



HAL
open science

Le Cuivre nanostructuré massif: élaboration par métallurgie des poudres et étude du comportement mécanique

Cyril Langlois

► **To cite this version:**

Cyril Langlois. Le Cuivre nanostructuré massif: élaboration par métallurgie des poudres et étude du comportement mécanique. Matériaux. Université Paris XII Val de Marne, 2003. Français. NNT: . tel-00007715

HAL Id: tel-00007715

<https://theses.hal.science/tel-00007715>

Submitted on 10 Dec 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Paris XII – Créteil

Le cuivre nanostructuré massif

*Elaboration par métallurgie des poudres et étude du
comportement mécanique*

par

Cyril LANGLOIS

Thèse soutenue le 09 décembre 2003 devant la commission d'examen
réunissant les membres suivants :

M. Jean-Marie DUBOIS	Président du jury – Directeur de Recherche, LSG2M – INPL Nancy
M. Jean-Jacques BLANDIN	Rapporteur – Directeur de Recherche, GPM2 – INPG Grenoble
M. Thierry GROSDIDIER	Rapporteur – Professeur, LETAM Université de Metz
M. David EMBURY	Examineur – Professeur, Université McMaster, Hamilton, Canada
M. Yvan GUILLOT	Examineur – Professeur, Université de Créteil Paris XII
Mme Brigitte BACROIX	Examineur – Directrice de Recherche, LPMTM Villetaneuse
M. Martin HYTCH	Directeur de thèse – Chargé de Recherche, CECM Vitry-sur-Seine
M. Yannick CHAMPION	Co-directeur de thèse – Chargé de Recherche, CECM Vitry-sur-Seine

Remerciements

Mes travaux de thèse se sont déroulés au Centre d'Etudes de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine (CECM). Mon arrivée dans ce laboratoire chargé d'histoire et les trois années qui ont suivi n'auraient pas été possibles sans le concours de Jean-Pierre Chevalier et de Vassilis Pontikis, directeurs successifs du CECM. Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Toute ma gratitude ensuite à mes deux directeurs de thèse, Martin Hýtch et Yannick Champion. Leur direction d'acteur était... comment dire, très bonne ? non, plutôt EXCEPTIONNELLE, autant pour leur disponibilité de chaque instant que pour leur aide scientifique. C'était vraiment un plaisir, merci.

Je remercie ici Thierry Grosdidier (LETAM Metz) et Jean-Jacques Blandin (GPM2 Grenoble) pour avoir accepté la charge de rapporteur de mon travail de doctorat. Merci également à David Embury, Jean-Marie Dubois, Yvan Guillot et Brigitte Bacroix pour l'honneur qu'ils me font en constituant le jury de ma thèse.

Remerciements à une personne virtuelle : BQR 2002 volet 4 « Mobilité des doctorants ». Grâce à cette bourse, j'ai pu travailler au « Materials Science and Engineering Department » (Cambridge, UK) dans le laboratoire de Lindsay Greer. Je le remercie d'avoir bien voulu m'accueillir, ainsi que pour les dégustations de whisky au Sidney Sussex College. Merci également à Alberto Castellero avec qui la nanoindentation s'est révélée « fruitful », Stonehenge sous le vent et les châteaux normands sous la pluie (UK oblige !).

L'élaboration du cuivre nanostructuré, retors par nature, qui se dérobe, n'aurait pas pu se faire sans Patrick Langlois (LIMHP Villetaneuse) et Jean-Louis Bonnetien. Sous l'homonyme se cache un maître de l'extrusion hydrostatique différentielle et une culture scientifique qu'il n'a pas hésité à me faire partager. Jean-Louis Bonnetien est plutôt poudres, aussi bien métalliques que celles des neiges de l'Alaska, et m'a fait connaître les arcanes des traitements en température (frittage et recuit). Merci pour tout ce que vous m'avez appris !

Immense reconnaissance à Sylvie Lartigue pour m'avoir guidé en microscopie électronique en transmission sur les chemins ténébreux des champs sombres, deux ondes, lignes de dislocations, projection stéréo... C'est promis, un jour j'oublierai plus de prendre les diffractions ! Méthodologie mise à part, un grand merci pour les discussions scientifiques et ton investissement dans l'étude. Et c'est pas fini.

Jean-Luc Derep (CTA Arcueil) a été également d'une aide précieuse pour la préparation des échantillons, et plein d'autres chose. De manière plus générale, son œil critique m'a aidé à me poser les bonnes questions.

Pour la traction et la compression, Sandrine Guérin-Mailly et Cédric Leroux ont été des compagnons très sympathiques (et efficaces !) dans l'exploration des propriétés mécaniques du cuivre nano. Mes remerciements vont aussi à Sandrine Nenez-Tusseau pour nos discussions sur les méthodes de traitement des profils de pic de diffraction des rayons X. Toutes les images MEB sont l'œuvre d'Audrey Valette et Jean-Louis Pastol (j'étais là, quand même !). Merci encore... ainsi qu'à l'atelier du CECM ! Ils ont fait des miracles pour le nCu, et lui ont même mis une perruque sur la tête ! Alors Christian, Christian, Christian et Claude, je reviendrai vous voir pour les fléchettes car j'ai gagné ce soir-là.

Ces trois années de thèse ont été joyeusement accompagnées par toute l'équipe des « jeunes et moins jeunes » du laboratoire, à coup de pétanque, volley-ball, rugby, rires, armagnac et café. Spéciale dédicace au Bureau (Mélanie et Cécilie) : on aurait pu avoir de la musique, mais WinNT 4 a mis son veto, alors...

Enfin, les autres : en dehors de la thèse la vie existe ! La Troupe du Balcon et la formidable aventure de « La Rue », l'unique concert d'« Aisling », les bals folks, une greffe qui tient, la musique en général sont autant de choses qui m'ont soutenu pendant ces trois ans.

Un dernier mot pour Cécile, *m* le maudit n'aura pas eu notre peau !

Table des Matières

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</i>	3
I.1. Principales méthodes de synthèse et caractéristiques mécaniques des cuivres nanostructurés	3
I.1.1. Hyperdéformation (SPD)	3
I.1.2. Electrodeposition	13
I.2. Mécanismes de déformation envisageables	20
I.2.1. Superplasticité	20
I.2.2. Maclage	33
<i>Chapitre II : Réflexions préliminaires</i>	43
II.1. Activité des dislocations	43
II.1.1. Introduction	43
II.1.2. Rendez-vous aux joints de grains...	44
II.1.3. Synthèse	46
II.2. Précisions sur la notion de taille de grains	46
II.2.1. Introduction	46
II.2.2. Barrières envisagées	47
II.2.3. Pertinence et définition	50
<i>Chapitre III : Techniques expérimentales</i>	53
III.1. Microscopie électronique en transmission (MET) – caractérisation locale	53
III.1.1. Principe	53
III.1.2. Bibliographie	53
III.1.3. Appareillage	53
III.1.4. Techniques d'observation	54
III.1.5. Relation d'orientation entre les grains	55
III.1.6. Conclusion	55
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) – caractérisation à l'échelle mésoscopique	56
III.2.1. Principe	56
III.2.2. Bibliographie	56
III.2.3. Appareillage	57
III.2.4. Préparation des échantillons	57
III.2.5. Conclusion	57
III.3. Diffraction des rayons X (DRX) – caractérisation globale	58
III.3.1. Appareillage	58
III.3.2. Détermination de la taille de grains par DRX	58
III.4. Caractérisation mécanique	62
III.4.1. Traction – Compression	62
III.4.2. Nanoindentation	63

Chapitre IV : Maitrise de la nanostructure	71
IV.1. Aspects techniques de l'élaboration	71
IV.1.1. Poudres nanostructurées	71
IV.1.2. Compaction	73
IV.1.3. Frittage	77
IV.1.4. Extrusion Différentielle Hydrostatique	78
IV.1.5. Traitement thermique et stabilité du matériau	84
IV.2. Microstructures et transformations au cours de l'élaboration	86
IV.2.1. Introduction	86
IV.2.2. Poudre	87
IV.2.3. Compact	89
IV.2.4. Matériau Fritté	91
IV.2.5. Matériau Extrudé	98
IV.2.6. Influence du Recuit	106
IV.2.7. Conclusion sur la microstructure avant essais mécaniques	107
Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques	109
V.1. Propriétés d'écoulement en traction	109
V.1.1. Choix de la méthode de caractérisation mécanique	109
V.1.2. Essais de traction	110
V.1.3. Analyse du comportement en traction	114
V.1.4. Suite de l'étude en compression	119
V.2. Propriétés d'écoulement en compression	119
V.2.1. Détermination de m par sauts de vitesse	119
V.2.2. Détermination de m en nanoindentation	124
V.3. Microstructure après déformation	129
V.3.1. Etude microstructurale	129
Chapitre VI : Relations microstructure - propriétés	139
VI.1. Signature du glissement aux joints de grains	139
VI.2. Evolution des caractéristiques microstructurales	140
VI.3. Ebauche de modèle	141
VI.4. Relations entre les propriétés observées et le mécanisme considéré	142
VI.5. Evaluation du modèle	143
VI.6. Activité des sources	145
VI.7. Accommodation des dislocations	146
VI.8. Réorganisation des joints de grains	146
Conclusions et perspectives	149
Annexes	151
Critère de Hart	151
Bibliographie	152

INTRODUCTION

Les nanomatériaux sont l'objet d'un intérêt toujours croissant depuis déjà une dizaine d'années, de par les propriétés exceptionnelles qui leur sont associées. L'effet de taille se comprend de la manière suivante : quand une dimension structurale devient de l'ordre de grandeur d'une longueur caractéristique associée à un phénomène physique, les lois de comportement sont perturbées. Ceci est assez bien vérifié dans des domaines comme le magnétisme, dans certains cas en optique ou encore en propriétés mécaniques. Par exemple, pour les propriétés magnétiques des alliages métalliques, la grandeur physique caractéristique affectée par la taille de grains est la largeur des parois de domaines magnétiques. Pour les propriétés mécaniques à température ambiante des solides cristallins ductiles, c'est le libre parcours moyen des dislocations. On parle de nanomatériaux lorsque au moins l'une des dimensions structurales est inférieure à la longueur physique caractéristique de la propriété considérée. On ne peut donc pas fixer une limite arbitraire de taille, tout dépend de la propriété étudiée et du matériau. D'autre part, l'évolution des propriétés physiques et chimiques en fonction de la dimension structurale est continue. On voit en général apparaître plusieurs domaines de tailles pour lesquels les propriétés sont différentes.

En se plaçant du point de vue des propriétés mécaniques, les propriétés exceptionnelles des métaux nanostructurés peuvent être exploitées surtout si le matériau est massif. Plusieurs techniques ont été développées pour y parvenir. Deux classes distinctes peuvent être définies : les méthodes partant de la forme dispersée pour arriver à un matériau massif, et celles partant du matériau massif microstructuré afin d'obtenir la forme massive nanostructurée. Pour les méthodes partant de poudres nanométriques, la difficulté réside dans la densification complète des échantillons alors que pour les méthodes partant de matériaux massifs microstructurés, la taille de grains accessible est le facteur limitant. La diversité des méthodes d'élaboration résulte également en une grande diversité de microstructures, et donc de propriétés différentes.

Ce travail de thèse montre la possibilité d'obtenir un matériau massif et de dimensions significatives à partir d'une méthode d'élaboration reposant sur la métallurgie des poudres. Le matériau choisi est le cuivre, souvent utilisé comme modèle pour l'étude des propriétés mécaniques. On présente également la possibilité de réduire la porosité résiduelle de manière suffisante pour que le matériau puisse être fonctionnel, même dans des conditions où la porosité est critique pour le comportement mécanique, par exemple en tension. Enfin, d'un point de vue fondamental, cette étude apporte une contribution à la compréhension des mécanismes de déformation à température ambiante remplaçant l'activité classique des dislocations. Ceci est rendu possible par la connaissance précise des caractéristiques microstructurales avant et après

déformation. La caractérisation du matériau à chaque étape de l'élaboration est donc nécessaire pour comprendre la formation de la microstructure, et également avoir une approche du comportement d'un matériau nanostructuré sous différentes sollicitations liées à l'élaboration.

Ce mémoire de thèse débute par une revue bibliographique des structures et propriétés induites par différentes méthodes d'élaboration de métaux nanostructurés, Chapitre I. Ceci apporte les connaissances nécessaires à la compréhension des transformations structurales observées au cours de notre propre processus d'élaboration. Les principaux mécanismes de déformation apparaissant dans les métaux nanostructurés sont également détaillés dans ce chapitre pour servir de base à la réflexion ; il s'agit du maclage et de la superplasticité. Ces différentes considérations bibliographiques nous ont amené à faire un certain nombre de remarques préliminaires sur la manière d'aborder l'étude de notre matériau, rassemblées dans le Chapitre II. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail sont détaillées dans le Chapitre III, en mettant l'accent sur le développement de méthodes peu communes pouvant compléter l'étude de la microstructure et des propriétés mécaniques du matériau : la méthode d'Ungár pour l'analyse des profils de diffraction des rayons X, et l'utilisation du fluage en nanoindentation.

La technique d'élaboration du matériau et l'évolution de la microstructure à travers les différentes étapes sont regroupées dans le Chapitre IV, précédant l'étude des propriétés mécaniques en traction et en compression, présentée au Chapitre V.

L'analyse des résultats obtenus est présentée au Chapitre VI, accompagnée de l'ébauche d'un modèle de mécanisme de déformation pouvant expliquer à la fois le comportement observé lors de l'étude des propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales observées. La conclusion ouvrira le champ des perspectives possibles à ce travail, notamment pour compléter le modèle proposé.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Principales méthodes de synthèse et caractéristiques mécaniques des cuivres nanostructurés

I.1.1. HYPERDEFORMATION (SPD)

1.1.1. Introduction

Le cuivre nanostructuré obtenu par déformation sévère (processus ci-après nommé SPD pour Severe Plastic Deformation) est peut-être celui qui se rapproche le plus de ce que l'on obtient par notre méthode de synthèse, avec néanmoins des différences de structure substantielles qui expliquent la divergence des propriétés observées. La taille des échantillons, la possibilité de tester le matériau en traction, le domaine de taille de grains assez proche, une microstructure déformée avant les tests mécaniques, tous ces facteurs permettent une comparaison qui peut être riche d'enseignements. La possibilité de comparer les propriétés mécaniques en traction et en compression sur des éprouvettes de taille macroscopique, ce qui n'est pas le cas pour les métaux obtenus par d'autres méthodes de synthèse, est un avantage certain comme nous le verrons au Chapitre V.

Il existe deux méthodes principales reposant sur la SPD pour former un cuivre nanostructuré : la déformation par extrusion coudée (ECAE pour Equal Channel Angular Extrusion) et la déformation par torsion haute pression (HPT pour High Pressure Torsion). D'autres modes de déformation intense existent, très variés dans leurs principes mais l'analyse est ici restreinte aux deux méthodes évoquées précédemment car ce sont les plus documentées, notamment sur la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

1.1.2. Principes des deux méthodes

ECAE

Le matériau est inséré dans la filière, l'extrémité touche le fond du coude d'extrusion (angle variable, typiquement entre 90° et 120°). Etant bloqué dans cet état, la pression exercée par un piston augmente fortement, jusqu'à ce que la face latérale du barreau, face au tunnel de sortie, commence à s'écouler latéralement. Les lignes d'écoulement sont représentées sur la Figure I.1. Quand tout l'échantillon est passé, la billette est bloquée. Une seconde billette est alors introduite qui va chasser la première lors de son passage dans le coude. La nanostructure est obtenue après

un nombre de passes dans la filière entre 4 et 20. La meilleure solution pour garder une forme de grains équiaxe et maximiser en même temps la déformation subie par le matériau est la route B. Il s'agit de tourner l'échantillon de 90° entre chaque extrusion par rapport à son grand axe, sans inverser l'avant et l'arrière de la billette.

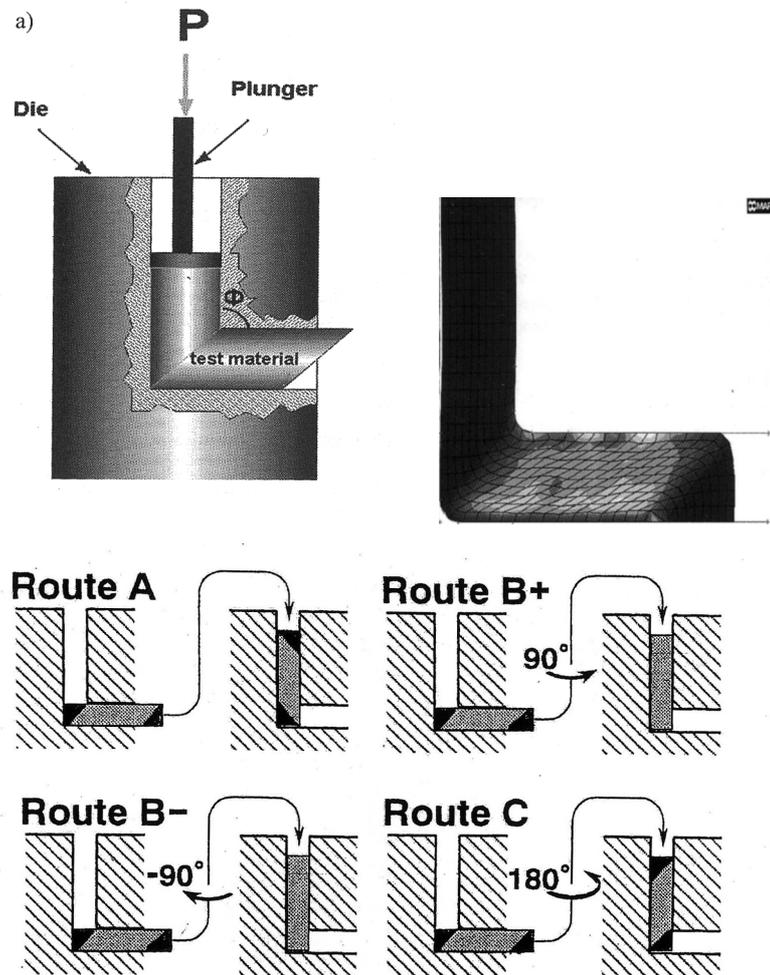


Figure I.1. Schéma du principe, des lignes d'écoulement dans la filière et des différentes routes possibles.

HPT

Le principe consiste à appliquer une pression de l'ordre de 5 GPa sur un disque de métal, et dans le même temps opérer une rotation soit du piston appliquant la pression, soit du container dans lequel l'échantillon est placé. La Figure I.2 montre un exemple de dispositif. Ce mode de déformation se révèle plus efficace que l'ECAE pour obtenir une taille de grains très fine (nickel : 350 nm en ECAE, 170 nm en HPT) mais la taille des échantillons reste limitée, approximativement un disque de diamètre 10 mm et d'épaisseur inférieure à 1 mm. Par contre, la déformation n'est pas la même au centre qu'à la périphérie de l'échantillon. Ceci est vrai pour les structures "modérément" déformées (1 tour) mais la microstructure se retrouve identique après

un plus grand nombre de tours, à cause de la saturation du processus d'affinement des grains [Jiang '00].

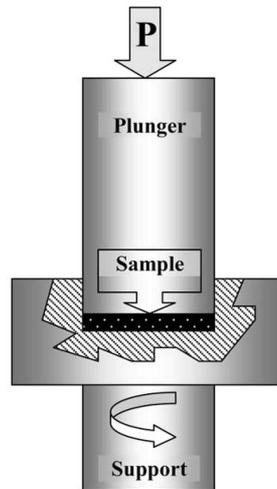


Figure I.2. Schéma de la torsion haute pression (HPT).

1.1.3. Formation des grains nanostructurés

Le principe de formation des grains nanostructurés est le même pour les deux méthodes. Tout repose sur l'accumulation de la déformation. Aux premiers stades de la déformation, c'est-à-dire après une passe en ECAE ou un demi-tour en HPT, il y a formation de cellules de dislocations dans le matériau, comme dans le stade IV relatif à la dernière partie de l'étape d'écroutissage lors d'un essai mécanique. Au fur et à mesure que l'on déforme l'échantillon, la densité de dislocations dans les murs des cellules augmente, produisant un accroissement de la désorientation entre deux cellules voisines. Quand cette désorientation atteint la limite de 15° , on considère alors l'interface comme un joint de grains à grand angle, alors que les cellules faiblement désorientées sont considérées comme des sous-joints.

Proportion de joints de grains à grands angles

Il y a une limite à ce processus. Mishin *et al.* ont présenté récemment [Mishin '03] une étude sur les proportions respectives entre les sous-joints et les joints de grains dans un cuivre obtenu après 8 passes en ECAE (route B), ainsi qu'une description morphologique précise de la microstructure par microscopie électronique en transmission. Une coupe axiale d'un échantillon, parallèle au chemin d'extrusion, présente une structure en bandes d'une largeur comprise entre $0,2$ et $2 \mu\text{m}$ (Cf. Figure I.3).

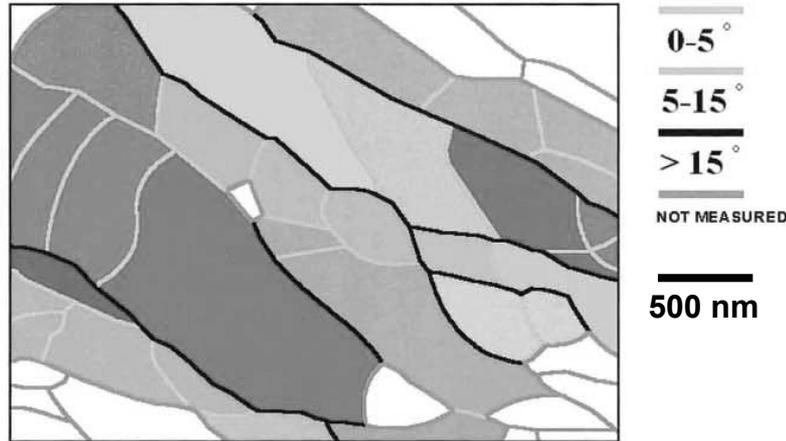


Figure I.3. Structure en bandes obtenue par ECAE.

A l'intérieur de ces bandes, les grains sont faiblement désorientés. Entre les bandes, la proportions de joints à grands angles est plus grande. La proportion générale de grands angles dans toute la microstructure est de 24% seulement. Mingler *et al.* montrent dans leurs travaux sur le cuivre que changer le chemin de déformation (par exemple en appliquant une pression ou une torsion après l'ECAE) accroît la proportion de joints à grands angles, mais provoque une croissance des grains [Mingler '01]. D'autre part, ils mentionnent que même si une taille de grains limite existe, la distribution devient de plus en plus étroite quand on continue à déformer. La torsion haute pression donne de meilleurs résultats en ce qui concerne la proportion de joints à grands angles. Zhilyaev *et al.* montrent dans leur étude sur le nickel que la proportion de sous-joints faiblement désorientés après 5 tours sous 9 GPa de pression est de 15-18 %, comparé aux 27 % pour du nickel obtenu par ECAE [Zhilyaev '03].

Influence de l'énergie de faute d'empilement du matériau

La taille de grains minimale que l'on peut obtenir dépend fortement du matériau. D'après Komura *et al.*, l'énergie de faute d'empilement (E_{FE}) est un paramètre à prendre en compte. Leurs études ([Komura '99], [Iwahashi '98]) portent respectivement sur le cuivre, un matériau dont l' E_{FE} est modérée (40 mJ.m^{-2}) et sur l'aluminium dont l' E_{FE} est beaucoup plus grande (200 mJ.m^{-2}). L'évolution de la microstructure au cours de la déformation du cuivre est lente comparée à l'aluminium déformé dans les mêmes conditions. La taille de grains accessible est par contre plus faible mais, et ceci confirme les observations du paragraphe précédent, la proportion de sous-joints faiblement désorientés est encore importante. L'explication réside dans le fait que pour une faible énergie de faute d'empilement, les dislocations sont suffisamment dissociées pour gêner la restauration (pour les détails, se référer à l'article). L'énergie de faute d'empilement est donc un paramètre important dans le processus de synthèse par SPD. A titre de comparaison, la

proportion de joints de grains faiblement désorientés est de 27 % dans le nickel et de 71 % dans le cuivre, pour deux échantillons obtenus par ECAE.

1.1.4. Microstructures

Les micrographies MET suivantes (Cf. Figure I.4) représentent la structure d'un échantillon de cuivre aux débuts de la déformation (typiquement une passe en ECAE et ½ tour en HPT) et également la microstructure après un fort taux de déformation, le tout pour chacune des deux techniques.

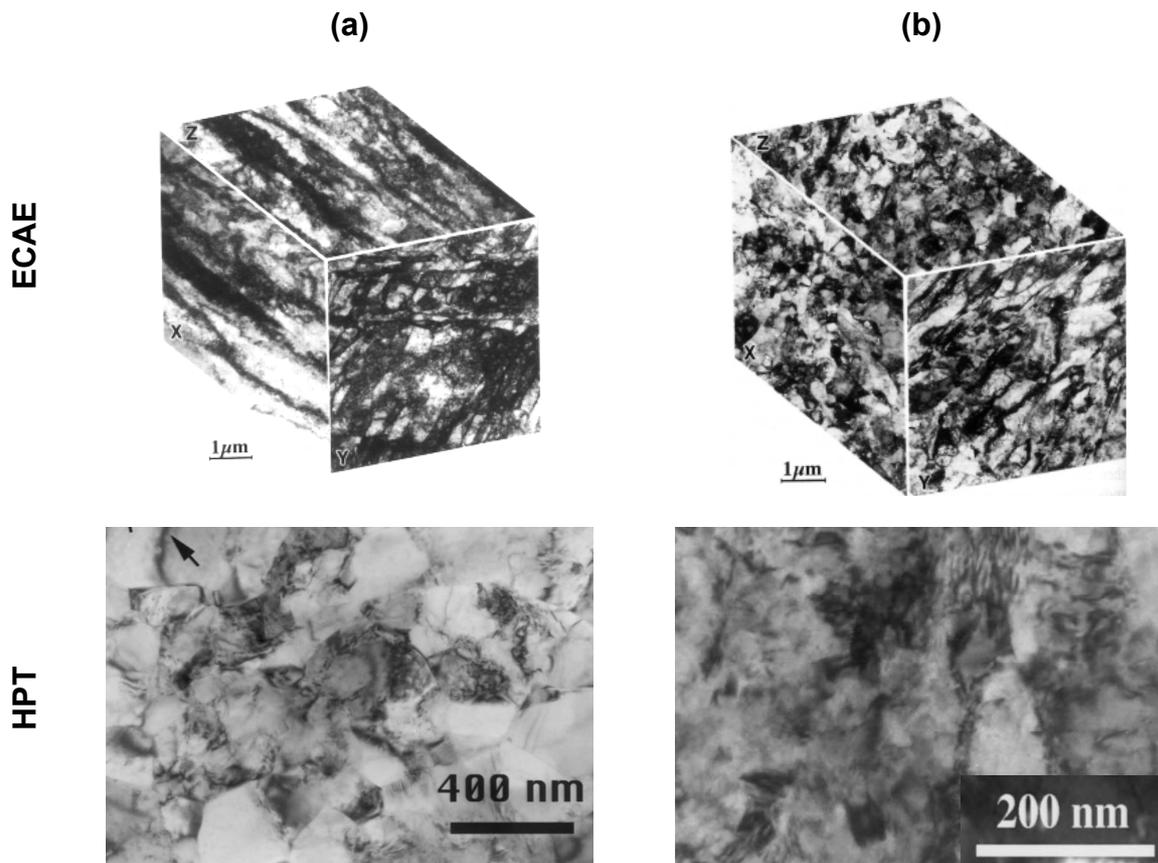


Figure I.4. Microstructures à faibles (a) et fortes (b) déformations par ECAE [Komura '99] et HPT [Jiang '00].

Commentaires et observations

Pour le cuivre obtenu par ECAE, on distingue bien la structure en bandes étudiée par Mishin *et al.*. A plus fort taux de déformation, il semble subsister une orientation préférentielle des grains dans le plan perpendiculaire à la direction d'extrusion. La densité de dislocations observée dans une structure déformée par ECAE est autour de $5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, mais l'interprétation générale donne plutôt les dislocations comme étant localisées dans les joints de grains. La plupart des auteurs se basent sur ce fait pour établir des hypothèses sur les mécanismes de déformation.

Pour la microstructure issue de la torsion haute pression, la micrographie MET présentée ici n'est pas tellement représentative de ce que les auteurs observent [Jiang '00]. Après cinq tours sous 5 GPa de pression, les joints de grains sont "diffus", ce qui révèle leur nature hors équilibre. Ces joints de grains sont censés contenir une grande densité de dislocations et de ce fait ils sont bordés par une couche très déformée par les champs élastiques de contrainte issus du joint. Des débris de dislocations, que les auteurs attribuent à une trace de restauration dynamique, sont visibles à l'intérieur des grains. Les auteurs notent également qu'ils n'ont pas observé de macles de déformation dans les grains, contrairement à ce qu'on obtient par d'autres modes de déformation (Cf. §I.2.2), la vitesse de déformation pratiquée n'étant pas favorable au développement des macles de déformation.

1.1.5. Propriétés mécaniques

Le fait le plus marquant quand on considère les propriétés mécaniques des matériaux obtenus par SPD réside dans la conjugaison d'une limite d'écoulement élevée et d'une ductilité du même ordre que celle du matériau de taille de grains classique. C'est ce que Valiev qualifie de paradoxe : lorsqu'un matériau est déformé plastiquement pour augmenter sa limite d'écoulement, la ductilité est dans la plupart des cas dégradée. Cette constatation repose généralement sur les mécanismes de déformation associés aux métaux purs de taille de grains microniques. L'étude de ce paradoxe ne peut se faire qu'en traction (avec des éprouvettes de section utile significative), ce qui est à l'origine du faible nombre de résultats publiés dans la littérature. Le paragraphe suivant résume ce que nous avons pu trouver sur le cuivre, avec les hypothèses formulées par les auteurs pour expliquer les caractéristiques mécaniques observées.

Courbes de traction – Cuivre obtenu par ECAE

Les résultats de tests en traction pour le cuivre obtenu par ECAE sont rapportés dans un article assez récent de Valiev [Valiev '02]. Les courbes de traction présentées Figure I.5 permettent de se rendre compte de l'augmentation de la ductilité qui résulte de l'accumulation de la déformation par ECAE.

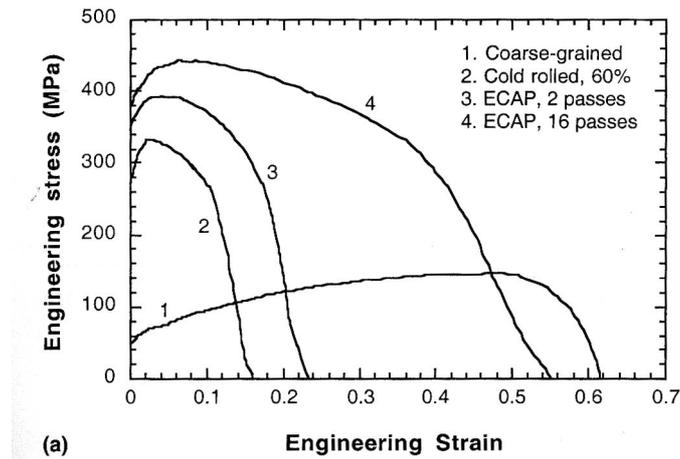


Figure I.5. Comparaison des courbes de traction pour différents modes et niveaux de prédéformation appliqués.
Vitesse de déformation : $10^{-3} s^{-1}$.

Le cuivre microstructuré utilisé à titre de comparaison a une taille de grains de l'ordre de $30 \mu m$. Sa limite d'écoulement est faible mais montre une capacité à l'écroutissage lui permettant d'atteindre 60 % de déformation. En comparaison, le cuivre laminé à taux de déformation équivalent a une limite d'écoulement plus élevée mais sa ductilité est bien moindre (16 %). C'est le comportement classique des matériaux déformés plastiquement : le matériau étant déjà écroui, rien ne vient contrer la localisation de la déformation (Cf. §I.2.1). Ce comportement se retrouve sur le cuivre passé 2 fois en ECAE. Par contre, après 16 passes, le matériau présente à la fois une limite d'écoulement élevée et une ductilité de plus de 50 %, illustrant le paradoxe. Une des caractéristique majeure observée sur l'échantillon déformé de 16 passes en ECAE est l'absence apparente de striction au niveau de la cassure alors que son homologue déformé de 2 passes seulement montre une striction. Il y a néanmoins une réduction de section de 50 % à l'endroit où l'éprouvette s'est rompue. Cette absence de striction est liée par les auteurs au coefficient m de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation, tel que défini dans la partie Superplasticité (Cf. §I.2.1). Ce coefficient s'élève à 0,14 pour le cuivre 16 passes ECAE alors que pour le cuivre microstructuré, $m = 0,006$. Ce paramètre est important pour la compréhension des mécanismes ; les auteurs ne font pas figurer les courbes de sauts de vitesse qui ont permis d'établir ce résultat. L'augmentation de m reste néanmoins peu conséquente dans l'absolu et on peut s'interroger sur son influence concernant l'absence de striction.

La microstructure du cuivre utilisé dans cette étude a une taille de grains de $100 nm$, ce qui est exceptionnel en comparaison de la taille limite autour de $170 nm$ identifiée dans la plupart des études pour le cuivre en ECAE. Les caractéristiques microstructurales décrites précédemment sont également présentes ici, sauf la proportion de joints à grand angle qui est majoritaire d'après les auteurs, provenant du très grand nombre de passes appliquées au matériau.

Le mécanisme suggéré en conclusion est le glissement aux joints de grains facilité par les dislocations stockées dans les joints de grains, hypothèse soutenue par la valeur élevée du coefficient m .

Courbes de compression – Cuivre par ECAE

La somme de données sur le comportement en compression des métaux nanostructurés est déjà plus importante. L'exemple suivant est tiré d'une étude assez détaillée sur le cuivre obtenu par ECAE [Valiev '94]. La courbe de compression obtenue à $1,4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ est la suivante :

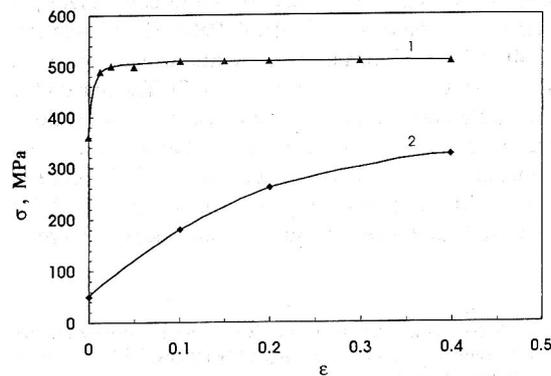


Fig. 1. True stress-strain curves of room-temperature compression tests for copper samples with mean grain sizes of 210 nm (1) and 30 μm (2), $\dot{\epsilon} = 1,4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

Figure I.6. Courbes de compression (contrainte vraie-déformation vraie).

La limite élastique est de l'ordre de 390 MPa. Un fort écrouissage sur 5 % de déformation s'ensuit, qui porte la contrainte autour de 500 MPa. La déformation se poursuit à une contrainte légèrement croissante.

Les auteurs ont caractérisé la structure après déformation. Une légère croissance des grains, évaluée à partir des micrographies MET, apparaît lors de la déformation alors que la structure est stable jusqu'à 200°C sans appliquer de contrainte. De plus, la technique des répliques au carbone de la surface, polie avant l'essai de compression, met en évidence des lignes de glissement qui apparaissent après une déformation de 25 % avec un seul système de glissement activé dans chaque grain. Deux systèmes deviennent apparents après 50 % de déformation. Ceci correspond à 25 % de la déformation totale. D'autre part, les grains s'allongent perpendiculairement à la direction de compression, ce qui est une preuve que la majorité de la déformation est accommodée par le glissement des dislocations. La même technique d'étude de la surface fait apparaître des déchaussements des grains les uns par rapport aux autres (Figure I.7).

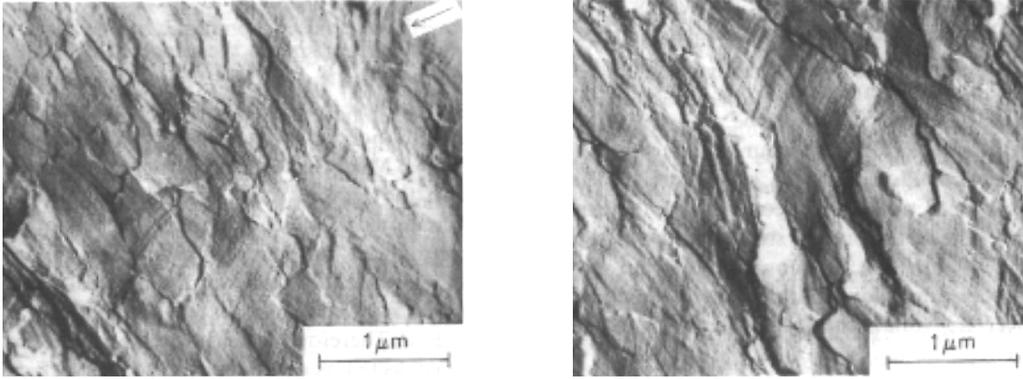


Figure 1.7. Images des répliques au carbone de la surface des éprouvettes compressées. Eprouvettes déformées de 53 %.

Ces déchaussements correspondent à un mécanisme de glissement aux joints de grains, voire dans certains cas observés ici à un glissement coopératif des grains. La contribution de ce mécanisme est approximativement de 15-20% de la déformation totale.

La dernière observation, issue des observations MET montre que même si le glissement est le mécanisme qui semble gouverner la déformation, la densité de dislocations apparente en MET n'augmente pas significativement. Les auteurs donnent deux explications possibles : un faible nombre de dislocations par grain pour accommoder la déformation, et un processus de restauration très actif. Pour finir, les auteurs mettent en relief l'idée qu'à part le glissement, les autres mécanismes contribuant à la déformation (absorption des dislocations par les joints de grains, glissement aux joints de grains) seraient favorisés par l'énergie d'activation de diffusion qui serait plus basse que pour le cuivre microstructuré du fait de la nature très perturbée des joints de grains. La forte densité de dislocations de ces derniers, couplée à l'effet de la taille réduite des grains sembleraient être la raison du comportement particulier du cuivre obtenu par SPD.

Les différentes phases du comportement en compression s'expliquent alors comme suit :

- une augmentation de la densité des dislocations pendant la phase d'écroutissage jusqu'à 5 % de déformation.
- la compétition entre la génération de dislocations et les mécanismes de restauration, incluant l'absorption des dislocations par les joints de grains, le GBS accommodé par le glissement de dislocations, la migration des joints de grains (croissance dynamique).

1.1.6. Résistance – Ductilité

Les propriétés mécaniques en traction du cuivre obtenu par ECAE sont remarquables, mais ne présentent pas le meilleur compromis entre la ductilité et la plus haute valeur de contrainte atteinte pendant l'essai. Le meilleur rapport entre la ductilité (à rupture) et la contrainte

maximale pendant l'essai de traction est obtenu pour un matériau déformé / recristallisé présentant une population bimodale de grains, 25 % entre 1 et 3 microns de diamètre dans une matrice de grains de taille moyenne autour de 300 nm [Wang '02]. Généralement, la recristallisation donne des tailles de grains plus grandes parce que la taille des cellules de dislocations a une valeur limite à température ambiante, gouvernant la taille des grains recristallisés. Ici, la déformation se fait à la température de l'azote liquide, ce qui supprime la restauration et permet de stocker plus de dislocations dans la structure. La taille des grains recristallisés est donc plus faible. Les courbes de traction et les microstructures pour différents paramètres d'élaboration sont présentées ci-après :

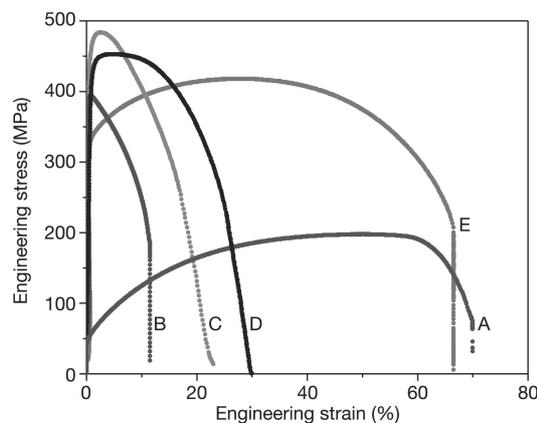


Figure 1 Engineering stress–strain curves for pure Cu. Curve A, annealed, coarse-grained Cu; B, room temperature rolling to 95% cold work (CW); C, liquid-nitrogen-temperature rolling to 93% CW; D, 93% CW + 180 °C, 3 min.; and E, 93% CW + 200 °C, 3 min. Note the coexisting high strength and large uniform plastic strain as well as large overall percentage elongation to failure for curve E.

Figure I.8. Courbes Wang et al., Vitesse de déformation : $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

La courbe D correspond à une restauration suivie d'une recristallisation partielle des grains. L'effet sur le comportement en traction est notable : la ductilité augmente par rapport à un matériau seulement laminé à basse température. Par contre, la contrainte maximale atteinte pendant l'essai diminue. Le fait d'augmenter la température de recuit conduit à une recristallisation complète de la structure suivie d'une croissance hétérogène produisant la distribution bimodale. Cette fois, le comportement en traction est différent, montrant une ductilité de plus de 60 % et une contrainte maximale de 400 MPa. La striction apparaît au maximum de la contrainte, pour une déformation de l'ordre de 30 % dans ce dernier cas. Les auteurs soulignent que l'élongation après le début de la striction est considérable. Du fait de la faible taille de grains, la taille des défauts à l'origine de la rupture est diminuée, ce qui rend le matériau plus résistant à la propagation des fissures.

La discussion se fait sur l'importance de la population de grains micrométriques dans la microstructure. Pour les auteurs, ces grains fournissent la capacité de durcissement par écrouissage nécessaire pour éviter la localisation de la déformation et par conséquent la striction. Une microstructure trop fine perd sa capacité à stocker des défauts et donc à durcir. Pendant la déformation, la capacité à l'écrouissage est assurée par les grains micrométriques, tandis que la matrice nanocristalline est à l'origine de la limite d'écoulement élevée.

1.1.7. Conclusion sur la SPD

Cette méthode présente des avantages très précieux. Parmi toutes les méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés, c'est une des rares que l'on peut envisager à l'échelle industrielle pour la fabrication d'échantillons macroscopiques, ce qui répond à une partie de la demande industrielle en nanomatériaux métalliques. Les autres techniques d'élaboration, produisant une quantité de matière plus faible en comparaison, sont également sollicitées par les industriels et particulièrement dans le domaine de la microélectronique où la taille des échantillons revêt une importance moindre. Les propriétés mécaniques observées donnent un bon compromis entre les valeurs de contrainte et de ductilité, ouvrant des perspectives intéressantes pour diverses applications. D'un point de vue fondamental, la SPD donne des structures très déformées et assez difficiles à caractériser, donc à comprendre. Cela reste en tout cas la technique de comparaison pour notre processus opératoire, de par la possibilité des essais de traction utilisant des éprouvettes de taille significative. L'inconvénient majeur est la limite inférieure en taille de grains accessible par cette technique, qui est liée aux interactions entre dislocations. Comme la structure se modifie par interactions de dislocations, l'affinement des grains ne devrait pas se poursuivre au delà d'une taille critique, dépendante du matériau, après laquelle les interactions entre dislocations ne se font plus.

I.1.2. ELECTRODEPOSITION

1.2.1. Introduction

La partie précédente sur le cuivre obtenu par hyperdéformation a montré que la taille de grains seule ne suffit pas pour déterminer le comportement mécanique d'un métal nanostructuré. D'autres paramètres microstructuraux entrent en ligne de compte, comme la fraction de joints de grains à grand angle ou la densité de défauts déjà présents dans le matériau. Le cuivre nanostructuré obtenu par électrodéposition est un second exemple qui illustre bien cette tendance. La comparaison avec le cuivre nanostructuré obtenu par hyperdéformation est néanmoins difficile car le domaine de tailles de grains est différent : ici, la distribution des tailles

est plutôt centrée sur 20 nm, loin des 150 nm du cuivre obtenu par ECAP ou HPT. Les différences de comportement peuvent être attribuées soit à la taille de grains soit aux autres paramètres microstructuraux. Il est donc nécessaire de considérer d'abord le rôle de chaque paramètre avant de mettre en évidence la manière dont se manifeste l'effet de taille.

Les résultats de caractérisation mécanique ont été obtenus par différentes équipes de recherche, mais toujours sur le même matériau : le cuivre nanostructuré obtenu par Lu *et al.* C'est un avantage dans la mesure où l'on peut mieux comprendre les relations entre la microstructure et les propriétés, mais sans pouvoir se référer à d'autres matériaux.

1.2.2. Synthèse par électrodéposition

La synthèse par électrodéposition [Lu '00a] procède à partir d'une solution aqueuse contenant des ions cuivre Cu^{2+} , le plus souvent sous forme de sulfate de cuivre CuSO_4 . Plusieurs substrats sont possibles, titane pour [Lu '00a] ou platine pour d'autres applications [Konishi '03]. Le système électrochimique a l'avantage de la simplicité. Les paramètres ajustables sont principalement le pH de la solution aqueuse, la température, les densités de courant dans le système et éventuellement la présence d'autres éléments en solution. L'application d'un courant pulsé est également une méthode utilisée pour l'électrodéposition, ce qui évite la croissance colonnaire des grains sur le substrat.

La taille nanostructurée est obtenue à partir d'une combinaison de ces paramètres, qui ne figure pas dans la littérature. La taille du dépôt peut aller jusqu'à 2 mm d'épaisseur. L'analyse élémentaire donne une pureté de 99,995 %, accompagnée d'une très faible quantité d'oxygène et d'azote à hauteur de 24 ppm [Lu '00a]. Par contre, l'hydrogène présent dans le matériau n'est pas quantifié. Outre le cuivre, d'autres métaux nanostructurés peuvent être obtenus par cette méthode, comme le nickel, le palladium ou le fer.

1.2.3. Caractéristiques microstructurales

Densité

Le cuivre obtenu par électrodéposition présente une densité quasiment identique à celle du cuivre microstructuré, de l'ordre de 99,5 % de la densité théorique. Les propriétés mécaniques ne sont que très peu affectées par la porosité résiduelle du matériau, ce qui fait un paramètre de moins à prendre en compte pour la compréhension des résultats en traction et en compression.

Taille des cristallites

La microstructure est composée de domaines de quelques microns de diamètre, contenant des cristallites de taille nanométrique. La taille des cristallites est de l'ordre de 20 nm, avec une

distribution de taille assez peu étendue, comme le montre la distribution de taille obtenue à partir des observations au MET (Cf. Figure I.9). Ces cristallites sont équiaxes.

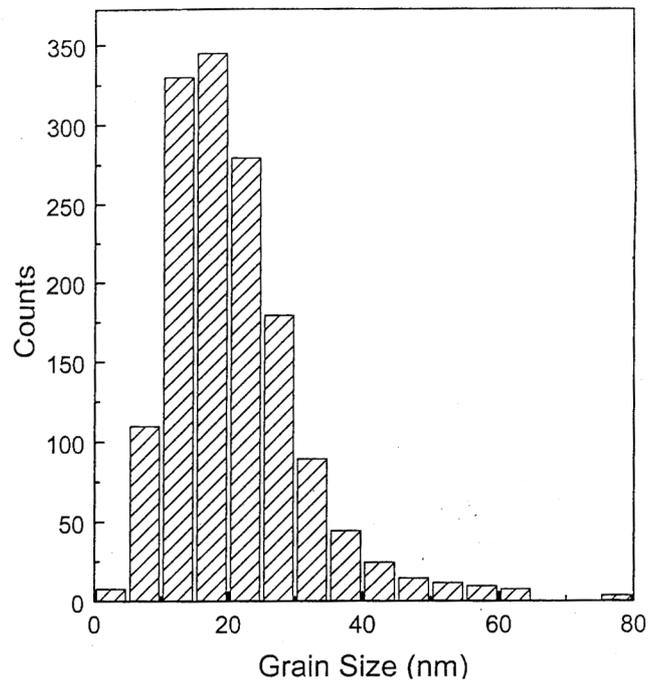


Figure I.9. Distribution de tailles de grains du cuivre obtenu par électrodéposition [Lu '00a].

La microscopie électronique haute résolution révèle que la plupart des grains sont séparés par des joints de grains de faible désorientation, entre 1 et 10°, ce qui est la principale caractéristique de ce matériau. Comme le procédé d'élaboration ne nécessite aucune déformation du matériau, à l'inverse de la SPD ou de la compaction de poudre, la densité de défauts est faible. Les seules dislocations observées sont celles composant les joints de grains à faible angle.

1.2.4. Propriétés mécaniques

Des essais de traction sur éprouvettes plates et des essais de compression ont pu être réalisés [Jia '01, Lu '00a], ainsi que des essais de fluage [Cai '99]. Ceci permet d'avoir une vue d'ensemble des propriétés mécaniques de ce matériau.

Comportement en traction

La courbe de traction réalisée sur éprouvette plate est présentée Figure I.10.

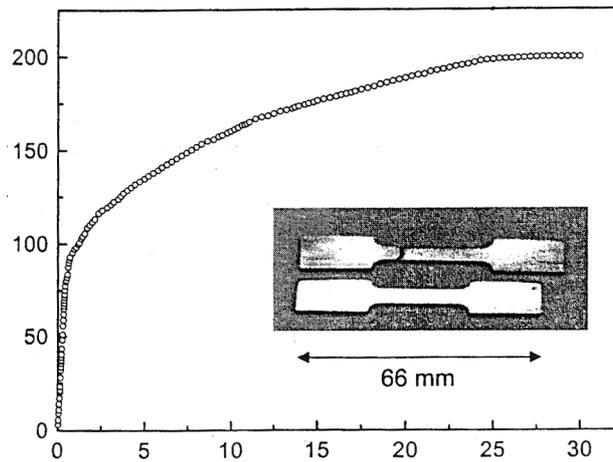


Figure I.10. Courbe de traction sur éprouvette plate du cuivre nanostructuré obtenu par électrodéposition [Lu '00a]. Vitesse de déformation : $10^{-4} s^{-1}$.

La contrainte d'écoulement est deux fois supérieure à celle d'un cuivre microstructuré recuit et la ductilité est du même ordre (30 %). On observe également un durcissement au cours de la déformation. Le coefficient d'écrouissage n est légèrement inférieur à celui du cuivre recuit microstructuré (0,22 pour 0,35 respectivement). Cette observation peut expliquer la ductilité remarquable de ce matériau : la capacité de durcissement (par écrouissage ou par un autre mécanisme) contrebalance le développement d'instabilités de déformation pendant la traction. Ce principe apparaît habituellement à travers le critère de Considère (Cf. §V.1.3), mais n'a pas été vérifié ici par les auteurs.

La limite d'écoulement assez faible, comparée à ce qui est obtenu par d'autres méthodes de synthèse, s'explique par la nature des joints de grains. L'activité des dislocations est plus aisée du fait de la faible résistance des joints de grains de faible désorientation et de l'absence de fortes contraintes internes (peu ou pas de dislocations dans la microstructure avant déformation).

Comportement en compression

Sur le même matériau, obtenu par le même procédé et dans des conditions identiques, un essai de compression donne la courbe présentée Figure I.11.

