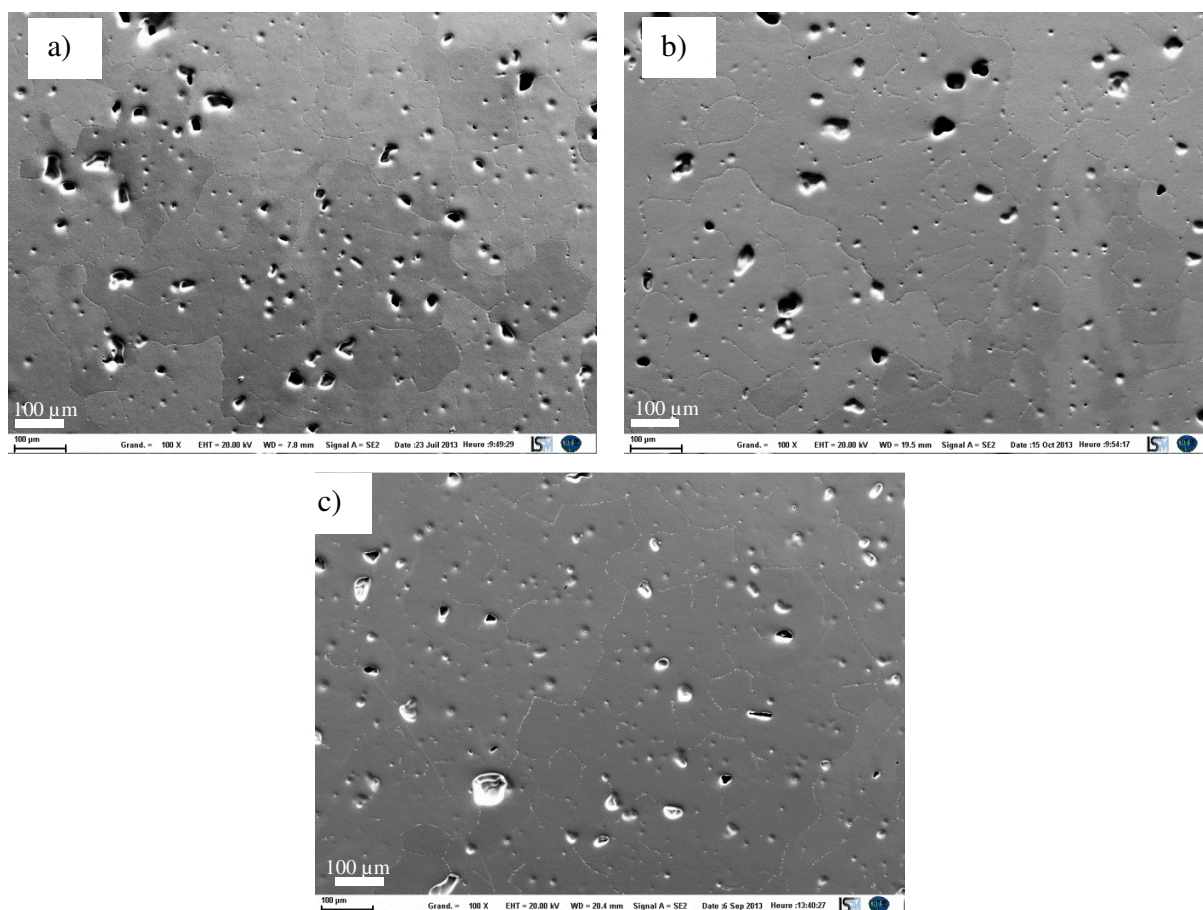


Figure 48 : Observation MEB(SE) du CROP 5 (a), Ref ETPA (b) et Ref ETP1 (c) à 3,6mm de profondeur

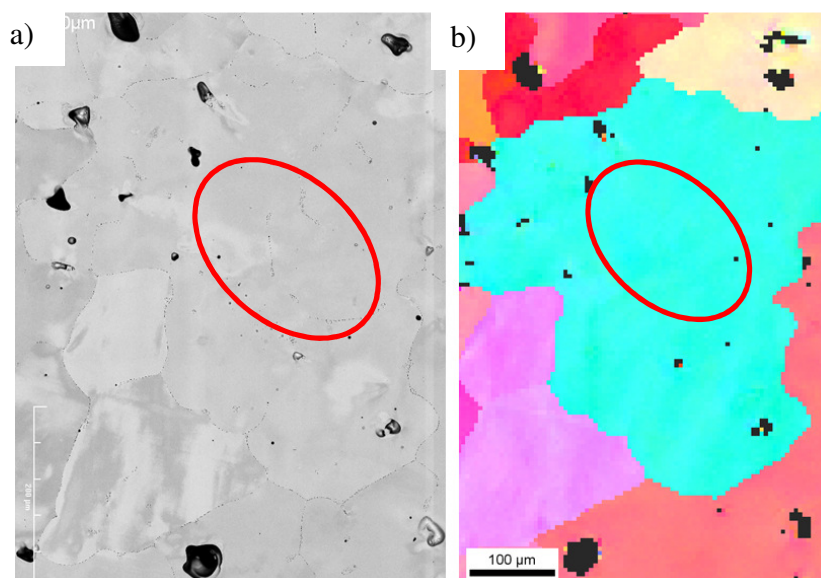


Figure 49 : Corrélation imagerie MEB(BSE) (a) et cartographie d'orientation (b) selon TD du CROP 5. Mise en évidence de précipités alignés intergranulaires et intragranulaires (cercle rouge)

Concernant la localisation de la précipitation, la corrélation entre les cartographies d'orientation résultant des analyses EBSD et l'imagerie MEB, présentée sur la figure 49 dans le cas du CROP 5, a permis de mettre en évidence la présence de précipités alignés intergranulaires et intragranulaires. Cependant, nous n'avons pas observé de différences notables dans les fractions correspondant aux précipités intergranulaires et intragranulaires entre tous ces CROPS (Ref ETP-A, Ref ETP-1, 3, 5 et 6). On notera également la présence d'espaces eutectiques plus ou moins larges et nombreux (fonction de la concentration en oxygène) dont la localisation sera abordée par la suite.

Série 2 : Les échantillons synthétiques à teneur en plomb moyenne [YAM10]

- 7.3a :  $\text{Pb/O} = 260\text{ppm} / 58\text{ppm} = 4,48$
- 7.3b :  $\text{Pb/O} = 315\text{ppm} / 274\text{ppm} = 1,15$
- 8.1 :  $\text{Pb/O} = 308\text{ppm} / 845\text{ppm} = 0,36$

Les analyses effectuées par Yamdjeu [YAM10] sur ces échantillons synthétiques nous permettent de mettre encore une fois en évidence la densification de la précipitation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Alors que dans 7.3a aucun oxydure n'est mis en évidence, on observe une densification de la précipitation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  entre 7.3b dans lequel les précipités sont alignés et 8.1 dans lequel les précipités sont alignés ou sous formes d'espaces plus ou moins larges (*cf* figure 50). Ces oxydures ont dans ces deux derniers échantillons des tailles similaires à celles observées dans les échantillons de la première série. Cependant, contrairement à la première série d'échantillons, quelques précipités d'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  sont observés principalement sous forme de précipités mixtes principalement, dans 7.3b et 8.1 (peu de boules coco observés), et uniquement sous forme de boules coco, aléatoirement répartis dans la matrice dans 7.3a.



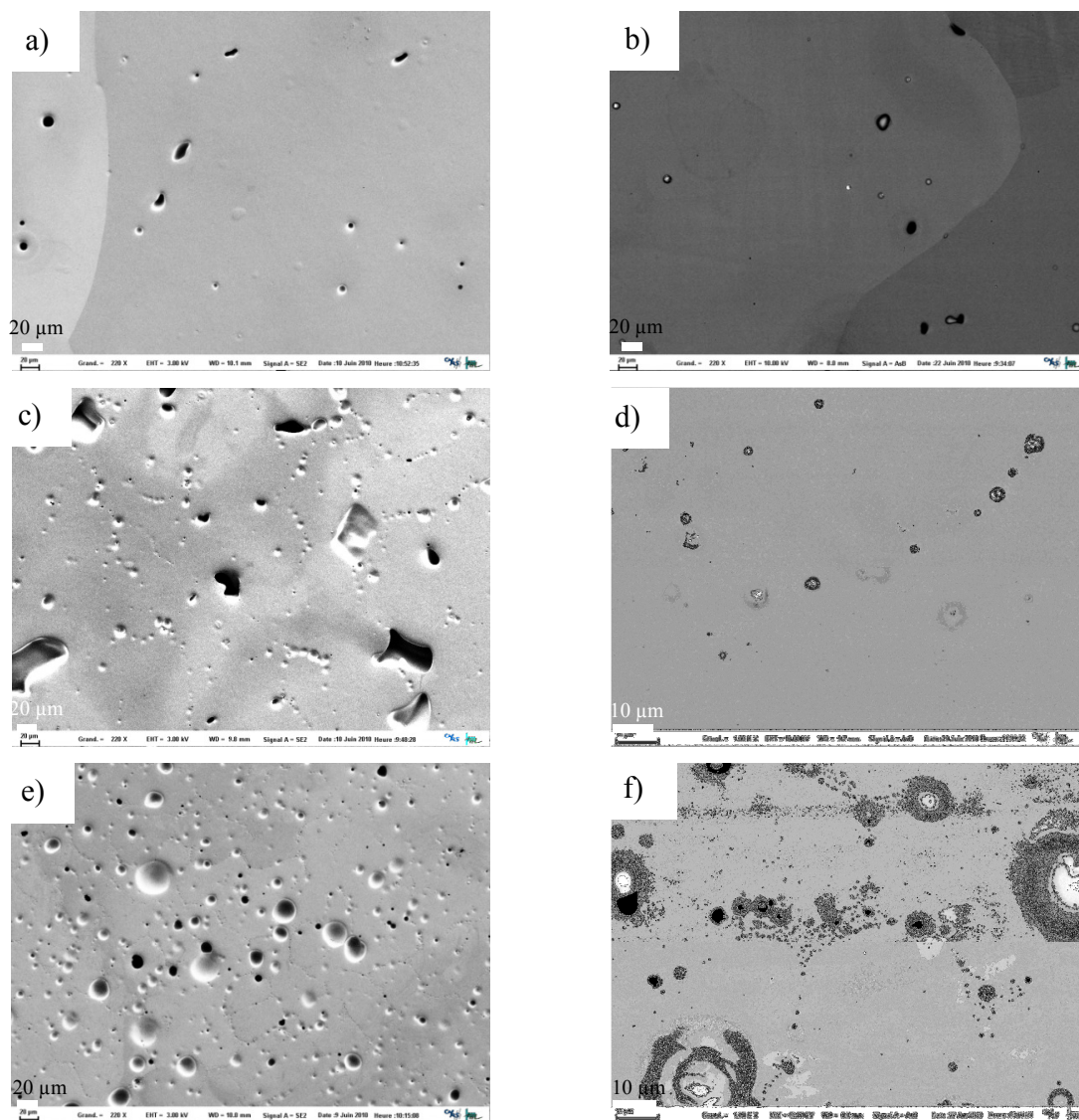


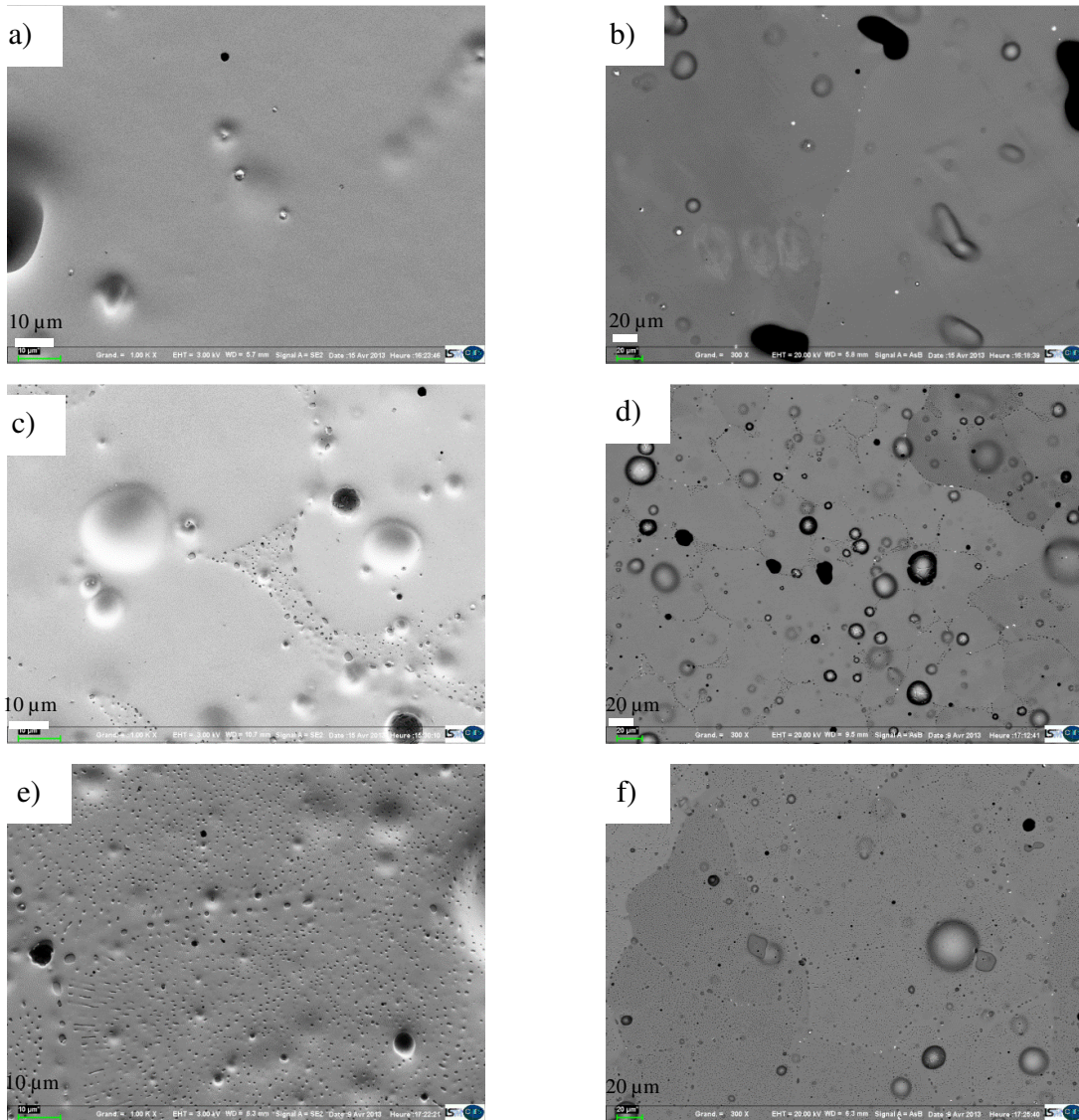
Figure 50: Observation MEB des échantillons synthétiques 7.3a SE(a), BSE(b), 7.3b(c), BSE(d) et 8.1(e), BSE(f) [YAM10]

### Série 3 : Les échantillons synthétiques à forte teneur en plomb

- 15.1 :  $\text{Pb/O} = 882\text{ppm} / 159\text{ppm} = 5,55$
- 16.1 :  $\text{Pb/O} = 945\text{ppm} / 1145\text{ppm} = 0,65$
- 20.5 :  $\text{Pb/O} = 946\text{ppm} / 5044\text{ppm} = 0,19$

Encore une fois les micrographies effectuées sur ces échantillons (*cf.* figure 51) témoignent d'une densification de la précipitation d'oxydules avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Alors que l'échantillon 15.1 (fig. 51 a et b) ne présente aucun oxydule, on observe de très nombreux oxydules principalement présents sous forme d'espaces larges dans l'échantillon 16.1 (fig. 51 c et d) et une structure entièrement composée d'eutectique dans 20.5 (fig. 51 e et f). On notera que 5044ppm correspond à une concentration en oxygène située au-dessus de celle

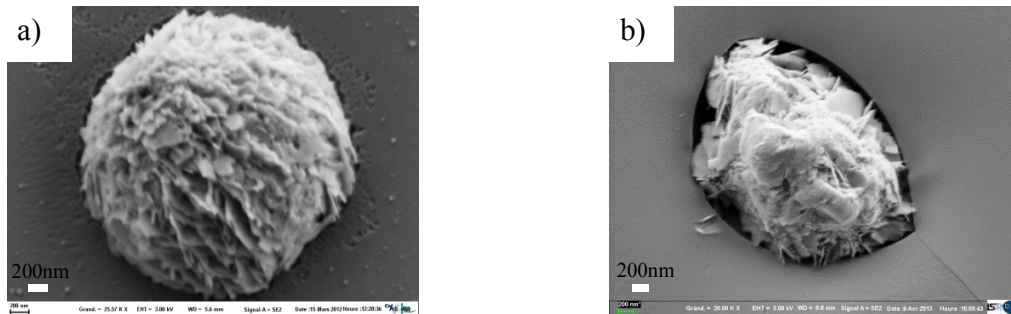
correspondant au début de la vallée eutectique (4000ppm) présentée sur le diagramme ternaire Cu-O-Pb. On se trouve ainsi dans un domaine hypereutectique et le liquide au lieu de solidifier (Cu), solidifie d'abord  $\text{Cu}_2\text{O}$  ce qui explique l'absence de grains de cuivre libres de précipités. Cependant les concentrations rencontrées cet échantillon étant très éloignées de celles rencontrées sur le système de coulée continue, nous ne nous attarderons pas plus sur cet échantillon.



**Figure 51 : Observation MEB des échantillons synthétiques 15.1 SE (a) BSE (b), 16.1 SE (c) BSE (d) et 20.5 SE(e) et BSE (f)**

L'échantillon 15.1, exempt d'oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$ , présente de nombreux précipités boules coco (plus nombreux que dans 7.3a) aléatoirement réparties dans la matrice et aux niveaux des joints de grains. On notera que si les précipités boules coco sont circulaires lorsqu'ils semblent être intragranulaires (mise en évidence des grains grâce au contraste cristallographique en

imagerie BSE), ils prennent une forme ovale lorsqu'ils sont intergranulaires (*cf.* figure 52). Même s'il s'agit ici de précipités d'oxydes de plomb  $PbO$ , ces observations sont cohérentes avec les travaux de Scherrer [SCHE06] qui montre que la forme des précipités de plomb dans du cuivre est directement reliée à l'énergie du joint de grain et donc à la valeur de désorientation associée.



**Figure 52 : Observation MEB (SE) de précipités "boules coco" intragranulaire (a) et intergranulaire (b)**

Nous retiendrons de ces trois séries d'échantillons que les observations réalisées ont montré une densification de la précipitation en oxydure  $Cu_2O$  avec l'augmentation de la concentration en oxygène et pour des teneurs en plomb constantes dans chacune des séries. Nous avons pu également mettre en évidence la présence de boules coco et de précipités mixtes dans les deuxième (échantillons synthétiques à teneur moyenne en plomb) et troisième séries d'échantillons (échantillons synthétiques à forte teneur en plomb). Afin d'expliquer la présence de ces oxydes de plomb  $PbO$ , nous nous intéressons maintenant à l'étude de l'influence du plomb sur la précipitation.

### 1.3.3. Influence du plomb

D'après les trois séries d'échantillons étudiées précédemment, on peut noter que l'introduction de plomb entraîne la formation de précipités boules coco circulaires (intragranulaires) ou ovales (intergranulaires) et/ou de précipités mixtes. Effectivement, alors que dans la première série d'échantillons, très pauvre en plomb (quelques ppm), aucun précipité mixte ou boule coco n'est observé, de nombreux précipités  $PbO$  sont présents dans les séries à forte et moyenne teneur en plomb. L'aspect quantitatif du plomb sur la précipitation est cependant difficile à aborder en comparant ces trois séries entre elles car les concentrations en oxygène d'une série à l'autre ne sont pas similaires. Ainsi, afin d'étudier cet aspect, nous comparons les échantillons disponibles qui possèdent une concentration en oxygène constante et une concentration en plomb qui varie. Encore une fois, pour éviter une influence des conditions



d'élaboration sur la précipitation, nous comparons dans un premier temps des échantillons élaborés par la même méthode : les échantillons synthétiques 7.3a (Pb/O = 260ppm/58ppm) et 15.1 (Pb/O = 882ppm/159ppm), les échantillons industriels CROP 5 (Pb/O = 9ppm/258ppm) et Ref ETP-B (Pb/O = 500ppm/250ppm). Cependant, malgré des conditions d'élaboration différentes, nous comparerons également par la suite les échantillons CROP 3 (Pb/O = 3ppm/619ppm) et Synth.1 (192ppm/609ppm).

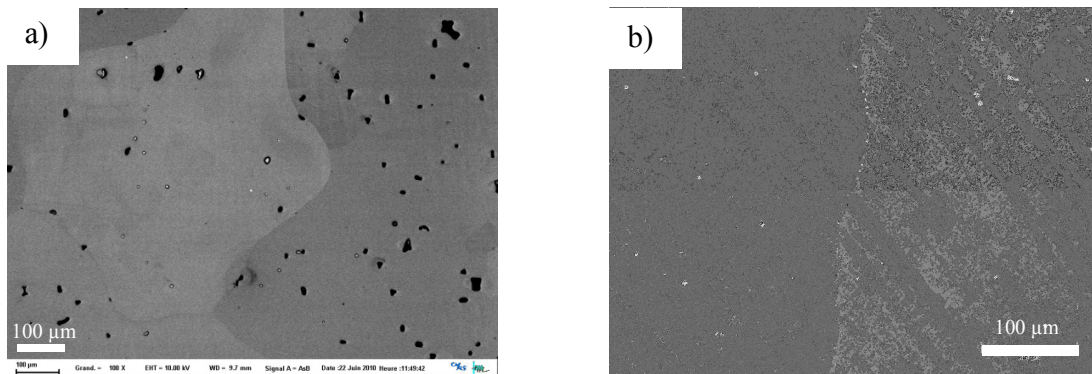


Figure 53 : Observation MEB (BSE) des échantillons synthétiques 7.3a (a) et 15.1 (b)

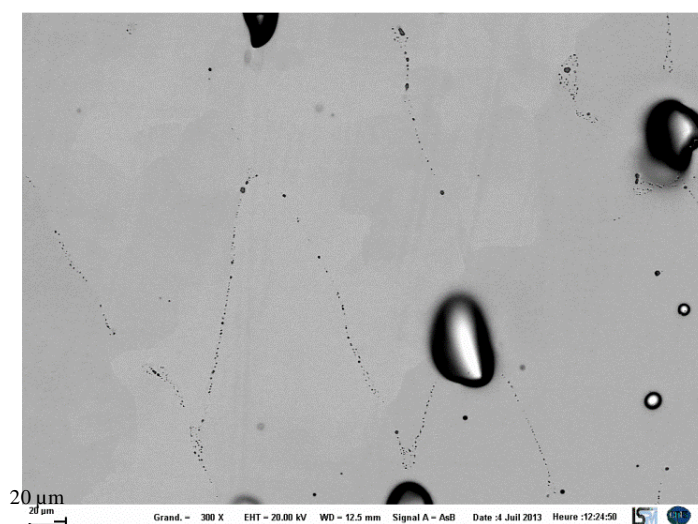
Le nombre de précipités boules cocos observé dans l'échantillon 15.1 est largement supérieur à celui observé dans l'échantillon 7.3a (*cf.* figure 53). Ce résultat paraît tout à fait logique étant donné les concentrations en plomb rencontrées et nous permet de conclure qu'il y a une densification de la précipitation de boules coco avec l'augmentation de la concentration en plomb.

Nous rappelons que nous avons calculé précédemment grâce aux travaux de Clavaguera-Mora *et al.* sur le diagramme de phase ternaire Cu-O-Pb [CLA99] et aux calculs que nous avons effectués à partir du diagramme binaire Cu-O, l'influence théorique du plomb sur la précipitation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ainsi, l'introduction de 200ppm de plomb dans un échantillon contenant 300ppm de plomb diminue de 26% la fraction volumique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formés. Théoriquement nous avons donc mis en évidence une diminution de la quantité d'oxydules formée avec l'introduction de plomb dans le cuivre. On rappelle également, comme l'ont conclu Tissier et Perrot, que l'introduction d'une quantité suffisante de plomb (pour un rapport Pb/O >3) empêche le liquide de rejoindre la vallée eutectique située entre 1065°C et 1040°C et donc de former des précipités  $\text{Cu}_2\text{O}$  [TIS09]. Afin d'étudier cette influence du plomb sur la diminution de la quantité d'oxydules formés, nous nous penchons sur la caractérisation de l'échantillon 15.1 (Pb/O = 882ppm/159ppm = 5,55). Sans plomb, d'après les équations données dans le chapitre A, cet échantillon devrait contenir



théoriquement 0,14% massique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  soit 0,21% de fraction volumique d'oxydules. Or dans cet échantillon, aucun oxydule n'a été observé ce qui confirme les prévisions effectuées par Clavaguera-Mora *et al.* et qui conforte l'hypothèse de Tissier et Perrot concernant l'existence d'une valeur seuil du rapport Pb/O qui empêcherait la formation des oxydules.

Il est important de noter que si on pense qu'une fraction volumique si faible d'oxydules serait délicate à mettre en évidence, la caractérisation de l'échantillon Ref-ETP1 (Pb/O = 13ppm / 212ppm) dont la micrographie est présentée figure 54, pauvre en plomb et possédant une teneur en oxygène proche de 15.1 (Pb/O = 882ppm/159ppm) nous montre le contraire. La présence d'oxydules même en très faible concentration est facilement décelable en imagerie MEB.

