



**HAL**  
open science

# Cuivre nanostructuré et nanopoudres de cuivre dope avec de l'argent pour l'étude du comportement thermo-mécanique

Cecilie Duhamel

► **To cite this version:**

Cecilie Duhamel. Cuivre nanostructuré et nanopoudres de cuivre dope avec de l'argent pour l'étude du comportement thermo-mécanique. Matériaux. Université Paris XII Val de Marne, 2005. Français. NNT: . tel-00011386

**HAL Id: tel-00011386**

**<https://theses.hal.science/tel-00011386>**

Submitted on 16 Jan 2006

**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.

# **THESE**

## **DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS XII**

**Spécialité : METALLURGIE**

Présentée par

**Cécilie DUHAMEL**

Pour obtenir  
le grade de Docteur de l'université Paris XII

**Cuivre nanostructuré et nanopoudres de cuivre  
dopé avec de l'argent pour l'étude du  
comportement thermo-mécanique**

Thèse soutenue le 23 novembre 2005 devant le jury composé de :

M. José MENDEZ  
M. Edgar RAUCH  
M. Joël BONNEVILLE  
M. Yuri ESTRIN  
M. Ivan GUILLOT  
M. Yannick CHAMPION

*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Directeur de thèse*



*« Vivre, c'est ne pas se résigner »*

*L'été à Alger (Noces)  
Albert Camus*



## Merci

- à Yannick CHAMPION pour l'encadrement hors du commun dont j'ai bénéficié pendant ces trois années. Toute ma reconnaissance pour ne pas avoir oublié que la thèse est avant tout une période de formation et un tremplin pour la suite. Merci pour ta disponibilité, pour ton enthousiasme, pour les nombreuses discussions, toujours fructueuses, que nous avons pu avoir et surtout pour m'avoir toujours accordé ta confiance. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi. Merci également à Martin HYTCH d'avoir co-encadré cette thèse ainsi que pour tes conseils, tes remarques et tes questions toujours pertinentes.

- à Jöel BONNEVILLE d'avoir présidé mon jury de thèse ainsi que pour les différents échanges que nous avons eus par ailleurs. Merci également à José MENDEZ et Edgar RAUCH d'avoir accepté la charge de rapporteur ainsi qu'à Yuri ESTRIN et Ivan GUILLOT d'avoir accepté celle d'examinateur.

- à Sandrine GUERIN d'avoir poursuivi mon initiation aux joies des propriétés mécaniques, entreprise avec Cédric LEROUX. Merci pour ton investissement dans le projet, pour tes bonnes idées et tes solutions à tous mes problèmes techniques. Merci également pour ton soutien et ton aide pendant la période de rédaction et d'avant-soutenance. Ta compagnie, pendant les longues heures passées devant les essais, puis en dehors d'un cadre purement professionnel, me fut toujours agréable.

- à Audrey VALETTE qui a réalisé l'intégralité des images en microscopie électronique à balayage. Il restera de ces séances au MEB des moments inoubliables et de nombreux fous rires. Promis, la prochaine fois, je suivrai le rythme !!! A quand le prochain rendez-vous à la fontaine à eau ?

- à Jean-Louis BONNENTIEN sans qui tout travail en élaboration se serait révélé être impossible. Merci de m'avoir fait partager ta précieuse expérience dans ce domaine.

- à Jean-Claude ROUCHAUD pour toutes les analyses chimiques en ICP.

- à Sylvie LARTIGUE pour les discussions scientifiques que nous avons eues et pour ton aide dans l'interprétation de mes résultats.

- à Cyril LANGLOIS, mon prédécesseur et compagnon de bureau pendant une année, de m'avoir soulagée d'une partie du travail d'élaboration en me léguant tes échantillons de cuivre nano.

- à Catherine DRONIOU pour ton efficacité hors pair, pour ton acharnement à trouver les articles introuvables, pour ton dynamisme, ton énergie et ta bonne humeur, pour les bergamotes et autres douceurs, pour les mille et un itinéraires Vitry – Paris, pour tes bons plans week-end...J'espère que tout cela n'est pas fini et que tu m'en feras encore profiter dans la contrée de Goethe !!!

- à Christian JOLIVET, Christian MONTAGU et Claude MEURIE pour l'usinage de toutes mes éprouvettes. Dommage que la machine de traction ait eu raison de nos « haltères de Barbie » !

- à Nicolas BOISSEAU pour toutes les images scannées et pour les dépannages informatiques.

- à Marie-Anne BESSON d'avoir accompagné mes premiers pas dans le milieu de l'enseignement à l'IUT de chimie de Vitry/Seine.

- à Jean-Philippe COUZINIE, mon binôme enseignant de TP et TD pendant un an. Merci également de m'avoir fait profiter de ta « veille bibliographique ».

- à Anthony DYAN et Alexandre SILVERI pour tous les bons moments que nous avons partagés au cours de ces trois années de thèse et surtout un grand merci à Boussad AMAROUCHENE pour tout le chemin parcouru depuis un certain match de volley.

- à Céline DESNOUS, ma « sœur jumelle », pour toute ton Amitié. Que tu trouves ici l'expression de toute la mienne.

- à mes parents. Une thèse n'est qu'une étape parmi tant d'autres ; c'est également le fruit de tout un parcours pour lequel je vous serai toujours redevable.



## Principaux symboles utilisés :

$d$	taille de grains
$d_{\text{dip}}$	largeur d'un dipôle de dislocations
$H_v$	microdureté Vickers
$l_{\text{gb}}$	distance séparant deux dislocations dans un joint de grains
$L_c$	libre parcoursmoyen critique des dislocations
$L_d$	distance d'interaction élastique entre deux dislocations parfaites en matrice
$L_s$	longueur d'une source de Frank-Read
$m$	sensibilité à la vitesse de déformation
$n$	nombre de dislocations dans un empilement
$N_{\text{gb}}$	densité de dislocations dans un joint de grains
$\dot{N}_{\text{gb}}^+$	taux de nucléation de dislocations
$\dot{N}_{\text{gb}}^-$	taux d'annihilation de dislocations
$r_0$	rayon de cœur d'une dislocation
$v$	volume d'activation apparent
$v^*$	volume d'activation vrai
$v_c$	vitesse de montée d'une dislocation
$w$	distance d'interaction élastique entre deux dislocations partielles
$x^*$	longueur d'activation
$Z$	paramètre de Zener-Hollomon
$\delta_b$	épaisseur d'un joint de grains
$v_0$	fréquence de sauts
$v_{\text{gb}}^-$	fréquence d'annihilation des dislocations
$\rho$	densité de dislocations
$\Gamma$	tension de ligne d'une dislocation
$\Omega$	volume atomique
$\varepsilon$ ou $\varepsilon_t$	taux de déformation
$\varepsilon_p$	taux de déformation plastique
$\varepsilon_e$	taux de déformation élastique
$\dot{\varepsilon}$ ou $\dot{\varepsilon}_t$	vitesse de déformation
$\dot{\varepsilon}_p$	vitesse déformation plastique
$\dot{\varepsilon}_e$	vitesse de déformation élastique
$\dot{\varepsilon}_{\text{gl}}^p$	vitesse de déformation due au glissement intragranulaire
$\dot{\varepsilon}_{\text{dj}}^p$	vitesse de déformation due à la diffusion aux joints de grains
$\dot{\varepsilon}_{\text{dv}}^p$	vitesse de déformation due à la diffusion en volume
$\gamma$	taux de cisaillement
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement
$\sigma$	contrainte appliquée
$\sigma_{\text{gb}}$	contrainte s'exerçant sur un joint de grains
$\sigma_i$	contrainte s'exerçant sur un grain
$\tau$	contrainte en cisaillement

$\Delta F$	énergie libre de Helmotz
$\Delta G$	énergie libre de Gibbs
$\Delta H$	enthalpie libre
$\Delta S$	entropie
$Q_{gb}$	énergie de diffusion aux joints de grains

Pour  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\Delta F$  et  $\Delta G$ , l'exposant (\*) et l'indice ( $\mu$ ) font référence respectivement à la contribution thermique (ou efficace) et athermique (ou interne)

***Symboles spécifiques au chapitre IV sur les nanopoudres de Cu-Ag :***

$c_{JdG}$	concentration en soluté dans les joints de grains
$c_v$	concentration en soluté en volume
$D_v$	coefficient de diffusion en volume
$m_i$	masse de l'élément i
$M_i$	masse molaire de l'élément i
$N_i$	nombre d'atomes de l'élément i
$P$	pression
$P_0$	pression de vapeur saturante
$r_c$	rayon critique de germe
$s$	coefficient de ségrégation
$S$	taux de sursaturation
$S_{IC}$	aire des zones intergranulaires
$x_i$	fraction atomique de l'élément i
$V_{IC}$	volume des zones intergranulaires
$\gamma_{gb}$	énergie d'un joint de grains
$\gamma_{gb}^0$	énergie d'un joint de grains dans un matériau pur
$\Gamma_{b0}$	quantité d'excès d'atomes de soluté dans le joint de grains à saturation
$\rho_i$	densité de l'élément i
$\mu_i$	potentiel chimique de l'élément i
$\Delta H_{seg}$	enthalpie de ségrégation

***Constantes :***

$k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	constante de Boltzmann
$M = \sqrt{3}$	facteur de Taylor
$N_A = 6,02.10^{23}$	nombre d'Avogadro
$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	constante des gaz parfait

**pour le cuivre :**

$b = 2,56.10^{-10} \text{ m}^{-1}$	vecteur de Burger
$E = 1.462 \times 10^{11} - 4.876 \times 10^7 T$ (T en °C)	module d'Young
$M_{Cu} = 63, 546 \text{ g.mol}^{-1}$	masse molaire
$\rho_{Cu} = 8,94 \text{ g.cm}^{-3}$	densité
$\mu = 4,21.10^{-10} (1,12 - 4.10^{-4} T)$ (T en K)	module de cisaillement

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ANALYSE ET REFLEXIONS SUR LES DONNEES DE LA LITTERATURE .....</b>	<b>4</b>
1.1. QU'EST-CE QU'UN NANOMATERIAU ? .....	4
1.1.1. Proposition d'une définition .....	4
1.1.2. L'exemple du magnétisme .....	5
1.1.3. La transition micro/nano pour les propriétés mécaniques .....	8
1.2. LA DEFORMATION PLASTIQUE DES NANOMATERIAUX .....	13
1.2.1. Comportement mécanique macroscopique .....	13
1.2.2. Mécanismes de déformation .....	22
1.2.3. Modèles composites .....	25
1.2.4. La déformation plastique : un processus thermiquement activé .....	26
1.2.5. Conclusion sur la déformation plastique des métaux nanocristallins .....	34
1.3. DES SIMILITUDES DANS LES MECANISMES AVEC LES MATERIAUX SUPERPLASTIQUES .....	35
1.3.1. Considérations générales sur les matériaux superplastiques .....	35
1.3.2. Région II : le domaine superplastique .....	37
1.3.3. Région III : Le fluage – dislocation .....	41
<b>2. COMPORTEMENT MECANIQUE DU CUIVRE NANOCRISTALLIN .....</b>	<b>44</b>
2.1. DETERMINATION DE PARAMETRES RENSEIGNANT SUR LA DEFORMATION .....	44
2.1.1. Equation d'état de la mécanique .....	44
2.1.2. Les différents essais permettant de mesurer $m$ .....	46
2.1.3. Essais choisis .....	50
2.1.4. Mesure de $m$ à partir des sauts de vitesse .....	51
2.2. LE CUIVRE NANOSTRUCTURE ET SA CARACTERISATION MECANIQUE .....	52
2.2.1. Elaboration du cuivre massif nanostructuré .....	52
2.2.2. Mise au point d'un montage d'essais thermo-mécaniques en compression .....	53
2.3. ESSAI DE COMPRESSION A 120°C .....	54
2.3.1. Le problème de la stabilité thermique .....	54
2.3.2. Courbes de déformation .....	56
2.3.3. Surface des échantillons après déformation .....	56
2.3.4. Synthèse .....	58
2.4. ESSAIS DE COMPRESSION AVEC SAUTS DE VITESSE .....	59
2.4.1. Essai préliminaire sur du cuivre microstructuré .....	59
2.4.2. Sauts de vitesse en température sur le cuivre nanostructuré .....	62
2.4.3. Microstructure après déformation du cuivre nanostructuré .....	69
2.5. ESSAI DE RELAXATION A $T_{AMB}$ .....	78
2.5.1. Principe de l'essai .....	78
2.5.2. Sensibilité à la vitesse .....	79
2.5.3. Volume d'activation .....	82
2.5.4. Synthèse .....	85
2.6. SYNTHÈSE GÉNÉRALE SUR LES ESSAIS RÉALISÉS .....	86
2.6.1. Comportement macroscopique .....	86
2.6.2. Paramètres expérimentaux .....	87
2.6.3. Une transition dans les mécanismes ? .....	89
<b>3. ELEMENTS D'UN MODELE POUR LA DEFORMATION PLASTIQUE DES METAUX NANOCRISTALLINS .....</b>	<b>91</b>
3.1. APPROCHE MACROSCOPIQUE : MODELE DE CONRAD .....	91
3.1.1. Description du modèle .....	91
3.1.2. Application à nos résultats .....	94

3.1.3.	<i>Une transition pour <math>\sigma/\mu = 0,008</math></i> .....	96
3.1.4.	<i>Energie d'activation</i> .....	97
3.1.5.	<i>Limite du modèle de Conrad</i> .....	98
3.1.6.	<i>Conclusion</i> .....	98
3.2.	APPROCHE A L'ECHELLE MESOSCOPIQUE : MODELE DE LI .....	99
3.2.1.	<i>Description du modèle</i> .....	99
3.2.2.	<i>Application à nos résultats</i> .....	101
3.2.3.	<i>Synthèse</i> .....	104
3.3.	INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE .....	105
3.3.1.	<i>Influence de la taille de grains</i> .....	105
3.3.2.	<i>Influence de la nature des joints de grains</i> .....	106
3.4.	DEUX REGIMES DE DEFORMATION ? .....	109
3.5.	SYNTHESE .....	111
<b>4.</b>	<b>ELABORATION DE CU MASSIF NANOSTRUCTURE DOPE AVEC AG .....</b>	<b>112</b>
4.1.	INTERET DU MATERIAU .....	112
4.1.1.	<i>Pourquoi doper le cuivre nanostructuré ?</i> .....	112
4.1.2.	<i>Quel soluté pour quelle nanostructure ?</i> .....	112
4.1.3.	<i>Choix du système cuivre-argent</i> .....	116
4.2.	PREPARATION DES POUDRES .....	122
4.2.1.	<i>L'alliage-mère</i> .....	122
4.2.2.	<i>Synthèse des nanopoudres d'alliage</i> .....	125
4.2.3.	<i>Chimie des nanoparticules</i> .....	131
4.2.4.	<i>Caractérisations structurales des nanoparticules</i> .....	137
4.3.	LA DENSIFICATION : UNE ETAPE DETERMINANTE .....	143
4.3.1.	<i>Compaction uniaxiale à froid</i> .....	143
4.3.2.	<i>Le frittage</i> .....	144
4.3.3.	<i>Localisation de Ag</i> .....	153
4.4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	159
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>160</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>163</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>167</b>

La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelles architectures offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Depuis une vingtaine d'années, les efforts se sont en partie portés sur le développement des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs. Comparés aux matériaux dits conventionnels, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques nouvelles qui ouvrent des perspectives prometteuses en terme d'applications, que ce soit dans le domaine du magnétisme, de la mécanique, de la catalyse ou de l'optique.

La stratégie de choix d'un matériau résulte d'un compromis entre les performances physiques optimales pour l'application envisagée et les capacités de mise en forme et de tenue mécanique requises pour une utilisation sous sollicitation. Les métaux et alliages métalliques sont les matériaux de structure par excellence. Ils offrent par ailleurs un bon compromis entre propriétés électriques ou magnétiques et résistance mécanique. Ils sont par exemple utilisés dans des secteurs tels que la connectique ou la microélectronique. Cependant, du fait de la miniaturisation croissante des systèmes, les métaux avec un état microstructural « standard » deviennent de moins en moins adaptés : leur taille de grains devient de l'ordre de grandeur de la taille de l'objet ce qui limite leurs performances. Le passage à un état nanostructuré est envisagé comme solution à ce problème.

De nombreuses études se sont intéressées à la fabrication de matériaux métalliques massifs nanostructurés. Deux approches existent pour leur élaboration. L'approche dite « bottom-up », consiste à synthétiser des poudres nanométriques qui sont ensuite consolidées et densifiées pour obtenir un matériau massif. La principale difficulté réside dans l'obtention d'échantillons totalement denses. L'approche dite « top-down », consiste à affiner la taille de grains d'un matériau massif microcristallin par déformation sévère. La taille de grains minimale accessible par ce mode de fabrication reste cependant limitée à quelques centaines de nanomètres. Ces différentes voies de synthèse offrent un large panel de microstructures ce qui s'avère intéressant pour l'étude des propriétés, en particulier pour le comportement mécanique.

Les métaux purs massifs nanostructurés (Cu, Ni, Al, Fe,...) commencent à être bien caractérisés mécaniquement. Comparés à leurs homologues microcristallins, ces matériaux révèlent, à température ambiante, une résistance mécanique accrue, peu de durcissement et une moins bonne ductilité. Une comparaison des comportements en température s'avère plus délicate, la croissance des grains des nanomatériaux intervenant pour des températures assez faibles ( $\approx 0,4 T_f$ ). Du fait de l'affinement de la taille de grains, de nouveaux mécanismes de déformation apparaissent. Afin de les caractériser, des paramètres expérimentaux tels que la sensibilité à la vitesse ou les volumes d'activation sont mesurés par différents essais (sauts de vitesse en traction ou compression, nanoindentation, relaxation, ...). Ces grandeurs mettent en évidence l'activité prépondérante des dislocations ainsi qu'un rôle important joué par les

zones intergranulaires. Cependant, le mécanisme régissant la déformation plastique des matériaux nanostructurés n'est à ce jour pas élucidé.

Ce travail s'inscrit dans la continuité de la thèse de Cyril Langlois sur le cuivre massif nanostructuré. Le processus d'élaboration par métallurgie des poudres a été optimisé, conduisant à l'obtention d'échantillons denses à 99% avec une taille de grains de 90 nm. Par ailleurs, l'étude du comportement mécanique a mis en évidence le comportement élasto-plastique du matériau : en traction, aucune striction n'est observée et la rupture intervient après 12% de déformation. La sensibilité à la vitesse maximale mesurée par des essais avec sauts de vitesse en compression est de 0,045 soit sept fois plus grande que celle mesurée sur le cuivre microcristallin. C'est la valeur la plus élevée rapportée jusqu'à maintenant pour un métal nanocristallin.

L'objectif, aujourd'hui, est de mieux comprendre les mécanismes régissant la déformation plastique des métaux nanostructurés. Dans cette optique, plusieurs directions sont explorées. Les propriétés thermo-mécaniques du cuivre nanostructuré sont étudiées par des essais de compression avec sauts de vitesse sous des températures modérées ( $T \leq 120^\circ\text{C}$ ) et des essais de relaxation à température ambiante afin de mesurer la sensibilité à la vitesse  $m$  et le volume d'activation  $v$  sous différentes conditions expérimentales. Parallèlement à ce travail, le rôle des joints de grains dans le comportement du matériau est sondé par l'ajout d'un élément dopant. Pour cela, l'élaboration de cuivre faiblement dopé avec de l'argent a été initiée. L'absence de solution solide entre Cu et Ag pour des températures modérées prévoit la ségrégation du dopant aux joints de grains. L'argent sert alors de traceur et rend ainsi possible l'étude des propriétés mécaniques en fonction de la chimie des joints de grains. Par ailleurs, la présence d'Ag aux joints devrait améliorer la stabilité thermique du cuivre en limitant la croissance de grains.

Les essais de compression avec sauts de vitesses donnent accès à la sensibilité à la vitesse sur une large gamme de vitesses de déformation et pour différentes températures. Indépendamment de son intérêt pour la compréhension des mécanismes de déformation, ce paramètre rhéologique permet de prévoir qualitativement la ductilité du matériau. Très peu d'études rapportent, pour un même matériau nanocristallin, l'influence des conditions expérimentales (vitesse de déformation et température) sur la sensibilité à la vitesse. L'effet de la température est, en particulier, délicat à mettre en évidence du fait de la stabilité thermique limitée des nanomatériaux. Ces essais permettent également de mesurer des volumes d'activation apparents qui donnent des informations précieuses sur les mécanismes régissant la déformation. Cependant, les essais avec sauts de vitesse successifs sont souvent controversés. Chaque saut étant réalisé pour un taux de déformation différent, la microstructure peut évoluer en cours d'essai et affecter les valeurs de  $m$  et  $v$  mesurées. Nous avons donc complété la caractérisation mécanique effectuée à température ambiante par des essais de relaxation. Plusieurs maintiens à déformation constante, effectuées sur un même

échantillon, permettent de mesurer la sensibilité à la vitesse et le volume d'activation pour des taux de déformation différents.

La détermination de ces paramètres par différents essais nous a également paru nécessaire afin de confronter nos résultats avec ceux de la littérature. En effet, d'une étude à l'autre, les essais réalisés sont généralement différents ou effectués dans des conditions expérimentales différentes ce qui rend difficile toute comparaison. Ceci est dommageable car, étant donnée la grande variété de microstructures disponibles, des essais identiques réalisés dans des conditions identiques sur des matériaux différents pourraient montrer en quoi la microstructure influe sur les mécanismes de déformation.

Le manuscrit s'articule de la façon suivante. Dans le chapitre I, après avoir proposé une définition pour la notion de nanomatériaux, nous présenterons les principales caractéristiques de la déformation plastique des métaux CFC nanostructurés ainsi que les mécanismes et modèles proposés pour expliquer leur comportement. Une synthèse critique des données disponibles dans la littérature sera effectuée. Le chapitre II sera consacré à l'étude du comportement thermo-mécanique du cuivre nanostructuré par la mesure de la sensibilité à la vitesse et des volumes d'activation pour différentes conditions expérimentales. Dans le chapitre IV, nous confronterons nos résultats à deux modèles proposés dans la littérature. Ceci nous conduira à proposer des hypothèses sur les mécanismes régissant la déformation plastique des métaux nanostructurés en fonction des conditions expérimentales. Enfin, le chapitre V sera consacré à l'élaboration de cuivre nanostructuré dopé avec de l'argent. Nous insisterons sur la synthèse de nanopoudres d'alliages Cu-Ag par fusion en milieu cryogénique et sur leur densification.



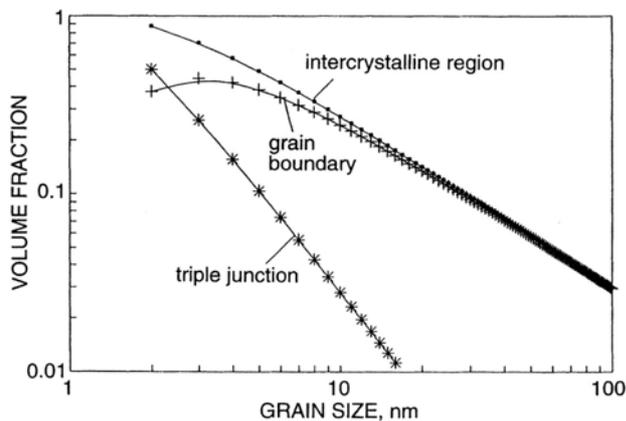
# 1. Analyse et réflexions sur les données de la littérature

## 1.1. Qu'est-ce qu'un nanomatériau ?

### 1.1.1. Proposition d'une définition

Dans une étude prospective sur les nanomatériaux<sup>1</sup>, les auteurs proposent la définition suivante : *un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.*

La limite à 100 nm repose sur une observation microstructurale. Dans un matériau massif, c'est à partir de cette taille de grains que la fraction volumique d'atomes dans les joints de grains devient non négligeable (Figure 1.1).



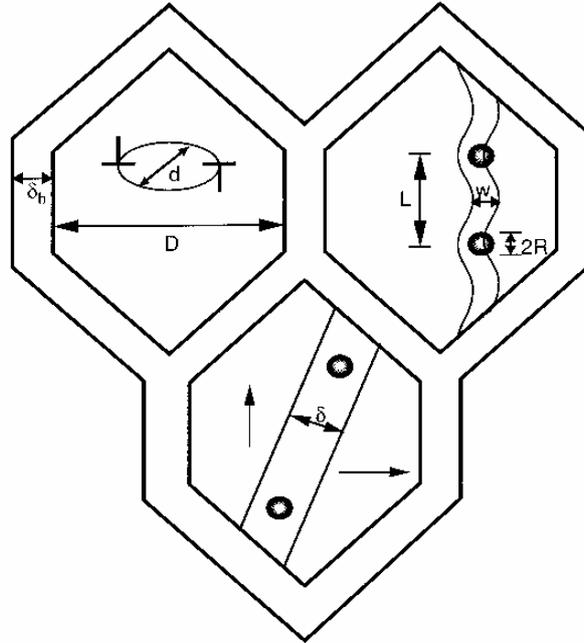
**Figure 1.1 :** Effet de la taille de grains sur la fraction volumique d'atomes contenus dans les zones intergranulaires.