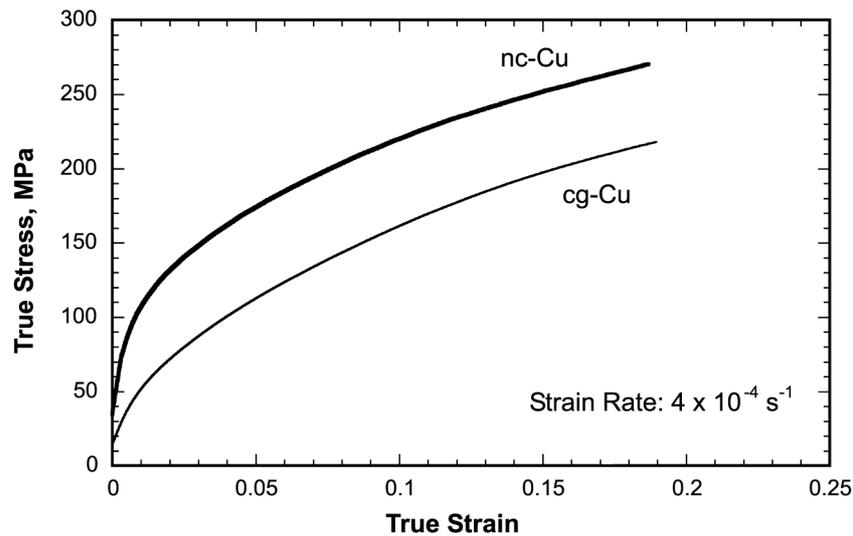


Figure I.11. Courbe de compression du cuivre nanostructuré obtenu par électrodéposition [Jia '01]. Vitesse de déformation : $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Les échantillons de compression sont de taille réduite (3 mm X 1,6 mm X 2 mm) du fait de la faible épaisseur du dépôt électrolytique. La contrainte d'écoulement est plus élevée que pour la traction, ce qui ne s'explique pas par la différence de vitesse de déformation, étant donné les autres essais de compression réalisés dans le même travail. En effet, il apparaît que la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation n'est pas significative aux vitesses quasistatiques. Ce n'est qu'à des vitesses de déformation supérieures à $4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ que la contrainte d'écoulement varie en fonction de la vitesse de déformation, suivant le comportement du cuivre microstructuré. Par contre, le taux d'écrouissage est variable en fonction de la vitesse de déformation, ce qui correspond également au comportement des métaux CFC. Du fait de la faible désorientation des joints de grains, le matériau ne montre pas de caractéristiques mécaniques fondamentalement différentes de celles du cuivre microstructuré.

Essais de fluage

Toujours sur le même matériau, des essais de sauts de contrainte en fluage ont été réalisés à différentes températures de manière à calculer l'énergie d'activation apparente du mécanisme de déformation actif. La Figure I.12 présente une courbe de fluage à contrainte constante. On distingue les trois stades classiques d'un essai de fluage : une mise en régime selon une loi de puissance, un stade de déformation à vitesse de déformation constante et un troisième stade de rupture rapide de l'éprouvette.

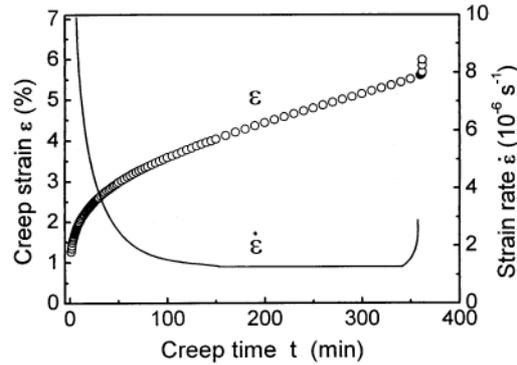


Figure I.12. Courbe de fluage à contrainte constante. Contrainte : 142 MPa.

Les sauts de vitesses interviennent quand l'éprouvette est au stade II de la déformation. A cause de la stabilité thermique limitée du matériau (perte de la nanostructure au-delà de 100°C), le domaine de température exploré est assez bas : entre 20°C et 50°C . Trois sauts sont effectués pour chaque température. Les résultats sont regroupés sur le graphique présenté Figure I.13.

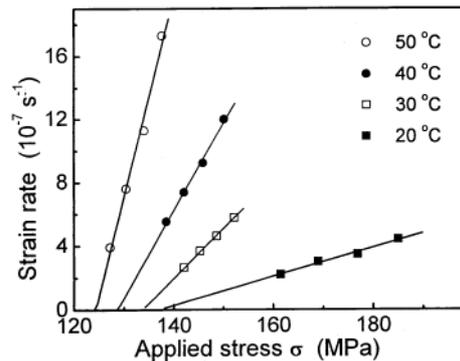


Figure I.13. Relation entre la contrainte appliquée et la vitesse de déformation correspondante pour quatre températures.

Il y a une relation linéaire entre la contrainte appliquée et la vitesse de déformation, avec une pente variable selon la température de l'essai. Les auteurs décrivent alors ce comportement selon la loi suivante :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma_0 + \frac{B\sigma_e}{kT} e^{(-Q/kT)}$$

avec A , B des constantes, Q l'énergie d'activation du fluage, k la constante de Boltzmann et T la température. A partir de cette relation, on trouve que l'énergie d'activation du fluage est de l'ordre de $0,72 \text{ eV}$. Cette valeur correspond à ce que d'autres auteurs ont trouvé pour l'énergie d'auto-diffusion du cuivre aux joints de grains, qui est elle-même bien inférieure à l'énergie d'activation de l'auto-diffusion du cuivre microstructuré ($1,08 \text{ eV}$). Le fluage est donc contrôlé

par la diffusion aux joints de grains. Cette hypothèse est confirmée en utilisant la valeur de l'énergie d'activation dans l'équation du fluage de Coble, reliant la vitesse de déformation à la contrainte appliquée dans le cas de l'auto-diffusion aux joints de grains. La valeur expérimentale de la vitesse de déformation et la valeur calculée sont du même ordre de grandeur, à un facteur 5 près.

Comportement en laminage

La caractéristique la plus marquante du cuivre obtenu par électrodéposition apparaît lors du laminage à température ambiante [Lu '00b]. Les passages répétés d'un échantillon dans le laminoire, à largeur constante, mènent à une déformation de plus de 5000 %. La feuille de cuivre initiale (dimensions 16 x 4 x 1 mm) devient un ruban d'épaisseur environ 20 μm , sans montrer de fissures sur les bords. Un cuivre microstructuré se serait fissuré à partir de 800 % seulement, ce qui démontre la forte capacité à la déformation du cuivre nanostructuré par électrodéposition.

Le matériau se durcit sensiblement lors des premiers passages au laminoir (jusqu'à 800 %) puis la microdureté reste constante par la suite. La caractérisation microstructurale par MET en haute résolution pour une déformation de 4800 % montre que la structure est toujours équiaxe, sans évolution de la taille des cristallites. La densité de dislocations est plus importante et toujours localisée aux joints de grains. De ce fait, la désorientation entre domaines adjacents augmente également. Les cristallites initiales tendent à devenir des grains à part entière.

Ce comportement peut s'expliquer par le scénario suivant. La déformation commence par une activité de dislocations intragranulaires, responsable du durcissement observé. Les dislocations semblent s'incorporer dans les joints de grains pour augmenter la désorientation. Une fois que ces joints à grand angle sont formés, la déformation se poursuit essentiellement par le glissement aux joints de grains. L'hypothèse du glissement aux joints de grains, bien que peu probable pour des grains encore faiblement désorientés, est supportée par l'énergie d'activation de diffusion qui est faible à température ambiante comme l'ont montré les expériences de fluage. La diffusion semble donc être suffisamment active à température ambiante pour accommoder la déformation.

1.2.5. Conclusion

Le fait que les cristallites composant la microstructure soient faiblement désorientées minimise l'effet de taille sur les propriétés mécaniques. Ceci se traduit par une augmentation moins marquée de la limite d'écoulement par rapport à ce qui est obtenu par d'autres méthodes d'élaboration, et une ductilité en traction comparable à celle d'un cuivre microstructuré. Par contre, la microstructure spécifique permet des déformations très prononcées sans rupture en

compression. Du point de vue compréhension de l'effet de taille, on voit que les caractéristiques microstructurales peuvent prendre le dessus sur l'effet de taille. Cette remarque montre l'importance d'une caractérisation détaillée de la microstructure avant l'interprétation des propriétés mécaniques observées.

I.2. Mécanismes de déformation envisageables

I.2.1. SUPERPLASTICITE

2.1.1. Introduction

La superplasticité est un mode de déformation qui se traduit par des élongations en traction très supérieures à celles obtenues lorsque la déformation plastique classique est active. Certains matériaux comme les alliages Al-Mg montrent des déformations à rupture pouvant aller jusqu'à plus de 1000% [Dupuy '00]. Ce mode de déformation très particulier apparaît quand certaines conditions sont réalisées, tant pour la microstructure de l'échantillon que pour les conditions de l'essai mécanique. De manière très générale, la taille des grains doit être inférieure à 10 μm , la forme des grains équiaxe, la température de l'essai supérieure à 0,4 T_f (T_f représentant la température de fusion du matériau en Kelvin) et la vitesse de déformation assez lente, de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} et inférieure [Blandin '96].

La superplasticité fait partie des modes de déformation à température élevée, contrôlés principalement par la diffusion. Elle se décrit par la relation phénoménologique suivante:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D_0 G b}{kT} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{E} \right)^{1/m} e^{-\frac{Q}{kT}}$$

avec

D le coefficient de diffusivité approprié (en volume ou aux joints de grains),

G le module de cisaillement et E le module d'Young,

b le vecteur de Burgers des dislocations,

d la taille moyenne des grains,

σ la contrainte appliquée,

k la constante de Boltzman et T la température en Kelvin,

Q l'énergie d'activation du mécanisme,

A une constante numérique,

p et m les coefficients de sensibilité

et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation.

L'établissement de la courbe $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ donne une relation caractérisée par trois domaines (I, II, III) correspondant respectivement au domaine des faibles vitesses, au domaine de transition (pente la plus forte, autrement dit m maximum), et au domaine des grandes vitesses. La description de cette courbe de forme sigmoïde se fait par l'intermédiaire du coefficient m , variable correspondant à la pente de la courbe $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$. Le domaine superplastique correspond au domaine II, pour lequel m est le plus élevé.

Quand la déformation est superplastique, on observe en général les caractéristiques suivantes :

- le coefficient m est compris entre 0,3 et 1,
- l'exposant p de la taille de grains est compris entre 1 et 3,
- la contrainte d'écoulement est très faible comparée à sa valeur à température ambiante,
- pas de phénomène d'écrouissage sauf dans les cas où la taille de grains augmente durant l'essai.

Enfin, la déformation superplastique se distingue par une microstructure après déformation qui présente les caractères suivants :

- stabilité de la taille de grains,
- absence de texture cristallographique et morphologique des grains, voire disparition de la texture initiale,
- peu de dislocations dans les grains et pas de lignes de glissement,
- endommagement de la microstructure par cavitation.

Ces particularités trouvent leurs explications dans les mécanismes intervenant lors de la déformation superplastique, décrits ultérieurement dans cette partie. L'identification d'un ou plusieurs des facteurs décrits ci-dessus (microstructuraux ou d'écoulement) permet de statuer sur l'occurrence de la superplasticité pendant la déformation et donc d'orienter l'étude des mécanismes mis en jeu.

2.1.2. Paramètres influençant la déformation superplastique : température et taille de grains

Les conditions d'apparition de la superplasticité, définies précédemment, portent sur la microstructure à travers la taille des grains et sur la température à laquelle est conduit l'essai. Ces deux paramètres vont avoir une forte influence sur le comportement mécanique du matériau testé, qui se traduit par un décalage des courbes $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ obtenues par la méthode des sauts de vitesse de déformation. L'alliage Al- 4,7%Mg- 0,8%Mn- 0,4%Cu est un bon exemple de cette influence (Figure I.14).

Des essais ont été menés pour trois tailles de grains différentes et trois températures [Bae '00]. Le fait de diminuer la taille moyenne des grains a trois effets : un décalage de la courbe sigmoïde vers les grandes vitesses de déformation, une valeur de m_{max} plus élevée et un abaissement de la contrainte seuil pour les vitesses très faibles. La comparaison s'effectue sur les conditions d'obtention de la pente maximum m_{max} . A 550°C, diminuer la taille de grains se traduit par une évolution de $m_{max}=0,4$ (30,8 μm ; $3 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$) à $m_{max}=0,58$ (8,07 μm ; $4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$).

L'augmentation de la température lors de l'essai aura les mêmes conséquences sur la valeur de m_{max} . Pour $d=8,07 \mu\text{m}$, il y a une évolution de $m_{max}=0,42$ (450°C ; 10^{-3}s^{-1}) à $m_{max}=0,55$ (550°C ; $4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$). L'influence de la température sur le décalage en vitesse de déformation est quand même moins marquée que pour la taille de grains.

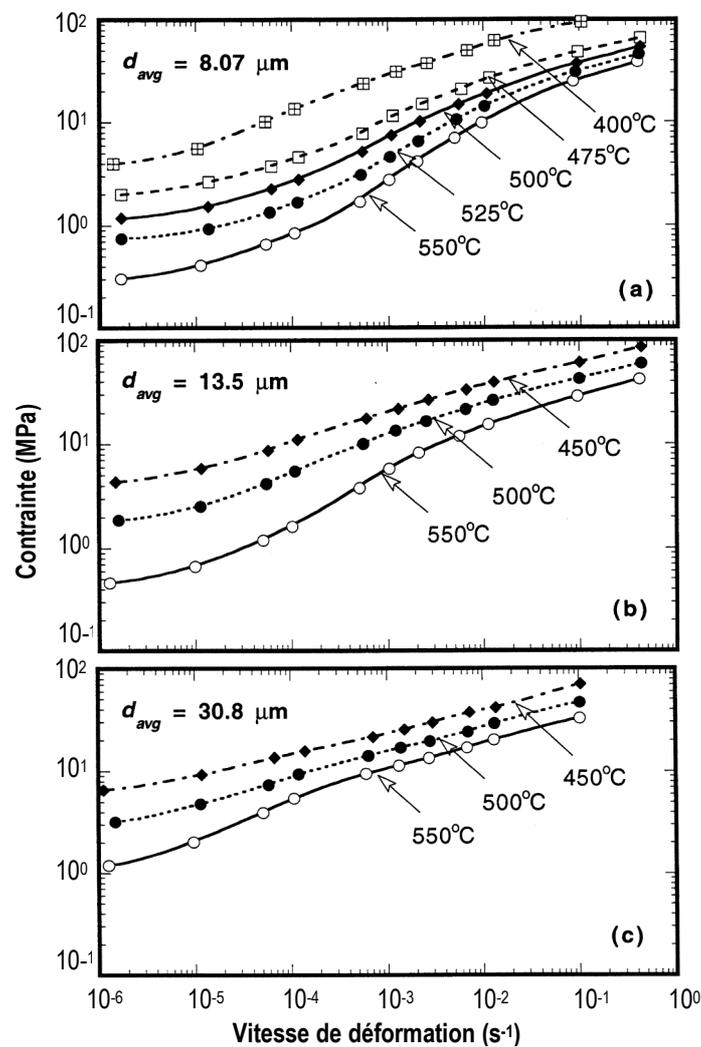


Figure I.14. Influences de la température et de la taille de grains sur la courbe $\sigma = f(\dot{\epsilon})$ en échelle log-log pour un alliage Al- 4,7%Mg- 0,8%Mn- 0,4%Cu [Bae '00].

Ces deux facteurs ont une importance majeure sur la mise en forme superplastique dans l'industrie dans la mesure où une plus grande vitesse de déformation permet d'accélérer le rythme de production des pièces (des vitesses de déformation restant aussi faibles que 10^{-2} s^{-1} restreignent néanmoins fortement les possibilités de mise en forme industrielle [Blandin '96]).

2.1.3. Essai de traction et stabilité de la déformation superplastique

Les élongations importantes ($>1000\%$) observées durant la déformation superplastique sont possibles du fait de la grande stabilité plastique des éprouvettes de traction. Cette stabilité est conditionnée par la valeur du coefficient m , d'où l'intérêt porté à la détermination de ce paramètre. Cette dépendance se traduit par le raisonnement suivant [Hart '67]. Pour une éprouvette de longueur utile L et de section instantanée S que l'on déforme à vitesse constante $\dot{\epsilon}$, on trouve :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dS}{dt}$$

La définition d'un écoulement stable est la suivante : la vitesse de rétrécissement de la section doit diminuer quand la section rétrécit. Ecrit autrement, cela donne :

$$\frac{\delta \dot{S}}{\delta S} \geq 0$$

avec $\delta \dot{S}$ la variation de vitesse de rétrécissement de la section, et δS la réduction de section. Si cette relation n'est pas vérifiée, et donc si la vitesse de diminution de la surface est plus grande là où l'éprouvette est la plus fine, alors le système va se déformer plus rapidement à cet endroit, provoquant une striction catastrophique.

La condition précédente s'écrit en traction sous la forme

$$\frac{\delta \ln \dot{S}}{\delta \ln S} \geq 0$$

de manière à pouvoir exprimer cette quantité en fonction du paramètre m . Cette condition peut alors se réécrire sous la forme suivante :

$$\gamma + m \geq 1$$

avec $\gamma = \left. \frac{\delta \ln \sigma}{\delta \epsilon} \right)_{\epsilon, T}$ et $m = \left. \frac{\delta \ln \sigma}{\delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon, T}$.

Le calcul est détaillé en annexe. Le paramètre m utilisé par Hart est le même que celui apparaissant dans l'équation phénoménologique de la superplasticité. L'importance de la

sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation dans ce critère peut se comprendre en comparant deux matériaux caractérisés par un paramètre m différent.

Le schéma suivant représente deux éprouvettes de traction de section identique présentant la même variation locale de profil au début de la déformation. Le matériau I est caractérisé par une sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation m_I et le matériau II par m_{II} . On suppose $m_I \gg m_{II}$.

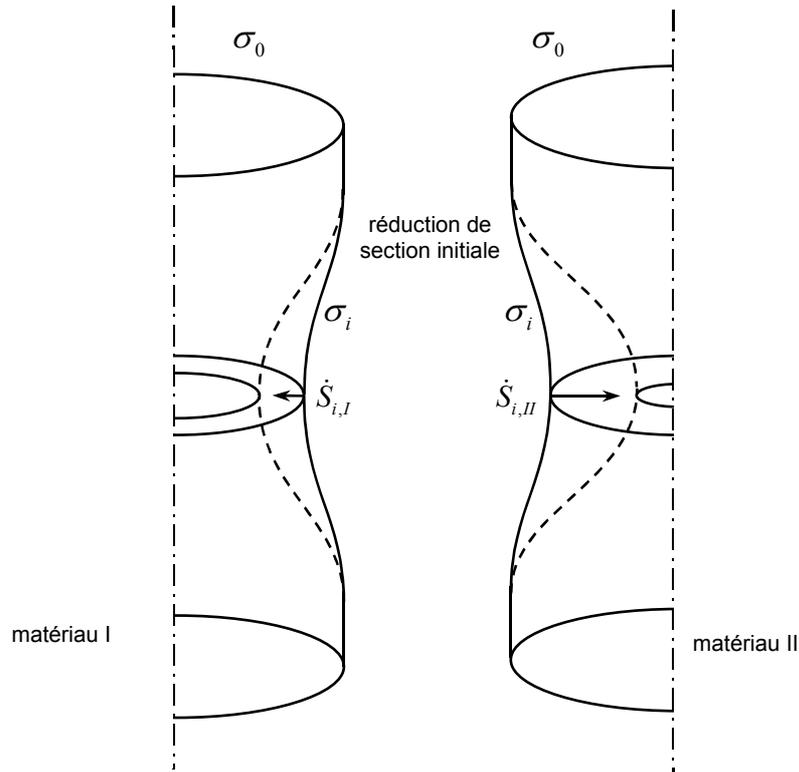


Figure I.15. Comparaison du comportement d'une instabilité pour deux matériaux présentant des paramètres m différents.

Au moment où l'on charge les deux éprouvettes avec une force F , la contrainte initiale vaut σ_i au niveau de la réduction de section et σ_0 sur les sections entières du fût.

Il faut alors évaluer la vitesse initiale de réduction de section \dot{S}_i pour chacune des deux éprouvettes. La différence de contrainte entre la zone de réduction de section et la zone de section entière s'écrit :

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_i$$

Cette différence de contrainte est la même pour les deux éprouvettes du fait qu'elles ont le même profil au départ. On suppose aussi que la vitesse de réduction de section sera la même dans les zone de section entière des deux fûts. Evaluons alors la différence de vitesse de

réduction de section entre une zone entière du fût et la zone initialement de section réduite. Pour les deux matériaux, présentant des coefficients m significatifs, on a :

$$\Delta\sigma \propto \Delta\dot{S}^m$$

$$\text{soit } \Delta\sigma = (\dot{S}_0 - \dot{S}_{i,I})^{m_I} = (\dot{S}_0 - \dot{S}_{i,II})^{m_{II}}$$

Pour $\Delta\sigma$ et \dot{S}_0 identiques pour les deux éprouvettes, on remarque que les valeurs $\dot{S}_{i,I}$ et $\dot{S}_{i,II}$ vont dépendre respectivement de m_I et m_{II} uniquement. Par conséquent, si $m_I \gg m_{II}$, alors $\dot{S}_{i,I} < \dot{S}_{i,II}$. Une réduction de section va donc s'accroître plus vite au cours de la déformation pour un matériau ayant un paramètre m faible que pour un matériau avec m élevé. La déformation va donc être stable plus longtemps pour un m élevé.

Ceci explique que beaucoup d'alliages superplastiques se déforment quasiment de façon homogène, sans former de striction, avec des valeurs de m comprises entre 0,3 et 0,85. (Cf. Figure I.16).

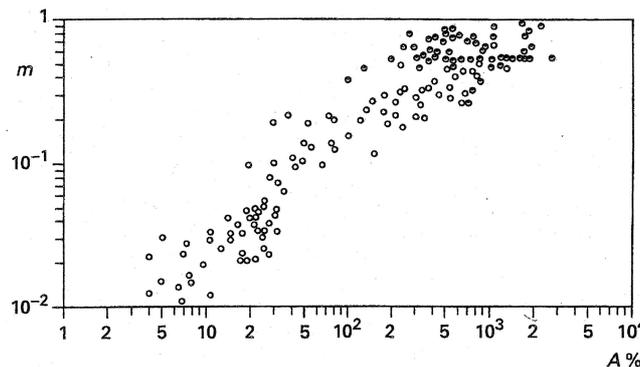


Figure I.16. Corrélation entre les valeurs du paramètre m et les elongations associées pour un grand nombre de métaux et alliages [Blandin '96].

2.1.4. Modèles de déformation

La modélisation du phénomène de superplasticité doit rendre compte des caractéristiques qui ont été détaillées ci-dessus pour être valide. Plusieurs directions ont été explorées pour déterminer des modèles possibles. Nous en résumerons seulement quelques uns, en insistant sur la justesse de la description expérimentale.

Le mécanisme à la base de cette déformation si particulière est le glissement des grains les uns par rapport autres, que l'on dénommera GBS pour l'anglais "Grain Boundary Sliding". Plusieurs modèles reposent sur ce principe. Certains d'entre eux représentent le mouvement d'un grain par rapport à ses proches voisins, ce qui décrit la déformation macroscopique par un effet d'échelle. D'autres modèles se placent à une échelle supérieure et considèrent le mouvement de

groupes de grains les uns par rapport aux autres, que l'on appellera CGBS pour l'anglais "Cooperative Grain Boundary Sliding". Ces deux types de représentation impliquent une accommodation de ce glissement par les grains voisins qui peut se faire de différentes manières. L'article de Zelin *et al.* est une revue assez exhaustive des différents modèles proposés pour les deux types de représentation [Zelin '96]. L'accommodation du glissement aux joints de grains peut se faire par diffusion dans le modèle d'Ashby et Verrall [Ashby '73] ou par l'activité de dislocations inter- et intragranulaires dans le modèle de Valiev et Langdon [Valiev '93] (GBS) ainsi que dans le modèle de Zelin *et al.* [Zelin '93] (CGBS).

Accommodation par la diffusion – Modèle d'Ashby et Verrall

Le modèle d'Ashby *et al.* se caractérise géométriquement par le schéma suivant :

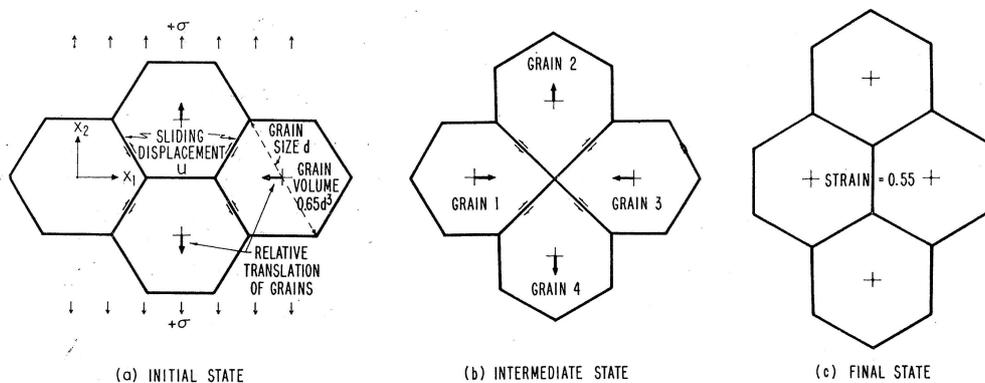


Figure I.17. Géométrie de déformation pour le modèle d'Ashby – Verrall [Ashby '73].

L'accommodation de la déformation nécessaire pour passer l'étape intermédiaire se fait par diffusion à la fois en volume et en surface. L'élongation correspondant à l'échange de grains voisins tel qu'il est décrit est égale à 0.55, ce qui ne prend pas en compte les très fortes déformations que l'on rencontre en superplasticité. Par contre, dans ce modèle et contrairement aux modèles de fluage (Nabarro-Herring, Coble, contrôlé par les dislocations), la forme des grains reste la même après déformation, ce qui correspond à une réalité expérimentale (Cf. Figure I.18).

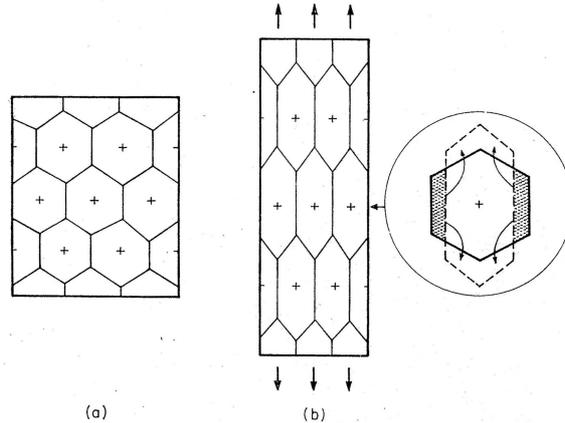


Figure I.18. Description du changement de la forme des grains pour les mécanismes de fluage [Ashby '73].

L'équation décrivant le mécanisme de déformation d'Ashby et Verrall est la suivante :

$$\dot{\varepsilon} = 100 \frac{\Omega}{kTd^2} \left(\sigma - \frac{0,72\Gamma}{d} \right) D_v \left(1 + \frac{3,3\delta}{d} \frac{D_B}{D_v} \right)$$

et provient de considérations sur la géométrie du système, les énergies de surface et les facteurs de diffusion. Ashby *et al.* ont considéré que la déformation est une loi de mélange entre deux mécanismes en température, le fluage par dislocations caractérisé par l'équation ci-dessous et leur modèle.

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n e^{-\frac{Q}{kT}}$$

En prenant les données disponibles pour le plomb, le tracé de la courbe $\log \sigma - \log \dot{\varepsilon}$ fait bien apparaître la forme sigmoïde caractéristique avec une pente maximale $m=0,9$, ainsi que l'influence de la taille de grains et de la température sur la forme de la courbe. En résumé, l'avantage de ce modèle est de bien représenter la majorité des particularités de la déformation superplastique, mais en laissant de côté l'aspect élongation, ce qui reste un inconvénient majeur.

Accommodation par mouvement de dislocations – Modèle de Valiev et Langdon

Plusieurs études soulignent le fait que le GBS ne contribue à la déformation superplastique qu'à la hauteur de 50-70%. C'est ce qui a motivé la recherche des mécanismes complémentaires. La démarche de Valiev et Langdon [Valiev '93] a été de suivre la déformation d'une zone précise de l'échantillon et de suivre grain par grain les déformations. Pour ce faire, ils ont repéré deux points sur chaque grain, délimitant un segment caractérisé par sa longueur et son orientation par rapport à l'axe de traction. L'évolution de ces segments renseigne sur la déformation de chaque grain (Cf. Figure I.19).



Figure I.19. Repérage de la déformation intragranulaire dans le modèle de Valiev – Langdon [Valiev '93].

Les résultats montrent que sur l'alliage testé (eutectique Pb-Sn), la variation de la longueur des segments est significative mais la déformation résultante pour l'éprouvette est nulle, ce qui implique des variations de longueur positives et négatives au sein d'un même grain au cours de la déformation, allant à l'encontre du fluage par dislocations où toutes les variations de longueur sont positives. La conclusion est que la déformation a lieu principalement par GBS, mais que l'activité des dislocations joue un rôle, mis en évidence par la manière dont les grains évoluent.

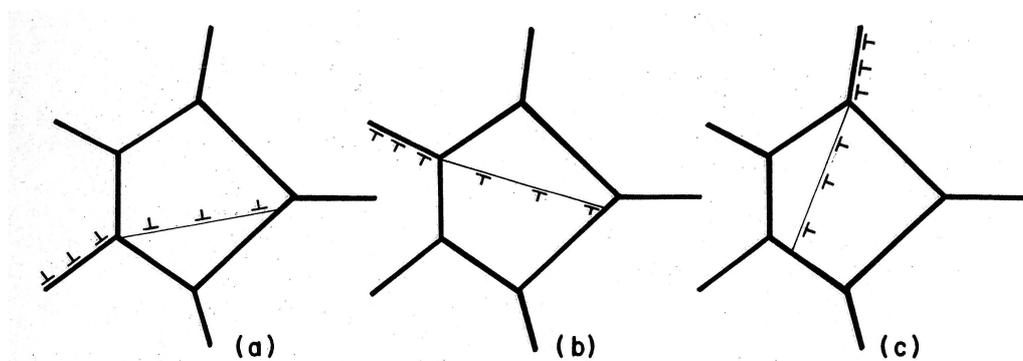


Figure I.20. Schéma de l'activité des dislocations intragranulaires à différents stades de déformation [Valiev '93].

Le modèle mis au point pour expliquer ces résultats est basé sur l'émission de dislocations intragranulaires aux points de concentration de contraintes et leur absorption une fois le grain traversé, en supposant qu'il n'y a pas d'interactions (empilements, verrous...) entre dislocations. Comme le mécanisme dominant est le GBS, la configuration des grains voisins change, et donc la répartition des concentrations de contraintes change également, menant à la génération de dislocations dans différentes directions (Figure I.20 a, b, c), qui donnent une déformation

moyenne totale nulle. Un calcul du nombre de dislocations nécessaires pour assurer la déformation d'un grain donne une assez grande densité de dislocations absorbées par les joints de grains, ce qui peut avoir une influence certaine sur le déroulement du GBS.

Ce modèle démontre que l'activité des dislocations intragranulaires ne fournit pas le complément de déformation (70% -> 100%) qui n'est pas assuré par le GBS. Par contre, le fait que les grains restent équiaxes lors de la déformation cadre bien avec ce modèle d'activité de dislocations intragranulaires.

Coherent Grain Boundary Sliding – Approche générale

Le glissement coopératif repose sur nombre d'observations expérimentales sur différents alliages, où la formation de surfaces de glissement est bien visible (Cf. Figure I.21). Les hypothèses sont nombreuses, allant du glissement rigide (tous les grains bougent en même temps avec un mécanisme d'accommodation) au glissement séquentiel (analogie entre la déformation d'un grain et le mouvement d'une dislocation [Morral '74] (Cf. Figure I.22). Les méthodes d'études reposent surtout sur des observations précises du décalage de lignes-repères au niveau de joints de grains lors de la déformation (Cf. Figure I.21).

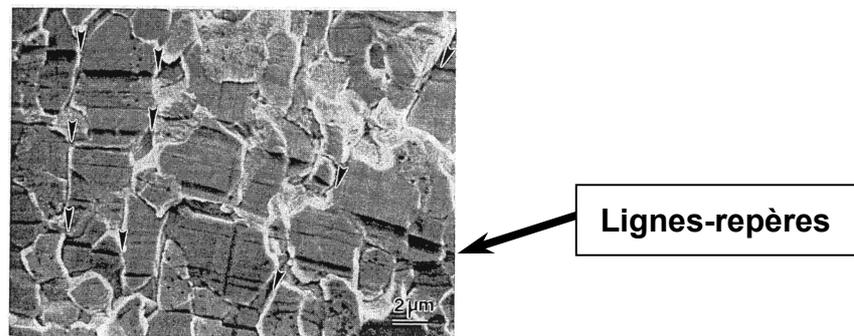


Figure I.21. Mise en évidence du glissement aux joints de grains par le décalage de lignes-repères le long des joints de grains [Zelin '93].

Pour le glissement séquentiel, le déplacement de dislocations dans les joints de grains serait le mécanisme permettant ce déplacement de proche en proche, accompagné par la migration des joints de grains du fait des marches laissées par le déplacement des dislocations dans les joints de grains. Le problème réside pour l'instant dans l'application de ces théories à un matériau réel le plus souvent composé de deux phases et d'une distribution non uniforme de taille de grains.

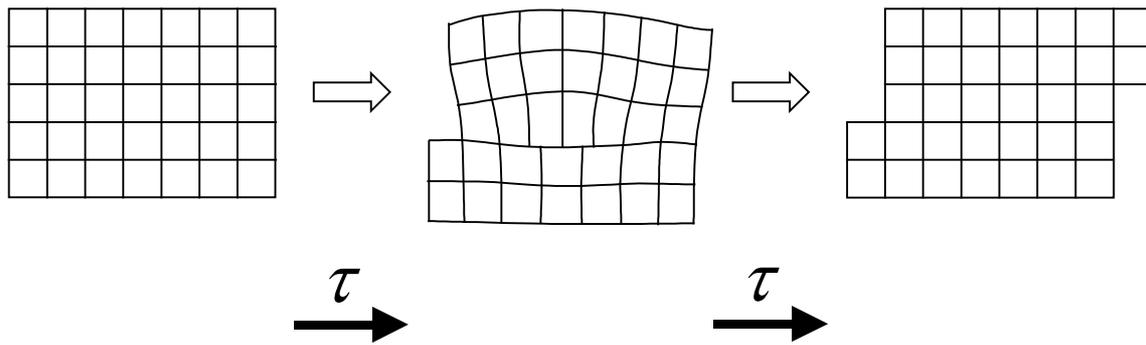


Figure I.22. Analogie du glissement coopératif séquentiel avec le déplacement d'une dislocation [Zelin '93].

2.1.5. Superplasticité dans des alliages nanocristallins ($d < 100$ nm)

Pour revenir à l'influence de facteurs tels que la taille de grains et la température, des études menées sur des alliages nanocristallins obtenus par déformation sévère ont montré que la superplasticité apparaît pour des températures bien plus basses que celles observées avec les alliages de taille de grains micrométrique. L'effet de la taille de grains exceptionnellement petite contrebalance l'effet de la température. Un exemple type de ce phénomène est clairement démontré dans l'étude de Mishra *et al.* [Mishra '99] sur l'alliage Ni_3Al obtenu par hyperdéformation.

ALLIAGE	TAILLE DE GRAINS	VITESSE DE DEFORMATION	TEMPERATURE	ELONGATION
Ni_3Al	50 nm	10^{-3}	725°C	560 %
	6 μm	9.10^{-4}	1100°	641 %

Tableau I.1. Influence de la taille de grains sur les caractéristiques superplastiques du Ni_3Al [Mishra '99].

Cette mise en évidence de l'influence de la taille de grains est cruciale : il serait possible de s'affranchir de l'effet d'alliage utilisé pour stabiliser la microstructure fine à des températures élevées. En effet, les métaux purs n'ont que rarement montré des propriétés superplastiques à cause de la croissance de grains qui apparaît trop tôt en température.

Par contre, il est intéressant de noter que la superplasticité apparaît lors de la déformation du Ni_3Al pour une température qui coïncide avec celle de la croissance de grains, ce qui s'explique par l'activation de la diffusion, plus élevée dans les métaux nanostructurés. Cette constatation laisserait supposer que la superplasticité n'est pas accessible dans les métaux nanocristallins : on abaisse bien les températures superplastiques, mais si l'on abaisse également le seuil de croissance de grains, les deux effets se compensent, étant liés de la même manière à une diffusivité accrue.

Tout va dépendre de ce seuil de croissance de grain, qui est différent selon le matériau et la méthode de synthèse utilisée.

2.1.6. Superplasticité dans les métaux purs ?

Superplasticité du nickel nanocristallin (électrodéposition)

L'étude la plus complète sur le sujet est celle de McFadden *et al.* sur le nickel nanocristallin obtenu par électrodéposition [McFadden '00]. Les auteurs ont mené des essais de traction sur microéprouvettes (longueur utile 1 mm, épaisseur 200 μm) principalement à deux températures : 350°C (0,36 T_f) et 420°C (0,4 T_f). Les résultats sont réunis dans le Tableau I.2 :

NICKEL – 10^{-3}S^{-1}			
TEMPERATURE	TAILLE DE GRAINS INITIALE	ELONGATION MAX	TAILLE DE GRAINS FINALE
350°C - (0,36 T_f)	100 nm	295 %	1,3 μm
420°C - (0,40 T_f)	500 nm	895 %	2 μm
560°C - (0,48 T_f)		415 %	

Tableau I.2. Caractéristiques superplastiques du nickel nanocristallin [McFadden '00].

Les auteurs ont calculé le paramètre m par la technique des sauts de vitesse, à différentes elongations. La valeur de m croît au fur et à mesure de la déformation (0,23 à 20 % jusqu'à 0,5 à 130 %), ce qui traduit un changement dans la microstructure. Le fait que la taille de grains augmente sous l'effet de la déformation peut être rattaché à la variation croissante du paramètre m , ce qui laisse penser qu'il existe une taille de grains optimale pour la superplasticité du nickel bien que cet aspect ne soit pas discuté dans l'étude. La situation est moins avantageuse que pour le Ni_3Al , avec un seuil de croissance de grains qui est au-dessous du seuil de température de la superplasticité.

Il n'est pas exclu que les joints de grains des métaux obtenus par électrodéposition contiennent une fraction non négligeable d'hydrogène en soluté, ayant un rôle important dans les propriétés mécaniques. On note également que le nickel montre un durcissement au cours de la déformation.

Superplasticité du cuivre nanocristallin

Dans le cas du cuivre, deux modes de synthèse ont été utilisés pour le matériau avant déformation. Ivanov *et al.* ont cherché à déterminer si un cuivre nanostructuré obtenu par hyperdéformation pouvait montrer des signes de superplasticité. L'autre étude est celle de Lu *et al.* sur un cuivre obtenu par électrodéposition.

Le cuivre obtenu par hyperdéformation caractérisé par Ivanov *et al.* [Ivanov '99] a été usiné sous forme d'éprouvettes plates (longueur utile 10 mm, épaisseur 300 μm) et testé à vitesse de déformation constante égale à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. L'intérêt de cette étude réside dans la large gamme de température explorée, de la température ambiante jusqu'à 700°C. Le diagramme montrant l'évolution de la limite d'écoulement et de l'élongation en fonction de la température de déformation leur permet d'affirmer que la superplasticité n'apparaît pas dans le cuivre obtenu par hyperdéformation (Cf. Figure I.23).

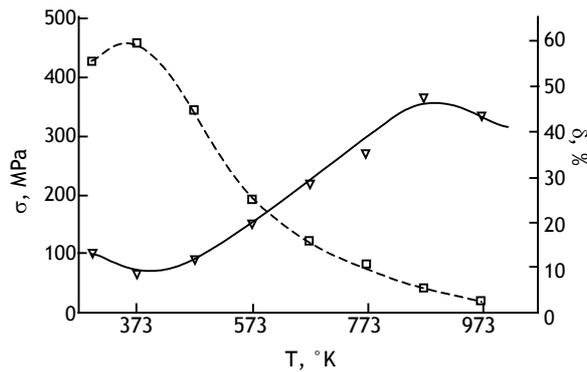


Figure I.23. Variation de la limite d'écoulement et de l'élongation du cuivre obtenu par hyperdéformation à différentes températures [Ivanov '99].

On notera le manque de caractérisation des structures avant-après déformation, et bien sûr le fait de n'avoir pas fait varier les vitesses de déformations, en restant à vitesse relativement élevée du point de vue de la superplasticité.

Une autre étude par Lu *et al.* [Lu '00b] rend compte d'une déformation en laminage pour du cuivre nanocristallin ($d=20 \text{ nm}$) qui dépasse les 5000 % à température ambiante (Cf. Figure I.24) alors qu'un cuivre microstructuré ne donne d'ordinaire que 800 % de déformation.

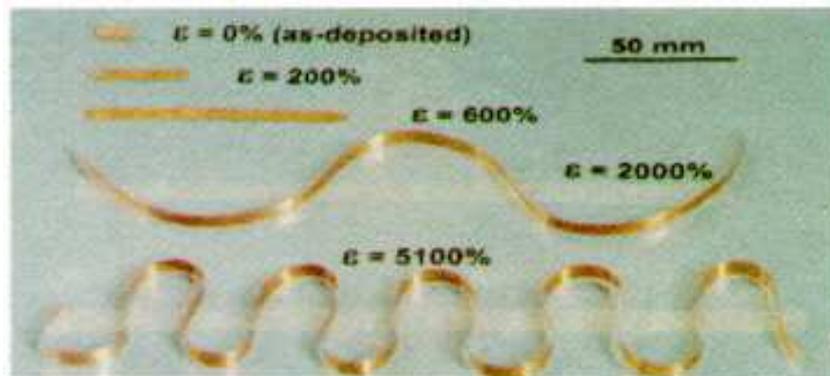


Figure I.24. Superextensibilité d'un cuivre nanostructuré obtenu par électrodeposition (50 nm) [Lu '00b].

Les caractéristiques du cuivre déformé dans cette étude sont les suivantes :

- pureté au-dessus de 99,993 % at,
- densité de 99,4%,
- taille de cristallites de 28 nm, déterminée aux rayons X par la méthode de Wilson,
- cristallites équiaxes,
- joints de grains de désorientations inférieures à 10°.

En ce qui concerne les paramètres de déformation, le laminage s'est effectué à température ambiante, en gardant constante la largeur de l'échantillon et ce à une vitesse approximative de 10^{-3}s^{-1} à 10^{-2}s^{-1} . Après déformation, les auteurs donnent les caractéristiques de la microstructure :

- pas de croissance de grains (DRX et observations MET),
- augmentation de la désorientation entre les grains (6° - 18°),
- augmentation de la densité de dislocations dans les joints de grains,
- saturation des microcontraintes après 1000% (DRX).

Même si les essais n'ont pas été effectués en traction et que les paramètres comme m et p n'ont pas été calculés, ce résultat est très prometteur, d'autant plus qu'il n'y a pas eu de croissance de grain notable pendant la déformation. Le fait que les microcontraintes augmentent puis se saturent est interprété comme étant le signe d'une activité classique de dislocations au début de la déformation dans les grains de grande taille, puis que la déformation est ensuite accommodée par des mécanismes aux joints de grains comme le GBS, à partir du moment où la désorientation des grains augmente. La conclusion est qu'il ne semble pas vain d'envisager un mécanisme proche de la superplasticité dans le cuivre pur nanocristallin, sous réserve d'une microstructure adéquate.

De manière générale, les mécanismes sont discutés en fonction de la taille de grains, ce qui néglige des paramètres microstructuraux importants comme la nature des joints de grains, la densité des dislocations, les défauts présents dans le matériau, la distribution de la taille des grains etc. Du fait de leur influence possible sur les mécanismes de déformation, l'étude de ces paramètres et plus généralement une connaissance précise de la microstructure devient primordiale dans la recherche des conditions de déformation superplastique d'un matériau, remarque qui nous a conduit à approfondir la caractérisation de la microstructure du cuivre nanostructuré obtenu par métallurgie des poudres.

I.2.2. MACLAGE

2.2.1. Introduction

Pour le cuivre, métal CFC de moyenne énergie de faute d'empilement, le maclage est exclu lors d'une déformation à température ambiante du fait des multiples systèmes de glissement

disponibles pour le déplacement des dislocations. A cette température, le glissement des dislocations nécessite moins d'énergie que la formation des macles, ce dernier mécanisme ne participe donc pas à la déformation. Par contre, dans des conditions "extrêmes" de température ou de pression où les mécanismes changent, ce mode de déformation n'est pas à exclure pour le cuivre.

Toutes les études relatives aux propriétés des microstructures de taille de grains nanométriques montrent que les différents mécanismes changent complètement. La participation du maillage à la déformation plastique du matériau doit alors être reconsidérée. Un bilan des observations expérimentales et des résultats de simulation numérique sur les mécanismes de maillage dans le cuivre fait l'objet des paragraphes suivants.

2.2.2. Formation des macles mécaniques – modèle de Venables

Selon ce modèle [Venables '61], la contrainte nécessaire pour initier le maillage s'écrit :

$$\sigma_m \simeq \frac{E_{FE}}{b_p} + \frac{Gb_p}{L}$$

avec

E_{FE} l'énergie de faute d'empilement,

b_p le vecteur de Burgers d'une dislocation partielle de Shockley dans le cuivre,

L la longueur de la source,

G le module de cisaillement.

Cette contrainte doit être comparée à celle nécessaire pour initier le glissement, qui s'exprime comme la contrainte nécessaire pour former une dislocation à partir d'une source de Franck – Read :

$$\sigma_g = \frac{Gb_g}{l}$$

avec l la longueur de la source et b_g le vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite du réseau.

La comparaison entre ces deux seuils de contrainte va déterminer le mécanisme actif lors de la déformation. Par exemple, dans le cas d'un cuivre de taille de grains micrométrique, la contrainte nécessaire pour activer une source de dislocations parfaites de longueur 1 μm va être égale à 12 MPa alors que la formation d'une dislocation partielle à partir d'une source de même longueur donne 270 MPa. Le glissement va donc être activé en premier lieu lors de la déformation.

2.2.3. Conditions expérimentales d'apparition du maclage pour le cuivre

Les raisons pour lesquelles le maclage n'apparaît pas à température ambiante dans le cuivre lors d'un essai de traction sont les suivantes [Yamakov '02] :

- glissement favorisé par un grand nombre de systèmes possibles,
- nécessité d'une contrainte plus élevée que celle du glissement pour déclencher le maclage,
- limitation du niveau de contrainte atteint par écrouissage du fait de la restauration dynamique pendant l'essai de traction (stade III).

L'apparition du maclage est donc tributaire du niveau de contrainte à l'intérieur de la microstructure. Quand on abaisse fortement la température de l'essai, il n'y a plus de restauration dynamique. Les dislocations ne se réarrangent pas en cellules dans le matériau et l'écrouissage se poursuit, faisant augmenter la contrainte nécessaire pour continuer la déformation. Ceci permet de déclencher le maclage. Il en va de même lorsque le cuivre est déformé à très grande vitesse sous l'effet d'une onde de choc de plusieurs dizaines de gigapascals. L'augmentation de la contrainte interne dans la microstructure dépasse le seuil de contrainte pour initier le maclage, même si la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation est faible ($m = 0,008$ dans le μCu), et de fait ce dernier participe à la déformation. Deux études présentant les résultats obtenus dans ces deux conditions expérimentales sont détaillées ci-après.

Déformation du cuivre à basse température

Le maclage apparaît dans des monocristaux de cuivre déformés en traction à 4,2°K et 77,3°K [Blewitt '57]. Il existe une transition entre le glissement et le maclage après une certaine élongation, transition qui apparaît sous réserve que le monocristal soit déformé sous une certaine orientation. Des crochets sur les courbes de traction sont caractéristiques de ce mode de déformation. Pour un monocristal de cuivre d'orientation favorable au maclage, la déformation initiale s'opère sur le système de glissement primaire jusqu'à 100 % de déformation, la contrainte atteignant 420 MPa [Niewczas '97]. Le maclage se développe à partir de ce point, se manifestant sur la courbe de déformation par des crochets assez rapprochés (Cf. Figure I.25). A peu près 70 % du cristal est maclé puis le glissement reprend, gêné dans son développement par les interfaces créées et résultant en un durcissement plus marqué jusqu'à la rupture.

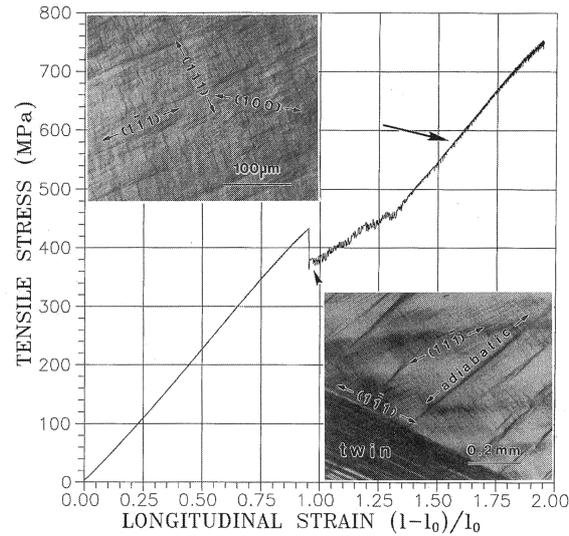


Figure I.25. Courbe de traction d'un monocristal de cuivre à 4.2°K. Les différents mécanismes de déformation apparaissent sur la courbe [Niewczas '97].

Le seuil de maillage dépend de la configuration des dislocations, elle-même reliée à l'orientation du monocristal étiré. Ceci s'explique par la contrainte locale provoquée par les dislocations déjà introduites dans le cristal.

Déformation du cuivre aux grandes vitesses de déformation – déformation par onde de choc

L'effet des grandes vitesses de déformation sur l'apparition du maillage a été étudié pour le cuivre et ses alliages avec l'aluminium dans le but de déterminer l'influence de l'énergie de faute d'empilement [Rohatgi '01a]. Cette énergie, autour de 40 mJ.m⁻² pour le cuivre pur, diminue d'autant plus que le pourcentage d'aluminium augmente, dans la mesure où l'on ne dépasse pas la limite de solution solide de l'aluminium dans le cuivre. Plus cette énergie sera faible, plus les dislocations seront dissociées en partielles et plus le maillage sera aisé. L'étude montre que même à des vitesses de déformation de l'ordre de 2000 s⁻¹, le maillage ne participe pas à la déformation dans le cuivre pur, alors que l'alliage Cu-6% at Al qui présente une énergie de faute d'empilement plus faible égale à 13 mJ.m⁻², contribue à la déformation même à 5.10⁻⁴s⁻¹ (Cf. Figure I.26).

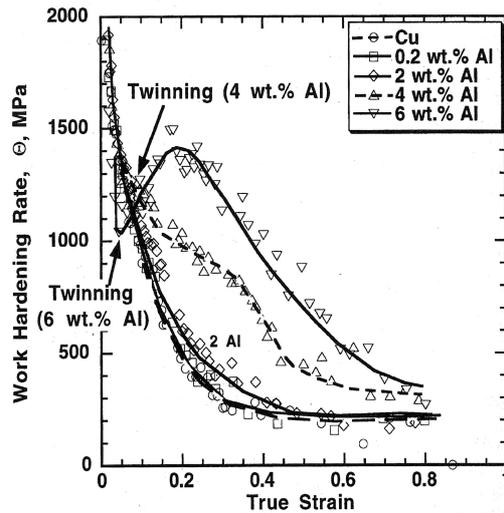


Figure I.26. Tracé du taux d'écrouissage en fonction de la déformation mettant en évidence l'apparition du maillage pour les alliages Cu-Al [Rohatgi '01a].