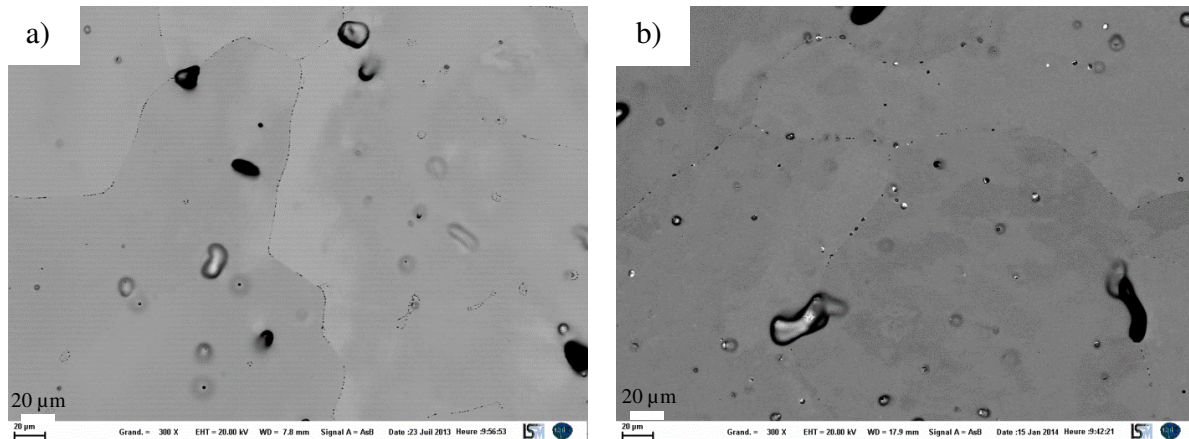


**Figure 54 : Observation MEB (BSE) de l'échantillon Ref-ETP1**

La comparaison des micrographies des CROPS 5 et Ref ETP-B nous permet de confirmer les prédictions de Clavaguera-Mora *et al.* concernant la diminution de la précipitation d'oxydules avec l'augmentation de la concentration en plomb car comme le montre la figure 55, la densité surfacique d'oxydules dans l'échantillon Ref ETP-B est inférieure à celle observée dans le CROP 5. On notera également que si l'introduction de plomb semble augmenter la taille des oxydules (CROP 5 :  $\varnothing \sim 1\mu\text{m}$  / Ref ETP-B :  $\varnothing \sim 1,5\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ ), il provoque une distribution de la précipitation discontinue.

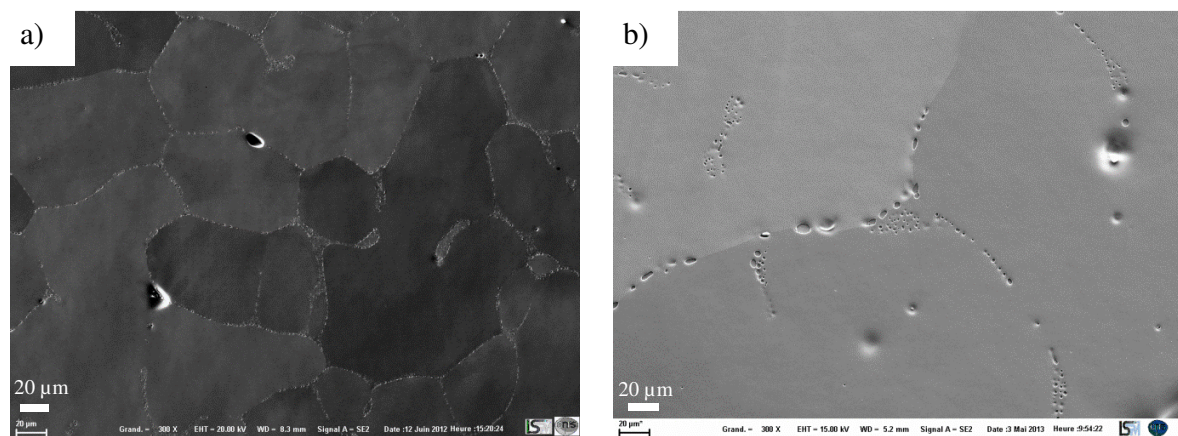
Malgré des conditions d'élaboration différentes, nous avons tenu à comparer l'échantillon industriel CROP 3 (Pb/O = 3ppm / 619ppm) à l'échantillon synthétique Synth.1 (192ppm / 609ppm). Comme le montre la figure 56, alors que dans le CROP 3, la précipitation est continue et composée de nombreux espaces eutectiques larges, dans Synth.1, la précipitation est discontinue et majoritairement composée d'oxydules (quelques « boules coco » et précipités

mixtes observés). On notera également une dispersion de taille des précipités plus importante dans Synth.1 ( $\varnothing_{\text{moy}} \sim 250\text{nm}-5\mu\text{m}$ ) que dans le CROP 3 ( $\varnothing_{\text{moy}} \sim 200\text{nm}-1,5\mu\text{m}$ ).



**Figure 55 : Observation MEB(BSE) des échantillons CROP 5 (a) et Ref ETP-B (b)**

Encore une fois, il semblerait que le plomb entraîne une augmentation de la taille des oxydules et provoque une distribution plus discontinue de la précipitation. Cependant il est difficile d'affirmer qu'il s'agisse uniquement d'un effet du plomb étant donné les conditions de refroidissement différentes qui pourraient également avoir une influence sur la précipitation. Enfin, on notera que malgré cette différence de taille de précipités entre ces deux échantillons qui rend délicate la comparaison de la proportion surfacique des précipités, il semblerait que le plomb diminue la proportion surfacique d'oxydules formée.



**Figure 56 : Observation MEB/SE des échantillons CROP 3 (a) et Synth.1 (b)**

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'oxygène et du plomb sur la densification de la précipitation, respectivement en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et en  $\text{PbO}$  et montré que le plomb semble entraîner une diminution de la quantité d'oxydules formée voire leur non formation pour

---

des rapports Pb/O élevés (cas de l'échantillon synthétique 15.1, Pb/O =5,55). De plus le plomb augmenterait la taille des oxydules et serait à l'origine des discontinuités de la précipitation observées. Cependant, si nous avons conclu sur le rôle de l'oxygène et du plomb sur la précipitation, nous n'avons abordé que très brièvement la question de la localisation des précipités que nous développons ainsi dans le paragraphe ci-après.

#### 1.3.4. Influence du rapport Pb/O

Nous avons mis en évidence la présence d'oxydules et de précipités mixtes alignés et sous forme d'espaces plus ou moins larges et de précipités boules coco. Le contraste cristallographique obtenu en imagerie MEB montre que ces boules coco semblent être réparties aléatoirement dans la matrice ou alignées le long de joints de grains. Concernant les oxydules et précipités mixtes, d'après l'imagerie effectuée, il semble plus difficile de se prononcer quant à la localisation de ces types de précipités (*cf.* figure 46 par exemple).

De manière générale il est très délicat de se baser uniquement sur le contraste cristallographique (dépendant du matériau et des réglages MEB) pour étudier la localisation de la précipitation. Nous avons donc eu recours aux analyses d'orientation cristallographique, ou analyses EBSD afin de déterminer la localisation des précipités. Ce type d'analyse a été effectué sur des échantillons qui ont ensuite été sollicités mécaniquement (échantillons industriels et synthétiques). On notera que les échantillons synthétiques possédant une dénomination autre que Synth. n'ont pas été sollicités mécaniquement car leurs dimensions ne permettraient pas le prélèvement d'éprouvettes de traction.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence trois types d'espaces composés en grande majorité d'oxydules (*cf.* figure 57) que nous tentons d'expliquer à partir de *scénarii* basés sur la croissance dendritique.

Ces trois types d'espaces dessinent des formes particulières similaires qui témoignent d'une croissance dendritique au cours de la solidification. Ainsi dans ces trois cas de figure, la précipitation est interdendritique.

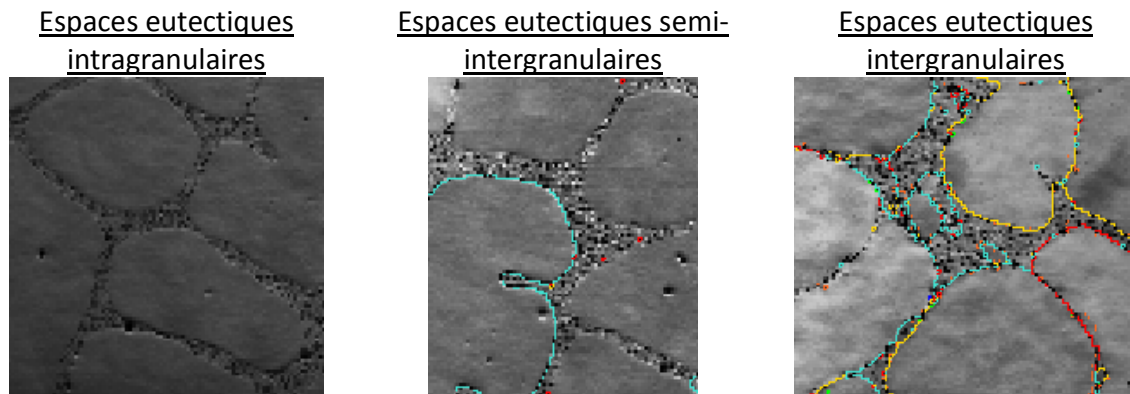


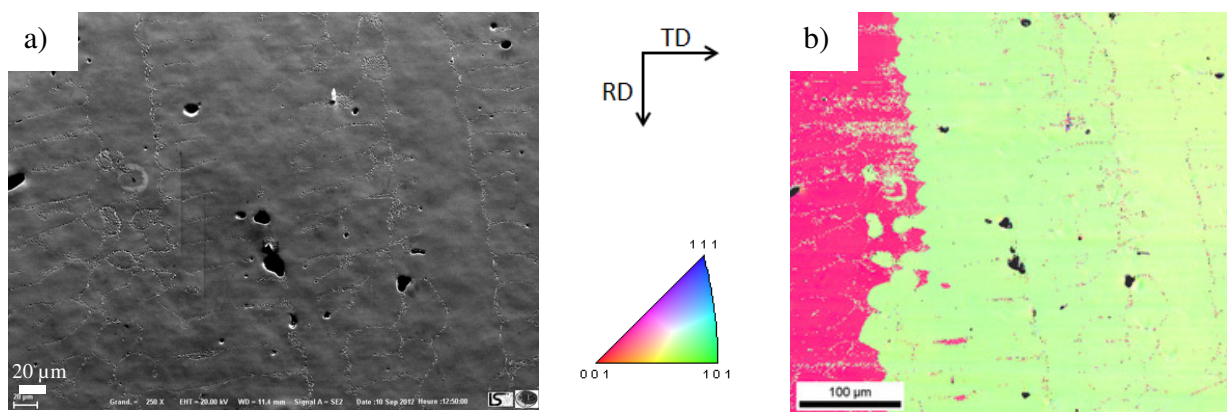
Figure 57 : Cartographie d'orientation en indice de qualité + tracé des joints de grains

➤ Espace eutectique intragranulaire :

Il est important de noter qu'une précipitation interdendritique n'est pas nécessairement intergranulaire. Effectivement, comme le montre la figure 58, on imagine aisément deux cas de figure simple dans lesquels le liquide chargé en oxygène et en plomb du fait de la faible solubilité de ces éléments dans la phase (Cu) se retrouve piégé entre deux zones solides de même orientation (le premier cas concernant un liquide piégé entre deux branches d'une même dendrite et le deuxième cas un liquide piégé entre une dendrite et une de ses ramifications). La largeur des espaces eutectiques formés dépendra directement des concentrations initiales en oxygène et en plomb comme nous l'avons exposé précédemment. On peut donc former des espaces eutectiques larges intragranulaires comme des précipités intragranulaires alignés le long des dendrites comme nous le montre la corrélation entre imagerie SE et cartographie d'orientation présentée figure 59. Cela nous montre qu'il est très délicat de se baser uniquement sur la distribution de la précipitation pour conclure quant au caractère intergranulaire ou intragranulaire des précipités.



Figure 58 : Schéma de croissance dendritique expliquant la précipitation intragranulaire



**Figure 59 : Observation MEB (SE) de la précipitation interdendritique (a) et cartographie d'orientation (TD) correspondante (b). Mise en évidence de la précipitation intragranulaire et semi intergranulaire**

➤ Espaces eutectiques semi intergranulaires et intergranulaires

Comme nous l'avons montré précédemment (*cf.* figure 47), il est relativement aisé d'expliquer la précipitation intergranulaire à partir de la saturation en oxygène et en plomb du liquide piégé entre deux dendrites provenant de deux germes distincts donc possédant deux orientations différentes. Cependant nous avons observé des différences au niveau de ces espaces eutectiques intergranulaires. Effectivement soit l'espace possède une orientation différente des grains voisins, auquel cas nous parlons d'espaces eutectiques intergranulaires, soit il possède l'orientation d'un des deux grains voisins, auquel cas nous parlons d'espaces semi-intergranulaires (*cf.* figure 58).

On notera au passage que de la même façon que pour la précipitation, la croissance dendritique permet également d'expliquer la présence de porosités intragranulaires dans le cas où l'on considère que la porosité provient d'un apport insuffisant de liquide à l'interface entre deux fronts solides. Cette hypothèse semble vérifiée au vue de la figure 59 qui permet d'affirmer que les porosités intragranulaires observées, sont bels et bien interdendritiques.

Nous nous intéressons désormais au facteur déterminant de la localisation de ces précipités. Nous rappelons que la présence d'espaces eutectiques dépend non seulement de la quantité initiale d'oxygène dans le liquide mais également du rapport Pb/O. Parmi les échantillons industriels et les échantillons synthétiques (Synth.), seul l'échantillon Synth. 2 (Pb/O = 0,54) présente de nombreux espaces eutectiques larges intergranulaires. Pour tous les autres échantillons (Synth. et CROPS) nous avons observé majoritairement des précipités alignés intragranulaires et intergranulaires ainsi que des espaces eutectiques intragranulaires et semi-



intergranulaires. Il semblerait qu'il y ait donc une influence du rapport Pb/O sur la localisation des espaces eutectiques. Effectivement, il existerait une gamme du rapport Pb/O qui favoriserait la formation d'espaces eutectiques intergranulaires. Alors que pour des rapports Pb/O faibles (proche de 0) et élevés (=2,91 en l'occurrence pour Synth.3) les espaces eutectiques formés sont majoritairement intragranulaires et semi-intergranulaires, pour un rapport intermédiaire (Synth.2, Pb/O = 0,54) ces espaces sont majoritairement intergranulaires.

Cependant, si le rapport Pb/O semble jouer un rôle sur la localisation des espaces eutectiques, les observations microstructurales (notamment celle de Ref ETP-B présentée figure 55) nous rappelle qu'il est important de prendre également en compte la concentration d'oxygène pour prévoir ou non la présence d'espaces eutectiques intergranulaires. Effectivement, une concentration en oxygène insuffisante ne permettra de former des espaces eutectiques larges. Par exemple, dans le cas du CROP de type B (Pb/O = 500/250 = 2), aucun espace eutectique n'a été observé et la précipitation n'est composé que de précipités alignés (oxydules, « boules coco » et mixtes). Autrement dit, un échantillon possédant un rapport similaire à Synth.2 ne formerait pas nécessairement d'espaces eutectiques si la concentration en oxygène est trop faible (ex : Pb/O = 100ppm/200ppm = 0,5).

#### 1.4. Conclusions sur l'étude de l'oxygène et du plomb sur la précipitation

Les macrographies obtenues à partir des attaques chimiques réalisées sur les sections transverses des CROPS ont permis de souligner que les conditions de refroidissement semblent varier sur la coulée continue et pourraient être à l'origine de la présence d'états de porosité anormalement développés (cas du CROP 6). On notera également que contrairement aux CROPS dits de référence (Ref. ETP-1, Ref ETP-1 et Ref ETP-B) dans lesquels des grains colonnaires croissent depuis la surface et se rejoignent au centre de l'échantillon, tous les CROPS criqués étudiés (CROP 5 et CROP 6 notamment), présentent des distributions de taille de grains bien plus aléatoires. Cependant la comparaison des états de précipitation de CROPS ayant, d'après les macrographies, subi des refroidissements différents et possédant des compositions chimiques similaires, nous a permis de conclure que les éventuelles variations de conditions de refroidissement rencontrées sur la coulée continue n'entraînent pas de modifications notables de la précipitation.

---

Les caractérisations microstructurales de CROPS et d'échantillons synthétiques ont permis de mettre en évidence le rôle de l'oxygène et du plomb sur la précipitation. Ainsi, deux familles de précipités ont été observées lors de l'analyse des nombreux échantillons étudiés : des oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  présents sous forme de précipités circulaires alignés ou sous forme d'espaces larges et des oxydes de plomb  $\text{PbO}$  présents sous forme de plaquettes enchevêtrées réparties aléatoirement dans la matrice ou alignés aux joints de grains (précipités « boules coco »). On a également observé des plaquettes enchevêtrées accolées aux  $\text{Cu}_2\text{O}$  (précipités mixtes).

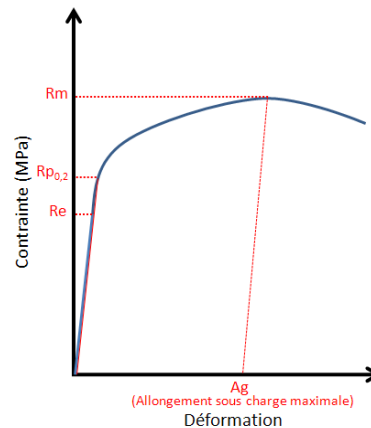
Concernant l'influence de ces deux impuretés sur la précipitation, nous avons observé une densification de la précipitation d'oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec l'augmentation de la concentration en oxygène, tout à fait cohérent avec le diagramme de phase binaire  $\text{Cu-O}$ . De plus, nous avons mis en évidence le rôle du plomb sur la précipitation dans un système cuivre-oxygène. L'introduction de plomb entraîne une diminution de la quantité d'eutectique voire empêche sa formation pour des rapports  $\text{Pb/O}$  élevés confirmant les études de Clavaguera-Mora *et al.* [CLA99] *et al.* et de Tissier et Perrot [TIS09] et entraîne la formation de précipités sous forme de plaquettes enchevêtrées (densité surfacique de  $\text{PbO}$  d'autant plus élevée que la concentration en plomb est élevée).

Enfin nous avons pu mettre en évidence trois localisations différentes d'espaces eutectiques, dont les formes géométriques témoignent d'une croissance dendritique. Le rapport  $\text{Pb/O}$  semble déterminer la localisation de ces derniers. Effectivement il existerait une gamme du rapport  $\text{Pb/O}$  (autour de 0,5) qui favoriserait la formation d'espaces eutectiques intergranulaires. Pour les rapports plus faibles et plus élevés, on rencontrerait donc uniquement des espaces eutectiques intragranulaires et semi-intergranulaires. Si nous avons émis une hypothèse quant à l'importance qu'aurait ce rapport dans la localisation des espaces eutectiques, nous avons rappelé que le rapport  $\text{Pb/O}$  seul ne suffisait pas à prédire la formation de ce genre d'espace et qu'il était essentiel de prendre également en considération la concentration en oxygène.

## 2. Essais de traction *in situ* : caractérisations mécaniques

On rappelle que les essais de traction *in situ* ont pour but de reproduire le phénomène de fissuration observé en sortie de roue à gorge sur une zone de la barre de coulée au niveau de laquelle des contraintes de traction s'exercent sous l'effet du poids de cette dernière. Ces essais nous permettent d'avoir accès à différentes grandeur mécaniques à partir desquelles nous tenterons d'expliquer la fissuration des CROPS 5 et 6 à savoir :

- La limite élastique conventionnelle  $R_{p0,2}$
- La contrainte maximale  $R_m$
- L'allongement sous charge maximale  $A_g$



Le but des travaux étant d'expliquer l'influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques, nous étudions l'effet de l'oxygène et du plomb ainsi que du rapport Pb/O, qui semble déterminant dans l'état de précipitation, sur les trois grandeurs mécaniques mesurées pour chaque essai. Le but de tels essais étant de simuler le phénomène de fissuration rencontré sur la coulée continue, de nombreux essais à chaud ( $650^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ ) ont également été effectués en plus des essais à température ambiante, ce qui nous permet également d'étudier l'influence de la température sur les propriétés mécaniques mais aussi l'influence de l'oxygène et du plomb en température.

Il est important de souligner que les éventuelles variations de conditions de refroidissement que l'on peut rencontrer d'un échantillon à un autre pourraient avoir une influence considérable sur des paramètres microstructuraux (taille de grains et état de porosité) et donc *a priori* sur les propriétés mécaniques. Ces variations microstructurales que l'on rencontre également entre les éprouvettes d'un même CROP (effet de la profondeur de prélèvement) soulèvent un problème statistique : il est impossible de réaliser deux essais de traction sur deux éprouvettes strictement identiques. Ce problème est d'autant plus important que le nombre de grains sollicité est faible (*cf.* Chap.A.1.2). Il faut donc apporter un regard critique quant aux conclusions que l'on peut présenter sur l'influence des impuretés sur les propriétés mécaniques.



Enfin, concernant les conclusions à tirer quant au comportement mécanique de la barre coulée à partir des grandeurs mesurées sur les éprouvettes de traction, il est important de noter qu'il pourrait y avoir un effet d'échelle important et que le comportement mécanique de l'éprouvette de micro-traction, ne comportant que très peu de grains, ne soit pas représentatif de celui de la barre de coulée sur le système de production.

Différents essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes prélevées à la même profondeur dans les nombreux CROPS (*cf.* Chap.B.3.2.1). Alors que dans les CROPS le sens de prélèvement nous paraît primordial dans le but de simuler la fissuration observée en sortie de roue, ce paramètre nous semble peu important dans les échantillons synthétiques, dans lesquelles le prélèvement est réalisé de façon arbitraire.

Les essais de traction à température ambiante ont été effectués sur les éprouvettes .2 (prélevées à 1,2mm de profondeur depuis la zone de peau), les essais à 650°C sur les éprouvettes .3 (excepté pour les CROP 3 et 5 pour lesquels des problèmes de contrôle de température sont apparus durant les essais sur les éprouvettes .3. Les essais à 650°C ont donc été effectués sur les éprouvettes .6) et à 800°C sur les éprouvettes .5. Les éprouvettes .1 et .4 ont été utilisées afin de mettre en évidence une influence du recuit sur les propriétés mécaniques mais cet effet ne sera pas discuté dans ce manuscrit. On notera que dans le cas du CROP 6 les fissures observées sur la surface côté gorge, apparues très probablement en sortie de roue de coulée nous ont empêché de réaliser des essais sur les éprouvettes .1, .2 et .3. Ainsi pour ce CROP, l'essai à température ambiante a été réalisé sur l'éprouvette .6 et l'essai à 650°C sur l'éprouvette .4.

### 2.1.1. Influence de l'oxygène

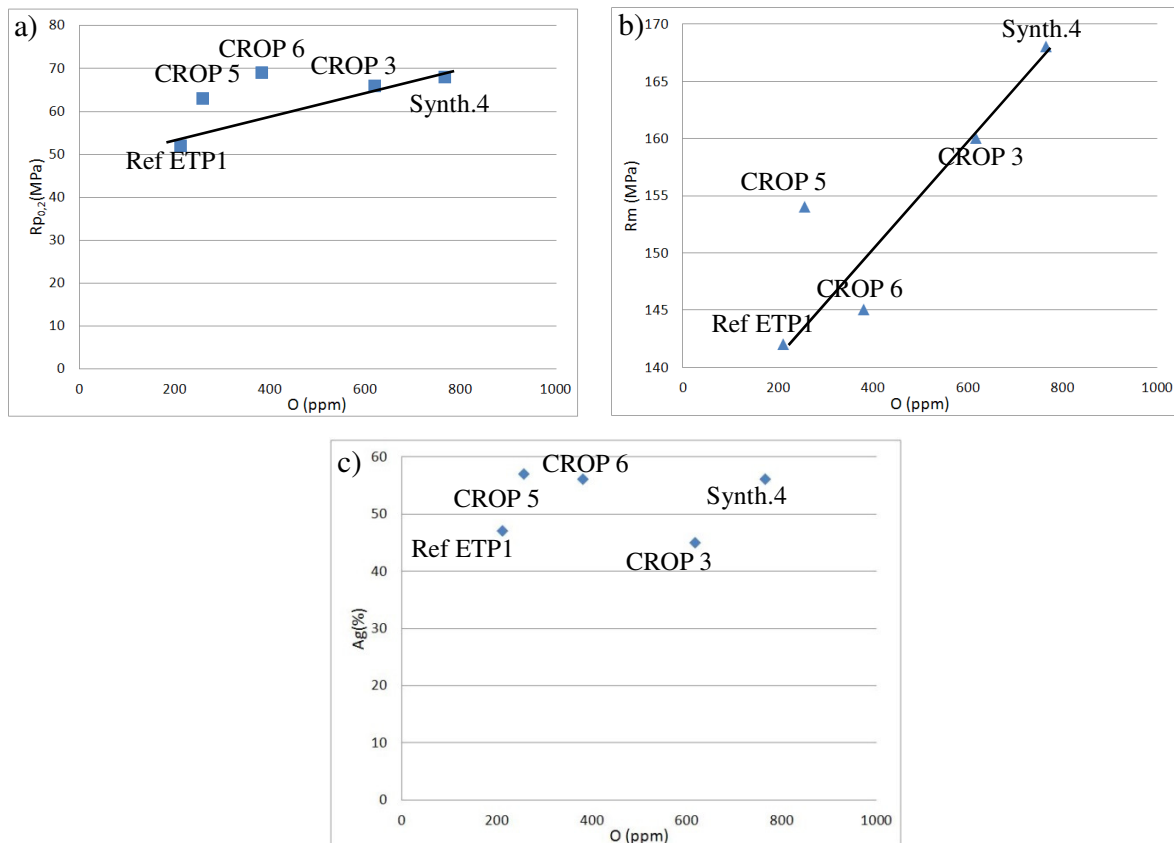
Afin d'étudier l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du cuivre, nous sélectionnons les échantillons de la série 1.