Il semble cependant plus rigoureux de définir la notion de nanomatériau à partir de considérations physiques fondées sur l'interaction microstructure - propriétés. Pour cela, deux grandeurs sont définies : une dimension structurale  $d$ , caractéristique de la microstructure du matériau, et une longueur physique  $\lambda$ , caractéristique de la propriété étudiée. La Figure 1.2 rassemble plusieurs exemples de ces deux grandeurs pour un matériau massif. Tant que  $d > \lambda$ , les lois classiques s'appliquent. Par contre, dès que  $d \approx \lambda$  ou  $d < \lambda$ , ces lois ne s'appliquent plus. Des comportements nouveaux apparaissent : on parle alors de nanomatériau.

La notion de nanomatériau est propre à un matériau donné vis-à-vis d'une propriété donnée. Ainsi, pour une même propriété, deux matériaux de nature chimique ou de structure cristalline différentes deviendront des nanomatériaux pour des dimensions structurales différentes. De la même manière, pour un même matériau, l'effet de taille apparaîtra pour deux dimensions structurales différentes selon la propriété considérée. Par ailleurs, comme le montre la Figure 1.2, pour une même propriété, plusieurs longueurs physiques caractéristiques peuvent exister ce qui conduit alors à différents régimes de tailles de grains et donc de domaines « nano ».

<sup>1</sup> Etude réalisée par DEVELOPPEMENT & CONSEIL, rédigée par D. CARLAC'H et Y. HEMERY, publiée en mai 2004 et disponible à l'adresse suivante : [www.industrie.gouv.fr/enjeux/pdf/synthesenanomatériaux.pdf](http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/pdf/synthesenanomatériaux.pdf).

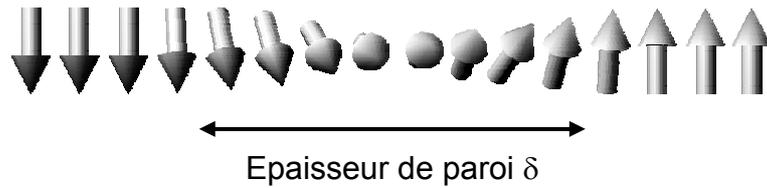
Nous proposons donc la définition suivante : *pour une propriété physique donnée, un nanomatériau est un matériau dont l'une des dimensions structurales est de l'ordre de grandeur ou inférieure à l'une des longueurs physiques caractéristiques de la propriété considérée.* Nous appellerons transition micro / nano la longueur pour laquelle dimension structurale et longueur physique caractéristique sont égales.



**Figure 1.2** : Exemples de dimensions microstructurales : la taille de grains  $D$ , la largeur des joints de grains  $\delta_b$ , la distance entre obstacles  $L$ , la largeur d'un obstacle  $R$ . Exemples de longueurs physiques caractéristiques : le diamètre d'une boucle de dislocation  $d$ , la distance entre deux dislocations partielles  $w$ , la largeur d'une paroi de domaine magnétique  $\delta$ . [Arzt '98]

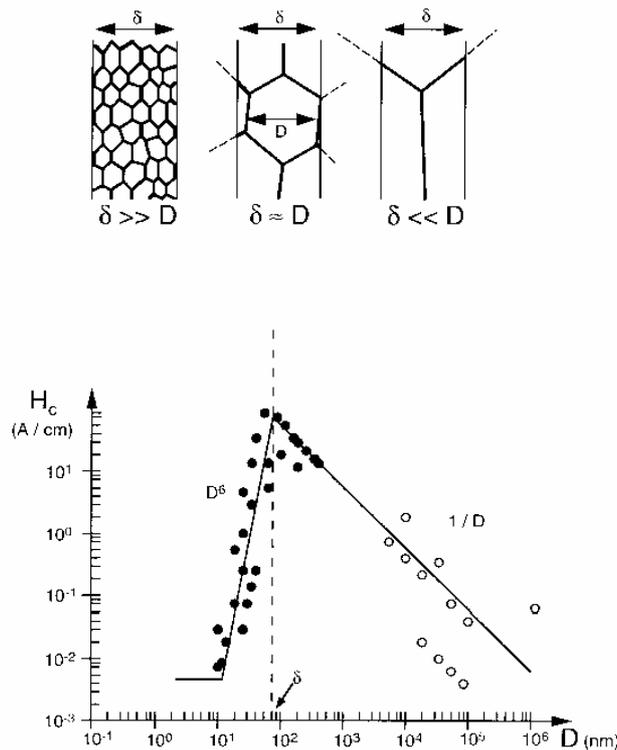
### 1.1.2. L'exemple du magnétisme

Afin d'illustrer la définition proposée, prenons l'exemple du magnétisme. Un matériau ferromagnétique est organisé sous forme de domaines magnétiques. Au sein d'un même domaine, les moments magnétiques, à l'échelle atomique, sont alignés dans le même sens. Par contre, leur orientation varie d'un domaine à l'autre. Des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes sont séparés entre eux par une paroi de domaine  $\delta$  dont l'épaisseur est égale à environ trois fois la longueur d'échange entre moments (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Représentation schématique d'une paroi entre deux domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique

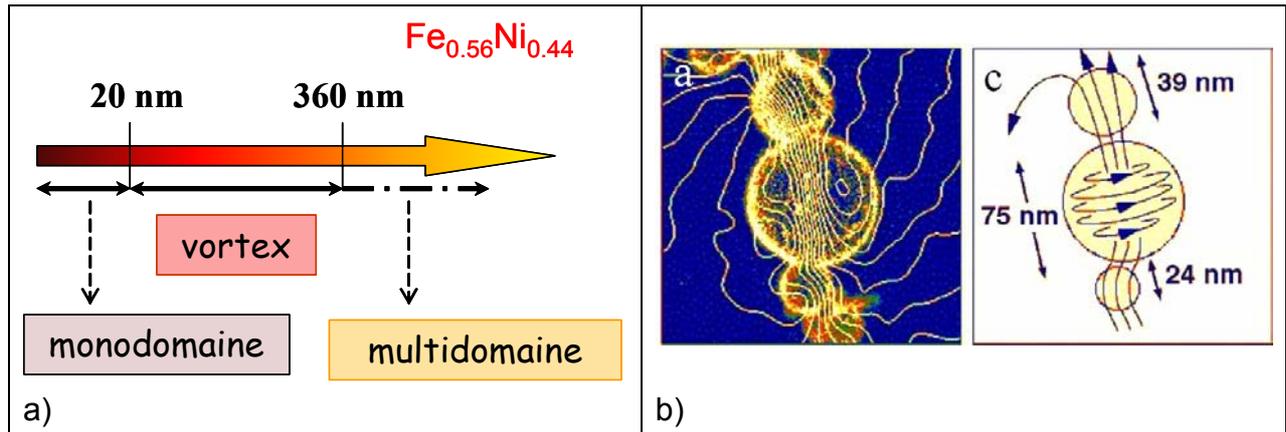
La « dureté » magnétique d'un matériau est caractérisée par son champ coercitif intrinsèque  $H_c$ . Il s'agit de la valeur minimale du champ appliqué, nécessaire pour initier un changement d'aimantation. D'après la Figure 1.4,  $H_c$  est fonction de la taille de grains (ou de particules)  $D$ . Pour  $D > \delta$ ,  $H_c$  augmente lorsque  $D$  diminue. Au contraire, pour  $D \leq \delta$ ,  $H_c$  diminue avec  $D$ . L'épaisseur de paroi de domaines est fonction de la nature chimique du matériau. Par exemple, pour le fer, elle est de l'ordre de 40 nm alors que pour un alliage  $\text{SmCo}_5$ , elle n'est plus que de 3 nm [Degauque]. La transition micro/nano vis-à-vis des propriétés magnétiques intervient donc pour une taille de grains supérieure dans le cas du fer.



**Figure 1.4 :** Effet de la taille de grains sur le champ coercitif. Pour les très petits grains,  $H_c$  est proportionnel à  $D^6$  alors pour les gros grains,  $H_c$  varie en  $1/D$ . La dureté magnétique maximale est obtenue pour  $D \approx \delta$  [Arzt '98].

Par ailleurs, pour un même matériau, il peut exister plusieurs transitions dues à l'effet de taille. Gardons l'exemple du magnétisme mais prenons le cas de particules de diamètre  $D$

d'un alliage ferromagnétique  $\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}$ . La théorie prévoit deux transitions, l'une pour  $D = 360$  nm, l'autre pour  $D = 20$  nm (Figure 1.5). Pour  $D = 360$  nm, la taille de particules devient de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de paroi : l'existence de plusieurs domaines magnétiques au sein d'une même particule n'est plus possible. Pour  $D < 20$  nm, les particules constituent des monodomaines magnétiques : les moments sont tous alignés dans la même direction. Pour  $20 \text{ nm} < D < 360$  nm, des vortex magnétiques apparaissent. Ces vortex, prévus par les modèles théoriques, ont récemment été mis en évidence expérimentalement par holographie électronique (Figure 1.5) [Hÿtch '03].



**Figure 1.5 :** (a) modèle théorique prévoyant l'existence de deux transitions ( $D = 360$  nm et  $D = 20$  nm) pour un alliage  $\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}$  ferromagnétique.

(b) mise en évidence expérimentale de vortex magnétiques par holographie électronique sur des nanoparticules de  $\text{Fe}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}$ . L'image de gauche est une micrographie obtenue par microscopie électronique en transmission avec filtrage en énergie sur laquelle sont superposées les lignes de champ obtenues par holographie électronique. L'image de droite est une représentation schématique des architectures magnétiques observées. Pour  $D < 40$  nm, une particule constitue un monodomaine magnétique. Pour  $D > 40$  nm, des vortex magnétiques apparaissent. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie.

### 1.1.3. La transition micro/nano pour les propriétés mécaniques

#### Différents régimes de tailles de grains :

D'après la définition donnée au paragraphe 1.1.1, la notion de nanomatériau nécessite la définition d'une dimension structurale et d'une longueur physique caractéristique. Nous ne considérons que le cas des métaux purs massifs cubiques à faces centrées (CFC). Pour l'étude des propriétés mécaniques de ces matériaux, la taille de grains constitue la dimension structurale pertinente. Par contre, plusieurs longueurs physiques caractéristiques liées aux dislocations doivent être considérées:

- le libre parcours moyen critique des dislocations  $L_c$
- la distance d'interaction entre deux dislocations partielles  $w$
- la longueur de source nécessaire pour l'émission d'une dislocation partielle

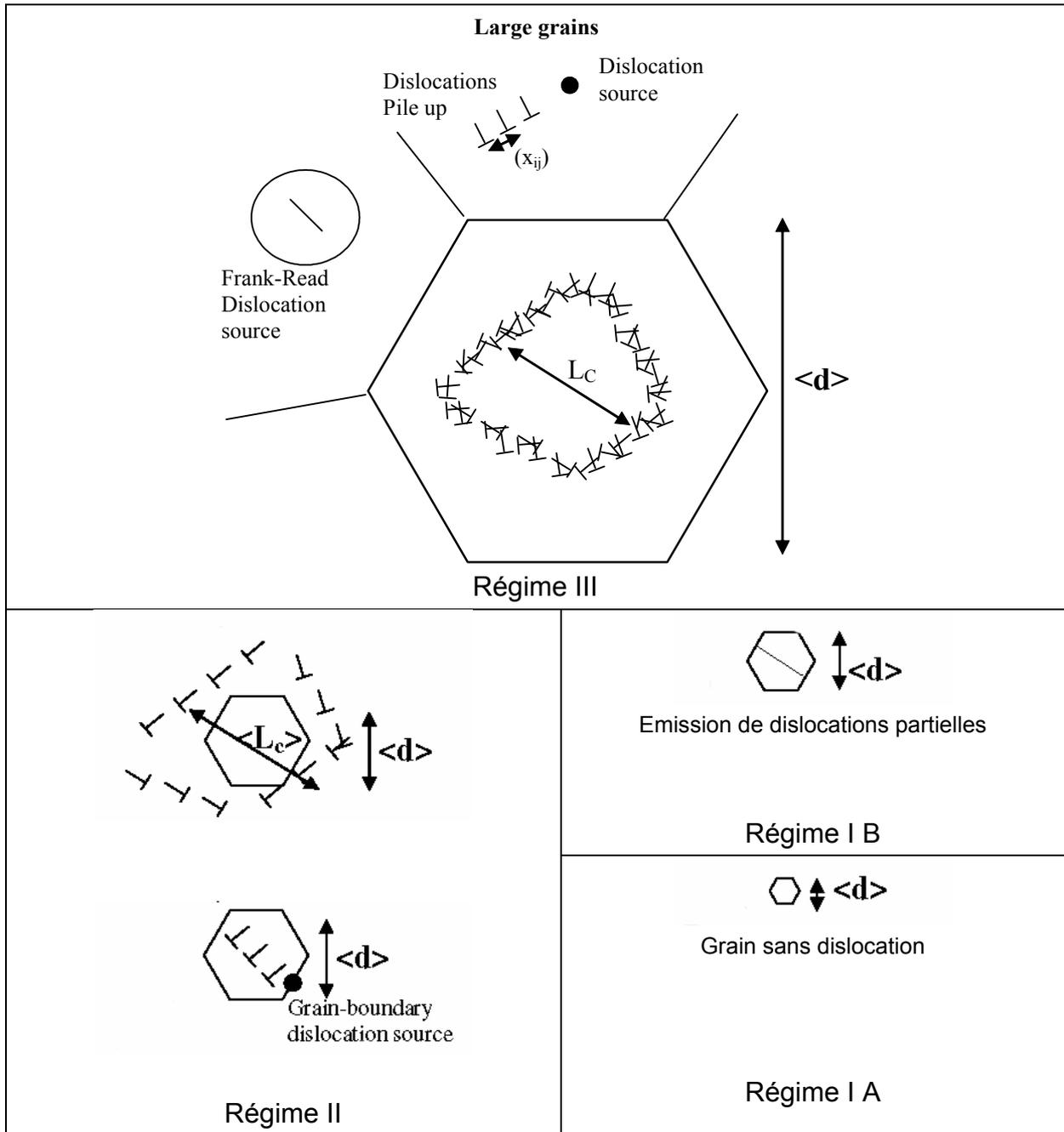
Ces trois longueurs physiques définissent quatre domaines de taille de grains et, par conséquent, trois transitions.

La Figure 1.6 illustre l'activité des dislocations dans les différents régimes.

Le régime III correspond au cas du matériau microcristallin « conventionnel ». Dans le modèle du « pile-up », la transition élasto-plastique résulte de l'activation des sources de Frank-Read situées à l'intérieur des grains, sous l'effet d'une concentration de contraintes produite par des empilements de dislocations dans un grain adjacent. Le nombre de sources activées augmente rapidement et entraîne une multiplication de la densité de dislocations. L'interaction entre les dislocations mobiles et la forêt de dislocations conduit à du durcissement par écrouissage. Le libre parcours moyen des dislocations mobiles  $L_c$  est limité par la distance caractéristique de l'arrangement des dislocations dans le grain. Pour les faibles températures ( $T < 0,4 T_f$ ), il s'agit de la taille de cellules de dislocations.

Le régime II correspond au cas où la taille de grains devient inférieure à la taille des cellules de dislocations ( $d < L_c$ ). Le libre parcours moyen des dislocations n'est plus limité par l'arrangement de ces dislocations dans le grain. Le joint de grains devient le seul obstacle à leur mouvement. Les dislocations ne s'accumulent plus dans les grains mais dans ou près des zones intergranulaires. Les sources de Frank-Read intragranulaires ne sont plus actives : les dislocations sont émises par les joints de grains.

Le passage dans le régime IB se produit lorsque la taille de grains devient inférieure à la distance  $w$  séparant deux dislocations partielles. Des dislocations parfaites ne peuvent plus exister, la partielle de tête ayant traversé le grain avant que la seconde partielle n'ait été générée. Enfin, le régime IA correspond au cas où la taille de grains, trop petite, ne permet plus l'émission de dislocations partielles. La déformation plastique résulte alors uniquement de processus ayant lieu aux joints de grains tels que du glissement intergranulaire ou du fluage de type Coble.



**Figure 1.6 :** Représentation schématique des différents régimes de taille de grains [Champion '05]

### Les zones de transition :

La transition entre les régimes IA et IB correspond à l'émission d'une dislocation partielle par une source située dans un joint de grains. D'après les simulations en dynamique moléculaire, cette transition se produit pour  $d = 8$  nm dans le cuivre,  $d = 12$  nm dans le nickel [Van Swygenhoven '99] et  $d = 10$  à  $15$  nm dans l'aluminium [Chen '03]. L'écart entre les valeurs provient de la différence d'énergie de faute d'empilement entre les métaux. L'existence d'une telle transition est difficilement vérifiable expérimentalement. La trace de l'émission de dislocations partielles via des fautes d'empilement ou des macles a cependant été révélée, sur de l'aluminium, par des observations en microscopie électronique à haute résolution mais pour des tailles de grains supérieures à  $45$  nm [Liao '03].

La transition entre les régimes IB et II se manifeste par l'émission d'une dislocation parfaite par les joints de grains. Expérimentalement, l'activité de dislocations est détectée à partir de tailles de grains comprises entre  $20$  nm et  $100$  nm [Ichikawa '99; Legros '00]. Les tendances prédites par les simulations sont en accord avec les observations expérimentales. Ainsi, d'après le modèle d'Asaro, la transition se produit entre  $13$  nm et  $84$  nm selon l'énergie de faute d'empilement du métal considéré (Tableau 1.1).

	Pd	Ni	Cu	Ag
$d_{\text{transition}}$ (nm)	13	16	40	84
$\gamma$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	180	200	50	25

**Tableau 1.1 :** taille de grains pour laquelle la transition entre les régimes IB et II se produit et énergie de faute d'empilement correspondante pour différents métaux purs CFC (d'après [Asaro '05])

La transition entre les régimes II et III se produit lorsque la taille des grains devient inférieure au libre parcours moyen des dislocations  $L_c$ . Ce dernier est fonction de l'arrangement des défauts dans le grain. Sa valeur minimale est obtenue pour l'écroutissage maximal.

La contrainte  $\tau$  nécessaire pour libérer un segment de dislocation de longueur  $l$  s'écrit :

$$\tau = \frac{2\Gamma}{bl} \quad (1.1)$$

avec  $\Gamma$  la tension de ligne du segment de dislocation  
 $b$  le vecteur de Burger

La tension de ligne de la dislocation est donnée par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln\left(\frac{1}{r_0}\right) \quad (1.2)$$

avec  $r_0$  le rayon de cœur de la dislocation

$K$  une constante égale à 1 pour les portions vis et à  $(1-\nu)$  pour les portions coin

Du fait du champ de contrainte des dislocations, la longueur de la source de Frank-Read  $L_s$  et la longueur du segment de dislocations émis ne sont pas tout à fait égaux [Kuhlmann-Wilsdorf '85] :

$$l = \frac{L_s}{3,3} \quad (1.3)$$

La transition se produit lorsque la taille de la source de Frank-Read est égale à la taille moyenne des cellules de dislocations formées au stade d'écroutissage maximal c'est-à-dire  $L_c = L_s$ .

La relation (1.2) devient :

$$\Gamma = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln\left(\frac{L_c}{3,3r_0}\right) \quad (1.4)$$

La contrainte à l'écroutissage maximale s'écrit alors :

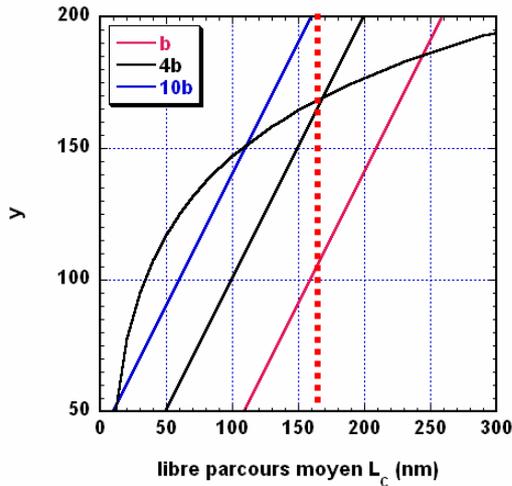
$$\tau_{\max} = \frac{3,3\mu b}{2\pi K L_c} \ln\left(\frac{L_c}{3,3r_0}\right) \quad (1.5)$$

$L_c$  est déterminée graphiquement pour une dislocation coin à partir d'une reformulation de l'expression précédente :

$$L_c + \frac{3,3\mu b}{2\pi(1-\nu)\tau_{\max}} \ln(r_0) = \frac{3,3\mu b}{2\pi\tau_{\max}} \ln\left(\frac{L_c}{3,3}\right) \quad (1.6)$$

La contrainte d'écoulement en compression pour du cuivre microcristallin écroui est égale à 350 MPa [Champion '05]. En utilisant la relation  $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ , nous obtenons  $\tau_{\max} = 200$  MPa.

La solution est présentée sur la Figure 1.7 pour différentes valeurs de rayon de cœur.

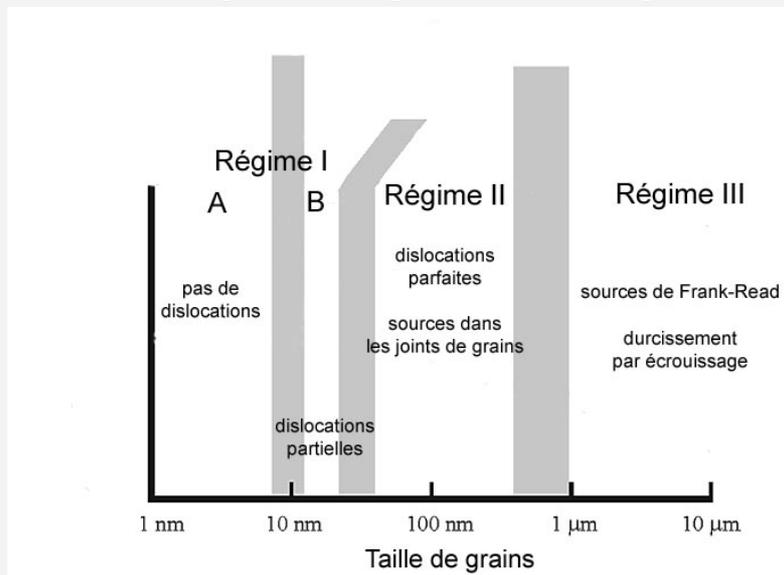


**Figure 1.7 :** Estimation graphique du libre parcours moyen critique d'une dislocation dans un matériau totalement écroui. La valeur de  $L_c$  dépend du rayon de cœur de la dislocation [Champion '05].

Il ressort de cette analyse que la transition entre les régimes II et III dépend du rayon de cœur de la dislocation, donc de l'énergie de faute d'empilement. Pour le cuivre, la valeur  $r_0 = 4b$  semble la plus pertinente du fait de la faible énergie de faute d'empilement. Pour cette valeur, la longueur  $L_c$  est égale à 170 nm.

Synthèse :

Les différents régimes de tailles de grains vis-à-vis des propriétés mécaniques et les transitions entre chacun de ces régimes sont représentés schématiquement sur la Figure 1.8.



**Figure 1.8 :** Les différents régimes de taille de grains pour un métal pur CFC (d'après [Cheng '03]). Les zones grises correspondent aux zones de transition.

Toutes les transitions dépendent de la nature chimique du métal via l'énergie de faute d'empilement.

## 1.2. La déformation plastique des nanomatériaux

### 1.2.1. Comportement mécanique macroscopique

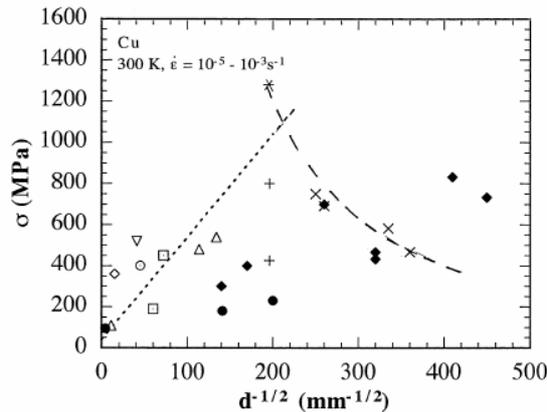
Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la déformation plastique des métaux nanocristallins cristallisant dans une structure cubique à face centrée. Les métaux cubiques centrés et hexagonaux compacts ont été étudiés dans une moindre mesure. Ils présentent un comportement mécanique macroscopique similaire à celui des métaux CFC. Cependant, certaines différences existent, en particulier en terme de sensibilité à la vitesse de déformation ou d'instabilité plastique.