Il faut atteindre les vitesses de déformation délivrées par les ondes de choc pour pouvoir faire mailler le cuivre pur [Rohatgi '01b]. En effet, pour des vitesses de déformation très élevées, entre 10^5s^{-1} et 10^8s^{-1} , le cuivre pur se déforme par maillage. Ces vitesses sont obtenues pour des pressions en front d'onde de l'ordre de 35 GPa (Cf. Figure I.27).

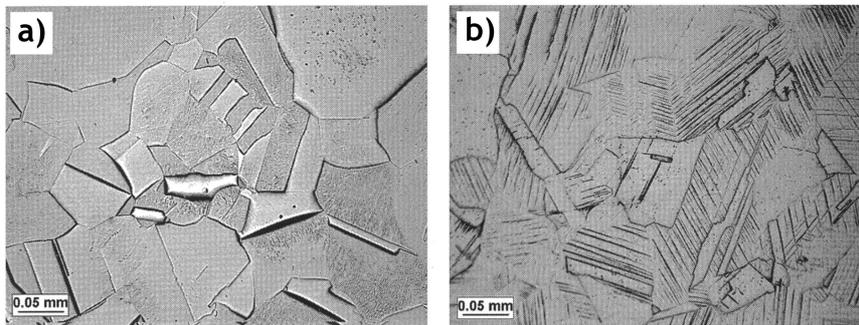


Figure I.27. Micrographies montrant l'influence de la pression de choc sur le développement des macles de déformation dans le cuivre [Rohatgi '01b] avec (a) une onde de pression de 10 GPa et (b) une onde de pression de 35 GPa.

2.2.4. Effet de taille sur le maillage

Les premières réflexions sur un effet de taille gouvernant le maillage des métaux purs de structure CFC remontent aux années 60. A cette époque, il n'y a pas de tailles de grains nanométriques dans les métaux. Par contre, les tailles de cellule de dislocation peuvent atteindre 150 nm lors de déformations par choc. Dans cette situation, les longueurs de sources de dislocations dans la matrice ne sont plus négligeables devant la taille des cellules.

Le maclage intervient alors quand la relation suivante est vérifiée [Nolder '64] :

$$\bar{l} \leq \frac{G}{E_{FE}} (b_g^2 - b_p^2)$$

Deux hypothèses sont faites : 1) les longueurs \bar{l} de sources pour les dislocations partielles de vecteurs de Burgers b_p et les dislocations parfaites de vecteur de Burgers b_m sont de même longueur en moyenne et 2) le maclage intervient quand l'énergie nécessaire au glissement des dislocations parfaites du réseau dépasse celle nécessaire au maclage, à cause de la taille réduite des sources. Dans le cas du nickel, la taille de sources calculée à partir de la relation précédente prend une valeur égale à 18 nm. En pratique, le maclage apparaît pour une taille de cellules voisine de 150 nm. En supposant une relation de proportionnalité empirique entre la taille des sources de dislocations et la taille des cellules (\bar{l} étant comprise entre 1/4 et 1/8 de la taille des cellules dans le cas du nickel), le maclage apparaît donc quand une taille critique des cellules de dislocations est atteinte, taille prévisible par l'énergie apportée lors de la déformation par choc.



Figure I.28. Macles de déformation apparues après formation des cellules de dislocations pendant le choc [Nolder '64].

Une relation assez proche reposant directement sur les contraintes nécessaires pour activer le maclage ou le glissement a été établie par Johari et Thomas [Johari '64].

Partant des relations suivantes,

$$\sigma_m = \frac{E_{FE}}{b_p} + \frac{Gb_p}{\bar{l}} \text{ (maclage) et } \sigma_g = \frac{Gb_p}{\bar{l}} \text{ (glissement)}$$

et en formulant les mêmes hypothèses que précédemment sur les conditions d'apparition du maclage, on arrive à la condition ci-après :

$$\sigma_{critique} = \frac{E_{FE} b_g}{b_p (b_g - b_p)}$$

Quand la contrainte dans la microstructure dépasse cette valeur limite, alors le maclage apparaît. Ce sont des variantes de ces relations qui sont reprises dans les études sur le maclage dans les métaux nanostructurés.

2.2.5. Maclage dans les métaux nanostructurés, observations expérimentales

Les résultats expérimentaux exposés dans les paragraphes suivants montrent qu'en dehors des conditions de température et de pression, une microstructure caractérisée par une taille de grains nanométrique favorise l'apparition du maclage. De plus, cette constatation repose sur des observations relatives à différents métaux CFC obtenus par différentes méthodes de synthèse ; ce n'est donc pas un artefact dû au mode d'élaboration.

Cuivre obtenu par broyage

La première mise en évidence expérimentale du maclage dans un métal CFC nanostructuré a été faite sur le cuivre obtenu par broyage [Huang '96]. Les granules de cuivre issues du broyage présentent une taille de grains comprise entre 10 et 100 nm. Des images haute résolution mettent clairement en évidence des macles de déformation de forme lenticulaire et d'une épaisseur allant jusqu'à plus de 5 nm (Cf. Figure I.29).

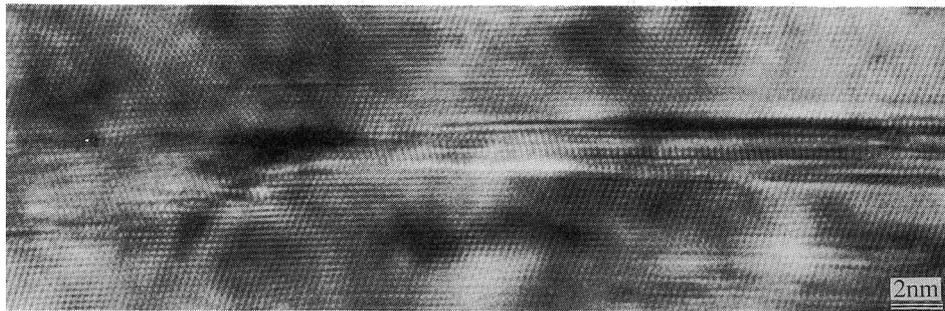


Figure I.29. Image en microscopie haute résolution d'une macle de déformation dans le cuivre nanostructuré [Huang '96].

Le maclage semble être le mode de déformation principal si l'on considère la fréquence des macles de déformation dans la structure [Johari '64]. Dans le cuivre, la contrainte critique pour initier le maclage $\sigma_{critique}$ est égale à 1,11 GPa, ce qui conduit à une longueur moyenne de sources égale à 10 nm. Or, les conditions expérimentales du broyage résultent en une pression

moyenne aux surfaces de contact autour de 3,4 GPa, ce qui est au-dessus de la contrainte critique de maclage. A partir de cette comparaison, il est logique, d'après les auteurs, que le maclage soit le mode de déformation dominant.

Par ailleurs, on a vu qu'il existe une taille critique de cellules de dislocations en dessous de laquelle le maclage intervient [Nolder '64]. Ici, les tailles de grains après broyage sont comprises entre 10 et 100 nm. En prenant une moyenne de 60 nm et en employant les coefficients empiriques reliant la taille des sources à la taille des cellules $1/4$ et $1/8$ [Nolder '64], la taille moyenne de sources se situe entre 7,5 et 15 nm, ce qui correspond à la taille moyenne théorique calculée (10 nm, paragraphe précédent). Ceci permet de supposer l'existence d'une taille de grains critique (et non plus une taille de cellules) en dessous de laquelle le maclage participe à la déformation.

Rappelons que le broyage met en jeu de grandes vitesses de déformation favorables à l'apparition du maclage, même si les vitesses atteintes sont inférieures à celles obtenues par chocs explosifs.

Aluminium obtenu par électrodéposition

Des macles de déformation ont été observées dans un aluminium nanostructuré (10-35 nm) obtenu par électrodéposition et déformé par la suite [Chen '03]. Les déformations imposées au film ainsi déposé sont de deux natures : nanoindentation et broyage manuel, les deux se différenciant par le niveau de contrainte imposé, élevé pour le premier et faible pour le second. Les macles de déformation apparaissent autour des bords de l'empreinte de nanoindentation. Leur épaisseur se limite à quelques plans atomiques. Le matériau broyé en mortier montre quant à lui une forte proportion de défauts planaires qui ne sont pas présents avant le broyage, preuve qu'ils proviennent de la déformation induite par cette opération. Ces défauts, identifiés comme des macles de déformation, se trouvent principalement dans les petits grains, souvent séparant un même grain en plusieurs domaines étroits en relation de macle.

La modélisation du comportement du matériau prend en compte directement la taille des grains au lieu de la longueur des dislocations, en faisant l'hypothèse issue des simulations numériques menées sur les nanomatériaux que les joints de grains agissent comme sources de dislocations.

Les contraintes nécessaires à l'activation du maillage sont les suivantes :

$$\sigma_g = \frac{2\alpha G b_g}{D} \text{ (glissement)}$$

et

$$\sigma_m = \frac{2\alpha G b_p}{D} + \frac{E_{FE}}{b_p} \text{ (maillage)}$$

Le paramètre α représente le rapport entre la taille des grains et la longueur moyenne des sources de dislocations.

La taille de grains correspondant à la transition théorique entre le maillage et le glissement est donnée par :

$$D_{critique} = \frac{2\alpha G b_l (b_p - b_l)}{E_{FE}}$$

En prenant le paramètre α égal à 1 et les valeurs pour l'aluminium, la valeur de la taille critique est entre 10 et 15 nm, proche des observations expérimentales.

Contrairement à l'exemple précédent sur le cuivre, les niveaux de contraintes encourus par le matériau lors de la déformation sont faibles, ce qui ne vérifie pas l'approche classique selon laquelle des niveaux de contraintes suffisamment élevés ne s'obtiennent qu'à très faible température ou très fortes vitesses de déformation. L'effet de taille aurait alors un rôle en soi dans la contrainte nécessaire à la formation des dislocations partielles et des dislocations parfaites du réseau.

Simulations numériques - aluminium

Des simulations montrent une déformation concurrentielle entre le glissement et le maillage [Yamakov '02]. Les macles créées sont de deux natures, d'une part celles issues des joints de grains agissant comme sources de dislocations partielles et émettant des dislocations sur des plans successifs, et d'autre part les macles dont l'origine est à l'intérieur des grains, se formant par un mécanisme impliquant l'interaction de dislocations dissociées. Les résultats issus des simulations de systèmes nanostructurés sont néanmoins à considérer avec circonspection, dans la mesure où les paramètres de la simulation ne sont pas très réalistes, que ce soit le nombre de grains dans la structure ou les niveaux de contraintes appliqués.

2.2.6. Conclusions sur le maclage

A travers la relation liant la taille des sources de dislocations (partielles et parfaites) à la taille de grains, l'effet de taille dû à la nanostructure se fait sentir sur les conditions d'apparition du maclage. La taille de grains critique dépend des propriétés du matériau déformé par son énergie de faute d'empilement E_{FE} et son module de cisaillement G . Cette taille critique est comprise entre 20 et 30 nm pour le cuivre. La contrainte nécessaire pour déformer avec cette taille de grains est de 800 MPa, ce qui n'est pas éloigné des valeurs obtenues lors des tests mécaniques. On peut donc envisager le maclage comme un mécanisme de déformation possible. Nous verrons par la suite que les tailles de grains correspondant à la microstructure étudiée dans ce travail de thèse sont beaucoup plus élevées (90 nm). Il serait donc étonnant que le maclage soit le mécanisme gouvernant la déformation. Cependant, les concentrations locales de contraintes en certains points de la microstructure (points triples, joints de grains) peuvent permettre un déclenchement du maclage. C'est un point à surveiller lors du travail de caractérisation après déformation.

REFLEXIONS PRELIMINAIRES

II.1. Activité des dislocations

II.1.1. INTRODUCTION

Le domaine de tailles de grains qui nous intéresse est compris entre 40 et 300 nm. La première question qui se pose est celle de l'existence des dislocations dans des grains de cet ordre de grandeur, dislocations créées à partir de sources classiques de Frank-Read. Pour statuer sur cette question, on peut reprendre la théorie de l'empilement des dislocations contre un joint de grains. La longueur d'un empilement de dislocations est donnée par la relation (simplifiée) suivante [Cottrell '53] :

$$L = \frac{Gbn}{\pi\sigma}$$

avec n le nombre de dislocations dans l'empilement, les autres variables ayant leur sens habituel. Admettons maintenant que la source qui émet les dislocations se trouve au milieu d'un grain de diamètre D . Il y a alors la distance $D/2$ disponible pour l'empilement. Sous une contrainte locale σ , on a donc accès au nombre de dislocations n qui peuvent prendre place dans l'empilement :

$$n = \frac{\pi\sigma D}{2Gb}$$

Les valeurs pour le cuivre sous une contrainte de 400 MPa et une taille de grains D de 100 nm donnent à travers cette équation un nombre de dislocations permises de 7. Ce calcul, simple mais peu précis, donne néanmoins un ordre de grandeur, qui est probablement une sous-estimation, la relation en question ayant été établie pour un grand nombre de dislocations dans l'empilement ($n > 50$) [Wang '95] et les contraintes locales dans la microstructure pouvant dépasser la contrainte appliquée. D'autre part, les preuves expérimentales de la présence de dislocations sont nombreuses, obtenues à partir d'images en microscopie électronique en transmission statique ou en déformation in-situ [Youngdahl '01]. Les dislocations ont donc bien été observées sans équivoque dans les métaux nanostructurés au-dessus d'une taille limite, variable selon la microstructure, le matériau et les auteurs.

Cette réflexion n'empêche pas de constater que le comportement mécanique des métaux nanostructurés ayant une taille de grains dans le domaine envisagé (40 – 300 nm) ne correspond

absolument pas à une activité classique de dislocations. Celle-ci est donc d'une nature différente et cohabite certainement avec d'autres mécanismes de déformation. Ce sont ces autres mécanismes qui remplacent progressivement l'activité des dislocations quand la taille de grains diminue vers le domaine 2 – 20 nm.

II.1.2. RENDEZ-VOUS AUX JOINTS DE GRAINS...

Joint de grains = Puits de dislocations

Plusieurs auteurs [Cheng '03, Yamakov '01], face à la réflexion précédente, se sont tournés naturellement vers les joints de grains qui peuvent être à la fois barrières, puits et sources de dislocations. Les joints de grains comme barrières au déplacement des dislocations ont déjà été évoqués dans le paragraphe précédent. Il s'ensuit que le chemin parcouru par les dislocations est court, ne laissant pas la place à l'accumulation dans le grain à cause de la force de répulsion entre deux dislocations. Il est alors envisagé que le rôle de l'absorption des dislocations dans les joints de grains, secondaire dans un métal CFC à taille de grains micrométrique, devienne prépondérant. L'absorption est dépendante de la nature du joint de grains d'où l'importance de ce facteur lors de la caractérisation de la microstructure. En dehors des études sur l'absorption de dislocations dans des joints de désorientations particulières, ce sont principalement les simulations qui soutiennent cette idée, principalement en montrant des dislocations partielles traversant un grain et s'annihilant dans le joint de grains opposé .

1.2.1. Joints de grains = sources de dislocations

D'autre part, la question se pose de la formation des dislocations. La contrainte nécessaire pour activer une source de Franck-Read est dépendante de la longueur de la source, et donc de la taille de grains. La formation des dislocations par ce mécanisme est donc limitée, tout comme les possibilités d'empilement des dislocations contre les joints de grains. Un autre type de source doit être actif pour accommoder la déformation. Plusieurs auteurs, résultats de simulation et expériences (tailles de grains microniques) à l'appui, convergent vers l'idée des joints de grains comme sources des dislocations [Van Swygenhoven '01, Yamakov '01]. Ce principe a reçu depuis longtemps des preuves expérimentales, notamment sur la possibilité pour les joints de grains d'émettre des dislocations à partir de "marches" (ledges en anglais) peuplant les joints de grains en densité conséquente [Murr '75]. Ce mécanisme a été observé in-situ dans le cas du cuivre par Mascanzoni *et al.* ainsi que Konopka *et al.* (Cf. Figure II.1) [Konopka '00, Mascanzoni '70].

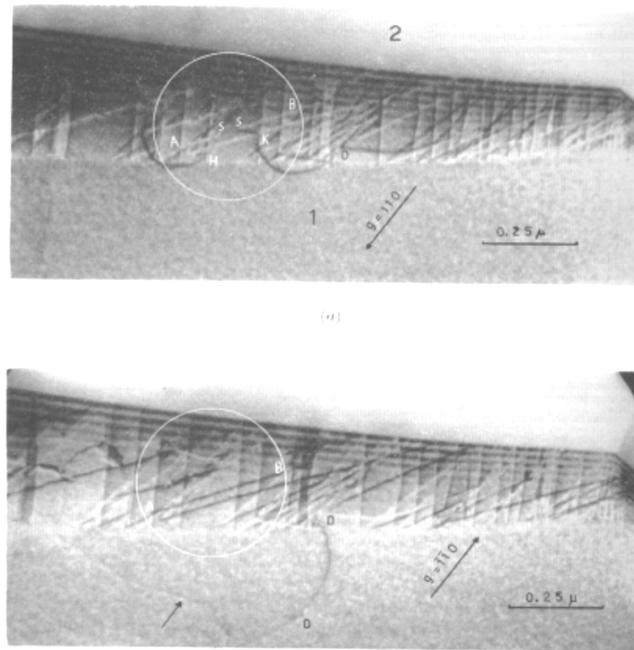


Figure II.1. Micrographie mettant en évidence la formation de dislocations aux joints de grains [Mascanzoni '70].

L'étude de Cheng *et al.* est un récent et excellent résumé des résultats concernant les observations avérées de l'activité des dislocations dans les métaux nanostructurés [Cheng '03]. En complétant les observations expérimentales in-situ de différents auteurs par les résultats de simulation publiés jusqu'à maintenant, les auteurs résument en donnant un schéma des mécanismes gouvernant la déformation en fonction de la taille de grains.

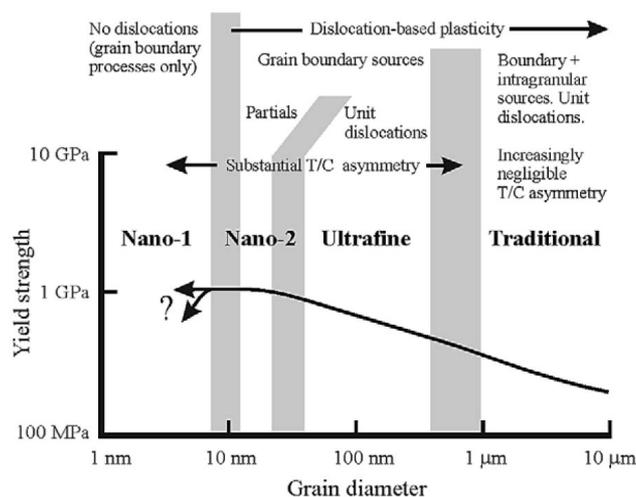


Figure II.2. Ebauche de carte de déformation représentant la contrainte d'écoulement en fonction de la taille de grains. Les différents mécanismes envisagés sont représentés sur la figure [Cheng '03].

Quatre régimes différents sont ainsi identifiés (Cf. Figure II.2). La différence est faite notamment sur la formation préférentielle de dislocations partielles plutôt que parfaites à partir

des joints de grains quand la taille de grains diminue. Cette différence est illustrée dans les simulations numériques de Yamakov *et al.* sur l'aluminium et pourrait justifier de l'observation de macles de déformation dans les métaux nanostructurés (Cf. §I.2.2).

II.1.3. SYNTHÈSE

Les différents résultats exposés plus haut nous conduisent naturellement à conclure que les dislocations vont être actives dans le domaine de tailles de grains évoqué. De ce fait, la caractérisation de notre matériau devra se faire en ayant cette conclusion à l'esprit c'est-à-dire en incluant la recherche des traces laissées par l'activité des dislocations dans le matériau, s'aidant principalement des techniques sensibles à leur activité (MET, DRX).

II.2. Précisions sur la notion de taille de grains

II.2.1. INTRODUCTION

Ce qui a servi de base à l'interprétation des premiers résultats sur les métaux nanostructurés a été la relation de Hall-Petch [Chokshi '89]. Cette relation rend compte de la tendance à l'augmentation de la limite d'écoulement en fonction de la taille des grains. Elle est basée sur un modèle faisant intervenir les joints de grains comme barrières au mouvement des dislocations. Ce faisant, l'attention s'est focalisée sur la taille des grains pour rendre compte des caractéristiques surprenantes constatées lors de la déformation des métaux nanostructurés. D'une part, un certain nombre de paramètres, comme la porosité résiduelle par exemple, sont restés en dehors de toute considération, et d'autre part la taille de grains n'est que rarement déterminée et définie avec la précision requise (corrélation entre différentes techniques, établissement de la distribution de tailles...). Ces différentes remarques peuvent être l'explication de la dispersion remarquable des résultats dans les diagrammes $\sigma_e - 1/\sqrt{d}$ [Kim '98].

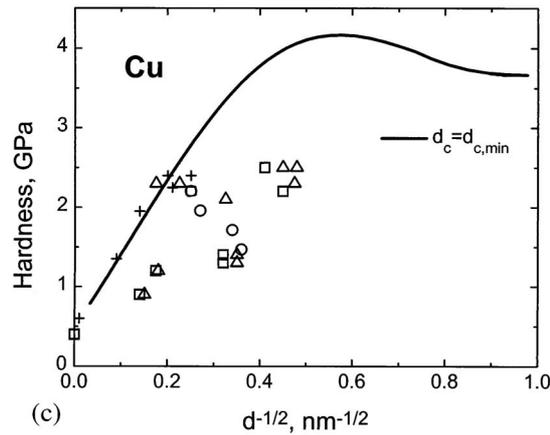


Figure II.3. Exemples de données expérimentales dans un diagramme type Hall-Petch [Kim '98].

En ce qui concerne la taille de grains, sa détermination du point de vue du mécanisme envisagé va être cruciale pour dégager son influence et tenter d'expliquer les variations observées en fonction de ce paramètre. Si le mécanisme envisagé repose sur l'activité des dislocations, la taille de grains pertinente va être la distance entre deux barrières au mouvement des dislocations et la "résistance" de ces barrières.

II.2.2. BARRIERES ENVISAGEES

Le cas qui nous intéresse est celui du cuivre pur, écartant ainsi les phénomènes liés aux précipités comme l'ancrage des dislocations, le cisaillement ou le contournement des précipités par les dislocations. Par contre, des "objets" comme les parois de macles, les sous-joints, les joints de grains de différentes orientations sont des barrières bloquant avec plus ou moins d'efficacité le mouvement des dislocations.

2.2.1. Sous-joints – Cellules de dislocations

L'accommodation de la déformation dans une éprouvette polycristalline de cuivre microstructuré se fait par le déplacement de dislocations, mises en mouvement par une contrainte locale. Cette contrainte locale est reliée à la contrainte appliquée, plus ou moins amplifiée par la microstructure. Plus une dislocation est ancrée ou gênée dans son déplacement, plus la contrainte nécessaire pour la faire se déplacer sera grande. On relie donc en général le durcissement observé lors des essais mécaniques de traction et de compression au développement de barrières contrariant le déplacement des dislocations. Pour le cuivre, les premiers stades du durcissement sont le fait des dislocations qui se gênent entre elles (modèle de la forêt, stade II), puis le durcissement se ralentit lorsque les dislocations se réarrangent pour former des cellules (stade III).

Les structures de cellules changent de configuration au fur et à mesure de la déformation, devenant de plus en plus petites et se désorientant de plus en plus jusqu'à former de "nouveaux grains" ayant des propriétés bien spécifiques. C'est le mécanisme à la base de l'obtention de métaux nanostructurés par déformation intense [Belyakov '01] (Cf. §I.1.1).

Le fait que les cellules ainsi formées soient des barrières au mouvement des dislocations est clairement démontré par une relation type Hall-Petch reliant la taille des cellules de dislocations à la contrainte d'écoulement. Cette relation a été mise en évidence par beaucoup d'auteurs, dont Thompson qui compare l'effet des joints de grains et des murs de dislocations vis à vis de la plasticité [Thompson '75].

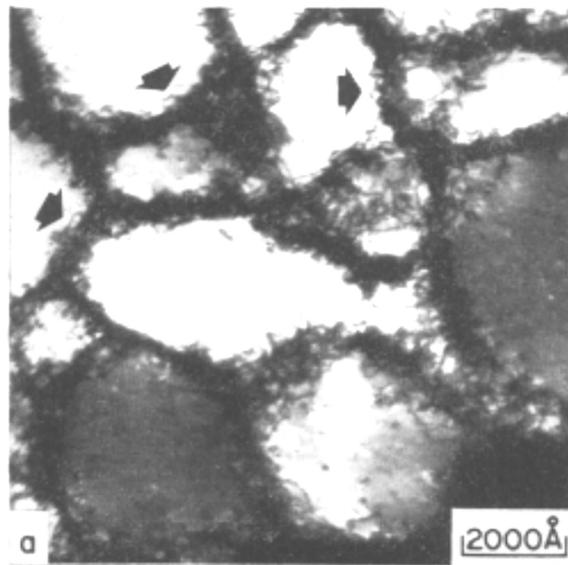


Figure II.4. Micrographie montrant les cellules de dislocations formées dans le nickel déformé par torsion [Thompson '75].

D'un point de vue cristallographique, l'interaction énergétique entre deux dislocations selon leur orientation va être soit répulsive, auquel cas on comprend pourquoi un mur de dislocations va empêcher le passage d'une autre dislocation, soit attractive, ce qui piège la dislocation et l'empêche de continuer son glissement. Dans les deux cas, forcer le passage de la dislocation requiert une augmentation de la contrainte. La présence de sous-joints va donc contribuer au durcissement de la structure.

2.2.2. Joints de grains

Un joint de grains est une interface entre deux réseaux cristallins. Quand les deux réseaux cristallins sont désorientés, il n'y a plus continuité cristallographique : la dislocation issue du grain 01 se retrouve face à un plan cristallographique du grain 02 qui en général n'est pas un plan de

glissement et donc la contrainte qui pousse la dislocation n'est plus suffisante pour la faire passer dans le grain 02. Plusieurs cas de figure se présentent alors :

- la dislocation peut interagir avec une dislocation intrinsèque du joint de grains et former une dislocation extrinsèque qui reste dans le joint de grains,
- la dislocation se dissocie en plusieurs dislocations de vecteurs de Burgers plus petits dans le joint de grains,
- la dislocation traverse le joint et se réoriente dans un des plans de glissement du grain 02 en laissant une faute dans le joint. Cette dernière possibilité est difficile à réaliser dans un joint général, ce qui supporte l'idée que les joints de grains forment une barrière efficace au déplacement des dislocations .

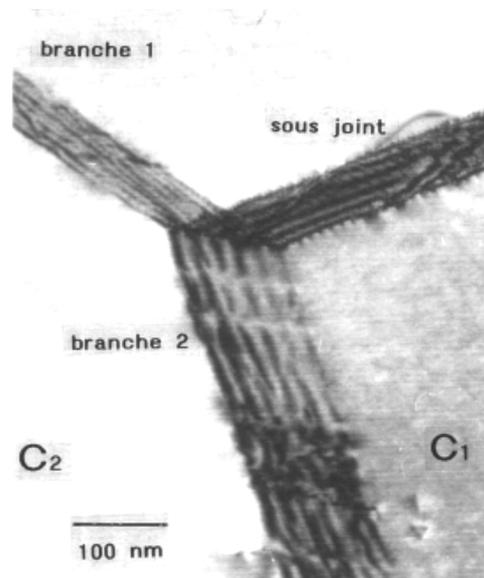


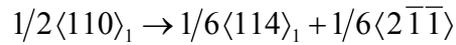
Figure II.5. Exemple de dislocations extrinsèques dans un joint de grains de nickel [Poulat '97].

Du point de vue expérimental, l'influence de la taille des grains, et par conséquent l'influence des joints de grains, est de première importance pour le comportement mécanique. La loi de Hall-Petch, reposant principalement sur le fait qu'un joint de grains est une barrière très solide au glissement des dislocations, est vérifiée pour un très grand nombre de métaux et alliages présentant des tailles de grains supérieures à la dizaine de microns, justifiant ainsi dans une large mesure l'hypothèse initiale.

2.2.3. Parois de macles

Les macles sont des cas particuliers de joints de grains où le degré de coïncidence entre les deux réseaux est grand. En ce qui concerne les plans et directions de glissement dans le cas du cuivre, la situation est favorable : il existe trois vecteurs de Burgers $1/2\langle 110 \rangle$ communs de part et

d'autre de la macle. Quand une dislocation glisse selon une de ces directions, le transfert se fait sans contrainte supplémentaire. Par contre, quand la dislocation arrive sur le joint de macle selon l'une des trois autres directions possibles, il se passe la réaction suivante :



et comme $1/6\langle 114 \rangle_1 = 1/2\langle 101 \rangle_2$, le glissement peut continuer dans l'autre partie du grain. On voit que lors de ce processus de transfert, une dislocation est laissée dans le joint de macles.

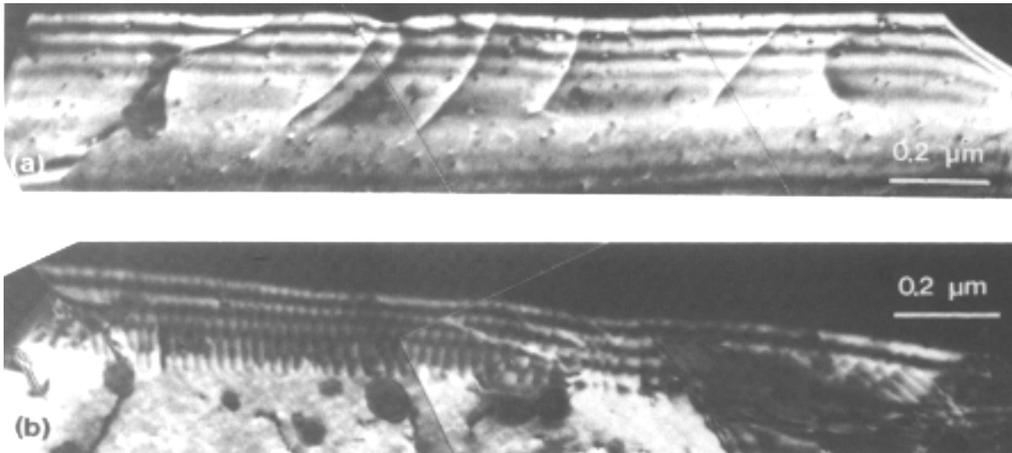


Figure II.6. Exemple de dislocations extrinsèques dans une paroi de macle après a) 12 % de déformation et b) 40 % de déformation [Falk '86].

Les joints de macles sont donc des obstacles moins forts au glissement des dislocations du fait de la probabilité de trouver un plan de glissement favorable dans l'autre partie du grain.

Expérimentalement, les preuves de l'effet des macles sur la propagation des dislocations sont très nombreuses et ont été largement étudiées [Mahajan '73]. L'influence des macles a même été incluse dans la loi de Hall-Petch par certains auteurs, menant à une meilleure corrélation entre la modélisation et les données expérimentales [Rohatgi '01a]. Néanmoins, le rôle de la formation des dislocations à partir des parois de macle a été souligné comme un facteur d'adoucissement dans les premiers stades de la déformation [Konopka '97].

II.2.3. PERTINENCE ET DEFINITION

Comme nous venons de le rappeler par de brèves considérations théoriques et expérimentales, il existe d'autres barrières au glissement des dislocations que les joints généraux à grands angles. Etant donné que les propriétés mécaniques des métaux (nanostructurés ou non) changent du fait d'une activité contrariée des dislocations, ce sont toutes ces barrières qu'il faut

prendre en compte pour la définition d'une taille de grains, éventuellement en incluant dans les modèles la "résistance" propre à chaque barrière. Les études réalisées sur des métaux déformés par choc viennent soutenir cet argument. En effet, les déformations induites par choc introduisent dans le matériau des cellules de dislocations (métaux CFC de hautes énergies de faute d'empilement) ou des macles de déformation (métaux CFC de basses énergies de faute d'empilement). Les essais mécaniques (traction et compression à vitesses quasistatiques) réalisés sur ces matériaux mettent alors en évidence l'influence de ces paramètres sur la limite d'écoulement du matériau [Greulich '79]. Dans le cas du nickel, la présence des macles et des cellules de dislocations ainsi que la taille des grains sont évoquées comme un ensemble complexe dans lequel la contribution indépendante de chacun ne saurait être mise en évidence de façon claire.

Pour résumer, il semble raisonnable après ces considérations de définir la taille de grains comme le plus petit domaine dans lequel des dislocations peuvent se déplacer. Cette définition est valable lorsqu'on fait appel à des mécanismes de déformation qui impliquent le déplacement des dislocations. Si d'autres mécanismes sont mis en évidence, il faudra alors redéfinir la taille de grains en fonction des paramètres microstructuraux mis en jeu dans le modèle.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Microscopie électronique en transmission (MET) – caractérisation locale

Cette partie sur la microscopie électronique a pour but de résumer très brièvement notre utilisation du microscope. Les explications du principe et de chaque mode d'observation sont donc succinctes et très générales.

III.1.1. PRINCIPE

Le fait que notre oeil puisse voir les objets qui nous entoure repose sur leur interaction avec la lumière visible. Tant que l'objet est beaucoup plus grand que la longueur d'onde de la lumière, les objets sont résolus. Par contre, quand les objets à observer deviennent plus petits que la moitié de la longueur d'onde, on ne peut plus utiliser le même rayonnement. Il faut diminuer la longueur d'onde pour se replacer dans des conditions adéquates.

Il se trouve qu'en microscopie électronique, le contraste des images repose sur l'interaction du rayonnement incident avec les plans atomiques de la structure cristalline. La longueur d'onde des électrons accélérés par une tension de 200 kV est nettement inférieure à la distance interréticulaire : 0,0025 angströms pour la longueur d'onde, à comparer à des distances interréticulaires de l'ordre de l'angströms. De ce fait, un faisceau d'électrons interagit avec la structure cristalline, ce qui permet l'observation.

III.1.2. BIBLIOGRAPHIE

Les ouvrages traitant de la microscopie électronique, à travers le fonctionnement du microscope, la formation des images ou l'interprétation des contrastes observés, sont très nombreux. Voici le livre de référence qui aidera la personne désirant approfondir le sujet :

"Electron Microscopy of Thin Crystals" par P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. Pashley et M. Whelan, Krieger Publishing Company, New York, 1977.

III.1.3. APPAREILLAGE

Le microscope électronique à transmission utilisé dans cette étude est un JEOL 2000 EX. Le filament en tête de colonne est en tungstène, chauffé à 2500°C, ce qui assure la production du faisceau d'électrons servant à former les images. Nous avons utilisé des négatifs photos classiques

pour le support photographique. Une caméra est située en dessous de l'écran d'observation, ce qui permet des réglages plus fins que sur l'écran au phosphore, notamment pour l'astigmatisme.

III.1.4. TECHNIQUES D'OBSERVATION

Toutes les observations faites durant ce travail ont été effectuées en microscopie conventionnelle, c'est-à-dire sans utiliser de techniques plus spécifiques comme la haute résolution ou encore le faisceau convergent. Ceci est dû aux paramètres de l'étude : la taille des grains, leurs orientations et l'étude des dislocations. Nous avons utilisé la formation d'images en champ clair, en champ noir et en champ faible, dont les principes sont résumés ci-après.

Formation d'image en champ clair

Quand le faisceau d'électrons arrive sur la lame mince, il peut soit être diffracté par le matériau cristallin, soit traverser la lame sans interaction (en première approximation). La diffraction va dépendre de l'orientation cristalline des différents grains. Les faisceaux d'électrons diffractés sortent de l'axe optique du microscope mais sont ramenés par le jeu des lentilles électromagnétiques du microscope. Si l'on néglige la perte due à la diffusion et à l'absorption, le faisceau initial est parfaitement reconstitué après l'objet. Il n'y a donc aucun contraste sur l'image.

Par contre, si l'on ne garde que le faisceau transmis sans être diffracté, par l'intermédiaire d'un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille objectif, seul ce faisceau participe à la formation de l'image. Tous les électrons contenus dans les faisceaux diffractés sont perdus, et par conséquent, tous les électrons provenant des grains diffractants ne sont plus présents sur l'image. Les grains en position de Bragg apparaissent donc en noir sur l'image.

Par une série d'image d'une même zone pour différentes orientations de la lame, on peut faire diffracter tous les grains; ceci donne accès à la taille moyenne des grains sur cette zone.

Formation d'image en champ sombre

Lors de l'observation des défauts à l'intérieur d'un grain, ou pour vérifier son orientation, il est utile de travailler en champ noir. Ceci consiste à utiliser uniquement l'un des faisceaux diffractés par le grain en question pour former l'image. Seul ce grain apparaît en clair, tout le reste de l'image reste sombre, à part bien sûr si d'autres grains sont orientés de la même manière (même famille de plans et même orientation). Pour restreindre les aberrations, le faisceau diffracté est ramené sur l'axe optique par un jeu de lentilles appelées défectrices.

Formation d'image en champ faible

La technique du champ faible est spécifique à l'étude des défauts. En premier lieu, on oriente le grain contenant le défaut en orientation dite de deux ondes. Dans ces conditions particulières de diffraction, seule une famille de plans diffracte, et dans une seule direction. Il n'y a donc en première approximation que deux faisceaux : le faisceau transmis et un seul faisceau diffracté. C'est le faisceau diffracté qui est utilisé pour la formation de l'image, en utilisant la technique du champ sombre.

Sur cette image, la ligne de dislocation apparaît en noir. En effet, les plans d'atomes autour de la dislocation ne sont pas dans la même orientation que les autres plans du grain à cause du champ élastique de la dislocation. Ils ne sont donc plus en relation de Bragg et leur contribution fait partie du faisceau transmis puisqu'ils ne diffractent pas. Par contre, comme l'écart à la relation de Bragg des plans autour de la dislocation n'est pas très important, il suffit de s'éloigner de l'orientation en deux ondes pour placer les plans entourant la dislocation en relation de Bragg. La ligne de dislocation apparaît donc en blanc sur fond sombre, ce qui donne un contraste très fin et de bonnes conditions d'observation. Etre proche d'une relation de deux ondes est nécessaire : si ce n'est pas le cas, d'autres faisceaux diffractant existent, et par le jeu de la diffusion diffuse ceux-ci contribuent à l'image, détériorant le contraste.

III.1.5. RELATION D'ORIENTATION ENTRE LES GRAINS

Projection stéréographique

En orientant différemment la lame, on trouve les angles pour lesquels le grain observé diffracte. Par la distance entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté dans le plan focal de la lentille objectif, on connaît également la famille de plans qui diffracte. En reportant ces informations sur une projection stéréographique, on reconstitue le trièdre $[001] - [010] - [100]$ du cristal. En rentrant les deux trièdres correspondant à deux grains adjacents dans un programme, on a accès à la relation d'orientation des grains, c'est-à-dire les axes de rotation possibles et les angles correspondants. Comme cela a été mentionné lors de l'étude bibliographique sur les matériaux nanostructurés obtenus par déformation intense ou par électrodéposition, les relations d'orientation entre les grains peuvent être le facteur primordial gouvernant les propriétés des matériaux en question.

III.1.6. CONCLUSION

Les observations en microscopie électronique sont d'un intérêt majeur pour étudier les relations entre microstructure et propriétés. Le choix du MET s'est imposé dès lors qu'il a fallu

étudier la taille des grains et les défauts présents dans la structure, comme les dislocations, à la fois dans les grains et aux joints de grains. De plus, il ne s'agit pas de simples observations : les propriétés de diffraction des plans cristallographiques permettent d'étudier les défauts de manière précise et d'apporter des informations complémentaires, ce qui n'est pas vraiment possible par exemple au MEB. L'intérêt des observations MET dans l'étude des nanomatériaux ressort dans la présentation de la bibliographie sur le cuivre obtenu par hyperdéformation et par électrodéposition (Cf. §I.1). Pour notre étude, l'usage de la microscopie en transmission et les conclusions que nous en avons tiré apparaissent dans le §IV.2 et dans le §V.3.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) – caractérisation à l'échelle mésoscopique

De même que pour le MET, nous nous limitons dans cette partie à l'appareillage utilisé et à l'usage que nous en avons fait, en mettant l'accent sur les informations recueillies par le biais de cette technique.

III.2.1. PRINCIPE

Le microscope électronique à balayage utilise le même type de canon à électron que le MET. Ici, le faisceau est focalisé en une sonde d'environ 5 nm de diamètre. L'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon donne lieu à l'émission d'autres rayonnements (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayonnement X...). L'intensité du rayonnement d'interaction en un point de l'échantillon est convertie en niveau de gris d'un pixel sur un moniteur vidéo. En balayant une zone de l'échantillon et en recueillant l'intensité en chaque point, on construit une image vidéo dont chaque pixel correspond à un point de l'échantillon. Le contraste sur l'image ainsi construite dépend du rayonnement d'interaction choisi. Plusieurs types d'information peuvent être recueillie sous forme de carte : la composition chimique, le relief topographique de la zone...

III.2.2. BIBLIOGRAPHIE

L'ouvrage suivant, très général, regroupe les principes de la microscopie électronique à balayage :

"Scanning Electron Microscopy" par L. Reimer, Springer-Verlag Publishing Company, Berlin, 1985.

Quelques développements assez récents concernant les techniques d'observation au MEB apparaissent dans les proceedings de la conférence "Microscopy, Barcelona 2001", 4-7 septembre 2001.

III.2.3. APPAREILLAGE

Le microscope à balayage utilisé est un LEO 1530. Ses performances sont meilleures que celle des MEB classiques : le canon à électrons combine le chauffage du filament avec un effet de champ, ce qui donne naissance à un faisceau plus intense et plus brillant qu'avec une émission thermique uniquement. La durée de vie du filament de tungstène en est aussi améliorée puisque le chauffage se fait à moins haute température.

Nous avons travaillé à une tension de l'ordre de 3 kV, ce qui se révèle être le meilleur compromis pour le contraste des images.

III.2.4. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Il est possible au MEB d'observer des échantillons directement sans préparation, comme des faciès de rupture par exemple. C'est ce que nous avons fait pour le cuivre fritté et pour les éprouvettes de traction. Par contre, pour l'étude de la porosité, une préparation est requise. Il s'agit d'un polissage mécanique commençant par des papiers abrasifs de forte granularité, pour finir par un polissage au diamant. Une légère attaque électrochimique est ensuite effectuée pour retirer le cuivre qui a pu fluer et obstruer les porosités. La solution utilisée est à base d'acide orthophosphorique :

- 500 mL H₂O
- 250 mL H₃PO₄
- 250 mL C₂H₅OH
- 50 mL propanol - 1

III.2.5. CONCLUSION

Nous nous sommes servis du MEB surtout pour l'étude de la porosité résiduelle du matériau étudié. Les images sont obtenues assez simplement, ce qui permet de multiplier les observations, parfois sur la surface entière d'un échantillon. Ceci en fait une technique qui n'est plus seulement locale comme le MET. D'autre part, le traitement des images MEB, utilisé dans notre travail pour déterminer la porosité résiduelle dans le matériau (Cf. §IV.2.5), donne une information quantitative. Par contre, le contraste des images n'a pas pu être optimisé sur le cuivre

pour bénéficier de la très bonne résolution du microscope. La détermination précise de la taille des grains, même sur les échantillons polis, n'est pas possible.

III.3. Diffraction des rayons X (DRX) – caractérisation globale

III.3.1. APPAREILLAGE

Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips (PW 1830), équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,7889 \text{ \AA}$) excitée sous une tension de 40 kV et une intensité de 35 mA. La plage angulaire explorée se situe entre 30° et 140° , ce qui permet d'avoir accès aux cinq premiers pics du cuivre. Le pas angulaire des diffractogrammes est de $0,010^\circ$, avec un temps de comptage de 10 s. L'appareil est piloté par le logiciel DiffracAT.

L'étalonnage de la largeur instrumentale a été fait sur un échantillon de poudre LaB_6 . Une fonction donnant la largeur instrumentale en fonction de l'angle de diffraction 2θ a été calculée de manière à soustraire cet élargissement des pics de diffraction expérimentaux, et avoir ainsi accès à la largeur due à l'échantillon uniquement.

III.3.2. DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAINS PAR DRX

La taille des grains est un paramètre clé à suivre pendant l'élaboration. Plusieurs techniques de traitement des diagrammes de diffraction utilisent l'élargissement des pics pour extraire la contribution de la taille des grains. Ces techniques sont plus ou moins précises, avec des corrections pour différents types de défauts. Les observations de la structure du matériau par d'autres techniques (MEB, MET...) révèlent les défauts présents et permettent de choisir la technique d'exploitation adaptée. Dans notre cas, nous avons décelé et choisi plusieurs types de contribution à prendre en compte dans l'élargissement des pics de diffraction :

- les contraintes internes,
- les défauts planaires (macles, fautes d'empilement),
- la densité de dislocations,

et bien sûr la taille de grains. Le but est d'isoler la contribution de taille, sans chercher particulièrement à déterminer quantitativement les autres paramètres.

3.2.1. Choix de la technique

La plus simple des techniques pour prendre en compte les contraintes internes et la taille de grains est l'analyse de Williamson et Hall (W-H) [Williamson '53].

Un raisonnement à partir de la loi de Bragg et de sa différenciation donne la relation suivante :

$$\frac{\Delta(2\theta)\cos\theta}{\lambda} = 1/D + \xi/d$$

avec ξ le paramètre de contraintes internes, D la taille moyenne des grains et d la distance interréticulaire des plans diffractant. Or, l'étude de la poudre nanostructurée (Cf. §IV.2.2) montre clairement que la contribution des macles est différente pour chaque famille de plans qui diffracte. La relation ci-dessus n'est plus linéaire en fonction de l'ordre de la diffraction et la détermination de la taille de grains n'est plus possible. Nous avons donc utilisé une modification de la relation précédente qui prend en compte la présence des macles et des dislocations. Cette méthode, développée par Ungár *et al.*, a montré son efficacité dans un grand nombre de cas [Ungár '01, '98a, '98b], bien que l'aspect quantitatif aie parfois été mis en doute pour la détermination de la densité de dislocations. Il existe d'autres techniques en développement dont le but est également de déterminer la contribution de chaque type de défaut à l'élargissement des pics de diffraction (F. Bernard du LRRS - CNRS, Université de Dijon).

3.2.2. Relation de Williamson – Hall modifiée

La relation de W-H se réécrit de la manière suivante, suivant le formalisme utilisé par Ungár *et al.* :

$$\Delta K = \frac{1}{D} + \eta K$$

avec

$$K = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{d},$$

$$\Delta K = \frac{\Delta(2\vartheta)\cos\vartheta}{\lambda},$$

$\Delta(2\vartheta)$ la largeur intégrale des pics de diffraction,

$\eta = \frac{\Delta K}{K}$ le taux de contraintes internes et D la taille moyenne des grains.

Prise en compte des défauts planaires

L'analyse d'Ungár utilise les travaux de Warren qui a déterminé les coefficients de la correction due aux défauts planaires pour chaque famille de plans. Ces coefficients sont différents pour chaque famille de plans du fait que, lorsqu'on considère deux domaines monocristallins

séparés par exemple par une parois de macle, certaines familles de plans sont continues à travers la macle, et d'autres non. Ceci se détermine en fonction de la symétrie induite par la relation de macle. L'élargissement que donne une famille non continue à travers la macle correspond à la taille du domaine en question. A l'inverse, une famille continue à travers la macle donne un élargissement correspondant à la taille des deux domaines réunis. Par exemple, les plans perpendiculaires à l'axe de rotation qui décrit la macle (60° autour de [110] par exemple) ne sont pas déviés, et donc l'élargissement du pic (110) sera moindre que pour le pic (311) dont toutes les familles de plans sont déviées par la macle.

Warren donne les valeurs suivantes pour les métaux CFC :

<i>hkl</i>	111	200	220	311	222
<i>W(K)</i>	$\sqrt{3}/4$	1	$1/\sqrt{2}$	$3/2\sqrt{11}$	$\sqrt{3}/4$

Tableau III.1. Tableau des coefficients d'anisotropie de diffraction induite par la présence de macles dans la structure [Warren '59].

La correction à appliquer aux élargissement va dépendre de la densité de défauts planaires dans la structure, conformément à l'équation suivante :

$$\Delta K - (1.5\alpha + \beta)/a \cdot W(K) = \frac{1}{D} + \eta K$$

avec α la densité de fautes d'empilement, β la densité de parois de macle, a le paramètre de maille et $W(K)$ le paramètre de correction de Warren. Avec cette technique seule, on ne peut pas séparer les influences respectives des fautes d'empilement et des parois de macle. De ce fait, on utilise plutôt un paramètre global, T , défini par :

$$T = (1.5\alpha + \beta)/a$$

ce qui donne la relation de W-H modifiée :

$$\Delta K - T \cdot W(K) = \frac{1}{D} + \eta K$$

Le paramètre T est le paramètre ajustable du système pour déterminer la densité de défauts planaires.

Prise en compte de la densité de dislocations

L'idée d'Ungár est d'assimiler le taux de contraintes internes au champ de contrainte élastique induit par une dislocation (vis et coin). Pour chaque famille de plans, il définit un facteur de contraste moyen, \bar{C} , en calculant les distorsions induites par le champ élastique dans chaque

direction de l'espace, et en tenant compte de l'anisotropie élastique du matériau (importante pour le cuivre). D'après son analyse, le terme de contrainte dans l'équation de W-H modifiée ne dépend plus linéairement de l'ordre de la diffraction, mais devient une relation quadratique :

$$\text{Terme de contrainte} = f(K\bar{C}^{1/2}) = \psi_1 \rho^{1/2} (K\bar{C}^{1/2}) + \psi_2 (K\bar{C}^{1/2})^2$$

avec ρ , la densité de dislocations, ψ_1 et ψ_2 des facteurs dépendant du type de dislocation, du rayon limite du champ de contrainte et des paramètres de l'analyse de Fourier du profil de raie.

Les valeurs de $K\bar{C}^{1/2}$ pour chaque famille de plans dans le cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

<i>hkl</i>	<i>111</i>	<i>200</i>	<i>220</i>	<i>311</i>	<i>222</i>
$K\bar{C}^{1/2}$	1,189	3,042	2,731	3,998	2,378

Tableau III.2. Tableau des coefficients $K\bar{C}^{1/2}$ pour le cuivre [Ungar '98b].

Relation de W-H modifiée

En prenant en compte les contributions des défauts planaires, de la taille limitée des grains et d'un terme représentant les contraintes internes que l'on suppose issues du champ de contrainte élastique des dislocations, la relation de W-H devient :

$$\Delta K - T \cdot W(K) = \frac{1}{D} + f(K\bar{C}^{1/2})$$

avec f une fonction quadratique de $K\bar{C}^{1/2}$.

Comme cela a été souligné au début de cette section, notre but est de retirer la contribution des dislocations, pas de la calculer. Aussi, nous n'avons pas cherché à extraire la densité de dislocations des coefficients de la relation quadratique ci-dessus, ce qui nécessiterait une analyse de Fourier des profils de raies.