- Ref ETP-1 (Pb/O = 13ppm/212ppm)
- Ref ETP-A (Pb/O = 19ppm/291ppm)
- CROP 5 (Pb/O = 9ppm/256ppm)
- CROP 3 (Pb/O = 3ppm/619ppm)
- Synth. 4 (Pb/O = 0ppm/766ppm)
- CROP 6 (Pb/O = 16ppm/382ppm)

Cependant, certains des essais effectués à température ambiante, n'ont pas été effectués à chaud et inversement.

A température ambiante :

Cet effet a été mis en évidence à partir des éprouvettes de tractions Ref ETP-1.2, CROP 5.2, CROP 6.6 , CROP 3.2 et Synth.4 (cf. figure 60)



**Figure 60 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag)**

Contrairement à ce qui est annoncé par Camurri et al. [CAM01], dans notre cas, l'augmentation de la concentration en oxygène ne semble pas avoir d'effet néfaste sur la ductilité du cuivre sur un produit brut de coulée. Il y aurait même un léger effet bénéfique quand on passe de 212ppm d'oxygène à 766ppm sur la limite d'élasticité conventionnelle (+27%) et la contrainte maximale (+19%). On notera qu'à température ambiante, les propriétés mécaniques de l'éprouvette CROP 5.2 ne permettent pas d'expliquer la fissuration du CROP 5 sur la coulée. Effectivement l'éprouvette CROP 5.2 présente de meilleures propriétés mécaniques que le CROP de référence ETP-1. Cependant on soulignera que concernant la limite élastique conventionnelle et la contrainte maximale, les CROPS criqués 5 et 6 s'éloignent des courbes de tendances linéaires tracés pour les échantillons jugés « bons » (Ref ETP-1, CROP 3 et Synth.4).

A 650°C :

L'influence de l'oxygène à 650°C a été étudiée grâce aux éprouvettes Ref ETP-1.3, CROP 5.3, Ref ETP-A.3, CROP 6.4, CROP 3.6. En observant la figure 61, on remarque que si à 650°C l'oxygène semble avoir un effet bénéfique sur la limite d'élasticité conventionnelle, il est compliqué de tirer une tendance concernant son influence sur la contrainte maximale et l'allongement sous charge maximale, grandeurs pour lesquelles une très grande disparité est observée. En se concentrant sur les échantillons prélevés dans les mêmes conditions, on notera tout de même que ces deux grandeurs sont inférieures dans les CROPS criqués (CROPS 5 et 6) par rapport aux CROPS de référence ETP-1 et ETP-A.

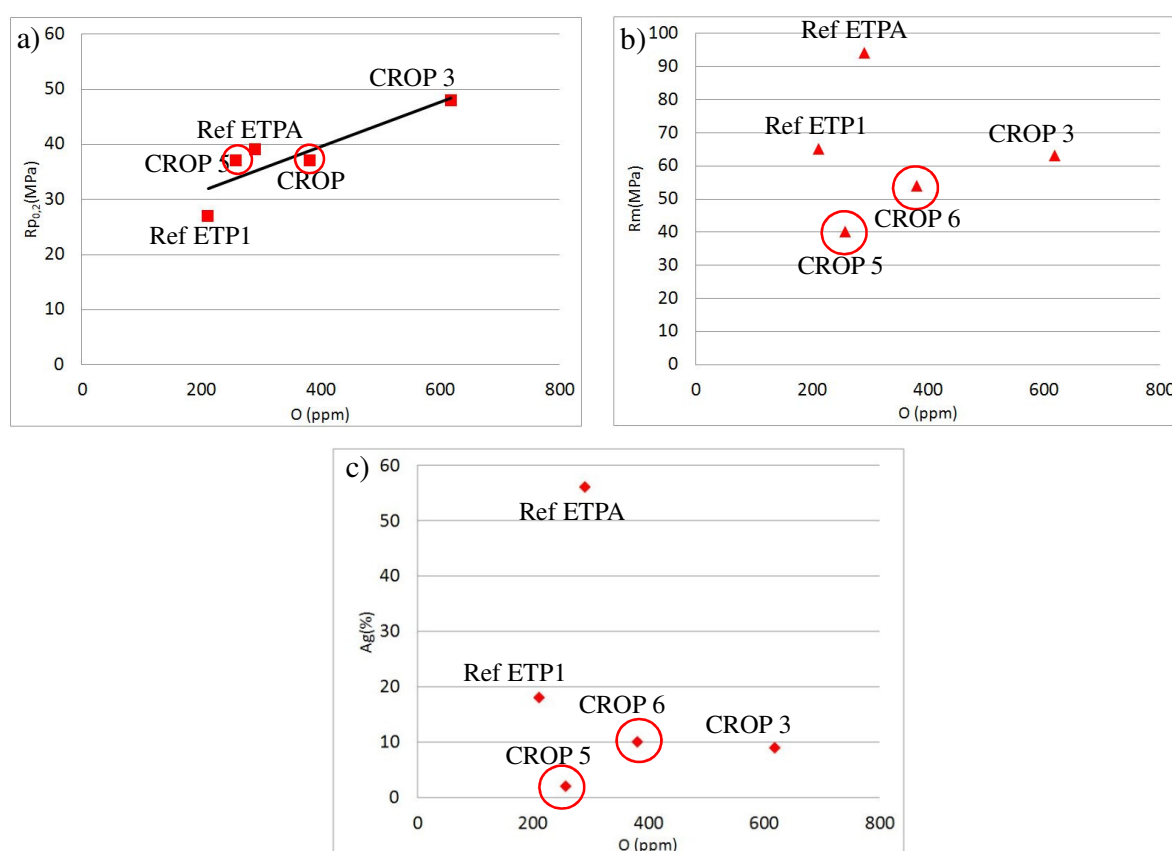


Figure 61 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag)

A 800°C :

L'influence de l'oxygène à 800°C a été étudiée grâce aux éprouvettes Ref ETP-1.5, CROP 5.5, Ref ETP-A.5, CROP 6.5, CROP 3.5 (cf. figure 62).

On observe une diminution flagrante des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la concentration en oxygène sur les quatre premières éprouvettes (Rp0,2 : -58%, Rm : -74%, Ag : -

95%). Il est délicat de conclure si l'augmentation des propriétés mécaniques entre le CROP 6 et le CROP 3 correspond réellement à un effet de l'oxygène et non des conditions d'élaboration car ce CROP a été prélevé dans des conditions bien différentes des autres CROPS (prélèvement au démarrage de la coulée continue)

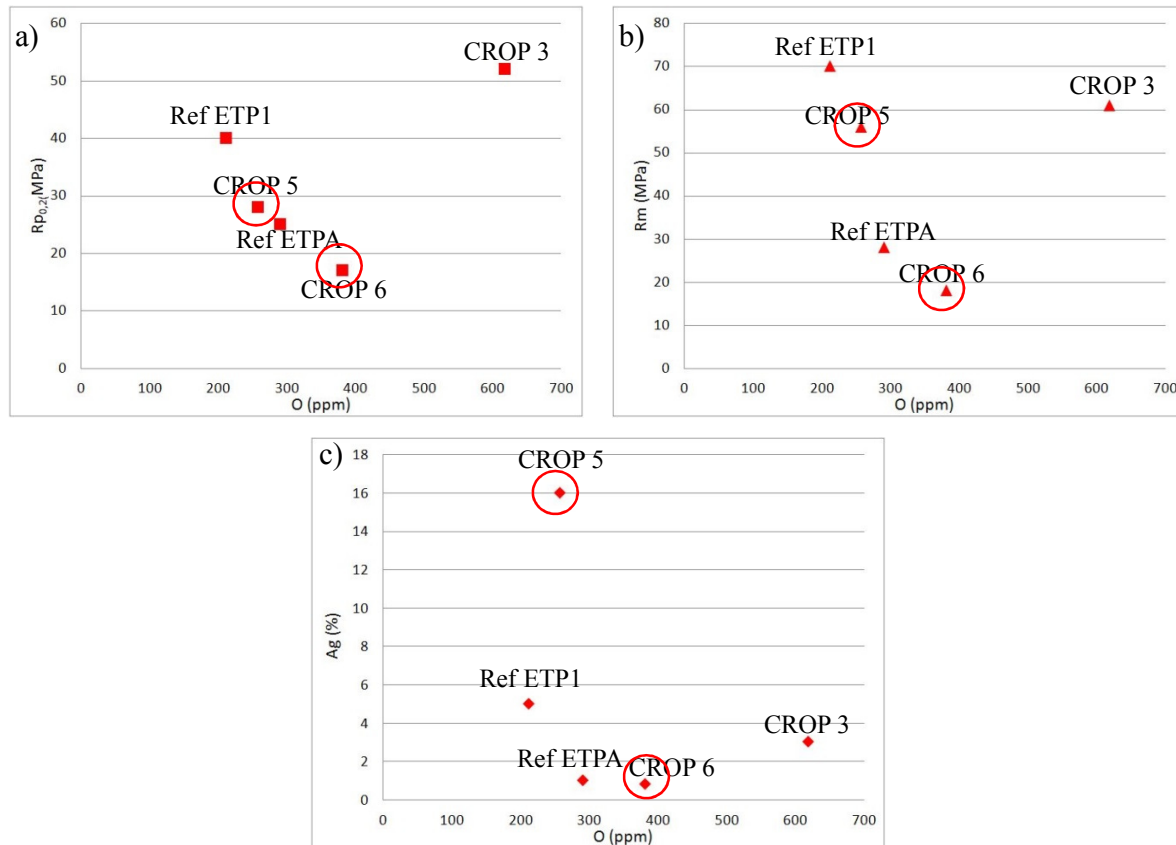


Figure 62 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à 800°C (a : Rp<sub>0,2</sub>, b : R<sub>m</sub> et c : Ag)

### 2.1.2. Influence du plomb

#### A température ambiante :

L'influence du plomb sur les propriétés mécaniques a été étudiée en comparant deux à deux les éprouvettes CROP 3.2 (Pb/O = 3ppm/619ppm) et Synth.1 (Pb/O = 192ppm /609ppm), CROP 5.2 (Pb/O = 9ppm/258ppm) et Synth. 3 (1050ppm/361ppm).

De la figure 63, on est amené à conclure que le plomb a un léger effet néfaste sur les propriétés mécaniques à température ambiante. Alors que pour des faibles variations de concentration en plomb (CROP 3 / Synth.1) cet effet est observé uniquement sur la contrainte maximale (-16%) pour des variations plus importantes (CROP 5 / Synth.3), on note une diminution des trois grandeurs mécaniques mesurées (Rp<sub>0,2</sub> et R<sub>m</sub> : - 16%, Ag : -26%).

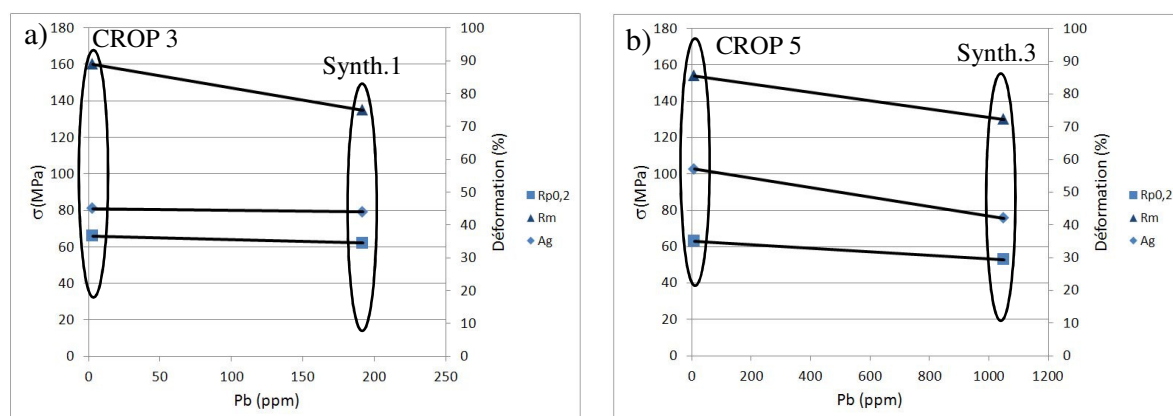


Figure 63 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : CROP 3 et Synth.1, b : CROP 5 et Synth.3)

A 650°C :

L'influence du plomb à 650°C a été étudiée sur CROP 3.6 (Pb/O = 3ppm/619ppm) et Synth.1 (Pb/O = 192ppm /609ppm), CROP 5.6 (Pb/O = 9ppm/258ppm) et Ref ETP-B.3 (Pb/O = 500ppm/250ppm) (cf. figure 64).

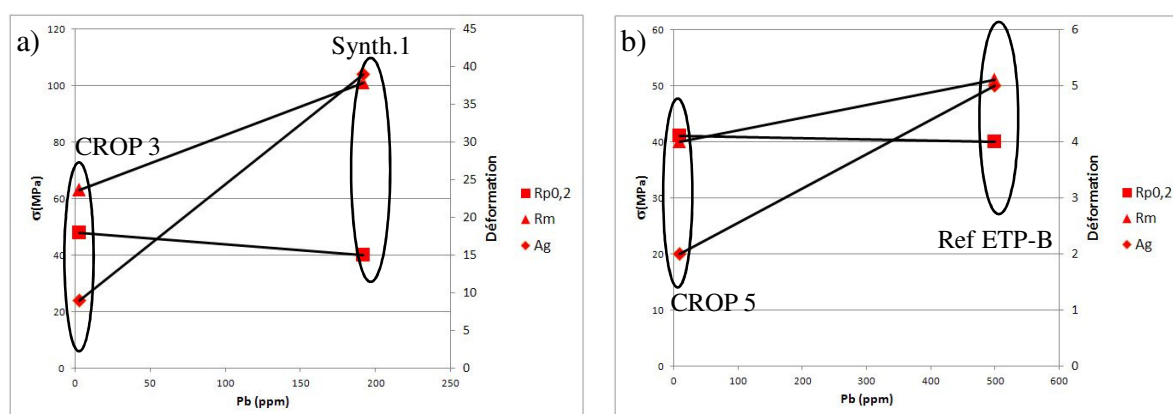


Figure 64 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : CROP 3 et Synth 1, b : CROP 5 et Ref ETP-B)

A 650°C, le plomb semble avoir un effet bénéfique sur l'allongement à rupture (a : +300%, b : +150%), la contrainte maximale (a : +60%, b : +28%), et très peu d'effet sur la limite d'élasticité conventionnelle (a : -17%, b : -2,4%).

A 800°C :

L'influence du plomb à 650°C a été étudiée sur CROP 5.5 (Pb/O = 9ppm/258ppm) et Ref ETP-B.5 (Pb/O = 500ppm/250ppm) (cf. figure 65).

Contrairement à ce qui a été observé pour ces deux mêmes compositions chimiques à

650°C, à 800°C, le plomb n'aurait pas d'effet sur la contrainte maximale, augmenterait la limite d'élasticité conventionnelle (+21%) et diminuerait de manière conséquente l'allongement sous charge maximale (-56%).

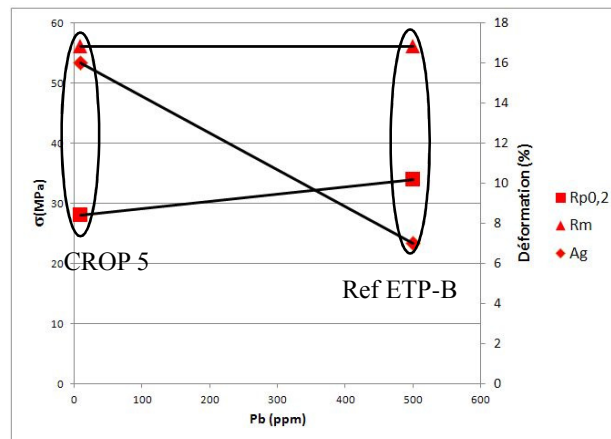


Figure 65 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à 800°C

### 2.1.3. Influence du rapport Pb/O

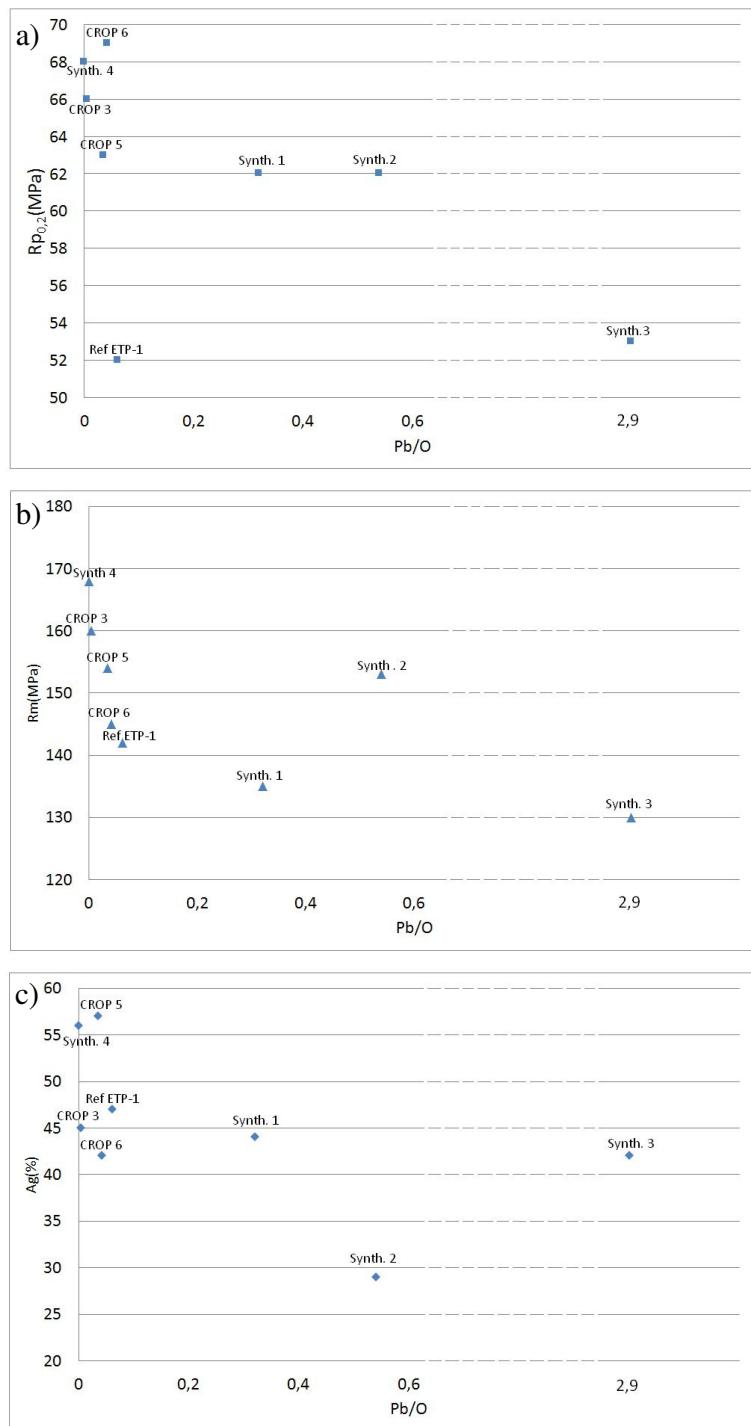
Nous étudions le rapport Pb/O car comme nous l'avons vu précédemment, ce rapport semble avoir un rôle déterminant dans la précipitation et donc pourrait avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques.

#### A température ambiante :

Nous avons tracé sur la figure 66 les grandeurs mécaniques en fonction du rapport Pb/O de tous les échantillons sollicités à température ambiante :

- Synth.4 (Pb/O = 0/766 = 0)
- Synth.1 (Pb/O = 192/609 = 0,32)
- CROP 3.2 (Pb/O = 3/619 = 0)
- Synth.2 (Pb/O = 520/963 = 0,54)
- CROP 5.2 (Pb/O = 9/258 = 0,03)
- Synth.3 (Pb/O = 1050/361 = 2,91)
- CROP 6.6 (Pb/O = 16/382 = 0,04)
- Ref ETP-1.2 (Pb/O = 13/212 = 0,06)

Il est compliqué de dégager une tendance d'après la figure 66. Il ne semble pas y avoir d'effet notable du rapport Pb/O sur la limite élastique et la contrainte maximale. Concernant l'allongement sous charge maximale, on soulignera qu'il est relativement faible par rapport aux autres échantillons pour l'échantillon Synth.2 (29%).

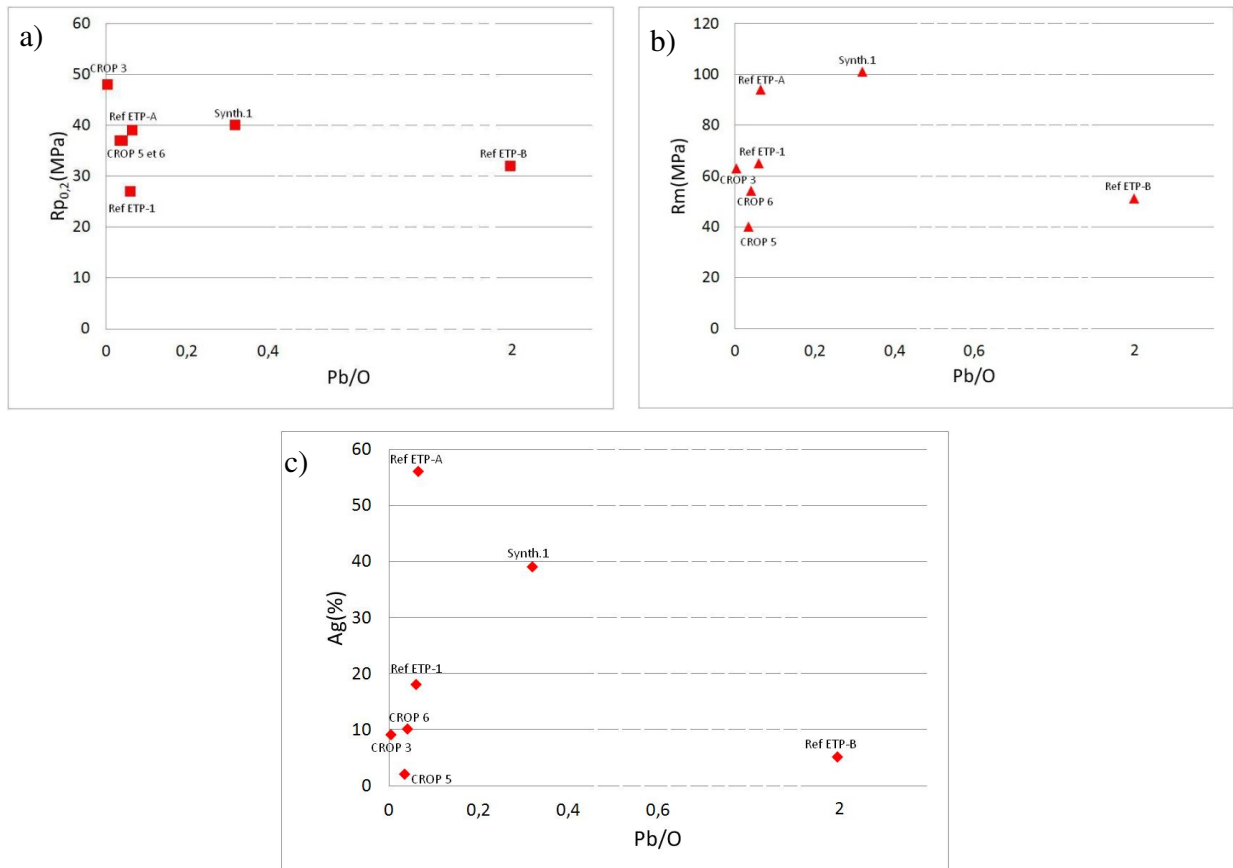


**Figure 66 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : Rp<sub>0,2</sub>, b : Rm et c : Ag). Pour une meilleure lecture de ces graphiques, les axes des abscisses et des ordonnées ont été modifiés**

A 650°C :

Nous avons tracé sur la figure 67 tous les échantillons sollicités à 650°C :

- CROP 3.6 (Pb/O = 3/619 = 0)
- CROP 5.6 (Pb/O = 9/258 = 0,03)
- CROP 6.4 (Pb/O = 16/382 = 0,04)
- Ref ETP-1.3 (Pb/O = 13/212 = 0,06)
- 
- Ref ETP-A.3 (Pb/O = 19/291 = 0,06)
- Synth.1 (Pb/O = 192/609 = 0,32)
- Ref ETP-B.3 (Pb/O = 500/250 = 2)



**Figure 67 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag). Pour une meilleure lecture, l'axe des abscisses a été modifié.**

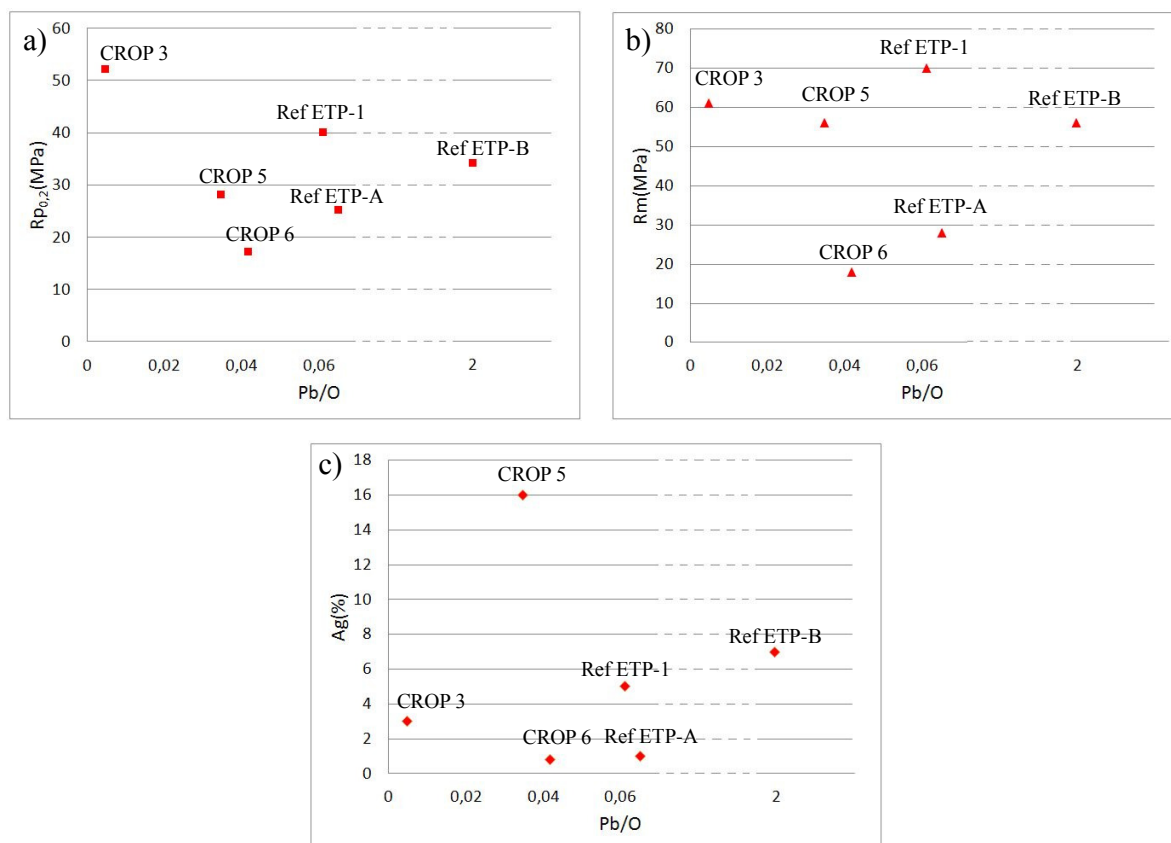
Encore une fois, il semble compliqué de dégager une tendance de ces graphiques. On observe que pour des rapports Pb/O faibles et très proches, les variations de propriétés mécaniques sont notables. Par exemple, l'éprouvette Ref ETP-A .3 (Pb/O = 0,06) présente un allongement sous charge maximale et une contrainte maximale (respectivement 56% et 94MPa) bien plus élevés ceux de l'éprouvette CROP 5 .6 (2% et 40MPa).