#### 1.2.1.1. Résistance mécanique et durcissement

Dans le domaine des propriétés mécaniques, les métaux nanocristallins se sont révélés intéressants du fait de leur résistance mécanique accrue. A température ambiante, leur limite d'écoulement est élevée, de l'ordre de 2 à 10 fois supérieure à celle du matériau microcristallin. D'après la Figure 1.9, pour une taille de grains supérieure à 10-30 nm, la limite élastique suit la loi de Hall-Petch :

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1.7)$$

- avec  $\sigma_y$  la limite d'écoulement  
 $\sigma_0$  la contrainte due aux frictions de réseau  
 K une constante dite de Hall-Petch  
 d la taille de grains



**Figure 1.9 :** Effet de la taille de grains sur la limite élastique du cuivre à température ambiante [Conrad '03]

En-dessous d'une trentaine de nanomètres, deux tendances sont observées selon le mode de préparation des échantillons [Volpp '97]. Pour les matériaux recuits, une loi de type Hall-

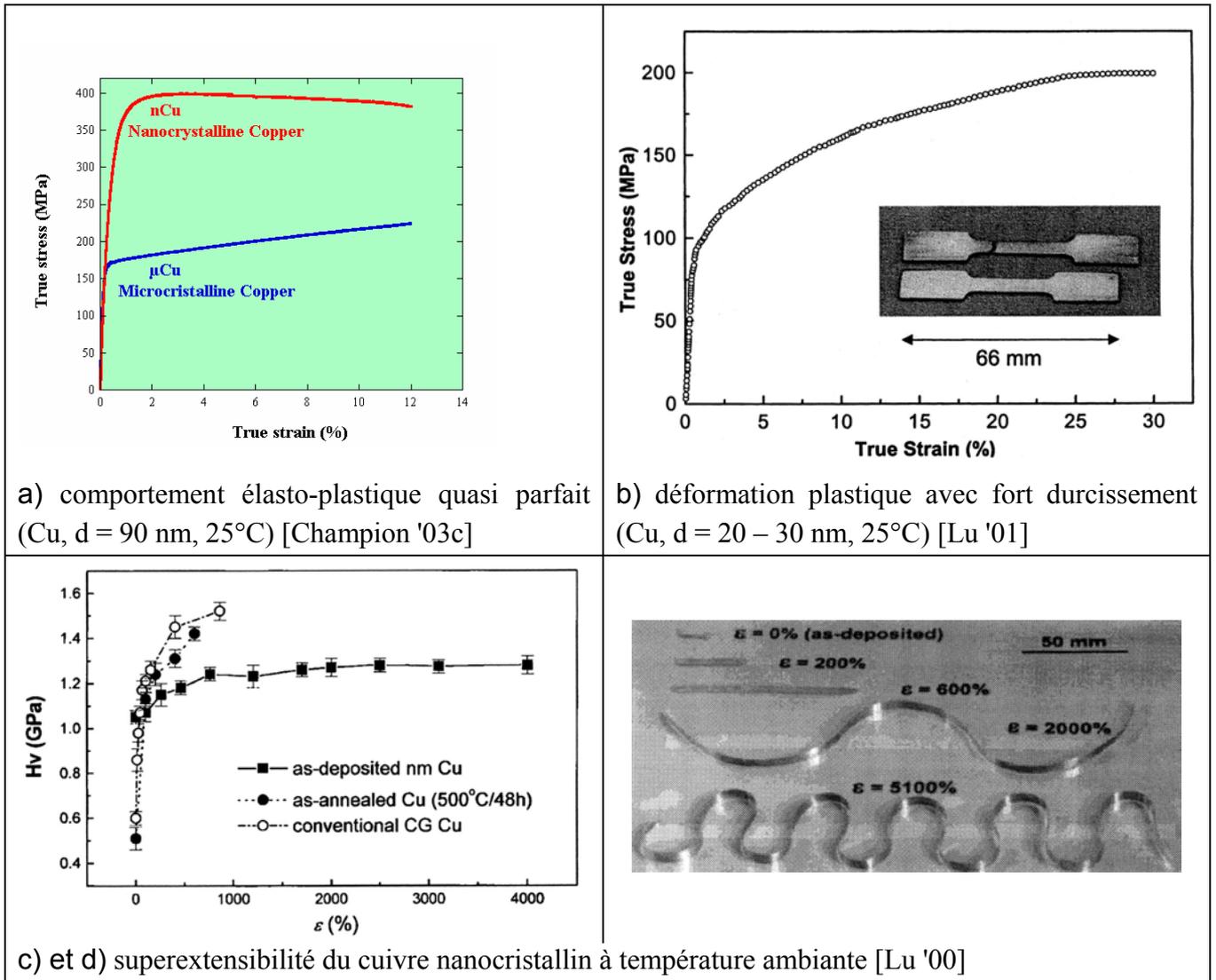
Petch inverse est observée : la limite élastique diminue avec  $1/d$ . Pour les matériaux bruts d'élaboration, la limite élastique est indépendante de la taille de grains. La taille de grains à partir de laquelle la loi de Hall-Petch n'est plus valide correspond à la transition entre les régimes IB et II définis précédemment.

Trois types de comportement mécanique sont rapportés dans la littérature ( Figure 1.10) :

- un comportement élasto-plastique quasi-parfait en traction et en compression, à température ambiante [Champion '03c; Wang '04c; Cheng '05]. L'écoulement plastique se fait sans durcissement, à contrainte constante. Ce comportement est généralement observé pour des tailles de grains comprises entre 100 nm et 500 nm.

- une déformation plastique avec un fort durcissement pour des tailles de grains de l'ordre de 30 nm [Lu '01; Dalla Torre '02].

- de la superplasticité avec des allongements à rupture de 100% à 5000%. Ce comportement s'accompagne généralement de durcissement. Il est observé pour des températures modérées ( $T < 430^{\circ}\text{C}$ ) sur des matériaux dont la taille de grains est inférieure à 100 nm, généralement des alliages métalliques [McFadden '99; Mishra '01]. De très grandes déformations en laminage (ou superextensibilité) ont également été mises en évidence sur du cuivre pur à température ambiante [Lu '00].

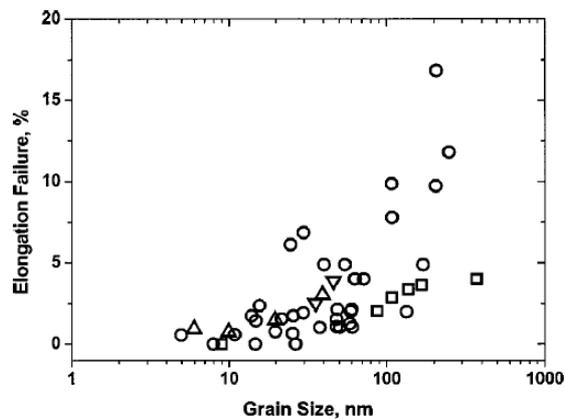


**Figure 1.10 :** Les différents comportements mécaniques rencontrés pour les métaux purs CFC nanocristallins

### 1.2.1.2. Le problème de la ductilité

#### Un faible allongement à rupture :

L'intérêt grandissant porté aux nanomatériaux a longtemps résidé dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées. Si l'augmentation de la résistance mécanique par rapport aux matériaux microcristallins s'est vérifiée (cf loi de Hall-Petch), la tendance inverse est observée pour la ductilité. L'instabilité plastique se manifeste par une facilité à la striction et/ou par l'apparition de bandes de déformation [Wei '02]. Comme le montre la Figure 1.11, l'allongement à rupture des matériaux nanocristallins est généralement inférieur à 10% et diminue avec la taille de grains.



**Figure 1.11 :** Effet de la taille de grains sur la ductilité [Koch '99]. Symboles : ○ Cu, □ Al/alliage d'Al, △ Ni, ▽ Pd

Plusieurs raisons, liées ou non au matériau lui-même, sont à l'origine de cette faible ductilité [Ma '03a].

La préparation des échantillons est un élément important à prendre compte pour les performances associées au matériau. Des facteurs tels que la porosité résiduelle dans les matériaux élaborés par consolidation de poudres ou la présence d'impuretés (H, O, S, ...) peuvent conduire à une chute de la ductilité [Yin '05]. Enfin, les éprouvettes de petites tailles, généralement utilisées pour les essais de traction sur les nanomatériaux, sont plus propices à une localisation rapide de la déformation.

Cependant, la préparation des échantillons n'explique pas tout. L'instabilité plastique, à l'origine de la rupture, apparaît dans une partie de l'échantillon où une inhomogénéité existe. Elle se traduit par une localisation de la déformation : la striction. La contrainte dans cette zone est plus élevée qu'ailleurs, entraînant une amplification plus ou moins rapide de la localisation avant de conduire à la rupture.

D'après le critère de Considere, l'instabilité plastique apparaît en traction lorsque  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\epsilon}}\right) = \sigma$ , c'est-à-dire pour le taux de déformation correspondant à la charge maximale. Les matériaux nanocristallins présentent un comportement élasto-plastique quasi-parfait : un très fort durcissement se produit au tout début de la déformation puis, l'écoulement se fait à contrainte constante. L'instabilité plastique apparaît donc très rapidement, dès le début de la déformation plastique. Kumar et al. expliquent un tel comportement par la formation et la croissance de microcavités générées par du glissement intergranulaire non accommodé [Kumar '03].

### Stratégies pour améliorer la ductilité :

La ductilité est une propriété fondamentale pour les applications potentielles. La combinaison d'une ductilité et d'une résistance mécanique élevées ouvrirait des perspectives intéressantes en terme de formabilité ou d'applications sous contrainte. C'est pourquoi plusieurs stratégies ont été proposées afin d'associer ces deux propriétés. Deux voies ont été explorées :

- une modification de la microstructure des matériaux préparés. L'influence de la nature des joints de grains sur la ductilité semble non négligeable. Ainsi, pour une taille de grains équivalente, l'allongement à rupture de matériaux avec des joints hors-équilibre [Valiev '02] ou des macles [Ma '04] est généralement supérieur à celui des matériaux nanocristallins « classiques ». Une répartition bimodale de la taille des grains permet également de retarder l'apparition de la striction [Wang '02]. L'augmentation de la ductilité est assurée par les grains micrométriques qui se durcissent par écrouissage alors que la résistance mécanique élevée provient des grains nanométriques. Enfin, l'insertion d'une « seconde phase » ductile telle que des dendrites [He '03] ou des particules [Ma '03b] donne également de bons résultats.

- une optimisation des conditions expérimentales. La déformation en traction de cuivre nanocristallin à -196°C conduit à une augmentation de l'allongement à rupture [Wang '03] du fait d'une densité de dislocations à l'intérieur des grains plus élevée. De la même façon, plus la vitesse de déformation est faible, plus le matériau gagne en ductilité [Karimpoor '03; Cheng '05].

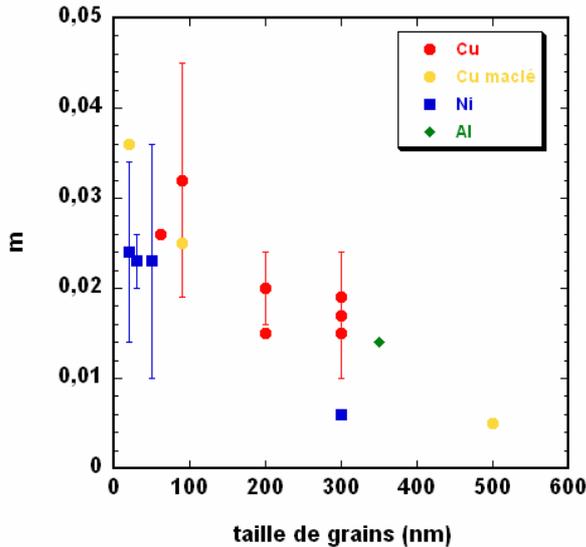
#### **1.2.1.3. Sensibilité à la vitesse m**

Plusieurs études ont mis en évidence la sensibilité à la vitesse des matériaux nanocristallins à température ambiante. Comme nous le verrons par la suite, ce paramètre rhéologique est relié à l'apparition de l'instabilité plastique et, par conséquent, à la ductilité. La sensibilité à la vitesse est définie par  $m = \left(\frac{d \log \sigma}{d \log \dot{\epsilon}}\right)_T$ . La comparaison des valeurs de m disponibles dans la littérature s'avère délicate. En effet, différents paramètres peuvent influencer sur la valeur mesurée :

- les conditions expérimentales : vitesse de déformation et température
- l'essai effectué : sauts de vitesse, essai à vitesse constante, relaxation

- le matériau : des voies d'élaboration différentes conduisent à des microstructures différentes

La Figure 1.12 rassemble les valeurs de  $m$  obtenues pour différents métaux purs CFC en fonction de la taille de grains. La barre d'erreur indique les valeurs extrêmes de  $m$  obtenues sur un même matériau, lorsque  $m$  dépend de la vitesse de déformation.



Références :

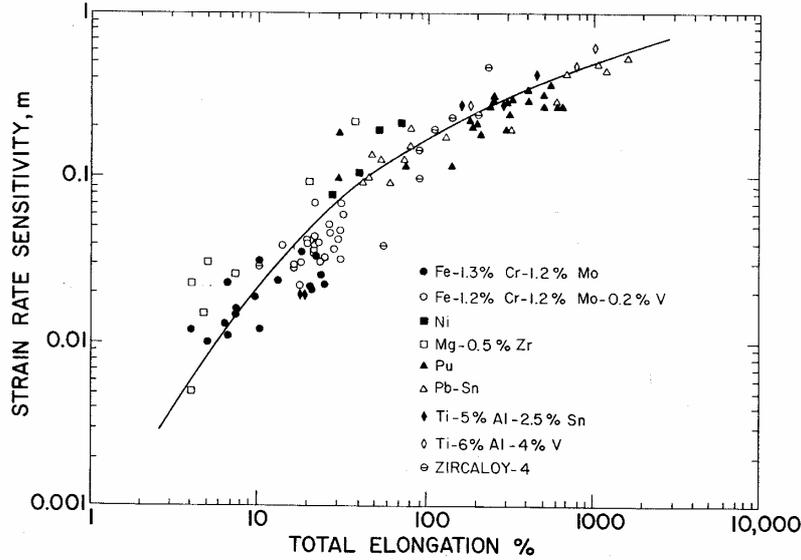
- Cu : [Gray '97; Langlois '03; Dalla Torre '04a; Wang '04a; Wei '04; Cheng '05]
- Cu maclé : [Lu '05]
- Ni : [Gray '97; Wang '04b; Dalla Torre '05]
- ◆ Al : [Höppel '05]

**Figure 1.12 :** Influence de la taille de grains sur la sensibilité à la vitesse de déformation pour différents métaux CFC à température ambiante

D'après cette figure, les valeurs de  $m$  rapportées dans la littérature, à température ambiante, oscillent entre 0,006 et 0,045. Dans les cas où la dépendance de  $m$  avec la vitesse de déformation a été étudiée, la valeur maximale de  $m$  est systématiquement observée pour la vitesse la plus faible. Pour une même taille de grains, la dispersion dans les valeurs obtenues provient très probablement de l'un des paramètres décrit précédemment. Enfin, la nature chimique du métal considéré semble avoir très peu d'influence sur la sensibilité à la vitesse.

**1.2.1.4. Lien ductilité – sensibilité à la vitesse**

Une corrélation entre la sensibilité à la vitesse et l'allongement à rupture a été mise en évidence sur une large gamme de matériaux et pour des températures variées par Woodford [Woodford '69]. D'après la Figure 1.13, plus  $m$  est élevée, plus le matériau est ductile. Par exemple, d'après la courbe proposée, une sensibilité à la vitesse de 0,2 peut conduire à un allongement de 100%.

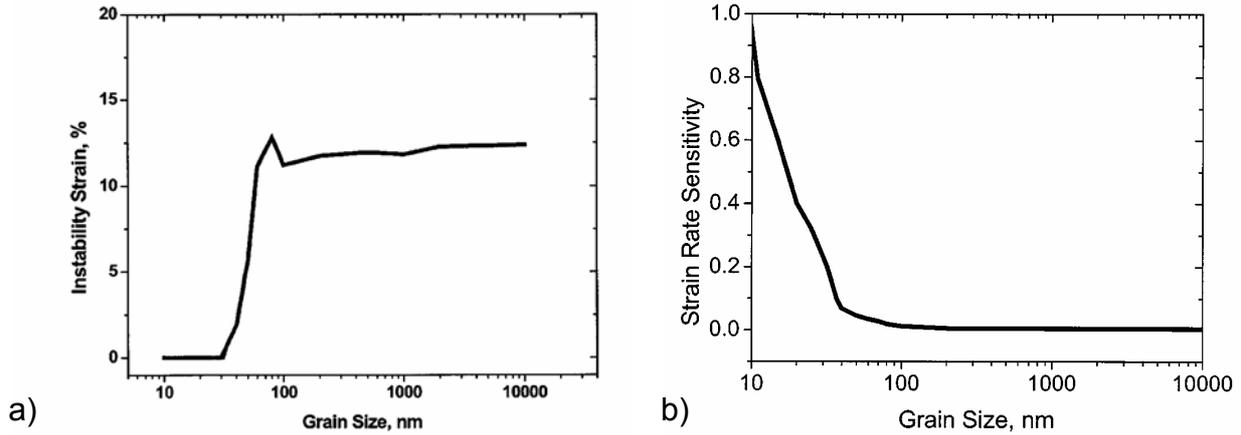


**Figure 1.13 :** Corrélation entre la sensibilité à la vitesse et l'allongement à rupture pour une grande variété de matériaux [Woodford '69].

Le rôle de la sensibilité à la vitesse sur la ductilité a également été révélé par Hart [Hart '67]. A partir de l'équation d'état de la mécanique, Hart a développé un critère plus général de stabilité de la déformation (relation (1.8)). Ce critère tient compte du taux de durcissement  $\frac{1}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}}$  et de la sensibilité à la vitesse  $m$ . Pour les matériaux sensibles à la vitesse, l'apparition de l'instabilité plastique est légèrement retardée.

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}} - 1 + m \leq 0 \quad (1.8)$$

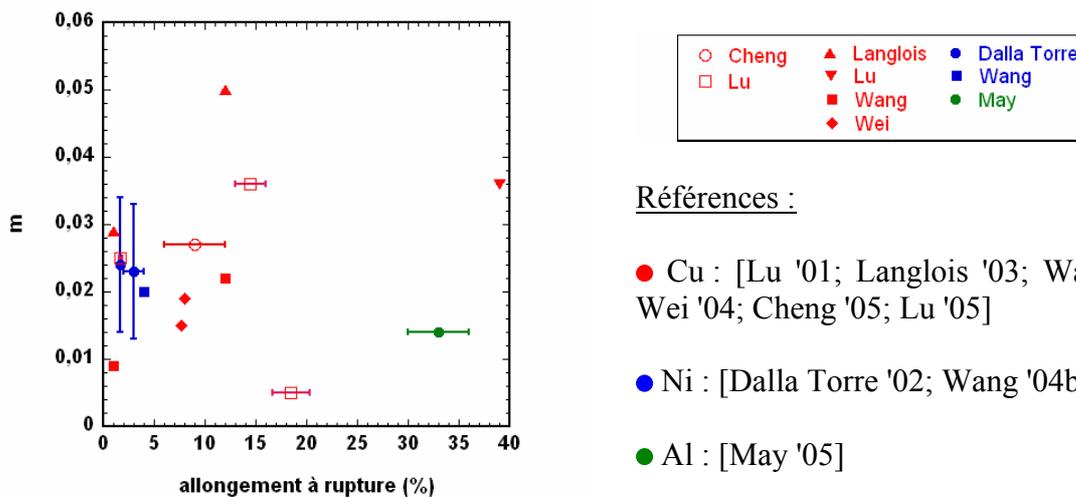
D'après le paragraphe précédent, les métaux purs CFC nanocristallins sont sensibles à la vitesse de déformation. Pour ces matériaux,  $m$  augmente lorsque la taille de grains diminue. Une telle tendance est également décrite par le modèle de Kim et Estrin [Kim '01] que nous détaillerons par la suite (§ 1.2.3). Les auteurs ont intégré le critère de Hart dans leur modèle afin de prévoir l'apparition de l'instabilité plastique dans du cuivre selon sa taille de grains. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 1.14. Pour  $d > 80$  nm,  $m$  est négligeable et l'instabilité plastique apparaît aux alentours de 12%. Pour  $d < 80$  nm,  $m$  augmente jusqu'à devenir égale à 1 pour les plus petites tailles de grains. Par contre, l'instabilité plastique apparaît très rapidement, dès les premiers pourcents de déformation. Cette tendance est en accord avec les résultats expérimentaux mais semble aller à l'encontre du critère de Hart. En réalité, elle met en évidence le rôle important joué par le durcissement dans la ductilité. Lorsque la taille de grains diminue, l'activité des dislocations devient plus difficile et la sensibilité à la vitesse, même élevée, ne suffit pas à compenser l'absence de durcissement.



**Figure 1.14 :** Effet de la taille de grains sur l'apparition de l'instabilité plastique (a) et sur la sensibilité à la vitesse (b) d'après [Kim '01]

Par ailleurs, à taux de durcissement égal, la contribution de  $m$  au retard de l'instabilité plastique reste anecdotique. Par contre,  $m$  joue un rôle prépondérant dans la vitesse de striction. Une valeur de  $m$  élevée conduit à une stabilisation de la striction entraînant un retard important à la rupture. Ainsi, à durcissement équivalent, un métal nanocristallin devrait être d'autant plus ductile qu'il est sensible à la vitesse. Pour le vérifier, nous avons tracé, à partir des données de la littérature, une courbe similaire à celle de Woodford pour les métaux purs CFC nanocristallins (Figure 1.15).

Chaque couleur renvoie à un métal différent. Les symboles pleins font référence à un taux de déformation vrai alors que les symboles évidés renvoient à un taux de déformation conventionnel. Les barres d'erreurs rendent compte de l'influence de la vitesse de déformation sur la valeur de  $m$  et/ou l'allongement à rupture.



Références :

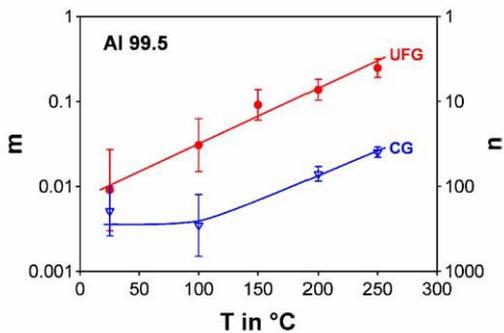
- Cu : [Lu '01; Langlois '03; Wang '03; Wei '04; Cheng '05; Lu '05]
- Ni : [Dalla Torre '02; Wang '04b]
- Al : [May '05]

**Figure 1.15 :** sensibilité à la vitesse en fonction de l'allongement à rupture pour différents métaux purs CFC

La dispersion des points est trop importante pour qu'une tendance puisse être dégagée de l'ensemble des données expérimentales. Par comparaison avec la Figure 1.13, cela peut provenir, en partie, de la faible gamme de sensibilités à la vitesse explorées. Dans les cas où deux points sont disponibles pour la même étude, nous observons que l'allongement à rupture augmente systématiquement avec la valeur de  $m$ .

### 1.2.1.5. Influence de la température

Le comportement mécanique des matériaux nanocristallins a été principalement étudié à température ambiante. Quelques études ont été réalisées soit pour des températures plus basses ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) [Wang '03, '04b], soit pour des températures plus élevées ( $T \leq 250^{\circ}\text{C}$ ) [Li '04; May '05]. L'effet de la température se manifeste essentiellement de deux façons. D'une part, plus la température est basse, plus la limite élastique est élevée. D'autre part, une augmentation de la sensibilité à la vitesse avec la température est observée. Ainsi, pour de l'aluminium avec une taille de grains comprise entre 270 et 430 nm,  $m$  augmente linéairement de 0,01 à  $25^{\circ}\text{C}$  à 0,25 à  $250^{\circ}\text{C}$  (Figure 1.16). Qu'il s'agisse de la limite élastique ou de la sensibilité à la vitesse, ces deux phénomènes ne se produisent pas pour des métaux CFC microcristallins.