Utilisation du diagramme W-H modifié

La largeur intégrale des pics de diffraction est déterminée à partir du diffractogramme analysé par le logiciel EVA. Cette largeur est ensuite corrigée par le facteur $\cos\theta/\lambda$ pour faire apparaître le terme ΔK . A ce terme, on soustrait la quantité $T \cdot W(K)$ selon la famille de plans considérée (le paramètre T a pour l'instant une valeur arbitraire). Pour chaque famille de plans

diffraction, on a alors un couple $(\Delta K - T \cdot W(K) ; K\bar{C}^{1/2})$. Les points correspondant sont portés sur le diagramme W-H avec en ordonnée $\Delta K - T \cdot W(K)$, et en abscisse $K\bar{C}^{1/2}$. Une fonction quadratique est alors ajustée sur les points expérimentaux du diagramme W-H, fonction correspondant à $\frac{1}{D} + f(K\bar{C}^{1/2})$. On cherche ensuite à réduire la dispersion des points autour de cette courbe en modifiant le paramètre T et en ajustant de nouveau la courbe, et ce de manière itérative. Ceci fait, l'ordonnée à l'origine de la fonction quadratique ainsi déterminée donne l'inverse de la taille de grains

III.4. Caractérisation mécanique

III.4.1. TRACTION – COMPRESSION

4.1.1. Appareillage

La machine de traction et de compression utilisée pour nos étude est de marque MTS. Elle est contrôlée par le logiciel TESTWORK sur station de travail, ce qui permet la réalisation de programme et l'automatisation de certaines tâches. Pour les essais de traction, le déplacement est enregistré par l'intermédiaire d'un extensomètre à couteaux fixé directement sur l'éprouvette, ce qui permet de s'affranchir du calcul de rigidité de la machine. Par contre, lors des essais de compression, la rigidité du montage a son importance dans la détermination du déplacement, ce qui oblige à une calibration du montage par un essai de compression préalable sans échantillon.

Les vitesses de déformation utilisées sont détaillées dans les parties correspondantes, regroupées au Chapitre IV. Les sauts de vitesses sont effectués manuellement à travers le logiciel de contrôle. Les paramètres d'ajustement de la machine pour garder une vitesse de traverse constante sont remarquablement fiables : le changement de vitesse est immédiat, sans régime transitoire.

4.1.2. Montage

Nous avons utilisé des éprouvettes de section cylindrique dont la forme apparaît sur la Figure III.1. La partie utile est de diamètre 3 mm. Le système d'amarrage utilise des têtes filetées de diamètre 5 mm, raccordées à la partie utile par des congés de rayon 3 mm.

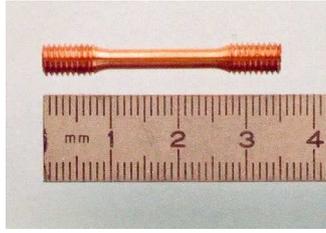


Figure III.1. Image montrant la forme des éprouvettes de traction utilisées.

Pour les éprouvettes de compression, un rapport de 1,3 a été utilisé entre la hauteur et le diamètre des éprouvettes, ceci pour éviter le flambage. Les plateaux n'ont pas été lubrifiés lors des essais de compression, le cuivre nanostructuré s'écoulant de manière presque homogène autour des faces de contact avec les plateaux, sans vraiment former de tonneau comme l'on observe sur le cuivre microstructuré. Il n'y a pas de différences nette entre les courbes réalisées avec lubrifiant (MoS_2) et sans lubrifiant.

Les résultats des essais mécaniques sont regroupés dans le Chapitre V.

III.4.2. NANOINDENTATION

4.2.1. Présentation du principe :

On teste la dureté d'un matériau en plaçant un objet dur (pointe de diamant) sur la surface aplanie de l'échantillon et en appliquant une force sur cet objet. L'objet s'enfonce dans le matériau sous le fait de la force et on crée ainsi une surface de contact entre les deux matériaux.

La force et la surface de contact permettent de définir la dureté comme étant le rapport :

$$H = \frac{F}{S}$$

La dureté s'exprime donc en unités de pression (GPa). La surface de l'empreinte se détermine habituellement à partir de la géométrie du diamant utilisé et en fonction de la taille apparente de l'empreinte mesurée au microscope.

4.2.2. Instrumentalisation

Avec le développement des films métalliques minces et l'étude de leurs propriétés mécaniques, les efforts se sont portés sur le développement d'appareils de microdureté capable de produire des empreintes de très faibles tailles (submicroniques), dans le but de tester les propriétés mécaniques des films et non pas de l'ensemble film + substrat. De là provient le terme nanoindentation. Par contre, le problème s'est posé de la mesure optique de la taille des empreintes, qui devient impossible avec des empreintes d'aussi faibles tailles. L'instrumentalisation

des appareils et en particulier la possibilité d'enregistrer les variations de profondeur et de charge pendant l'essai permet via une analyse appropriée de déterminer la dureté de ces films, et de surcroît d'autres propriétés mécaniques du matériau sans avoir à recourir à une observation directe de l'empreinte au microscope.

4.2.3. Intérêt pour l'étude

Les propriétés mécaniques que l'on peut tirer d'une expérience instrumentalisée de nanoindentation sont très diverses et vont de la détermination du module d'Young du matériau aux propriétés dépendantes du temps (fluage, essais de relaxation...). D'autre part, les expériences nécessitent peu de matière si l'on compare avec les essais mécaniques classiques comme la compression, la traction et le fluage. Une surface polie soigneusement et un polissage électrochimique sont les seules préparations nécessaires à l'expérience. D'autre part, les valeurs quantitatives des propriétés mécaniques déterminées par la nanoindentation sont en général tout à fait comparables à celles déterminées par des essais mécaniques classiques, pour les métaux et les céramiques en particulier [Mayo '90].

4.2.4. Appareillage, méthode d'analyse des résultats de nanoindentation

Description de l'appareillage

L'indentation dans le matériau peut être soit à vitesse de pénétration constante, auquel cas on définit une vitesse \dot{h} en nanomètres par seconde, ou alors à vitesse de charge constante et dans ce cas on a une vitesse \dot{P} en milliNewton par seconde. La condition d'arrêt pour la charge peut être soit une consigne de profondeur maximum, soit une consigne de charge maximum. S'en suit un palier à charge constante de quelques dizaines de secondes pour corriger la dérive thermique due à l'indentation. Ce palier, s'il est prolongé, sert de base aux expériences de fluage à charge constante en indentation. De même que pour la charge, on choisit une vitesse à laquelle l'indenteur est retiré de l'empreinte.

Les données collectées pendant l'essai sont la profondeur et la charge. On définit ainsi une charge maximum P_{max} , une profondeur maximum h_{max} , et une profondeur finale h_f .

On obtient la forme de courbe suivante :

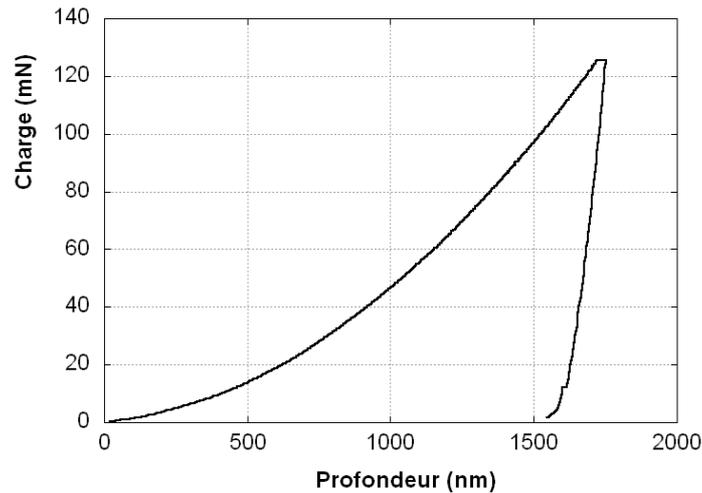


Figure III.2. Courbe de charge en fonction de la profondeur.

On observe une charge d'allure parabolique. Ceci s'explique par la définition de la dureté : la dureté instantanée est le rapport de la charge sur la surface de l'empreinte. La géométrie de l'indenteur est faite de telle manière que la surface de contact augmente comme le carré de la profondeur. Comme la dureté est constante, la charge doit suivre également une courbe parabolique en fonction de la profondeur.

Pour la courbe de décharge, en première approximation, on suppose que la surface de contact entre l'indenteur et le matériau ne change pas, au moins pour la première moitié de la décharge. On suppose également que la décharge est purement élastique, et de ces deux hypothèses découle la linéarité de la courbe de décharge, ce qui constitue la base de la méthode de Doerner et Nix [Doerner '86]. La méthode d'Oliver et Pharr prend plutôt en compte une forme parabolique de la courbe de décharge, sur la base de leurs observations sur un grand nombre de matériaux et de la faiblesse de l'hypothèse d'une surface de contact constante [Oliver '92].

Remarque : il est important de noter la différence entre la dureté Vickers, qui est le ratio charge appliquée – surface de l'empreinte, et la dureté Meyer, qui est le rapport entre la charge appliquée et l'aire projetée de l'empreinte sur le plan de la surface de l'échantillon (l'aire visible au microscope). Dans la suite de ce travail et suivant l'usage fait dans la littérature, la dureté Meyer sera prise en compte. On utilise alors la relation qui relie la profondeur d'indentation à l'aire projetée $A = f(h)$. Cette relation dépend du type d'indenteur utilisé.

Pour des diamants Vickers, qui donnent des empreintes en forme de pyramide à quatre côtés, cette relation géométrique est :

$$A = 24,5h^2$$

Cette relation est identique pour les indenteurs Berkovitch, donnant des empreintes pyramidales à trois faces. L'indenteur utilisé pour ce travail est du type Berkovitch.

4.2.5. Analyse des données

Dureté du matériau

L'approche la plus simple consiste à dire que, connaissant la profondeur maximum h_{max} , on peut revenir à la surface projetée de l'empreinte par l'intermédiaire de la relation géométrique $A=f(h)$. En utilisant la valeur P_{max} , on a tous les éléments pour le calcul de la dureté qui s'exprime sous la forme :

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

Dans cette manière de calculer la dureté, deux approximations sont faites :

- la véritable profondeur de contact entre l'indenteur et le matériau est égale à la profondeur maximum sur la courbe précédente,
- l'indenteur est parfait, ce qui implique que l'aire projetée s'obtient par la relation géométrique à partir de la profondeur prise en compte.

Plusieurs manières de s'affranchir de ces approximations ont été mises au point, par Doerner et Nix ainsi que Oliver et Pharr [Doerner '86, Oliver '92]. Les travaux de ces deux derniers auteurs font référence en la matière et toute l'analyse des données, y compris pour le fluage, est faite selon leur méthode.

Concernant la véritable profondeur de contact, le schéma suivant donne une idée de la correction à appliquer pour obtenir véritablement la profondeur d'indentation à la charge maximum, c'est-à-dire la distance entre la pointe de l'indenteur et le plan passant par les derniers points de contact entre l'indenteur et le matériau.

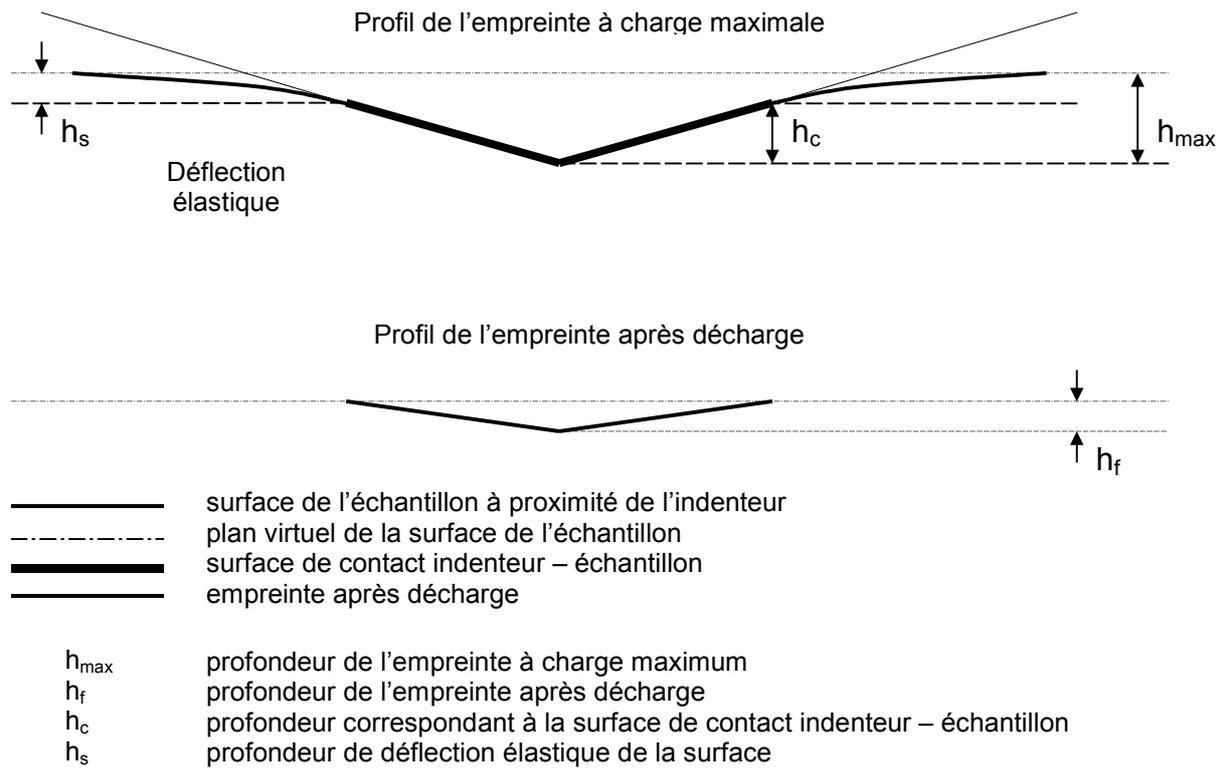


Figure III.3. Schéma explicatif du comportement de l'empreinte de nanoindentation.

La profondeur d'indentation h mesurée par l'appareil ne correspond pas à la profondeur de contact, h_c , entre l'indenteur et le matériau. En tenant compte de la déflexion élastique de la surface à proximité de l'empreinte, on a la relation suivante entre les différentes profondeurs considérées :

$$h = h_c + h_s$$

L'évaluation de h_s repose sur l'analyse de Sneddon pour des indenteurs dont la forme s'obtient par la révolution d'une courbe autour d'un axe [Sneddon '65]. Pour un indenteur de type Berkovitch, qui est une approximation de la proposition précédente, on a la relation suivante :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

avec ε valant 0,75 et S la rigidité du matériau, soit la pente de la courbe au tout début de la décharge.

Cette correction de la profondeur permet de revenir à la surface de contact vraie au maximum de la charge. La rigidité S doit également être calculée.

Suivant l'analyse d'Oliver et Pharr, on superpose à la courbe de décharge une courbe du type :

$$P = \alpha(h - h_f)^q$$

avec α et q des constantes que l'on détermine par la méthode des moindres carrés. La dérivée de cette expression évaluée au point de charge maximum donne la rigidité de l'ensemble montage – matériau. A cette rigidité globale, il convient de soustraire la rigidité de la machine déterminée lors des calibrations pour obtenir la rigidité du matériau.

La fonction $A=f(h)$ est déterminée par une série d'indentations sur un matériau aux caractéristiques mécaniques connues (silice fondue). Les courbes suivantes montrent bien la déviation de la courbe réelle $A=f(h)$ en comparaison avec la courbe théorique :

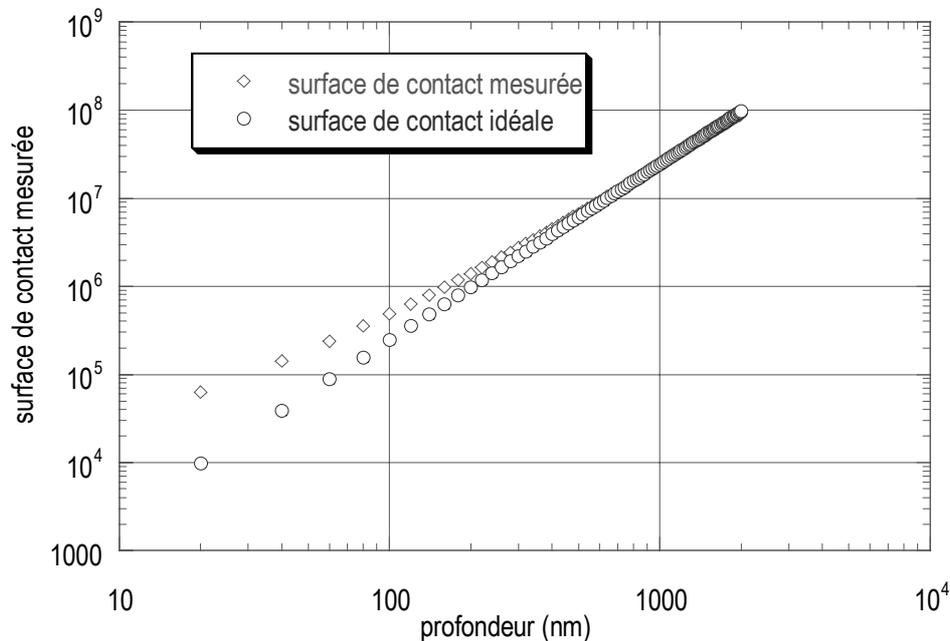


Figure III.4. Variation entre l'aire de contact théorique et l'aire de contact déterminée lors des calibrations.

Par contre, pour des profondeurs d'indentations supérieures à 1 micron, la fonction idéale donne une approximation suffisante.

Module d'Young du matériau

L'approche décrite jusqu'ici permet de calculer la dureté avec précision en corrigeant les hypothèses de départ. D'autres caractéristiques mécaniques du matériau peuvent être déterminées, comme le module d'Young. Pour ce faire, les équations dérivées par Sneddon pour un indenteur plat peuvent s'étendre à un indenteur pyramidal.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

E_r représente ici le module d'Young apparent, comprenant les contributions de l'indenteur et du matériau. On peut isoler le module d'Young E du matériau par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

Ce calcul implique de connaître le coefficient de Poisson du matériau avec une précision suffisante, bien que l'erreur sur ce paramètre ne mène pas à une erreur conséquente sur la valeur du module d'Young.

Sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation : m

Le fait que l'on puisse enregistrer simultanément la charge, le temps et la profondeur permet de reproduire en nanoindentation des expériences couramment pratiquées dans le domaine des propriétés mécaniques des matériaux. Des essais comme le fluage, la relaxation, les sauts de contrainte, sont parfaitement envisageables sous réserve d'utiliser des variables comparables. Les essais de fluage réalisés pour cette étude sont détaillés dans la partie §V.2.2.

MAITRISE DE LA NANOSTRUCTURE

IV.1. Aspects techniques de l'élaboration

IV.1.1. POUDRES NANOSTRUCTUREES

Les poudres sont le point de départ du processus d'élaboration. La taille de grains dans le matériau final va dépendre de la taille des particules de poudre et de la croissance plus ou moins modérée des grains pendant les différentes étapes de l'élaboration. D'un point de vue technique, la méthode de synthèse décrite ci-après permet d'obtenir des poudres nanostructurées pour une large gamme de métaux (Fe, Cu, Ni, Al, Co, ...) et de leurs alliages, ce qui ouvre des perspectives variées pour l'obtention de matériaux aux propriétés innovantes, et ce en utilisant les différentes architectures que l'on peut élaborer par métallurgie des poudres.

1.1.1. Synthèse des poudres de cuivre

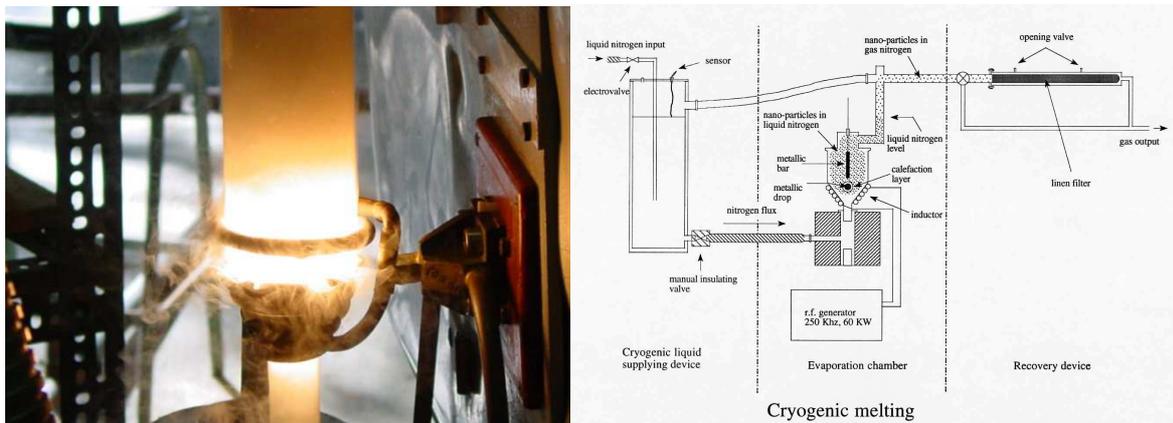


Figure IV.1. Photo et schéma décrivant le système de production des poudres nanocristallines (Fe, Co, Ni, Cu...) au CECM.

La technique de synthèse de poudres nanocristallines mise au point au laboratoire a été très précisément détaillée dans plusieurs publications [Champion '96, '98]. Le système se résume par le schéma Figure IV.1. Un barreau de cuivre est placé dans un tube en quartz soumis à un flux d'azote liquide. Une goutte de cuivre est maintenue en lévitation et en fusion par l'application d'un courant haute fréquence dans un inducteur conique placé autour du tube en quartz. La goutte s'évapore et la vapeur se condense dans le milieu cryogénique. L'obtention de la taille nanométrique des particules est entièrement dépendante de la physique autour de la goutte de

métal en fusion maintenue en lévitation. Le processus d'évaporation-condensation peut se résumer également par le schéma suivant :

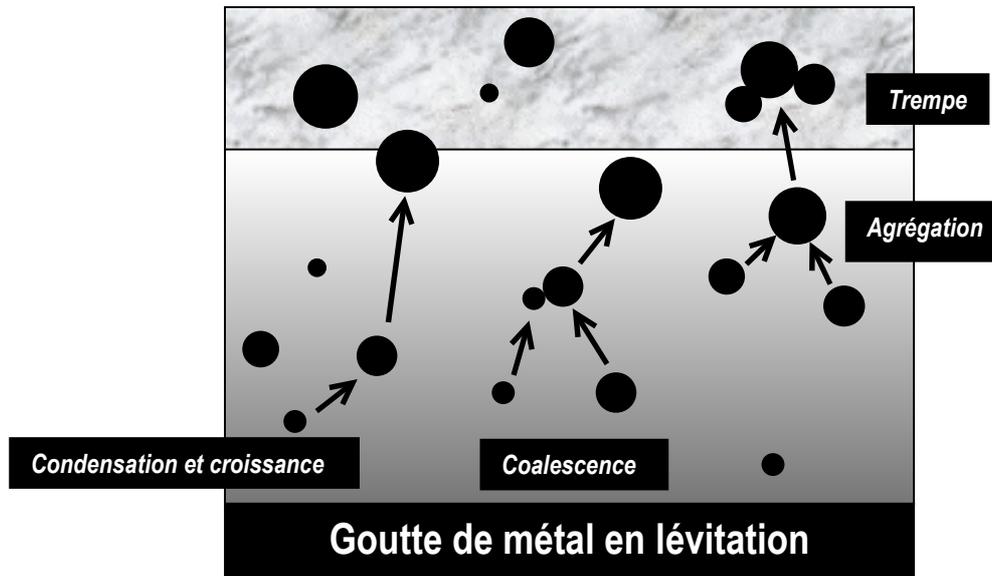


Figure IV.2. Schéma de la zone d'évaporation-condensation autour de la goutte de métal en lévitation.

La couche de caléfaction figurée sur le schéma isole la goutte du milieu cryogénique environnant et instaure un fort gradient thermique entre la surface de la goutte et le milieu froid. A l'intérieur de cette couche les grains germent puis coalescent, formant des grains plus gros ou des chapelets de grains joints les uns aux autres par des "cous" de frittage. Les approches théoriques des phénomènes se produisant dans la couche de caléfaction montrent que la taille finale et l'état d'agglomération des grains nanométriques dépendent du temps de parcours à travers la couche de caléfaction, du gradient thermique ainsi que de la tension de vapeur du matériau [Champion '98]. D'autre part, Y. Champion et J-L Bonnetien ont établi récemment [Champion '03c] que la puissance apportée par le générateur à induction, qui se répartie entre la lévitation proprement dite et la chauffe de la goutte de métal liquide, a une forte influence sur la "qualité" de la poudre, en terme de taille mais aussi en terme d'état d'agglomération des grains. L'étude de la compaction de ces poudres (Cf. §IV.1.2) montrera l'importance de ce dernier facteur sur la tenue mécanique des compacts.

1.1.2. Collection des poudres

Les particules nanométriques de cuivres sont entraînées par le flux de gaz (azote dans le cas du cuivre) jusqu'à un système de filtrage à sec composé de deux tubes métalliques. Le gaz chargé de poudre pénètre à l'intérieur de ces tubes et traverse un filtre en toile fine (polyester) dans lequel les poudres sont retenues, avec une perte évaluée à 10 %. A ce stade, les poudres sont pyrophoriques, ce qui rend l'opération de récupération assez délicate. Afin d'éviter le risque

d'inflammation immédiate, on procède à un mouillage des filtres par l'hexane. Les poudres sont récupérées par lavage et conservées dans le solvant. L'eau résiduelle contenue dans l'hexane oxyde la surface des grains et tempère la réactivité de surface. Il n'y a plus de risque pyrophorique et les poudres peuvent être manipulées à l'air. Une fois cette opération réalisée, les poudres sont séchées et récupérées sous forme de petits agglomérats. Un passage au turbulatur dans une jarre en métal contenant des billes d'acier permet de désagglomérer les poudres et de rendre l'écoulement fluide lors du remplissage d'un contenant.

IV.1.2. COMPACTION

1.2.1. Procédé de compaction - dispositif

Sachant que la compaction s'opère sous pression hydrostatique, une solution doit être trouvée pour permettre à la pression de se communiquer à la poudre et former un compact manipulable ultérieurement. Le montage doit être étanche sans quoi l'huile s'infiltrerait et polluerait l'échantillon de manière irréversible. Le dispositif déjà en place au LIMHP (Villetaneuse) consiste en une baudruche de latex souple, glissée dans un tube de métal ajouré, de manière à permettre le passage du fluide autour de la baudruche, hermétiquement close par deux bouchons souples. Un nouveau montage a été mis au point sur le même principe, permettant de doubler la taille des échantillons en utilisant une grille métallique comme soutien rigide à la baudruche de latex.

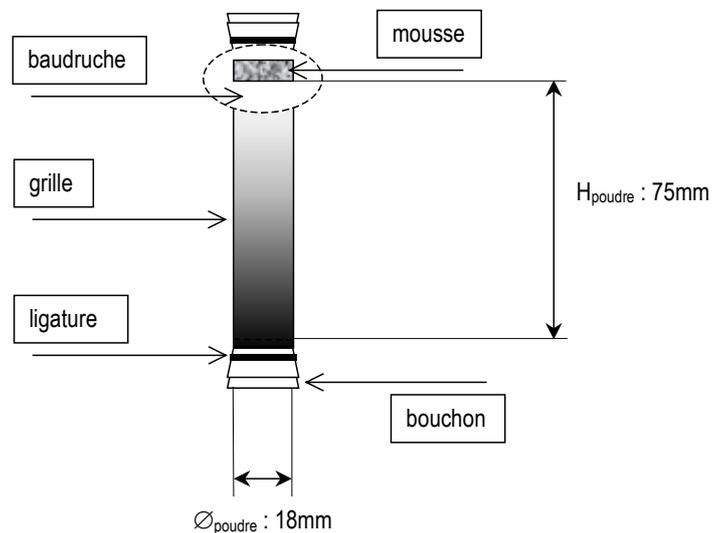


Figure IV.3. Schéma du nouveau montage contenant la poudre avant application de la pression hydrostatique.

Le remplissage de la baudruche est l'étape critique qui conditionne les dimensions des échantillons à la fin du processus de synthèse. Il faut donc "tasser" au maximum et de la façon la plus homogène possible la poudre dans la baudruche. On utilise pour cela un vibreur qui communique des impulsions au montage et permet aux grains de poudre agglomérés de se

réarranger et d'occuper un minimum d'espace. Le remplissage se fait de manière très lente tout en vibrant. Pour donner un ordre d'idée, le volume utile de la baudruche ($b = 75 \text{ mm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$) se fait en 30 minutes, en versant de manière continue la poudre dans la baudruche. Les dimensions ont été évaluées de manière à obtenir un barreau d'au moins 4 mm de diamètre à la fin du processus de synthèse. Les dimensions maximale du dispositif, en diamètre comme en longueur, sont limitées par la taille du conteneur hautes pressions. A la fin du remplissage, une rondelle de mousse est placée au-dessus de la surface de la poudre avant la fermeture hermétique par un bouchon souple. Une aiguille est ensuite adaptée à l'embout d'une pompe primaire, puis enfoncée dans le bouchon de fermeture de la baudruche. Cette aiguille doit déboucher dans l'embout en mousse à l'intérieur de la baudruche, pour faire le vide mais sans aspirer de poudre. Un léger retrait de la baudruche indique que le vide se fait correctement. A partir de ce moment, la baudruche a une certaine rigidité. La grille est utile dans les premiers stades de la compaction pour assurer des conditions de retrait isostatiques.

1.2.2. Compaction isostatique à froid - CIP (*Cold Isostatic Pressing*)

Le montage est ensuite introduit dans la chambre de la presse et le volume est complété par le fluide servant à communiquer la pression. La régulation de la montée en pression se fait manuellement, de 0 à 400 MPa en trois minutes. Cette pression est maintenue pendant 5 minutes puis la décompression commence, sur une durée approximative de deux minutes.

Un étalonnage de la densité en fonction de la pression de compaction isostatique a permis de déterminer les pressions de compaction (Cf. Figure IV.4). Une densité de l'ordre de 65 % est nécessaire pour conserver une porosité ouverte et permettre à l'hydrogène de circuler au sein du matériau et d'assurer la phase de réduction de l'oxyde à la surface des grains durant le frittage.

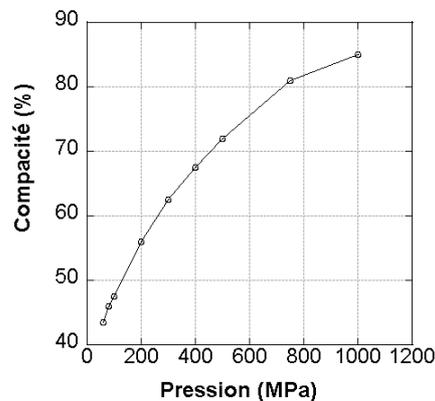


Figure IV.4. Etalonnage de la densité en fonction de la pression de compaction isostatique.

Le comportement en compaction est très différent entre des poudres nanométriques et des poudres micrométriques. L'étude réalisée par O. Dominguez pendant ses travaux de thèse sur

la compaction et le frittage des poudres nanostructurées a bien mis en évidence cette différence. La densification est beaucoup plus difficile dans le cas des poudres nanostructurées. Les données correspondant à une compaction uniaxiale des poudres nanostructurées de cuivre sont représentées Figure IV.5 selon la relation de Shapiro-Kolthoff. Le changement de pente observé, aussi bien pour la poudre nanostructurée que pour la poudre microstructurée, dénote une transition entre deux régimes. La première partie de la courbe correspond à une étape de réarrangement des particules aidé par la déformation élastique. La deuxième partie de la courbe correspond à de la déformation plastique pure. Le domaine de transition est critique pour la fragilité des compacts, dans lesquels de l'énergie élastique est stockée. La pression de 400 MPa choisie pour la compaction est normalement en dessous du seuil plastique, mais les caractéristiques des poudres peuvent influencer sur ce seuil.

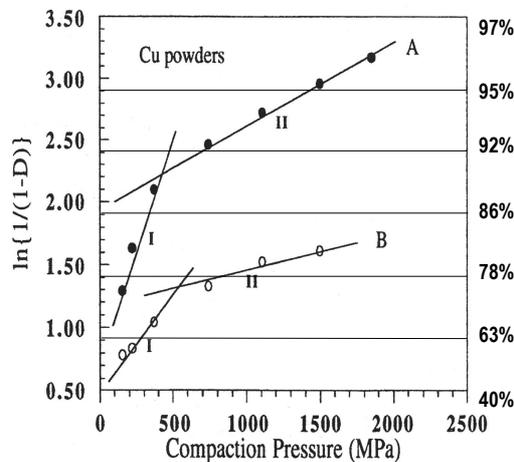


Figure IV.5. Relation de Shapiro-Kolthoff entre la densité relative après compaction uniaxiale en fonction de la pression appliquée. A représente les données pour une poudre micrométrique et B pour la poudre nanostructurée [Dominguez '96].

Un autre problème a été identifié : la compaction ne semble pas se faire de manière totalement uniforme dans le matériau. On distingue une sorte de couronne à la périphérie de l'échantillon compacté, que l'on retrouve après frittage. Il semblerait qu'après le stade de réarrangement des grains sous la pression appliquée, la périphérie se densifie plus vite que le cœur, créant un gradient de densité. Une vitesse de montée en pression trop rapide pourrait expliquer ce phénomène. L'automatisation de la rampe de montée en pression est en cours pour étudier et résoudre ce problème.

L'usage de matériaux souples et élastiques pour le contenant et pour le système de fermeture du montage est essentiel pour assurer un transfert hydrostatique de la pression à la poudre. La réduction de taille de l'ensemble montage + poudre se fait de manière homothétique,

bouchons compris, sauf bien sûr pour la grille métallique. La sortie de l'échantillon compacté est assez délicate à cause du risque de cassure de l'échantillon.

1.2.3. Fragilité des compacts

Les caractéristiques de la poudre utilisée ont une grande influence sur l'opération de compaction. Un problème de dérive de la puissance du générateur lors de la synthèse des poudres a conduit à une série de lots de poudre caractérisés par un rendement inférieur, une taille moyenne des grains légèrement inférieure et surtout une agglomération des grains beaucoup plus prononcée [Champion '03c]. Les compacts issus de ces lots de poudre se sont révélés beaucoup plus fragiles après les opérations de compaction décrites dans les paragraphes précédents. Des fissures apparaissent lors de la récupération de l'échantillon et dans les heures qui suivent, l'échantillon se brise en plusieurs parties.

Sans entrer dans les détails relatifs aux mécanismes de compaction, on peut néanmoins imaginer que quand les particules se présentent sous forme de chapelets ou de chaînes, il puisse y avoir une énergie élastique supplémentaire stockée dans le matériau et provenant de la flexion de ces chaînes, surtout quand le niveau de pression (400 MPa) ne permet pas aux grains de se relaxer par déformation plastique. Cette énergie supplémentaire serait responsable de la rupture des compacts provenant des lots de poudres présentant une agglomération des grains en chaînes.

Un ajustement des conditions de synthèse a permis un retour à la qualité standard des poudres, ce qui s'est traduit immédiatement sur le comportement des compacts par la fin des ruptures intempestives.

1.2.4. Résultat

Les transformations apportées par l'étape de compaction se résument dans ce tableau :

	BAUDRUCHE	COMPACT
DIMENSIONS	Ø 18 h 75	Ø 8,5 h 40
DENSITÉ RELATIVE	7,5 %	65 %

Tableau IV.1. Récapitulatif des données relatives aux échantillons avant et après compaction.

IV.1.3. FRITTAGE

1.3.1. Conditions

Les conditions de frittage ont été établies lors de la thèse de O. Dominguez au CECM [Dominguez '96]. C'est un processus en deux étapes : la réduction de la couche d'oxyde à la surface des grains par un flux d'hydrogène puis le frittage des grains. Le suivi par diffraction in-situ ainsi que l'évolution du retrait rendent compte de ces deux opérations (Cf. Figure IV.6) [Champion '03b]. Une rampe de température très lente est nécessaire pour permettre le déroulement des deux étapes successives. La température augmente de 0,5°C/min jusqu'à 230°C puis est maintenue pendant 10 minutes. La puissance du four est alors coupée pour entamer un refroidissement lent de l'échantillon dans le four (0,3°C/min).

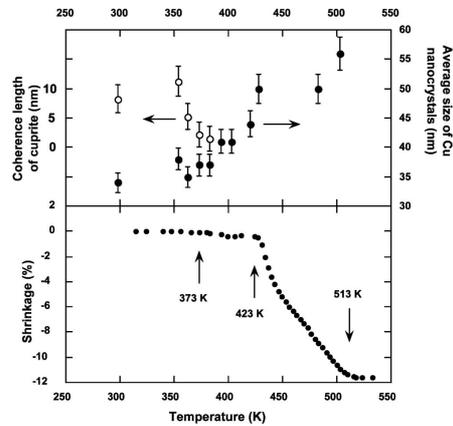


Figure IV.6. Courbes de frittage montrant l'évolution de la taille de la couche d'oxyde ainsi que l'évolution du retrait en fonction de la température [Champion '03b].

La modification apportée à ces conditions pendant mon travail de thèse a été de "tremper" l'échantillon en le sortant du four après le plateau à 230°C, et d'étudier le changement microstructural associé. La caractérisation en sera détaillé dans le chapitre suivant.

1.3.2. Résultats

L'étape de frittage peut se résumer dans le tableau suivant :

	COMPACT	FRITTE
DIMENSIONS	Ø 8,5 h 40	Ø 7,5 h 35
DENSITE RELATIVE	65 %	90 %

Tableau IV.2. Evolution de la porosité et des dimensions lors de l'étape de frittage.

IV.1.4. EXTRUSION DIFFÉRENTIELLE HYDROSTATIQUE

Cette dernière étape du processus d'élaboration est examinée plus en détail du fait de son originalité. L'adaptation du montage pour l'extrusion différentielle, réalisé par P. Langlois et son équipe, a permis de résoudre le problème de la rupture des échantillons lors des extrusions directes. Les conséquences de l'extrusion différentielle sur la microstructure ne se limite pas non plus à la densification, aussi détaillerons nous ici le mode de déformation réellement encouru par l'échantillon pendant l'extrusion.

1.4.1. Caractéristiques du matériel

Les extrusions ont eu lieu au LIMHP. La presse utilisée (Cf. Figure IV.7) permet d'atteindre des pressions de 2 GPa, grâce à un container en acier spécialement traité. Plusieurs jeux de filières en carbure de tungstène permettent de choisir le ratio d'extrusion et l'angle du cône d'extrusion. Le capteur de pression est une jauge Manganin directement fixée en tête du piston multiplicateur de pression. Le fluide de pressurisation est une huile DOZ restant liquide aux pressions de travail. Les joints permettant l'étanchéité sont de deux types : un joint polymère pour le piston et un joint métallique pour la filière. Le montage est adapté pour permettre la pressurisation de la chambre en aval de la filière par une presse de régulation pouvant atteindre 1 GPa de contrepression. Le contrôle de cette presse ne permet pas d'appliquer une contrepression supérieure au ΔP de l'extrusion pour des raisons de sécurité.

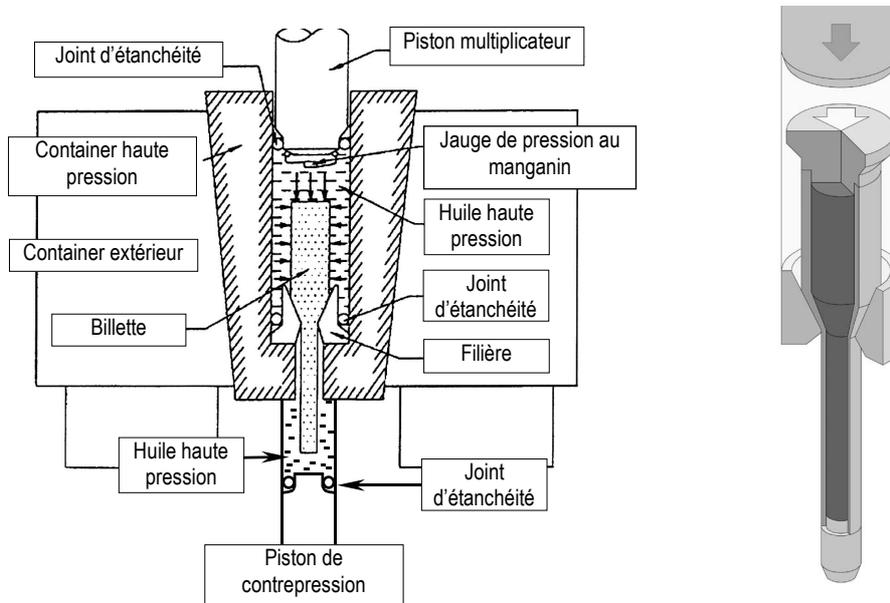


Figure IV.7. Schémas du principe de la presse d'extrusion hydrostatique.

1.4.2. Aspects fondamentaux de l'extrusion hydrostatique

La pression hydrostatique à appliquer pour extruder une billette va dépendre des paramètres suivants :

- le demi-angle d'ouverture de la filière,
- le rapport d'extrusion,
- les caractéristiques mécaniques du matériau,
- le coefficient de friction de la billette sur la filière.

Pour extruder, la pression doit fournir un travail qui se répartit en un terme de travail de déformation homogène par unité de volume (ou encore le travail minimum à fournir pour changer la forme de la billette), le travail redondant par unité de volume dû à la forme de la filière qui produit deux efforts de cisaillement de sens opposés dans la zone de déformation et enfin le travail par unité de volume nécessaire pour vaincre les forces de frottement. Plus le demi-angle de la filière va être grand, moins la billette va frotter mais le travail redondant sera plus important. La forme de la filière est donc ajustée selon un angle optimum, représenté sur la figure suivante, et dépendant des matériaux utilisés. La somme des travaux par unité de volume est homogène à une pression, aussi c'est la pression d'extrusion qui est représentée sur le schéma.

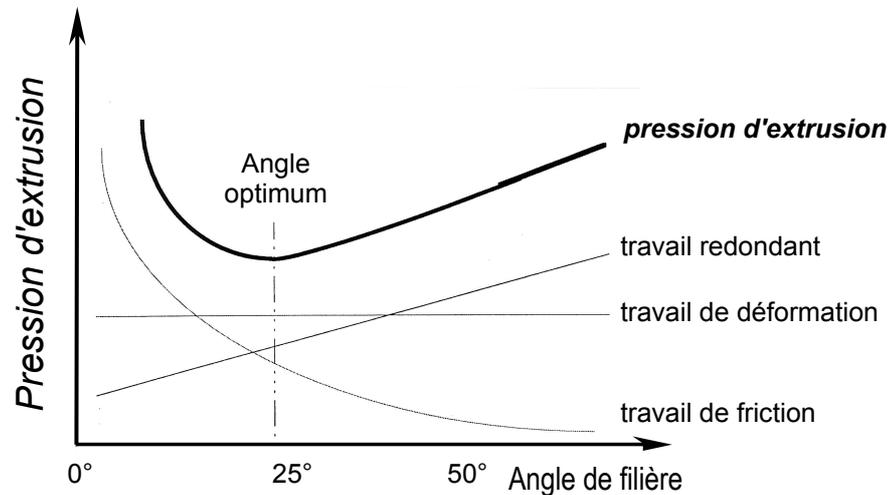


Figure IV.8. Optimisation du demi-angle de la filière [Lewandowski '98].

D'autre part, un rapport d'extrusion important a pour conséquence une aire de frottement plus grande de la billette sur la filière. Le durcissement par écrouissage doit également être pris en compte dans le cas de rapports d'extrusion importants à cause des fortes déformations engendrées. Ce calcul est utile pour prévoir un ordre de grandeur des pressions mises en jeu pour différents matériaux.

Pour un matériel donné (presse, filières...) une relation empirique est plus simple. Celle correspondant au matériel utilisé dans ce travail est la suivante :

$$P_{MPa} = 10 \cdot [(31,4 \cdot H_{Vm} + 2150) \cdot \ln R]$$

où H_{Vm} est la dureté Vickers moyenne de l'ensemble corps de billette + matériau à extruder, et R le rapport de réduction au carré $(\varnothing_i / \varnothing_f)^2$.

1.4.3. Extrusion directe – Extrusion différentielle

Les premiers essais ont été effectués sans contrepression par P. Langlois, N. Giraudon et Y. Champion. L'échantillon de cuivre nanostructuré, initialement sous la forme d'un cylindre, se fracture en plusieurs petits cylindres de forme ovoïde. Ceci peut s'expliquer à partir de la modélisation des contraintes lors de l'extrusion. La Figure IV.9 montre les niveaux normalisés atteints dans la zone de déformation au voisinage de la filière. Pour certaines conditions d'extrusion, il existe des zones en tension, au voisinage de l'axe d'extrusion (au cœur de la billette) ainsi que juste derrière la filière. Il peut y avoir alors rupture des échantillons par formation et coalescence de cavités. Cela devient critique dans le cas du cuivre nanostructuré fritté dont la densité est de 90 % seulement. Des cavités sont déjà présentes, ne demandant qu'à coalescer sous l'effet de la tension. L'effet pourrait être éventuellement exacerbé par la différence de dureté entre le cuivre nanostructuré fritté et la gaine de cuivre OFHC à cause de problèmes de co-déformation. L'usage d'une contrepression s'avère donc indispensable.

La contrepression va intervenir à plusieurs niveaux. En premier lieu, elle permet de choisir la pression à laquelle on veut extruder, un matériau s'écoulant pour un différentiel de pression donné et non pour une pression donnée. La déformation au passage de la filière va donc se faire sous pression. L'effet d'un confinement sur les propriétés mécaniques est considérable, permettant d'atteindre des déformations plus grandes sans rupture [Lewandowski '98]. Le confinement empêche le développement de la cavitation dans les zones en tension juste avant la filière. La pression peut également supprimer tout simplement les zones en tension au cœur de la billette, ce dernier point dépendant des conditions d'extrusion (réduction de section, angle de la filière). Le même schéma de la répartition des contraintes ne présenterait alors plus que des zones en compression.

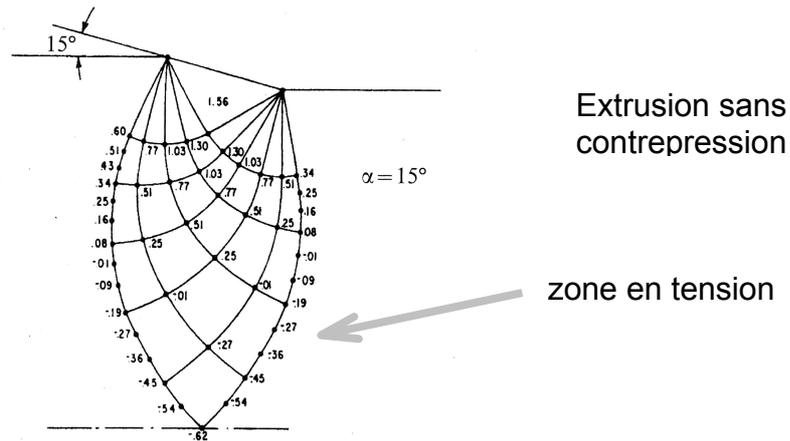


Figure IV.9. Cartographie des niveaux de contraintes atteints dans la zone de déformation. Les valeurs négatives au voisinage de l'axe d'extrusion correspondent à des zones en tension.

Utiliser la contrepression pour extruder le couple billeterie – échantillon sous plus haute pression a également une influence sur la co-déformation des deux matériaux. Le fait de déformer sous pression modifie la contrainte d'écoulement de chaque milieu et peut dans certains cas amener deux matériaux à se déformer à la même valeur de contrainte d'écoulement, comme un seul et même milieu. Il n'y a plus de contraintes à l'interface entre les deux matériaux et la co-déformation peut se faire sans risquer la rupture.

Enfin, les contraintes qui se relâchent à la sortie de la filière sont elles aussi contenues par la pression de confinement en aval de la filière, limitant la formation de fissures. Un travail est en cours pour étudier l'effet du niveau de contrepression sur la densification du matériau fritté.

Tous les échantillons étudiés dans ce travail ont été extrudés avec contrepression, par P. Langlois, N. Girodon-Boulandet et N. Fagnon pour le LIMHP, et moi-même pour le CECM.

1.4.4. Billettes et conditions d'extrusion

Plusieurs essais effectués par Y. Champion et P. Langlois ont mené au choix d'un rapport de réduction de 3:2 exprimé en diamètre ainsi qu'à la définition d'un demi-angle de filière de 22,5°.

Le plan de la billette est représenté ci-après :

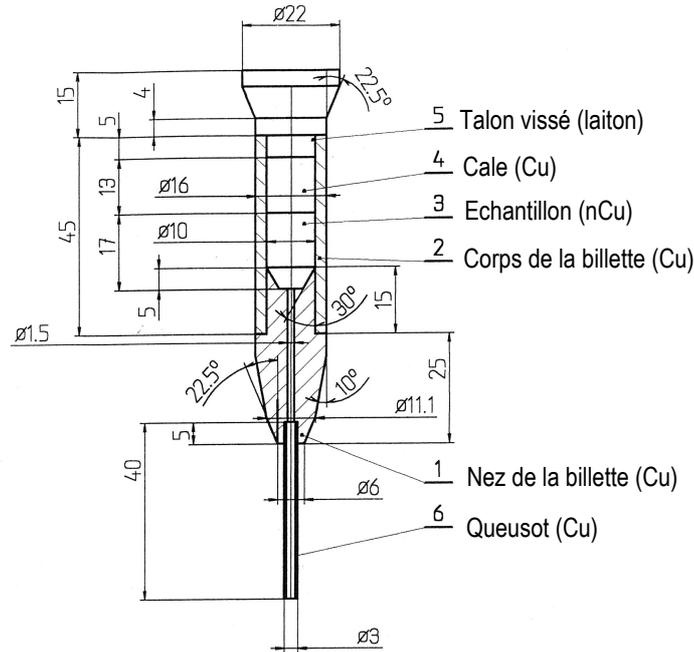


Figure IV.10. Plan des billettes d'extrusion du nCu fritté.

Des modifications ont été apportées ultérieurement sur ce plan. Une cale en cuivre a été rajoutée pour absorber les perturbations dynamiques du début de l'extrusion, à la transition entre le nez de la billette et le corps de la billette (Cf. Figure IV.11). La cale située après l'échantillon a été rallongée pour les mêmes raisons, mais cette fois-ci à cause de la transition entre le corps de la billette et le filetage en laiton. Des crochets sont visibles sur le graphique de l'extrusion, mettant en évidence le passage de chaque partie de la billette et donc l'aspect forcément non continu de l'extrusion. Le vide est fait dans la billette avant l'extrusion par l'intermédiaire du queusot. Une remarque importante est que les échantillons frittés présentent une résistance mécanique suffisamment grande pour être usinés sous la forme de cylindre.

Le ΔP provoquant l'extrusion est calculé à partir de la relation empirique citée plus haut. Sa valeur est autour de 400MPa. La contrepression étant fixée à environ 400 MPa (c'est le paramètre ajustable de l'expérience), la pression dans la chambre en amont de la filière doit être autour de 800MPa.