A 800°C :

Nous avons tracé sur la figure 68 tous les échantillons sollicités à 800°C :



- CROP 3.5 (Pb/O = 3/619 =0)
- CROP 5.5 (Pb/O = 9/258 =0,03)
- CROP 6.5 (Pb/O = 16/382 = 0,04)
- Ref ETP-1.5 (Pb/O = 13/212 =0,06)
- Ref ETP-A.5 (Pb/O = 19/291 =0,06)
- Ref ETP-B.5 (Pb/O = 500/250 = 2)



**Figure 68 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à 800°C (a : Rp<sub>0.2</sub>, b : R<sub>m</sub> et c : Ag). Pour une meilleure lecture, l'axe des abscisses a été modifié.**

Une fois de plus, il semble compliqué de dégager une tendance de ces graphiques. On observe que pour des rapports Pb/O faibles et très proches, les variations de propriétés mécaniques sont notables.

#### 2.1.4. Influence de la température

De manière générale, d'après les résultats présentés précédemment, on observe une diminution des propriétés mécaniques quand on passe de la température ambiante à chaud (650°C ou 800°C). Afin d'étudier plus précisément l'influence de la température nous nous penchons sur les propriétés mécaniques des compositions chimiques qui ont été sollicitées à 650°C et 800°C

(également à température ambiante pour certaines). Nous représentons ainsi sur la figure 69 les échantillons Ref ETP-1, Ref ETP-A, Ref ETP-B, CROP 3, CROP 5 et CROP 6.

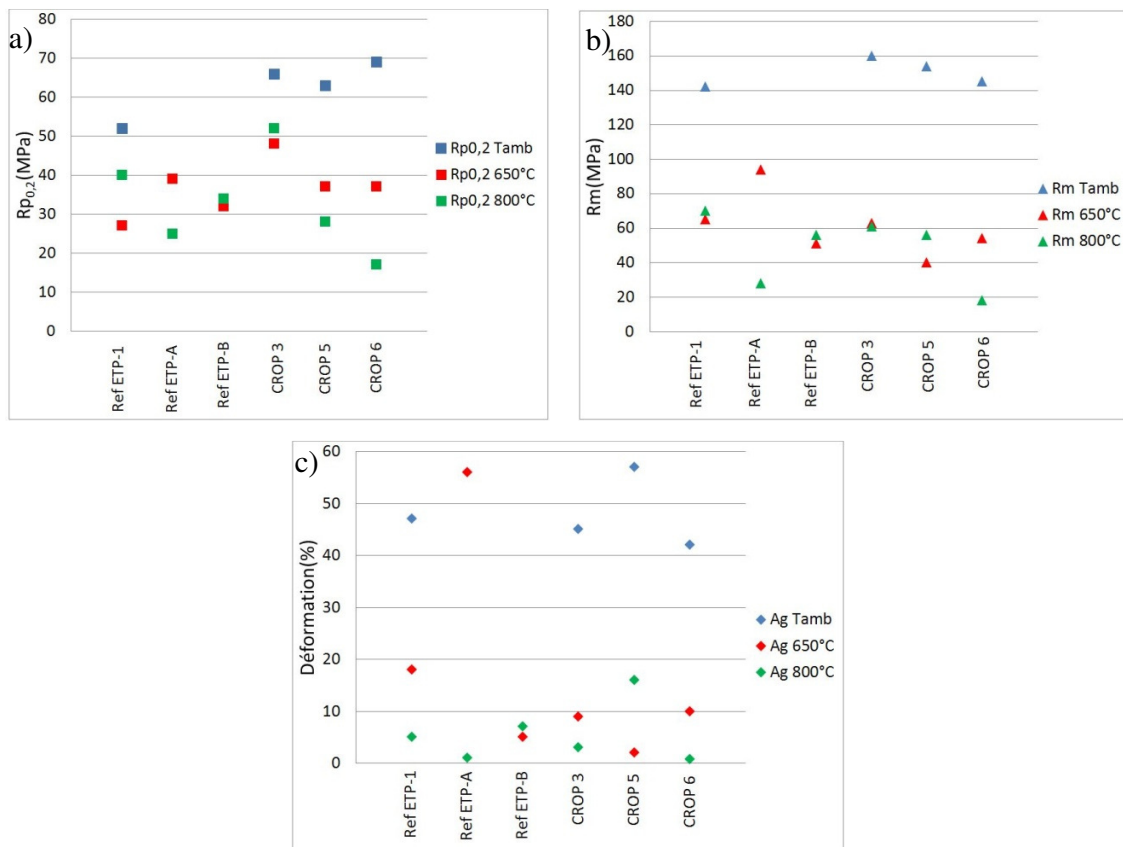


Figure 69 : Influence de la température sur les propriétés mécaniques (a : Rp<sub>0,2</sub>, b : Rm et c : Ag)

On observe une diminution notable des propriétés mécaniques quand on passe de la température ambiante à 650°C. En moyenne, on observe une diminution de 40% de Rp<sub>0,2</sub>, de 69% de Rm et de 79%. Comme le montre le tableau 5, récapitulant l'ensemble des propriétés mécaniques à T<sub>amb</sub>, 650°C et 800°C, cet effet de la température est plus marqué sur les CROP 5 et 6 comparé au CROP de référence ETP-1 quand on passe de T<sub>amb</sub> à 650°C. Cependant, l'influence de la température semble beaucoup plus aléatoire quand on passe de 650°C à 800°C.

La figure 69 et le tableau 5 nous permettent également de comparer toutes les propriétés mécaniques des échantillons industriels. On remarque qu'il est très compliqué d'expliquer la fissuration en sortie de roue des CROPS 5 et 6 à partir des grandeurs mécaniques mesurées. Effectivement si on prend le cas de la référence ETP-A, elle possède à 800°C des propriétés mécaniques similaires à celles du CROP 6 et inférieures au CROP 5 et pourtant n'a posé aucun problème en sortie de roue à gorge.

		T <sub>amb</sub> --> 650°C		%	650°C --> 800°C		%	T <sub>amb</sub> --> 800°C		%
CROP 3	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	66	48	-27	48	52	8	66	52	-21
	R <sub>m</sub> (Mpa)	160	63	-61	63	61	-3	160	61	-62
	Ag (%)	45	9	-80	9	3	-67	45	3	-93
CROP 5	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	63	40	-37	40	28	-30	63	28	-56
	R <sub>m</sub> (Mpa)	154	40	-74	40	56	40	154	56	-64
	Ag (%)	57	2	-96	2	16	700	57	16	-72
CROP 6	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	69	37	-46	37	17	-54	69	17	-75
	R <sub>m</sub> (Mpa)	145	18	-88	18	18	0	145	18	-88
	Ag (%)	42	10	-76	10	0,8	-92	42	0,8	-98
Ref ETP-1	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	52	27	-48	27	40	48	52	40	-23
	R <sub>m</sub> (Mpa)	142	65	-54	65	70	8	142	70	-51
	Ag (%)	47	18	-62	18	5	-72	47	5	-89
Ref ETP-A	R <sub>p0,2</sub> (MPa)		39		39	25	-36		25	
	R <sub>m</sub> (Mpa)		94		94	28	-70		28	
	Ag (%)		56		56	1	-98		1	
Ref ETP-B	R <sub>p0,2</sub> (MPa)		32		32	34	6		34	
	R <sub>m</sub> (Mpa)		51		51	56	10		56	
	Ag (%)		5		5	7	40		7	

**Tableau 5 : Propriétés mécaniques des échantillons industriels sollicités à T<sub>amb</sub>, 650°C et 800°C**

### 2.1.5. Conclusion sur l'influence de la composition chimique et de la température sur les propriétés mécaniques

Nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de l'oxygène, du plomb, du rapport Pb/O et de la température sur les propriétés mécaniques du cuivre micro-allié à partir des essais de traction effectués sur différentes compositions chimiques, à température ambiante, 650°C et 800°C. Si il est aisé de mettre en évidence une diminution notable des propriétés mécaniques lorsqu'on passe de la température ambiante à chaud (650°C ou 800°C), il est compliqué de déterminer l'influence de l'oxygène et du plomb sur les propriétés mécaniques. L'oxygène, comme le plomb, dans les gammes de concentrations rencontrées dans nos échantillons ne semblent pas avoir d'effet néfaste sur les propriétés mécaniques.

On notera qu'une simple étude des propriétés mécaniques mesurées sur les différents échantillons ne permet pas d'expliquer la fissuration des CROPS 5 et 6 sur la coulée. Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment il est nécessaire de rester critique quant à ces résultats pour des raisons de statistiques (un seul essai effectué pour chaque température) et car il pourrait y avoir un effet d'échelle (les propriétés mécaniques d'une micro-éprouvette de traction ne révèlent peut être pas celles du CROP tout entier étant donné le peu de grains présents dans la zone utile). De plus il est délicat de conclure sur un effet de la composition chimique étant donné que nous avons supposé que les variations de condition de refroidissement avaient un effet

notable sur la microstructure et donc a priori un effet sur les propriétés mécaniques.

Il nous paraît donc essentiel de ne pas nous baser uniquement sur les propriétés mécaniques pour expliquer le phénomène de fissuration rencontré sur la coulée mais également d'étudier le comportement microstructural des échantillons sous sollicitation mécanique à l'aide de l'imagerie MEB *in situ* afin d'identifier les paramètres microstructuraux qui pourraient expliquer la fissuration des CROPS 5 et 6 sur la coulée continue.

### **3. Essais de traction *in situ* : Suivi de l'évolution microstructurale**

Après avoir étudié l'influence de la composition chimique sur la microstructure et les propriétés mécaniques, nous nous penchons maintenant sur le lien entre microstructure et propriétés mécaniques afin d'expliquer les raisons de la fissuration des CROPS sur la coulée continue. Les essais de traction *in situ* au MEB, visant à simuler la fissuration observée en sortie de roue à gorge nous permettent, en plus de récolter les différentes grandeurs mécaniques discutées précédemment (*cf.* tableau 5), d'observer l'évolution de la microstructure des différents échantillons sollicités en traction uni-axiale simple à température ambiante, à 650°C et à 800°C.

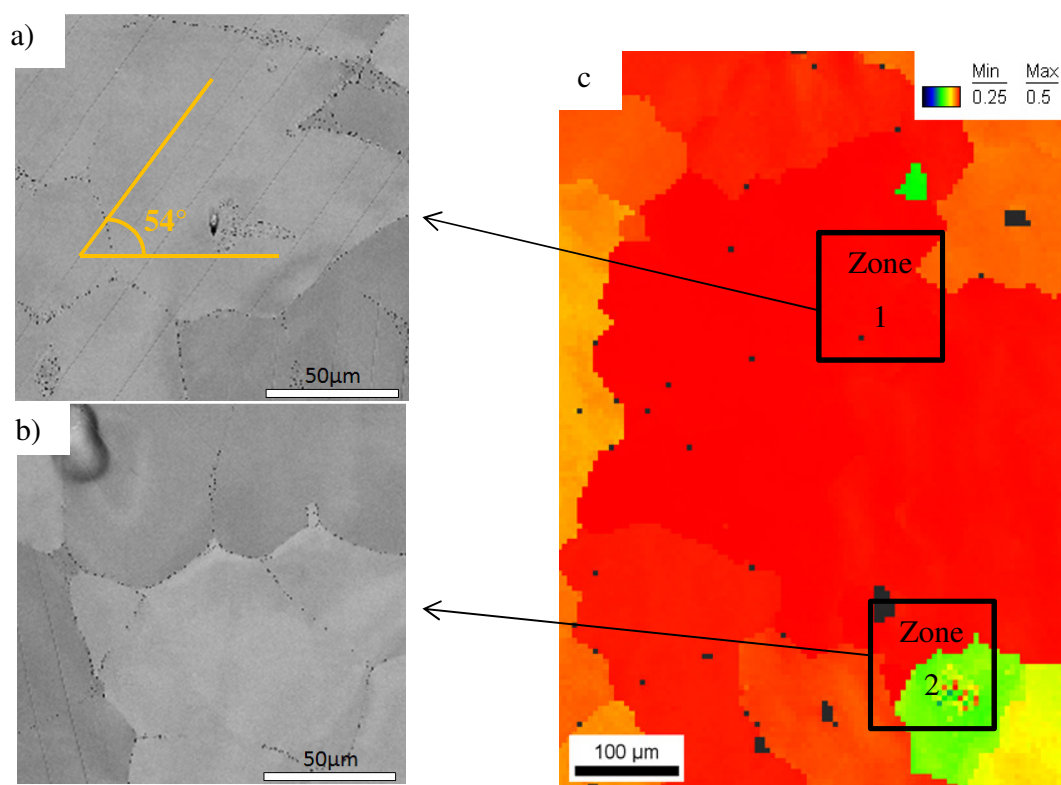
Au préalable de chacun des essais de traction *in situ* nous avons effectué des analyses microstructurales (imagerie MEB + analyses EBSD) des éprouvettes de traction prélevées dans les nombreux CROPS et échantillons synthétiques afin de caractériser l'état initial (texture, taille de grains, état de porosité...). Les corrélations entre imagerie *in situ* (et *post mortem*) et les cartographies d'orientation résultantes des analyses EBSD permettent d'identifier le caractère intragranulaire ou intergranulaire des amorçages de fissures.

#### **3.1. Essais de traction *in situ* à température ambiante**

##### **3.1.1. Apparition des traces de glissement**

Le suivi de l'évolution microstructurale au cours de la déformation au MEB a permis de mettre en évidence dans tous les échantillons sollicités, l'apparition de traces de glissement témoignant de la plasticité du matériau. Comme nous l'avons souligné dans le Chapitre précédent (*cf.* Chap B. 3.1.2.2.3), le facteur de Schmid caractérise l'aptitude d'un grain d'orientation

donnée à activer un système de glissement donné, autrement dit à se déformer plastiquement. Les angles d'Euler, qui fixent l'orientation cristalline dans le repère macroscopique (ou repère échantillon) accessibles par les analyses EBSD, nous permettent de calculer les facteurs de Schmid associés à chaque système de glissement pour chacun des grains présents dans la zone utile. Nous avons ainsi pu vérifier que les grains possédant les facteurs de Schmid les plus élevés rentrent en plasticité avant ceux possédant un facteur de Schmid plus faibles (*cf.* figure 70). De plus, nous avons calculé les angles des traces de glissement par rapport à l'axe de sollicitation, correspondants au système de glissement ayant le facteur de Schmid le plus élevé et nous avons ainsi vérifié que les traces de glissement observées sur les micrographies correspondent bien au système de glissement possédant le facteur de Schmid le plus élevé.

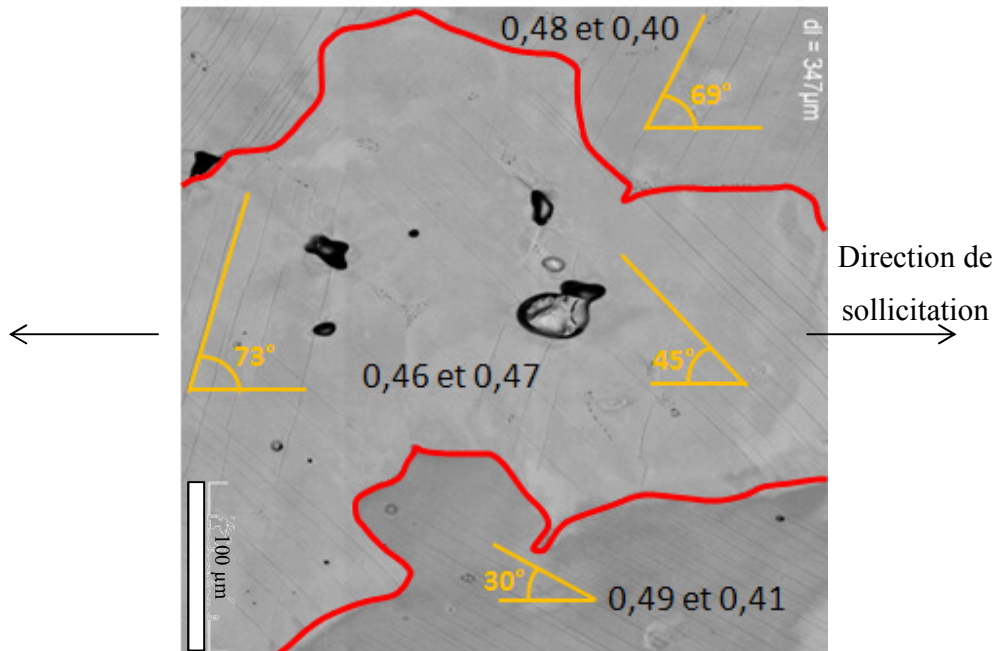


**Figure 70 : Corrélation imagerie *in situ* (BSE) (a) et (b) d'une zone de l'éprouvette CROP 3.2 déformée à 3% - Cartographie en facteur de Schmid (c). Les traces de glissement apparaissent en premier lieu dans les grains possédant un facteur de Schmid maximal « élevé »**

Enfin, nous observons que lorsque les deux facteurs de Schmid les plus élevés sont proches, on active les deux systèmes de glissement correspondants (*cf.* figure 71).

Nous avons ainsi vérifié par l'intermédiaire de l'observation *in situ* de l'apparition des traces de glissement que le facteur de Schmid semble être dans notre cas un indicateur

relativement fiable témoignant de la plasticité dans le matériau. Souhaitant par la suite étudier des phénomènes de fissuration il nous semble donc important de garder en tête cet indicateur.



**Figure 71 : Glissement double observé sur CROP 5.2 (BSE) déformé à 7%. Deux systèmes de glissement s’activent quasi simultanément dans le grain dont les facteurs de Schmid les plus élevés sont très proches (0,46 et 0,47). Un seul système de glissement, correspondant au facteur de Schmid le plus élevé, est activé à ce stade de la déformation dans les deux autres grains**

### 3.1.2. Mécanismes de fissuration

Seul Synt.2 présente un phénomène de fissuration différent des autres échantillons sollicités à température ambiante. Effectivement, alors que les CROP 3, 5, Ref ETP-1, et les échantillons Synth.1, Synth.3 et Synth.4 présentent un comportement ductile et une rupture très majoritairement intragranulaire comme le montre l’imagerie *in situ* du CROP 5 présentée figure 72, Synth.2 présente un comportement bien moins ductile et une rupture intergranulaire. Cette rupture intergranulaire est provoquée par la coalescence de nombreuses décohésions entre les espaces eutectiques intergranulaires larges (très nombreux pour cette composition) et les grains de cuivre que nous avons pu mettre en évidence grâce à la corrélation entre l’imagerie *in situ* et l’analyse EBSD effectuée avant traction (*cf.* figure 73) .



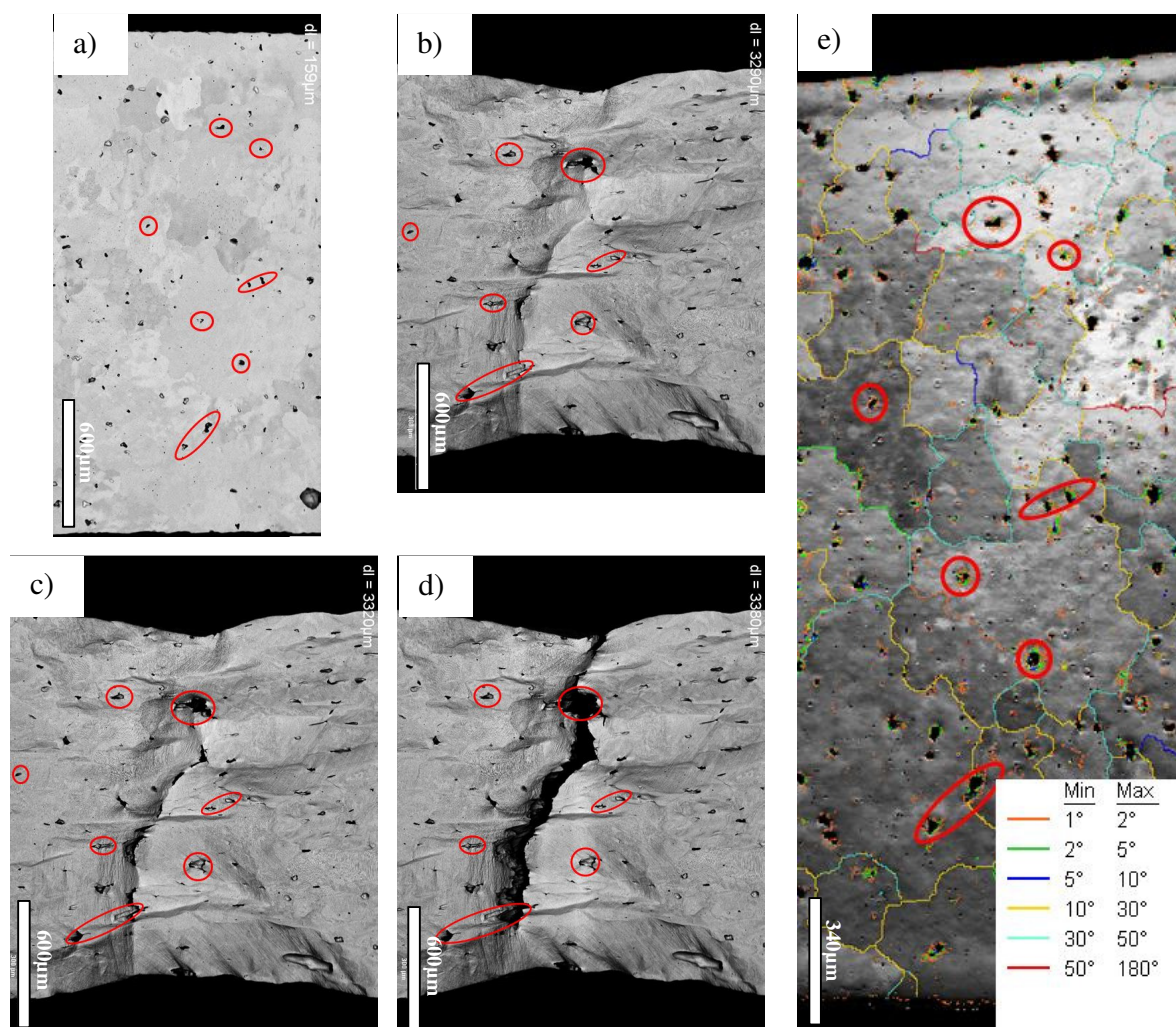


Figure 72 : Evolution microstructurale CROP5.2 (a : 3% , b : 65% c :66% , d : 68%) / Cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations (e)

De plus, qu'il s'agisse du CROP 5 (*cf.* figure 72) ou des autres échantillons sollicités à température ambiante, il est compliqué de conclure sur un éventuel rôle des porosités intragranulaires comme intergranulaires dans la fissuration.