**Figure 1.16 :** Variation de la sensibilité à la vitesse avec la température pour de l'aluminium à grains ultrafins et microcristallin [May '05]

## 1.2.2. Mécanismes de déformation

Le domaine de taille de grains qui nous intéresse est compris entre 30 nm et 500 nm. Dans ce domaine, la plupart des résultats expérimentaux et théoriques montrent que l'activité des dislocations joue un rôle prédominant dans la déformation plastique. L'expression (1.9) de la contrainte d'écoulement fait intervenir la contribution des dislocations donnée par la relation de Taylor et la contribution des joints de grains donnée par la loi de Hall-Petch. [Wei '04] :

$$\tau = \tau_0 + \left( \alpha \sqrt{\rho} + \frac{\beta}{\sqrt{d}} \right) \quad (1.9)$$

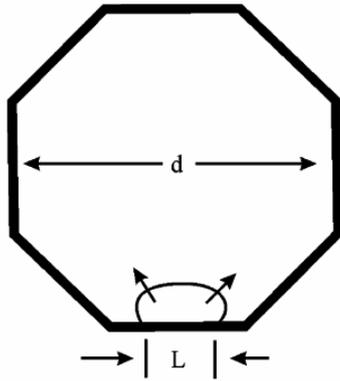
Lorsque la taille de grains diminue, le libre parcours moyen des dislocations, limité par la distance entre deux dislocations de la forêt pour les gros grains, devient contrôlé par la distance entre deux joints de grains. La transition entre les deux régimes s'effectue pour une taille de grains comprise entre 10 et 500 nm. Dans cet intervalle, à la fois les dislocations et les zones intergranulaires vont participer à la déformation, dans des proportions qui vont varier avec la taille de grains. La contribution relative de ces deux mécanismes est en partie décrite par la sensibilité à la vitesse de déformation.

Il est maintenant communément admis que la déformation plastique des métaux nanocristallins s'effectue par émission des dislocations par les joints, propagation dans le grain puis accumulation et absorption dans les joints de grains. Le rôle des joints de grains dans la déformation est également non négligeable. S'il est clair que le glissement intragranulaire s'effectue rapidement, le mécanisme contrôlant la déformation plastique des nanomatériaux n'est pas élucidé à ce jour.

### 1.2.2.1. Mécanismes reposant sur l'activité des dislocations

#### Emission de dislocations :

L'émission de dislocations par les joints de grains a été suggérée dès 1963 par Li [Li '63]. Les observations en microscopie électronique en transmission [Liao '03; Lu '05] ainsi que les simulations numériques ont confirmé l'activité de sources de dislocations dans les joints de grains des métaux nanocristallins. Cheng et al. [Cheng '03] ont proposé un modèle basé sur l'émission de dislocations par les zones intergranulaires pour décrire la loi de Hall-Petch des nanomatériaux (Figure 1.17).

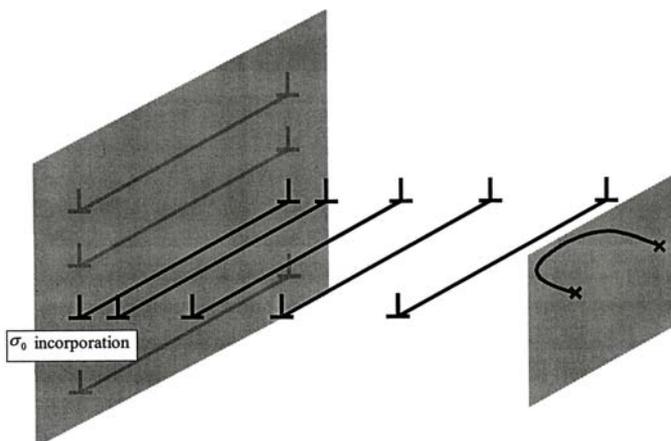


**Figure 1.17 :** Base géométrique du modèle de Cheng : source de dislocations de longueur  $L$  dans un joint de grains [Cheng '03].

Les sources, dont la longueur est proportionnelle à la taille du grain, génèrent des segments de dislocations qui se courbent à l'intérieur du grain sous l'action de la contrainte appliquée. La configuration critique est obtenue lorsqu'une demi-boucle est formée. La dislocation est alors libérée à l'intérieur du grain. Ce mécanisme, similaire à celui d'une source de Frank-Read, contrôle alors la contrainte critique de cisaillement. Cette dernière dépend de la longueur de la source, donc de la taille de grains.

### Les joints de grains : des puits pour les dislocations

Les premiers stades de la déformation plastique s'expliquent par l'activation progressive des sources de dislocations. Il en résulte le très fort durcissement généralement observé sur quelques pourcents de déformation. La contrainte d'écoulement à l'état quasi-stationnaire résulte de l'équilibre dynamique qui s'établit ensuite entre l'émission des dislocations et leur annihilation près ou dans les joints de grains. A ce jour, deux hypothèses existent pour rendre compte de l'accumulation des dislocations. Certains auteurs [Conrad '03; Langlois '03] suggèrent la formation d'empilements contre le joint de grains (Figure 1.18). L'incorporation des dislocations dans la zone intergranulaire constitue alors le processus limitant la déformation.



**Figure 1.18 :** Mécanisme de déformation proposé pour les métaux nanostructurés [Langlois '03]. Les dislocations sont émises par une source située dans un joint de grains, traversent le grain avant de s'empiler contre le joint opposé. La déformation est contrôlée par la vitesse d'incorporation dans le joint.

D'autres auteurs estiment que les dislocations sont facilement absorbées dans la zone intergranulaire. C'est l'annihilation dans le joint qui constitue l'étape limitante [Li '04]. Le modèle de Li sera présenté plus en détail au chapitre III dans le cadre d'une discussion critique de nos résultats. Le processus de restauration dynamique, généralement observé à haute température ( $T > 0,4 T_f$ ), apparaît à température ambiante dans le cas des matériaux nanocristallins du fait de la proximité des sources et puits de dislocations [Wang '04c] et/ou du caractère hors-équilibre des joints de grains [Valiev '94].

Dans tous les cas, la densité totale de dislocations est reliée à la contrainte d'écoulement par la relation de Taylor :  $\sigma \propto \sqrt{\rho}$ . D'après le modèle de Kocks [Kocks '76], l'évolution de la densité de dislocations avec la déformation est décrite par la relation (1.10)

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = M(k_1\rho^{1/2} - k_2\rho) \quad (1.10)$$

avec M le facteur de Taylor

$k_1$  un paramètre associé au stockage athermique de dislocations mobiles. Il dépend du libre parcours moyen des dislocations

$k_2$  un paramètre associé à la restauration dynamique. Ce phénomène étant thermiquement activé,  $k_2$  est fonction de la vitesse de déformation et de la température.

Dans leur modèle, qui tient compte de la même évolution de la microstructure au cours de la déformation, Estrin et Mecking considèrent que le terme de stockage ne dépend pas de la densité de dislocations [Estrin '84]. La relation (1.10) devient alors :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = M(k - k_2\rho) \quad (1.11)$$

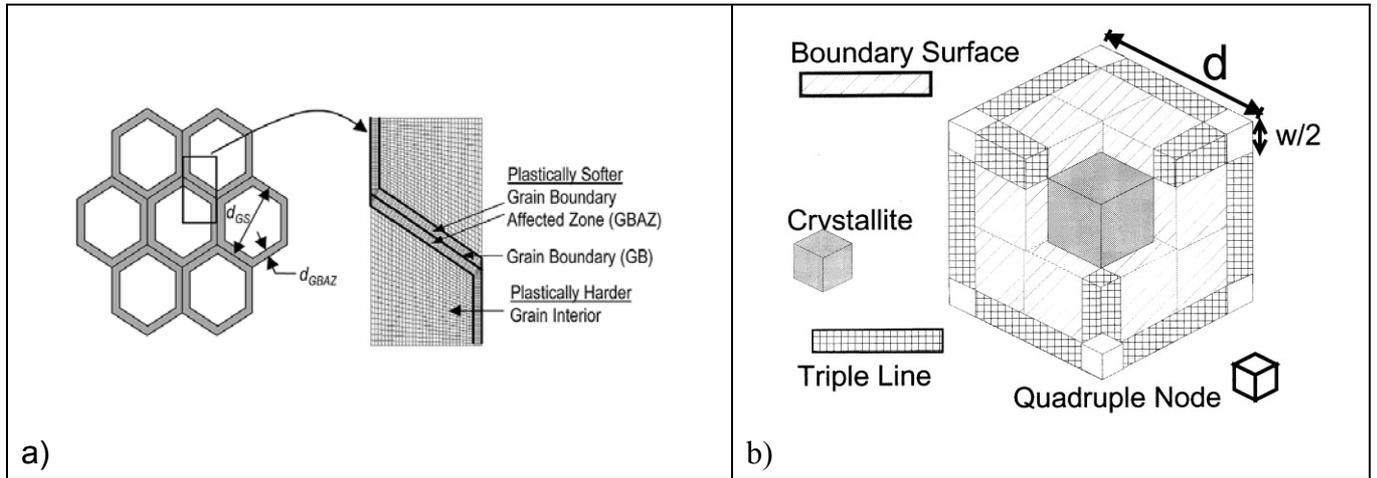
où M et  $k_2$  ont la même signification que dans la relation (1.10)

$k_1$  est toujours un paramètre associé à l'accumulation des dislocations. Dans ce cas, le libre parcours moyen des dislocations peut être assimilé à la taille des cellules de dislocations.

Dalla Torre et al. ont montré que la courbe de déformation expérimentale du cuivre nanocristallin élaboré par déformation sévère était en parfait accord avec ces deux modèles [Dalla Torre '04b].

### 1.2.3. Modèles composites

Des modèles composites ont été proposés pour décrire la contribution des joints de grains dans la plasticité (Figure 1.19). La déformation globale résulte d'une loi de mélange entre la déformation du grain (phase dure) et celle des zones intergranulaires (phase « amorphe ») [Kim '00; Schwaiger '03].



**Figure 1.19 :** Modèle composite à deux dimensions (a) [Schwaiger '03] et trois dimensions (b) [Kim '00]

Dans le modèle de Kim et al., l'écoulement plastique des zones intergranulaires est attribué à un mécanisme contrôlé par la diffusion. La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_i$  de cette phase dépend de la contrainte  $s_y$  appliquant  $\sigma_i$ . L'écoulement plastique du grain résulte de l'action de trois mécanismes : glissement intragranulaire des dislocations, diffusion en volume et aux joints de grains. La vitesse de déformation plastique totale  $\dot{\epsilon}^p$  dépend de la contrainte  $\sigma_{gb}$  qui s'exerce sur le grain. La contribution de chacun des mécanismes s'écrit :

$$\dot{\epsilon}^p = \dot{\epsilon}_{gl}^p + \dot{\epsilon}_{dv}^p + \dot{\epsilon}_{dj}^p \quad (1.12)$$

où les indices  $gl$ ,  $dv$  et  $di$  renvoient, dans le même ordre, aux trois mécanismes énoncés précédemment.

En supposant que la déformation du grain et des zones intergranulaires est identique et égale à la déformation macroscopique, la contrainte totale  $\sigma$  qui s'applique sur le matériau suit une loi de mélange et s'écrit :

$$\sigma = f \sigma_i + (1 - f) \sigma_{gb} \quad (1.13)$$

avec  $f$ , la fraction volumique de zones intergranulaires

Ces modèles constituent une bonne description du comportement mécanique macroscopique observé expérimentalement sur les métaux nanocristallins. En particulier, l'influence de paramètres tels que la taille de grains, la vitesse de déformation ou la température sur la sensibilité à la vitesse ou le durcissement est en accord avec les résultats expérimentaux [Kim '05].

#### 1.2.4. La déformation plastique : un processus thermiquement activé

Afin de mieux comprendre les mécanismes régissant la déformation des matériaux nanocristallins, quelques études ont été menées depuis peu, pour mesurer le volume d'activation  $v^*$ . Le volume d'activation suppose que la déformation plastique est un processus thermiquement activé. Dans le paragraphe qui suit, nous décrirons dans un premier temps le formalisme associé à l'activation thermique avant de présenter une synthèse des résultats obtenus à ce jour sur les métaux nanostructurés.

##### 1.2.4.1. Formalisme de l'activation thermique

Le formalisme associé à l'activation thermique de la déformation plastique a été introduit par Basinski en 1957 [Basinski '63] puis repris et affiné par différents auteurs afin d'une part, d'extraire les grandeurs thermodynamiques pertinentes disponibles à partir des essais expérimentaux, d'autre part, d'interpréter ces grandeurs en terme de mécanismes. Le formalisme décrit par la suite repose sur un article de synthèse publié par De Meester [De Meester '75].

Lorsque la déformation plastique est un phénomène thermiquement activé, la vitesse de déformation est décrite par une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (1.14)$$

avec  $\dot{\gamma}_0$  un facteur pré-exponentiel incluant le nombre de sites d'activation possibles, le cisaillement moyen généré par une fluctuation thermiquement activée et la fréquence de vibration de l'unité élémentaire impliquée dans l'événement thermiquement activé.  $\dot{\gamma}_0$  est généralement supposé constant.

$\Delta G$  l'énergie libre de Gibbs d'activation. Elle est égale à  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation.

Cette relation n'est valable que lorsqu'un seul processus d'activation est à l'origine de la déformation.

Origine de la loi de type Arrhénius :

La déformation plastique, lorsqu'elle est due au mouvement des dislocations, s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{\gamma} = \rho b \omega \quad (1.15)$$

avec  $\rho$  la densité de dislocations mobiles  
 $b$  le vecteur de Burgers  
 $\omega$  la vitesse moyenne des dislocations

Si la vitesse des dislocations est gouvernée par leur facilité à franchir des obstacles par le biais de l'activation thermique, nous avons alors :

$$\omega = \frac{1}{L} AP \quad (1.16)$$

avec  $L$  la longueur du segment de dislocation impliqué dans le processus thermiquement activé.  
 $A$  l'aire balayée par la dislocation après le franchissement de l'obstacle  
 $P$  la probabilité pour que l'obstacle soit franchi

Granato a montré que cette probabilité pouvait s'écrire [Granato '64]

$$P = \frac{v_0 b}{2L} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) = \frac{v_0 b}{2L} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (1.17)$$

où  $v_0$  désigne la fréquence de Debye.

En introduisant les relations (1.15) et (1.16) dans la relation (1.17), il vient :

$$\dot{\gamma} = \frac{\rho}{L} b A \frac{v_0 b}{2L} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (1.18)$$

Cette expression néglige la possibilité de saut en retour de la dislocation. D'après Schoeck, ce cas ne se produit que si la distance parcourue par la dislocation après le franchissement de l'obstacle est plus faible que l'amplitude de vibration de la dislocation dans sa nouvelle position [Schoeck '65]. Les sauts en retour ne sont donc possibles que dans les cas où l'obstacle à franchir est petit, tel que des défauts ponctuels ou lors de la migration de crans.

Considérations thermodynamiques :

*Variation de l'énergie libre de Gibbs d'activation :*

Le système thermodynamique choisi est le cristal entier. La variable associée est la contrainte appliquée. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de calculer la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  du système quand il passe de l'état initial (avant l'événement thermiquement activé) à l'état final (état activé instable ou position de col). Ce déplacement est considéré isotherme et réversible.

Considérons un cristal comprenant un segment de dislocation de longueur  $L$  poussé contre un obstacle par la contrainte appliquée  $\tau$ . La distance entre la dislocation et l'obstacle est notée  $x$ . L'état initial correspond à la position  $x_1$  et l'état final à la position  $x_2$ . Pour se propager, la dislocation doit vaincre une contrainte  $\tau_t$  due au champ de contrainte interne total du cristal. L'évolution de la force due au champ de contrainte interne avec la distance  $x$  est représentée sur la Figure 1.20 (a). L'aire totale sous la courbe représente l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$ . Elle correspond au travail total nécessaire pour amener le système dans son état activé. La partie I représente l'énergie mécanique fournie par la contrainte appliquée  $\tau$  alors que la partie II représente l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ . C'est l'énergie fournie par l'agitation thermique, qui vient s'ajouter au travail mécanique.

D'après cette courbe,  $\Delta F$  s'écrit :

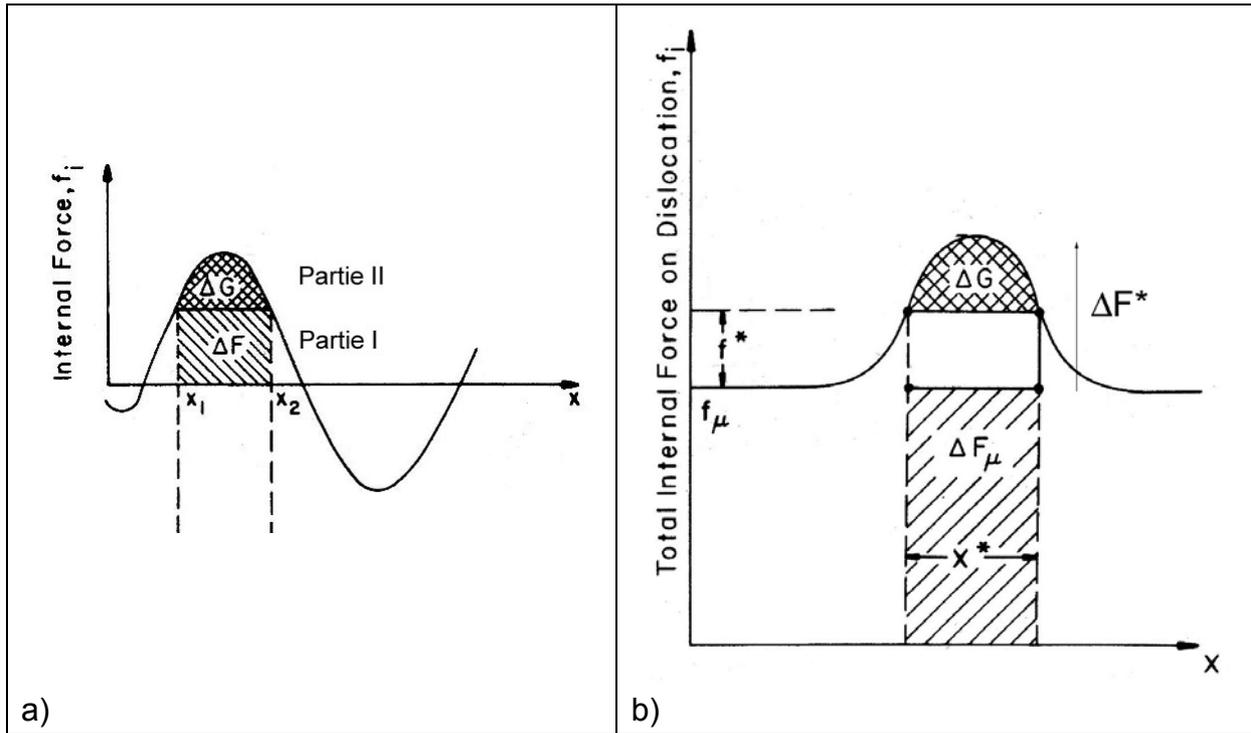
$$\Delta F = \Delta G + \tau b L x^* \tag{1.19}$$

avec

$$\Delta G = \int_1^2 (\tau_t - \tau) b L dx \tag{1.20}$$

$$x^* = x_2 - x_1 \tag{1.21}$$

$x^*$  est appelée distance d'activation. C'est la distance parcourue par la dislocation entre l'état initial et la position de col.



**Figure 1.20 :** Diagramme « force-distance » pour une interaction dislocation – obstacle d’après [De Meester '75].

*Obstacles thermiques et athermiques :*

Le but de la théorie de la déformation thermiquement activée est de comprendre les mécanismes intervenant à l’échelle atomique lors de l’interaction dislocation – obstacle. Les obstacles s’opposant au mouvement des dislocations peuvent être classés en deux catégories.

- Les obstacles athermiques ou à longue portée : ce sont ceux dont l’énergie d’interaction avec la dislocation est tellement élevée que l’énergie thermique apporte une contribution négligeable pour aider la dislocation à les franchir. Il s’agit généralement de la forêt de dislocations présente dans le matériau.

- Les obstacles thermiques ou à courte portée : ce sont ceux dont l’énergie d’interaction avec la dislocation est de quelques eV. Par conséquent, ils peuvent être franchis avec l’aide des fluctuations thermiques. Leur champ de contraintes s’étend généralement sur quelques distances interatomiques. Ce sont ces obstacles qui contrôlent la déformation plastique.

La contrainte appliquée  $\tau$  peut donc se décomposer en deux termes :

$$\tau = \tau_{\mu} + \tau^{*} \tag{1.22}$$

avec  $\tau_{\mu}$  la contrainte interne associée au franchissement des obstacles athermiques. Sa variation avec la température suit celle du module de cisaillement  $\mu$ .

$\tau^{*}$  la contrainte efficace associée au franchissement des obstacles thermiques. Elle dépend de la température.

Le système thermodynamique défini précédemment peut donc se décomposer en deux sous-systèmes : un sous-système thermique et un sous-système athermique.

Les énergies libres de Helmholtz et de Gibbs,  $\Delta F$  et  $\Delta G$  peuvent alors s'écrire :

$$\Delta F = \Delta F_{\mu} + \Delta F^{*} \quad (1.23)$$

$$\Delta G = \Delta G_{\mu} + \Delta G^{*} \quad (1.24)$$

$\Delta F_{\mu}$  désigne l'énergie totale à fournir pour que la dislocation se propage entre les obstacles thermiques.  $\Delta F^{*}$  désigne l'énergie totale nécessaire pour franchir un obstacle thermique. Comme nous l'avons mentionné précédemment,  $\Delta G$  désigne l'énergie fournie par l'agitation thermique. Cette contribution étant négligeable pour le franchissement des obstacles athermiques, nous avons  $\Delta G_{\mu} = 0$ . Il en découle :

$$\Delta G = \Delta G^{*} = \Delta F^{*} - \tau^{*} b L x^{*} \quad (1.25)$$

Le schéma de la Figure 1.20 (a) devient alors celui présenté sur la Figure 1.20 (b).

*Grandeurs expérimentales :*

L'objectif de la théorie de la déformation thermiquement activée est de pouvoir relier l'analyse développée précédemment à des résultats expérimentaux. La base de ces résultats expérimentaux est contenue dans l'équation (1.14) donnant la vitesse de déformation. La combinaison de cette équation avec la relation (1.22) donne :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F - \tau b L x^{*}}{kT}\right) = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F - \tau v^{*}}{kT}\right) \quad (1.26)$$

avec

$$v^{*} = \left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau}\right)_{T} \quad (1.27)$$

Le volume d'activation  $v^{*}$  correspond au nombre d'atomes qui doivent être activés thermiquement de façon cohérente pour que la dislocation franchisse les obstacles localisés dans son plan de glissement. Ce paramètre varie de façon significative lors d'une transition dans les mécanismes de déformation<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> En combinant les relations (1.14) et (1.25), la vitesse de déformation s'écrit :

Les grandeurs suivantes peuvent être déterminées expérimentalement à partir d'essais de traction ou de compression avec sauts de vitesse, d'essais de fluage ou d'essais de relaxation :

- le volume d'activation apparent  $v$  :

$$v = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau} \right)_T = MkT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_T \quad (1.28)$$

$M$  désigne le facteur de Taylor. Cette constante permet de généraliser le formalisme développé pour un monocristal à un polycristal. Pour les métaux CFC, cette grandeur est comprise entre  $\sqrt{3}$  et 3.67 selon les conditions et la texture considérées. Dans la suite des calculs, nous prendrons  $M = \sqrt{3}$  [Frost '89].

$v$  n'a pas de réelle signification physique mais il renseigne sur les transitions dans les mécanismes de déformation. Il présente l'avantage d'être directement accessible expérimentalement. Il n'est égal à  $v^*$  que si les deux conditions suivantes sont remplies :

- la densité de dislocations mobiles est indépendante de la contrainte
- une variation de la contrainte appliquée entraîne la même variation de la contrainte effective :  $\Delta\sigma = \Delta\sigma^*$

Le volume d'activation apparent peut être déduit de la sensibilité à la vitesse.

$$v = MkT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right) \left( \frac{1}{\sigma} \right) = M \frac{kT}{m\sigma} \quad (1.29)$$

- l'énergie d'activation (ou chaleur de réaction)  $Q$  :

$$Q = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial T} \right)_\tau \quad (1.30)$$

L'énergie d'activation est généralement égale à l'enthalpie d'activation  $\Delta H$ .

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left( - \frac{\Delta F - \tau^* v^*}{kT} \right)$$

Dans ce cas,  $v^*$  est défini par :

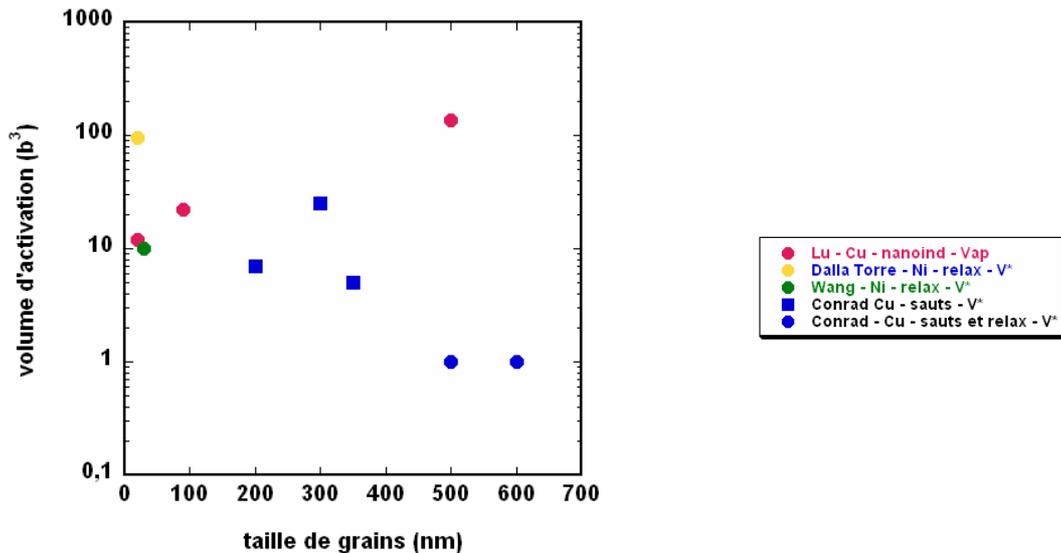
$$v^* = \left( - \frac{\partial \Delta G}{\partial \tau^*} \right)_T$$

Le choix de  $\tau$  ou de  $\tau^*$  conduit donc à la même valeur du volume d'activation.