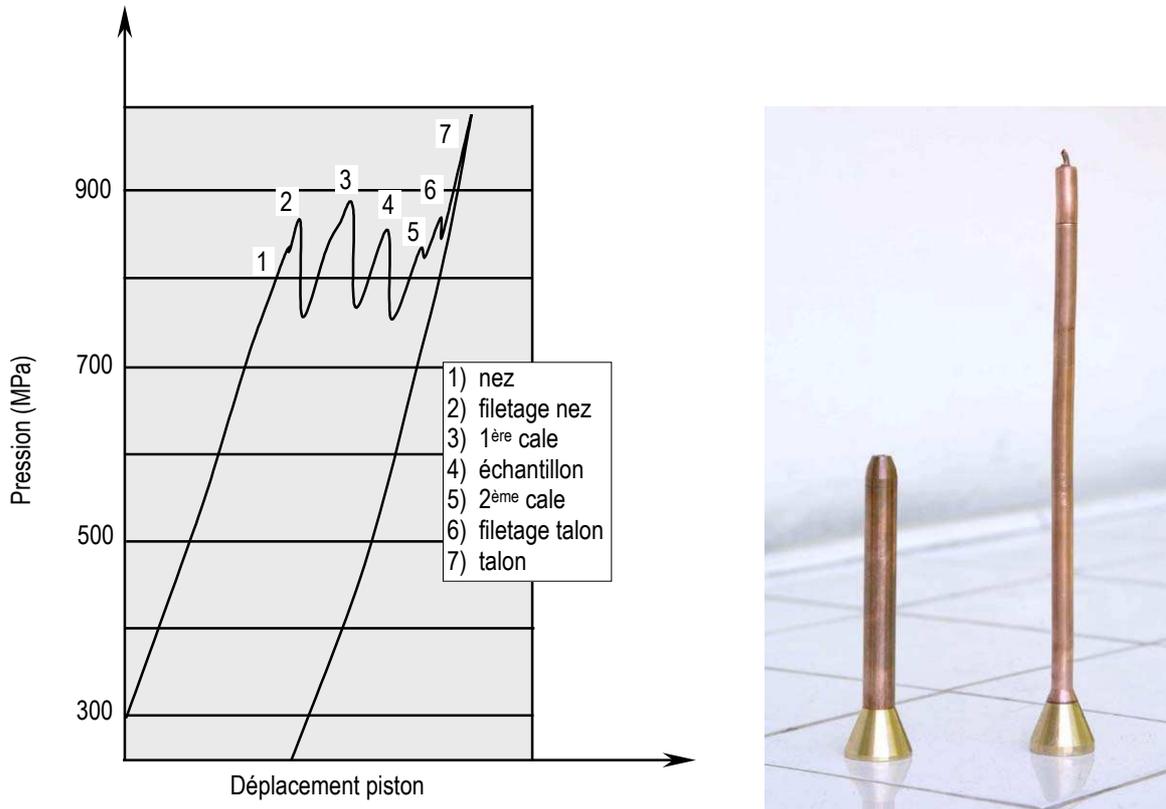


Figure IV.11. Graphe de l'extrusion d'une billette contenant un échantillon nCu fritté et photographie avant-après extrusion.

On voit sur le graphique de la Figure IV.11 que le niveau de pression atteint lors de l'extrusion est de 850 MPa, valeur assez proche de celle déterminée empiriquement. L'augmentation de la pression au point n°7 correspond au blocage de la billette par le talon en laiton, de diamètre beaucoup plus important que le corps de la billette. Ce système permet de "marquer" la fin de l'extrusion et d'éviter l'éjection à grande vitesse de la billette, ce qui provoquerait des dégâts dans la chambre en aval. Il est nécessaire d'avoir des billettes d'assez grande taille en plus du dispositif de blocage par le talon pour éviter que l'extrusion ne se fasse sous le seul effet de la pression emmagasinée dans le fluide. Si les dimensions sont trop réduites, la pression monte, dépasse le seuil de frottement et l'extrusion intervient brutalement car la friction est maintenant dynamique (contrainte nécessaire plus faible), en plus d'être lubrifiée par l'huile haute pression. Les impacts dans la dalle de béton sous la presse témoignent de la violence du choc lors des extrusions directes.

A ce stade, la billette après extrusion est bloquée dans la filière. L'ensemble du conteneur (chambres amont et aval) est dépressurisé. Le joint du piston est retiré, l'accès à la chambre amont est dégagé. Après avoir protégé le piston et le bloc supérieur de compression, la contrepression est graduellement augmentée jusqu'à dégager la billette en sens inverse. Ceci est rendu possible grâce à l'étanchéité entre la billette et la filière qui reste suffisamment bonne pour

l'inversion de la pression. La Figure IV.11 représente les billettes avant et après extrusion. Dans la majorité des cas, la billette s'extrude de manière rectiligne.

1.4.5. Séparation billette – échantillon et résultats

L'échantillon doit être maintenant extrait de la billette. De par la conservation relative de la forme cylindrique, un usinage délicat au tour (atelier CECM) permet de retirer la gaine de cuivre autour de l'échantillon. Les pressions qui se sont exercées sur l'ensemble corps de billette – échantillon n'ont pas été assez fortes pour "souder" les deux ensembles.

Les variations de dimensions et de densité sont présentées dans le tableau suivant :

	FRITE	EXTRUDE
DIMENSIONS	Ø 7,5 h 35	Ø 5 h 70
DENSITE RELATIVE	90 %	99 %

Tableau IV.3. Evolution de la porosité et des dimensions lors de l'étape d'extrusion.

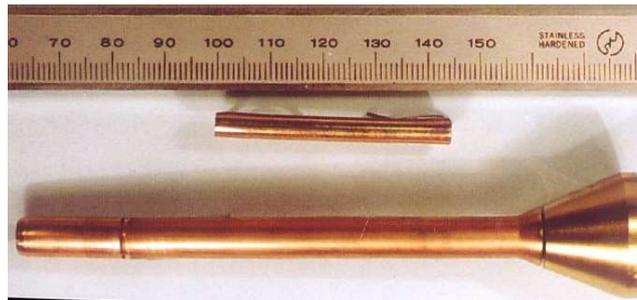


Figure IV.12. Exemple d'échantillon après extraction de la billette extrudée.

La déformation équivalente qu'a subie l'échantillon, évaluée dans l'optique de la comparaison avec les matériaux élaborés par SPD, est de l'ordre de 0,7, légèrement supérieure à ce qu'aurait donné une déformation homogène par traction du fait du travail redondant de déformation lors du passage dans la filière.

Au total, sur les trois ans qu'ont duré mes travaux de thèse, j'ai élaboré 11 barreaux de cuivre jusqu'à l'extrusion, et 12 échantillons frittés attendent d'être extrudés du fait de la mise hors service de la presse d'extrusion pour cause de déménagement.

IV.1.5. TRAITEMENT THERMIQUE ET STABILITE DU MATERIAU

1.5.1. Dispositif

Le montage de recuit a été mis au point avec l'aide de J-L Bonnetien (CECM). Une première étude bibliographique a permis de déterminer le domaine de température à étudier pour

la stabilité thermique du matériau extrudé. Cette gamme de températures est entre l'ambiante et 200°C. Ceci rentre dans les températures que l'on peut atteindre par un bain d'huile et une résistance chauffante, solution finalement adoptée pour le chauffage. Les recuits ont été effectués sous atmosphère neutre (balayage d'hélium) dans un tube en quartz baignant dans l'huile. La température est régulée au degré près par un montage Eurotherm standard équipé d'un thermocouple. La température dans le tube est également contrôlée et ne montre pas de dérive pendant le chauffage. La mise au point du montage et les conditions expérimentales ont constitué les premières expériences que j'ai réalisées sans reposer sur une expérience déjà présente au laboratoire. Quelques améliorations ont toutefois été apportées par la suite aux techniques existantes.

1.5.2. Etude de la stabilité thermique

Le but de ce recuit a été de trouver les conditions de temps et de température dans lesquelles le matériau relaxe ses contraintes internes mais pour lesquelles la croissance des grains n'est pas initiée.

La dépendance de la dureté du matériau en fonction de sa taille de grains (loi de Hall-Petch) nous donne un moyen simple de savoir grossièrement comment la microstructure a évolué durant un recuit pour un couple temps-température donné. Plusieurs conditions ont été testées, qui sont résumées sur le schéma ci-après :

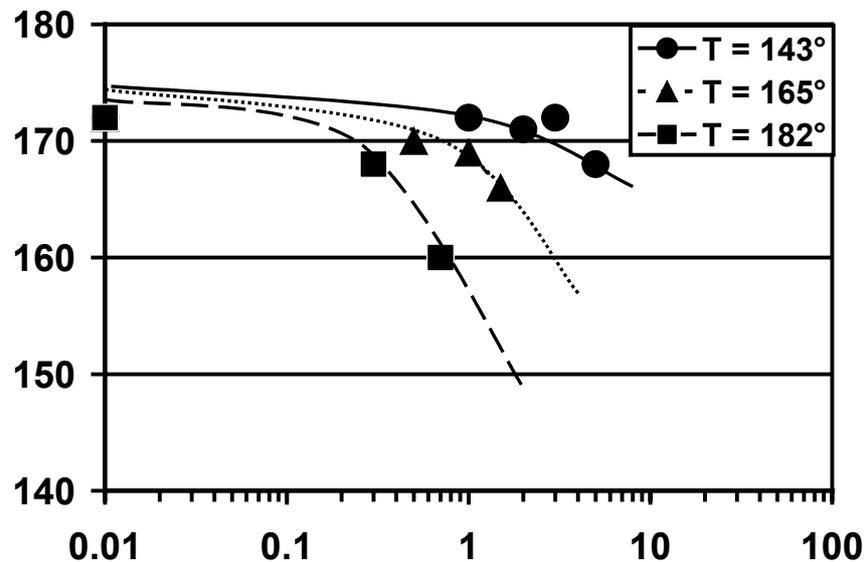


Figure IV.13. Courbes de recuit montrant l'évolution de la dureté en fonction du temps passé en température. Le temps est en échelle logarithmique et en heures.

La courbe à 200°C ne figure pas sur le graphique, la nanostructure disparaissant après à peine 15 minutes de recuit (dureté du matériau semblable à celle du cuivre microstructuré). Le choix s'est finalement porté sur le couple 155°/ 30 minutes, au vu des résultats obtenus. Deux lames minces de microscopie électronique en transmission ont été faites dans un échantillon avant et après recuit. Il y a une légère augmentation de la taille de grains. Les diffractogrammes de rayons X ont montré que les contraintes internes disparaissaient au cours de ce recuit. Les conditions trouvées semblent donc convenir pour le but recherché. La comparaison de la stabilité thermique de notre matériau avec les cuivre nanostructurés obtenus par d'autres méthodes de synthèse sera discutée dans la partie suivante.

IV.2. Microstructures et transformations au cours de l'élaboration

IV.2.1. INTRODUCTION

2.1.1. Diversité des architectures nanostructurées

L'objectif de cette thèse est l'approche du comportement mécanique du cuivre nanocristallin massif. Il est essentiel pour cela de comprendre déjà sa structure et ceci peut se faire en suivant l'évolution du matériau à travers ses différentes étapes d'élaboration, plutôt qu'une approche direct du matériau avant caractérisation mécanique. D'une part, les transformations qui s'opèrent à chaque étape portent sur un matériau déjà nanostructuré : les réponses du matériau compact, fritté ou extrudé à différentes sollicitations sont influencées par l'effet de taille et cela peut ouvrir des voies pour comprendre les propriétés du matériau final. D'autre part, les caractéristiques microstructurales du matériau final dépendent fortement des étapes précédentes et leur formation ne peut être comprise en dehors du contexte de l'élaboration. Enfin, l'on ne soupçonne pas toutes les applications potentielles d'un matériau donné. Comme il sera décrit dans cette partie, le matériau fritté présente des caractéristiques uniques de couplage porosité-nanostructure. C'est un exemple de la diversité des architectures nanométriques accessibles par la métallurgie des poudres nanostructurées.

2.1.2. Suivi de la microstructure pendant l'élaboration

Le processus d'élaboration doit nous permettre d'arriver à densifier complètement le matériau, tout en gardant une taille de grains nanométrique. La porosité et la taille de grains, situés sur des échelles de taille différentes, sont donc les deux paramètres clés à suivre au cours des différents stades de l'élaboration. Le croisement des techniques classiques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique (transmission et balayage) est à même de fournir des résultats précis sur les deux paramètres en question. Chacune de ces

techniques peut également caractériser d'autres paramètres, d'un intérêt certain pour la compréhension du matériau, comme la densité de dislocations, le caractère des joints de grains ou encore les textures cristallographique et morphologique. Les paragraphes suivants rassemblent donc les résultats de caractérisation DRX, MEB et MET pour chaque étape de l'élaboration.

IV.2.2. POUDRE

2.2.1. Morphologie

Les images de microscopie électronique en transmission ont montré que les poudres synthétisées peuvent se présenter sous différentes formes selon les conditions d'élaboration. En fonction de la température de la goutte de métal et de son point de fusion, les particules ont tendance à s'agglomérer en formant des liaisons. Ces liaisons sont soit faibles (interactions Van der Waals) ou fortes (pré-frittage). Tout dépend du temps de séjour des particules dans la couche de caléfaction décrite dans la section précédente. Quand le temps de séjour est court, les particules germent, croissent et subissent une étape de coagulation coalescente. Les particules restent de petites tailles mais sont agglomérées sous forme de chapelets (Cf. Figure IV.14a). Ceci provient d'une couche de caléfaction peu épaisse générée par une température de goutte assez basse. A l'inverse, quand la température de la goutte est élevée, la couche de caléfaction est plus épaisse, les particules ont le temps de finir la phase de coalescence. La taille moyenne des particules est donc plus grande mais elles sont de forme sphérique et non agglomérées (Cf. Figure IV.14b).

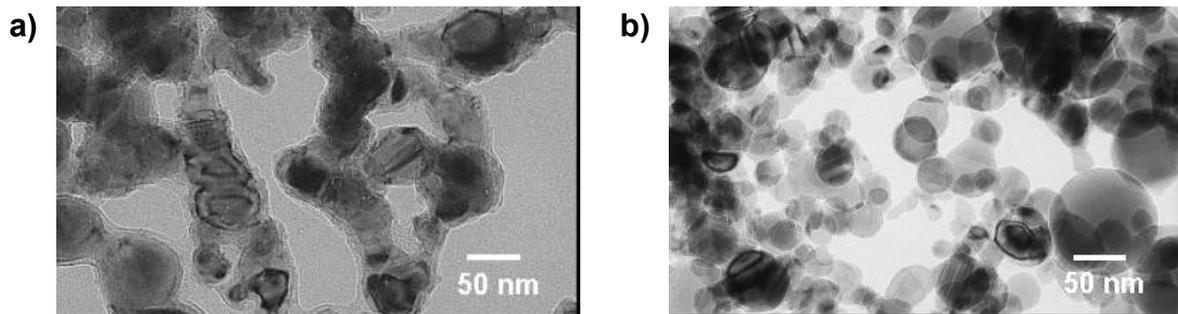


Figure IV.14. Morphologie des poudres a) quand la température de la goutte est faible et b) quand la température est élevée.

La température de la goutte est entièrement dépendante de la puissance dans l'inducteur. Cette puissance est partagée entre l'effet de lévitation et l'effet de chauffage de la goutte. Quand cette puissance dépasse une valeur critique, la goutte lévite davantage et sort de la zone d'induction, sa température diminue. A l'inverse, en dessous de ce seuil, la goutte est plus bas

dans l'inducteur conique et sa température augmente. L'influence de la morphologie des poudres a été évoquée dans la partie concernant la technique de compaction (Cf. §IV.1.2). On recherchera plutôt une morphologie sans chapelets de particules pour l'utilisation des poudres en compaction et frittage.

Cette étude de la morphologie des poudres a été réalisée par Y. Champion et J-L. Bonnentien (CECM). Je les fais figurer dans ce manuscrit pour une meilleure compréhension générale de l'élaboration.

2.2.2. Microstructure

Pour des particules en majorité monocristallines, la taille moyenne des domaines cristallins obtenue par DRX doit correspondre à la taille des particules déterminées d'après les micrographies MET. C'est effectivement ce qui est constaté : la taille des domaines cohérents obtenue par la méthode Warren-Ungár décrite précédemment donne 35 nm et un comptage manuel sur les micrographies MET donne 38 nm. Il faut noter que la valeur par DRX tient compte d'une certaine proportion de grains en relation de macles, au sein d'une même particule. Grâce à cette correction, la contribution des macles à l'élargissement est soustraite. La poudre est ici une sorte de matériau modèle qui permet de vérifier la pertinence de la méthode d'analyse des pics de diffraction. Les valeurs très proches obtenues par MET et DRX confirment que la technique de Warren est appropriée pour cette étude, et d'autre part que le pourcentage de particules polycristallines est faible.

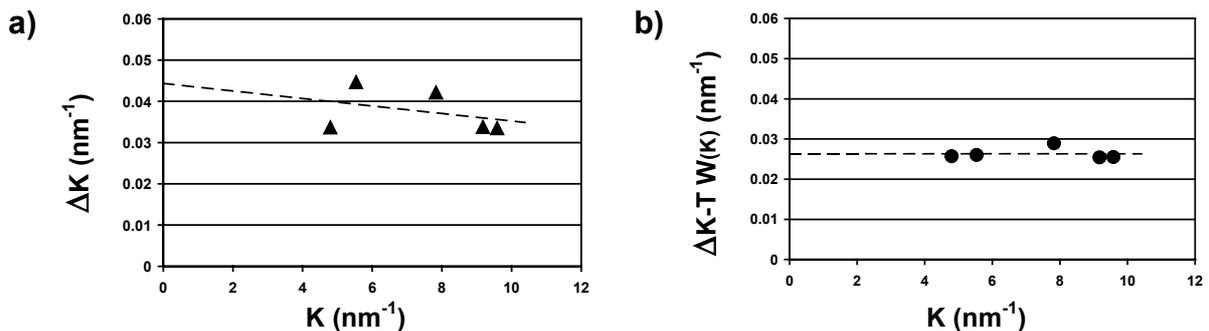


Figure IV.15. a) Diagramme W-H classique et b) diagramme W-H de Warren pour la poudre de cuivre nanostructurée.

La densité de parois de macles β est estimée à partir du paramètre T de l'analyse DRX à 0.68 %. D'après la définition de ce paramètre (Cf. §III.3.2), le résultat devrait inclure la densité de fautes d'empilement. Or, les fautes d'empilement proviennent en général du passage de

dislocations [Sanders '95] lors d'une déformation, ce qui n'est pas le cas ici. La densité de fautes d'empilement est donc présumée nulle. Il serait intéressant de comparer β à ce qui est observable sur les micrographies MET. Ceci implique des observations dédiées, en se focalisant sur la prise d'images où le recouvrement des grains n'est pas trop prononcé. La pertinence de la valeur obtenue à partir de l'analyse DRX pourrait être vérifiée. A défaut de procéder à cette comparaison sur toutes les étapes de l'élaboration, nous verrons que sur le matériau fritté (meilleures conditions d'imagerie), les valeurs obtenues par les deux techniques sont du même ordre de grandeur, sans être quantitativement comparables. Cette constatation permet d'apprécier la densité de parois de macles calculée pour la poudre comme une bonne approximation de la réalité.

Le diagramme W-H de Warren pour la poudre montre qu'après la correction des macles, les points sont alignés sur une droite de pente nulle, ce qui indique qu'il n'y a pas de contraintes résiduelles dans les grains. Par conséquent, pas de dislocations non plus dans les grains, ce qui correspond aux observations en MET.

La couche d'oxyde qui recouvre les grains a été caractérisée dans [Champion '03b]. La micrographie MET suivante montre une image haute résolution de la surface d'un grain :

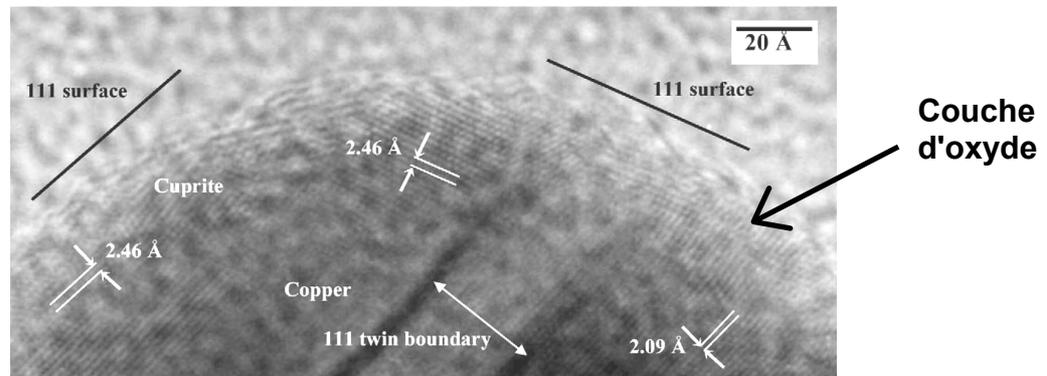


Figure IV.16. Micrographie MET haute résolution de la couche d'oxyde à la surface des grains de poudre [Champion '03b].

IV.2.3. COMPACT

2.3.1. Morphologie

Le compact est composé d'un arrangement de grains agglomérés les uns aux autres. Cette structure est visible aussi bien sur les images de MEB et de MET présentées ci-après Figure IV.17.

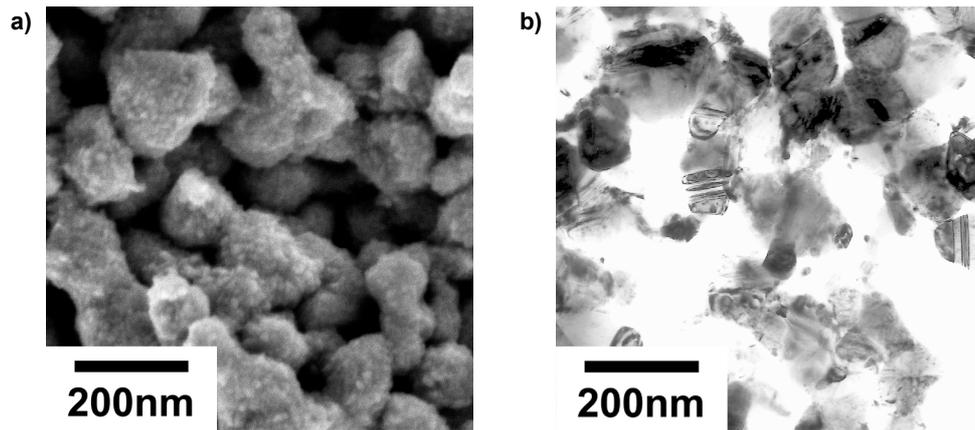


Figure IV.17. Observations de la structure du matériau compacté, (a) image MEB et (b) micrographie MET en champ clair.

On voit que la couche d'oxyde apparaît comme étant formée de petits grains à la surface des particules de cuivre. Des agglomérats de particules de cuivre, différents de ceux que l'on a pu observer dans la poudre, se sont formés également pendant la compaction. Leur arrangement assez lâche rend bien compte de la porosité ouverte du compact (70%), nécessaire pour le frittage. Le fait que l'oxyde se présente sous la forme de grains plutôt que d'une couche autour des grains provient vraisemblablement de la rupture de cette couche pendant la compaction, et d'une réoxydation par la suite.

2.3.2. Microstructure

Les grains visibles sur les micrographies MET ne sont plus de forme sphérique. Ils apparaissent facettés, témoignage de la déformation plastique provoquée par l'opération de compaction. La question de l'activité des dislocations lors de la déformation d'un matériau nanostructuré se pose donc, dès ce stade de l'élaboration. L'analyse DRX vient soutenir l'hypothèse d'une déformation impliquant des dislocations. Appliquer la correction de Warren ne suffit pas pour corrélérer les données suivant une courbe continue, sur le diagramme W-H. Il y a une autre contribution à l'élargissement des pics de diffraction. Sur le diagramme W-H de Warren-Ungár, la dispersion disparaît totalement (Cf. Figure IV.18). Ceci nous amène à penser que des dislocations sont créées lors de la compaction, sans toutefois signifier que c'est le mécanisme qui gouverne la déformation plastique. A l'opposé, aucune dislocation intragranulaire n'a été observée dans les grains sur les micrographies MET. Il est malgré tout possible que les dislocations puissent relaxer aux surfaces libres des grains ou encore se trouver aux joints de grains. Enfin, le niveau de contrainte atteint lors de la compaction est au-dessus du seuil de réarrangement élastique des grains ce qui induit une déformation permanente des grains. Ceci confirme que la structure du compact est une structure de déformation.

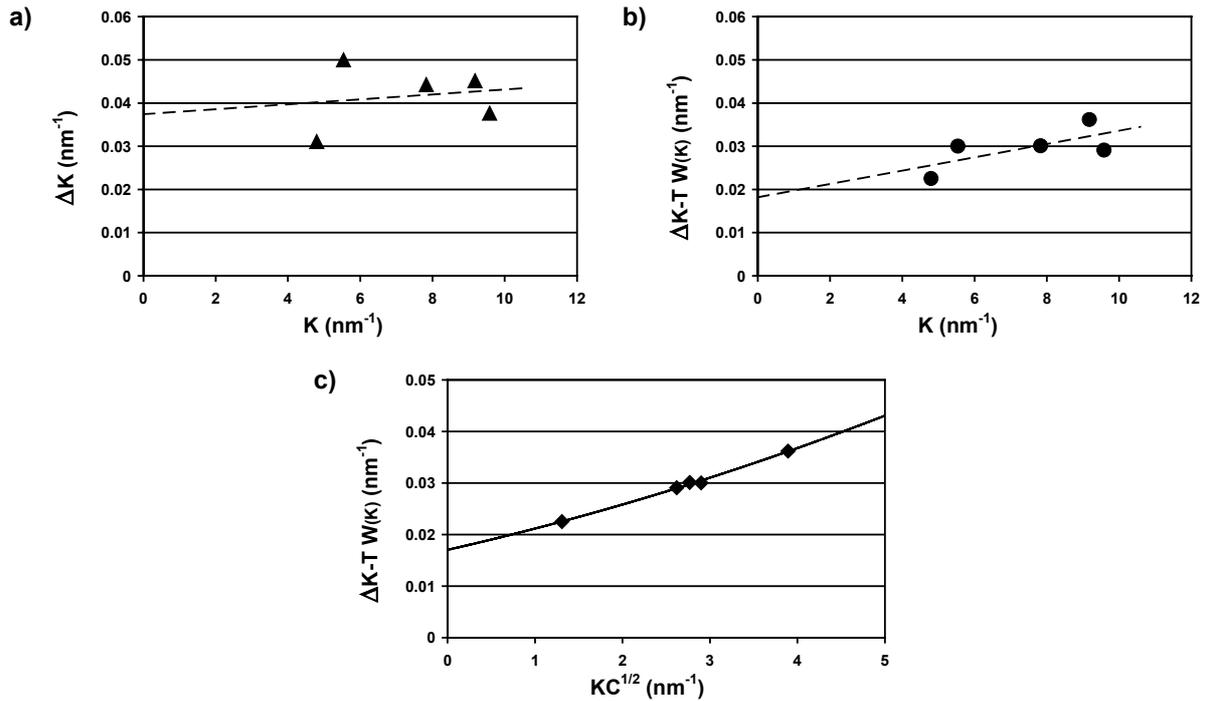


Figure IV.18. Diagrammes de Williamson-Hall (a) classique, (b) de Warren et (c) de Warren-Ungár.

La taille de grains obtenue par l'analyse DRX après avoir soustrait la contribution des macles et des dislocations est de 59 nm, légèrement en-dessous de la taille de grains obtenue par comptage sur les micrographies MET (65 ± 5 nm). Plusieurs explications sont possibles : un manque de statistique dans le comptage des grains au MET, ou alors la contribution de contraintes élastiques résiduelles, affectant chaque pic de diffraction de manière identique, ce qui diminue artificiellement la taille de grains. L'analyse d'Ungár telle que nous l'utilisons ne permet pas de statuer sur ce point. En ce qui concerne la densité de macles dans le matériau compact, le fait que des dislocations aient pu se déplacer dans les grains empêche de séparer les contributions des fautes d'empilement et des parois de macle. Le paramètre T ne donne que la valeur de la somme $(1,5\alpha + \beta)$, égale à 0,7 %. Des macles sont effectivement visibles sur les micrographies MET mais le comptage n'a pas été effectué sur le matériau compact.

IV.2.4. MATERIAU FRITTE

2.4.1. Microstructure

Le frittage sous hydrogène permet de réduire l'oxyde, condition nécessaire pour initier le frittage des grains. Les deux opérations se font successivement, comme cela a été montré précédemment [Champion '03b]. Le matériau après frittage est un métal polycristallin d'une densité de 90%, structuré par des joints de grains définissant des grains équiaxes (Cf. Figure IV.19). La porosité résiduelle à ce stade de l'élaboration se trouve sous la forme de cavités

sphériques dont la taille est de l'ordre de celle d'un grain, caractérisation obtenue à partir des images MEB.

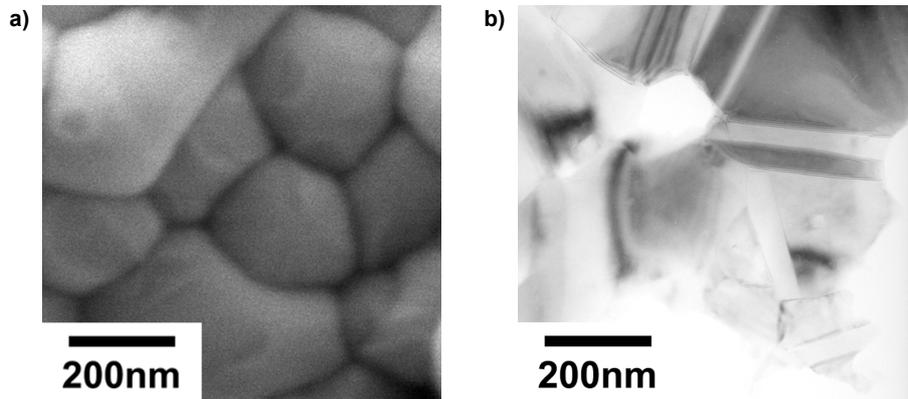


Figure IV.19. Observations de la microstructure du matériau fritté, (a) image MEB et (b) micrographie MET en champ clair.

Taille de grains

Les trois techniques de caractérisations utilisées ne sont pas sensibles aux mêmes paramètres microstructuraux. Au MEB, le matériau fritté a été observé sur des faciès de rupture. La distribution de tailles qui a été établie à partir de ces images donne une population de domaines de taille moyenne de l'ordre 200 nm, avec des valeurs allant de 60 nm jusqu'à plus de 700 nm (Cf. Figure IV.20). Ces domaines ne doivent pas être considérés comme les grains de la structure, dans la mesure où tous les joints de grains ne sont pas visibles. De plus, la fracture intergranulaire dans l'échantillon fritté se propage vraisemblablement le long des plus gros grains de la structure, selon les facettes les plus grandes. Théoriquement, on peut imaginer que plus il y a de changements de directions sur le chemin de la fracture, moins celle-ci est facilitée. De ce fait, pour plusieurs chemins de fracture possibles, celui qui passe par les facettes des plus gros grains comporte moins de changements d'orientation. La fracture se produit alors préférentiellement sur les facettes des gros grains. La distribution ci-dessous est donc décalée vers les grandes tailles de grains.

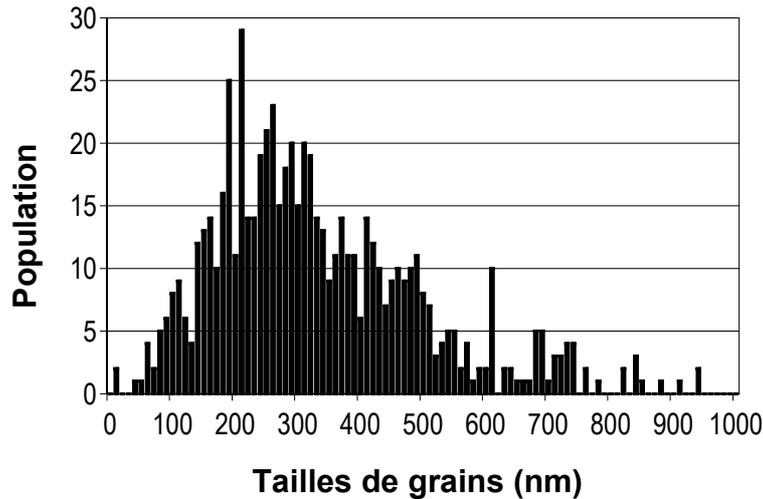


Figure IV.20. Distribution de taille de grains obtenue à partir de faciès de rupture observés au MEB. La distribution est en fait décalée vers les grandes tailles de grains.

Par contre, les micrographies MET montrent également la présence de petits grains qui ne sont absolument pas visibles sur les faciès de rupture au MEB. Ceci porte à croire que les images de faciès de rupture ne sont pas adaptée pour calculer une distribution de taille.

L'analyse DRX donne une taille de grains de 83 nm (Cf. Figure IV.21), après la soustraction de la contribution des macles et des dislocations (diagramme W-H de Warren-Ungár).

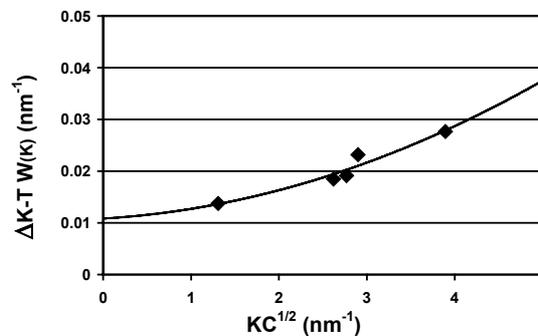


Figure IV.21. Diagramme W-H de Warren-Ungár pour le matériau fritté.

Cette valeur semble étonnamment basse si l'on compare avec les observations au MET (Cf. Figure IV.23). Il faut alors revenir à la manière dont l'élargissement des pics de diffraction est mesurée. Il y a une étape de soustraction de l'élargissement instrumental dû à l'appareillage. Or, la taille de grains calculée correspondant à cet élargissement instrumental est autour de 120 nm. Comme la largeur expérimentale des pics est le fruit d'une convolution entre l'élargissement de l'échantillon et l'élargissement instrumental, la contribution des grains de tailles supérieures à 120nm n'est pas significative. La taille moyenne est alors déplacée vers les faibles tailles de grains.

Par contre, si la microstructure présentait une distribution bimodale composée par exemple d'une population de grains de tailles autour de 100 nm, et d'une seconde population de tailles supérieures au micron, ceci apparaîtrait sous la forme de pics de diffraction présentant l'aspect représenté Figure IV.22c. Les diffractogrammes obtenus sur le cuivre nanostructuré ne montre pas de caractère bimodal, et par conséquent la fraction de gros grains n'est pas suffisamment importante pour contribuer à l'élargissement des pics de diffraction.

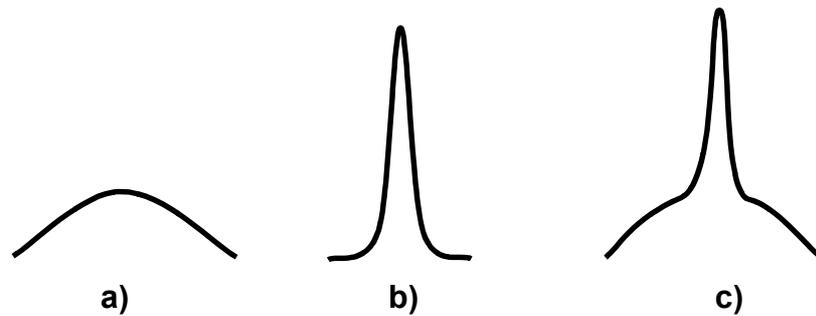


Figure IV.22. Allure des pics de diffraction pour une population de grains (a) nanostructurés, (b) microstructurés, (c) bimodale.

Finalement, le regroupement des informations des différentes techniques donne une distribution de tailles de grains assez large, centrée sur une valeur autour de 150 nm. Ce résultat confirme qu'il y a eu croissance de grains lors du frittage. Le paragraphe §2.4.2 montre la manière de remédier à cet inconvénient. Par contre, tous les échantillons étudiés dans ce travail de thèse ont été frittés dans les conditions provoquant la croissance de grains lors du frittage.

Macles de croissance

La croissance se traduit également par la création de macles dans les grains du matériau fritté. Ces macles ont des parois parfaitement rectilignes, à l'inverse des macles de déformation qui sont généralement de forme lenticulaire. Les images MET mettent bien en évidence la présence de ces macles et les images obtenues ont permis de caractériser la densité de parois de macle. La comparaison est ici possible entre les résultats d'analyse DRX et le comptage sur les images de MET. Pour cela, il faut revenir à la définition de la densité de parois de macle établie par Warren. Cette densité s'exprime également comme une probabilité de maclage : β se définit comme l'inverse du nombre moyen de plans cristallins entre deux parois de macle. Prise en tant que telle, ce n'est pas une grandeur que l'on peut définir en métallographie, il faut passer par un calcul intermédiaire.

Wright et Mikkola définissent une fraction volumique de macles comme [Wright '82]:

$$V_{\beta} = \frac{D_T}{D_S + D_T}$$

avec D_T l'épaisseur moyenne des macles et D_S la distance moyenne entre macles. Ils relient cette valeur à la probabilité de maclage par la relation suivante :

$$\beta = \frac{2a_0}{\sqrt{3}} \frac{1}{(D_T + D_S)}$$

soit

$$\beta = \frac{2a_0}{\sqrt{3}} \frac{V_{\beta}}{D_T}$$

avec $a_0/\sqrt{3}$ la distance interréticulaire de la famille de plan $\{111\}$ du cuivre. D'autre part, quand tous les grains ne sont pas maclés, il faut multiplier la fraction volumique des macles par la fraction de grains maclés dans la microstructure. Le comptage sur les micrographies MET donne les résultats suivants :

DENSITE DE MACLES				
LARGEUR MOYENNE DES MACLES	MOYENNE DES FRACTIONS VOLUMIQUES DES MACLES DANS LES GRAINS MACLES \bar{V}_{β}	PROPORTION DE GRAINS MACLES DANS LA MICROSTRUCTURE	FRACTION VOLUMIQUE TOTALE DES MACLES	β EQUIVALENT
60 nm	0,47	0,44	0,47 * 0,44 = 0,209	0.0015 soit 0,15%
<i>Statistique sur une micrographie du matériau fritté présentant 27 grains dont 12 maclés</i>				

Tableau IV.4. Tableau représentant les données utilisées pour le calcul de la densité de macles à partir des micrographies MET.

Cette valeur est à rapprocher du résultat de l'analyse en DRX, qui donne $0,43\% \pm 0,12$ pour la somme $(1,5\alpha + \beta)$. Il faut souligner que les techniques de métallographie utilisées ici pour calculer la densité de parois de macle sont valables pour des gros grains, avec un grand nombre de macles dans un grain, d'épaisseurs faibles devant la taille du grain. La méthode dans ce cas consiste à calculer la fraction volumique des macles dans un grain maclé sur des micrographies MET et la fraction de grains maclés sur des images de microscopie optique pour

une bonne statistique [Rohatgi '01b]. Par contre, on ne peut plus parler de grains maclés dans le cas d'une architecture nanostructurée. Les macles de croissance ont une largeur comparable avec la taille de grains et par conséquent, le volume maclé dans un grain est du même ordre que le volume non maclé. Une parois de macle définit donc deux grains. La détermination de la densité de macles à partir de la méthode de calcul détaillée ci-dessus ne doit donc pas être considérée comme une valeur quantitative. L'ordre de grandeur des deux résultats est néanmoins le même. On vérifie ainsi que l'analyse DRX donne un résultat cohérent et véritablement statistique (avantage d'une méthode globale).

Suite à ces considérations sur les résultats des différentes techniques, on trouve que la taille de grains du matériau fritté est assez large et centrée autour de 150 nm.

Dislocations

L'analyse DRX dans le diagramme W-H de Warren-Ungár montre la présence de dislocations. Les observations MET rendent également compte de dislocations intragranulaires et intergranulaires (Cf. Figure IV.23). L'origine de leur apparition dans le matériau peut se comprendre par les contraintes importante qui s'autodéveloppent lors du frittage. La phase de création du cou de frittage entre deux grains, qui provoque finalement le retrait macroscopique observé, donne lieu à la création de courbures de surface d'un rayon extrêmement faible. Les contraintes associées peuvent être suffisamment élevées pour provoquer la formation de dislocations à partir d'une source de la matrice ou du joint en formation.

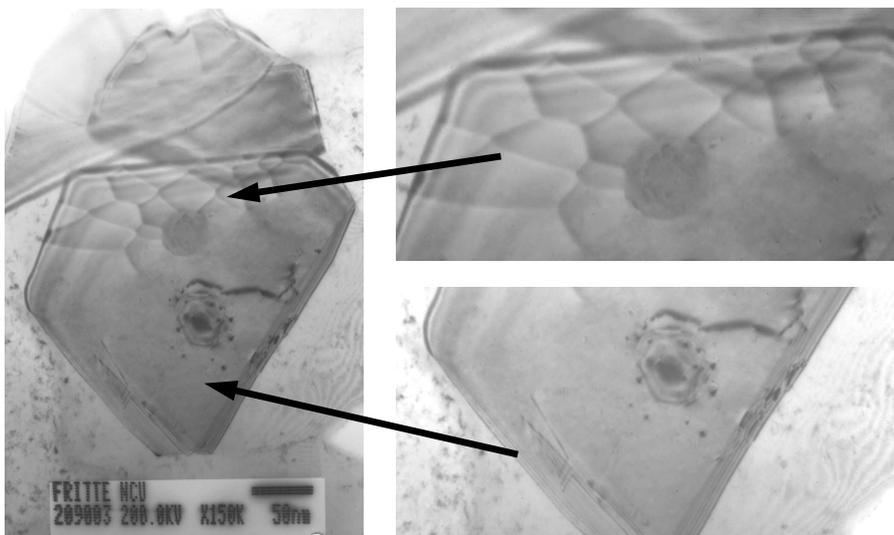


Figure IV.23. Micrographies MET en champ clair du matériau fritté.

La micrographie MET de la Figure IV.23 montre également que des pores intragranulaires se sont créés lors de la croissance des grains. Ils peuvent constituer des points

d'épinglage pour les dislocations au même titre que des précipités dans une matrice. Le présence sera à surveiller dans le matériau final.

2.4.2. Effet des conditions de refroidissement après frittage

La croissance de grains identifiée lors du frittage offre éventuellement un moyen de contrôler la taille de grains avant extrusion. Les expériences de recuit ont montré que la microstructure après extrusion ne résiste pas à un séjour à 200°C de quelques minutes. Or, les conditions dans lesquelles les échantillons ont été frittés comprennent un refroidissement lent dans le four, la température décroissant de 3 degrés par minute. De 240°C jusqu'à 200°C, cela représente à peu près une douzaine de minutes passées à plus de 200°C, d'où la croissance des grains. Un refroidissement plus rapide a donc été appliqué aux échantillons. La courbe ci-dessous montre la chute rapide de température obtenue lorsqu'on sort complètement le tube du four. Dans ces conditions de trempe, l'échantillon ne passe que deux ou trois minutes au dessus de 200°C.

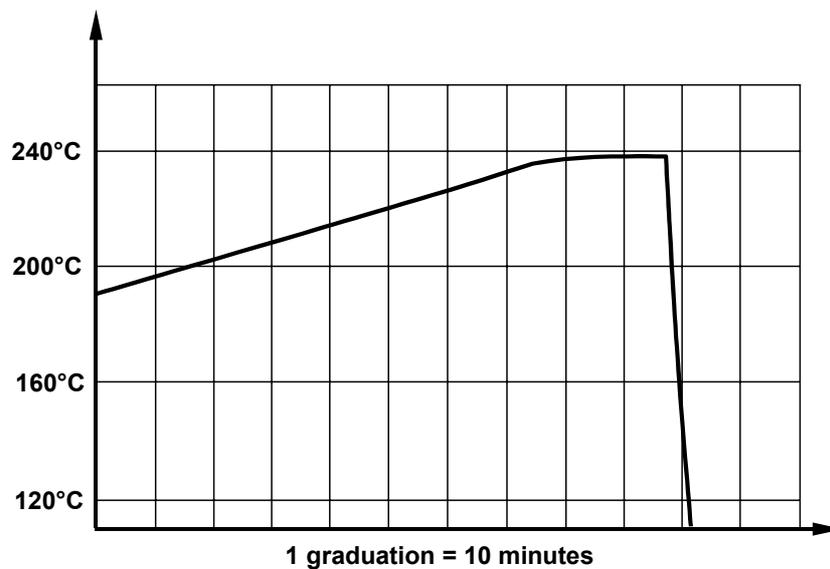


Figure IV.24. Courbe de refroidissement du matériau fritté après retrait du four.

La Figure IV.25 permet la comparaison entre les deux microstructures, l'une ayant subi une refroidissement lent dans le four, l'autre ayant été trempée par une sortie complète du four.

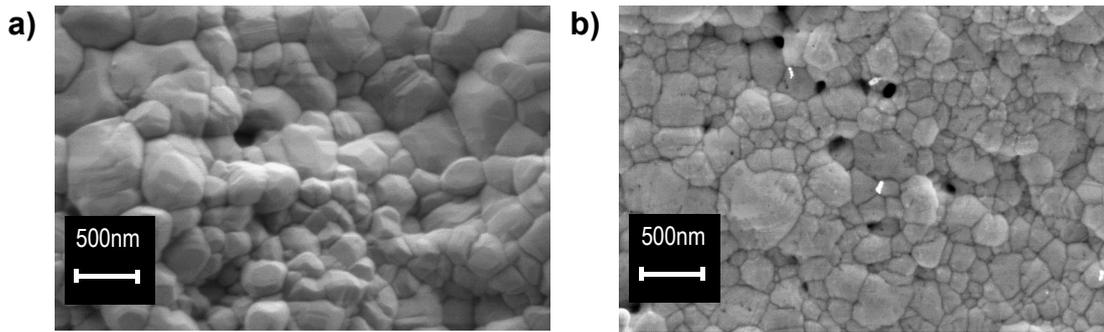


Figure IV.25. Comparaison des microstructures correspondant aux deux conditions de refroidissement, (a) refroidissement lent et (b) refroidissement rapide.

Même s'il a été précisé précédemment que les fractographies ne sont pas le meilleur moyen d'évaluer la taille des grains, on constate néanmoins que la taille a diminué. Ce résultat ouvre des perspectives intéressantes. La question est de savoir si cette différence de taille que l'on peut obtenir au frittage va se niveler ou non à travers les deux étapes restantes, l'extrusion et le recuit. Si la différence se conserve, alors on aura la possibilité d'explorer l'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques dans une gamme encore peu explorée (30 – 120 nm). D'autre part, la plupart des études comparatives concernant la taille des grains sont faites sur des échantillons issus de modes de synthèse différents, et donc présentant des microstructures dont la taille de grains n'est pas la seule variable. La comparaison n'est le plus souvent pas valide. Dans notre cas, l'avantage possible (toujours si l'extrusion et le recuit ne nivèlent pas tout) est que la seule variable sera la taille de grains. Les autres paramètres comme le caractère des joints de grains ou la porosité résiduelle seront identiques (ou très proches) car issus principalement de l'étape d'extrusion, comme cela est présenté dans la suite de ce travail. Une étude rigoureuse est alors envisageable, dans le cas particulier de notre microstructure.

IV.2.5. MATERIAU EXTRUDE

2.5.1. Porosité résiduelle finale

Morphologie et densité

Les mesures de volume, géométriques (cylindre après usinage) ou par pycnométrie, ne suffisent pas (en tout cas avec notre dispositif) pour évaluer la densité des échantillons avec une précision meilleure que 1%. Nous avons préféré nous fier aux observations MEB, qui permettent de se faire une meilleure idée de la forme des porosités, de leur nombre, de leur homogénéité dans le matériau. Le seul problème avec cette démarche consiste en la préparation de la surface de l'échantillon pour l'observation. Un polissage mécanique est nécessaire pour obtenir une coupe plane de l'échantillon. Même avec une granularité très fine pour le matériau abrasif, il y a

un phénomène d'écoulement de la matière par dessus les cavités de surface, dont l'effet est de masquer les éventuelles porosités. Un polissage électrochimique léger retire la couche en question et permet d'observer véritablement une coupe de l'échantillon. Le problème est que ce polissage électrochimique, aussi modéré soit-il, va élargir les porosités par effet de bord (la densité surfacique de courant lors du polissage électrochimique est plus grande aux pointes et sur les arêtes).

La densité a été mesurée à partir des sections axiales des échantillons par un traitement d'image approprié. Ceci est rendu possible par le fait que les porosités apparaissent en noir sur les images MEB. Un seuillage permet de former alors une image de même taille en ne donnant de la couleur qu'aux pixels présents dans les porosités. Le rapport entre le nombre de pixels dans les porosités sur le nombre de pixels de l'image donne la densité surfacique de la zone imagée. Un exemple est présenté ci-après :

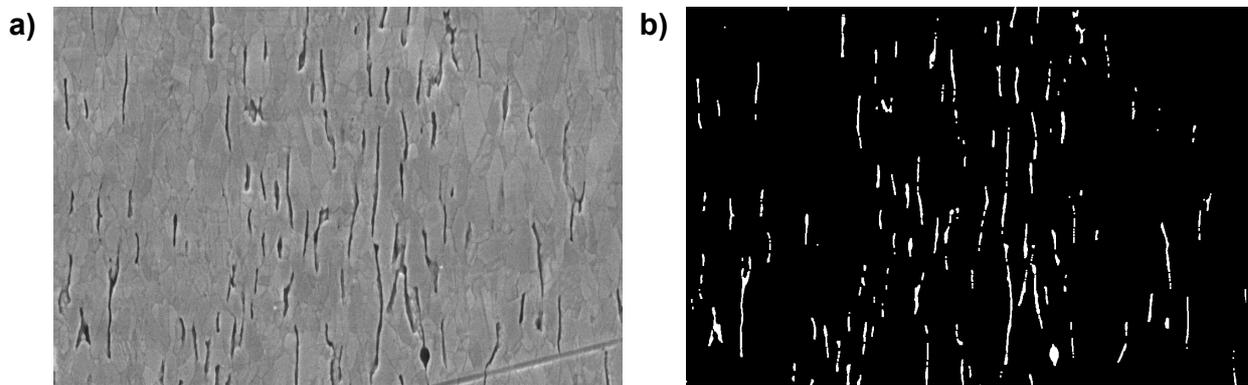


Figure IV.26. Traitement des images MEB pour le calcul de la densité surfacique des porosités. (a) image MEB originale et (b) image traitée par le logiciel Visilog.

Le problème de l'élargissement des porosités par le polissage électrochimique est corrigé par l'ajustement manuel du seuillage des images, qui permet d'évaluer sur chaque image si l'élargissement est prononcé ou non, et de corriger en conséquence. D'autre part, le calcul théorique pour revenir à une densité volumique, même en prenant les hypothèses d'une population monodisperse, d'une forme cylindrique et d'un parallélisme entre les axes des porosités et le plan des images, est assez complexe. Nous nous sommes contenté de la densité surfacique pour pouvoir comparer les échantillons entre eux. Les densités surfaciques vont de 96 à 99,5% selon les échantillons. La valeur est obtenue par une moyenne sur une vingtaine d'images.

Les porosités apparaissent comme des cavités de forme cylindrique, d'une centaine de nanomètres de longueur (de l'ordre de la taille des grains) et d'une largeur difficile à estimer mais de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Influence de l'extrusion sur la porosité résiduelle

Etant donnée la répartition des contraintes lors de l'extrusion (Cf. §IV.1.4), on pourrait imaginer que, comme la contrainte vue par le cœur du cylindre est inférieure à celle en périphérie, il existe un gradient radial de densité dans le matériau extrudé. Cette tendance est observée sur les échantillons dont la densité après frittage est la plus élevée, mais pas pour les autres échantillons (Cf. Figure IV.27). Il y a là un phénomène que nous n'expliquons pas, mais qui pourrait trouver une solution par une série d'expériences plus systématiques avec un contrôle métallographique précis d'échantillons de différentes densités, avant et après extrusion.

Nous avons observé que les dimensions des porosités restent les mêmes indépendamment du taux de porosité. C'est leur nombre qui varie entre deux échantillons de densités différentes.