Comme le montre la micrographie présentée sur la figure 74, dans les échantillons présentant une rupture intragranulaire, de nombreuses décohésions entre précipités (quelques soit leurs natures) et matrice apparaissent lors de la traction (voire des ruptures de précipités) mais restent très locales et ne semblent pas à l'origine de la fissuration.

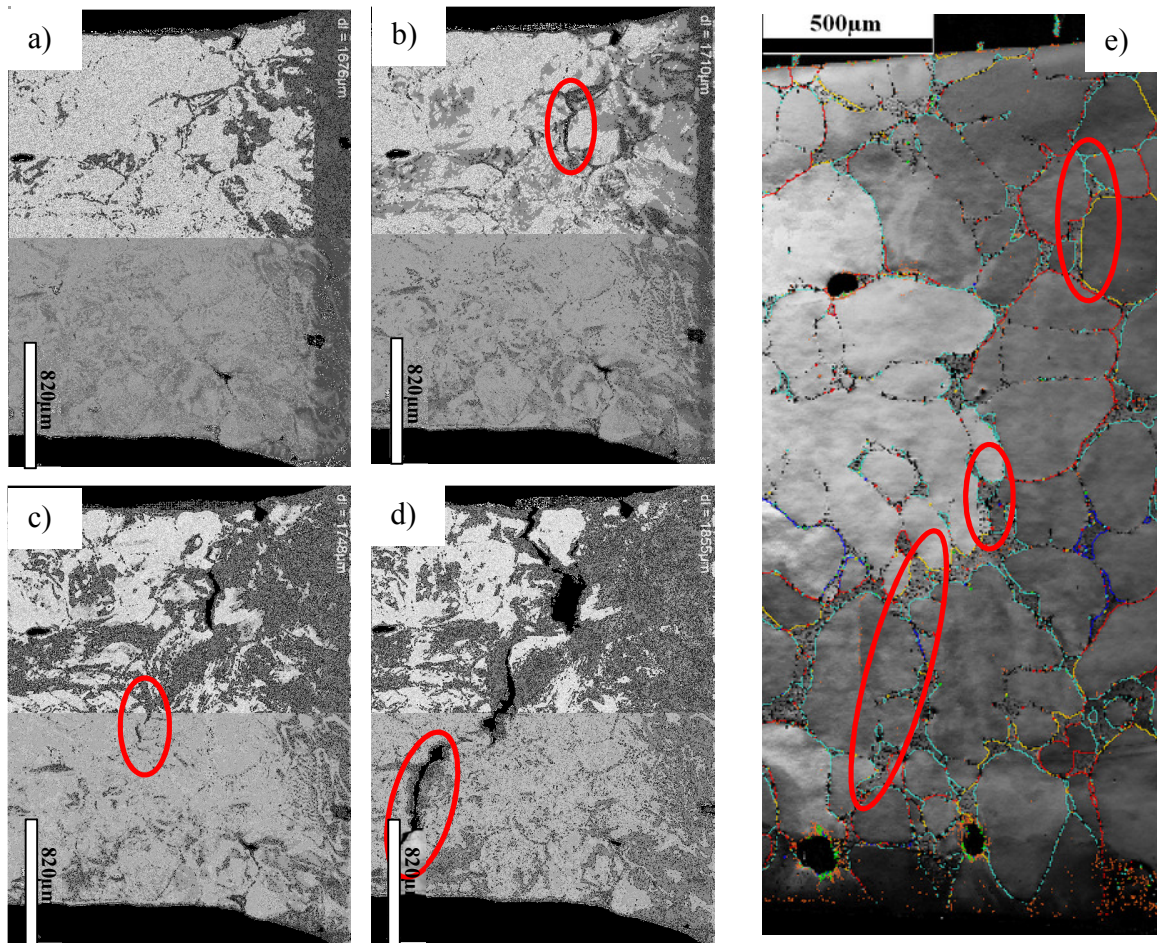


Figure 73 : Evolution microstructurale de Synth.2 (a : 33%, b : 34%, c : 35%, d : 37%) / Cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations (e)

On notera également qu'il y a quasi-continuité des traces de glissement apparues aux niveaux des grains de cuivre dans les espaces eutectiques intragranulaires (*cf* figure 74) et semi intergranulaires (*cf* figure 75).

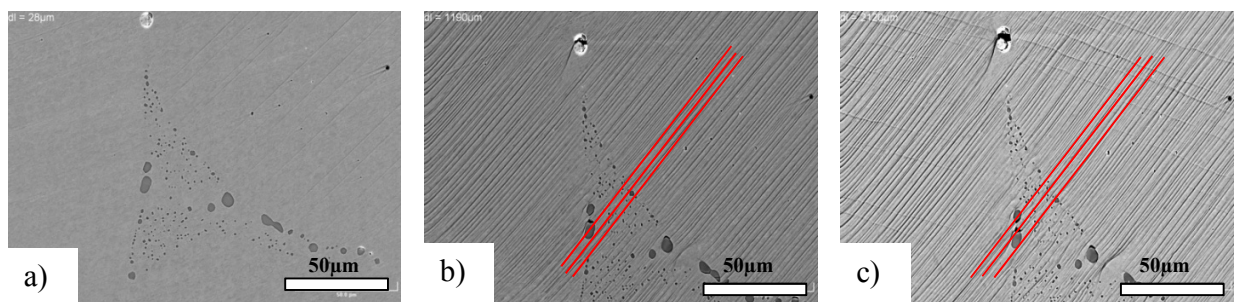
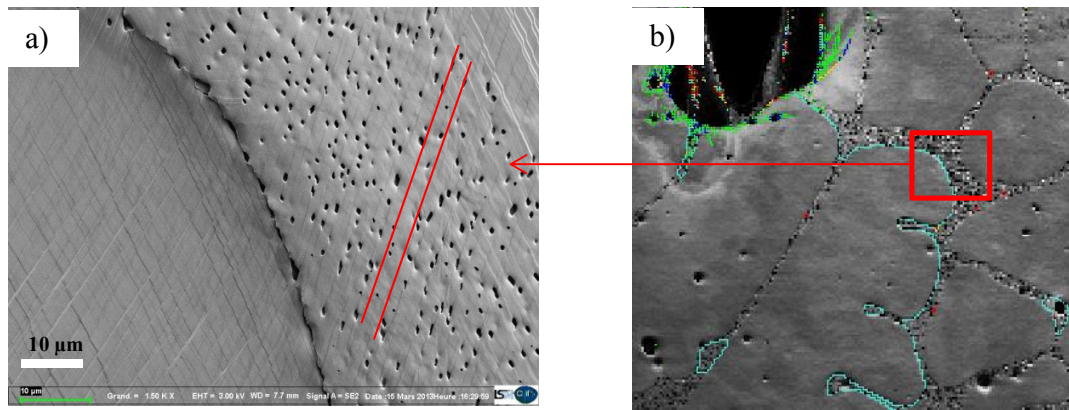


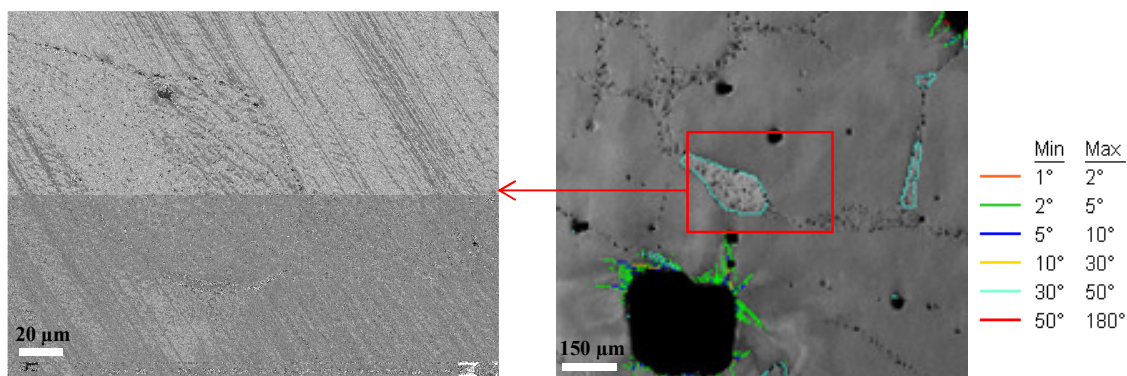
Figure 74 : Observation de l'évolution microstructurale d'un espace eutectique intragranulaire dans Synth.1 (BSE, échelle 50 μm) déformé à 0% (a), 24% (b), 42% (c)





**Figure 75 : Observation MEB(SE) post-mortem d'un espace semi-intergranulaire dans Synth.4 (a) et corrélation avec cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations à l'état initial (b)**

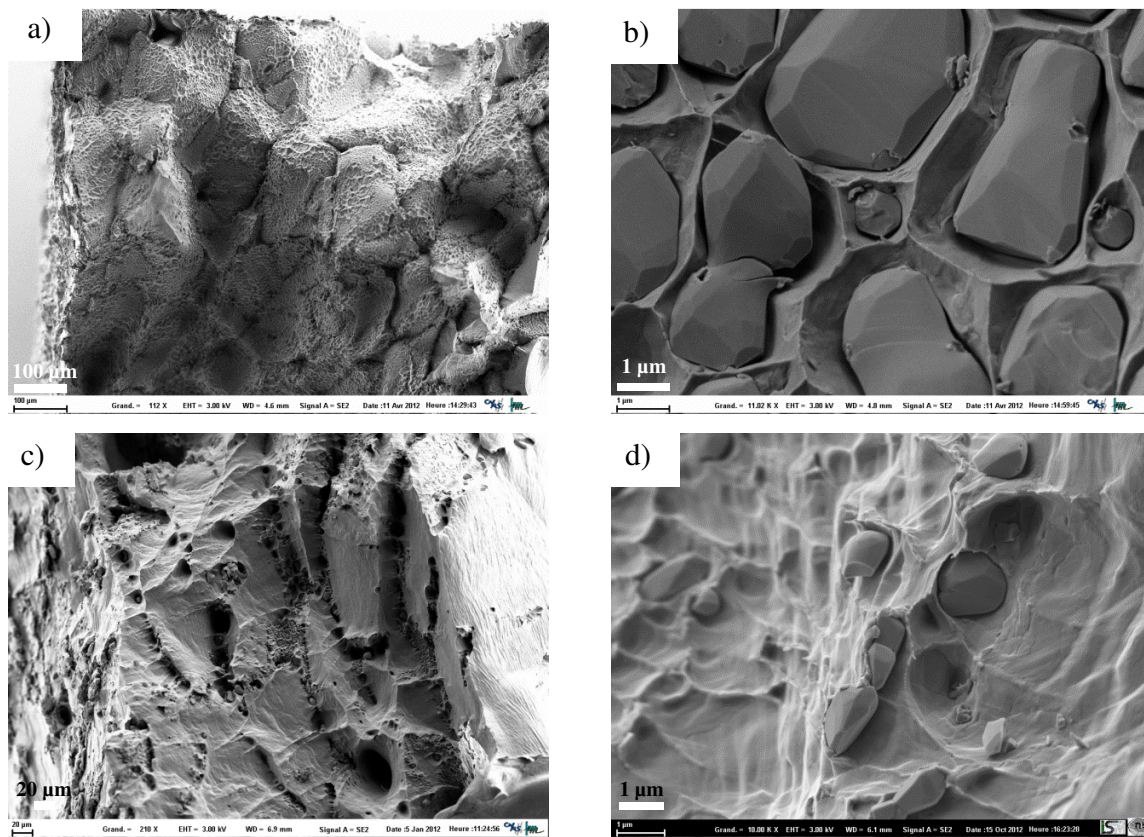
Comme nous l'avons vu précédemment (*cf.* 1.3.4), de tous les échantillons étudiés, seul Synth.2 présente de très nombreux espaces eutectiques larges intergranulaires au niveau desquels des décohésions sont observées. Cependant, Synth.4 présente, en plus des nombreux espaces intragranulaires et semi-intergranulaire, quelques espaces eutectiques intergranulaires or aux niveaux de ces derniers, aucune décohésion entrainant la rupture finale n'est observée comme le montre l'imagerie post mortem présentée figure 76. On pourrait donc soupçonner une influence du plomb qui fragiliserait l'interface entre les espaces eutectiques intergranulaires et les grains de cuivre en s'y retrouvant ségrégé en raison de sa très faible limite de solubilité dans la matrice de cuivre. Il est toutefois compliqué de conclure en raison du très faible nombre d'espaces eutectiques intergranulaires observés dans Synth.4.



**Figure 76 : Observation MEB (SE) post-mortem d'un espace eutectique intergranulaire dans Synth.4 et corrélation avec cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations à l'état initial**

On notera que dans le cas des échantillons présentant une rupture *a priori* intragranulaire, la forte ductilité de ces derniers entrainent la corrélation entre imagerie et analyses EBSD parfois

délicate. Par conséquent, afin d'étudier le caractère intragranulaire ou intergranulaire nous avons analysé les faciès de rupture au MEB (SE et BSE). Il est important de rappeler, afin de conclure quant au caractère intragranulaire ou intergranulaire de la fissuration que dans tous les échantillons étudiés, la totalité des joints de grains présentent des précipités alignés. Ainsi, l'analyse des différents faciès a permis de confirmer que seul Synth.2 présente une rupture entièrement intergranulaire car l'ensemble du faciès est recouvert de précipités (*cf.* figure 77). Il est plus difficile de conclure quant au caractère intragranulaire de la fissuration pour les autres échantillons car de nombreux espaces eutectiques sont observés. Cependant, les nombreuses zones exemptes de précipités observées sur le faciès de ces échantillons permettent de conclure qu'une partie de la rupture est intragranulaire contrairement à Synth.2.



**Figure 77 : Observation MEB (SE) des faciès de rupture de l'éprouvette Synth.2 (a : échelle 100µm et b : échelle 1µm) et du CROP3.2 (c : échelle 20µm et d : échelle 1µm)**

L'analyse des faciès de rupture a également permis de mettre en évidence l'aspect friable des précipités riches en plomb et l'aspect facetté des oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*cf.* figure 78).

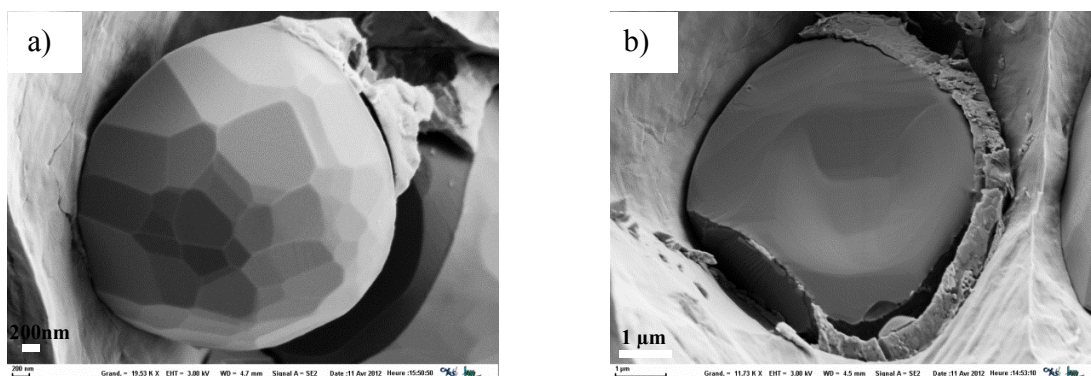


Figure 78 : Observations MEB(SE) d'un précipité  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a) et d'un précipité mixte (b) sur un faciès de rupture

Les analyses microstructurales réalisées avant, pendant et après les essais de traction ont permis de mettre en évidence un phénomène de fissuration à température ambiante différent pour l'échantillon Synth.2 des autres échantillons. Alors que pour ces derniers la fissuration semble mixte (intragranulaire et intergranulaire), dans le cas de Synth. 2, les nombreuses décohésions intergranulaires apparues à partir de 28% de déformation entre les espaces eutectiques larges intergranulaires et les grains de cuivre semblent expliquer la fissuration intergranulaire « prématurée » de Synth.2 (Allongement sous charge maximale = 29 %) par rapport aux autres échantillons (42% minimum pour les autres échantillons = Synth.3). Il est cependant compliqué de savoir s'il s'agit uniquement d'un effet de la localisation des espaces eutectiques larges ou d'un effet combiné du plomb qui pourrait se retrouver dispersé à l'interface entre les grains de cuivre et les espaces eutectiques larges en raison de sa très faible limite de solubilité dans la matrice de cuivre. Cependant il est important de souligner que Nieh *et al.* ont mis en évidence une influence notable de la température sur le phénomène de fissuration du cuivre contenant de l'oxygène (~80ppm). Alors qu'à température ambiante la fissuration est intragranulaire, elle devient intergranulaire quand la température augmente [NIE81]. Par conséquent, on peut logiquement s'attendre à ce que la température ait un effet d'autant plus néfaste pour Synth.2 que la fissuration est déjà intergranulaire à température ambiante.

## 3.2. Essais de traction *in situ* à chaud

### 3.2.1. Influence de la température

Ces essais ont permis de mettre en évidence une influence de la température sur le phénomène de fissuration. Tous les échantillons sollicités à 650°C comme à 800°C montrent une



fissuration intergranulaire.

Comme nous le soupçonnions, pour l'échantillon Synth. 2, ces décohésions sont plus nombreuses que lors de l'essai à température ambiante (*cf* figure 79). De plus, à allongement égal, elles sont bien plus nombreuses que dans les CROPS de référence sollicités à 650°C. On notera également que ces décohésions apparaissent pour des déformations bien plus faibles que lors de l'essai à température ambiante (~ 5% à 650°C, 28% à température ambiante).

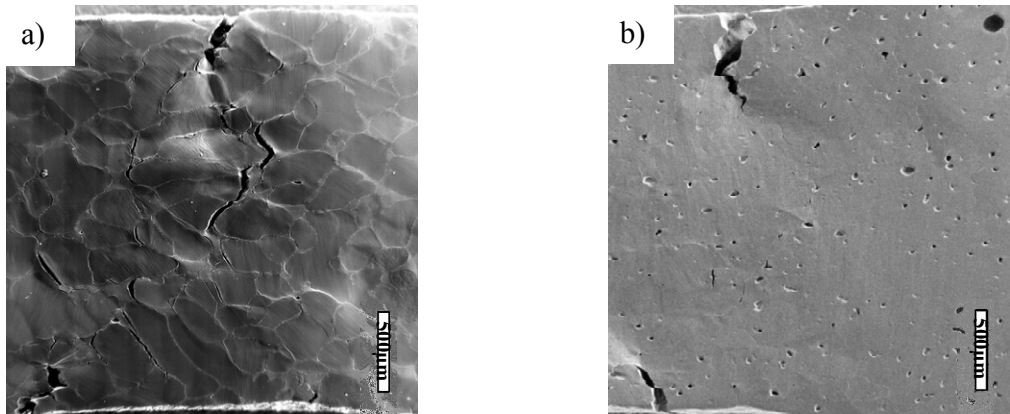


Figure 79 : Observation *in situ* MEB (SE) des échantillons Synth.2 (a) et Ref ETP-1 (b) déformés à 25% lors de l'essai de traction à 650°C

Pour tous les échantillons que nous avons sollicités à 650°C et à 800°C, le mécanisme de fissuration est identique. Les décohésions intergranulaires qui apparaissent coalescent et mène à la fissuration du matériau. La diminution de  $R_m$  et  $A_g$  entre la température ambiante et les hautes températures (650°C et 800°C) semble pouvoir s'expliquer par ce changement de mécanisme de fissuration (intragranulaire → intergranulaire).

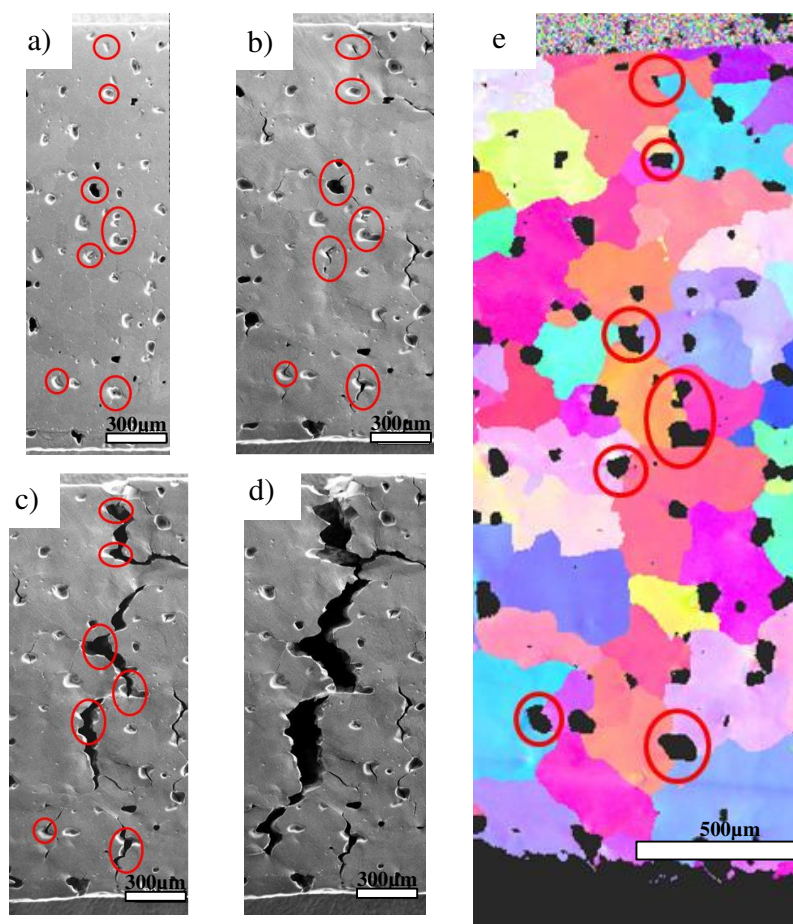
Il est important de souligner que dans pour tous les échantillons sollicités à 650°C et 800°C, l'imagerie *in situ* révèle que l'amorçage de la fissure principale a lieu sur les bords des éprouvettes de traction.

### 3.2.2. Influence de la porosité

Comme nous l'avons souligné précédemment, les analyses microstructurales ont mis en évidence un état de porosité anormalement développé dans le CROP 6 par rapport aux autres CROPS (*cf* 1.2). Aucun essai à chaud ayant été effectué sur les échantillons synthétiques en dehors de Synth.2, nous ne discuterons pas des porosités dans ces échantillons. Nous noterons juste que Synth. 2 présente un état de porosité bien moins développé que les échantillons

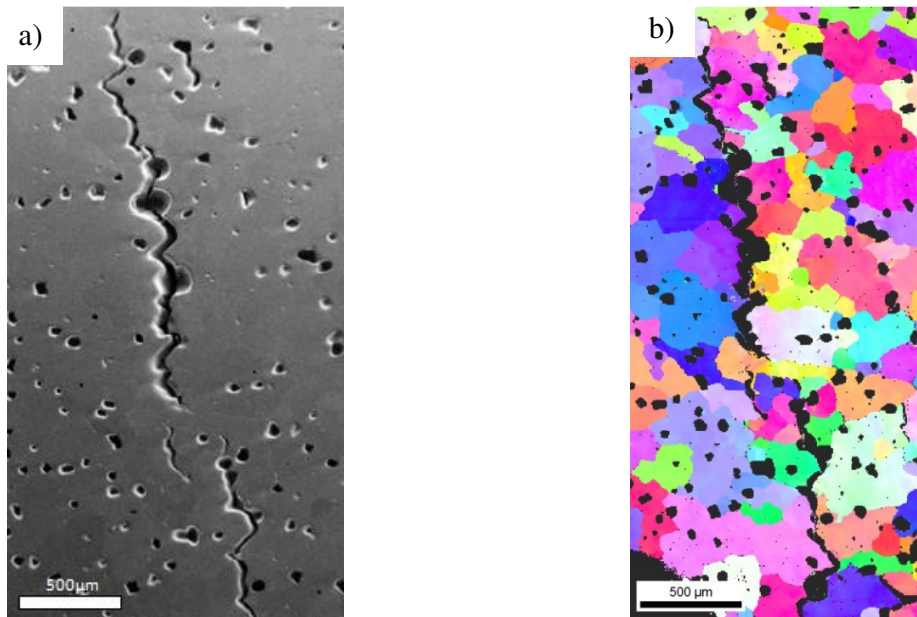
industriels (quelques grosses porosités  $\varnothing \sim 80\mu\text{m}$  observés uniquement) et que l'essai de traction à  $650^\circ\text{C}$  effectué sur ce dernier n'a pas mis en évidence de rôle de ces porosités dans la fissuration.