### 1.2.4.2. Volumes d'activation dans les matériaux nanocristallins

#### Synthèse bibliographique :

Quelques études récentes commencent à s'intéresser à la mesure du volume d'activation dans les matériaux nanocristallins. La Figure 1.21 rassemble les résultats disponibles à ce jour dans la littérature.



**Figure 1.21 :** Volume d'activation pour Cu et Ni nanocristallins en fonction de la taille de grains. Références : ● [Lu '05] ; ■ [Dalla Torre '05] ; ● [Wang '05] ; ■ ● [Conrad '05].

Les ronds font référence à des matériaux préparés par électrodéposition, les carrés à des matériaux préparés par déformation sévère.

Une comparaison rigoureuse des résultats de la Figure 1.21 s'avère délicate. En effet, les matériaux ont été élaborés avec des techniques différentes, conduisant à des microstructures différentes. Les essais utilisés pour mesurer le volume d'activation sont différents. Enfin, les valeurs de Lu correspondent à des volumes apparents alors que les autres valeurs font référence à des volumes « vrais ». Le volume d'activation apparent augmente avec la taille de grains. Par contre, la dispersion des points pour le volume d'activation vrai ne permet pas de dégager de tendance.

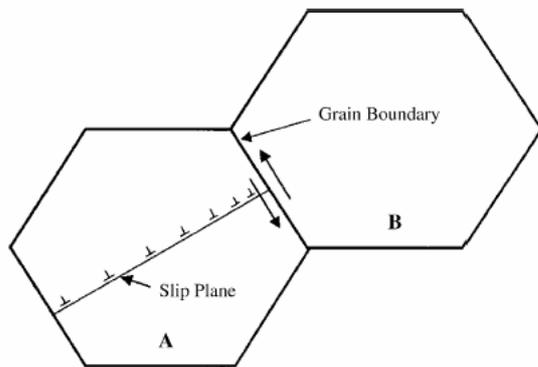
#### Mécanismes associés :

Les volumes d'activations mesurés sont au moins un ordre de grandeur plus faible que ceux mesurés pour les métaux purs CFC microcristallins. L'hypothèse d'un mécanisme contrôlé par le glissement intragranulaire des dislocations n'est donc pas envisageable. Un mécanisme purement diffusionnel, de type Coble, conduit à des volumes d'activation vrais de l'ordre de  $b^3$ . Les valeurs rapportées pour  $v^*$  sont supérieures à  $b^3$ , hormis pour les échantillons dont la taille de grains est supérieure à 500 nm où  $v^* \approx b^3$ . Pourtant, pour ces derniers, un mécanisme

purement diffusif ne semblent pas envisageable, l'activité des dislocations étant prédominante. Wang et al. proposent deux mécanismes qui puissent rendre compte de valeurs de  $v^*$  comprises entre 10 et  $100 b^3$  [Wang '05] :

- l'émission de dislocations par les joints de grains. Un modèle mécanistique développé par Asaro et Suresh montre que les tous premiers stades de l'émission d'une boucle de dislocations par un joint de grains sont thermiquement activés [Asaro '05]. Le volume d'activation associé est de l'ordre de  $3-4 b^3$ .

- le glissement dévié qui se produit lorsque des empilements de dislocations se forment contre un obstacle. Dans les nanomatériaux, ce phénomène peut se produire lorsqu'une forte contrainte « force » les dislocations à se propager le long des joints de grains. Dans les métaux CFC conventionnels, le volume d'activation associé au glissement dévié est de l'ordre de 10 à  $100 b^3$  [Rodriguez '04].



**Figure 1.22 :** Glissement des joints de grains induit par l'empilement de dislocations dans le grain [Conrad '05]

Le modèle proposé par Conrad [Conrad '03] suggère que les matériaux nanocristallins se déforment par glissement des zones intergranulaires qui se produit sous l'effet d'une concentration de contrainte résultant de la formation d'empilements de dislocations contre les joints (Figure 1.22). Le volume d'activation vrai qui en découle est de l'ordre de 4 à  $5 b^3$  et peut être associé au nombre d'atomes perturbés lors du cisaillement du joint. Une description détaillée de ce modèle sera donnée au chapitre III avec une application à nos résultats expérimentaux.

### 1.2.5. Conclusion sur la déformation plastique des métaux nanocristallins

Sur le plan du comportement mécanique, les métaux nanocristallins se distinguent de leurs homologues microcristallins par :

- une résistance mécanique accrue
- une chute de la ductilité
- une sensibilité à la vitesse non négligeable
- une limite élastique dépendant de la température

La déformation plastique des métaux nanocristallins résulte de l'activité de dislocation, mécanisme prépondérant couplé, dans une moindre mesure, à un rôle non négligeable des zones intergranulaires. Leur contribution augmente lorsque la taille de grains diminue. Plusieurs mécanismes sont susceptibles de contrôler la déformation :

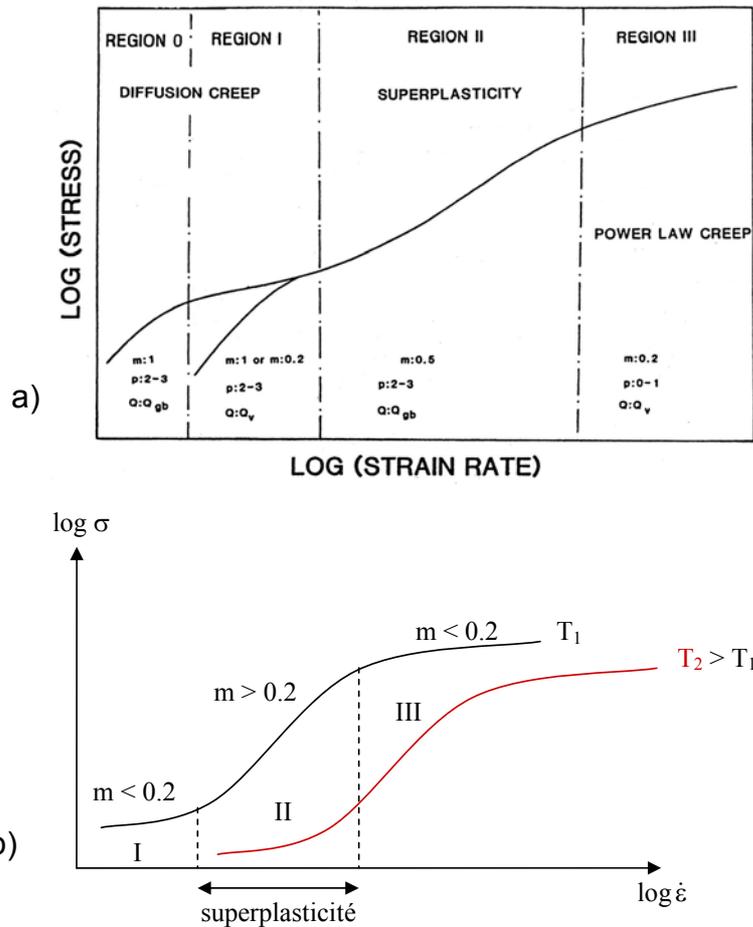
- l'émission de dislocations par les joints de grains
- l'incorporation ou l'annihilation des dislocations près ou dans les zones intergranulaires

Les volumes d'activation vrais, compris entre  $10$  et  $100b^3$ , en accord avec ces mécanismes, ne permettent pas de se prononcer outre mesure.

### 1.3. Des similitudes dans les mécanismes avec les matériaux superplastiques

#### 1.3.1. Considérations générales sur les matériaux superplastiques

La déformation plastique d'un matériau superplastique est décrite par la courbe  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  (Figure 1.23).



**Figure 1.23 :** (a) Allure générale de la courbe illustrant la sensibilité à la vitesse de la contrainte pour un matériau superplastique [Pilling '89] (b) Effet de la température

Cette courbe a la forme d'une sigmoïde et sa pente donne la sensibilité à la vitesse de déformation. Elle peut être divisée en quatre régions. Le comportement observé dans chaque région correspond à des mécanismes différents. Le domaine superplastique correspond à la région II. Le mécanisme prédominant est le glissement intergranulaire. Pour les métaux et alliages métalliques, il s'étend sur des vitesses de déformation allant de  $1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour une température de l'ordre  $0,4 T_f$ . Dans la région III, la déformation est contrôlée par un mécanisme de fluage-dislocation alors que dans les régions 0 et I, il s'agit de fluage diffusionnel dans les joints de grains ou en volume. Une augmentation de la température se manifeste par un décalage de la sigmoïde vers les vitesses de déformation plus élevées.

L'équation phénoménologique de la superplasticité s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{D_0}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^{1/m} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.31)$$

avec A une constante fonction de la température et du matériau

b le vecteur de Burgers

d la taille de grains

$\mu$  le module de cisaillement

p l'exposant inverse de la taille de grains

m la sensibilité à la vitesse de déformation

$D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  le coefficient de diffusion

Le Tableau 1.2 rassemble les valeurs des paramètres p, m et Q généralement observés pour chacun des domaines de la Figure 1.23.

	Région 0	Région I	Région II	Région III
m	1	1 ou 0,2	0,5	0,1 à 0,3
p	2 – 3	2 – 3	2 – 3	0 – 1
Q	$Q_{\text{joints}}$	$Q_{\text{volume}}$	$Q_{\text{joints}}$	$Q_{\text{volume}}$
mécanisme dominant	fluage-diffusion (Coble)	fluage-diffusion (Nabarro)	glissement intergranulaire	fluage-dislocation

**Tableau 1.2 :** Paramètres macroscopiques renseignant sur les mécanismes de déformation pour chacun des domaines de la courbe sigmoïdale

Ces paramètres donnent une indication sur les mécanismes attendus. Cependant, dans la plupart de cas, en particulier dans les zones de transition entre les différents domaines, la déformation met en jeu plusieurs processus intervenant simultanément. Le lien entre les paramètres mesurés macroscopiquement et les micromécanismes de déformation est alors difficile à établir.

Les mécanismes de déformation des matériaux nanocristallins décrits précédemment présentent des similitudes avec les mécanismes caractéristiques de chacune des régions de la sigmoïde. Par conséquent, il nous a semblé intéressant de présenter succinctement quelques modèles et mécanismes caractéristiques des régions II et III, seules régions où l'activité des dislocations est établie.

## 1.3.2. Région II : le domaine superplastique

### 1.3.2.1. Mécanismes de déformation

Le domaine de superplasticité correspond à la région II de la Figure 1.23. Le mécanisme prépondérant est le glissement intergranulaire mais d'autres processus tels que la diffusion aux joints, la rotation et le réarrangement des grains, la migration des joints de grains, le glissement et la montée des dislocations à proximité des joints peuvent s'y associer. Ces mécanismes sont nécessaires pour accommoder le glissement intergranulaire et éviter la formation de cavités.

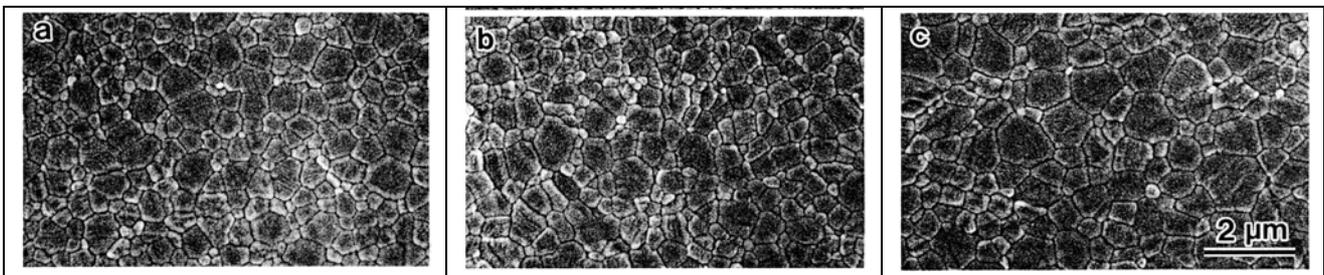
#### Diffusion :

La diffusion intervient essentiellement dans la déformation superplastique comme phénomène sous-jacent à d'autres micromécanismes tels que la migration des joints ou la montée des dislocations.

#### Migration des joints et croissance de grains :

La migration des joints, simultanée et/ou alternée avec leur glissement, permet d'accommoder le cisaillement induit par le glissement intergranulaire. Elle résulte d'une augmentation du nombre de lacunes à l'interface. La migration des joints peut être localisée ou, au contraire, entraîner de la croissance de grains à l'échelle macroscopique.

La croissance de grains résulte de l'effet de la déformation et, dans une moindre mesure, de la température [Yoshizawa '91] (Figure 1.24).



**Figure 1.24 :** Micrographies MEB d'un échantillon de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé avec MgO [Yoshizawa '91].

La taille de grains, initialement de 660 nm (a), est égale à 670 nm après recuit à 1300°C (b) et 950 nm après déformation 1300°C (c).

Le modèle de Wilkinson et Caceres, reposant, pour les métaux purs, sur la migration des joints due au glissement intergranulaire, montre que la croissance des grains dépend du taux et de la vitesse de déformation ( $\dot{d} = f(\dot{\epsilon}, \dot{\epsilon})$ ) [Wilkinson '84]. Un autre modèle attribue le phénomène de croissance à la rotation des grains : les grains se réorientent de façon à s'aligner, conduisant alors à une suppression du joint. La probabilité pour qu'un tel événement se produise reste cependant faible [Clark '73].

### Rotation et réarrangement :

La rotation des grains résulte des différences de vitesses de glissement intergranulaire liées au type de joint entourant ce grain. Elle diminue lorsque le glissement intergranulaire est rapidement accommodé [Beere '77].

Le réarrangement des grains conduit à la séparation de deux grains adjacents par plusieurs autres grains au cours de la déformation. Il est tridimensionnel, des grains provenant des plans adjacents pouvant venir s'intercaler entre les deux grains voisins.

### Rôle des dislocations :

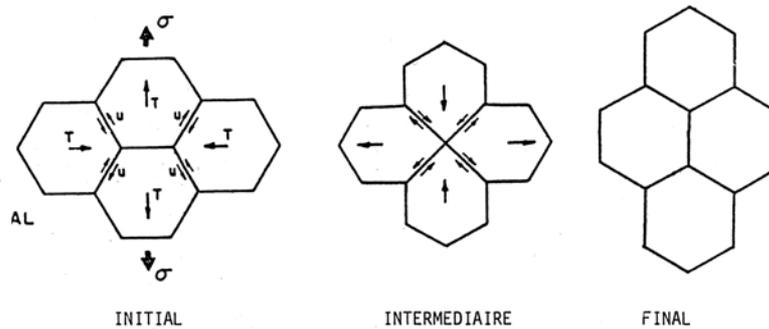
L'activité des dislocations dans la déformation superplastique a été difficile à mettre en évidence dans les joints de grains et en matrice. Le modèle du « fluage – dislocations intergranulaires » permet de décrire les micromécanismes dans lesquelles elles interviennent [Valiev '86]. Le glissement intergranulaire met en jeu un mouvement des dislocations dans les joints de grains. La diffusion, nécessaire à la montée des dislocations, contrôle la vitesse de glissement. Lorsque le glissement intergranulaire est bloqué aux marches des joints de grains ou aux points triples, des dislocations de matrice sont émises par les zones intergranulaires afin d'accommoder la déformation. Ces dislocations traversent ensuite le grain avant d'être incorporées par le joint opposé à celui de leur émission. Leur absorption stimule le glissement intergranulaire qui n'est plus seulement un mécanisme de déformation mais également un micromécanisme de restauration.

### **1.3.2.2. Modèles pour la superplasticité**

Un bilan des modèles proposés pour décrire la superplasticité et les aspects géométriques associés peut être trouvé dans l'article de synthèse de Zelin et Mukherjee [Zelin '96]. Nous ne présenterons ici que les principaux.

#### Glissement intergranulaire accommodé par la diffusion : (Figure 1.25)

Ce modèle, proposé par Ashby et Verrall, décrit une permutation des grains les uns par rapport aux autres sans modification de leur forme et de leur taille [Ashby '73]. Les joints se comportent comme des sources ou des puits parfaits. Le transport de matière, nécessaire à la déformation, peut s'effectuer en volume ou par les joints de grains. Plusieurs modifications ont été apportées à ce modèle afin de tenir compte de la symétrie de la déformation [Spingarn '78] ou de la tridimensionnalité de l'échantillon [Langdon '91].



**Figure 1.25 :** Les trois étapes du mouvement des grains dans le modèle de Ashby et Verrall [Ashby '73]

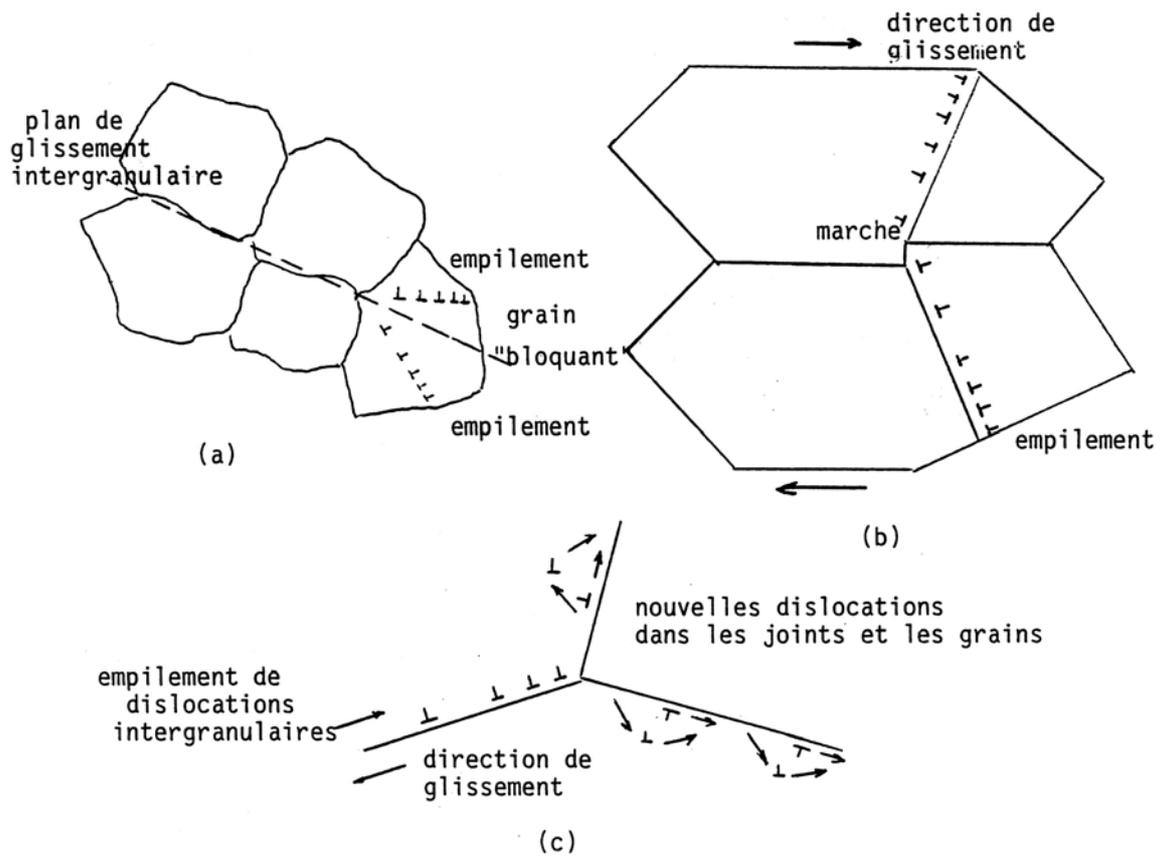
Glissement intergranulaire contrôlé par le mouvement des dislocations : (Figure 1.26)

Un obstacle au glissement intergranulaire entraîne l'apparition d'une concentration de contrainte qui génère des dislocations en matrice. Ces dislocations intragranulaires traversent le grain avant de venir s'empiler sur le joint opposé jusqu'à ce que leur contrainte en retour empêche l'émission de nouvelles dislocations. Une relaxation des contraintes en tête d'empilement s'effectue alors par incorporation des dislocations de l'empilement dans le joint et le glissement intergranulaire peut continuer.

Dans le modèle de Ball et Hutchison, les grains dont les joints sont alignés se déplacent en groupe. Lorsque le groupe de grains rencontre un grain bloquant leur mouvement, une concentration de contrainte se crée qui génère des dislocations dans le grain bloquant. Le mécanisme décrit précédemment se produit [Ball '69]. Un modèle similaire est proposé par Mukherjee à la différence que les grains ne bougent plus en groupe mais individuellement. Le blocage du glissement se fait par l'intermédiaire de marches présentes dans certains joints [Mukherjee '71].

Le modèle du « core-mantle » est un modèle composite qui considère d'une part, un noyau central rigide (le grain) et, d'autre part, un manteau périphérique visqueux (la zone intergranulaire) où sont confinées les dislocations [Gifkins '76]. Les dislocations intergranulaires se déplacent dans les joints et vont s'empiler aux points triples. Les contraintes induites par l'empilement conduisent les dislocations de matrices à se dissocier et à passer, par glissement et montée, dans le manteau visqueux des grains adjacents au point triple considéré. Ces dislocations peuvent alors s'annihiler ou se recombinaison pour former de nouvelles dislocations intergranulaires. Ce mécanisme implique la rotation des grains.

Dans tous les cas, le processus contrôlant la vitesse de glissement intergranulaire n'est pas l'émission de dislocations par les zones intergranulaires mais plutôt l'accommodation de ces défauts dans les joints.



**Figure 1.26 :** Représentations schématiques de l'accommodation du glissement intergranulaire par l'émission de dislocations en matrice [Lartigue '88].

- (a) modèle de Ball et Hutchison
- (b) modèle de Mukherjee
- (c) modèle de Gifkins

Le modèle de Perevezentsev [Perevezentsev '92]:

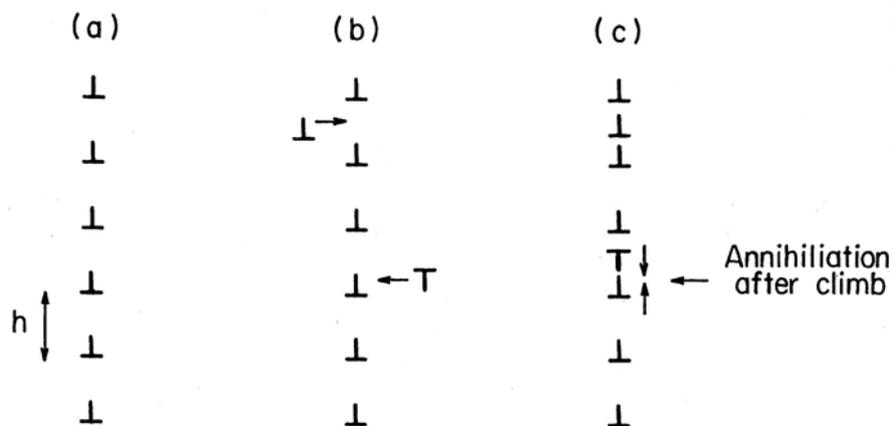
Ce modèle, très complet, prédit les caractéristique de la courbe sigmoïdale dans son ensemble. Il est basé sur la notion de passage des joints de grains dans un état excité au cours de la déformation superplastiques. L'incorporation de dislocations de matrice dans un joint de grains entraîne un étalement de son cœur qui provoque une augmentation de volume libre de l'ordre de 1%. La diffusivité dans les joints de grains est alors accrue et la résistance au glissement intergranulaire diminue fortement. A l'extrémité du joint se produisent des concentrations de contraintes dont la relaxation se fait par émission de dislocations en matrice. Comme dans les modèles précédents de glissement intergranulaire accommodé par les dislocations, l'interaction des dislocations émises avec le joint opposé permet d'entretenir le processus. La vitesse de glissement intergranulaire est contrôlée par la montée des composantes glissiles issues de la dissociation des dislocations de matrice incorporées dans le joint.