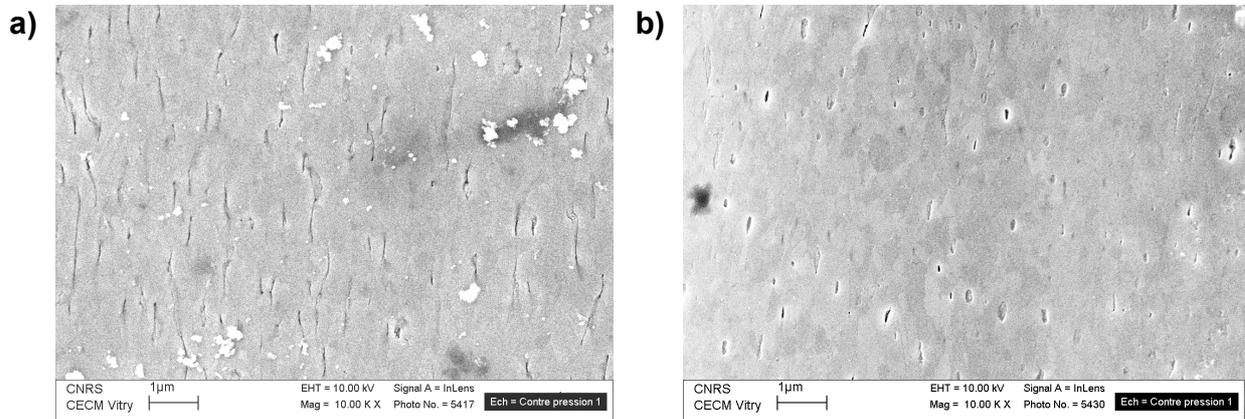


Figure IV.27. Comparaison de la porosité résiduelle (a) au cœur et (b) à la périphérie du barreau extrudé à partir d'un échantillon fritté dense.

L'influence des paramètres de l'extrusion est aussi de première importance pour optimiser la densité finale, en particulier la contrepression appliquée. Une expérience est en cours pour déterminer exactement l'impact d'une pression hydrostatique plus ou moins élevée sur la déformation. Pour éviter les problèmes de densité variable pour des échantillons différents, il est prévu de partir du même matériau fritté, de le couper en plusieurs parties et d'extruder chaque partie dans une billette différente, avec des contrepressions différentes. Les observations MEB, avec un polissage effectué exactement dans les mêmes conditions permettra une étude comparative et quantitative en s'aidant du traitement d'image. Les outils, les méthodes de travail (méthode d'observation et traitement d'images) et l'expérience du matériau sont d'ors et déjà présents.

2.5.2. Microstructure

Taille de grains

De nouveau, il y a confrontation entre les résultats des différentes techniques de caractérisation. L'analyse DRX donne déjà la taille des plus petits domaines cristallins présents dans la microstructure. La détermination de la taille des cristallites à partir d'un diagramme W-H de Warren-Ungár donne 90 nm (Cf. Figure IV.28). Un début de distribution de tailles obtenues à partir d'images MEB sur des échantillons abrasés mécaniquement et polis par électrochimie donne une taille moyenne de domaines de 140 nm (Cf. Figure IV.28), ce qui est très proche de la taille de grains évaluée pour le fritté à partir des résultats des trois techniques de caractérisation. L'extrusion ne change donc pas la taille des domaines cristallins définis par les joints généraux, ce qui permet d'exclure une nouvelle fois toute recristallisation dynamique lors de l'extrusion.

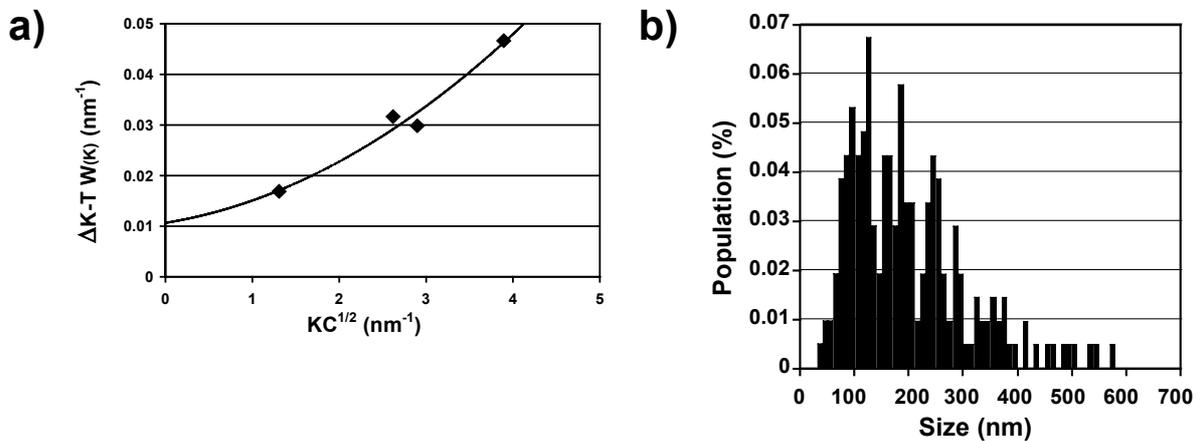


Figure IV.28. (a) Diagrammes W-H de Warren-Ungár et (b) distribution obtenue à partir des images MEB d'échantillons extrudés, polis et attaqués.

L'étude MET complète d'une zone d'un échantillon mince permet d'identifier tous les défauts présents ainsi que les relations d'orientation entre les grains. L'échelle d'observation est ici un ordre de grandeur plus faible que pour les observations MEB. La zone étudiée est représentée Figure IV.29. Par une série de micrographies à différentes orientations dans le microscope, il a été possible d'établir la carte des domaines diffractants correspondant à l'analyse DRX. Les joints de grains bordant les domaines diffractant apparaissent.

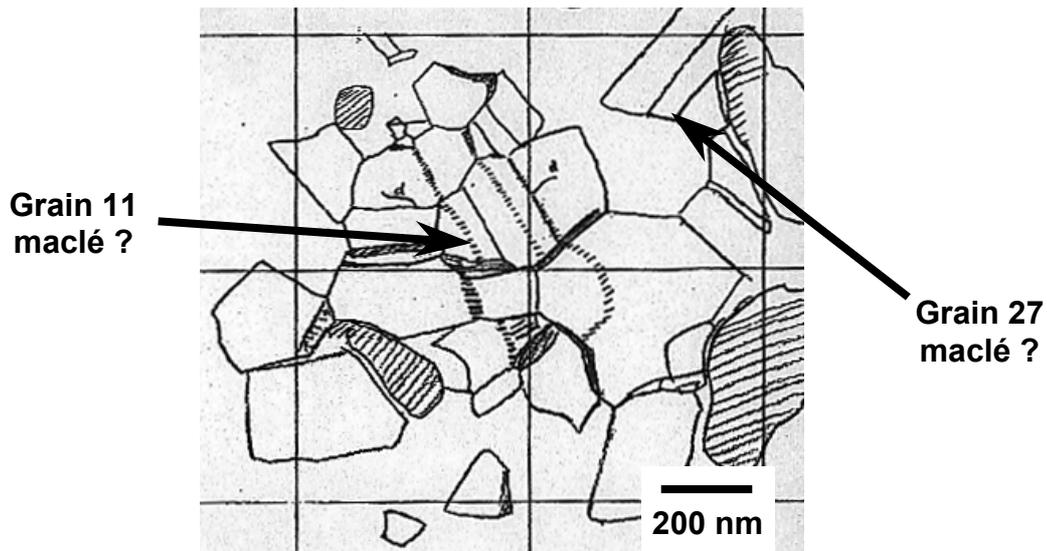


Figure IV.29. Cartographie manuelle obtenue à partir de micrographies MET d'une même zone à différentes orientations.

Deux configurations rappellent l'aspect des macles de croissance visibles dans le matériau fritté (grains n°11 et 27). Toutefois, ce qui ressemble à une paroi de macle présente un contraste qui n'était pas visible sur les micrographies du fritté (Cf. Figure IV.19). L'orientation du groupe en entier s'avère donc nécessaire. La technique utilisée est celle de l'orientation sur une projection stéréographique. Cette technique donne une orientation avec une précision de l'ordre du degré. Les orientations de chaque domaine adjacent sont représentées sur la Figure IV.30.

On a la confirmation que les parties 11(b) et 11(c) sont proches d'une relation de macle. C'est également vrai pour les parties 11(c) et 11(d) ainsi que 11(d) et 11(e). Par contre, 11(a) et 11(b) sont très proches en orientation. Pourtant, sur les micrographies, les parois séparant ces domaines ont une allure identique, présentant le même contraste alterné. C'est justement ce contraste qui explique les résultats obtenus. Il est typique d'une ligne de dislocation dont la ligne est parallèle au faisceau. On en conclut que la paroi qui sépare les parties 11(a) et 11(b) est un mur de dislocations rectiligne, qui induit une légère désorientation entre les deux parties d'un même grain.

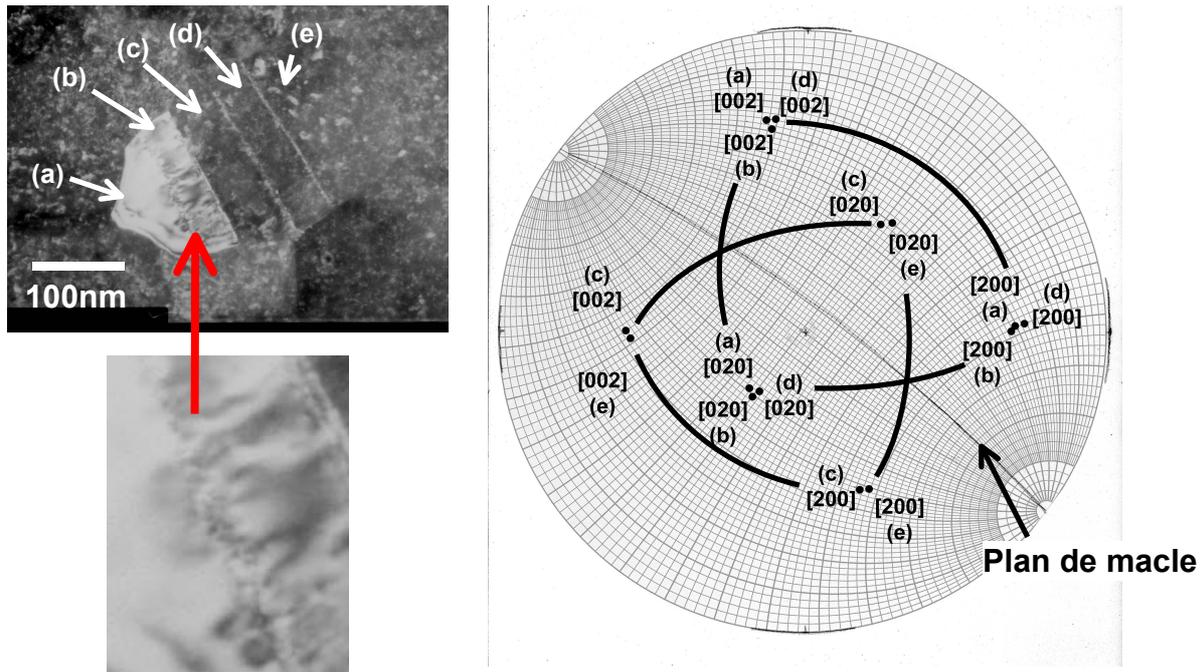


Figure IV.30. Grain 11abcde et son orientation sur la projection stéréographique.

Le nombre de dislocations que l'on compte dans le mur peut d'ailleurs être mis en relation avec la désorientation calculée, de manière qualitative étant donné le manque de précision de la mesure des angles sur la projection stéréographique. L'équation et le schéma suivant donnent le principe :

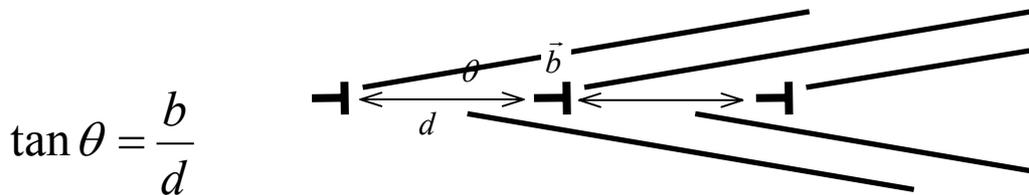


Figure IV.31. Equation de Franck reliant la distance entre les dislocations de vecteur de Burgers b et la désorientation provoquée et schéma montrant la polygonisation.

Plus le nombre de dislocations par unité de longueur est grand, plus la désorientation entre les grains sera prononcée. Pour le sous-joint séparant 11(a) et 11(b), on trouve un écart de 10 nm entre les dislocations, ce qui correspond à une désorientation théorique de 2° . Le calcul à partir des données obtenues au microscope donne une valeur du même ordre (voir la projection stéréographique) et confirme l'hypothèse initiale d'un mur de dislocations.

Ce contraste de dislocations est aussi présent sur les parois correspondant à des parois de macle. L'hypothèse est alors la suivante : les macles sont "chargées" en dislocations, ce qui provoque un écart à la relation de macle parfaite, visible également sur la projection

stéréographique. Ceci peut expliquer le fait que la méthode de Warren-Ungár donne une densité de macle nulle. La désorientation engendrée par la présence de dislocations dans le joint $\Sigma 3$ perturbe la cohérence de la diffraction pour toutes les familles de plans, à l'inverse d'un joint parfait. La relation de Franck est également utilisée pour relier la présence des dislocations à la valeur de la désorientation. On trouve un écart de 10 nm entre les dislocations dans la paroi de macle, ce qui correspond à une désorientation de $1,4^\circ$. La valeur issue de la lecture sur la projection stéréographique semble plus grande, mais cette différence n'est pas assez marquée pour rejeter l'hypothèse. Le grain 11 comporte donc deux types de sous-joints : un mur de dislocations et des parois de macle. Cette étude permet alors de reconnaître ce type de joints dans d'autres zones de la microstructure. La Figure IV.32 montre d'autres exemples de grains présentant les mêmes sous-joints et le même contraste de dislocations localisé sur les sous-joints.

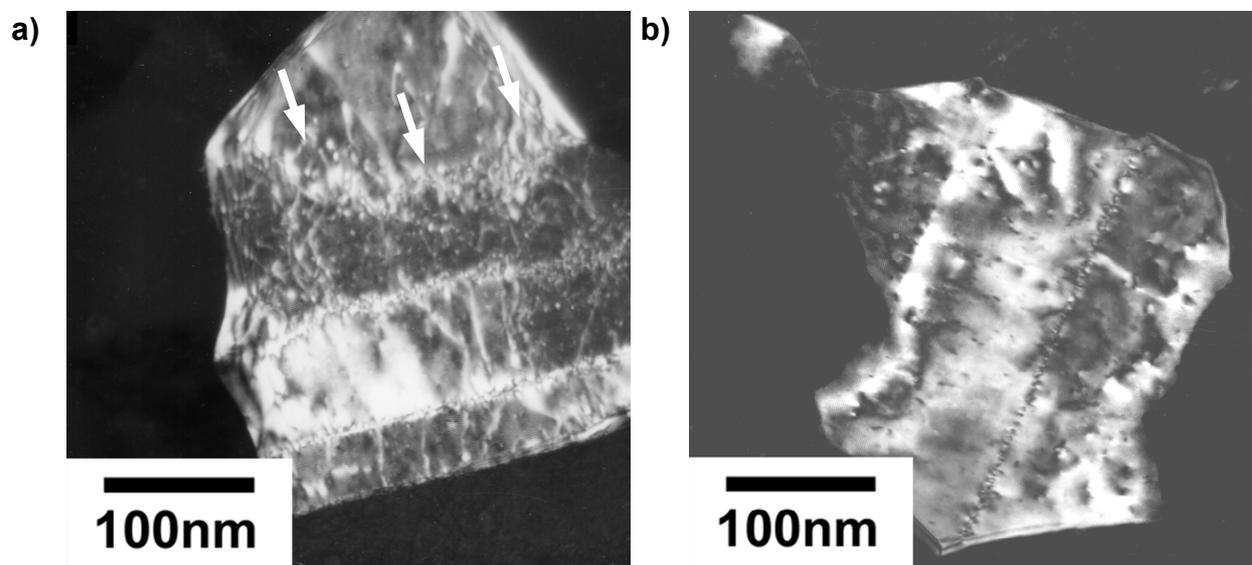


Figure IV.32. Autres exemples de sous-joints (micrographies MET en champ sombre).

La taille moyenne des grains peut alors être déterminée par comptage le long d'une ligne. La valeur trouvée est de 90 nm, identique à celle obtenue par l'analyse DRX. La présence des sous-joints peut également expliquer la valeur trouvée pour la taille des domaines déterminée à partir des images MEB : le polissage électrochimique n'attaque probablement pas les sous-joints, ne faisant apparaître que les joints généraux de la microstructure et décalant la distribution vers les valeurs élevées de taille de grains. La taille moyenne des grains est alors évaluée à 90 nm.

Activité des dislocations

L'analyse DRX montre la présence de dislocations par la faible dispersion autour de l'ajustement de la fonction quadratique sur le diagramme W-H de Warren-Ungár. Les micrographies MET confirment cette hypothèse et lèvent l'équivoque sur l'activité des

dislocations lors de la déformation provoquée par l'extrusion. La figure suivante montre un exemple de grains dans lequel des dislocations de matrice sont visibles, ainsi qu'un réseau de dislocations extrinsèques dans le joint de grains :

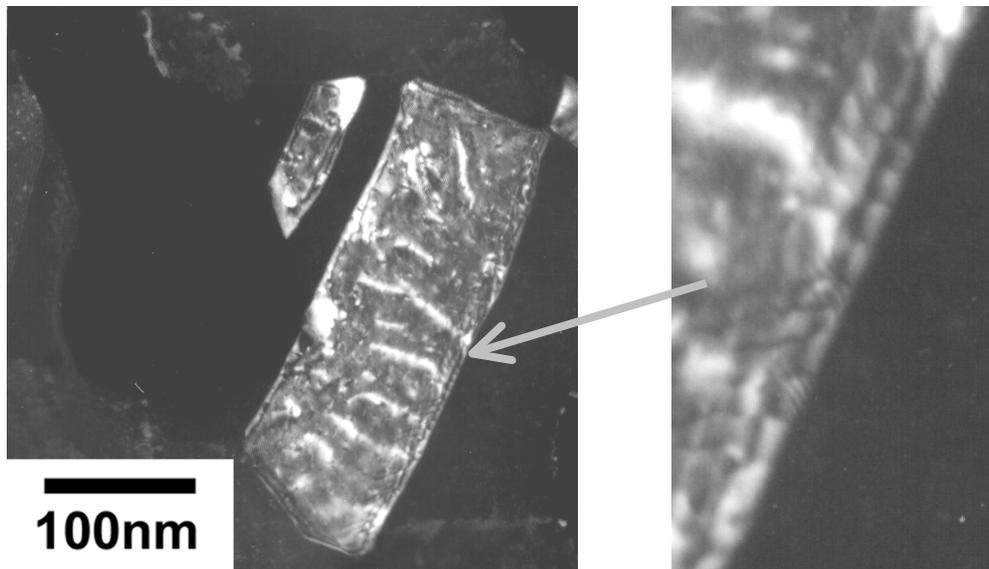


Figure IV.33. Dislocations intragranulaires et intergranulaires (micrographies MET en champ sombre).

Les dislocations dans le grains semblent s'arranger perpendiculairement aux parois de macle. Ceci ressemble à un empilement de dislocations, probablement attachées par leur extrémité à l'une des parois proches. Une configuration identique est visible également sur la Figure IV.32. Il est envisageable que la source soit dans le joint de grains bordant l'extrémité inférieure du grain. Cette observation va dans le sens de la théorie exposée par [Cheng '03] relative à l'existence d'un domaine de tailles de grains dans lequel ce sont les sources de dislocations dans les joints de grains qui gouvernent le comportement mécanique. Les dislocations dans les joints de grains peuvent quant à elles provenir de l'absorption de dislocations de matrice bloquées dans leur déplacement par le joint en question, ou alors être des débris laissés par des dislocations se déplaçant perpendiculairement au joint et ancrées dans le joint par une extrémité (situation de la Figure IV.33). Beaucoup de scénarii sont possibles à partir de cette seule micrographie, aussi nous arrêterons nous au constat de la présence de dislocations dans la microstructure du matériau extrudé.

2.5.3. Origine des sous-joints

La question s'est posée de savoir ce qu'induit l'extrusion comme changements microstructuraux. Il n'y a déjà pas de fractionnement des grains au sens de Valiev et des méthodes de déformation sévère par extrusion coude. La déformation équivalente de Von Misès provoquée par l'extrusion dans notre cas est de l'ordre de 0,66, alors que pour obtenir l'échelle

submicronique par déformation intense, les déformations équivalentes sont de l'ordre de 10. Il n'y a pas non plus de recristallisation dynamique du fait d'une augmentation négligeable de la température lors du procédé. Ce résultat est d'ailleurs supporté par la taille des domaines définis par les joints généraux, qui ne change pas entre le matériau fritté et le matériau extrudé (~150 nm). Les macles sont trop larges pour être des macles de déformation, et de ce fait doivent être les mêmes que celles observées dans le matériau fritté. Finalement, les transformations visibles de la microstructure pendant l'extrusion sont la génération de dislocations qui viennent décorer les parois de macle ou former des murs de dislocations. Le fait que les sources de dislocations soient dans les joints de grains est probable, même si aucune autre observation dédiée à cet aspect n'a été faite. La microscopie in-situ serait une technique envisageable pour explorer l'hypothèse.

IV.2.6. INFLUENCE DU RECUIT

2.6.1. Croissance ?

Pour un recuit dans les conditions décrites au §IV.1.5, les images MEB d'un échantillon avant et après sont identiques, mis à part une couche d'oxyde qui apparaît à la surface malgré les précautions prises. Par contre, l'analyse DRX montre deux choses. Premièrement, la dispersion autour de l'ajustement d'une fonction quadratique sur le diagramme W-H de Warren-Ungár est toujours aussi faible, ce qui montre que des dislocations sont encore en quantité dans la structure. Ceci n'est pas étonnant quand on sait que la température d'un revenu sur le cuivre est au-dessus de 300°C. La température du recuit appliqué aux éprouvettes après extrusion n'est pas assez haute pour relaxer les dislocations. L'autre remarque est que l'analyse DRX montre une taille de grains plus importante après recuit. Bien que ces deux diagrammes aient été obtenus sur des échantillons provenant de deux barreaux différents, ce qui jette un doute sur le résultat, on peut supposer que la température était assez élevée pour finalement provoquer le début de la croissance des grains. Des observations directes au MET ont donc été menées, cette-fois sur deux échantillons provenant du même barreau de nCu après extrusion.

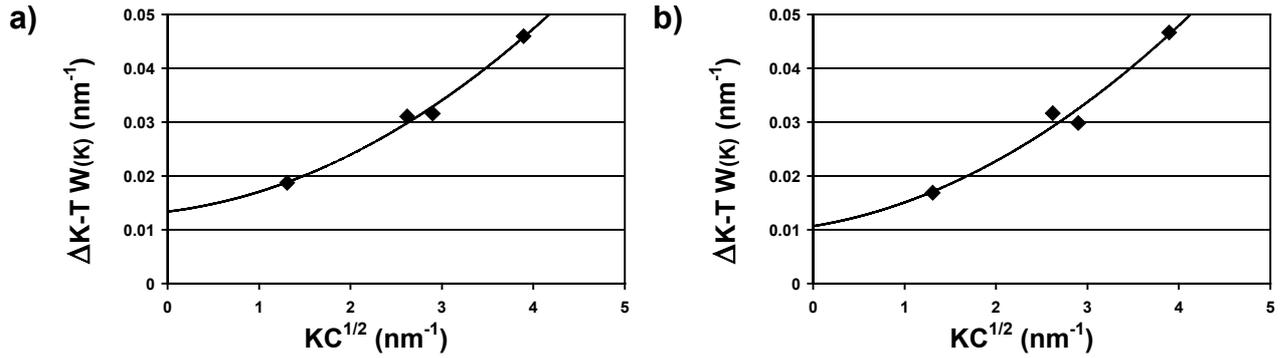


Figure IV.34. Diagrammes W-H de Warren-Ungár avant et après recuit.

Les observations MET montrent que les grains croissent légèrement lors du recuit. On trouve néanmoins toujours les mêmes configurations de dislocations que dans le matériau avant recuit :

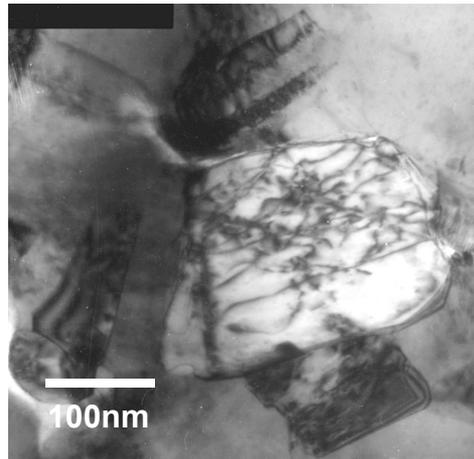


Figure IV.35. Exemple de configuration de dislocations dans un grain du matériau recuit (micrographie MET en champ clair).

La taille de grains se définit donc toujours de la même manière après le recuit et se situe entre 90 et 110 nm avant essai mécanique.

IV.2.7. CONCLUSION SUR LA MICROSTRUCTURE AVANT ESSAIS MECANIQUES

L'extrusion est une opération qui induit une déformation et par conséquent la microstructure qui est présentée ici est une microstructure déformée. Il est donc indéniable que les dislocations participent à la déformation des grains nanostructurés. Par contre, rien ne permet d'affirmer que ce soit le mécanisme qui gouverne la déformation. Les essais mécaniques couplés à la caractérisation post-mortem des échantillons déformés vont apporter les informations complémentaires nécessaires à la compréhension de la déformation. L'idée reste présente des

sources de dislocations dans les joints de grains. Il est probable que l'état de déformation du matériau, significatif du fait de l'extrusion, va influencer les propriétés mécaniques. En particulier la densité de dislocations déjà introduites dans le matériau aura un rôle certain.

Le tableau suivant récapitule les tailles de grains, densités et taux de maillage pour les différentes étapes de l'élaboration :

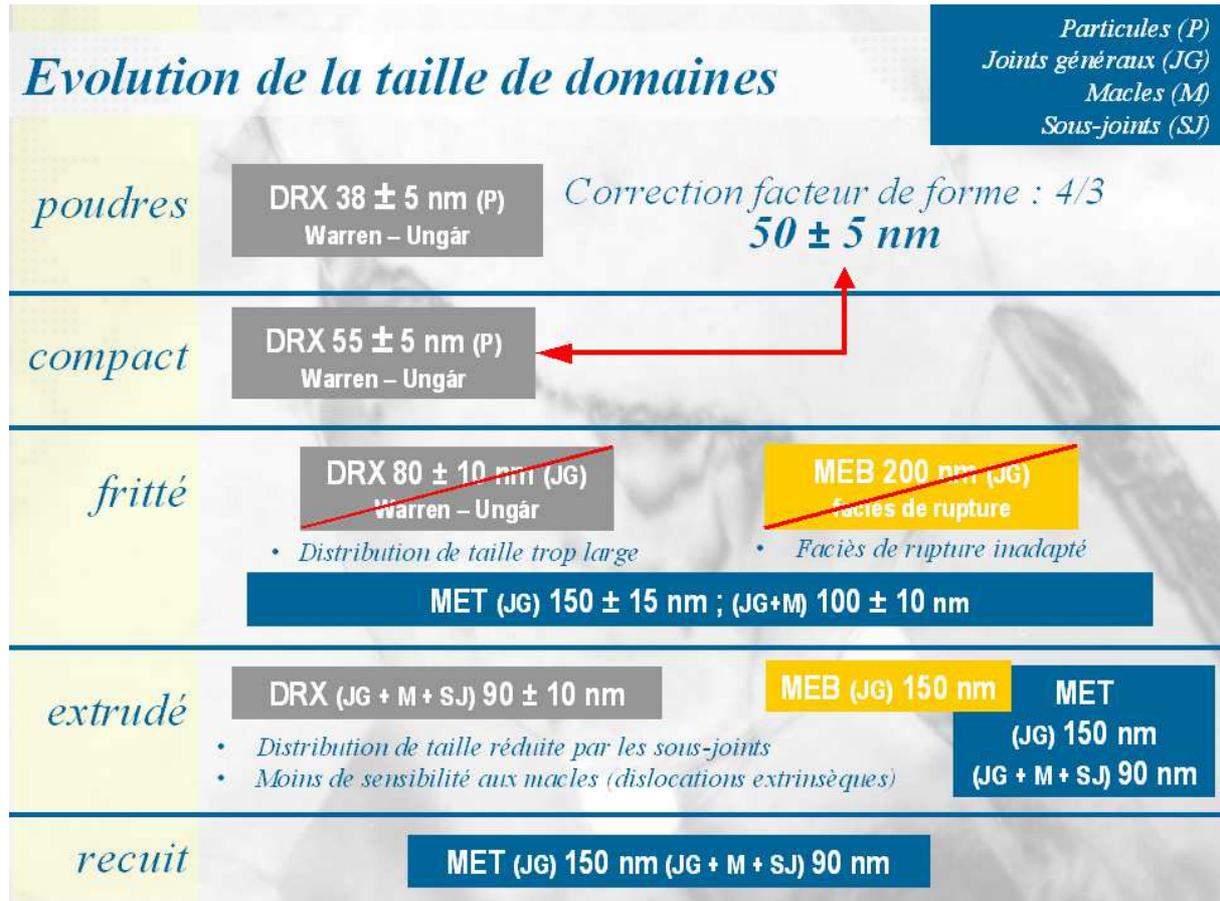


Tableau IV.5. Tableau récapitulatif des résultats de caractérisation du matériau à ses différentes étapes d'élaboration.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

V.1. Propriétés d'écoulement en traction

V.1.1. CHOIX DE LA METHODE DE CARACTERISATION MECANIQUE

Le principal inconvénient de la métallurgie des poudres dans l'obtention d'un matériau est la difficulté d'arriver à le densifier complètement. Même quand la densité maximale est atteinte en refermant les cavités, les surfaces internes ne sont pas toujours liées chimiquement et fragilisent de ce fait le matériau. Il faut travailler en température et en pression pour arriver à souder les parois internes des cavités par la seule sollicitation mécanique.

Cette porosité résiduelle va avoir une influence néfaste sur les caractéristiques mécaniques du matériau quand il est testé en traction, principalement sur le module d'Young et sur la ductilité à rupture. Le test de traction est donc une épreuve probatoire pour juger des possibilités de mise en œuvre du matériau. De plus, les problèmes d'instabilité de déformation, la striction, la ductilité sont des caractéristiques à étudier en traction, également dans un but de comparaison avec d'autres nanomatériaux massifs issus de différentes méthodes de synthèse. Les essais de traction sont donc nécessaires.

Par contre, les caractéristiques du matériau sous contrainte comme la limite élastique, la limite d'écoulement, la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation sont parfaitement étudiables en compression, sous réserve de vérifier que le comportement est bien le même en traction. D'un point de vue pratique, la porosité n'influe que peu en compression sur le comportement du matériau, les cavités ayant tendance à se refermer sous l'effet du tenseur des contraintes. Les variations de densité d'un échantillon à l'autre ne sont donc pas critiques. C'est un avantage par rapport à la traction où seuls les échantillons les plus denses peuvent être testés sans une rupture précoce pendant l'essai. La majeure partie des essais mécaniques ont donc été menés en compression.

Bien sûr, une étude complète des propriétés mécaniques requiert d'autres types d'essais, plus ciblés vers la détermination de telle ou telle caractéristique mécanique et in fine des mécanismes de déformation. L'étude que nous présentons ici sert à poser les bases du comportement mécanique du matériau et apporter la caractérisation structurale après déformation permettant d'avancer des hypothèses sur les mécanismes de déformation.

V.1.2. ESSAIS DE TRACTION

1.2.1. Conditions opératoires

Nous avons essayé de respecter autant que possible les normes relatives aux dimensions des éprouvettes. La partie utile, de diamètre 3 mm et de longueur 15 mm garantit un comportement représentatif du matériau en s'affranchissant des problèmes de qualité de surface et en minimisant la contribution de l'énergie de surface au comportement mécanique. Le problème des essais de traction sur microéprouvette est en général leur grande sensibilité aux défauts de surface. Une fissure qui s'ouvre à partir de l'un de ces défauts a de grandes chances de conduire à la rupture catastrophique de l'éprouvette. Dans notre cas, un diamètre de 3 mm est suffisant pour s'affranchir de l'influence des microdéfauts de surface. Si rupture catastrophique il y a (sans parler des instabilités de déformation), elle ne devra être imputée qu'à un défaut structural dû au mode de synthèse, et pas à un artefact de préparation de l'éprouvette.

L'asservissement de la machine de traction se fait par la vitesse de la traverse. Cette vitesse est fixée et reste constante au cours de l'essai. Par conséquent, la vitesse de déformation vraie de l'éprouvette pendant l'essai n'est pas rigoureusement constante du fait de l'élongation de l'éprouvette. Ceci aurait pu être rendu possible par un ajustement de la vitesse de la traverse en fonction de la déformation enregistrée par l'extensomètre mais le logiciel de pilotage n'est pas conçu pour cela, notamment pour la gestion des paramètres PID. Dans tous les cas, la vitesse de déformation, même variable, est connue en chaque point de la courbe. Du fait de la mesure de la déformation par l'extensomètre, il n'y a pas besoin de déterminer la rigidité de la machine.

1.2.2. Description du comportement en traction

L'objectif était de réaliser au moins un essai de traction complet pour vérifier les différences de comportement entre la traction et la compression. Les différents stades de l'élaboration détaillés précédemment sont difficiles à contrôler, d'où la difficulté d'obtenir des éprouvettes de traction ne montrant pas de rupture précoce. De surcroît, la partie utile des éprouvettes correspond au centre du barreau, qui est la zone la moins densifiée au cours de l'extrusion. L'analyse du comportement en traction présentée dans ce chapitre repose donc sur peu d'essais. Un essai de traction s'est prolongé jusqu'à 12 % de déformation, les autres courbes couvrent le domaine élastique et la consolidation, presque jusqu'au plateau de déformation à contrainte constante. Les essais prématurément interrompus permettent néanmoins de confirmer l'allure de la courbe complète, au moins dans ce domaine de déformation. La vitesse de déformation pour le premier essai de traction a été choisie volontairement très lente, pour éviter

qu'une mise en régime trop rapide ne provoque des fissures prématurées et une rupture catastrophique.

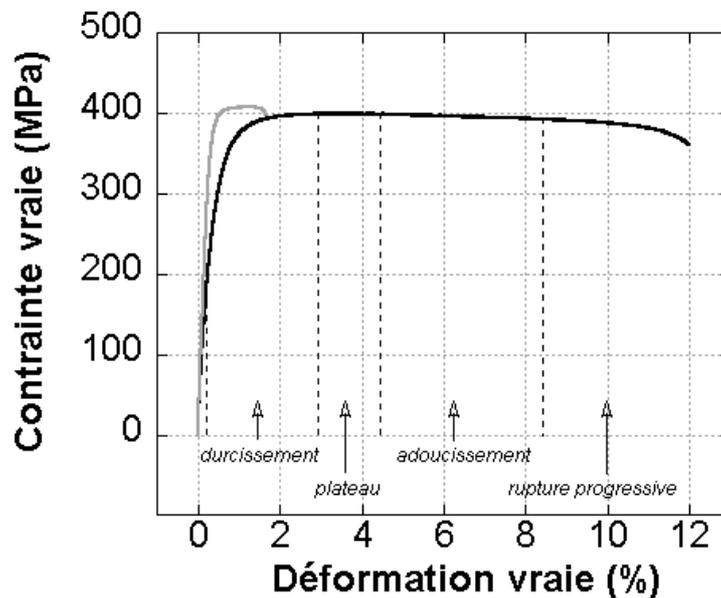


Figure V.1. Courbe de traction du nCu (en noir) en contrainte vraie – déformation vraie à $5 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$. En gris, une courbe de cuivre microstructuré écroui.

Le comportement en traction à très faible vitesse est caractérisé par différents domaines de déformation :

- un domaine élastique (0 – 0,2 %),
- un domaine de durcissement modéré (0,2 – 3 %),
- un plateau à contrainte constante (3 – 4,5 %),
- un adoucissement linéaire (4,5 – 8,5 %),
- une rupture progressive (8,5 – 12 %).

La courbe de traction ne permet pas une détermination précise du module d'Young. Toutefois, le calcul par la pente du domaine élastique donne une valeur du module entre 110 et 140 GPa, ce qui englobe la valeur de 130 GPa du cuivre microstructuré. L'imprécision de la mesure nous empêche de savoir si le module d'Young du cuivre nanostructuré est inférieur à celui du cuivre micro, hypothèse souvent soulevée dans le cas des matériaux poreux mais également dans le cas des métaux nanostructurés. En superposant les deux courbes (Cf. Figure V.1), on ne distingue pas de différence de pente entre les deux matériaux.

Le domaine de consolidation s'étend sur presque 3 % de déformation. Ce comportement est confirmé à plus grande vitesse de déformation (10^{-4} s^{-1}) :

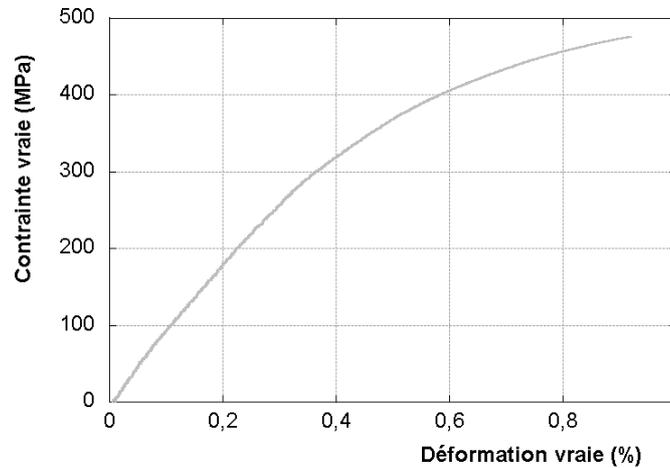


Figure V.2. Courbe de traction du nCu à 10^{-4} s^{-1} .

Ce durcissement, que l'on caractérise par le coefficient n défini par la relation $\sigma = k\varepsilon^n$, varie de 1 pour la partie linéaire à 0 quand la contrainte devient constante (plateau). Cette variation progressive se retrouve également sur la courbe du cuivre microstructuré écroui mais sur une plage beaucoup moins étendue de déformation, entre 0,2 % et 1 %. Pour cette raison le durcissement est qualifié de "modéré" pour le cuivre nanostructuré, en référence au comportement du cuivre écroui. Dans le cas du cuivre déjà écroui, le durcissement par écrouissage n'est plus possible car le matériau a atteint la densité de dislocations maximale, la variation de n correspond à une mise en régime de la déformation. La même hypothèse peut être reprise pour le cuivre nanostructuré, avec la mise en régime d'un mécanisme sous-jacent différent, qui s'étend sur un domaine de déformation plus large (0,2 % - 3 %).

Le plateau se définit comme un domaine où la contrainte varie de moins de 2 MPa autour d'une valeur égale à 399 MPa. Si la forme de la courbe est la même pour de plus grandes vitesses de déformation, la valeur de contrainte du plateau à 10^{-4} s^{-1} est par contre beaucoup plus élevée. En extrapolant, on trouve une valeur supérieure à 500 MPa, ce qui montre une sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation plus élevée que pour le cuivre microstructuré. Ce résultat est vérifié par les essais de compression détaillés plus loin dans l'analyse.

L'adoucissement du matériau est linéaire, de pente $-1,7 \text{ MPa par } \%$. Il n'y a pas de striction visible à ce stade de la déformation. Ce n'est que lorsque la contrainte commence à décroître fortement qu'une légère striction est détectable. La rupture n'est pas brutale, mais progressive.

1.2.3. Faciès de rupture

Les observations MEB des faciès de rupture amènent les éléments nécessaires pour comprendre la nature du mécanisme de fracture.

Pour l'éprouvette déformée à $5.10^{-6}s^{-1}$, le faciès de rupture est ductile, présentant des cupules très petites de diamètre moyen de l'ordre de 300 nm. La surface de rupture n'est pas plane, comme on peut le constater sur la figure suivante :

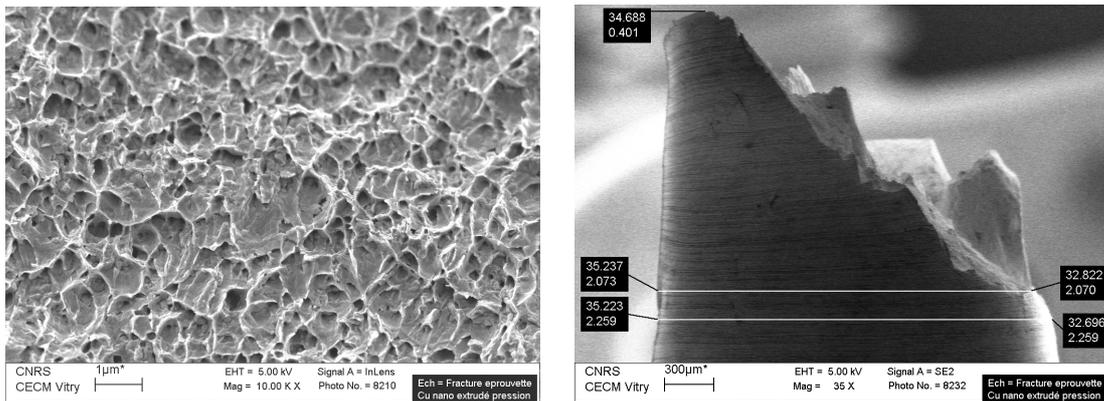
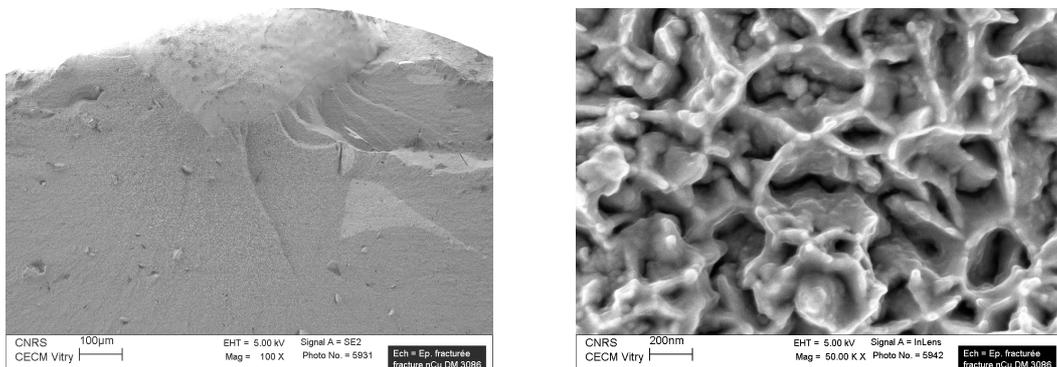


Figure V.3. Faciès de rupture de l'éprouvette nCu déformée à $5.10^{-6}s^{-1}$.

Il n'y a pas eu de propagation brutale d'une fissure, ce qui se serait traduit par une brusque chute de la contrainte sur la courbe de déformation. La rupture a probablement eu lieu de manière classique par développement et coalescence de cavités.

Le faciès de rupture d'une éprouvette ayant rompu après moins de 1 % de déformation en traction diffère sur certains points. La rupture a été brutale, et on distingue la propagation de la fissure à partir d'un point situé à la périphérie de l'échantillon. Les cupules sont de plus petites tailles.



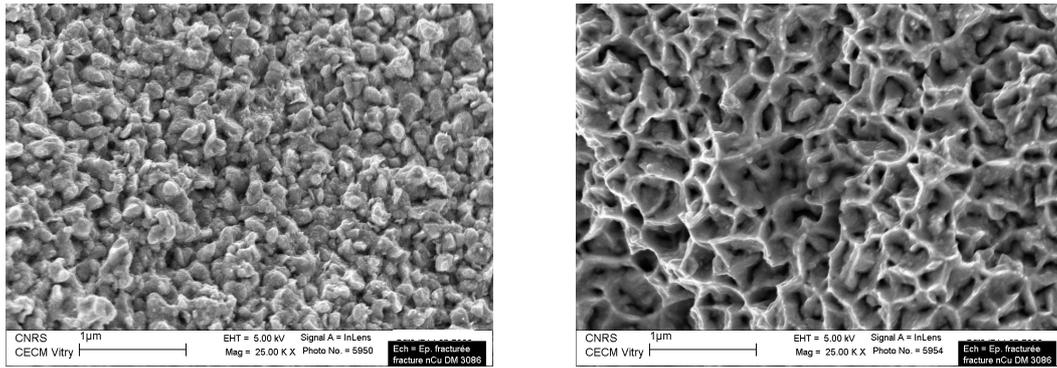


Figure V.4. Différentes vues du faciès de rupture d'une éprouvette nCu de densité 96 %.

Ces cavités n'ont vraisemblablement pas eu le temps de coalescer pour mener à une rupture progressive de l'échantillon. Certaines zones de la surface de rupture (Cf. Figure V.4) ont un caractère fragile, sans cupules, qui ressemble aux images de fracture intergranulaire du matériau fritté. C'est l'indication d'un frittage non homogène dans tout l'échantillon. On distingue par ailleurs très bien des grains de très petites tailles (< 60 nm) sur certaines images. Le caractère de la rupture est néanmoins en grande majorité ductile.

V.1.3. ANALYSE DU COMPORTEMENT EN TRACTION

Unicité

Ce résultat est unique. Aucun essai de traction sur éprouvette de grande taille n'avait été réalisé sur du cuivre pur pour une taille de grains en dessous de 100 nm. Le fait qu'il n'ait pas été possible pour nous jusqu'à maintenant de reproduire cet essai montre également la difficulté de l'élaboration. Toutefois, il faut souligner que le processus d'élaboration tel que décrit précédemment dans ce manuscrit n'est pas optimisé, tout en ayant néanmoins permis d'obtenir un barreau suffisamment dense et vierge de défauts pour réaliser un essai de traction.

Originalité

Le comportement mécanique identifié en traction est hors du commun sur plusieurs points. De manière purement comparative, le cuivre nanostructuré étudié ici répond au paradoxe de Valiev en alliant une forte limite d'écoulement et une ductilité conséquente, tout comme le font les matériaux élaborés par déformation sévère (Cf. §I.1.1). Par contre, dans le cas du cuivre obtenu par SPD, une grande partie de l'élongation se fait après une striction franche de l'éprouvette [Wang '02], ce qui n'est pas le cas pour notre matériau. C'est là que réside l'originalité du comportement.

La courbe de traction représentée Figure V.1 montre des caractéristiques d'élasto-plasticité quasiparfaite. Beaucoup de modèles de déformation des métaux reposent sur

l'hypothèse d'un matériau qui présenterait un domaine élastique suivi d'une déformation plastique homogène, très étendue, à contrainte constante. Certains matériaux superplastiques répondent à ces critères sous réserve de les déformer à température élevée ($\sim 0,4 T_f$). A température ambiante, les matériaux très déformés présentent en général la même allure de courbe en traction, avec un plateau de déformation à contrainte constante, mais avec une déformation plastique de quelques % seulement suivie d'une striction se produisant rapidement. Le cuivre pur écroui testé en traction est un bon exemple de cette tendance :

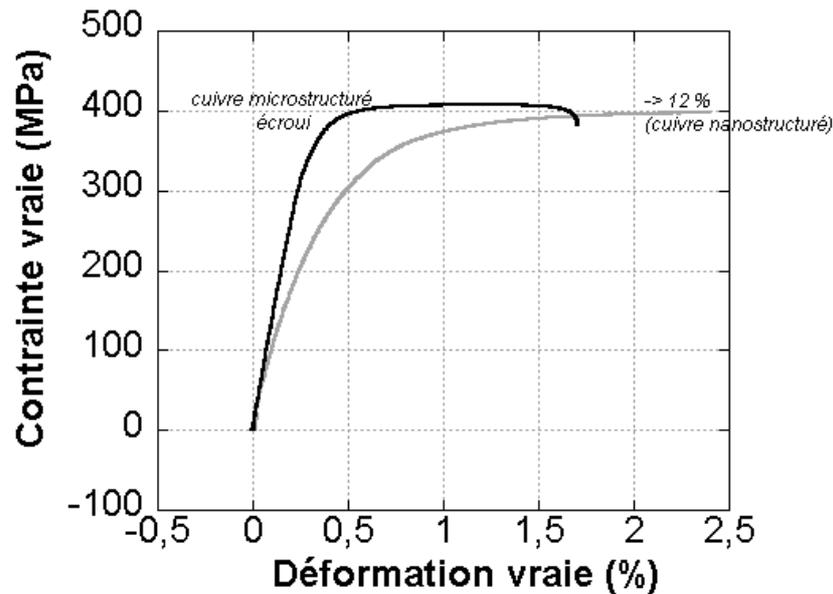


Figure V.5. Comportement en traction d'un cuivre OFHC écroui. La courbe ne montre que la déformation avant striction.

Le cuivre nanostructuré semble répondre à tous les critères de l'élasto-plasticité, mis à part le faible adoucissement linéaire constaté à partir de 4,5 % de déformation. Ce résultat a fait l'objet d'une publication dans le journal *Science* [Champion '03a].

Discussion

Le fait que la déformation soit homogène sur la majeure partie de la courbe soulève le problème des instabilités de déformation. La loi qui régit l'apparition d'une striction pendant la déformation en traction est le critère de Considère : quand la pente de la courbe devient égale à la valeur de la contrainte en ce point, la striction apparaît, ce qui se traduit par la relation :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = \sigma \quad (\text{en contrainte et déformation vraie})$$

Ce critère se vérifie à la fois pour du cuivre pur écroui et du cuivre pur recuit sur les courbes suivantes. L'intersection de la dérivée avec la courbe de traction intervient légèrement en avant du point de contrainte maximale, mais correspond au point où la force est la plus élevée.

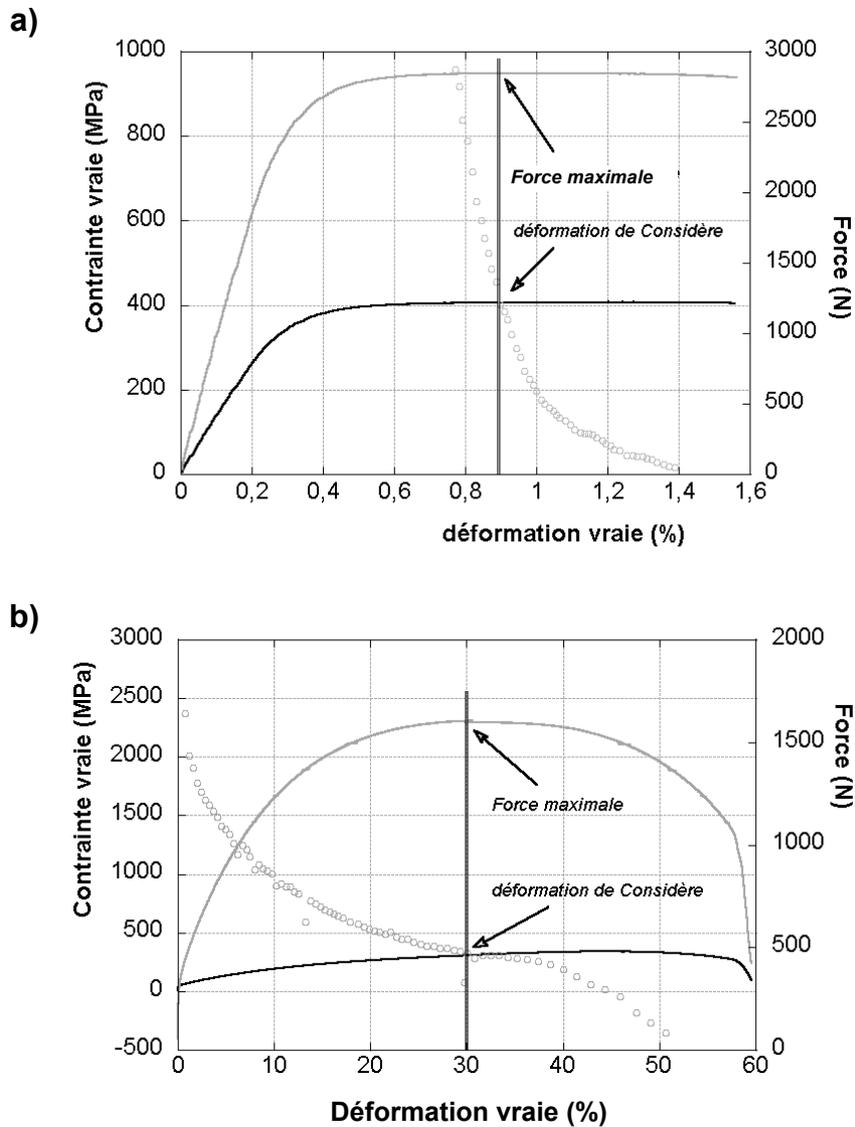


Figure V.6. Application du critère de Considère pour le cuivre pur (a) déformé et (b) recuit.