Pour les essais effectués à  $650^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , l'imagerie *in situ* montre l'apparition de très nombreuses décohésions intergranulaires (observées à partir de 4% de déformation) qui s'amorcent aux niveaux de porosités intergranulaires (*cf.* figure 80) dans le CROP 6 uniquement. Ces décohésions coalescent par la suite et mènent à la rupture du matériau. Concernant les autres CROPS sollicités à chaud (Ref ETP-1, Ref ETP-A, Ref ETP-B, CROP 3, CROP 5), les porosités ne semblent pas avoir de rôle notable dans la fissuration.



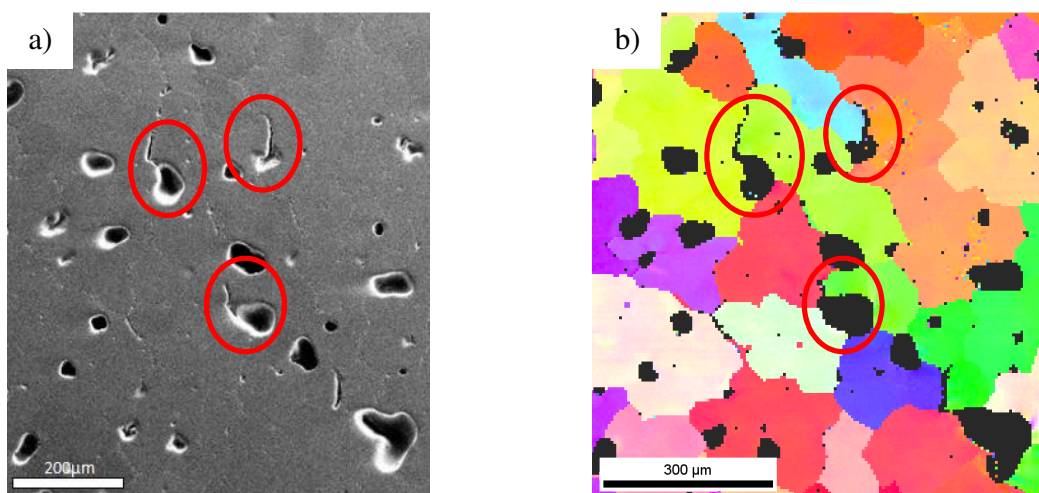
**Figure 80 : Evolution microstructurale de CROP 6.4 lors de la traction *in situ* à  $650^\circ\text{C}$  (a : 0%, b : 8%, c : 12%, d : 14%) / Cartographie d'orientation selon TD (e)**

On notera que les éprouvettes de traction ont été prélevées à quelques centimètres de la zone criquée en sortie de roue. L'essai de traction à  $650^\circ\text{C}$  n'a pu être effectué sur l'éprouvette .3 car elle était déjà pré-fissurée. Cependant, nous avons effectué une analyse EBSD sur cette éprouvette, et nous observons que la fissure est intergranulaire et que les porosités observées le long de la fissure pourraient avoir contribué à l'apparition de cette fissure (*cf.* figure 81).



**Figure 81: Imagerie SE (a) et cartographie d'orientation selon TD (b) d'une fissure avant traction dans l'éprouvette CROP 6.3**

On soulignera la similitude entre le phénomène de fissuration observé lors de l'essai de traction *in situ* à 650°C (cf. figure 80) et les observations d'un échantillon fissuré en sortie de roue (cf. figure 81) ce qui nous permet de conclure que l'essai de traction à chaud est une sollicitation pertinente, représentative du mode de sollicitation rencontrée sur la coulée continue là où se produit la fissuration. L'influence des porosités dans le phénomène de fissuration intergranulaire semble être confirmée par les analyses EBSD effectuées à quelques mm à gauche de la fissure observée figure 81. Comme on l'observe sur la figure 82, les porosités intergranulaires semblent être des zones préférentielles d'amorçage de décohésions intergranulaires.



**Figure 82 : Observation SE (a) et cartographie d'orientation selon TD (b) d'une zone de l'éprouvette CROP 6.3 avant traction. Mise en évidence de la présence de décohésions intergranulaires amorcées au niveau de porosités intergranulaires**

---

En comparant la zone utile *post-mortem* de l'éprouvette de traction CROP 6.5 (similaire à CROP 6.4) à celles des éprouvettes des autres CROPS de référence sollicitées à 800°C, on observe que les décohésions intergranulaires sont plus nombreuses dans ce CROP fissuré en sortie de roue à gorge (*cf.* figure 83).

Cependant, si nous avons mis en évidence l'influence des porosités intergranulaires anormalement grosses observées dans le CROP 6 sur l'amorçage de nombreuses décohésions intergranulaires, il est difficile d'expliquer les raisons des nombreuses décohésions intergranulaires apparues dans le CROP 5. Effectivement, l'état de porosité de ce CROP est similaire aux CROPS de référence et ce facteur ne semble donc pas pouvoir expliquer que les décohésions intergranulaires soient plus nombreuses dans le CROP 5 (*cf.* figure 84) que dans les CROPS de référence.

Au vue des observations *in situ* et *post mortem* effectuées, il est certes difficile d'expliquer les raisons de la fissuration du CROP 5 à partir des analyses effectuées mais on notera tout de même que les deux CROPS ayant fissuré en sortie de roue à gorge (CROPS 5 et 6) ont montré l'apparition de nombreuses décohésions, plus nombreuses que dans les CROPS de référence.



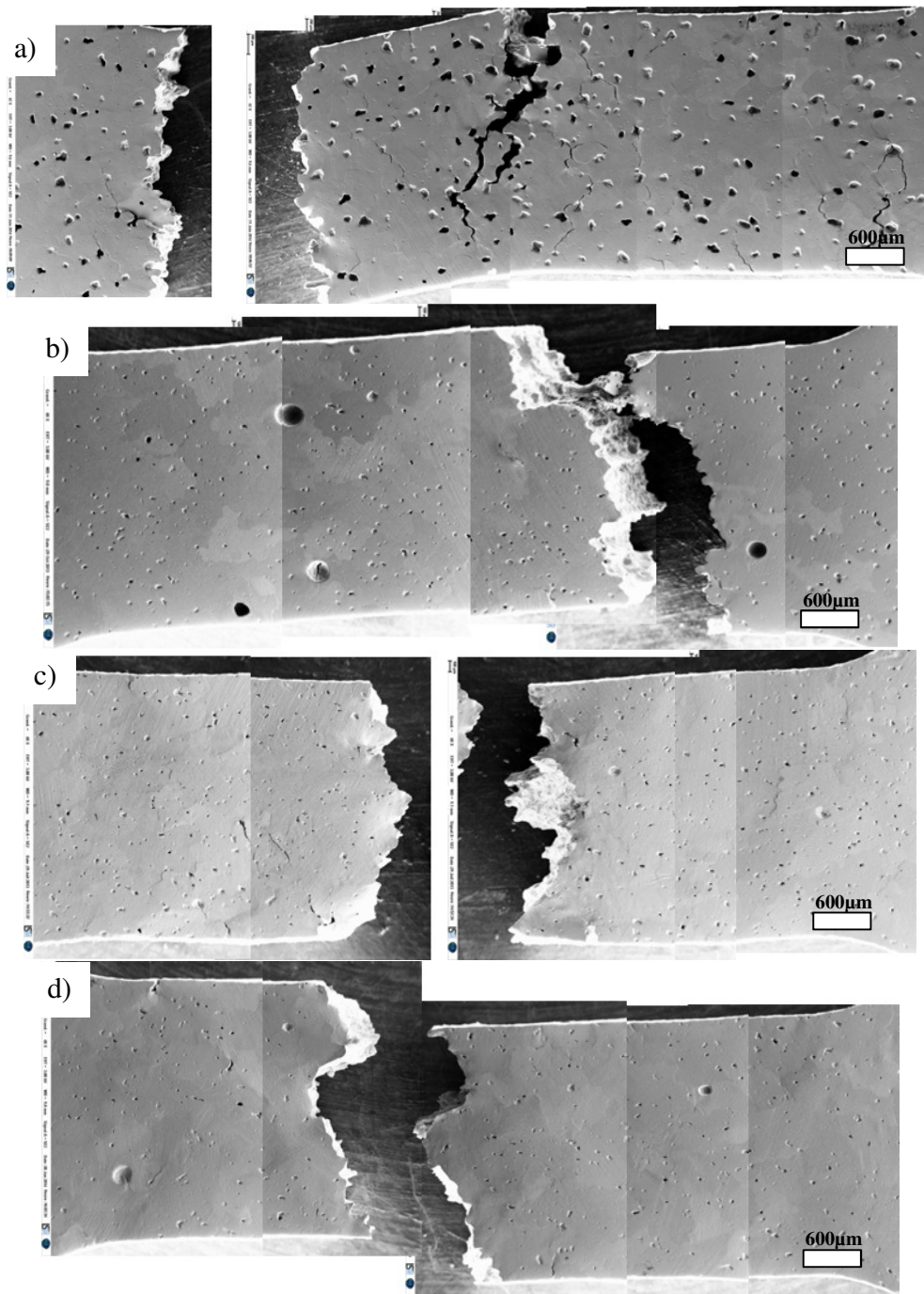


Figure 83 : Observation MEB (SE) post mortem de la zone utile des éprouvettes CROP 6.5 (a), Ref ETP-A.5 (b), Ref ETP-1.5 (c), Ref ETP-B.5 (d)



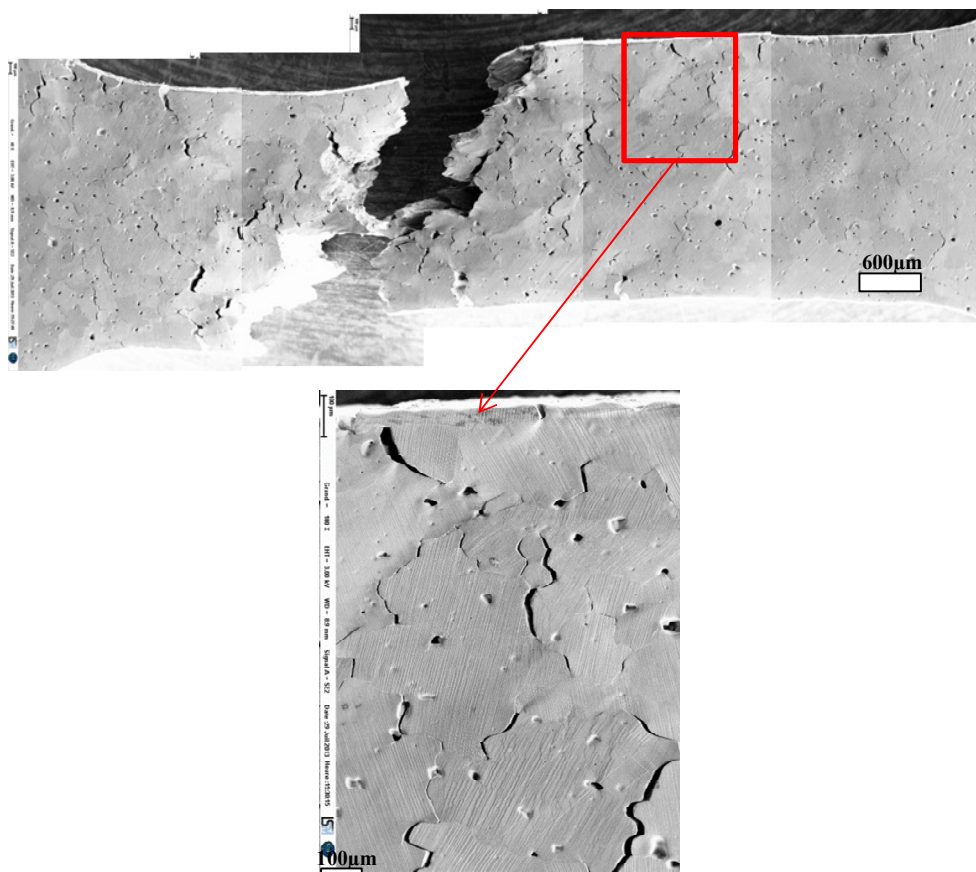


Figure 84 : Observation MEB(SE) post-mortem de l'éprouvette CROP 5.5 après essai de traction à 800°C

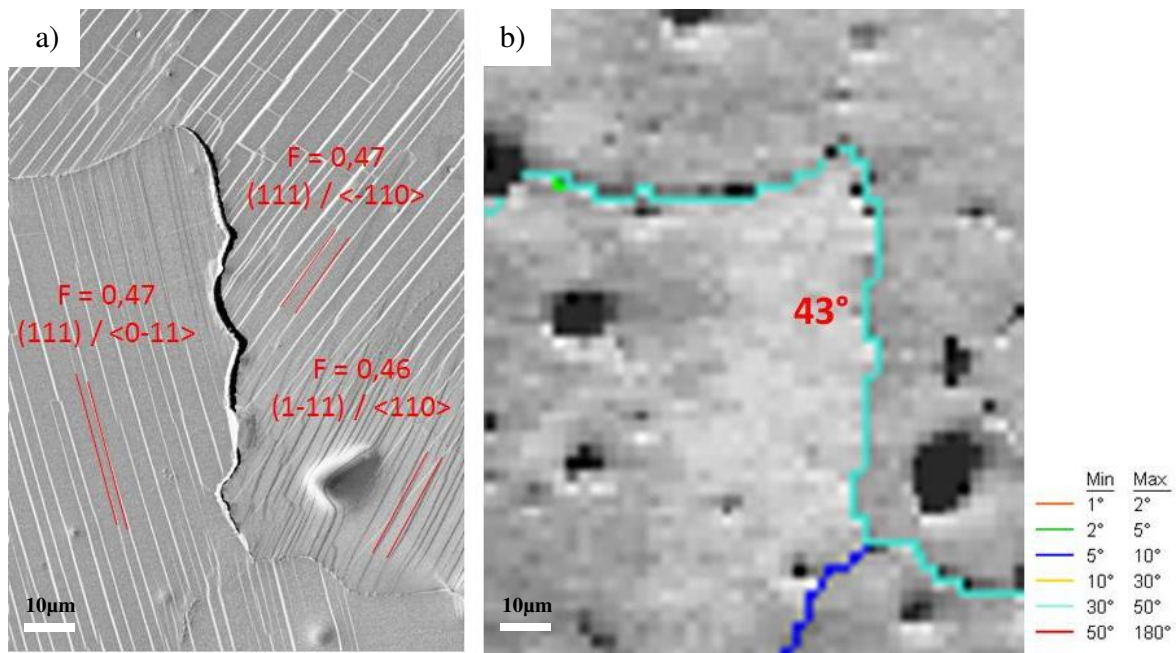
### 3.2.3. Etude des décohésions intergranulaires

Si nous avons mis en évidence un rôle notable des porosités anormalement grosses dans le CROP 6 sur l'apparition de nombreuses décohésions intergranulaires, il est difficile d'expliquer les raisons de ces nombreuses décohésions dans le CROP 5, possédant un état de porosité similaire aux CROPS de référence. Afin d'expliquer l'apparition de décohésions bien plus nombreuses dans le CROP 5 que dans les CROPS de référence, nous avons cherché à identifier les paramètres influents sur l'apparition de ces décohésions. Nous avons ainsi réalisé une étude statistique de l'ensemble de ces dernières. Nous avons, pour chaque décohésion, relevé différents paramètres que nous identifions comme pouvant avoir un rôle dans leur apparition (*cf.* figure 85) :

- La désorientation associée au joint de grains concerné par la décohésion
- L'angle moyen d'orientation du joint de grain par rapport à l'axe de sollicitation. On notera qu'il s'agit d'une valeur compliquée à déterminer car lors de l'observation post-mortem, les décohésions sont notables et les joints n'étant pas rectilignes, nous déterminons donc une valeur moyenne de la désorientation du joint de grains mesurée entre l'axe rejoignant le début et la fin

de la décohésion et l'axe de sollicitation.

- Les systèmes de glissements activés dans les grains voisins et les facteurs de Schmid associés



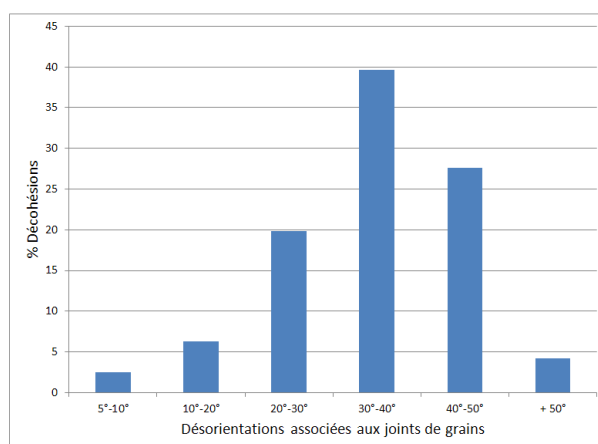
**Figure 85 : Corrélation imagerie MEB (SE) (a) de l'éprouvette CROP 5.5. après traction à 800°C avec cartographie en indice de qualité (b) + tracé des désorientations. Mesures des paramètres influents sur la décohésion**

Afin d'étudier l'influence de la désorientation des joints des grains sur l'apparition de décohésion, nous avons ainsi tracé la distribution correspondante aux désorientations des joints de grains où l'apparition de décohésion a été observée lors de la traction *in situ* (cf. figure 86). Cependant afin de pouvoir conclure sur cette influence, cette distribution a été normalisée par rapport à l'ensemble des désorientations des joints de grains présents dans tous les échantillons sollicités. Effectivement, il ne serait pas judicieux statistiquement de conclure sur une éventuelle valeur de désorientation préférentielle pour l'apparition de décohésions si cette même valeur correspond à la majorité des désorientations des joints de grains.

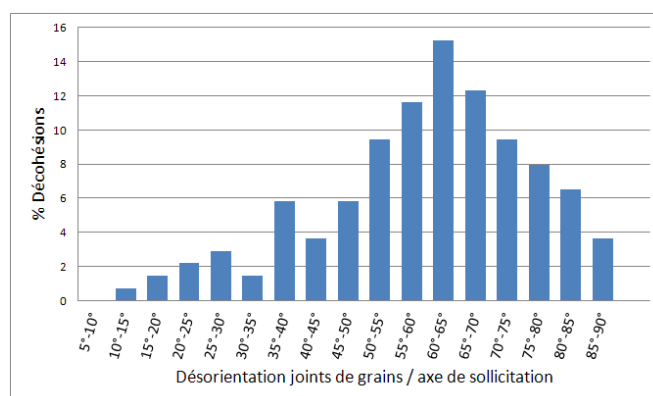
La figure 86 nous permet ainsi de conclure que la gamme de désorientation 30-40° est la plus susceptible de subir des décohésions intergranulaires.

La distribution du pourcentage de décohésion observé en fonction de l'angle entre le joint de grain et l'axe de sollicitation nous permet également de dégager une tendance quant à son influence sur l'apparition de décohésions (cf. figure 87). On notera que les désorientations joints de grains / axe de sollicitation n'ont pas été normalisées par rapport à l'ensemble des

désorientations présentes (ensemble des joints de grains), difficilement calculables, mais on suppose que la distribution de l'orientation des joints de grains est isotrope étant donné l'équiaxialité des grains observés suite aux analyses EBSD.

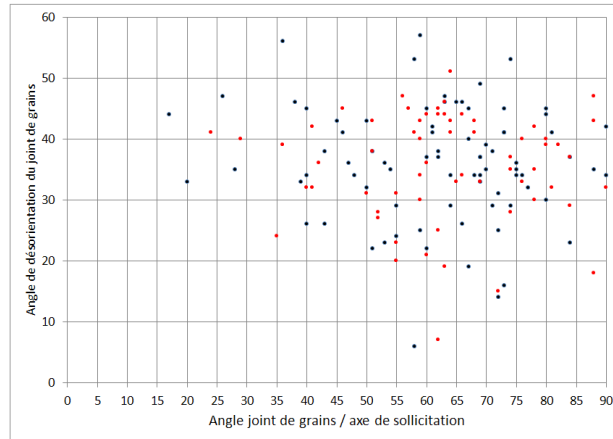


**Figure 86 : Distribution des désorientations associées aux joints de grains où des décohésions sont apparues lors des essais de traction *in situ* normalisée par rapport à la distribution des désorientations de l'ensemble des joints de grains**

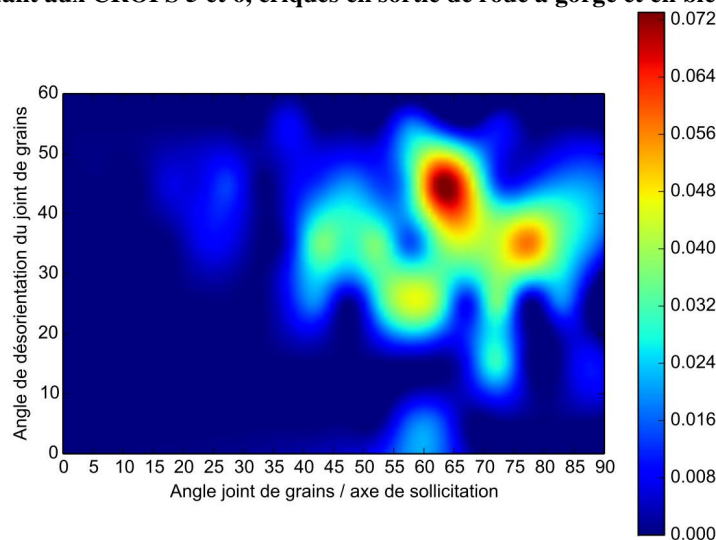


**Figure 87 : Distribution de l'ensemble des désorientations joints de grains / axe de sollicitation associées à des décohésions**

Ayant dégagé une tendance concernant l'influence de ces deux critères sur l'apparition de décohésions, nous nous proposons de déterminer la probabilité d'apparition de décohésions en fonction de ces deux critères. En positionnant dans un premier temps chacune des décohésions dans un graphique d'abscisse « orientation du joint de grains par rapport à l'axe de sollicitation » et d'ordonnée « désorientation associée au joint de grains » (*cf.* figure 88), nous sommes capables de tracer une probabilité relative d'apparition de décohésions intergranulaires en fonction de ces deux critères (*cf.* figure 89). On observe ainsi une zone de probabilité de décohésions élevée, relativement étroite, la probabilité maximale se situant pour une orientation du joint de grains à  $\sim 70^\circ$  de l'axe de sollicitation et pour une désorientation de  $\sim 45^\circ$ .



**Figure 88 : Couples de paramètres relevés au niveau de la totalité des décohésions observées (en rouge ceux correspondant aux CROPS 5 et 6, criqués en sortie de roue à gorge et en bleu les autres)**



**Figure 89 : Probabilité relative d'apparition de décohésions intergranulaires en fonction de la désorientation joint de grains / axe de sollicitation et de la désorientation associée aux joints de grains**

Si nous avons pu dégager une tendance quant à l'influence de ces deux paramètres grâce à une étude statistique sur l'ensemble des décohésions observées sur la totalité des échantillons sollicités lors des essais *in situ*, il est très délicat d'effectuer des études statistiques échantillon par échantillon afin d'expliquer notamment la fissuration des CROPS 5 et 6 sur le système de coulée continue en raison du faible nombre de décohésions observées par échantillon.

Si dans le CROP 6 les nombreuses décohésions observées s'expliquent par la présence de porosités intergranulaires anormalement grosses, il reste donc cependant compliqué d'expliquer la fissuration du CROP 5. Comme nous l'avons rappelé précédemment (*cf.* Chap.A3.2), certaines impuretés selon leur nature pourraient fragiliser les joints de grains si elles s'y trouvaient ségréguées, notamment sous l'effet de la diffusion assistée par contrainte. Cependant, aucune

quantification locale des impuretés présente n'a été effectuée au niveau des décohésions. On soulignera simplement que les analyses chimiques globales réalisées sur le CROP 5 n'ayant pas révélé de concentration anormalement élevées en impuretés par rapport aux CROPS de référence, le phénomène de ségrégation ne semble pas expliquer l'apparition des nombreuses décohésions intergranulaires dans le CROP 5 par rapport aux CROPS de références.

Enfin, concernant les facteurs de Schmid et les systèmes de glissement associés, il est délicat de conclure quant à une éventuelle influence sur le phénomène de décohésion intergranulaire notamment car il serait nécessaire de comparer les facteurs de Schmid des grains adjacents à la décohésion avec l'ensemble de ceux des grains non concernés par des décohésions. Une étude approfondie de l'ensemble des facteurs de Schmid serait donc nécessaire.

## 4. Conclusions

Nous avons mis en évidence l'influence de l'oxygène et du plomb sur la précipitation. Il a été observé une densification de la précipitation en oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec l'augmentation de la concentration en oxygène et une densification de la précipitation de phases identifiées comme de l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  avec l'augmentation de la concentration en plomb. Dans les gammes de concentrations qui concernent notre étude, il a été observé une diminution (voire la non formation) de la précipitation en oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec l'augmentation du rapport  $\text{Pb/O}$ .