### 1.3.3. Région III : Le fluage – dislocation

Nous ne présenterons ici que les modèles de fluage – dislocation contrôlé par la restauration et impliquant les sous-joints. Les sous-joints jouent le rôle de barrières au mouvement des dislocations. Les modèles décrits par la suite prennent en compte le rôle de ces parois. Ils reposent sur l'hypothèse que les dislocations se déplacent librement par glissement à l'intérieur des sous-grains jusqu'aux parois et que la déformation est contrôlée par l'annihilation mutuelle dans les parois, ou à leur voisinage, de dislocations venant de cellules adjacentes. Les parois jouent alors le rôle de sites d'annihilation des dislocations.

#### Modèle d'Ivanov et Yanushkevich :

Ce modèle est le premier modèle de fluage – dislocation contrôlé par la restauration à prendre en compte le rôle des sous-joints [Ivanov '64]. Deux dislocations de signe opposé arrivent de chaque côté du sous-joint dans des plans de glissement parallèles (Figure 1.27). La dislocation dont le signe est opposé à celui des dislocations formant le sous-joint est annihilée, par montée, avec la dislocation la plus proche. Celle dont le signe est identique à celui des dislocations du sous-joint monte afin de conserver un écart constant entre dislocations.



**Figure 1.27 :** (a) sous-joint à l'équilibre, (b) deux dislocations de signe opposé s'approchent du sous-joint, (c) annihilation par montée de l'une des dislocations avec une dislocation du sous-joint [Weertman '72].

Le modèle d'Ivanov et Yanushkevich décrit ce processus. La vitesse de fluage  $\dot{\epsilon}$  varie en  $\sigma^3$ . Elle est indépendante de la taille de la sous-structure. Les sous-joints n'interviennent dans ce modèle qu'en tant que sites privilégiés pour l'annihilation.

#### Modèle de Blum :

Blum définit l'état quasi-stationnaire comme un état de structure constante où le taux de production des dislocations est égal à leur taux d'annihilation [Blum '71]. La différence avec

les autres modèles intervient dans l'hypothèse que les parois ont une épaisseur fixe, indépendante de la contrainte (Figure 1.28). Cette hypothèse conduit à une variation en  $\sigma^4$  de la vitesse de fluage. Comme dans le modèle précédent, elle est indépendante de la taille de la sous-structure.

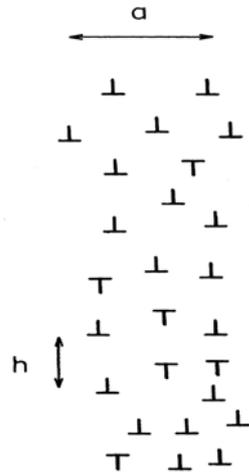
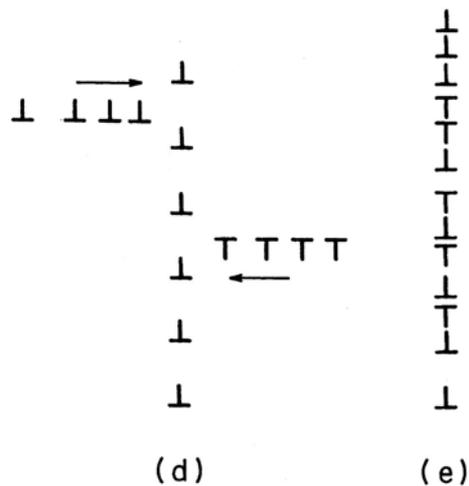


Figure 1.28 : Sous-joint de largeur a fixée

### Modèle de Weertman :

Ce modèle considère une paroi d'épaisseur nulle qui agit comme barrière pour des empilements de dislocations provenant de chaque sous-grain [Weertman '72]. Les empilements peuvent pénétrer dans la paroi et les dislocations s'annihiler par montée (Figure 1.29). Ce modèle est comparable au modèle d'Ivanov et Yanushkevich, à la différence que les dislocations ne s'incorporent pas dans le sous-joint une par une mais en groupe. La présence d'empilement réduit la distance que les dislocations doivent parcourir pour monter et la vitesse de montée est accrue du fait du facteur de concentration de contrainte en tête d'empilement. La vitesse de fluage obtenue par ce modèle varie en  $\sigma^4$ .



**Figure 1.29 :** (a) Empilements de dislocations arrivant sur le sous-joint, (b) Incorporation des empilements dans le sous-joint.

### 1.3.3.1. Synthèse

La déformation des matériaux superplastiques est décrite par une courbe sigmoïdale qui définit trois régions. Chaque région est caractérisée par un mécanisme prépondérant différent :

- région III : fluage – dislocationnel contrôlé par la restauration
- région II : glissement intergranulaire accommodé par différents phénomènes dont l'activité des dislocations
- région I et 0 : fluage – diffusion

Les mécanismes de régions II et III se rapprochent des mécanismes proposés pour les matériaux nanocristallins.

## 2. Comportement mécanique du cuivre nanocristallin

Les propriétés mécaniques du cuivre nanostructuré avec une taille de grains de 90 nm ont été étudiées à température ambiante [Langlois '03]. Le matériau présente un comportement élasto-plastique quasi-parfait en traction et en compression : la limite élastique est élevée et l'écoulement plastique se fait à contrainte constante. Un essai de traction réalisé à faible vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon} = 5.10^{-6} \text{s}^{-1}$ ) met en évidence une ductilité de 12% et l'absence de striction [Champion Y. '03]. Enfin, contrairement à son homologue polycristallin, le cuivre nanostructuré est sensible à la vitesse de déformation. Ces différents résultats, couplés à des observations microstructurales, ont permis l'ébauche d'un mécanisme de déformation.

Le but de l'étude présentée ci-après est double. Sur le plan théorique et fondamental, il s'agit d'améliorer la compréhension des mécanismes régissant la déformation plastique du matériau. La mesure de différents paramètres tels que la sensibilité à la vitesse, les volumes d'activation et l'énergie d'activation peut apporter des informations importantes sur les phénomènes mis en jeu. La caractérisation du comportement mécanique sous différentes conditions de sollicitation (par exemple, la température) permet également de mieux connaître le matériau et donc d'ouvrir des perspectives intéressantes en termes d'applications potentielles.

Ce chapitre s'organise de la façon suivante. Dans un premier temps, nous décrirons les essais à notre disposition pour déterminer les paramètres renseignant sur la déformation, en particulier la sensibilité à la vitesse. Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus pour les différents essais mécaniques réalisés : essai de compression en température, sauts de vitesse en température et relaxation à température ambiante.

### 2.1. Détermination de paramètres renseignant sur la déformation

#### 2.1.1. Equation d'état de la mécanique

Pour une température fixée, l'état mécanique d'un matériau est décrit par un ensemble de couples  $(\sigma, \dot{\epsilon})$  où  $\sigma$  et  $\dot{\epsilon}$  désignent respectivement la contrainte et la vitesse de déformation. A chaque instant, la contrainte à vitesse de déformation imposée dépend de l'histoire de l'échantillon, caractérisée par sa structure. Il en est de même pour la vitesse de déformation à contrainte imposée. Sur un diagramme  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ , pour une même structure, les paires  $(\sigma, \dot{\epsilon})$  sont reliées entre elles par une droite (Figure 2.1).

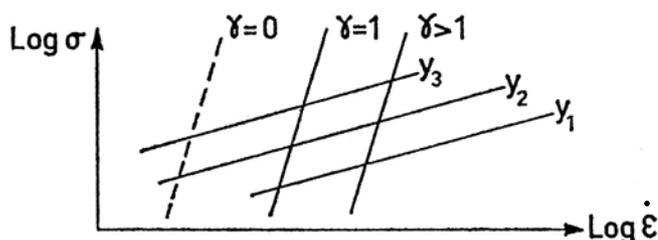


Figure 2.1 : Diagramme  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  [Hart '70]

L'équation d'état de la mécanique s'écrit :

$$d \log \sigma = \gamma d \varepsilon + m d \log \dot{\varepsilon} \quad (2.1)$$

avec  $\gamma = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}}$  le taux de consolidation

$m = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon}$  la sensibilité à la vitesse de déformation

$\varepsilon$  le taux de déformation, paramètre permettant de décrire la structure<sup>1</sup>

Hart a montré que la condition nécessaire et suffisante pour que cette équation existe est que le taux de consolidation et la sensibilité à la vitesse de déformation soient fonction uniquement de  $\sigma$  et de  $\dot{\varepsilon}$  à une température donnée [Hart '70]. Sur le diagramme  $\log \sigma - \log \dot{\varepsilon}$ , cela signifie que, pour passer d'un point  $(\sigma, \dot{\varepsilon})$  à un autre le long de chaque droite de structure constante  $y_i$ , il faut que la déformation plastique soit constante, c'est-à-dire  $d\varepsilon=0$ . La pente de ces droites est donnée par  $\left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon} = m$ . Par ailleurs,  $\gamma$  ne dépendant également que de  $\sigma$  et  $\dot{\varepsilon}$ , le lieu géométrique des points pour lesquels  $\gamma=cste$  est représenté par des droites sur la Figure 2.1. Cette figure montre que l'on peut définir deux sensibilités à la vitesse :

$$m = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon=cste} \quad \text{et} \quad m' = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right)_{\gamma=cste}$$

$m$  correspond à la sensibilité à la vitesse de déformation à structure constante alors que  $m'$  correspond à la sensibilité à la vitesse à taux de consolidation constant. La Figure 2.1 montre que, généralement,  $m'$  est différent de  $m$  ( $m' > m$ ).

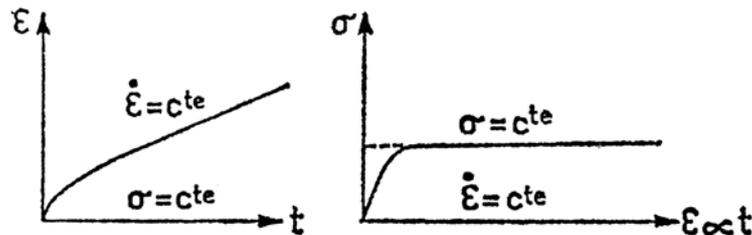
### Cas particuliers :

- $\gamma = 1$  : La courbe  $(\sigma, \dot{\varepsilon})$  correspondante est constituée de l'ensemble des points vérifiant le critère de Considère  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}} = \sigma$ . Pour un essai de traction (ou de compression), il s'agit

<sup>1</sup> En réalité, Hart décrit la structure par un paramètre  $y$  qu'il nomme « dureté ».  $y$  est relié à  $\varepsilon$  par un facteur intégrant  $F$  :  $dy = Fd\varepsilon$ . Le choix de  $y$  comme variable d'état est la condition nécessaire pour que l'équation d'état de la déformation plastique existe dans le cas général. Le choix de  $\varepsilon$  comme variable d'état ne correspond qu'à des conditions particulières d'existence de l'équation d'état. Les droites de la figure 4.1 sont tracées pour  $y = cste$ .

du point de charge maximale. Pour un essai de fluage, il s'agit du point correspondant à la vitesse de fluage minimale.

- $\gamma = 0$  : C'est l'état stationnaire. Il correspond au cas où  $\sigma = \text{cte}$  pour  $\dot{\epsilon} = \text{cte}$ , et inversement. Ce cas est représenté schématiquement pour un essai de fluage et un essai de traction (ou compression) sur la Figure 2.2.



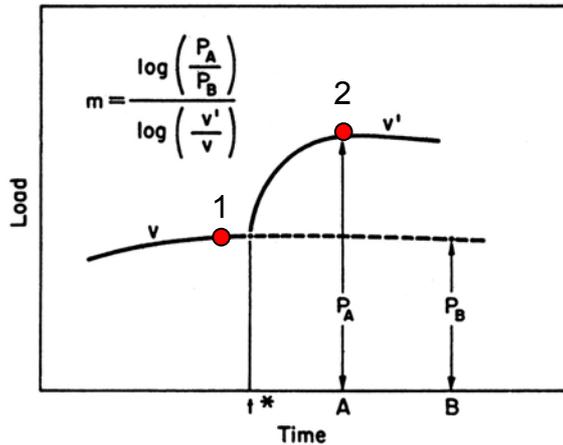
**Figure 2.2** : Etat stationnaire en traction/compression (a) et en fluage (b)

Si l'état stationnaire existe et est atteint, le taux de consolidation est nul c'est-à-dire  $\gamma=0$ . D'après l'analyse rigoureuse de Hart, schématisée sur la Figure 2.2, l'état stationnaire n'implique pas que la structure soit constante. Cependant, l'expérience montre que, bien souvent,  $m' = m$ .

## 2.1.2. Les différents essais permettant de mesurer m

### 2.1.2.1. Essais avec sauts de vitesse

La méthode des sauts de vitesse en traction (ou compression) fut mise au point par Backofen pour étudier la sensibilité à la vitesse d'un alliage superplastique [Backofen '64]. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul échantillon. La Figure 2.3 représente, de façon schématique, la courbe charge – temps lors d'un saut de vitesse de la traverse de  $V$  à  $V'$  au temps  $t^*$ .



**Figure 2.3 :** Mesure de  $m$  par la méthode des sauts de vitesse [Backofen '64]

La valeur de la sensibilité à la vitesse est donnée par :

$$m = \frac{\log(P_A/P_B)}{\log(V'/V)}$$

avec  $P_A$  et  $P_B$  les charges après et avant le saut, respectivement.

Cette valeur est attribuée à la vitesse de déformation la plus faible (avant le saut).

La valeur de  $P_A$  est prise après le régime transitoire, 2 à 3 % de déformation après le saut. La courbe correspondant à la vitesse  $V$  est extrapolée pour que les charges  $P_A$  et  $P_B$  soient choisies pour le même taux de déformation.

L'avantage de cette méthode est de mesurer  $m = \left(\frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\epsilon}}\right)_{\epsilon=\text{cste}}$ , c'est-à-dire la sensibilité à la

vitesse pour un taux de déformation constant. L'inconvénient est qu'elle nécessite d'extrapoler la courbe correspondant à la vitesse  $V$  ce qui peut conduire à des incertitudes sur la valeur de  $m$ . Nuttall a proposé une autre méthode pour mesurer  $m$  à partir des sauts de vitesse [Nuttall '71]. La contrainte vraie et la vitesse de déformation vraie sont calculées pour deux taux de déformation différents (points 1 et 2 sur la Figure 2.3). La sensibilité à la vitesse, notée dans ce cas  $m_2$ , est donnée par :

$$m_2 = \frac{\log(\sigma_2/\sigma_1)}{\log(\dot{\epsilon}'/\dot{\epsilon})}$$

Nuttall a montré que deux cas sont alors possibles :

Si, quelle que soit  $\dot{\epsilon}$ ,  $\sigma$  est indépendante de  $\epsilon$  (état stationnaire), les deux méthodes donnent le même résultat :  $m_2 = m$ .

Si  $\sigma$  varie avec  $\epsilon$  (durcissement), les deux méthodes donnent des résultats différents :  $m_2 > m$ .

### 2.1.2.2. Essais à vitesse de déformation constante

Plusieurs essais de traction (ou de compression) sont effectués à vitesse de déformation constante, différente pour chacun des essais [Dunlop '72]. La sensibilité à la vitesse est ensuite calculée à partir de la pente de la courbe  $\log \sigma - \log \dot{\varepsilon}$ . Pour chacune des courbes, les couples  $(\sigma, \dot{\varepsilon})$  sont choisis soit pour un taux de déformation fixé, soit pour la charge maximale. Dans

le dernier cas, c'est  $m' = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right)_{\gamma=1}$  qui est mesurée. La sensibilité à la vitesse mesurée par

cette méthode n'est pas affectée par d'éventuels changements microstructuraux en cours de déformation. A  $\varepsilon$  fixée et microstructure initiale constante, la contrainte ne dépend que de l'histoire mécanique de l'échantillon à la vitesse imposée par l'essai. Par contre, plusieurs échantillons sont nécessaires pour mesurer  $m$ .

### 2.1.2.3. Essais de relaxation

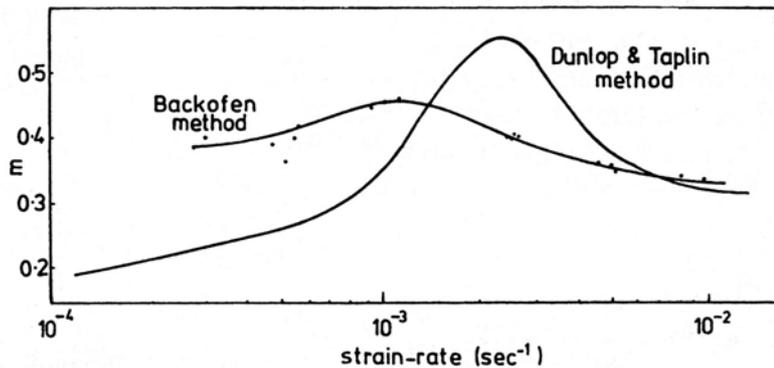
L'évolution de la contrainte est étudiée au cours du temps pour un taux de déformation constant. L'essai se fait en deux étapes. Dans un premier temps, une mise en charge est effectuée à vitesse de déformation constante jusqu'au taux de déformation où l'on souhaite étudier la relaxation. Dans un second temps, la déformation est maintenue constante et une relaxation des contraintes a lieu. Lors de l'essai, la courbe  $\sigma = f(t)$  est enregistrée. La variation de  $\sigma$  avec  $t$  donne accès à la vitesse de déformation pour chaque valeur de  $\sigma$ . De la même façon que pour l'essai précédent, la sensibilité à la vitesse est déduite de la pente de la courbe  $\log \sigma - \log \dot{\varepsilon}$ . Cette méthode présente le double avantage de se faire à taux de déformation constant et de mesurer en continu la variation de  $\sigma$  avec  $\dot{\varepsilon}$ . Un seul échantillon permet d'explorer toute une gamme de vitesses.

### 2.1.2.4. Nanoindentation

Cette méthode s'apparente aux essais de fluage. Elle consiste à indenter le matériau à une vitesse de chargement constante puis à maintenir la charge pendant un laps de temps déterminé. La vitesse de pénétration de la pointe dans le matériau est alors mesurée et ramenée à une vitesse de déformation. Au fur et à mesure que l'indenteur pénètre dans le matériau, sa surface de contact avec l'échantillon varie. La charge étant constante, la contrainte appliquée varie également. Il est donc possible d'obtenir une courbe  $\log \sigma - \log \dot{\varepsilon}$  dont la pente donne la valeur de  $m$ . Cette technique, mise au point par Mayo pour l'étude de céramiques nanostructurées, est particulièrement adaptée pour l'étude des nanomatériaux [Mayo '90]. Elle permet surtout de mesurer  $m$  sur de petits échantillons. Contrairement aux autres essais, la déformation est très localisée.

### 2.1.2.5. Comparaison entre les différents essais

Des études comparatives entre la méthode des sauts (méthode de Backofen) et celle à vitesse de déformation constante (méthode de Dunlop) montrent que les deux essais donnent des valeurs différentes [Dunlop '72; Ducheyne '74]. La méthode de Dunlop donne une valeur maximale de  $m$  supérieure. Elle est atteinte pour une vitesse de déformation plus élevée (Figure 2.4). La tendance inverse est observée pour les valeurs minimales de  $m$ .



**Figure 2.4 :** Comparaison entre la sensibilité à la vitesse mesurée par sauts de vitesse et à vitesse de déformation constante [Ducheyne '74]

Selon les auteurs, l'évolution microstructurale de l'échantillon en cours de déformation influe sur la valeur de  $m$  mesurée par les sauts. Cette raison serait à l'origine des différences observées. Il est à noter que la méthode des sauts donne  $m = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon=\text{cste}}$  alors que la

méthode à vitesse constante donne  $m' = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\epsilon}} \right)_{\gamma=1}$ . Au paragraphe 2.1.1, nous avons insisté

sur le fait que ces deux valeurs étaient différentes, excepté lorsque l'état stationnaire est atteint, ce qui n'est pas le cas ici.

Classification of method	Compression	Tension	$\Delta m$
Method 1. Strain rate change tests	0.402	0.459	+0.057
Method 2. Constant crosshead speed tests	0.316	0.338	+0.022
Method 3. Multiple regression analysis	0.329	0.351	+0.022
Method 4. Stress relaxation tests	0.140	0.168	+0.028

**Tableau 2.1 :** Comparaison de la sensibilité à la vitesse mesurée par différents essais en traction et en compression [Yoshizawa '97]

D'après le Tableau 2.1, une étude menée sur un alliage superplastique à base Zn donne [Yoshizawa '97] :

$$m_{\text{sauts}} > m_{\text{cste}} > m_{\text{relax}}$$

Les courbes de déformation de cet alliage montre que pour les faibles vitesses ( $\dot{\epsilon} \leq 1.10^{-2} \text{s}^{-1}$ ), la contrainte est indépendante du taux de déformation. Au fur et à mesure que la vitesse de déformation augmente, un adoucissement de plus en plus marqué est observé. L'écart le plus important est observé pour l'essai de relaxation qui donne une valeur de  $m$  deux fois plus faible que les autres essais. Contrairement aux autres essais, la variation de la contrainte n'est pas directement imposée par l'expérimentateur : le système évolue librement. Cette raison pourrait être à l'origine de la différence observée avec les autres méthodes. Par contre, quelle que soit la méthode testée, la sensibilité à la vitesse mesurée en traction est légèrement supérieure à celle mesurée en compression.

Enfin, la mesure de  $m$  par nanoindentation a été validée par des essais sur un alliage Sn-Pb. Les résultats obtenus sont dans la fourchette de ceux obtenus par l'une des autres méthodes [Mayo '90]. Par contre, des essais effectués sur le cuivre nanocristallin sur lequel nous travaillons ont montré que les valeurs obtenues par nanoindentation étaient deux fois plus élevées que celles obtenues par des essais de traction avec sauts de vitesse [Langlois '03].

### 2.1.3. Essais choisis

Notre choix s'est porté sur la méthode des sauts de vitesse successifs en compression. Cette méthode est par ailleurs largement utilisée dans la littérature pour mesurer la sensibilité à la vitesse des matériaux nanocristallins. Le comportement élasto-plastique quasi-parfait du cuivre nanocristallin à température ambiante conduit à un état quasi-stationnaire où, une fois la limite d'écoulement atteinte, la contrainte n'évolue plus avec la déformation. D'après le paragraphe 2.1.2, la méthode des sauts de vitesse et celle à vitesse de déformation constante conduisent généralement, dans ce cas, à des valeurs de  $m$  similaires. Etant donnée la faible quantité d'échantillons disponibles, la méthode des sauts présente l'avantage de pouvoir explorer une large gamme de vitesses de déformation sur une même éprouvette. De plus, le processus d'élaboration utilisé pour l'obtention du nc-Cu peut conduire à des microstructures sensiblement différentes d'un barreau d'extrusion à l'autre, notamment en terme de porosité. Or, la porosité résiduelle influe sur les niveaux de contraintes atteints, même en compression. La méthode consistant à réaliser plusieurs essais à différentes vitesses de déformation constantes n'est donc pas envisageable. En effet, la différence de niveaux de contrainte atteints pour deux vitesses de déformation différentes ne pourrait pas être attribuée avec certitude au seul fait de la sensibilité à la vitesse de déformation. Par contre, la porosité, pour des taux de l'ordre de 1 à 2%, semble n'avoir aucun effet sur la sensibilité à la vitesse : deux échantillons sollicités avec des sauts de vitesse présentent des niveaux de contraintes différents mais des valeurs de  $m$  similaires : la différence entre les valeurs de  $m$  pour les deux échantillons est inférieure à l'incertitude sur la mesure [Langlois '03]. D'après l'étude phénoménologique de Hart (§ 2.1.1), la sensibilité à la vitesse de déformation est définie pour

un taux de déformation donné. Une comparaison rigoureuse entre les valeurs de  $m$  mesurées pour des sauts de vitesse successifs n'est donc, en théorie, pas possible puisqu'à chaque saut correspond un taux de déformation précis. Cependant, des sauts de vitesses croissantes puis décroissantes réalisés sur une même éprouvette ainsi que des sauts oscillants entre deux vitesses de déformation ont montré que la sensibilité à la vitesse ne variait pas avec le taux de déformation à température ambiante pour le cuivre nanocristallin [Langlois '03]. Ce résultat tend à montrer une faible variation de la microstructure de l'échantillon en cours de déformation.

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes particulièrement intéressés à la mesure de la sensibilité à la vitesse. Le volume d'activation constitue également un paramètre thermodynamique important pour la compréhension des mécanismes. D'après la relation (2.2), il est directement relié à la sensibilité à la vitesse.

$$v = M \frac{kT}{m\sigma} \quad (2.2)$$

Tout essai permettant de mesurer  $m$  doit donc donner accès à la valeur de  $v$ . Cependant, certains essais sont plus fréquemment employés que d'autres. Il s'agit des essais avec sauts de vitesse et surtout des essais de relaxation [Bonneville '00]. Ces derniers sont les plus pertinents car ils permettent d'obtenir la variation continue de la contrainte avec la vitesse de déformation. Nous avons choisi de réaliser un essai de relaxation à température ambiante. La méthode permettant de mesurer le volume d'activation à partir de cet essai sera décrite au paragraphe 2.5.3.2.