Par contre, ce n'est plus valable pour le cuivre nanostructuré. La figure suivante montre que la déformation à laquelle la striction devrait commencer est faible, comparable avec la limite du cuivre micro écroui.

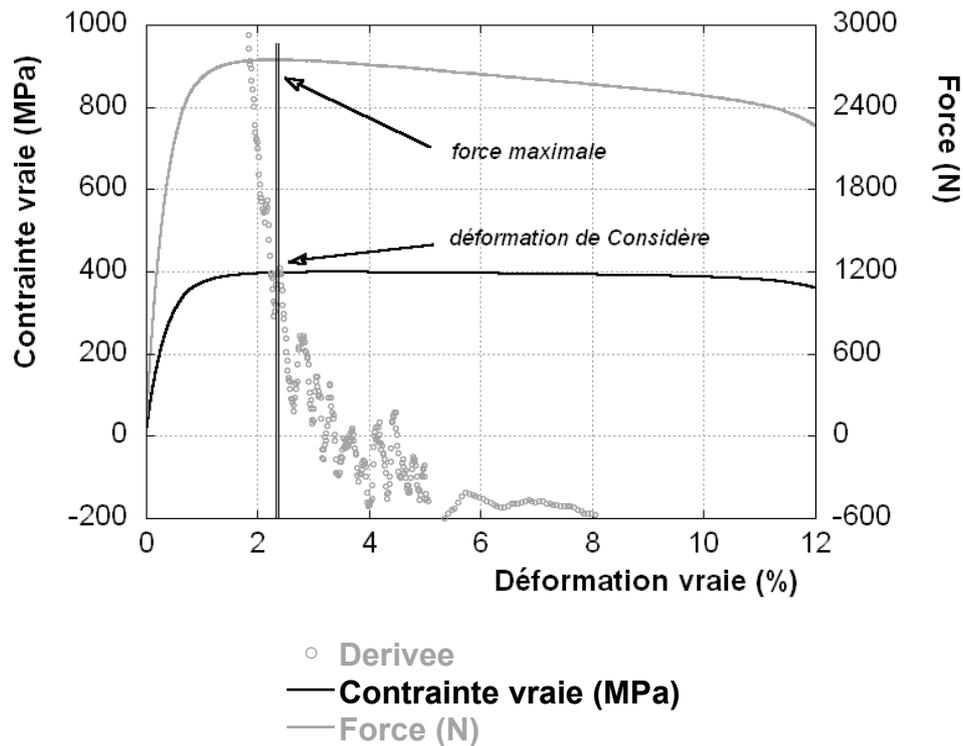


Figure V.7. Application du critère de Considère pour le cuivre nanostructuré.

Or, la striction n'apparaît pas, tout juste une légère localisation de la déformation est visible quand la rupture progressive de l'éprouvette est déjà engagée (élongation > 10 %). Les observations au MEB permettent d'avoir une mesure précise de la réduction de section après essai. La section initiale de l'éprouvette était de 2,94 mm. Le diamètre en bord de cassure est de 2,53 mm, soit une réduction de moins de 15 % dans cette zone de l'éprouvette. Pour une déformation homogène de 12 %, la réduction de section sur toute la partie utile de l'éprouvette serait de 6 %.

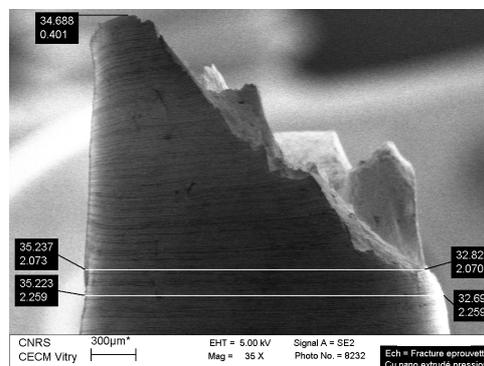


Figure V.8. Observations de la zone de réduction de section.

Ce non-respect du critère de Considère amène à penser que le matériau est moins sensible au développement des instabilités de déformation. Une explication possible pourrait être une sensibilité à la vitesse de déformation plus élevée que pour le cuivre microstructuré, hypothèse soutenue par les valeurs de contrainte au plateau différentes pour les tractions réalisées à 5.10^{-6}s^{-1} et à 10^{-4}s^{-1} . Il faudra dans ce cas examiner les résultats vis-à-vis du critère de Hart¹, qui fait intervenir le coefficient m défini au §I.2.1. Ceci implique de déterminer ce coefficient par des essais appropriés. Une autre possibilité, suggérée lors des discussions ayant suivi la publication de ces résultats, serait que la striction est diffuse le long de l'éprouvette, non détectable visuellement. La théorie de la striction diffuse (*diffuse necking* en anglais) prévoit que la contrainte doit former un plateau puis diminuer progressivement avant qu'une striction franche n'apparaisse [Melander '80]. La striction diffuse est censée commencer selon le critère de Considère, l'élongation entre le point de Considère et la striction franche étant dépendante du coefficient m . Ceci rend nécessaire la détermination de m au même titre que pour l'hypothèse du critère de Hart.

Par contre, l'adoucissement linéaire ne s'expliquerait pas par la striction diffuse, dans la mesure où on l'observe également en compression comme cela est décrit dans la section suivante. D'autres mécanismes peuvent expliquer l'adoucissement, comme la croissance dynamique des grains pendant la déformation, ce qui diminuerait la contrainte selon une relation de type Hall-Petch avec la contrainte inversement proportionnelle à la taille de grains. Ce sont les observations en microscopie électronique à transmission qui apporteront les éléments nécessaires pour statuer sur ce point (Cf. §V.3.1).

Mécanismes

Les caractéristiques en traction et les considérations sur l'activité des dislocations dans notre matériau amènent à rejeter les mécanismes classiques d'interaction entre dislocations invoqués habituellement pour expliquer le comportement mécanique des métaux CFC. La caractérisation du matériau après extrusion a montré que les dislocations sont actives, ayant leurs sources probablement dans les joints de grains. Le maillage n'est pas exclu non plus, sans toutefois être pressenti comme le mécanisme prédominant. Une activité classique de dislocations peut encore se produire dans les plus gros grains de la distribution de tailles (500-700 nm) au début de la déformation, mais la proportion de ces grains de grande taille par rapport à l'ensemble de la population est très faible, loin des 25 % à l'origine de la ductilité exceptionnelle du cuivre

¹ Le critère de stabilité de Hart est plus précis que le critère de Considère car il intègre un paramètre temporel, la vitesse de déformation, à travers le paramètre m . Un troisième critère existe, celui de Campbell, basé sur d'autres considérations et qu'il conviendra d'examiner à l'avenir.

"nanostructuré" rapportée par Wang *et al.* [Wang '02]. La caractérisation post-mortem des échantillons est donc essentielle pour nous renseigner sur le ou les mécanismes actifs durant la déformation.

V.1.4. SUITE DE L'ETUDE EN COMPRESSION

Suite aux considérations précédentes sur les essais de traction, il nous a semblé judicieux de poursuivre l'étude des propriétés mécaniques du cuivre nanostructuré par la détermination du coefficient m , représentatif de la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation. La caractérisation post-mortem vient ensuite pour confirmer ou infirmer les hypothèses relatives aux mécanismes de déformation actifs. Le but se limitera à apporter des éléments de compréhension pour appréhender le comportement en traction à température ambiante. La compréhension globale des propriétés mécaniques du matériau nécessiterait d'autres types d'essais, en température notamment ; ceci fait partie de la thèse en cours de Cécilie Duhamel au CECM.

V.2. Propriétés d'écoulement en compression

V.2.1. DETERMINATION DE m PAR SAUTS DE VITESSE

La détermination du coefficient m peut se faire de plusieurs manières. La plus simple consiste à pratiquer plusieurs essais de traction ou compression, à différentes vitesses. Pour des raisons d'économie de matière, on peut procéder par sauts de vitesse au cours d'un seul et même essai, ce qui garantit de surcroît des conditions expérimentales identiques, à l'inverse de deux essais menés successivement. Nous avons choisi d'appliquer les sauts de vitesse en compression plutôt qu'en traction pour les mêmes raisons d'économie de matière. Les résultats sont-ils les mêmes selon la technique utilisée ? Il faut au minimum que les comportements soient identiques en traction et en compression (allure de courbes, niveaux de contrainte).

D'autre part, la technique des sauts de vitesse donne des valeurs de m à travers la relation $\sigma \propto \dot{\epsilon}^m$, mais déterminées à différents taux de déformation. Si la microstructure évolue vite, si le mécanisme change pendant l'essai, alors la valeur de m peut varier. Une méthode pour vérifier ce point consiste à osciller entre deux vitesses au cours d'un essai, ceci permettant de déterminer la même valeur de m à différents niveaux de déformation. Si l'on trouve la même valeur, alors on peut en conclure que la microstructure n'évolue pas suffisamment pendant l'essai pour modifier la réponse du matériau à un changement de vitesse de déformation, ce qui permet la comparaison des valeurs de m déterminées en différents points de la courbe.

Enfin, si l'on se réfère à l'étude des matériaux superplastiques développée dans le §I.2.1, m est susceptible de prendre des valeurs différentes selon la gamme de vitesse de déformation. Il

va donc être intéressant d'explorer la gamme de vitesses la plus large possible avec la technique utilisée. Par contre, comme le point de pente maximale sur la courbe sigmoïde $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ se décale vers les faibles vitesses quand la température diminue, (Cf. §I.2.1), il est plus judicieux de situer la gamme de vitesses à explorer dans le domaine quasistatique, typiquement entre 10^{-5}s^{-1} et 10^{-2}s^{-1} . Plus la valeur de m sera grande, plus l'erreur sur sa mesure sera faible.

2.1.1. Sauts oscillants

Méthode de mesure

Les deux vitesses sélectionnées pour les sauts oscillants ont été choisies dans le domaine quasistatique, et différentes d'un ordre de grandeur : 10^{-5}s^{-1} et 10^{-4}s^{-1} . Un facteur 10 entre les deux vitesses devrait provoquer une variation notable de la contrainte, réduisant ainsi l'erreur sur la mesure.

La courbe obtenue est présentée ci-après :

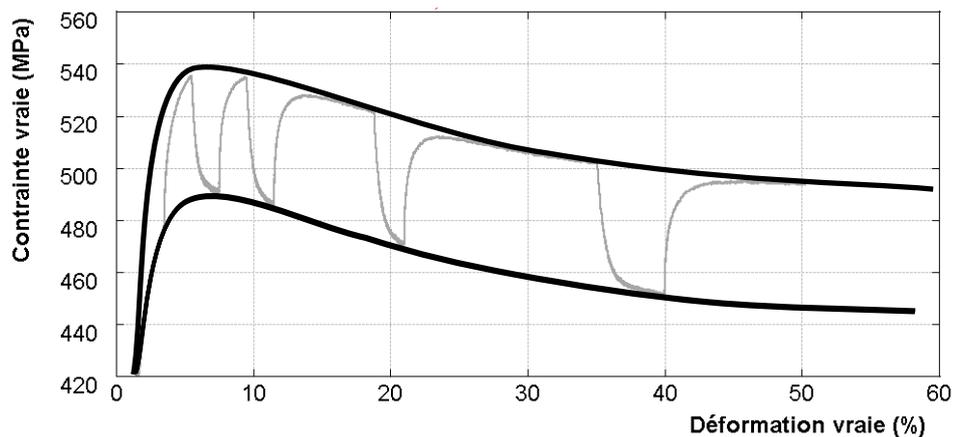


Figure V.9. Courbe de sauts de vitesse oscillants en compression sur le cuivre nanostructuré.

Etant donné le temps de réaction du matériau, l'élongation progresse pendant le saut de vitesse, avant que la contrainte ne se stabilise. Pour déterminer m à déformation égale, il faut extrapoler l'une des deux branches de la courbe. Pour simplifier, nous avons extrapolé graphiquement (courbes de Bézier) ce que seraient les courbes d'un point de vue global, ce qui permet de mieux apprécier la tendance générale et commettre une erreur moindre sur l'extrapolation de la courbe.

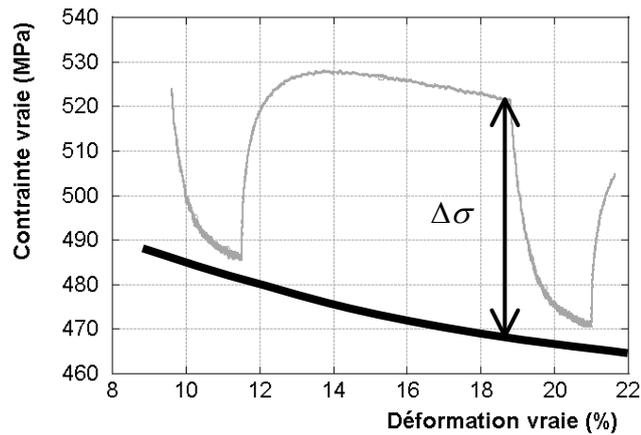


Figure V.10. Extrapolation de la courbe et détermination de la différence de contrainte.

Sur la machine utilisée, la vitesse de la traverse est maintenue constante. Comme cela a été souligné pour la traction, la vitesse de déformation de l'échantillon n'est pas à proprement parler constante mais peut être déterminée à chaque instant. Cette correction de la vitesse est utilisée pour calculer la valeur de m . L'erreur la plus grande est commise quand les deux valeurs de contrainte sont obtenue à partir des courbes d'extrapolation. Quand l'une des deux valeurs correspond à une courbe vraie, c'est-à-dire stabilisée après le saut, la précision est meilleure. Les valeurs de m ont donc été déterminées autant que possible dans ces conditions. L'erreur de mesure graphique qui s'ajoute à l'erreur sur l'extrapolation, est de ± 1 MPa. Quatre valeurs de m ont été calculées à partir des courbes et de leurs extrapolations, dont les valeurs sont présentées dans le tableau suivant :

Sauts de vitesse oscillants entre 10^{-5} et 10^{-4} s^{-1}				
Stade de la déformation	Consolidation pré-plateau	Adoucissement post-plateau		
taux de déformation	3,5 %	9,5 %	18,8 %	35,1 %
m	0,039	0,044	0,044	0,046
erreur	$\pm 0,004$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$

Tableau V.1. Valeur de m à différents taux de déformation pour le nCu.

Observations

On constate que la valeur de m est différente avant et après le plateau de déformation. Par contre, pendant l'adoucissement post-plateau, la valeur varie de manière moins significative, restant dans le domaine d'erreur entre les trois valeurs. Les expériences de saut devront donc être effectuées après le plateau de déformation pour limiter les variations en fonction de la déformation.

L'expérience précédente nous donne une première information d'importance sur l'évolution de la structure pendant la déformation. Il y a un premier changement microstructural entre la structure avant le plateau de déformation et la structure post-plateau. Ensuite, il semble que la structure continue à évoluer, mais de manière plus lente.

Enfin, la valeur de m est beaucoup plus élevée que pour un cuivre pur microstructuré, dont les valeurs sont de l'ordre de $0,008 \pm 0,002$ à température ambiante (vérifiées au cours de ce travail par la même méthode d'essais). La discussion de ce point particulier interviendra après la détermination de m pour le cuivre nanostructuré dans différentes gammes de vitesses de déformation.

2.1.2. Exploration de la gamme de vitesses considérée

Une différence de sensibilité à la vitesse de déformation entre le cuivre nanostructuré et le cuivre microstructuré a été identifiée au paragraphe précédent. Les courbes ci-dessous permettent de mieux se rendre compte de la conséquence réelle de cette différence sur le comportement mécanique :

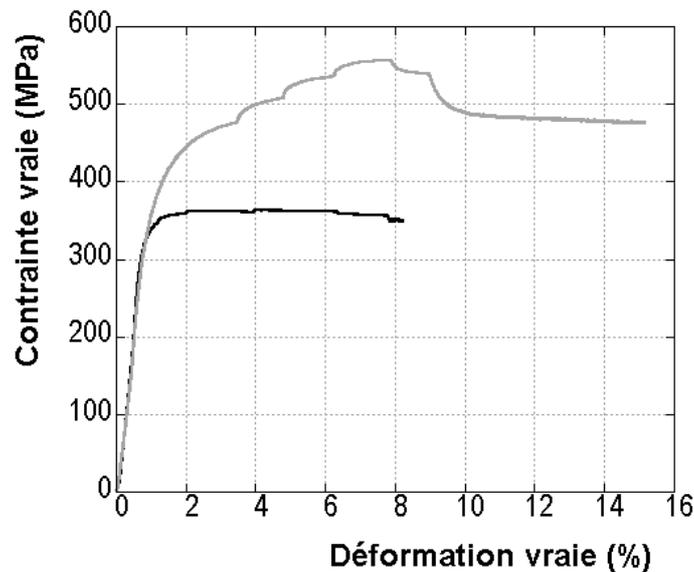
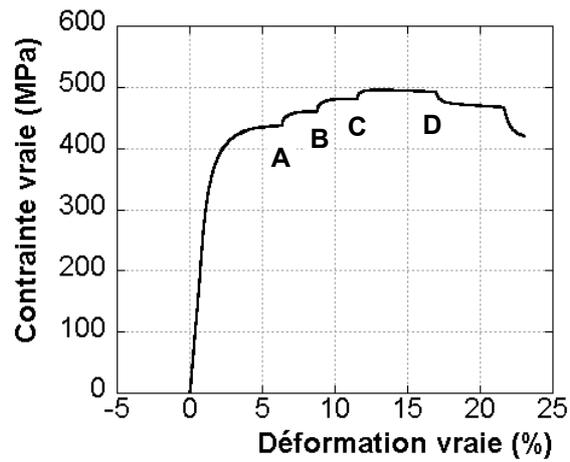


Figure V.11. Comparaison entre le cuivre microstructuré (noir) et le cuivre nanostructuré (gris) pour une suite identique de sauts de vitesse.

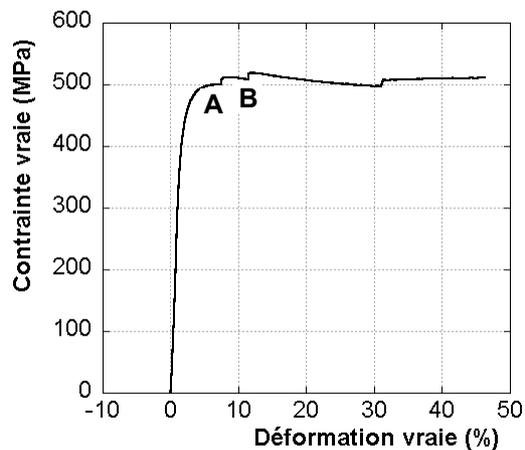
Comme nous l'avons souligné lors des observations sur les sauts oscillants, il est préférable d'effectuer les sauts après le plateau de déformation à contrainte constante, et d'attendre que la contrainte se stabilise avant d'effectuer un nouveau saut. Deux essais ont donc été effectués, avec le même enchaînement de sauts, l'un couvrant la gamme de vitesses 10^{-5}s^{-1} - 3.10^{-4}s^{-1} et l'autre sur la gamme 7.10^{-4}s^{-1} - 9.10^{-3}s^{-1} .

Les courbes et les résultats sont représentés ci-après :



TAUX DE DEFORMATION	SAUT DE VITESSE (EN s^{-1})		m	ERREUR
6,4 %	A	$10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$	0,045	$\pm 0,004$
8,8 %	B	$3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$	0,037	$\pm 0,004$
11,6 %	C	$10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	0,030	$\pm 0,004$
17 %	D	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$	0,036	$\pm 0,004$

Tableau V.2. Sauts de vitesse sur le cuivre nanostructuré et valeurs de m correspondantes. Gamme de vitesses : $10^{-5} s^{-1} - 3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.



TAUX DE DEFORMATION	SAUT DE VITESSE (EN s^{-1})		m	ERREUR
7,44 %	A	$7 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	0,025	$\pm 0,003$
11,35 %	B	$2 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$	0,019	$\pm 0,003$

Tableau V.3. Sauts de vitesse sur le cuivre nanostructuré et valeurs de m correspondantes. Gamme de vitesses : $7 \cdot 10^{-4} s^{-1} - 9 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Ceci nous permet d'établir la variation de m en fonction de la vitesse de déformation :

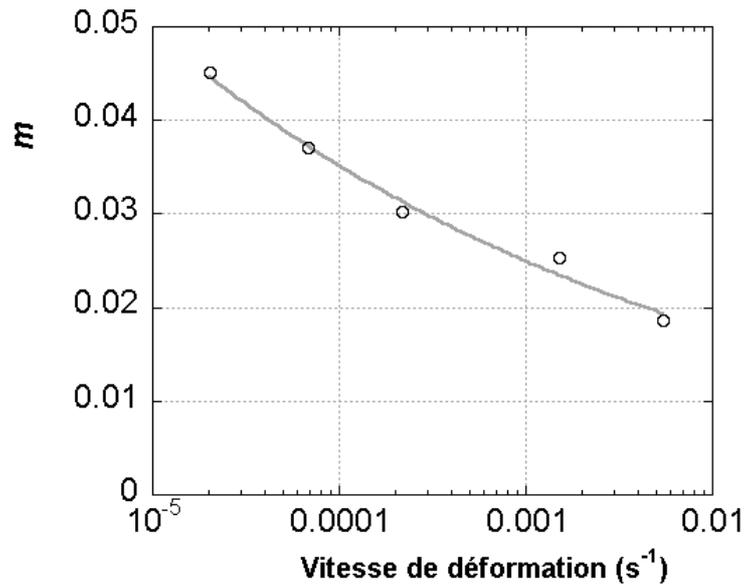


Figure V.12. Variation du coefficient m avec la vitesse de déformation.

La valeur de m croît au fur et à mesure que la vitesse de déformation devient plus faible, conformément à ce que l'on pouvait attendre à température ambiante selon le raisonnement employé en superplasticité. Il est probable que m prenne une valeur maximale à des vitesses de déformation plus faibles, dans le domaine du fluage. La plus grande valeur trouvée, de l'ordre de 0,045, est assez éloignée des valeurs courantes en superplasticité, entre 0,3 et 0,8. L'influence de la valeur de m déterminée ici est discutée au Chapitre VI.

V.2.2. DETERMINATION DE M EN NANOINDENTATION

Devant le nombre restreint d'échantillons disponibles, la nanoindentation peut constituer une technique alternative pour l'étude des propriétés mécaniques. Le progrès des techniques d'instrumentation permet de contrôler tous les paramètres d'une indentation, beaucoup plus précisément que les essais classiques de microdureté. Cette technique peut s'appliquer à des objets de petites tailles, ce qui se révèle intéressant dans l'étude de micro-objets issus des nanotechnologies. Plus près de notre étude, des méthodes de détermination du paramètre m en nanoindentation ont été développées pour l'étude des céramiques nanostructurées [Mayo '90]. Nous nous sommes basés sur ces résultats pour appliquer la technique au cuivre nanostructuré. Il est important de déterminer la valeur de m par une autre méthode d'étude, pour confirmer et compléter les résultats.

Les mesures ont été effectuées au "Materials Science and Engineering Department" à Cambridge, UK, dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. L. Greer et son équipe de recherche.

2.2.1. Parallèle entre le fluage en nanoindentation et les sauts de vitesse

Ce sont des expériences de fluage en nanoindentation qui permettent d'avoir accès au paramètre m . Le matériau est indenté selon une vitesse de chargement constante en $\text{mN}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à une charge maximale. Cette charge est ensuite maintenue un laps de temps déterminé, pendant lequel le matériau flue sous la charge. L'indenteur étant pyramidal, la surface sous l'indenteur augmente, et comme la charge reste constante, alors la contrainte sur le matériau diminue avec la profondeur d'indentation. La variation de profondeur se fait à une certaine vitesse, que l'on relie à une vitesse de déformation du matériau sous l'indenteur. Du fait de l'instrumentalisation du matériau, tous ces paramètres sont connus et nous trouvons donc la relation entre la contrainte et la vitesse de déformation du matériau.

Les données de départ sont la variation de la profondeur en fonction du temps de maintien à la charge maximale.

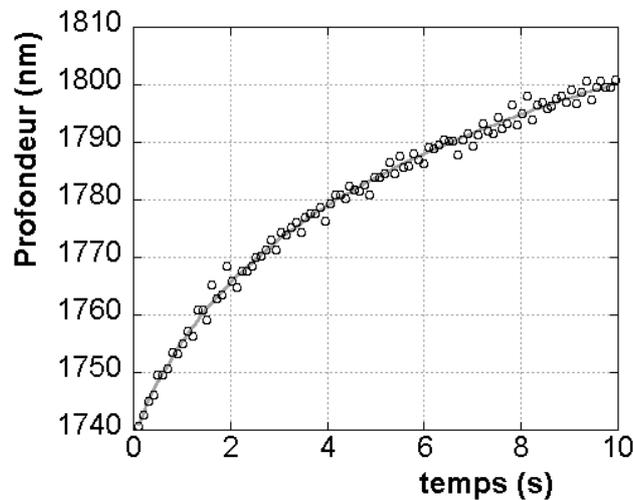


Figure V.13. Données du fluage et ajustement d'une courbe logarithmique sur les points.

On calcule ensuite la vitesse d'indentation, que l'on obtient analytiquement en dérivant une courbe logarithmique ajustée sur les points expérimentaux du fluage. Diviser les valeurs de la dérivée par la profondeur en chaque point donne la vitesse de déformation du matériau $\dot{\epsilon}$, variable au cours du temps. La contrainte instantanée à chaque intervalle de temps est calculée à partir de la charge maximale imposée, divisée par l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau qui varie en fonction de la profondeur (Cf. §III.4.2). On est alors en mesure de tracer la courbe $\ln\sigma - \ln\dot{\epsilon}$ dont la pente donne le paramètre m .

2.2.2. Paramètres expérimentaux

Pour explorer la même gamme de vitesses de déformation que lors des essais de compression, les paramètres expérimentaux doivent être ajustés. Les faibles vitesses de déformation sont obtenues en laissant le plus longtemps possible fluer le matériau (limite du logiciel de contrôle : 3600 secondes). D'autre part, la vitesse de chargement du matériau a aussi son importance : plus cette vitesse est faible (typiquement $1 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$), plus le matériau flue lors de cette étape. Les vitesses d'indentation pendant la phase de maintien sont par conséquent plus faibles.

L'appareillage n'a pas permis d'étudier les grandes et faibles vitesses lors d'un seul essai avec le temps de maintien maximum. Sur l'appareil utilisé, le taux d'échantillonnage est réglé automatiquement comme une fraction fixe du temps de maintien. Pour des temps de maintien assez longs, on perd ainsi toute l'information contenue dans le début de la courbe de fluage, correspondant aux grandes vitesses de déformation. Les données correspondant à des vitesses de déformation plus grandes ont donc été obtenues avec des vitesses de charge assez élevées ($150 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$) et des temps de maintien très courts (10 secondes).

Sur un matériau très ductile comme le cuivre, la charge maximale doit être assez élevée. Nous avons travaillé sous une charge de l'ordre de 130 mN. L'empreinte fait quelques microns de large. Nous avons surtout utilisé les capacités d'instrumentation de la machine, c'est-à-dire la mesure en cours d'essai de la profondeur d'indentation et de la charge appliquée, sans chercher à bénéficier de la précision de la machine pour des empreintes de très faibles tailles (typiquement inférieures au micron en nanoindentation classique).

2.2.3. Résultats

L'analyse du fluage par la technique détaillée ci-dessus donne le type de courbe suivant :

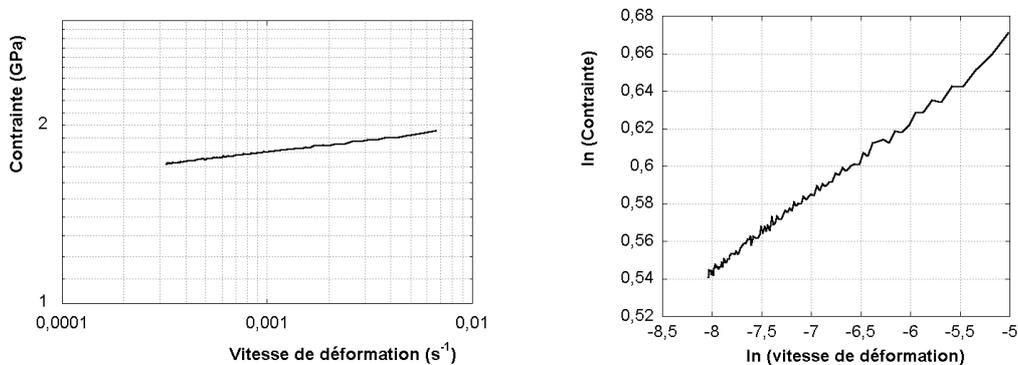
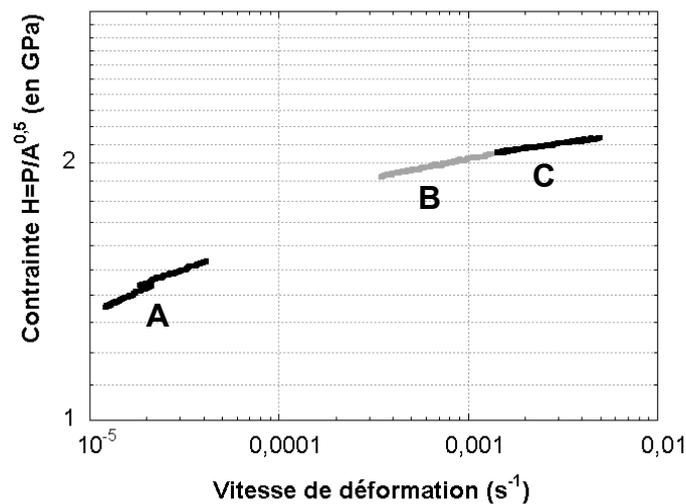


Figure V.14. Courbes obtenues à partir d'un maintien à charge constante (130mN) pendant 60s, précédé d'un chargement à $10 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$.

La courbe en échelle logarithmique rend bien compte du domaine de vitesse exploré au cours d'un seul essai. Par contre, la pente des segments représentés sur la courbe en échelle linéaire donne une valeur de m moyenne sur le domaine de vitesses considéré. L'échantillonnage des courbes de fluage n'est pas assez fin pour calculer précisément les vitesses de déformation au cours de la déformation. Plusieurs essais dans des conditions expérimentales différentes, en appliquant les remarques du paragraphe précédent pour varier les vitesses de déformation, donne néanmoins des valeurs de m différentes selon la gamme de vitesses explorée. Les résultats obtenus sur le cuivre nanostructuré sont présentés Tableau V.4. Chaque valeur de m est obtenue à partir de 6 essais de fluage, et l'erreur est mesurée à partir des résultats de ces 6 essais. On constate que la tendance est la même en compression qu'en nanoindentation : m augmente quand la vitesse de déformation diminue. Par contre, les valeurs mesurées en nanoindentation sont beaucoup plus élevées.



GAMME DE VITESSES (EN S^{-1})		m	ERREUR
$10^{-5} - 6.10^{-5}$	A	0,103	$\pm 0,015$
$3.10^{-4} - 10^{-3}$	B	0,040	$\pm 0,0024$
$2.10^{-3} - 7.10^{-3}$	C	0,031	$\pm 0,0026$

Tableau V.4. Variations du logarithme de la contrainte en fonction du logarithme de la déformation pour les gammes de vitesses explorés.

Pour vérifier la pertinence des résultats, nous avons réalisé les mêmes expériences, exactement dans les mêmes conditions, sur du cuivre microstructuré écroui, identique à celui testé par sauts de vitesse en compression.

Les résultats apparaissent dans le tableau suivant :

GAMME DE VITESSES	m	ERREUR
$2.10^{-4}\text{s}^{-1} - 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$	0.0101	$\pm 0,0017$

Tableau V.5. Valeurs de m pour le cuivre microstructuré écroui.

Le comportement du cuivre écroui, ne se déformant que peu en fluage, est tel qu'une plus large gamme de vitesses de déformation n'a pas pu être explorée. La valeur trouvée est légèrement plus grande que celle déterminée par les essais de compression. Cette différence n'explique pourtant pas l'écart beaucoup plus grand constaté sur le cuivre nanostructuré. Il est vrai que la méthode de détermination de m par la nanoindentation repose sur une série d'approximations. Le mode de déformation n'est déjà pas le même en indentation qu'en compression. La zone déformée plastiquement évolue au cours du temps alors qu'en compression, c'est toujours le même volume de matière qui travaille. Ensuite, les niveaux de contraintes sont complètement différents, les pressions engendrées par l'indentation étant très élevées. Enfin, la déformation relative engendrée par l'indentation est plus importante qu'en compression. On peut trouver là l'explication de la différence observée sur les valeurs de m entre la compression et la nanoindentation. Les sauts oscillants en compression ont montré que m augmentait avec le niveau de déformation du matériau. Comme la matière sous l'indenteur se déforme beaucoup, il est possible que le changement microstructural local induit par l'indentation donne une valeur de m plus élevée.

Les résultats de nanoindentation viennent s'ajouter aux résultats obtenus en compression sur la figure suivante :

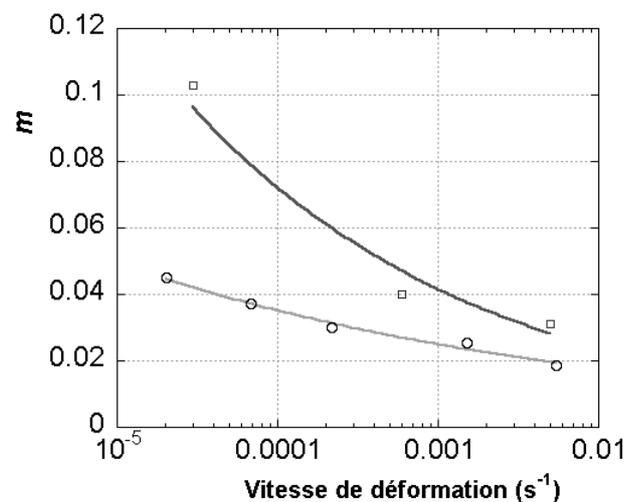


Figure V.15. Comparaison entre les valeurs de m déterminées en nanoindentation et en compression. Les cercles sont les données en compression et les carrés les mesures en nanoindentation.

V.3. Microstructure après déformation

V.3.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE

3.1.1. Mise en œuvre de l'étude au microscope électronique en transmission

La microstructure après déformation a été caractérisée après un essai de compression mené jusqu'à 60 % de déformation. La lame mince provient d'une coupe axiale, parallèle à l'axe de compression de l'éprouvette déformée. Les parties minces ont été obtenues par amincissement mécanique d'un disque de cuivre nanostructuré jusqu'à une épaisseur de 120 μm , suivi d'une attaque électrochimique réalisée avec un Ténupol 3 (Struers). Un passage à l'amincisseur ionique à faible tension (3 kV) permet d'obtenir de larges parties minces homogènes en épaisseur et de réduire de manière substantielle la couche polluante en surface de la lame. L'usage de l'amincisseur ionique a l'inconvénient d'introduire des défauts d'irradiation dans les grains, ce qui gêne les observations. Ceci se traduit par un contraste de points noirs sur les micrographies en champ clair. D'autre part, le cuivre est connu pour s'oxyder facilement en conditions d'observation, ce qui rend son analyse assez délicate. L'oxyde de cuivre (cuprite ou ténorite) se développe en formant des nanocristaux à la surface des grains de cuivre, responsables de la formation de moirés sur les images. Ceux-ci gênent particulièrement l'observation des réseaux de dislocations dans les joints de grains.

La taille nanométrique constitue la difficulté principale pour l'orientation des grains et la détermination des vecteurs de Burgers des dislocations. L'utilisation des cartes de Kikuchi est impossible : quand l'échantillon est suffisamment épais pour faire apparaître les lignes de Kikuchi, il y a superposition de grains. Par ailleurs, le réglage de la position eucentrique sur le JEOL 2000 EX n'est pas suffisamment précis : il est impossible de travailler en conditions de diffraction, le grain observé sortant systématiquement de la zone sélectionnée lorsque l'orientation de l'échantillon est modifiée. Enfin, les diaphragmes de sélection d'aire sont en général trop grands pour isoler un seul grain, ce qui peut provoquer des erreurs lors de l'orientation des grains.

3.1.2. Caractéristiques microstructurales

Morphologie des grains

Les porosités observées sur les lames axiales après extrusion ne sont plus visibles sur les lames après déformation. Les bords de la lame mince ne montrent plus de larges pores élargis par l'amincissement électrochimique et les observations en sont d'autant plus aisées. Ceci confirme que la sollicitation en compression a pour effet de refermer les porosités. Par ailleurs, les grains ne montrent plus de texture de forme. Géométriquement, la compression tend à déformer les

grains dans le sens opposé à l'extrusion, et il est logique que l'allongement des grains visible après l'extrusion soit compensé, surtout que les niveaux de déformation sont proches.

Taille de grains

La même démarche que pour le matériau après extrusion a été adoptée pour déterminer la taille de grains. Une zone de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ a été cartographiée à partir de micrographies prises à différentes orientations. Tous les domaines diffractants peuvent ainsi être mis en évidence, ce qui garantit de prendre en compte tous les joints de grains pour une évaluation précise de la taille de grains, par comptage le long d'une ligne. La valeur moyenne brute déterminée est autour de 100 nm, identique à celle du matériau après recuit, ce qui montre que la déformation plastique n'a pas initié de croissance de grains. La taille de grains la plus élevée ne dépasse pas 700 nm. D'autres observations sur différentes zones des lames minces n'ont pas mis en évidence de croissance anormale des grains, comme cela a pu être constaté en compression dans du cuivre nanostructuré obtenu par SPD (Cf. §I.1.1) [Valiev '94].

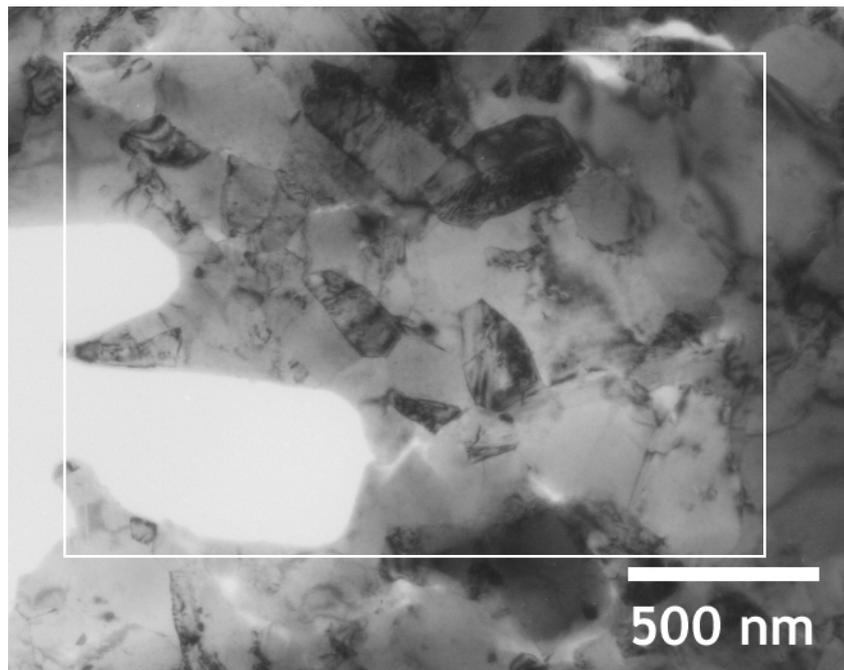


Figure V.16. Zone cartographiée vue à faible grossissement de la structure après déformation.

Organisation des dislocations

A 60 % de déformation, et compte tenu de l'activité des dislocations dans le matériau après extrusion, il est assez surprenant de constater que dans la zone étudiée, près de la moitié des grains ne contiennent pas de dislocation intragranulaire, ou seulement une à deux dislocations isolées dans le grain (indépendamment de sa taille).

A l'inverse, l'autre moitié des grains montre des écheveaux très denses de dislocations (Cf. Figure V.17).

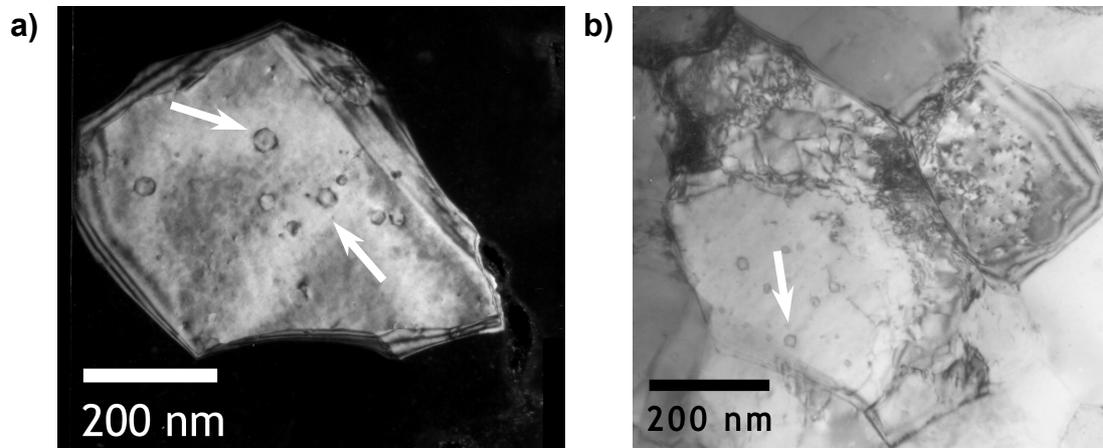


Figure V.17. Micrographies MET montrant (a) un grain vierge de dislocations et (b) un grain riche en dislocations. Des pores intragranulaires sont indiqués par des flèches blanches.

Les dislocations sont donc réparties de manière très inhomogène dans la structure. Les arrangements de dislocations dans les grains en contenant sont de différents types :

- (1) On retrouve la même configuration correspondant à un ensemble de macles et de sous-joints parallèles, observée dans le matériau après extrusion (Cf. Figure IV.30). Les parois de macle identifiées contiennent de la même manière des dislocations extrinsèques, et les dislocations intragranulaires dans les grains en question traversent tout le grain, leurs extrémités étant épinglées dans les joints.
- (2) Le second type d'arrangement de dislocations identifié dans le matériau après extrusion, des sous-joints courbes sans macles, se retrouve également après déformation.
- (3) La différence se situe dans un dernier type d'arrangement **qui n'a pas été observé avant la déformation**. Certains grains montrent des dislocations enchevêtrées, regroupées à deux extrémités opposées d'un grain. Les observations tendent à montrer la présence de sources situées dans le joint de grains à l'une des extrémités (Cf. Figure V.19). Il y aurait alors un balayage de tout le grain par les dislocations émises, résultant en l'amas de dislocations à l'autre extrémité du grain, sans que les dislocations puissent être absorbées par les joints de grains.

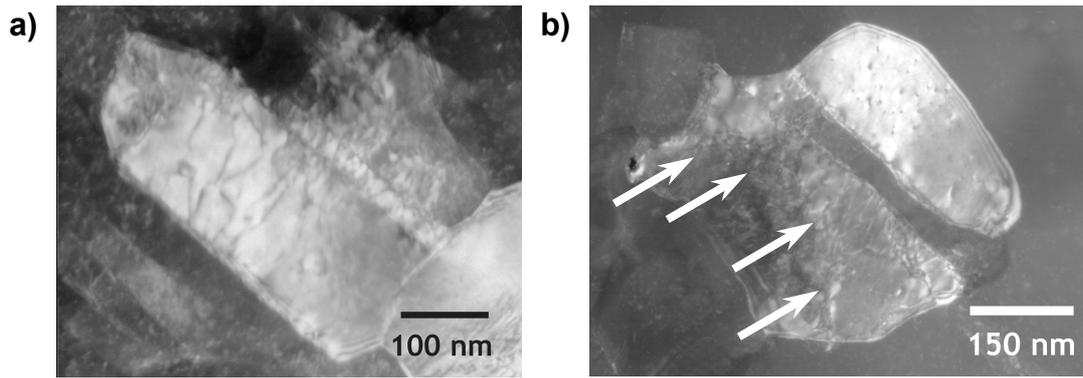


Figure V.18. Micrographies MET montrant les deux configurations de dislocations intragranulaires identiques à celles observées dans le matériau extrudé: (a) sous-joints et macles parallèles, et (b) sous-joint courbe.

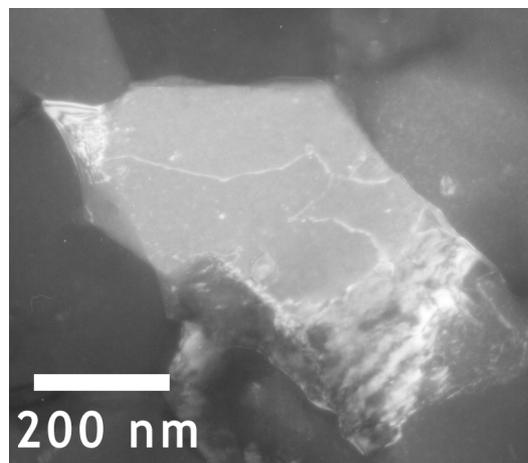


Figure V.19. Micrographie MET en champ faible (conditions non disponibles) montrant une configuration de dislocations spécifique à la microstructure du matériau déformé, ainsi que la présence éventuelle de sources de dislocations dans le joint de grains inférieur.

Caractéristiques des dislocations

L'orientation et la détermination des vecteurs de Burgers des dislocations intragranulaires ne sont pas aisées dans les nanomatériaux du fait de la très faible taille de grains. Nous avons travaillé sur un grain de diamètre 300 nm pour l'étude d'un couple de dislocations ancrées entre un pore et les joints de grains proches, notées a et b sur l'image. Le grain étudié apparaît sur la figure suivante, avec les deux dislocations étudiées en contraste.

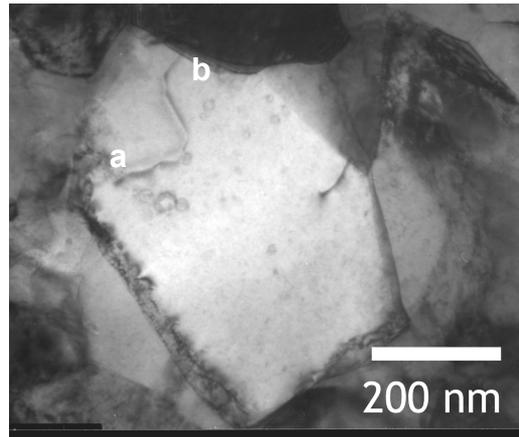


Figure V.20. Micrographie MET en champ sombre montrant les deux dislocations intragranulaires étudiées.

Les différentes conditions d'extinction déterminée par inclinaison de la lame mince permettent de déterminer le vecteur de Burgers des deux dislocations. Le vecteur trouvé correspond au vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite du réseau, $1/2\langle 110 \rangle$.

Sources de dislocations

Les sources de dislocations dans les joints de grains ont été évoquées comme alternative aux sources classiques de Frank-Read (Cf. §II.1). Cette hypothèse se confirme par les observations faites de la structure après déformation. La Figure V.21 montre une source active à proximité d'un sous-joint. Trois dislocations successivement émises sont visibles, montrant le processus d'accrochage d'une extrémité des dislocations émises sur le joint opposé à la source et l'épinglage sur le joint d'origine. Ce comportement des dislocations émises explique l'alignement des dislocations perpendiculairement aux joints de grains parallèles, que l'on retrouve dans les groupes de grains ordonnés en bandes. Les sources se trouveraient non seulement dans les sous-joints mais aussi dans les parois de macle chargées en dislocations.

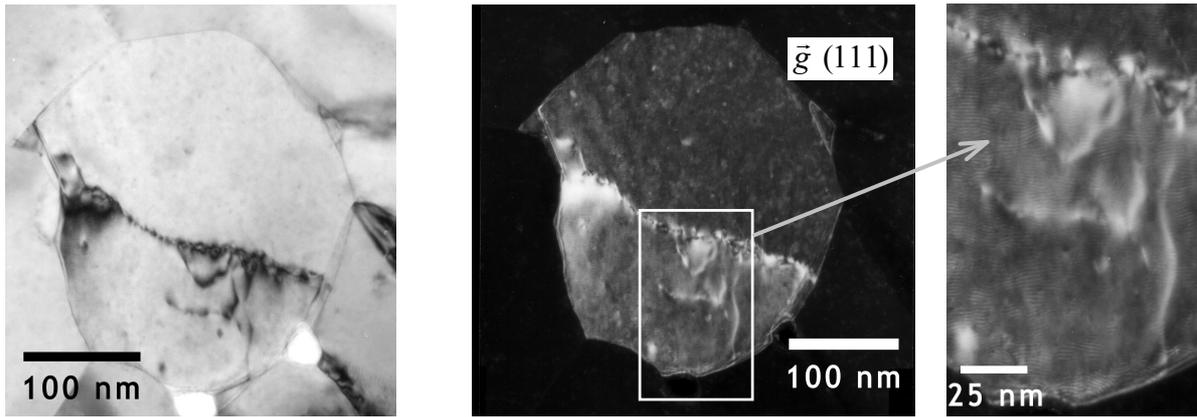


Figure V.21. Micrographie MET confirmant la présence de sources de dislocations, ici dans un sous-joint isolé. Trois dislocations successivement émises par la source sont visibles sur l'image. Le champ sombre et le grandissement correspondant ont été imagés en prenant $g = (111)$.

L'orientation du grain ainsi que des micrographies des lignes de dislocations à différentes orientations ont permis d'obtenir les informations suivantes :

- (1) la source est située dans un plan (111) incliné à 40° du plan de la micrographie, et le plan de glissement des dislocations est un plan (111),
- (2) la longueur réelle de la source (et non sa longueur projetée) est égale à 42 nm,
- (3) les segments de dislocations perpendiculaires au sous-joint ont un caractère vis, et les segments parallèles un caractère coin.

Dans l'hypothèse des sources de dislocations localisées aux joints de grains, ce sont des dislocations parfaites qui sont émises, comme tend à le montrer l'étude du paragraphe précédent. Les résultats de simulation numérique [Yamakov '02] montrent bien que les joints de grains jouent le rôle de sources, mais pour des dislocations partielles. Cependant, les grains étudiés ici ne sont pas d'assez petite taille pour correspondre aux modèles de ces simulations. Ces observations permettent de retenir l'idée des sources de dislocations parfaites dans les joints de grains pour notre échelle de taille.

Dislocations intergranulaires

De manière générale, les joints de grains comportant des réseaux pseudo-périodiques de dislocations sont fréquents. Les macles situées dans des zones déformées en comportent systématiquement, comme cela a pu être montré au cours des observations (Cf. Figure V.22). Par contre, des réseaux et des dislocations intergranulaires isolées ont aussi été observés autour de grains sans dislocations, ou groupes de grains adjacents sans dislocations. La présence fréquente de dislocations intergranulaires autour de grains sans dislocations peut être la trace de

l'accommodation des dislocations dans le joint de grains ou de leur création directement dans le joint sous l'effet de la contrainte.