En plus de l'étude qualitative et quantitative des précipités, les corrélations entre l'imagerie MEB et les cartographies d'orientation accessibles suite aux analyses EBSD ont permis d'étudier la localisation de la précipitation et le rôle probable du plomb et plus particulièrement du rapport  $\text{Pb/O}$  sur cette dernière. Ainsi il semblerait que pour un rapport  $\text{Pb/O}$  proche de 0,5, et pour des concentrations en oxygène « suffisantes » pour permettre la formation d'espace eutectique, de nombreux espaces eutectiques larges intergranulaires se formeraient. Pour des rapports  $\text{Pb/O}$  faibles et élevés, ces espaces seraient très majoritairement semi-intergranulaires et intragranulaires. Le phénomène de croissance dendritique nous a permis de proposer des scénarii de solidification expliquant la localisation de la précipitation.

Nous avons récolté différentes grandeurs mécaniques par l'intermédiaire des nombreux essais de traction effectués mais ces dernières n'ont pas permis d'expliquer la fissuration de certains CROPS sur le système de coulée continue. Cela pourrait provenir d'un effet d'échelle.

Effectivement les zones utiles des éprouvettes de micro-traction comportent peu de grains et les propriétés mécaniques qui en découlent ne sont peut-être pas représentatives de l'ensemble de celles du CROP. Il a été donc souligné l'importance d'étudier le comportement microstructural des différents échantillons par l'intermédiaire de l'imagerie *in situ* au MEB.

L'évolution microstructurale des différents échantillons sollicités, a mis en évidence une transition du mécanisme de fissuration intragranulaire → intergranulaire avec l'augmentation de la température. La fissuration intergranulaire provient de la coalescence de décohésions intergranulaires favorisées par l'augmentation de la température.

Nous avons pu identifier deux autres facteurs qui accentuent le mécanisme de fissuration intergranulaires et qui pourraient donc être responsables de la fissuration en sortie de roue à gorge :

- Les espaces eutectiques intergranulaires. L'interface entre ces espaces eutectiques intergranulaires, observés en grande nombre dans Synth. 2, et les grains de cuivre sont des zones d'amorçage de décohésions intergranulaires. On notera d'ailleurs que même à température ambiante, la fissuration est intergranulaire pour Synth.2, ce qui explique probablement la faible ductilité de cet échantillon par rapport aux autres.
- Les porosités intergranulaires anormalement grosses. Ces dernières, observées dans le CROP 6, ont clairement été identifiées comme responsables de l'amorçage de décohésions intergranulaires. Elles proviendraient de conditions de refroidissement « anormales » sur la coulée continue.

On ajoutera que l'étude statistique de l'ensemble des décohésions observées sur la totalité des échantillons sollicités a permis de dégager une tendance quant à l'influence de l'orientation du joint de grains par rapport à l'axe de sollicitation et la désorientation associée au joint de grains.

Enfin la caractérisation microstructurale d'une éprouvette fissurée prélevée dans un CROP criqué en sortie de roue à gorge a permis de conclure que l'on reproduit bien le phénomène de fissuration par les essais de traction *in situ* à chaud. On notera d'ailleurs que nous avons observé, dans les deux CROPS (5 et 6) ayant fissuré en sortie de roue, l'apparition de nombreuses décohésions intergranulaires, bien plus nombreuses que dans les CROPS de référence. Cependant, si dans le cas du CROP 6 les porosités intergranulaires anormalement grosses semblent responsables de ce phénomène, nous n'avons à ce jour pas identifié le facteur ou les facteurs responsables des nombreuses décohésions apparues dans le CROP 5

## **Chapitre D : Synthèse et conclusions**

## 1. Influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure

### 1.1. Morphologie des grains, distribution de taille de grains et états de porosité

Même si nous gardons à l'esprit que le rapport Pb/O pourrait avoir une influence sur la distribution de taille de grains dans les échantillons industriels, étant donné les très faibles variations de composition chimique mesurées entre les différents CROPS de l'étude, il nous semble tout à fait raisonnable de penser que les conditions de refroidissement sont responsables des différences observées entre les macrographies. Ainsi, il est très délicat de conclure quant à une influence de des impuretés sur la taille des grains ou encore la porosité dans les échantillons industriels et synthétiques. Des conditions de refroidissement « anormales » expliqueraient d'ailleurs l'état de porosités anormalement développé rencontré dans le CROP 6 par rapport aux autres CROPS.

Nous avons également pu observer que malgré une concentration en plomb élevée dans le CROP de référence ETP-B (Pb/O = 500ppm/250ppm), ce dernier présente une distribution de taille de grains similaire aux CROPS de référence ETP-1 (Pb/O = 13ppm/212ppm) et ETP-A (Pb/O = 19ppm/291ppm) ce qui semble montrer que les variations de concentration en plomb que l'on peut rencontrer sur le système de production n'entraîne pas de modification notable de taille de grains mais que les conditions de refroidissement seraient effectivement en cause.

On notera que l'influence des conditions de refroidissement sur les états de porosité résultant de la solidification est un effet connu dans le milieu de la fonderie. Ces porosités, appelées plus couramment porosités de contraction (« shrinkage porosity ») interviennent lors de la solidification et proviennent des efforts de retrait exercés par la contraction d'une partie solide sur une partie encore liquide [CAMP91], [RAP04].

Les analyses EBSD effectuées ont montré que les porosités créées sont intergranulaires mais également intragranulaires. Si au premier abord il semble beaucoup plus évident d'expliquer la localisation intergranulaire des porosités par des efforts de retrait exercés sur une partie liquide



---

entre deux dendrites provenant de deux germes différents donc possédant des orientations différentes, on imagine aisément qu'elles soient intragranulaires lorsque ces deux dendrites sont de même orientation (notion de ramification de dendrite).

## 1.2. Précipitation

Nous avons observé deux types de précipités : des oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  et des précipités d'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  ce qui semble confirmer l'interprétation du diagramme ternaire  $\text{Cu-O-Pb}$  de Clavaguera-Mora et al. [CLA99]. Même si il a été souligné que l'aspect quantitatif de la précipitation est très délicat à aborder en raison de l'échelle d'observation qui doit être très fine en raison de la taille micrométrique des précipités mais en même temps suffisamment grande pour être représentative de l'état de précipitation, l'effet du plomb sur la précipitation d'oxydules a été vérifié. Le plomb diminue la quantité d'oxydules formée, en augmentant la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cuivre, ce qui est prévu par le diagramme ternaire de Clavaguera-Mora et al., mais il empêche également la formation d'oxydules pour des concentrations plus importantes. Cette notion a été introduite par Tissier et Perrot [TIS09] qui stipule qu'un rapport  $\text{Pb/O}$  supérieur à 3 empêche le liquide de rejoindre la vallée eutectique entre  $1065^\circ\text{C}$  et  $1040^\circ\text{C}$ .

Cependant, d'après Clavaguera-Mora et al., il y aurait formation d'eutectique entre  $1040^\circ\text{C}$  et  $677^\circ\text{C}$  or les oxydules  $\text{Cu}_2\text{O}$  ne sont pas observés dans tous les échantillons synthétiques. Cela pourrait provenir d'une influence des conditions de refroidissement qui empêcherait la précipitation d'oxydules entre  $1040^\circ\text{C}$  et  $677^\circ\text{C}$ .

Concernant la localisation de la précipitation nous avons mis en évidence trois types d'espaces eutectiques. Pour des rapports  $\text{Pb/O}$  faibles (proche de 0) et élevés ( $=3$ ) ces espaces sont intragranulaires ou semi intergranulaire alors que pour des rapports intermédiaires les espaces eutectiques sont intergranulaires. Il est important de souligner que le caractère intragranulaire ou intergranulaire de la précipitation ne peut être déterminé uniquement à partir de la morphologie de la distribution de la précipitation. Effectivement comme nous l'avons montré, si le fait d'avoir des précipités alignés signifie qu'ils sont interdendritiques cela ne signifie pas nécessairement qu'ils sont intergranulaires.

## 2. Essais de traction *in situ*

Il a été très difficile de dégager une tendance concernant l'influence des impuretés sur les propriétés mécaniques, à chaud comme à température ambiante. Cela peut provenir du fait que la composition chimique n'est pas le seul paramètre à varier d'un échantillon à un autre. Effectivement les attaques chimiques en section transverse des CROPS permettent de conclure qu'il existe des variations de conditions de refroidissement sur le système de production qui entraînent des modifications notables de la distribution de taille des grains et qui pourraient avoir d'autres conséquences microstructurales (états de porosités notamment). Ces modifications microstructurales pourraient entraîner des variations de propriétés mécaniques.

De plus nous avons souligné que pour des raisons d'échelle, les propriétés mécaniques des éprouvettes de traction ne sont pas nécessairement représentatives de celles des CROPS. Enfin pour chacune des compositions, un seul essai a été effectué pour chaque température (ambiante, 650°C et 800°C) ce qui n'offre pas une bonne statistique.

Ainsi pour toutes ces raisons il nous a semblé essentiel d'étudier les éventuelles différences d'évolution microstructurale entre les divers échantillons afin d'expliquer la fissuration de certains CROPS sur le système de coulée continue.

### 2.1. Essais à température ambiante

Les essais de traction à température ambiante ont montré des propriétés mécaniques relativement similaires pour tous les échantillons sollicités excepté pour l'échantillon Synth.2 qui présente un allongement sous charge maximale relativement faible (29%). L'imagerie MEB *in situ* a permis d'attribuer ce manque de ductilité à la présence de nombreux espaces eutectiques larges intergranulaires. Effectivement de nombreuses décohésions apparaissent entre ces derniers et les grains de cuivre, coalescent et mènent à la fissuration.

On notera que dans les autres échantillons, dont certains contenant des espaces eutectiques larges semi-intergranulaires et intragranulaires, aucune décohésion notable n'a été observée, la fissuration est majoritairement intragranulaire, et ils présentent un comportement

---

ductile. Ainsi, la localisation des espaces eutectiques semblent être un paramètre déterminant pour la ductilité du cuivre microallié. Par conséquent il faut rester critique quant à ce qui est annoncé concernant l'influence de l'oxygène sur la ductilité du cuivre. De manière générale, il est dit que l'introduction d'oxygène au-dessus de 80ppm entraîne la formation d'espaces eutectiques interdendritiques néfastes pour la ductilité du matériau [CAM01].

De plus un seul échantillon (Synth.4) présente des espaces eutectiques intergranulaires mais bien moins nombreux que dans Synth.2. Aucune décohésion notable n'a été observée au niveau de ces espaces dans Synth.4 ce qui nous amène à penser qu'il s'agisse d'un effet combiné des espaces eutectiques intergranulaires et du plomb (absent dans Synth.4) qui se retrouverait dispersé à l'interface entre les espaces eutectiques intergranulaire et des grains de cuivre en raison de très faible limite de solubilité dans la matrice de cuivre.

Il s'agirait donc d'un phénomène de fragilisation intergranulaire ou GBE (« Grain Boundary Embrittlement ») comme l'ont montré les travaux de Felberbaum [FEL05]. Le plomb, identifié comme élément fragilisant des joints de grains dans le cuivre d'après Seah et al. [SEA80], se retrouverait donc dispersé aux joints de grains comme ce qui a pu être observé avec le Bismuth lors de travaux de Duscher et al. [DUS04]. Concernant le rôle des espaces eutectiques intergranulaires, on est amené à penser qu'en raison du nombre important de précipités  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il s'agit d'espaces bien plus durs que les grains de cuivre. Ainsi ces espaces se déformeraient beaucoup moins que les grains de cuivre. On générerait alors à l'interface entre les grains de cuivre et les espaces eutectiques intergranulaires des contraintes élevées. La combinaison de ces contraintes élevées et de la fragilisation des interfaces par le plomb, expliquerait ainsi l'apparition des nombreuses décohésions observées lors de la traction *in situ*.

## 2.2. Essais à chaud (650°C et 800°C)

Les essais de traction à chaud nous ont permis de mettre en évidence une diminution des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température que l'on peut associer à un changement dans le mécanisme de fissuration. Effectivement alors qu'à température la rupture est intragranulaire (excepté pour Synth.2), à chaud, de nombreuses décohésions intergranulaires apparaissent lors de la traction, coalescent et mènent à la fissuration.

Ce changement de mécanisme de fissuration, notamment observé dans le travaux de Nieh et al. [NIE81], proviendrait de la ségrégation d'impuretés qui selon leur nature fragilisent le joint de grains [SEA80]. La température accentuant la vitesse de diffusion d'impuretés, le phénomène de diffusion d'impuretés assisté par contraintes, notamment mis en évidence par Krupp et al. [KRU05], expliquerait ce changement de mécanisme de fissuration avec la température.

Le phénomène de fissuration étant intergranulaire à température ambiante pour Synth.2, l'augmentation de la température a entraîné l'apparition de décohésions intergranulaires entre les espaces eutectiques larges et les grains de cuivre, plus nombreuses et conséquentes que lors de l'essai à température ambiante. On notera également que dans le cas de cet échantillon, à 650°C, les décohésions intergranulaires apparaissent pour des déformations bien plus faibles qu'à température ambiante (~ 5% à 650°C, 28% à température ambiante).

Pour un des CROPS, ayant fissuré en sortie de roue, nous avons mis en évidence que les porosités intergranulaires anormalement développées sont des sites d'amorçage de décohésions intergranulaires. Ce même CROP nous a également permis, par l'analyse microstructurale d'une fissure (apparus sur la coulée continue) de vérifier que les essais de traction *in situ* à chaud reproduise bien le phénomène de fissuration observé sur la coulée continue. De plus on notera que l'on a observé, pour les deux CROPS fissurées sur le système de production l'apparition de décohésions intergranulaires anormalement nombreuses (par rapport aux CROPS de référence) lors des essais de traction *in situ* à chaud.

Nous avons réalisé une étude statistique conséquente de toutes les décohésions intergranulaires apparues afin de déterminer les paramètres qui pourraient expliquer leur localisation (désorientations associées aux joints de grains, facteurs de Schmid maximums et systèmes de glissement associés aux grains, angle entre le joint de grain et l'axe de sollicitation). Cette étude statistique révèle une influence notable des paramètres « décohésion associé au joint de grains » et « désorientation du joint par rapport à l'axe de sollicitation » dans le phénomène de décohésion intergranulaire.

Les récentes observations microstructurales effectuées en zone de peau, sur les éprouvettes de traction .1, ont révélé, en les comparant aux observations réalisées sur les éprouvettes .3 et .5, des états de précipitation homogène dans la profondeur excepté pour les

CROPS 3 et Ref ETP-B. Effectivement alors que l'éprouvette CROP 3.1 présente un état de précipitation anormalement développé par rapport aux éprouvettes CROP 3.2, 3.3 et 3.5 (cf. figure 2 a et b), l'éprouvette CROP Ref ETP-B.1 présente un état de précipitation moins développé que les éprouvettes CROP Ref ETP-B.3 et .5 (cf figure 2 c et d). Cet état de précipitation anormalement développé pourrait provenir d'une concentration en plomb plus élevée que dans le reste du CROP car comme nous l'avons vu, le plomb diminue la quantité d'oxydules formée. L'état de précipitation anormalement développé observé en zone de peau dans le CROP 3 révèle quant à lui une concentration anormalement élevée en oxygène.

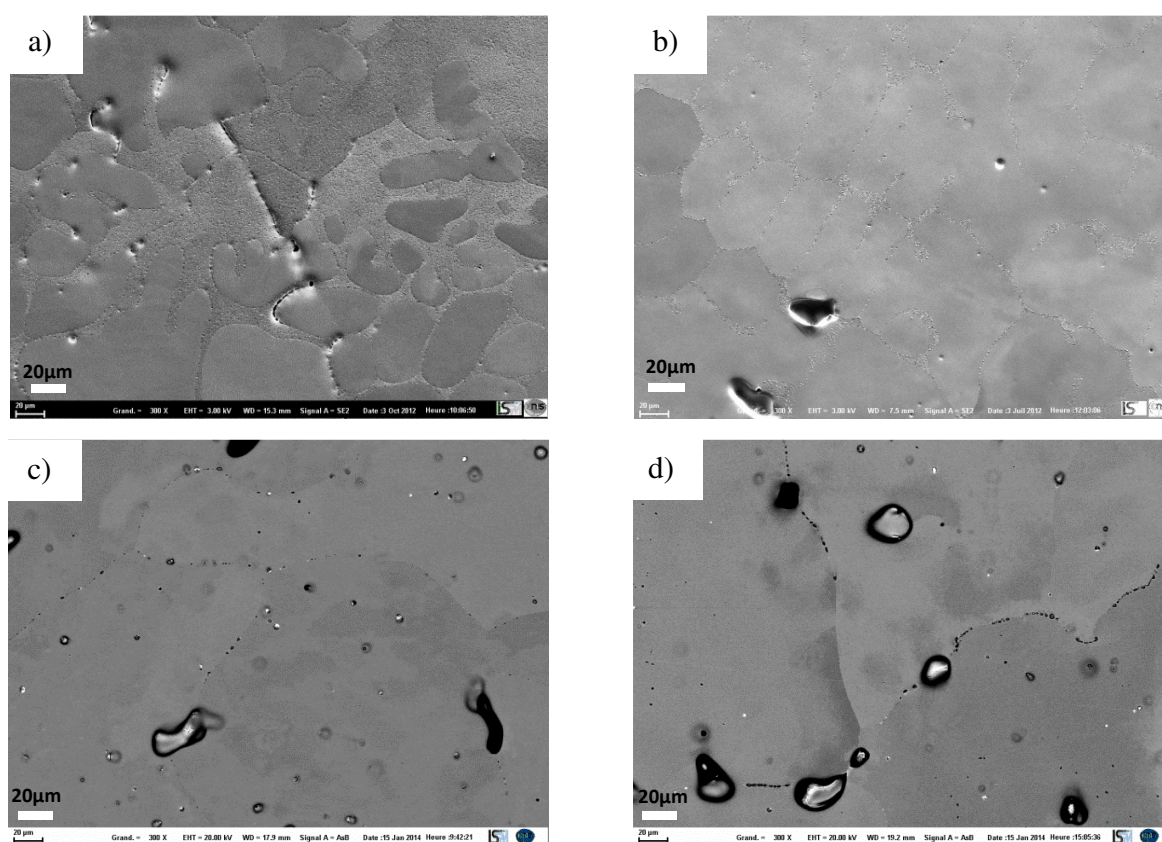


Figure 90 : Observation MEB des CROPS 3 (SE, a : éprouvette .1, b : éprouvette .3) et Ref ETP-B (BSE, c : éprouvette .1, d : éprouvette .3)

Ces observations nous montrent qu'il faut rester critique quant aux analyses de compositions chimiques annoncées qui sont effectuées sur différentes zones de la section transverse des CROPS sur une surface d'environ 1cm<sup>2</sup>.

### 3. Scénarii de fissuration sur le système de coulée continue

Nous cherchons dans cette partie à expliquer les raisons de la fissuration de la barre de coulée en sortie de roue à gorge.

On notera que les essais de traction *in situ* à chaud ont mis en évidence l'apparition de nombreuses décohésions intergranulaires au cours de la sollicitation, beaucoup plus nombreuses dans les CROPS criqués en sortie de roue à gorge (CROPS 5 et 6) que dans des CROPS dits de référence. La coalescence de ces décohésions entraînant la fissuration du matériau on est amené à penser que plus elles sont nombreuses et plus on a de probabilité d'observer des fissures macroscopique en sortie de roue à gorge. Ces observations sont donc tout à fait cohérentes avec le comportement de ces deux CROPS sur le système de production. Cependant, si dans le CROP 6, les porosités intergranulaires anormalement grosses, dont la présence peut être expliquée par des « mauvaises » conditions de refroidissement, sont clairement à l'origine des nombreuses décohésions intergranulaires (*cf.* figure 91), il est beaucoup plus difficile d'expliquer leurs grande nombre dans le CROP 5. Effectivement les analyses microstructurales et les mesures de composition chimique sont relativement similaires aux CROPS de référence. On notera tout de même que ce CROP, tout comme le CROP 6, possède des grains plus petits que les CROPS de référence et donc une longueur de joints de grains plus importante (*cf.* Annexe 2). Statistiquement on aurait donc une plus grande probabilité d'observer l'apparition de décohésions intergranulaires.

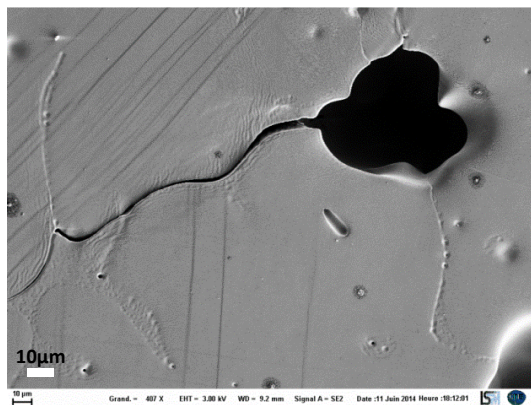


Figure 91 : Observation *post-mortem* d'une décohésion intergranulaire amorcée à partir d'une porosité

Enfin il est important de garder à l'esprit que les mesures de composition chimique sont réalisées sur des grandes zones (surface d'analyse de l'ordre du  $\text{cm}^2$ ) ce qui ne permet pas de détecter des inhomogénéités de composition chimique très locales. Ces inhomogénéités de

---

composition chimique mises en évidence sur les CROP 3 et Ref ETP-B, nous font penser que localement, en zone de peau (zone de la barre de coulée en contact avec la gorge), malgré des concentrations en impuretés annoncées (oxygène mesuré dans le pot de coulée, plomb mesuré ponctuellement au niveau de la ligne affinage), elles pourraient entraîner la formation d'espaces eutectiques intergranulaires néfastes pour les propriétés mécaniques similaires à ceux rencontrés dans Synth.2. Autrement dit, on retrouverait localement une concentration en oxygène et en plomb similaire à l'échantillon Synth.2.

Pour finir, afin de palier au problème de fissuration observé en sortie de roue à gorge, il est nécessaire de développer des méthodes de contrôle de température plus précises afin de garantir des conditions de refroidissement constantes dans le temps et ainsi d'éviter notamment la formation de porosités anormalement grosses favorisant la fissuration. De plus comme nous l'avons rappelé, il pourrait exister des inhomogénéités de composition chimique qui pourraient être évitées ou du moins formation réduites en effectuant un brassage des deux liquides provenant des deux veines (cathodes pures et déchets).



## Références bibliographiques

- [ARD04] J.O.G. Arderiu, Manufacture of copper microalloys, La Farga, Brevet n° 6 797 082, 2004
- [BAU14] T. BAUDIN, Analyse EBSD Déformation et Recristallisation Des Matériaux Métalliques, Techniques de L'ingénieur Essais Métallographiques Des Métaux et Alliages (2014)
- [BOU92] A.Boudene, K.Hack, A.Mohammad, D.Neuschuetz, E.Zimmermann, Experimental investigation and thermochemical assessment of the system Cu-O, *Z.Metalkde*, 83 (1992) 663-668
- [CAMP91] J. Campbell, Castings, Butterworth-Heinemann, Oxford,1991
- [CAM01]C. Camurri, P. Carlos, M.J. López, and R.C. León, Rheology and Metal Forming of Fire-Refined Copper, *Materials Characterization* 47, no. 3–4 (2001): 253 – 257
- [CAM10] C. Camurri, C. Carrasco , S. Albrechh, Impurities on cathodic copper: study of their influence on the ductility of copper wires and development of mechanical tests sensible to such impurities. Proceedings of International conference Metal 2010, Mai 2010
- [CAN05] Cancarevic, M., M. Zinkevich, and F. Aldinger, Thermodynamic Assessment of the Ternary Cu–Pb–O System, *Zeitschrift Für Metallkunde* 96, no. 8 (August 1, 2005): 879–887.
- [CHA84] Chakrabarti, D.J., and D.E. Laughlin, The Cu–Pb (Copper-Lead) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, (1984): 503–510
- [CHAN89] Chang, Y. Austin., and Ker-Chang. Hsieh, Phase Diagrams of Ternary Copper-Oxygen-Metal Systems, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams xvii, 152 p. Metals Park, Ohio: ASM International, 1989
- [CHO76] U.V. Choudary and Y.A. Chang, A Thermodynamic Method for Determining the Activities from Ternary Miscibility Gap Data: The Cu-Pb-O System, *Metallurgical Transactions B* 7, no. 4 (1976): 655–660
- [CIC92] Les propriétés du cuivre et de ses alliages, Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages (CICLA), 1992.
- [CLA99] Clavaguera-Mora, M.T., C. Comas, J.L. Tournon, M. García, O. Guixà, and N. Clavaguera, Solidification Study of Cu-Based Alloys Obtained by Continuous Casting, *Journal of Materials Science* 34, no. 17 (1999): 4347–4350
- [CLA04] M.T.Clavaguera-Mora, J.L.Tournon, J.Rodríguez-Viejo, N.Clavaguera, Thermodynamic description of the Cu-O system, *J.Alloys and Compounds*, 377 (2004) 8-16
- [DUS04] Duscher, G., M.F. Chisholm, U. Alber, and M. Rühle.. Bismuth-Induced Embrittlement of Copper Grain Boundaries, *Nature Materials*, 2004, Vol 3 : 621-626
- [ESK04] Eskin, D. G., Suyitno, and L. Katgerman. “Mechanical Properties in the Semi-Solid State and Hot Tearing of Aluminium Alloys.” *Progress in Materials Science* 49, no. 5 (2004): 629 – 711.