#### 2.1.4. Mesure de $m$ à partir des sauts de vitesse

Les méthodes proposées par Backofen ou Nuttall, décrites au paragraphe 2.1.2.1, sont couramment utilisées pour calculer la sensibilité à la vitesse à partir d'un essai avec sauts de vitesse. Cependant, ces méthodes donnent en réalité une valeur moyenne de  $m$  sur l'intervalle de vitesses  $[\dot{\epsilon}_1 ; \dot{\epsilon}_2]$  sur lequel  $m$  est supposée constante. La sensibilité à la vitesse n'est pas connue précisément pour un couple  $(\sigma, \dot{\epsilon})$  donné.

Nous avons choisi de tracer la courbe  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  où  $\sigma$  désigne la contrainte pour la vitesse  $\dot{\epsilon}$  juste avant le saut. La pente de cette courbe donne, en chaque point, la sensibilité à la vitesse. Si la gamme de vitesses explorée est étroite et/ou la dépendance de  $m$  avec la vitesse de déformation est négligeable, la courbe  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  peut être approximée par une fonction linéaire. Sinon, la forme sigmoïdale de cette courbe pour les matériaux superplastiques a été mise en évidence de façon expérimentale par de nombreuses études (cf chapitre I). Afin de déterminer précisément la valeur de  $m$  en chaque point de la courbe, nous avons donc choisi

d'approximer cette courbe par une fonction sigmoïdale définie par  $y = a + \frac{b}{1 + \exp\left(-\frac{x-c}{d}\right)}$ .

La pente  $\left(\frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}}\right)_{\varepsilon, T}$  de cette fonction en chaque point donne accès à la valeur de  $m$ . Cette méthode de mesure de la sensibilité à la vitesse de déformation présente un avantage majeur puisque la valeur de  $m$  peut être connue précisément pour chaque couple  $(\sigma, \dot{\varepsilon})$  compris dans le domaine d'étude.

## 2.2. Le cuivre nanostructuré et sa caractérisation mécanique

### 2.2.1. Elaboration du cuivre massif nanostructuré

Nous présenterons succinctement l'élaboration des échantillons de cuivre massif nanostructuré. Une description détaillée du processus d'élaboration et des microstructures obtenues à chacune des étapes est disponible dans l'article de Langlois et al. [Langlois '05].

L'élaboration de cuivre massif nanostructuré se déroule en quatre étapes :

- synthèse de nanoparticules de cuivre
- compaction isostatique à froid
- frittage
- extrusion différentielle

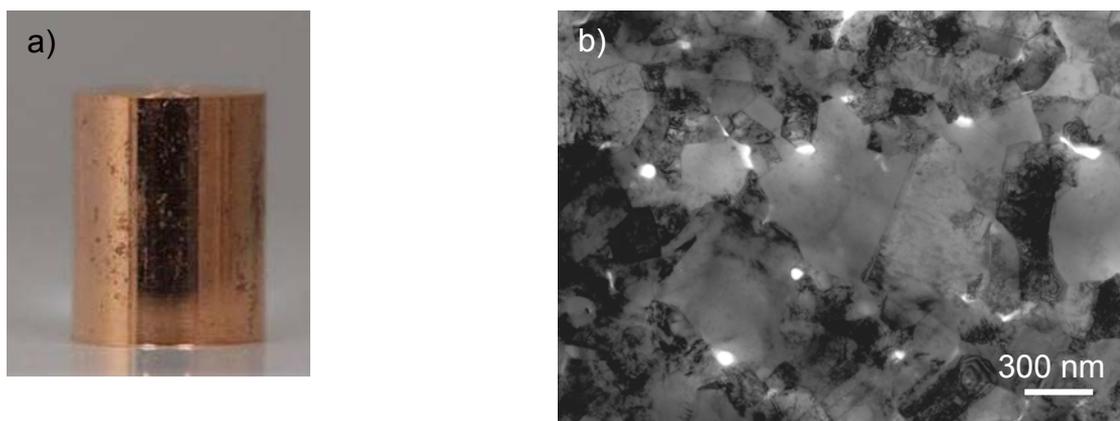
Les nanoparticules de cuivre sont synthétisées par fusion en milieu cryogénique. Cette technique repose sur les phénomènes d'évaporation-condensation. Une goutte surchauffée de métal en fusion est maintenue en lévitation dans un fluide cryogénique. Une couche de caléfaction se forme entre le métal et le liquide froid à l'intérieur de laquelle des particules ultrafines de métal se condensent spontanément. Les poudres sont collectées et conservées dans l'hexane où elles se passent lentement afin d'être manipulables. Elles sont ensuite séchées sous atmosphère inerte puis désagglomérées par passage au turbulatur dans une jarre en métal contenant des billes d'acier. Les particules obtenues sont sphériques avec une couche d'oxyde en surface de 2 à 3 nm d'épaisseur. Leur taille moyenne est de 50 nm.

Les poudres désagglomérées sont ensuite compactées à température ambiante sous une pression hydrostatique de 400 MPa pendant 5 mn. Ce procédé permet d'obtenir des barreaux denses à 70%. Le frittage est effectué sous hydrogène pour réduire la couche d'oxyde. Le traitement thermique consiste en une montée en température à 0,5°C/min jusqu'à 230°C puis d'une « trempe » à l'air. La densité relative est alors de l'ordre de 90%. La densification finale est effectuée par extrusion différentielle à température ambiante sous une pression de 800 MPa et une contre-pression de 400 MPa. L'application d'une contre-pression permet de mieux répartir les contraintes à l'intérieur du matériau et d'éviter sa rupture. A l'issue de l'extrusion, des barreaux de cuivre nanostructuré de 5 mm de diamètre et 70 mm de hauteur sont obtenus avec un taux de porosité résiduelle de l'ordre de 1%. Enfin, le matériau est recuit pendant 30 min à 155°C afin de relaxer les contraintes internes.

Le processus d'élaboration conduit à la fabrication de cuivre nanostructuré dont la taille de grains est d'environ 90 nm (Figure 2.5 b).

### 2.2.2. Mise au point d'un montage d'essais thermo-mécaniques en compression

#### Préparation des échantillons :



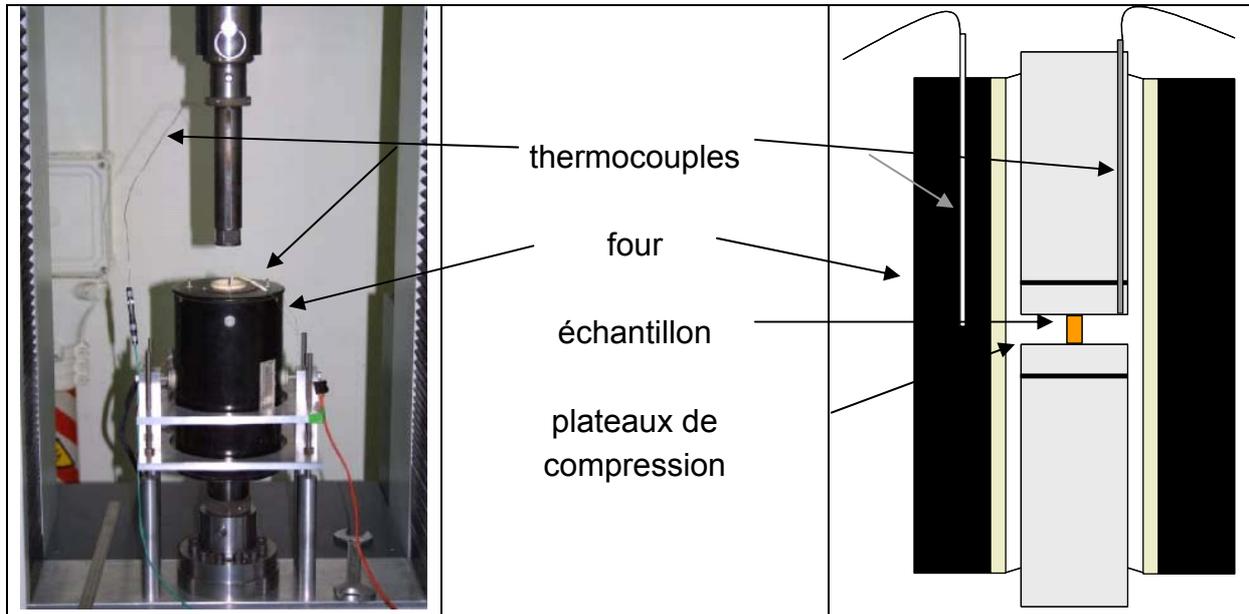
**Figure 2.5 :** Eprouvette de compression (a) et micrographie MET (b) du matériau avant déformation

Les éprouvettes de compression que nous avons utilisées pour les essais mécaniques sont toutes issues de barreaux extrudés préparés par Cyril Langlois au cours de sa thèse. Les barreaux sont découpés à la scie au fil aux dimensions souhaitées pour l'éprouvette ( $H \approx 5,5$  mm ;  $\Phi \approx 4,4$  mm) puis usinées par l'atelier afin que les faces soient parfaitement parallèles (Figure 2.5). Le rapport hauteur/diamètre choisi est donc de 1.3, ce qui permet d'éviter tout risque de flambage. Pour les essais avec sauts de vitesse effectués en température, les éprouvettes sont toutes issues du même barreau d'extrusion afin d'avoir des échantillons dont la microstructure est la plus comparable possible. La densité moyenne, mesurée de façon géométrique pour toutes les éprouvettes, est de 99%. Le fût de chaque éprouvette est poli mécaniquement jusqu'à 1  $\mu$ m pour des observations en microscopie électronique à balayage après déformation. Afin de favoriser l'écoulement du matériau au niveau des plateaux de compression, un lubrifiant ( $\text{MoS}_2$ ) est déposé sur les faces de l'éprouvette avant chaque essai.

#### Montage pour l'étude en température :

Tous les essais présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en compression. La machine utilisée est une machine MTS 20/M, munie d'un capteur de force de 100 kN. Elle est interfacée et pilotée par le logiciel Testworks 4. Les essais sont réalisés à vitesse de déformation vraie constante. Pour cela, la rigidité du montage est estimée en réalisant, avant chaque essai, un essai de compression sans échantillon jusqu'à 25 kN.

Nous avons mis au point un montage afin de réaliser des essais en température. Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure 2.6.



**Figure 2.6 :** Photographie et schéma du montage mis au point pour l'étude des propriétés mécaniques en température

Un four Pyrox avec trois zones chauffantes, connecté à un régulateur Eurotherm, est installé autour des lignes d'amarrage. Un thermocouple de type K, placé dans la gaine du four, permet la régulation. Un autre thermocouple de type K, situé à l'intérieur du four, permet de contrôler la température près de l'échantillon. Une éprouvette de cuivre OFHC, de mêmes dimensions que les éprouvettes de cuivre nanostructuré, est utilisée pour la calibration en température. Cette éprouvette est percée à mi-hauteur, afin que l'extrémité d'un thermocouple puisse y être introduite. Ce dispositif permet de calibrer la régulation en fonction de la température réelle de l'échantillon. Les températures d'essais mentionnées par la suite feront référence à cette température réelle de l'échantillon.

Le four est mis en température une fois que l'échantillon est installé entre les deux plateaux de compression. Afin que le déplacement de la traverse corresponde le plus précisément possible à la déformation de l'éprouvette, les effets de la dilatation de l'échantillon et de la ligne d'amarrage doivent être pris en compte. Pour cela, l'éprouvette est soumise à une force de quelques newtons, maintenue constante à la température de l'essai jusqu'à ce que la traverse se soit parfaitement stabilisée. L'étape de mise en chauffe et de stabilisation de la traverse varie d'une à deux heures selon la température à laquelle l'essai est effectué.

### **2.3. Essai de compression à 120°C**

#### **2.3.1. Le problème de la stabilité thermique**

Les propriétés mécaniques du cuivre nanostructuré ont jusqu'alors été étudiées essentiellement à température ambiante. Une étude du matériau en température s'avère intéressante pour, d'une part, caractériser globalement le comportement mécanique des nanomatériaux en température, d'autre part, améliorer la compréhension des mécanismes régissant la déformation plastique. Cependant, une telle étude se heurte au problème de la stabilité thermique de la nanostructure. Des essais de recuit menés sur le cuivre nanocristallin préparé au laboratoire ont montré que, sur ce matériau, la croissance de grains intervient au bout de 4 à 5 heures à 143°C [Langlois '05]. La gamme de températures exploitable pour réaliser les essais est donc peu étendue.

Au vu des résultats sur les recuits, nous avons choisi de réaliser un essai de compression à 120°C. La durée totale de l'essai est estimée à environ 4h. Elle consiste en une phase de mise en chauffe et de stabilisation du montage pendant environ 2h et une phase de sollicitation mécanique d'une durée d'environ 2h également. Afin de valider le choix de la température, la taille des grains a été suivie par microdureté Vickers pour différents temps de maintien à 120°C (Tableau 2.2). Pour cela, un échantillon témoin issu du même barreau d'extrusion que l'éprouvette utilisée pour l'essai est installé dans le montage de compression présenté au paragraphe 2.2.2. Le maintien en température est réalisé dans les mêmes conditions que l'essai (mise en contact de l'échantillon avec les plateaux de compression, lubrification, ...) à la différence qu'aucune contrainte n'est appliquée.

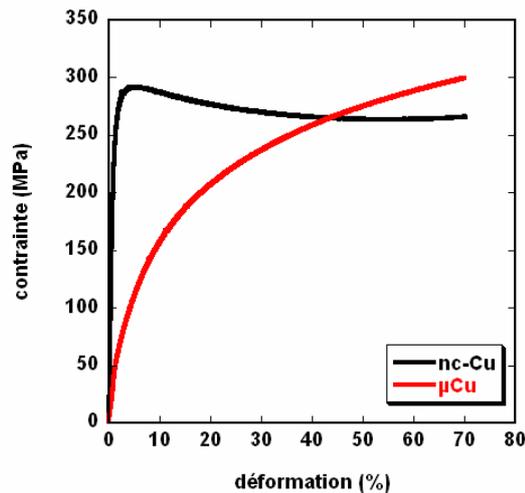
temps de maintien (heure)	0	2	4
microdureté Vickers	155 ± 3	149 ± 5	146 ± 8

**Tableau 2.2 :** Evolution de la microdureté Vickers avec le temps de maintien à 120°C

Les mesures de microdureté donnent une information qualitative sur la croissance de grains. Elles ne donnent en aucun cas de résultats quantitatifs sur la taille des grains. D'après le Tableau 2.2, la microdureté diminue essentiellement au bout de deux heures de maintien, puis elle tend à se stabiliser par la suite. Une légère croissance de grains se produit donc dans les premiers stades de mise en température mais la taille des grains ne semble pas évoluer entre 2h et 4h de traitement thermique.

### 2.3.2. Courbes de déformation

L'essai de compression effectué à 120°C à  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur le cuivre nanostructuré est présenté sur la Figure 2.7. A titre de comparaison, la courbe de déformation résultant du même essai effectué sur du cuivre microcristallin recuit est superposée.



**Figure 2.7 :** Courbes de déformation pour les essais de compression à 120°C sur du cuivre nanocristallin (nc-Cu) et microcristallin ( $\mu\text{Cu}$ ) à  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Les courbes de déformation de la Figure 2.7 confirment que les comportements mécaniques du cuivre nanocristallin et microcristallin sont radicalement différents. Le cuivre microcristallin recuit présente le comportement « classique » des métaux purs CFC : domaine élastique puis durcissement par écrouissage. La limite élastique à 0.2% de déformation est égale à 60 MPa. Le comportement du cuivre nanocristallin est radicalement différent. Il s'agit d'un comportement élasto-plastique quasi-parfait similaire à celui observé à température ambiante. La limite élastique conventionnelle à 0.2% de déformation est égale à 220 MPa. Passée cette contrainte, le matériau se déforme plastiquement avec un fort durcissement sur quelques pourcents de déformation (environ 3%) jusqu'à atteindre la limite d'écoulement maximale de 290 MPa. Puis, un adoucissement est observé avant que la contrainte ne se stabilise autour de 260 MPa à partir de  $\epsilon = 45\%$ . Pour ce taux de déformation, nous remarquons que les deux courbes se croisent. Le durcissement par écrouissage du cuivre microcristallin, conjugué au léger adoucissement du cuivre nanocristallin, font que ce dernier devient plus doux que le matériau à gros grains. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

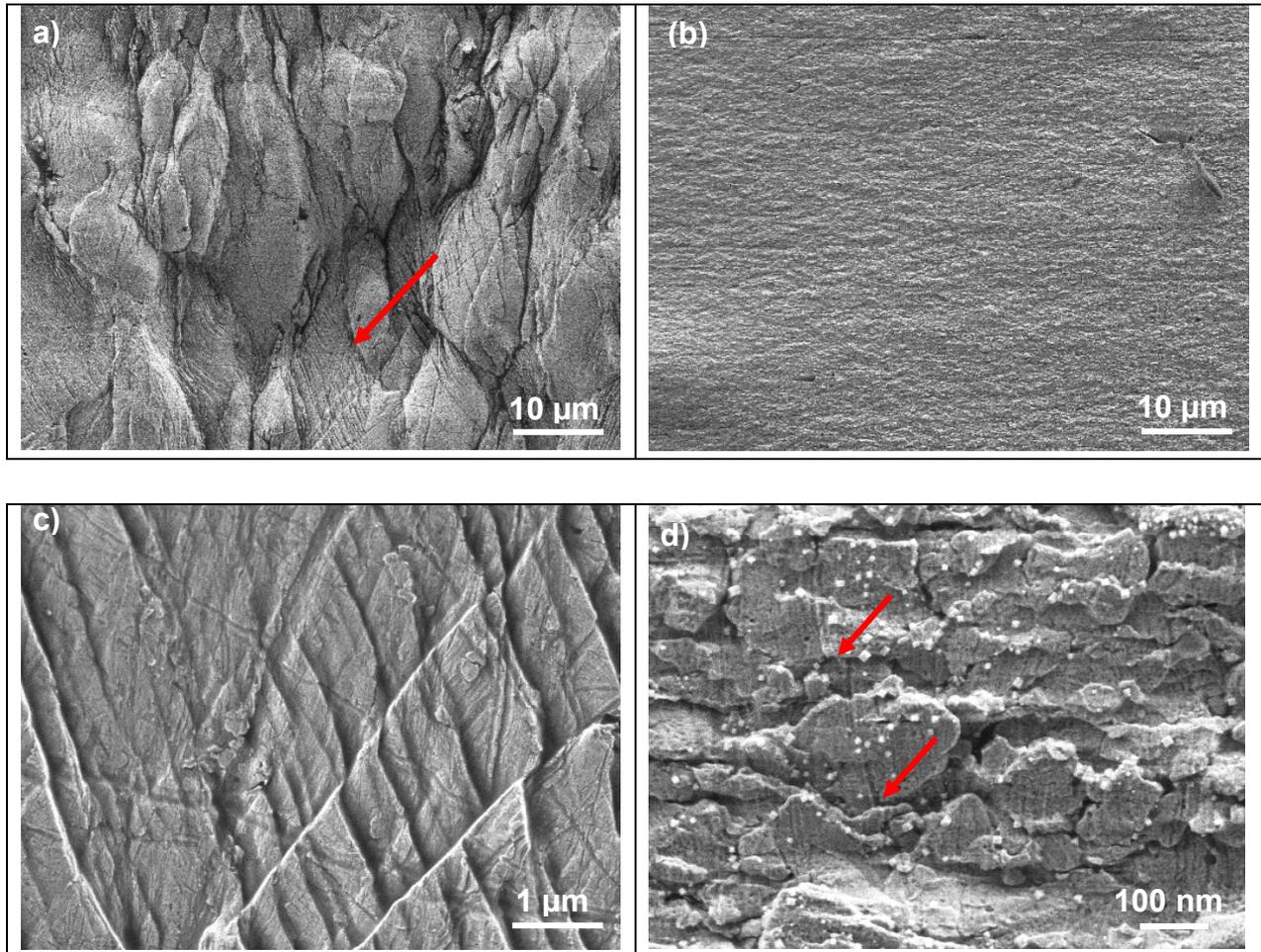
### 2.3.3. Surface des échantillons après déformation

Une mesure de microdureté Vickers, effectuée sur l'échantillon de cuivre nanocristallin après déformation, donne  $H_V = 125 \pm 4$ . Il est à noter que l'essai a duré 3h30. Cette valeur est très largement inférieure à celle mesurée sur l'échantillon témoin à l'issue d'un temps de maintien de 4h à 120°C. La déformation entraîne donc de la croissance de grains.

Les surfaces latérales des échantillons sollicités en compression à 120°C, après 70% de déformation, sont observées en microscopie électronique en balayage (MEB). Le microscope utilisé tout au long de cette étude est un microscope LEO 1530 avec canon à effet de champ.

Sur la Figure 2.8, les micrographies (a) et (c) rendent compte de l'état de surface de l'éprouvette de cuivre microcristallin. A faible grandissement (micrographie a), la surface révèle un relief marqué avec des agglomérats de grains fortement allongés selon l'axe de sollicitation. Des bandes de glissement émergent à la surface de ces grains (flèches rouge). Ces bandes sont bien mises en évidence sur la micrographie (c). Leur largeur est de l'ordre de 700 nm et elles sont inclinées à 45° par rapport à l'axe de sollicitation. Ces bandes sont la signature du glissement des dislocations dans les grains.

Les micrographies (b) et (d) montrent l'état de surface de l'éprouvette de cuivre nanocristallin. Contrairement à l'échantillon microcristallin, la surface paraît quasiment lisse à faible grandissement (micrographie b). Par contre, la micrographie (d), à fort grandissement, met en évidence l'émergence de grains perpendiculairement à la surface. Il est possible qu'une sous-structure (sous-grains, macles,...), non distinguable au MEB, existe à l'intérieur de ces grains. Les grains qui émergent ont une taille moyenne comprise entre 400 et 600 nm. Les petites particules claires présentes à la surface sont très probablement des particules d'oxyde provenant d'une légère oxydation du matériau au cours de l'essai. L'évolution de la rayure à gauche de la micrographie (d) serait la signature de différents effets. La rupture abrupte de la rayure au niveau des joints de grains montre que chaque grain émerge à une hauteur différente de ses voisins. Par ailleurs, la rayure se décale par endroit et perd son alignement en passant d'un grain à l'autre (flèches rouge). Ce décalage est révélateur d'une rotation des grains les uns par rapport aux autres. Des observations similaires sont rapportées dans la littérature pour des alliages superplastiques [Ball '69; Shariat '82]. L'émergence des grains à des hauteurs différentes et la rotation des grains semblent être le signe d'un mécanisme impliquant le glissement aux joints de grains.



**Figure 2.8 :** Micrographies MEB de la surface latérale des éprouvettes de compression sollicitées à 120°C après 70% de déformation : (a) et (c) cuivre microcristallin ; (b) et (d) cuivre nanocristallin. Les flèches rouge indiquent respectivement (a) des bandes de glissement, (d) une rayure révélant du glissement aux joints de grains.

#### 2.3.4. Synthèse

L'essai de compression à 120°C sur le cuivre nanocristallin met en évidence :

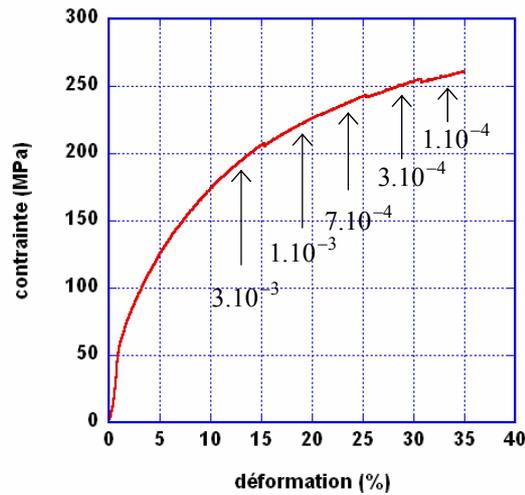
- un comportement élasto-plastique quasi-parfait similaire à celui observé à température ambiante
- un taux de déformation pour lequel le nanomatériau devient plus doux que son homologue microcristallin
- de la croissance de grains induite par la déformation
- une microstructure après déformation révélant l'existence de glissement aux joints de grains et la rotation de grains

## 2.4. Essais de compression avec sauts de vitesse

### 2.4.1. Essai préliminaire sur du cuivre microstructuré

#### 2.4.1.1. Courbe de déformation

Un essai de compression avec sauts de vitesse descendants est réalisé sur du cuivre microcristallin recuit à 80°C. La gamme de vitesses explorée s'étend de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La courbe de déformation obtenue est présentée sur la Figure 2.9.