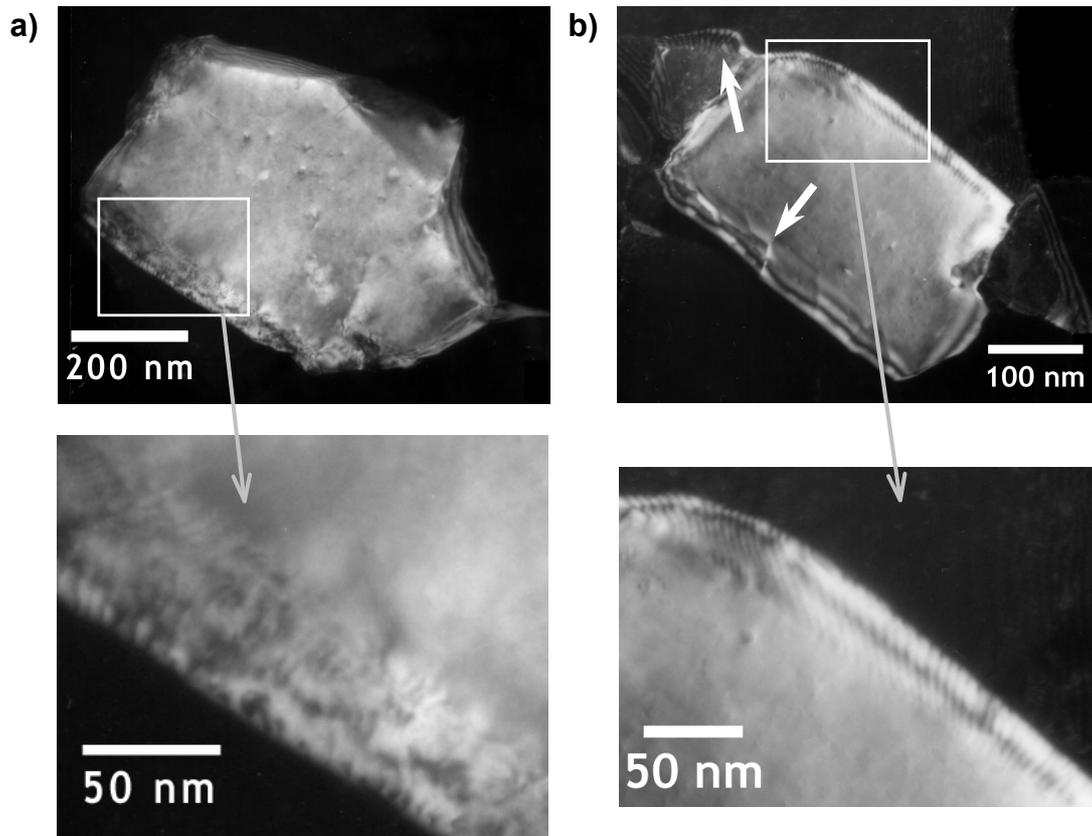


Figure V.22. Micrographies MET en champ sombre montrant des réseaux organisés de dislocations intergranulaires (a) dans les joints de macles et (b) autour de grains sans dislocations. Les flèches blanches indiquent des zones où ces dislocations intergranulaires sont également visibles.

Macles de déformation

La déformation par maclage a été évoquée pour les nanomatériaux (Cf. §I.2.2). Nous avons donc été attentif à la présence de macles de déformation dans la structure au cours des observations. Dans des grains de poudre nanostructurées obtenues par broyage, l'épaisseur des macles est très faible, entre 2 et 5 nm [Huang '96]. La Figure V.23 montre deux exemples de grains de notre structure contenant des macles de déformation.

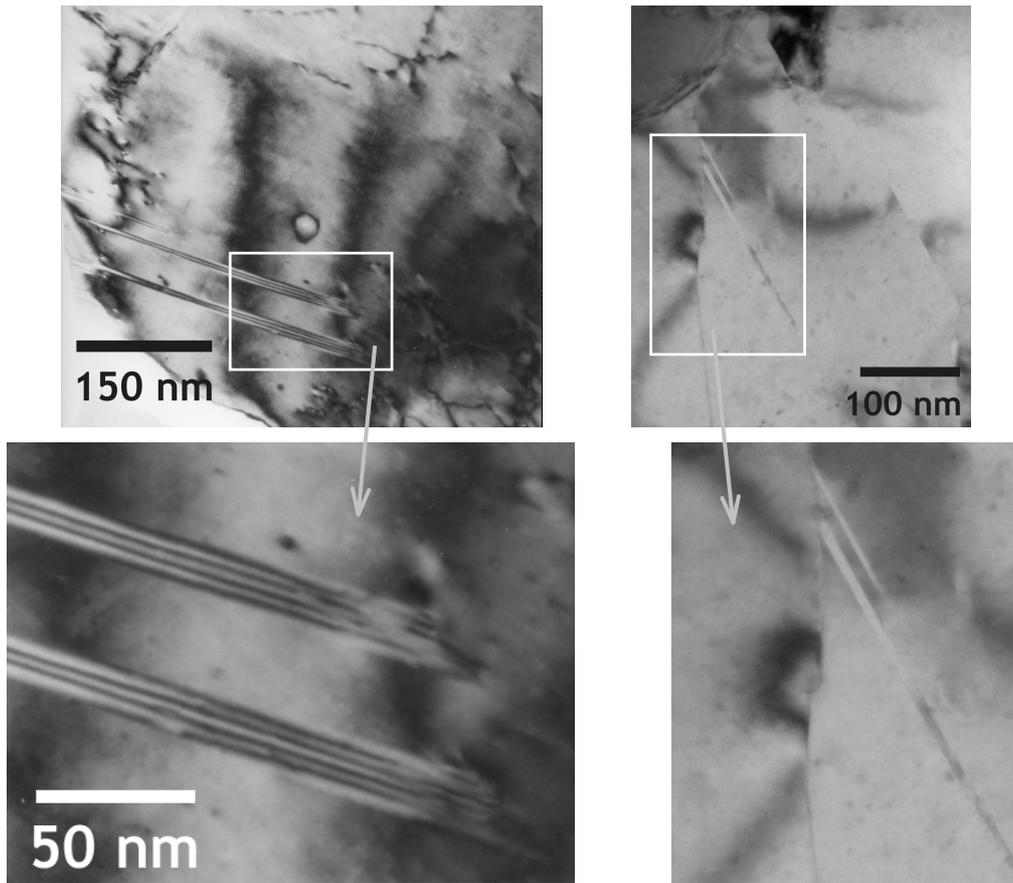


Figure V.23. Micrographies MET révélant la présence de macles de déformation dans la structure.

Ces macles ont été observées à la fois dans les petits grains, mais aussi dans des grains de plus grande dimensions, comme le montre la Figure V.23. Il n'y a pas de formation préférentielle dans les petits grains, comme cela a pu être évoqué [Chen '03]. Par contre, on peut distinguer dans les grains contenant des macles des contours d'extinction caractéristiques d'une forte déformation élastique, qui montrent les contraintes importantes dans les grains en question.

La participation du maillage à la déformation totale n'apparaît pas comme importante quand on considère la fréquence peu élevée d'évènements observés dans la microstructure. Le cuivre nanostructuré obtenu par broyage pour lequel le maillage est supposé être le principal mécanisme de déformation, présente une proportion beaucoup plus élevée que celle observée ici [Huang '96].

Pores

La plupart des micrographies présentées précédemment montrent des pores intragranulaires (par exemple Figure V.17) dans beaucoup de grains de la structure. Cette caractéristique n'a pas été observée sur le matériau avant déformation. Les dislocations intragranulaires que l'on observe sont ancrées sur ces pores tout comme elles le seraient sur des

précipités. Nous avons également observé des boucles de dislocations entourant chaque pore, mises en évidence par des extinctions suivant l'orientation de l'échantillon et les conditions de diffraction. Ces boucles sont susceptibles de se former lors de la traversée du grain par une dislocation, selon un mécanisme d'Orowan. Elles sont les témoins d'une activité de dislocations, parfois dans des grains qui apparaissent sans défauts.

Des observations au MEB du fond d'empreintes de microdureté révèlent le même type de pores sur la figure suivante :

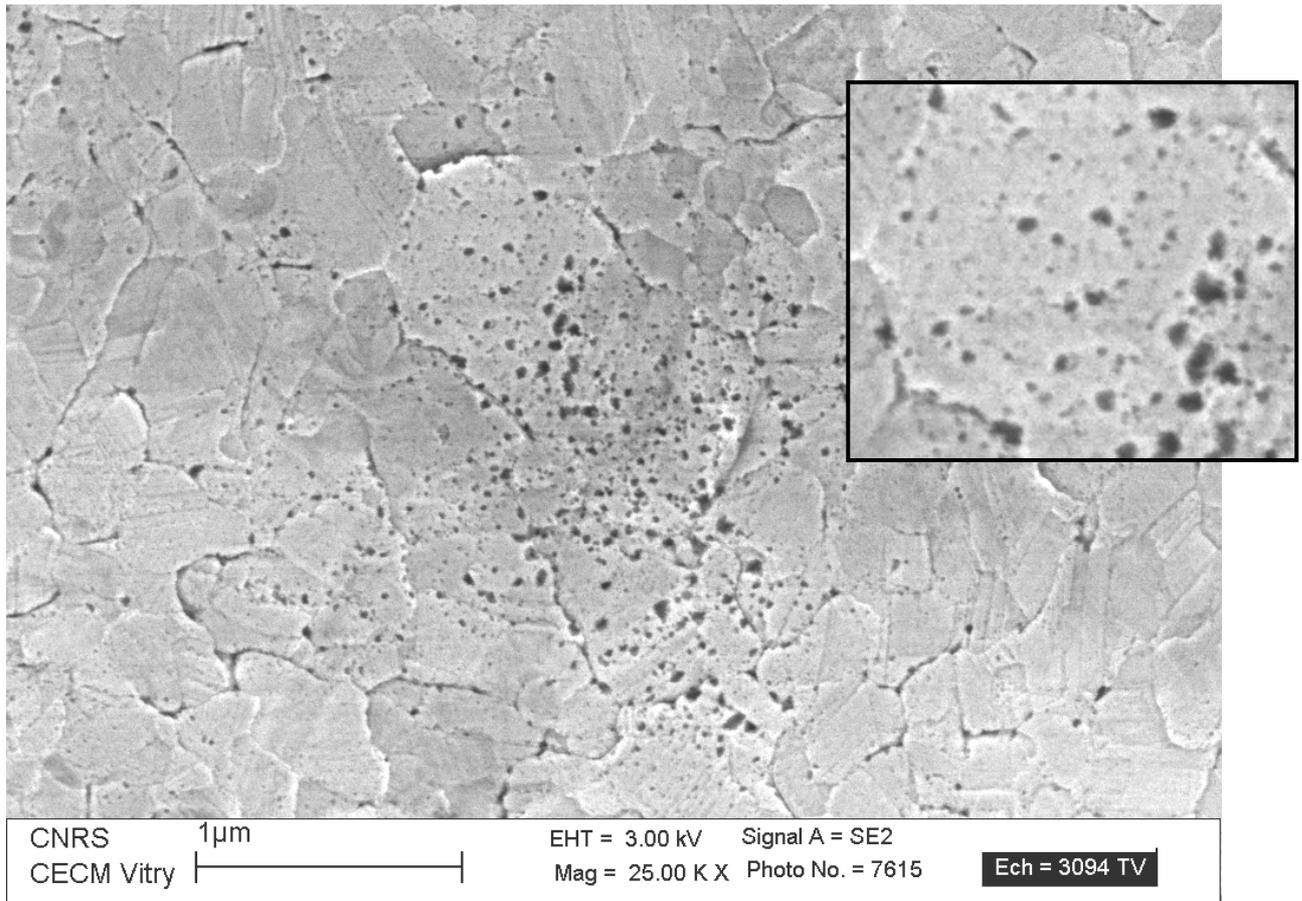


Figure V.24. Observations MEB du fond d'empreintes de microdureté, montrant le développement de pores intra- et intergranulaires du fait de la déformation.

Les pores visibles sur cette image MEB se sont développés de manière inter- et intragranulaire. L'échelle de taille est cohérente avec celle observée en MET. Le développement des pores est plus avancé pour l'empreinte de microdureté suite aux forts taux de déformation atteints lors de l'indentation et/ou à cause des niveaux de contraintes très élevés appliqués en tête de l'indenteur. Il semblerait donc que plus l'on déforme, plus se développent des cavités dans le matériau. Ces pores se localisent à l'intérieur des grains, comme cela est visible en MET, mais également aux joints de grains.

3.1.3. Conclusions sur les observations

Ces observations fournissent les bases des mécanismes de déformation sous-jacents. Les relations microstructure – propriétés que l'on peut dégager à partir de ces observations sont exposées au Chapitre VI, qui rassemble les éléments à notre disposition.

RELATIONS MICROSTRUCTURE – PROPRIETES

La mise en relation des propriétés mécaniques observées et des microstructures avant-après déformation donne les éléments nécessaires à l'ébauche d'un mécanisme de déformation. Le mécanisme proposé doit pouvoir expliquer les différents stades de la déformation, et son fonctionnement doit reposer sur les caractéristiques microstructurales observées. On résume ci-après les résultats expérimentaux à prendre en compte pour l'élaboration d'un mécanisme :

Propriétés mécaniques

- la valeur du paramètre m est de l'ordre de 0,04, variable avec la vitesse de déformation,
- le paramètre m croît en fonction de la déformation pour une vitesse de déformation donnée,
- le comportement en traction comporte trois stades : durcissement, plateau et adoucissement,
- la striction est retardée,
- les niveaux de contrainte sont compris entre 400 MPa ($5 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$) et 600 MPa (10^{-3}s^{-1}).

Microstructure

- sources de dislocations identifiées dans les joints de grains,
- joints de grains riches en dislocations,
- configurations de dislocations diverses : bandes parallèles de sous-joints et de macles, écheveaux...
- présence de grains et groupes de grains vierges de dislocations,
- présence de macles de déformation dans la structure mais en faible proportion.

VI.1. Signature du glissement aux joints de grains

L'étude du comportement en traction a montré que la déformation du cuivre nanostructuré ne répond pas au critère de Considère pour l'apparition d'instabilités mécaniques menant à la striction puis à la rupture. Nous venons également de montrer que la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation a une valeur beaucoup plus grande que celle du cuivre microstructuré. Il devient alors judicieux d'utiliser le critère de Hart qui tient compte du paramètre m .

Ce critère a déjà été évoqué au §I.2.1, aussi ne rappellerons nous que son expression :

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} + m \geq 1$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} + m \sigma \geq \sigma$$

Un calcul rapide montre qu'avec une valeur de m de l'ordre de 0,05 et une contrainte de l'ordre de 400 MPa, ce n'est pas suffisant pour déporter l'intersection de la courbe contrainte vraie – déformation vraie avec la dérivée de cette courbe augmentée de $m\sigma$. La plus grande valeur de m ne serait donc pas seule responsable de l'élongation homogène observée après le plateau de déformation, selon la théorie de Hart.

De manière phénoménologique, le fait que le paramètre m prenne une valeur significative, contrairement à ce qui est observé pour un cuivre microstructuré, consiste en une signature du glissement aux joints de grains (GBS pour l'anglais Grain Boundary Sliding). L'étude bibliographique (Cf. §I.2.1) révèle par contre que ce n'est pas le mécanisme de déformation dominant car la valeur de m reste loin de ce qui est observé en superplasticité. On peut donc considérer que le GBS participe à la déformation dans une certaine mesure. L'observation d'une forte proportion de grains sans dislocations appuie l'hypothèse d'une participation du GBS à la déformation, ainsi que la proportion élevée de joints de grains dans le matériau, condition nécessaire à l'activation du GBS à basses températures.

VI.2. Evolution des caractéristiques microstructurales

L'augmentation de la valeur de m au cours de la déformation signifie que la proportion de déformation attribuée au GBS augmente également. Il est donc probable que le glissement soit facilité par une évolution de la microstructure avec la déformation. Dans le cas du cuivre obtenu par SPD, l'hypothèse du GBS favorisé par une densité de dislocations importante dans les joints de grains a déjà été formulée [Valiev '94]. Ceci pourrait être vrai dans notre cas, étant donné qu'une grande quantité de joints de grains contiennent des dislocations extrinsèques, qui peuvent participer à l'accommodation du GBS. La densité de dislocations dans les joints de grains doit donc augmenter au cours de la déformation. L'influence des dislocations extrinsèques dans un joint de grains sur le glissement aux joints de grains a été étudiée pour les matériaux superplastiques [Kaibyshev '78].

VI.3. Ebauche de modèle

Le paragraphe précédent donne les éléments de base pour construire le modèle de déformation. Le mécanisme envisagé doit comprendre une activité de dislocations doublée d'un enrichissement des joints de grains en dislocations extrinsèques au cours de la déformation. Les résultats issus des observations au MET complètent le modèle.

Le premier point concerne les sources de dislocations : la taille moyenne des grains place le matériau dans un domaine où les sources de dislocations dans les joints de grains sont prédominantes [Cheng '03]. De plus, ces sources ont effectivement été observées dans le matériau après déformation (Cf. §V.3.1). Elles peuvent exister à la fois dans les joints de grains et dans les sous-joints créés par réarrangement des dislocations intragranulaires.

Le second point concerne les arrangements de dislocations observés : (1) on identifie des dislocations empilées perpendiculairement à l'intérieur de bandes délimitées par des sous-joints ou des macles et (2) les dislocations forment des amas à l'extrémité du grain opposée au joint contenant des sources de dislocations. La conclusion que l'on peut en tirer est qu'une dislocation traverse en général un grain sans interagir avec d'autres dislocations et vient s'empiler contre le joint opposé à sa source. Une faible proportion de grains montrent des dislocations enchevêtrées, ce qui peut correspondre à un stade intermédiaire précédant un réarrangement en sous-joints.

Enfin, les dislocations qui viennent s'empiler contre un joint doivent pouvoir s'incorporer dans le joint sous certaines conditions et augmenter ainsi la densité de dislocations intergranulaires. Cette augmentation est équilibrée par la rotation des grains, due à la composante sessile des dislocations du joint, et par mouvement des dislocations glissiles.

Le schéma suivant résume le mécanisme envisagé :

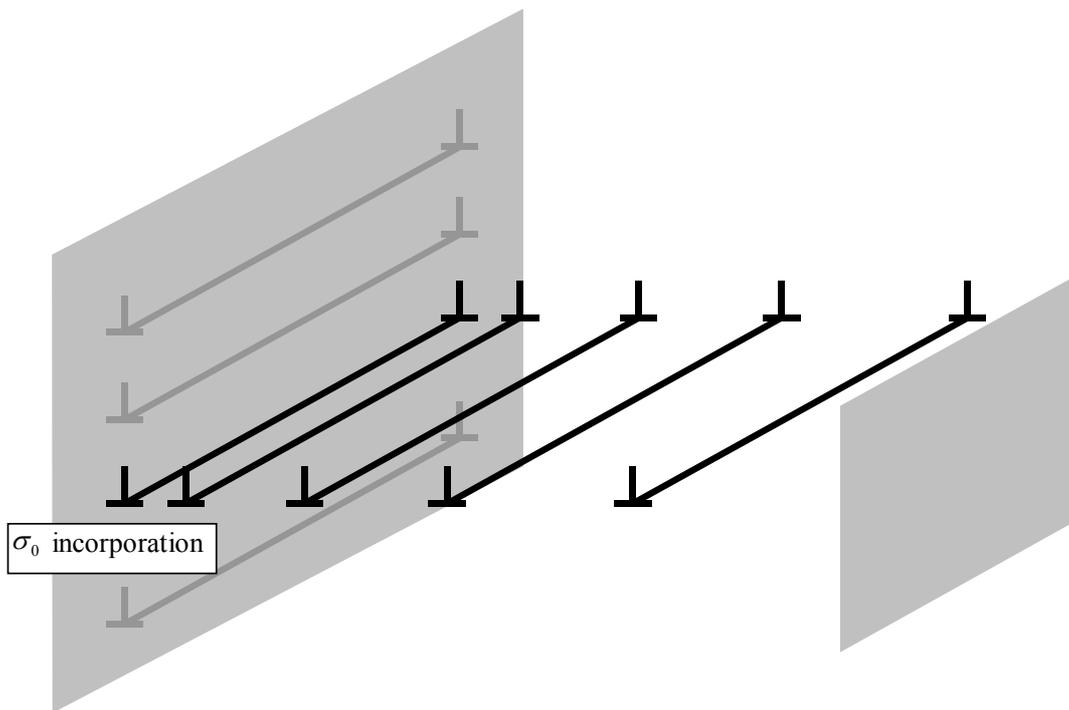


Figure VI.1. Mécanisme de déformation envisagé.

VI.4. Relations entre les propriétés observées et le mécanisme considéré

Toutes les caractéristiques relatives au paramètre m s'expliquent par la participation du GBS à la déformation et par l'enrichissement des joints de grains en dislocations clairement induit par le mécanisme proposé. Par contre, comme la déformation n'est qu'en partie due au GBS, le mécanisme doit assurer le reste de la déformation. La formation de dislocations par les sources identifiées dans les joints de grains correspond bien à un déplacement de matière. Lors de l'incorporation dans le joint opposé, cette déformation peut soit rester localisée au niveau du joint de grains si la dislocation garde son vecteur de Burgers, soit être répartie dans les différentes composantes de dissociation de la dislocation dans le joint de grains. D'autre part, le fait que les dislocations intragranulaires n'interagissent pas, sauf dans un empilement contre un joint, explique l'absence de durcissement en fonction de la déformation sur les courbes de traction et de compression après le plateau à contrainte constante. Le phénomène d'écrouissage responsable du durcissement parabolique dans les métaux CFC ne peut plus se produire.

Les niveaux de contraintes atteints lors de la déformation s'expliquent également. Dans un métal de taille de grains de l'ordre de la dizaine de microns, parfaitement recuit, la déformation plastique est en tout premier lieu accommodée par la formation de dislocations prenant source dans les joints de grains, car ce sont les sources activées le plus facilement par la contrainte [Malis

'79]. Par la suite, l'effet de multiplication de la contrainte en tête d'un empilement suffit à activer les sources de Frank-Read intragranulaires qui sont majoritaires dans le matériau du fait de la taille de grains. Dans un matériau nanostructuré comme le nôtre, la taille de grains limite les interactions entre dislocations. On n'observe plus de verrous de dislocations, il n'y a pas de point d'ancrage sur lequel les sources pourraient se fixer. Les sources de Frank-Read intragranulaires deviennent alors minoritaires dans le matériau. Comparativement, les niveaux de contraintes atteints vont être supérieurs.

D'autre part les sources de dislocations dans les joints de grains deviennent très nombreuses dans le matériau. Si l'on imagine une densité surfacique de sources dans les joint de grains, et une densité volumique de sources intragranulaires, alors il est clair que le nombre de sources de dislocations dans les joints va augmenter avec la surface de joints de grains dans le matériau. Pour une taille de grains nanométrique, la surface de joints de grains augmente très fortement. De ce fait, les sources dans les joints de grains vont être prédominantes dans le matériau.

VI.5. Evaluation du modèle

Le durcissement observé avant le plateau peut s'expliquer à l'aide du mécanisme invoqué et des contraintes générées par un empilement de dislocations. Dans la structure, la taille de grains est la dimension qui délimite l'espace disponible au déplacement des dislocations. Cette taille est en moyenne de 100 nm, d'après les différentes caractérisations menées sur le matériau. Par ailleurs, la contrainte correspondant au plateau de déformation en traction est égale à 400 MPa. A l'aide de ces éléments, on peut évaluer le nombre de dislocations qui peuvent participer à un empilement dans un grain de diamètre 100 nm. On dispose d'une relation donnant la longueur d'un empilement de dislocations en fonction du nombre de dislocations et de la contrainte appliquée [Hirth '82]:

$$l = \frac{\mu b n}{\pi(1-\nu)}$$

où l est la longueur de l'empilement, μ le module de cisaillement, n le nombre de dislocations et ν le coefficient de Poisson pour des dislocations à caractère coin. Cette relation n'est vérifiée que pour un nombre de dislocations supérieur à 10 mais donne néanmoins une bonne approximation pour un nombre de dislocations inférieur. Les conditions imposées (100 nm de taille de grains et 400 MPa de contrainte appliquée) donne un nombre de dislocations égal à 7. Ceci représente le nombre maximal de dislocations qui peuvent être introduites par la source et correspond bien avec ce que l'on observe dans la microstructure. Pour former les dislocations,

la source a dû être activée par la contrainte. On prend une longueur de source L moyenne égale à 40 nm en se référant aux observations MET (Cf. §V.3.1). La contrainte nécessaire pour former une dislocation est égale à [Hirth '82]:

$$\sigma = \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)L}$$

soit environ 150 MPa. La première dislocation émise vient se bloquer contre le joint de grains situé à l'autre extrémité du grain. Généralement, dans un mécanisme d'empilement, on considère que la source est située très loin et qu'elle n'est pas perturbée par les champs de contraintes générés par l'empilement. Dans notre cas, la source de dislocation est proche de l'empilement et le champ de contrainte généré par la première dislocation s'oppose à la formation d'une seconde dislocation. La contrainte nécessaire pour générer de nouvelles dislocations augmente donc en fonction du nombre de dislocations déjà dans l'empilement. On aura [Hirth '82]:

$$\sigma = \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)L} + \frac{\mu N b}{2\pi(1-\nu)(D-l_N)}$$

Le deuxième terme de l'équation correspond à la contrainte supplémentaire que doit vaincre la source pour générer une dislocation. Une fois la nouvelle dislocation créée, la contrainte doit rester au minimum égale à :

$$\sigma = \frac{\mu(N+1)b}{2\pi(1-\nu)(D-l_{N+1})}$$

pour que l'empilement de $N+1$ dislocations puisse être maintenu.

Le schéma suivant correspond au principe de fonctionnement de la source :

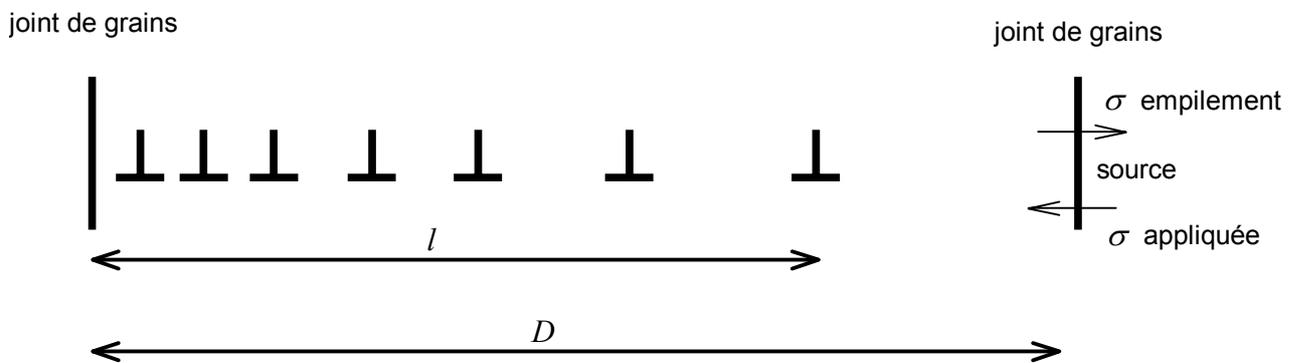


Figure VI.2. Bilan des contraintes appliquées sur la source de dislocations dans un joint de grains.

Pour expliquer la transition entre le stade de durcissement et le plateau de déformation à contrainte constante, il faut imaginer que les dislocations réussissent à entrer dans le joint de grains sous l'effet d'une contrainte seuil, issue de l'empilement des dislocations. Au niveau macroscopique, cette contrainte est équivalente à 400 MPa. La relation entre le mécanisme et les différents stades de la déformation s'expliquent alors de la manière suivante :

- (1) une source de dislocation dans un joint de grains forme une dislocation, puis une seconde, puis une troisième etc. sous l'effet d'une contrainte qui augmente nécessairement à cause du champ de contrainte généré par les dislocations déjà présentes ; ceci correspond au stade de durcissement observé.
- (2) quand la contrainte en tête d'empilement dépasse une certaine valeur de seuil, les dislocations s'incorporent dans le joint. La formation des dislocations par la source peut donc continuer à se faire sous une contrainte constante. Ceci correspond à l'écoulement à contrainte quasi-constante.

L'adoucissement observé n'est pas pour l'instant explicable à partir de ce seul mécanisme, mais est probablement relié au phénomène d'incorporation des dislocations dans le joint de grains.

VI.6. Activité des sources

Comme cela a été mentionné dans les paragraphes précédents, les sources de dislocations intergranulaires sont localisées le plus souvent sur une marche ou un défaut dans le joint. Quand le joint n'est pas sous contrainte, la marche est en équilibre et n'a pas de champ de contrainte particulier. Par contre, quand le joint est soumis à un cisaillement, la situation est la suivante :

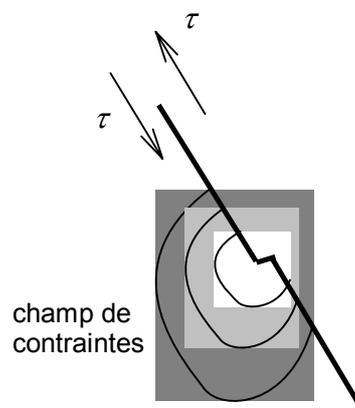


Figure VI.3. Champ de contrainte élastique autour d'une marche dans un joint de grains.

Sous l'effet de la concentration de contrainte due à la marche, la source peut être activée. La génération d'une dislocation relaxe en partie ces contraintes, ce qui peut bloquer la source temporairement. Par contre, à cause de la déformation des grains environnant, le joint de grains est rapidement soumis à nouveau à un cisaillement, ce qui active la source. On rappelle que la contrainte macroscopique n'a pas besoin d'atteindre le niveau théorique de 150 MPa calculé précédemment du fait des concentrations de contraintes dues à la microstructure.

VI.7. Accommodation des dislocations

Quand un empilement de dislocations se forme contre un joint de grains, la dislocation peut soit traverser le joint de grains, soit s'incorporer dans celui-ci. Ceci dépend de la nature du joint, de l'énergie de faute d'empilement du matériau et de la contrainte provoquée par l'empilement sur la dislocation de tête. Si la contrainte σ est imposée aux dislocations de l'empilement, alors pour N dislocations empilées, la contrainte sur la dislocation de tête est égale à $N\sigma$. Il a été observé qu'un nombre réduit de dislocations dans l'empilement est nécessaire pour incorporer la dislocation de tête dans le joint de grains [Poulat '97]. L'énergie de faute d'empilement a son importance dans le phénomène par le fait que si les dislocations sont dissociées, il faut recombinaison la dislocation avant son incorporation. Le nombre de dislocations pouvant s'empiler dans un grain de 100 nm et sous une contrainte de 400 MPa est de 7. Ceci pourrait suffire pour permettre l'incorporation des dislocations dans le grain et donc valider le modèle, sous réserve de calculs plus précis.

VI.8. Réorganisation des joints de grains

D'après le modèle développé ici, lorsque la déformation pendant un essai mécanique a dépassé le plateau, il y a une sorte de régime permanent avec un équilibre entre le nombre de dislocations émises et le nombre de dislocations incorporées dans le joint de grains. Une dislocation qui s'incorpore dans le joint ne peut le faire que si la précédente a relaxé son champ de contrainte dans le joint. Ce phénomène est caractérisé par une cinétique gouvernée par la diffusion. Si la vitesse de déformation est trop grande, on peut imaginer que la contrainte augmente, ce qui a pour effet d'activer d'autres sources de dislocations. Le nombre de sources actives augmenterait donc, ce qui permettrait d'accommoder la déformation imposée. C'est à travers cette dernière réflexion que le paramètre "temps" entre dans le modèle.

Il y a également une limite à l'introduction de dislocations dans un joint de grains. Cette limite est liée à la capacité du joint à évacuer ses dislocations. Plusieurs possibilités ont été observées : (1) les dislocations se réarrangent en réseaux périodiques, leurs champs élastiques de

contrainte se compensent du fait de la périodicité, la contrainte dans le joint est moins élevée et donc de nouvelles dislocations peuvent s'incorporer dans le joint ; (2) quand encore peu de dislocations extrinsèques sont dans le joint de grains, les composantes glissiles peuvent partir vers les jonctions triples et les contraintes dues aux composantes sessiles peuvent être accommodées par rotation du grain voisin. Si les dislocations sont déjà arrangées en réseau périodique et que de nouvelles dislocations arrivent, alors la contrainte élastique générée par l'incorporation d'une nouvelle dislocation peut se résorber par l'activation d'une source de dislocation qui émet dans la matrice.

D'autre part, comme une dislocation extrinsèque est rarement perpendiculaire à l'axe du joint, il existe toujours une composante sessile et une composante glissile. La composante sessile peut éventuellement glisser par montée, ce qui est un processus thermiquement activé. Plus l'auto-diffusion est élevée, plus la mobilité des dislocations dans le joint de grains est grande. Les expériences de diffusion menées sur des métaux nanostructurés obtenus par SPD tendent à montrer que la diffusion est accrue dans ces matériaux. Dans notre cuivre, des mesures de l'énergie d'activation de l'autodiffusion lors du frittage [Domingez '98] donnent une valeur deux fois plus faible (50 kJ.mol^{-1}) que l'énergie d'autodiffusion dans le cuivre microstructuré (100 kJ.mol^{-1}). En reprenant l'équation d'état utilisée en superplasticité, ceci veut dire que la diffusion est active à une température absolue deux fois plus faible :

$$\sigma \propto d^p \dot{\epsilon}^m e^{\frac{mQ}{kT}}$$

La diffusion dans les métaux est active à partir d'environ $0,4 T_f$, avec T_f la température absolue de fusion du matériau. Si l'on diminue cette température par deux, cela donne $0,2 T_f$, soit la température ambiante pour le cuivre ($T_{f,Cu} = 1350 \text{ °K}$). C'est une hypothèse à confirmer par la détermination de l'énergie d'activation du mécanisme actif lors de la déformation.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La critique la plus souvent formulée à l'égard des nanomatériaux issus de la métallurgie des poudres concerne la difficulté d'obtenir une densification complète des échantillons, ce qui nuit à leur tenue mécanique. Nous avons montré dans ce travail qu'il est possible d'arriver à une densité suffisante pour rendre le matériau fonctionnel indépendamment du mode de sollicitation mécanique, et ce pour des échantillons de dimensions significatives. Ceci ouvre la voie à une optimisation du procédé visant à augmenter la proportion d'échantillons de très bonne qualité. Cette optimisation n'a pas été recherchée dans notre travail, qui s'est plutôt orienté vers l'étude des propriétés mécaniques.

Le comportement mécanique du cuivre nanostructuré s'est révélé exceptionnel sur plusieurs points :

- un bon compromis entre la limite d'écoulement et la ductilité,
- sa capacité à se déformer de façon homogène, sans former de striction,
- l'absence de durcissement pendant la déformation,
- une sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation plusieurs fois supérieure à celle du cuivre microstructuré.

Ces constatations sont couplées à une évolution microstructurale en cours de déformation qui se caractérise par l'augmentation de la densité de dislocations dans les joints de grains alors que les interactions entre dislocations à l'intérieur des grains sont très réduites. La déformation semble reposer sur un mécanisme de déformation à plusieurs composantes : (1) le glissement aux joints de grains mis en évidence principalement par la valeur du paramètre m et par l'absence de striction lors des essais de traction, et (2) un mécanisme caractérisé par l'empilement et l'incorporation dans les joints de grains de dislocations générées par des sources intergranulaires.

Ce mécanisme est encore au stade d'ébauche. Plusieurs directions sont à explorer pour confirmer ou infirmer certaines des hypothèses formulées. Le rôle des joints de grains peut être "sondé" par l'ajout d'une espèce migrant aux joints de grains. C'est l'esprit de la thèse de Cécilie Duhamel actuellement en cours au CECM sur le cuivre dopé à l'argent. Les différences de comportement mécanique et de microstructure permettront d'identifier clairement les mécanismes liés aux joints de grains. La souplesse du mode d'élaboration donne également la possibilité de faire varier la proportion des joints de grains de différents caractères. Cette possibilité a été démontrée lors de l'étude de l'influence des conditions de refroidissement après frittage, influant sur la taille des domaines bordés par des joints généraux. La composition du matériau peut être modifiée dans le même but : par exemple l'ajout d'aluminium aurait pour

conséquence d'abaisser fortement l'énergie de faute d'empilement et donc de favoriser la présence de macles dans la structure.

De manière plus générale, les conclusions tirées de cette étude doivent maintenant être confrontées à d'autres systèmes métalliques nanostructurés, de manière à comprendre les différentes composantes de l'effet de taille sur les propriétés mécaniques des métaux.

CRITERE DE HART

On part de l'équation d'état $d\sigma = \sigma_\varepsilon d\varepsilon + \sigma_{\dot{\varepsilon}} d\dot{\varepsilon}$ utilisant les notations de Hart. A partir des expressions de γ et m , on peut réécrire cette relation : $\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \gamma\delta\varepsilon + m\frac{\delta\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}}$ (1)

Si l'on exprime maintenant $\delta\varepsilon$ et $\delta\dot{\varepsilon}$ en fonction de l'évolution des grandeurs liées à la surface,

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon &= -\frac{\delta S}{S} \\ \delta\dot{\varepsilon} &= -\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}} + \left(\frac{\dot{S}}{S}\right)\frac{\delta S}{S}\end{aligned}$$

Remplaçons dans l'équation (1) :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = -\gamma\frac{\delta S}{S} - \frac{m}{\dot{\varepsilon}}\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}} + \frac{m}{\dot{\varepsilon}}\left(\frac{\dot{S}}{S}\right)\frac{\delta S}{S}$$

Comme la force appliquée est la même sur toute l'éprouvette, on a

$$\begin{aligned}P &= \sigma S \\ 0 &= \sigma\delta S + S\delta\sigma \\ -\frac{\delta S}{S} &= \frac{\delta\sigma}{\sigma}\end{aligned}$$

cela donne :

$$\begin{aligned}-\frac{\delta S}{S} &= -\gamma\frac{\delta S}{S} - \frac{m}{\dot{\varepsilon}}\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}} + \frac{m}{\dot{\varepsilon}}\left(\frac{\dot{S}}{S}\right)\frac{\delta S}{S} \\ \frac{\delta S}{S}\left(-1 + \gamma - \frac{m}{\dot{\varepsilon}}\left(\frac{\dot{S}}{S}\right)\right) &= -\frac{m}{\dot{\varepsilon}}\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}}\end{aligned}$$

D'autre part, $\dot{\varepsilon} = -\frac{\dot{S}}{S}$ et donc

$$\begin{aligned}\frac{\delta S}{S}\left(-1 + \gamma + m\frac{S}{\dot{S}}\left(\frac{\dot{S}}{S}\right)\right) &= m\frac{S}{\dot{S}}\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}} \\ \frac{\delta S}{S}(-1 + \gamma + m) &= m\frac{\delta\dot{S}}{\dot{S}}\end{aligned}$$

En notant $\frac{\delta u}{u} = \delta \ln u$, on trouve

$$\frac{\delta \ln \dot{S}}{\delta \ln S} = \frac{(-1 + \gamma + m)}{m}$$

Comme m est toujours positif, la condition de stabilité s'écrit donc

$$\gamma + m \geq 1$$

BIBLIOGRAPHIE

- M.F. Ashby, R.A. Verrall, *Diffusion-accommodated flow and superplasticity*, Acta Metall., vol. 21, p.149-163 (1973).
- D.H. Bae, A.K. Ghosh, *Grain size and temperature dependence of superplastic deformation in an Al-Mg alloy under isostructural condition*, Acta Mater., vol. 48, p.1207-1224 (2000).
- A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, K. Tsuzaki, *Grain refinement in copper under large strain deformation*, Phil. Mag. A, vol. 81, p.2629-2643 (2001).
- J.-J. Blandin, M. Suéry, *Superplasticité*, traité Matériaux métalliques, vol. M-613, Techniques de l'Ingénieur (1996).
- T.H. Blewitt, R.R. Coltman, J.K. Redman, *Low-temperature deformation of copper single crystals*, J. Appl. Phys., vol. 28, p.651-660 (1957).
- B. Cai, Q.P. Kong, L. Lu, K. Lu, *Interface controlled diffusional creep of nanocrystalline pure copper*, Scripta Mater., vol. 41, p.755-759 (1999).
- Y. Champion, J. Bigot, *Characterization of nanocrystalline copper powders prepared by melting in a cryogenic liquid*, Mater. Sci. Engng., vol. A217/218, p.58-63 (1996).
- Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin-Mailly, P. Langlois, J.-L. Bonnentien, M.J. Hÿtch, *Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper*, Science, vol. 300, p.310-311 (2003).
- Y. Champion, F. Bernard, N. Guigue-Millot, P. Perriat, *Sintering of copper nanopowders under hydrogen: an in-situ X-Ray diffraction analysis*, Mater. Sci. Engng., vol. A360, p.258-263 (2003).
- Y. Champion, J.-L. Bonnentien, C. Langlois, C. Duhamel, J. Moulin, F. Mazaleyrat, P. Bayle-Guillemaud, M.J. Hÿtch, *Synthesis and processing of metallic nano-powders for the study of their mechanical and magnetic properties*, Mater. Sci. For., vol. 426-432, p.2411-2416 (2003).
- Y. Champion, J. Bigot, *Synthesis and structural analysis of aluminium nanocrystalline powders*, Nanostr. Mater., vol. 10, p.1097-1110 (1998).
- M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang, X. Cheng, *Deformation twinning in nanocrystalline aluminium*, Science, vol. 300, p.1275-1277 (2003).
- S. Cheng, J.A. Spencer, W.W. Milligan, *Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metal*, Acta Mater., vol. 51, p.4505-4518 (2003).
- A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*, Scripta Metall., vol. 23, p.1679-1684 (1989).
- A.H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford University Press (1953).
- M.F. Doerner, W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*, J. Mater. Res., vol. 1, p.601-609 (1986).
- O. Domingez, Y. Champion, J. Bigot, *Liquidlike sintering behavior of nanometric Fe and Cu powders: experimental approach*, Metall. Mater. Trans., vol. 29A, p.2941-2949 (1998).
- O. Dominguez, *Etude de la compaction et du frittage de poudres nanométriques de Fe et Cu*, UFR Scientifique d'Orsay, Université Paris XI, France (1996).

- L. Dupuy, *Comportement mécanique d'un alliage d'aluminium hyperdéformé*, Ecole Doctorale "Matériaux et génie des Procédés", Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2000).
- L.K. Falk, P.R. Howell, G.L. Dunlop, T.G. Langdon, *The role of matrix dislocations in the superplastic deformation of a copper alloy*, Acta Metall., vol. 34, p.1203-1214 (1986).
- F. Greulich, L.E. Murr, *Effect of grain size, dislocation cell size and deformation twin spacing on the residual strengthening of shock-loaded nickel*, Mater. Sci. Engng., vol. 39, p.81-83 (1979).
- E.W. Hart, *Theory of the tensile test*, Acta Metall., vol. 15, p.351-355 (1967).
- J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*, Wiley New-York (1982).
- J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye, *Deformation structures in ball milled copper*, Acta Mater., vol. 44, p.1211-1221 (1996).
- K.V. Ivanov, I.V. Ratochka, Y.R. Kolobov, *Investigation of possibility to get superplastic state of nanostructured copper*, Nanostruct. Mater., vol. 12, p.947-950 (1999).
- Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *The process of grain refinement in equal-channel angular pressing*, Acta Mater., vol. 49, p.3317-3331 (1998).
- D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma, L. Lu, K. Lu, *Compressive behavior of an electrodeposited nanostructured copper at quasistatic and high strain rates*, Scripta Mater., vol. 45, p.613-620 (2001).
- H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, *Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu*, Mater. Sci. Engng., vol. A290, p.128-138 (2000).
- O. Johari, G. Thomas, *Substructures in explosively deformed Cu and Cu-Al alloys*, Acta Metall., vol. 12, p.1153-1159 (1964).
- O.A. Kaibyshev, B.V. Rodionov, R.Z. Valiev, *Peculiarities of dislocation slip during superplastic deformation of Zn-Al alloys*, Acta Metall., vol. 26, p.1877-1886 (1978).
- H.S. Kim, *A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials*, Scripta Mater., vol. 39, p.1057-1061 (1998).
- S. Komura, Z. Horita, M. Nemoto, *Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing*, J. Mater. Res., vol. 14, p.4044-4050 (1999).
- Y. Konishi, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka, R. Ishii, Y. Ito, *Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template*, J. Electr. Chem., vol. XXX, p.XXX (2003).
- K. Konopka, J.W. Wyrzykowski, *The effect of twin boundaries on the yield stress of a material*, J. Mater. Process. Tech., vol. 64, p.223-230 (1997).
- K. Konopka, J. Mizera, J.W. Wyrzykowski, *The generation of dislocations from twin boundaries and its effect upon the flow stresses in FCC metals*, J. Mater. Process. Tech., vol. 99, p.255-259 (2000).
- J.J. Lewandowski, P. Lowhaphandu, *Effects of hydrostatic pressure on mechanical behaviour and deformation processing of materials*, Inter. Mater. Rev., vol. 43 (1998).
- L. Lu, L.B. Wang, B.Z. Ding, K. Lu, *High tensile ductility in nanocrystalline copper*, J. Mater. Res., vol. 15, p.270-273 (2000).
- L. Lu, M.L. Sui, K. Lu, *Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature*, Science, vol. 287, p.1463-1466 (2000).
- S. Mahajan, G.Y. Chin, *Twin-slip, twin-twin, slip-twin interactions in Co-8wt.% Fe alloy single crystals*, Acta Metall., vol. 21, p.173-179 (1973).

- T. Malis, K. Tangri, *Grain boundaries as dislocation sources in the premacroyield strain region*, Acta Metall., vol. 27, p.25-32 (1979).
- A. Mascanzoni, G. Buzzichelli, *Electron microscopy evidence for a Frank-Read source operating from a grain boundary in alpha-iron*, Phil. Mag., vol. 22, p.857-860 (1970).
- M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, W.D. Nix, *Mechanical properties of nanophase TiO₂ as determined by nanoindentation*, J. Mater. Res., vol. 5, p.1073-1082 (1990).
- S.X. McFadden, A.P. Zhilyaev, R.S. Mishra, A.K. Mukherjee, *Observations of low-temperature superplasticity in electrodeposited ultrafine grained nickel*, Mater. Lett., vol. 45, p.345-349 (2000).
- A. Melander, K.-O. Husby, *Influence of strain rate sensitivity on diffuse necking in tensile test*, Mater. Sci. Engng., vol. 46, p.103-112 (1980).
- B. Mingler, H.P. Karnthaler, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev, *TEM investigations of multidirectionally deformed copper*, Mater. Sci. Engng., vol. A319-321, p.242-245 (2001).
- O.V. Mishin, D. Juul Jensen, N. Hansen, *Microstructures and boundary populations in materials produced by equal channel angular extrusion*, Mater. Sci. Engng., vol. A342, p.320-328 (2003).
- R.S. Mishra, S.X. McFadden, A.K. Mukherjee, *Analysis of tensile superplasticity in nanomaterials*, Mater. Sci. For., vol. 304-306, p.31-38 (1999).
- J.E. Morral, M.F. Ashby, *Dislocated cellular structures*, Acta Metall., vol. 22, p.567-575 (1974).
- L.E. Murr, *Some observations of grain boundary ledges and ledges as dislocation sources in metals and alloys*, Metall. Trans. A, vol. 6A, p.505-513 (1975).
- M. Niewczas, Z.S. Basinski, J.D. Embury, *The deformation of copper single crystals at 4.2°K*, Mater. Sci. Engng., vol. A234-236, p.1030-1032 (1997).
- R.L. Nolder, G. Thomas, *The substructure of plastically deformed nickel*, Acta Metall., vol. 12, p.227-239 (1964).
- W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res., vol. 7, p.1564-1583 (1992).
- S. Poulat, *Etude par microscopie électronique en transmission des processus d'accommodation des dislocations extrinsèques dans des joints de grains de nickel*, UFR Scientifique d'Orsay, Université Paris XI, France (1997).
- A. Rohatgi, K.S. Vecchio, G.T. Gray III, *The influence of stacking fault energy on the mechanical behavior of Cu and Cu-Al alloys: deformation twinning, work hardening, and dynamic recovery*, Metal. Mater. Trans. A, vol. 32A, p.135-145 (2001).
- A. Rohatgi, K.S. Vecchio, G.T. Gray III, *A metallographic and quantitative analysis of the influence of stacking fault energy on shock-hardening in Cu and Cu-Al alloys*, Acta Mater., vol. 49, p.427-438 (2001).
- P.G. Sanders, A.B. Witney, J.R. Weertman, R.Z. Valiev, R.W. Siegel, *Residual stress, strain and faults in nanocrystalline palladium and copper*, Mater. Sci. Engng., vol. A204, p.7-11 (1995).
- I.N. Sneddon, Int. J. Engng. Sci., vol. 3, p.47 (1965).
- A.W. Thompson, *Yielding in Nickel as a function of grain or cell size*, Acta Metall., vol. 23, p.1337-1342 (1975).

- T. Ungar, J. Gubicza, P. Hanak, I. Alexandrov, *Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-Ray diffraction profile analysis*, Mater. Sci. Engng., vol. A319-321, p.274-278 (2001).
- T. Ungar, A. Révész, A. Borbély, *Dislocations and grain size in electrodeposited nanocrystalline Ni determined by the modified Williamson-Hall and Warren-Averbach procedures*, J. Appl. Cryst., vol. 31, p.554-558 (1998).
- T. Ungar, S. Ott, P.G. Sanders, A. Borbély, J.R. Weertman, *Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-Ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis*, Acta Mater., vol. 46, p.3693-3699 (1998).
- R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Y.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudalet, *Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper*, Acta Metall. Mater., vol. 42, p.2467-2475 (1994).
- R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *An investigation of the role of intragranular dislocation strain in the superplastic Pb-62% Sn eutectic alloy*, Acta Metall., vol. 41, p.949-954 (1993).
- R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation*, J. Mater. Res., vol. 17, p.5-8 (2002).
- H. Van Swygenhoven, A. Caro, D. Farkas, *A molecular dynamics study of polycrystalline fcc metals at the nanoscale: grain boundary structure and its influence on plastic deformation*, Mater. Sci. Engng., vol. A309-310, p.440-444 (2001).
- J.A. Venables, *Deformation twinning in FCC metals*, Phil. Mag., vol. 6, p.379-396 (1961).
- N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, U. Erb, *Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials*, Acta Metall. Mater., vol. 43, p.519-528 (1995).
- Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *High tensile ductility in a nanostructured metal*, Nature, vol. 419, p.912-915 (2002).
- B.E. Warren, *X-Ray studies of deformed metals*, Progr. Metal Phys., vol. 8, p.147-202 (1959).
- G.K. Williamson, W.H. Hall, *X-Ray Line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metall., vol. 1, p.22-31 (1953).
- R.N. Wright, D.E. Mikkola, *Deformation twinning: time dependance and associated strengthening effects in shock-loaded Cu-8.7at.%Ge*, Mater. Sci. Engng., vol. 53, p.273-283 (1982).
- V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter, *Deformation twinning in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation*, Acta Mater., vol. 50, p.5005-5020 (2002).
- V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, H. Gleiter, *Lenght-scale effects in the nucleation of extended dislocations in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation*, Acta Mater., vol. 49, p.2713-2722 (2001).
- C.J. Youngdahl, J.R. Weertman, R.C. Hugo, H.H. Kung, *Deformation behavior in nanocrystalline copper*, Scripta Mater., vol. 44, p.1475-1478 (2001).
- M.G. Zelin, A.K. Mukherjee, *Analysis of the cooperative grain boundary sliding in terms of cellular dislocations*, Phil. Mag., vol. 68, p.1183-1193 (1993).
- M.G. Zelin, A.K. Mukherjee, *Geometrical aspects of superplastic flow*, Mater. Sci. Engng., vol. A208, p.210-225 (1996).
- A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, *Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion*, Acta Mater., vol. 51, p.753-765 (2003).