- 
- [ESK07] Eskin, D.G., and L. Katgerman. "A Quest for a New Hot Tearing Criterion." *Metallurgical and Materials Transactions A* 38, no. 7 (2007): 1511–19
- [ESK07] Eskin, D.G., and L. Katgerman. "A Quest for a New Hot Tearing Criterion." *Metallurgical and Materials Transactions A* 38, no. 7 (2007): 1511–19
- [FEL05] Felberbaum, L. "Microstructure and Embrittlement of Leaded Copper Alloys." Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005
- [GUV88] Guven, Y. F., and Hunt, J. D., "Hot-Tearing in Aluminum Copper Alloys," *Cast Metals*, vol. 1(2), pp. 104-111. (1988)
- [HAL94] B. Hallstedt, D. Risold, L.J. Gauckler, Thermodynamic Assessment of the Copper-Oxygen System, *J.Phase Equilib.*, 15 (1994) 483-499
- [KRU05] U. Krupp : Dynamic embrittlement – time dependent quasi-brittle intergranular fracture at high temperatures, *Int Mater Rev*, vol. 50, pp. 83-97, 2005
- [KUR86] W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, vol. 1, 1986.
- [LAF13] La Farga, *Melting and Casting*, Copper Worldwide, vol.3 no. 1, 2013
- [LAR06] Larouche, Daniel, Joseph Langlais, Weili Wu, and Michel Bouchard, "A Constitutive Model for the Tensile Deformation of a Binary Aluminum Alloy at High Fractions of Solid." *Metallurgical and Materials Transactions B* 37, no. 3 (2006): 431–43
- [LIU04] Liu, X.J., R. Kainuma, C.P. Wang, I. Ohnuma, and K. Ishida, "Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn Systems." *Metallurgical and Materials Transactions A* 35, no. 6 (2004): 1641–54
- [MAD09] N. Madelmont, Etude de l'influence des impuretés dans du cuivre pur sur les phénomènes de recristallisation et de déformation à chaud, Stage de fin d'étude de Master au LSPM (ex- LPMTM), 2009
- [MET85] *Metallography and Microstructure*, *Metals Handbook* , Vol. 9, ASM, 806-807, 200
- [METZ70] Metz, S.A., M.C. Flemings, A. F. S. Training, and Research Institute. *A Fundamental Study of Hot Tearing*. American Foundrymen's Society, 1970
- [NIE81] T.G. Nieh and W.D. Nix, Embrittlement of Copper due to Segregation of Oxygen to Grain Boundaries, *Metallurgical Transactions A* 12, no. 5 (1981): 893–901
- [OXF13] Oxford Instruments, Basics of EBSD : Pattern formation, available on [www.ebsd.com](http://www.ebsd.com)
- [PER67] Percy J., *Traité Complet de Métallurgie*. *Traité Complet de Métallurgie* vol. 5. Noblet et Baudry, 1867
- [POP97] Pops H., *The metallurgy of copper wire*. Innovations, 1997. Available on-line <http://www.copper.org/>
- [PRO] History of Continuous-Properzi, available on-line [www.properzi.com](http://www.properzi.com)

[RAP04] Rappaz M., Grasso P.D., Mathier V., Drezet J-M., and Jacot A., “How does coalescence of dendrite arms or grains influence hot tearing ?” In *Solidification of Aluminum Alloys*, edited by M. G. Chu, D. A. Granger, and Q. Han, 179–90. Warrendale, USA: TMS Publ, 2004

[ROC05] J. Rocchi, Couplage entre modélisation et expérimentations pour étudier le rôle de l’oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l’usure de contacts de géométrie conforme, Thèse soutenue à l’INSA Lyon, 2005

[SCHE06] D. Scherer, V. Laporte, F. Diologent, A. Mortensen, M. Dadras, M. Leboeuf, *Corrélation Entre La Forme D’inclusions Intergranulaires et L’énergie de Joints de Grains Dans Un Alliage Cu-1Pb*, Dijon, France, *Materiaux* 2006

[SCH83] R.Schmid, A thermodynamic analysis of the Cu-O system with an associated solution model, *Metall.Trans.*, B 14 (1983) 473-481

[SCHR05] L.Schramm, G.Behr, W.Löser, K.Wetzig, Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram, *J.Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005) 605-612

[SCHW09] A.J. Schwarzer, M. Kumar, B.L. Adams, D. Field., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 403, 2<sup>nd</sup> edition, Springer US, 2009

[SEA80] Seah M.P., Adsorption-induced interface decohesion. *Acta Metallurgica*, 1980.28(7): p. 955-962

[TIS09] J.C. Tissier et P. Perrot, *Etude du diagramme ternaire Cu-O-Pb*, Réunion à l’école Centrale Lille, 2009

[VAN02] Van Haaften, W. M. “Constitutive Behaviour and Hot Tearing during Aluminium DC Casting,” 2002

[WAR89] D. Warrington, D.G. McCartney, Development of a New Hot-cracking Test for Aluminium Alloys, *Cast Metals* 2 (1989) 134–143

[YAM10] P. Yamdjeu, Effet des éléments d’addition sur la microstructure du cuivre microallié, Stage de fin d’étude d’ingénieur au LSPM (ex-LPMTM), 2010

## Annexes

	O	Ag	Bi	Cd	Fe	Ni	Pb	S	Sb	Sn	Zn	As	Co	Cr	Mn	P	Se	Si	Te	Al	Mg	Be	Zr
Ref ETP-1	212	6	3	0	5	0	13	11	0	1	2	1	0	0	1	0	0	0	3	2	0	0	0
Ref ETP-A	291	10	3	0	14	8	19	11	0	19	3	1	0	1	1	0	0	0	2	2	0	0	0
CROP 5	258	4	3	0	5	3	9	3	1	4	5	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1

**Annexe 1 : Analyses chimiques complètes effectuées sur les CROPS de référence ETP-1, ETP-A et sur le CROP 5 (concentrations en ppm)**

	Longueur de joint de grains (cm)						ltot (cm)	$\phi_{\text{ecu}}$ des grains ( $\mu\text{m}$ )
	5-10°	10-20°	20-30°	30-40°	40-50°	+ 50°		
C2	1,1	1,4	2,4	4,8	5,3	5,3	20,3	452
C3	1,3	1,2	0,5	0,6	1,0	1,5	6,0	395
C4	0,6	0,6	0,9	0,9	2,0	1,3	6,3	884
CROP 3.2	2,1	2,7	3,6	4,8	6,7	4,8	24,7	264
CROP 5.2	1,6	2,4	3,0	3,7	3,2	1,0	14,9	454
CROP 6.6	1,9	1,6	2,0	1,9	2,0	1,0	10,5	524
Ref ETP-1.2	0,5	1,0	2,3	2,3	2,8	1,0	9,9	473
CROP 3.3	2,6	3,3	3,8	4,7	5,8	4,9	25,1	324
CROP 5.3	1,5	3,3	3,2	3,6	4,3	3,2	19,1	328
CROP 6.4	1,4	3,0	2,8	3,5	2,0	0,0	12,8	317
Ref ETP-1.3	0,5	0,8	1,4	2,0	1,7	0,8	7,3	748
Ref ETP-A.3	0,7	1,4	2,2	2,1	1,5	0,3	8,2	490
Ref ETP-B.3	1,3	1,9	1,9	2,2	2,3	2,1	11,8	478
CROP 3.4	1,3	2,4	2,6	4,0	3,8	3,4	17,5	424
CROP 5.4	2,0	3,2	3,0	3,4	4,8	4,4	20,7	300
CROP 3.5	0,9	2,0	2,1	2,6	2,3	2,6	12,4	456
CROP 5.5	1,0	2,3	1,8	2,6	3,5	1,4	12,6	404
CROP 6.5	1,8	3,1	2,2	2,5	1,5	0,1	11,2	427
Ref ETP-1.5	0,7	1,2	2,0	1,6	1,4	0,6	7,4	500
Ref ETP-A.5	0,9	1,3	1,9	1,3	0,9	0,1	6,4	764
Ref ETP-B.5	0,3	0,8	0,6	0,7	0,9	0,6	3,8	488

**Annexe 2 : Diamètre moyen équivalent des grains (moyenne surfacique) et longueur de joints de grains relevés sur l'ensemble des éprouvettes de traction après analyses EBSD**

## Liste des figures

Figure 1 : Influence des impuretés sur la conductivité électrique du cuivre[CIC92] .....	7
Figure 2 : Tracé des isoplèthes calculés par Tissier et Perrot [TIS09] .....	8
Figure 3 : Schéma du procédé d'anode soluble.....	9
Figure 4 : Schématisation de la coulée continue de Lens .....	10
Figure 5 : Solidification dans la roue à gorge et laminage. ....	12
Figure 6 : Nombreuses criques observées côté gorge sur une barre de coulée .....	12
Figure 7 : Influence de l'oxygène sur la conductivité électrique [POP97] .....	14
Figure 8 : Diagramme de phase binaire Cu-O (Faibles concentrations en oxygène) [SCHR05] .....	18
Figure 9 : Scénarii de refroidissement pour deux concentrations en oxygène différentes .....	19
Figure 10 : Diagramme de phases binaire Cu-Pb [CHA84] .....	21
Figure 11 : Projection orthogonale des lignes monovariantes du diagramme ternaire Cu-O-Pb [CLA99] .	22
Figure 12 : Projection orthogonale des lignes monovariantes du diagramme ternaire Cu-O-Pb (zoom sur les faibles concentrations en oxygène et en plomb) [TIS09] .....	24
Figure 13 : Observation microstructurale d'un cuivre affiné thermiquement solidifié sur une coulée continue (O =463ppm). Mise en évidence de la présence d'oxydules Cu <sub>2</sub> O aux niveaux des espaces interdendritiques [CAM01] .....	25
Figure 14 : Analyses EBSD effectuées côté gorge sur 4 CROPS à différentes compositions chimiques [MAD09].....	26
Figure 15: Observation MEB (BSE) d'un CROP contenant 900ppm de plomb et ~300ppm d'oxygène.....	27
Figure 16 : Courbes de traction à différentes température d'échantillons bruts de coulée (as cast) et d'échantillons laminés à chaud [CAM01].....	28
Figure 17 : Observation au MEB d'un faciès de rupture d'un échantillon « riche » en oxygène après traction à 500°C. On notera la présence de zones eutectiques au centre de la micrographie qui témoigne de décohésions au niveau de ce type d'espaces [NIE81].....	29
Figure 18 : Observation d'une microfissure en électrons secondaires après traction à 400°C ( $\epsilon = 10^{-4}s^{-1}$ ) d'un échantillon de cuivre à 1% de plomb. Les précipités de plomb semblent jouer le rôle de réserve de liquide provoquant la fragilisation du joint de grains [FEL05].....	30
Figure 19 : Imagerie Haute resolution MET (Z-contrast images) au niveau d'un joint de grain $36.8^\circ \langle 001 \rangle$ . Haut : cuivre pur. Bas : Cuivre dope au bismuth après traitement de recuit visant à provoquer la ségrégation intergranulaire de bismuth aux joints de grains Le bismuth apparait distinctement plus brillant [DUS04] .....	30

Figure 20 : Schématisation des étapes de solidification observées dans alliage organique de succinonitrile-acétone solidifié entre deux lames de verre [RAP04].....	32
Figure 21: Faciès de rupture d'un alliage Al-3wt% Cu. Observation de pics correspondant à la rupture de pont solide entre dendrites ou d'une partie encore liquide interdendritique [RAP04] .....	32
Figure 22 : Fragilisation d'un joint de grains par ségrégation d'éléments fragilisant [KRU05] .....	33
Figure 23 : Compilation des enthalpies de sublimation et de la taille atomique de divers éléments chimiques .....	34
Figure 24 : Concentrations Pb et O des différents échantillons étudiés.....	39
Figure 25 : Observation de la section transverse d'un CROP après attaque chimique. Présence de grains colonnaires qui croissent depuis les bords de l'échantillon vers le centre, qui témoignent du refroidissement imposé depuis les bords du CROP.....	42
Figure 26 : Poire d'interaction électrons-matière en microscopie électronique à balayage .....	43
Figure 27 : Principe de l'analyse EBSD : Formation des cônes de diffraction (a) et observation d'un diagramme de Kikuchi (b) [OXF13] .....	46
Figure 28 : Représentation des angles d'euler pour un système cubique. (Xc, Yc, Zc) : repère cristallographique ; .....	46
Figure 29 : Cartographie d'orientation selon l'axe RD d'un échantillon prélevé dans un CROP après première passe de laminage (a) et code couleur associé (b). [001] = Arrêtes du cube, [101] = Diagonales des faces et [111] = Grandes diagonales du cube .....	47
Figure 30 : Corrélation cartographie d'orientation (analyses EBSD) (a) - imagerie BSE (b). Mise en évidence de présence d'oxydules alignés Cu <sub>2</sub> O intergranulaires et intragranulaires .....	48
Figure 31 : Principe de la projection stéréographique .....	48
Figure 32 : Loi de Schmid. Projection de l'effort appliqué sur un plan de glissement et cission résolue $\tau$ dans une direction de glissement.....	49
Figure 33 : Cartographie en facteur de Schmid (calcul pour une contrainte exercée selon TD) et code couleur associé. Plus le facteur de Schmid est élevé et plus la plasticité apparait tôt.....	50
Figure 34 : Cartographie indice de qualité + tracé des désorientations (a) et distribution des désorientations associées (b).....	51
Figure 35 : Tracé d'une ligne de désorientation (a) et profil de désorientation associé (b).....	51
Figure 36 : Prélèvements des éprouvettes de traction dans un CROP et cotations.....	53
Figure 37 : Installation de la micromachine de traction dans la chambre d'un MEB.....	54
Figure 38 : Corrélation EBSD (a) - Imagerie MEB (SE) (b) effectuée dans le cas d'un essai de traction à 800°C. Observation de décohésions intergranulaires amorcées aux bords de l'éprouvette de traction...	55
Figure 39 : Graphique regroupant l'ensemble des échantillons analysés en fonction de leur teneur en	

oxygène (abscisse) et en plomb (ordonnée). Les séries 1, 2 et 3 regroupe les échantillons à comparer pour mettre en lumière l'effet potentiel de l'oxygène et les flèches bleues désignent les échantillons qui, comparés deux à deux, mettent en évidence l'effet du plomb. Les marqueurs verts correspondent aux échantillons sollicités mécaniquement lors des essais <i>in situ</i> alors que les marqueurs noirs désignent ceux qui n'ont pu être tractionnés. ....	59
Figure 40 : Macrographies réalisées sur différents CROPS .....	61
Figure 41 : Cartographie d'orientation selon TD sur des éprouvettes de traction prélevées dans les CROPS Ref ETP-A (a), Ref ETP-1 (b), 5 (c) et 6 (d) .....	62
Figure 42 : Analyse des états de porosités.....	63
Figure 43 : Distribution de taille des porosités dans Ref ETP-A .3 (a) et CROP6 .4 (b) .....	63
Figure 44 : Observation MEB (SE) de précipités mixtes : zone boule coco accolée à un oxydure Cu <sub>2</sub> O (a), zone "boule coco" entourant un oxydure Cu <sub>2</sub> O (b) .....	65
Figure 45 : Observation MEB (BSE) de l'échantillon 15.1 (échelle 100µm). Mise en évidence à faible grandissement de la présence de "boules coco" .....	65
Figure 46 : Observations MEB (SE) des CROPS 3 (a. échelle 20µm et b. 2µm), et 5 (c. échelle 20µm et d. 2µm).....	67
Figure 47 : Scénario de précipitation lors d'une croissance dendritique .....	67
Figure 48 : Observation MEB(SE) du CROP 5 (a), Ref ETPA (b) et Ref ETP1 (c) à 3,6mm de profondeur ...	69
Figure 49 : Corrélation imagerie MEB(BSE) (a) et cartographie d'orientation (b) selon TD du CROP 5. Mise en évidence de précipités alignés intergranulaires et intragranulaires (cercle rouge) .....	69
Figure 50: Observation MEB des échantillons synthétiques 7.3a SE(a), BSE(b), 7.3b(c), BSE(d) et 8.1(e), BSE(f) [YAM10] .....	71
Figure 51 : Observation MEB des échantillons synthétiques 15.1 SE (a) BSE (b), 16.1 SE (c) BSE (d) et 20.5 SE(e) et BSE (f) .....	72
Figure 52 : Observation MEB (SE) de précipités "boules coco" intragranulaire (a) et intergranulaire (b) .	73
Figure 53 : Observation MEB (BSE) des échantillons synthétiques 7.3a (a) et 15.1 (b).....	74
Figure 54 : Observation MEB (BSE) de l'échantillon Ref-ETP1 .....	75
Figure 55 : Observation MEB(BSE) des échantillons CROP 5 (a) et Ref ETP-B (b) .....	76
Figure 56 : Observation MEB/SE des échantillons CROP 3 (a) et Synth.1 (b).....	76
Figure 57 : Cartographie d'orientation en indice de qualité + tracé des joints de grains.....	78
Figure 58 : Schéma de croissance dendritique expliquant la précipitation intragranulaire .....	78
Figure 59 : Observation MEB (SE) de la précipitation interdendritique (a) et cartographie d'orientation (TD) correspondante (b). Mise en évidence de la précipitation intragranulaire et semi intergranulaire ..	79
Figure 60 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : Rp0,2, b :	



Rm et c : Ag) .....	84
Figure 61 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag) ....	85
Figure 62 : Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques à 800°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag) ....	86
Figure 63 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : CROP 3 et Synth.1, b : CROP 5 et Synth.3).....	87
Figure 64 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : CROP 3 et Synth 1, b : CROP 5 et Ref ETP-B).....	87
Figure 65 : Influence du plomb sur les propriétés mécaniques à 800°C.....	88
Figure 66 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à température ambiante (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag). Pour une meilleure lecture de ces graphiques, les axes des abscisses et des ordonnées ont été modifiés .....	89
Figure 67 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à 650°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag). Pour une meilleure lecture, l'axe des abscisses a été modifié.....	90
Figure 68 : Influence du rapport Pb/O sur les propriétés mécaniques à 800°C (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag). Pour une meilleure lecture, l'axe des abscisses a été modifié.....	91
Figure 69 : Influence de la température sur les propriétés mécaniques (a : Rp0,2, b : Rm et c : Ag) .....	92
Figure 70 : Corrélation imagerie <i>in situ</i> (BSE) (a) et (b) d'une zone de l'éprouvette CROP 3 .2 déformée à 3% - Cartographie en facteur de Schmid (c). Les traces de glissement apparaissent en premier lieu dans les grains possédant un facteur de Schmid maximal « élevé » .....	95
Figure 71 : Glissement double observé sur CROP 5.2 (BSE) déformé à 7%. Deux systèmes de glissement s'activent quasi simultanément dans le grain dont les facteurs de Schmid les plus élevés sont très proches (0,46 et 0,47). Un seul système de glissement, correspondant au facteur de Schmid le plus élevé, est activé à ce stade de la déformation dans les deux autres grains .....	96
Figure 72 : Evolution microstructurale CROP5 .2 (a : 3% , b : 65% c :66%, d : 68%) / Cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations (e) .....	97
Figure 73 : Evolution microstructurale de Synth.2 (a : 33%, b : 34%, c : 35%, d : 37%) / Cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations (e) .....	98
Figure 74 : Observation de l'évolution microstructurale d'un espace eutectique intragranulaire dans Synth.1 (BSE, échelle 50µm) déformé à 0% (a), 24% (b), 42% (c) .....	98
Figure 75 : Observation MEB(SE) post-mortem d'un espace semi-intergranulaire dans Synth.4 (a) et corrélation avec cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations à l'état initial (b).....	99
Figure 76 : Observation MEB (SE) post-mortem d'un espace eutectique intergranulaire dans Synth.4 et corrélation avec cartographie en indice de qualité + tracé des désorientations à l'état initial.....	99
Figure 77 : Observation MEB (SE) des faciès de rupture de l'éprouvette Synth.2 (a : échelle 100µm et b :	

échelle 1 $\mu$ m) et du CROP3 .2 (c : échelle 20 $\mu$ m et d : échelle 1 $\mu$ m) .....	100
Figure 78 : Observations MEB(SE) d'un précipité Cu <sub>2</sub> O (a) et d'un précipité mixte (b) sur un faciès de rupture .....	101
Figure 79 : Observation <i>in situ</i> MEB (SE) des échantillons Synth.2 (a) et Ref ETP-1 (b) déformés à 25% lors de l'essai de traction à 650°C .....	102
Figure 80 : Evolution microstructurale de CROP 6 .4 lors de la traction <i>in situ</i> à 650°C (a : 0%, b : 8%, c : 12%, d : 14%) / Cartographie d'orientation selon TD (e) .....	103
Figure 81: Imagerie SE (a) et cartographie d'orientation selon TD (b) d'une fissure avant traction dans l'éprouvette CROP 6 .3 .....	104
Figure 82 : Observation SE (a) et cartographie d'orientation selon TD (b) d'une zone de l'éprouvette CROP 6 .3 avant traction. Mise en évidence de la présence de décohésions intergranulaires amorcées au niveau de porosités intergranulaires .....	104
Figure 83 : Observation MEB (SE) post mortem de la zone utile des éprouvettes CROP 6 .5 (a), Ref ETP-A .5 (b), Ref ETP-1. 5 (c), Ref ETP-B.5 (d) .....	106
Figure 84 : Observation MEB(SE) post-mortem de l'éprouvette CROP 5 .5 après essai de traction à 800°C .....	107
Figure 85 : Corrélation imagerie MEB (SE) (a) de l'éprouvette CROP 5.5. après traction à 800°C avec cartographie en indice de qualité (b) + tracé des désorientations. Mesures des paramètres influents sur la décohésion .....	108
Figure 86 : Distribution des désorientations associées aux joints de grains où des décohésions sont apparues lors des essais de traction <i>in situ</i> normalisée par rapport à la distribution des désorientations de l'ensemble des joints de grains .....	109
Figure 87 : Distribution de l'ensemble des désorientations joints de grains / axe de sollicitation associées à des décohésions .....	109
Figure 88 : Couples de paramètres relevés au niveau de la totalité des décohésions observées (en rouge ceux correspondant aux CROPS 5 et 6, cliqués en sortie de roue à gorge et en bleu les autres) .....	110
Figure 89 : Probabilité relative d'apparition de décohésions intergranulaires en fonction de la désorientation joint de grains / axe de sollicitation et de la désorientation associée aux joints de grains .....	110
Figure 90 : Observation MEB des CROPS 3 (SE, a : éprouvette .1, b : éprouvette .3) et Ref ETP-B (BSE, c : éprouvette .1, d : éprouvette .3) .....	119
Figure 91 : Observation <i>post-mortem</i> d'une décohésion intergranulaire amorcée à partir d'une porosité .....	120

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des CROPS prélevés sur la coulée continue .....	37
Tableau 2 : Liste des échantillons synthétiques .....	38
Tableau 3 : Conditions d'observations MEB.....	52
Tableau 4: Caractérisation des précipités par MEB/EDS et influence des méthodes de préparation sur leur aspect.....	64
Tableau 5 : Propriétés mécaniques des échantillons industriels sollicités à $T_{amb}$ , 650°C et 800°C.....	93





## Résumé

Ce travail s'inscrit dans l'activité de production de câbles électriques en cuivre par l'entreprise NEXANS. La coulée continue, située sur le site de Lens, permet d'obtenir des demi-produits se présentant sous forme de fils de cuivre de diamètre 8mm. Si à l'origine ce genre de système de production utilise du cuivre « pur », qualifié d'ETP-1 (pureté >99,99%), aussi appelé cathodes électrolytiques, afin d'obtenir du fil de cuivre, ces dernières années, la coulée continue de Lens a élargi son activité vers le recyclage en introduisant des déchets riches en cuivre sur leur système. On distingue ainsi deux grandes familles de demi-produits ; la première, classée ETP-1, obtenue à partir de cuivre « pur » (Cu-ETP-1), et la deuxième, classée ETP-A, obtenue en introduisant un certain pourcentage de cuivre issu de déchets qualifiés de propres (déchets relativement purs).

Cependant, dans cette optique environnementale et économique forte, le retour d'expérience de la chaîne de production a montré ces dernières années des problèmes de fissuration à chaud lors de l'élaboration des demi-produits. Ces problèmes concernent principalement le cuivre ETP-A, donc *a priori* le cuivre le plus riche en impuretés.

Ainsi ces travaux de thèse ont pour but d'expliquer les raisons de ce problème sur la coulée continue en identifiant le(s) facteur(s) responsable(s) et en expliquant leur rôle sur le(s) mécanisme(s) de fissuration.

Afin de répondre à cette problématique, après avoir étudié l'influence de l'oxygène et du plomb sur la microstructure par l'intermédiaire des diagrammes de phases binaire Cu-O et ternaire Cu-O-Pb, nous concentrons notre étude sur l'influence de ces impuretés sur les propriétés mécaniques du cuivre. Des essais de traction in situ au Microscope Electronique à Balayage ont été réalisés sur des échantillons à différentes compositions chimiques et à différentes températures afin d'observer leur évolution microstructurale au cours de la déformation tout en reproduisant le phénomène de fissuration observé sur le système de production. Au préalable de chaque essai de traction, des analyses EBSD sont effectuées afin de pouvoir déterminer la localisation de l'amorçage de fissures et d'acquérir de nombreux paramètres pouvant jouer un rôle sur les propriétés mécaniques (texture, facteur de Schmid...). Ces nombreux essais montrent des différences notables de propriétés mécaniques et de mécanismes de fissuration en fonction de nombreux paramètres que nous identifions (température, état de porosité, désorientation associée aux joints de grains, état de précipitation...).