**Figure 2.9 :** Essai de compression avec sauts de vitesse à 80°C sur du cuivre microcristallin recuit

#### 2.4.1.2. Sensibilité à la vitesse

La contrainte est très peu sensible à la vitesse de déformation. La différence de contrainte entre chaque saut ne dépasse pas 2 MPa. Notre but étant d'avoir un ordre de grandeur de la sensibilité à la vitesse, nous avons estimé  $m$  à partir de la relation :

$$m = \frac{\log(\sigma_2/\sigma_1)}{\log(\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1)} \quad (2.3)$$

où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  désignent respectivement la contrainte juste avant et juste après le saut et  $\dot{\epsilon}_1$  et  $\dot{\epsilon}_2$  les vitesses de déformation correspondantes. La valeur de  $m$  ainsi calculée est alors attribuée à la vitesse de déformation avant le saut. Les valeurs de  $m$  sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

$\dot{\epsilon}$ en $s^{-1}$	$3.10^{-4}$	$7.10^{-4}$	$1.10^{-3}$	$3.10^{-3}$
m	0,009	0,002	0,006	0,007

**Tableau 2.3 :** Sensibilité à la vitesse de déformation à 80°C pour le cuivre microcristallin recuit

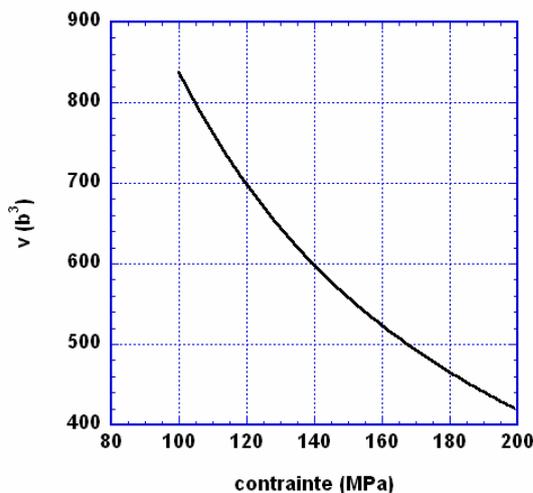
La valeur moyenne de m obtenue sur l'intervalle de vitesse exploré est de  $0,007 \pm 0,002$ . Elle est similaire à la valeur obtenue sur du cuivre microcristallin écroui à température ambiante [Langlois '03]. Dans les deux cas, la sensibilité à la vitesse ne dépend pas de la vitesse de déformation. Le cuivre microcristallin est très peu sensible à la vitesse de déformation à 25°C et à 80°C.

### 2.4.1.3. Volume d'activation

D'après le chapitre I, le volume d'activation apparent est relié à la sensibilité à la vitesse de déformation par l'expression suivante :

$$v = \frac{MkT}{m\sigma} \tag{2.4}$$

A 80°C, la sensibilité à la vitesse du cuivre pur microcristallin ne varie pas avec la vitesse de déformation. D'après la relation (2.4), le volume d'activation apparent à 80°C, diminue avec  $\sigma$  entre  $840 \text{ b}^3$  et  $335 \text{ b}^3$  pour une contrainte comprise entre 100 et 250 MPa (Figure 2.10).



**Figure 2.10 :** Variation du volume d'activation apparent du cuivre microcristallin à 80°C avec la contrainte.

La variation de v avec  $\sigma$  ainsi que les valeurs obtenues sont caractéristiques d'un mécanisme d'intersection de la forêt de dislocations par les dislocations mobiles pour lequel v varie entre 100 et  $1000 \text{ b}^3$ . Dans ce cas, le volume d'activation vrai  $v^*$  est donné par [De Meester '75] :

$$v^* = \frac{3}{2} v \quad (2.5)$$

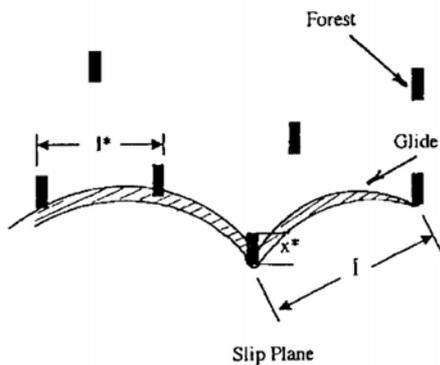
Pour la gamme de contrainte définie précédemment,  $v^*$  est donc compris entre 500 et 1260  $b^3$ . Il s'écrit également :

$$v^* = l^* b x^* \quad (2.6)$$

$b$  désigne le vecteur de Burgers,  $l^*$  la distance entre obstacles (ici, deux dislocations de la forêt) et  $x^*$  la distance d'activation (cf Figure 2.11). La distance entre dislocations de la forêt étant inversement proportionnelle à la contrainte appliquée (relation (2.7)), nous retrouvons la dépendance linéaire de  $v$  avec  $1/\sigma$ .

$$l^* = \frac{1}{\sqrt{\rho_f}} \approx \frac{\alpha \mu b}{\tau} \quad (2.7)$$

avec  $\rho_f$  la densité de dislocations dans la forêt  
 $\alpha$  une constante ( $\alpha \approx 0,5$ )



**Figure 2.11** : Mécanisme d'intersection de la forêt de dislocations par un segment de dislocation mobile.  $x^*$  désigne la largeur de l'intersection et  $l^*$  la distance entre obstacle.

#### 2.4.1.4. Synthèse

A 80°C, pour  $1.10^{-4} s^{-1} < \dot{\epsilon} < 3.10^{-3} s^{-1}$ , le cuivre microcristallin recuit présente les caractéristiques suivantes :

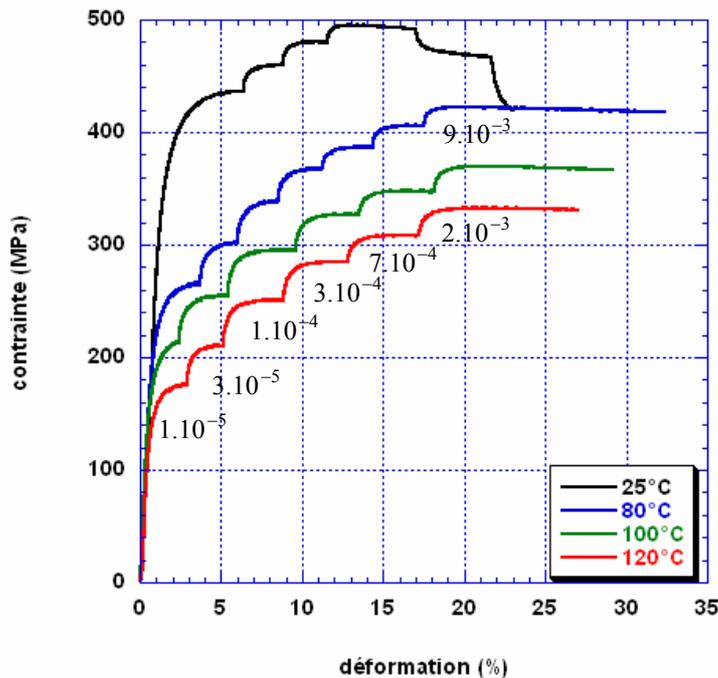
- une sensibilité à la vitesse négligeable :  $m = 0,006 \pm 0,004$
- un volume d'activation vrai compris entre 500 et 1260  $b^3$

Les valeurs obtenues pour ces deux paramètres sont en accord avec un mécanisme d'intersection de la forêt de dislocations par les dislocations mobiles.

## 2.4.2. Sauts de vitesse en température sur le cuivre nanostructuré

### 2.4.2.1. Courbes de déformation

Des essais de compression avec sauts de vitesse ont été réalisés à trois températures différentes : 80°C, 100°C et 120°C. La gamme de vitesses de déformation explorée s'étend de  $1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  avec un saut supplémentaire à  $9.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à 80°C. A titre de comparaison, un essai réalisé à 25°C, issu d'une étude préalable, est ajouté sur la Figure 2.12.



**Figure 2.12 :** Courbe de déformation contrainte vraie – déformation vraie pour les essais de compression avec sauts de vitesse en température

L'allure des courbes de déformation est similaire d'une température à l'autre : le matériau présente un domaine élastique suivi d'un durcissement important sur quelques pourcents de déformation puis d'un écoulement plastique à contrainte constante. Le léger adoucissement, révélé par différents essais à température ambiante ainsi qu'à 120°C, n'apparaît sur aucune des courbes.

Les parties linéaires correspondant au domaine élastique de chacune des courbes se superposent ce qui tend à montrer que le module d'Young  $E$  varie peu avec la température. Le montage utilisé ne nous permet pas de mesurer précisément la valeur du module élastique. Cependant, des essais de traction réalisés dans des conditions identiques sur du cuivre microcristallin et sur le cuivre nanostructuré étudié ici n'ont pas révélé de différences majeures dans les pentes des domaines élastiques [Champion '03c]. Des mesures précises du

module d'Young sur différents nanomatériaux ont par ailleurs confirmé cette tendance [Zhou '03].

La relation (2.8), établie pour le cuivre microcristallin, permet d'estimer l'évolution de E avec la température :

$$E = 1.462 \times 10^{11} - 4.876 \times 10^7 T \text{ avec } E \text{ en Pa et } T \text{ en } ^\circ\text{C} \quad (2.8)$$

Cette relation prévoit que E diminue de 145 GPa à 25°C à 140 GPa à 120°C. Cette variation est négligeable et ne peut pas être détectée à partir de nos essais.

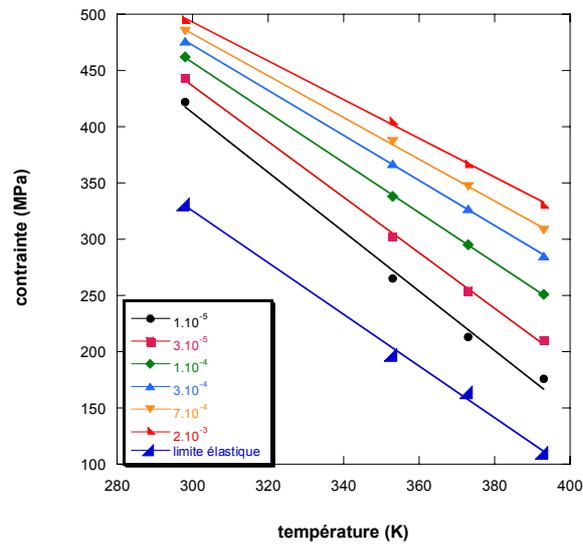
La limite élastique conventionnelle à 0.2% de déformation plastique est mesurée pour chacune des courbes de la Figure 2.12. Les valeurs obtenues pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , vitesse de mise en charge de l'éprouvette, sont rassemblées dans le Tableau 2.4. Contrairement au cuivre microcristallin, la limite élastique dépend fortement de la température puisqu'elle est divisée par 3 lorsque la température varie de 25°C à 120°C.

vitesse de déformation	$10^{-5}$	$3.10^{-5}$	$10^{-4}$	$3.10^{-4}$	$7.10^{-4}$	$2.10^{-3}$	$9.10^{-3}$	Limite élastique
contrainte 25°C	422	443	462	476	485	495	507	331
contrainte 80°C	265	302	338	367	387	405	420	197
contrainte 100°C	213	254	295	327	347	367		164
contrainte 120°C	176	210	251	285	308	331		110

**Tableau 2.4 :** Limite élastique conventionnelle et contrainte d'écoulement pour chaque couple température-vitesse de déformation. L'incertitude sur la limite d'écoulement est de  $\pm 1$  MPa.

Les courbes de déformation de la Figure 2.12 mettent en évidence la sensibilité à la vitesse de déformation de la limite d'écoulement ainsi que sa dépendance vis-à-vis de la température. Quelles que soient les conditions de vitesse et de température, la contrainte au plateau est stable à  $\pm 1$  MPa, confirmant le caractère élasto-plastique de la déformation pour des températures supérieures à la température ambiante. La durée du régime transitoire est définie comme le temps nécessaire pour que la contrainte augmente de  $\sigma_i$  à  $\sigma_i + 0,9 \times (\sigma_{i+1} - \sigma_i)$  où  $\sigma_i$  et  $\sigma_{i+1}$  désignent les contraintes respectivement avant et après le saut. Pour toutes les températures, la durée du régime transitoire diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. Elle est de l'ordre de 5 mn pour le premier saut et de quelques dizaines de secondes pour le dernier. Le régime stationnaire est atteint rapidement ce qui laisse supposer

qu'il n'y a pas de changement important de la microstructure, en particulier en terme de densité de dislocations, dans les tous premiers instants de la transition  $\dot{\epsilon}_i \rightarrow \dot{\epsilon}_{i+1}$ .

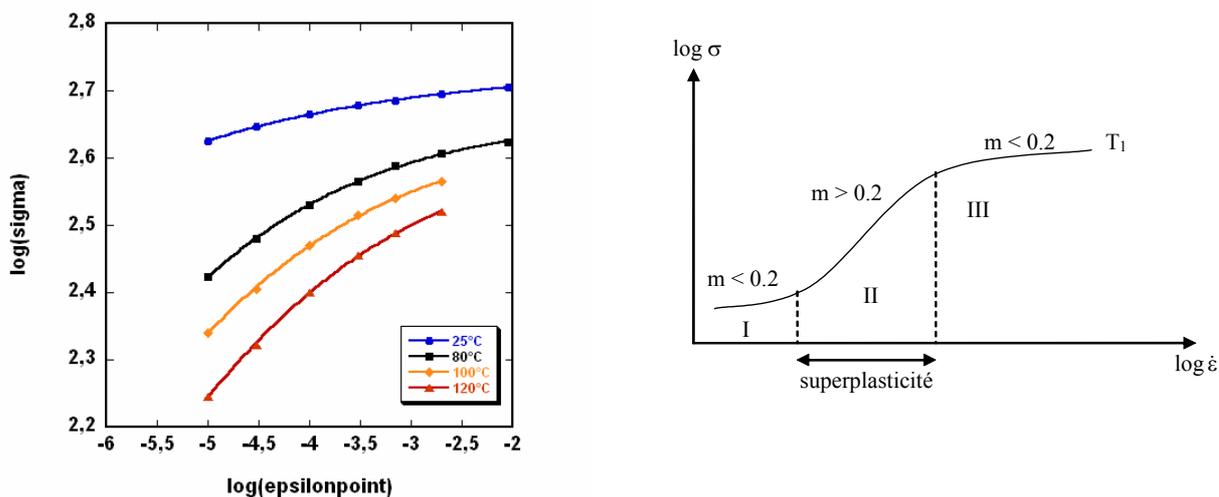


**Figure 2.13 :** Variation de la limite élastique et de la limite d'écoulement avec la température pour les différentes vitesses de déformation

La limite d'écoulement varie de 176 MPa pour  $\dot{\epsilon}=1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $T = 393\text{K}$  à 507 MPa pour  $\dot{\epsilon}=9.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $T = 298\text{K}$ . La Figure 2.13 met en évidence la dépendance linéaire de la limite d'écoulement avec la température entre 25°C et 120°C ainsi que sa variation avec la vitesse de déformation. Température et vitesse de déformation ont des effets conjugués sur les niveaux de contrainte atteints. Ainsi, la limite d'écoulement est d'autant plus élevée que la température est faible et/ou la vitesse de déformation élevée. De la même façon, sa dépendance avec la température (ou la vitesse de déformation) est d'autant plus marquée que la vitesse de déformation est faible (ou la température élevée).

### 2.4.2.2. Sensibilité à la vitesse de déformation

Pour chaque température, les courbes  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  sont présentées sur la Figure 2.14.



**Figure 2.14 :** Courbe  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ . Les points proviennent des données expérimentales. Les courbes sont le résultat d'une approximation effectuée par une fonction sigmoïdale. L'allure générale d'une sigmoïde est rappelée.

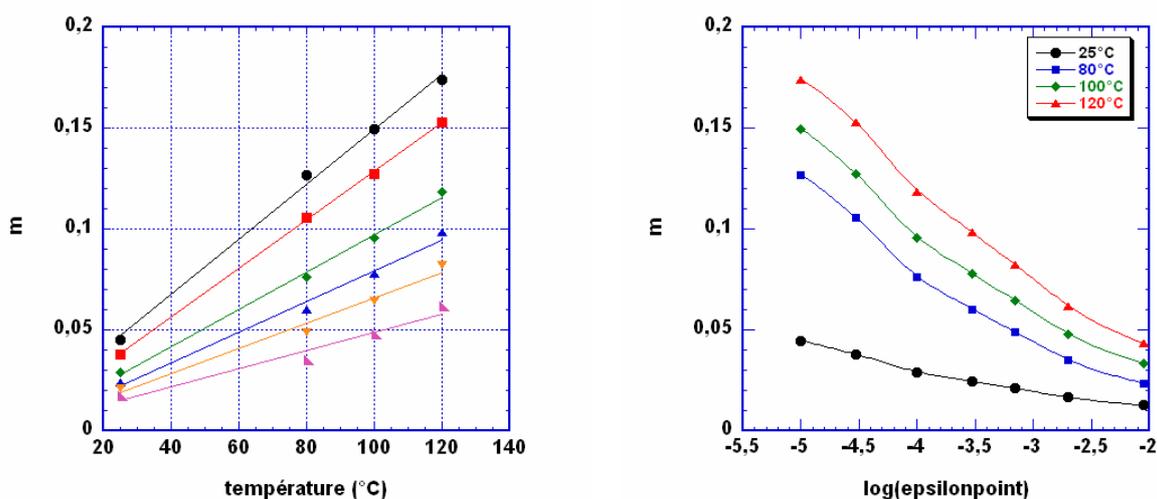
Comme le montre la Figure 2.14, les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec une approximation par une fonction sigmoïdale. Les courbes obtenues sont comparées à l'allure générale d'une sigmoïde. Pour la gamme de températures explorée, la portion de sigmoïde obtenue correspond à la zone de transition entre les régions II et III. Le décalage de la sigmoïde vers la région II est d'autant plus marqué que la température augmente. Cela signifie que, pour une température plus élevée et/ou une vitesse de déformation plus faible, il est possible que le domaine de superplasticité (région II) soit atteint. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée expérimentalement. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une température supérieure à 120°C risque d'entraîner une croissance de grains avant essai, trop importante. La vitesse de déformation est limitée par la vitesse minimale de déplacement de la traverse imposée par la machine. Pour les dimensions d'éprouvettes que nous utilisons, la vitesse de déformation ne peut être inférieure à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

La sensibilité à la vitesse de déformation est mesurée en dérivant point par point la fonction obtenue pour chacune des courbes de la Figure 2.14. Il est donc possible de connaître sa valeur pour chaque couple  $(\dot{\epsilon}, T)$  compris dans les intervalles de vitesse et de température testés. Nous ne rapportons, dans le Tableau 2.5 que les valeurs de  $m$  calculées pour les couples  $(\dot{\epsilon}, T)$  correspondant aux conditions des essais.

$\dot{\epsilon}$ \ T	25°C	80°C	100°C	120°C
$1.10^{-5}$	$0.045 \pm 0.004$	$0.127 \pm 0.004$	$0.150 \pm 0.004$	$0.174 \pm 0.004$
$3.10^{-5}$	$0.038 \pm 0.004$	$0.106 \pm 0.004$	$0.127 \pm 0.004$	$0.153 \pm 0.004$
$1.10^{-4}$	$0.029 \pm 0.004$	$0.076 \pm 0.004$	$0.095 \pm 0.004$	$0.118 \pm 0.004$
$3.10^{-4}$	$0.024 \pm 0.005$	$0.060 \pm 0.005$	$0.078 \pm 0.005$	$0.098 \pm 0.005$
$7.10^{-4}$	$0.021 \pm 0.004$	$0.049 \pm 0.004$	$0.065 \pm 0.005$	$0.082 \pm 0.005$
$2.10^{-3}$	$0.017 \pm 0.002$	$0.035 \pm 0.004$	0.048	0.062
$9.10^{-3}$	0.013	0.024		

**Tableau 2.5 :** Valeur de la sensibilité à la vitesse de déformation pour différentes températures et vitesses de déformation

La valeur minimale de  $m$  ( $m = 0.013$ ) est obtenue pour la température la plus faible (25°C) et la vitesse la plus élevée ( $9.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). A l'inverse,  $m$  atteint une valeur maximale de 0.17 pour  $(\dot{\epsilon}, T) = (1.10^{-5} \text{ s}^{-1}, 120^\circ\text{C})$ . Bien que les niveaux de contraintes atteints au cours des deux essais soient sensiblement différents, les valeurs mesurées à température ambiante sont identiques à celles obtenues sur un autre échantillon lors d'un essai similaire [Langlois '03]. L'effet de la porosité, dans une gamme de 1 à 2%, sur la sensibilité à la vitesse de déformation semble donc non perceptible, contrairement à ce qui est observé pour les limites d'écoulement.



**Figure 2.15 :** Variation de  $m$  avec la température et la vitesse de déformation

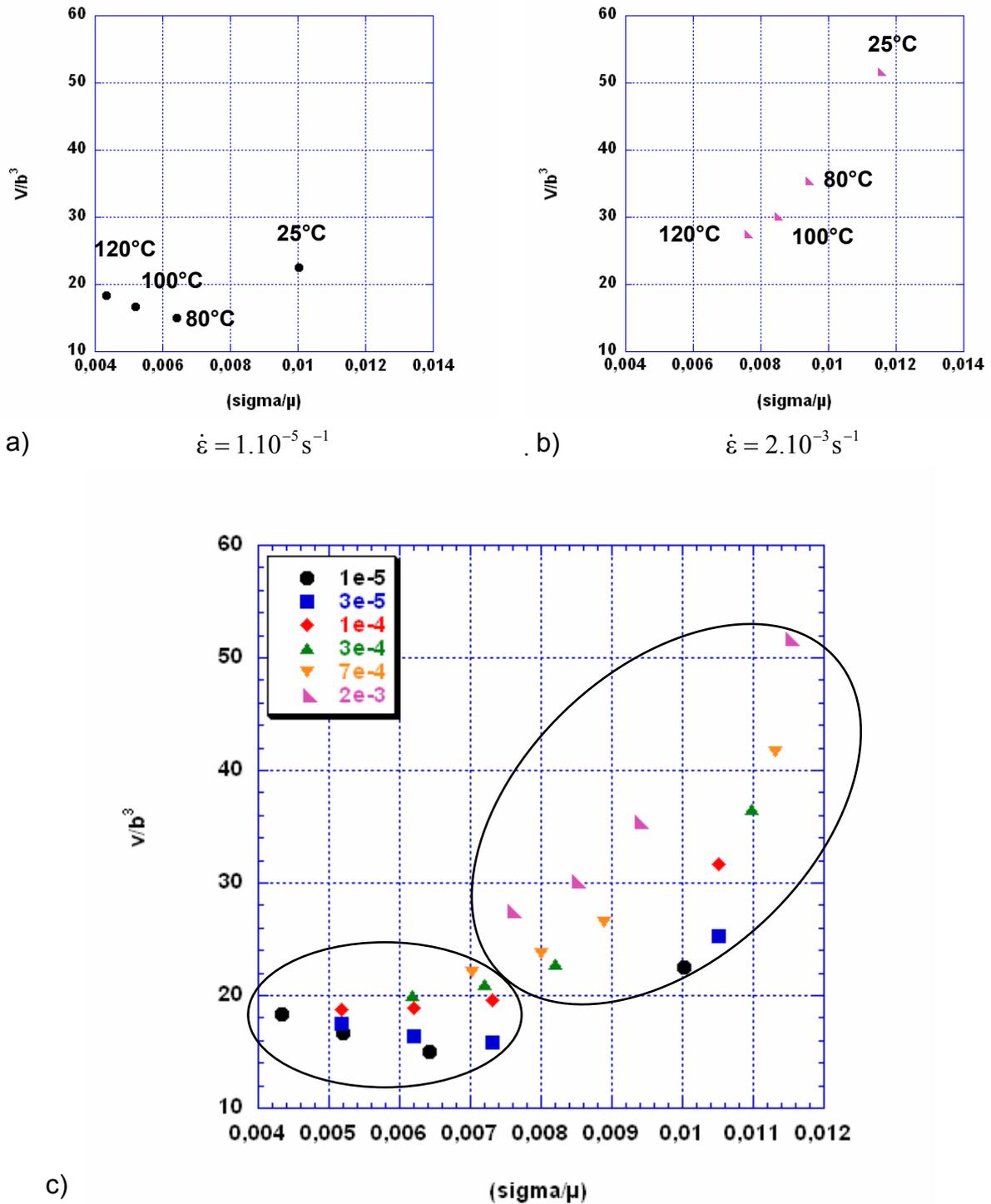
Les variations de  $m$  avec la température et la vitesse de déformation sont montrées sur la Figure 2.15. Quelle que soit la vitesse de déformation, la sensibilité à la vitesse augmente linéairement avec la température et sa valeur est quatre fois plus élevée à 120°C qu'à 25°C. L'allure sigmoïdale de la courbe  $\log\sigma - \log\dot{\epsilon}$  implique que la dépendance de  $m$  avec  $\log\dot{\epsilon}$  donne une courbe de type gaussienne. La Figure 2.15 montre que  $m$  augmente quand la vitesse diminue. L'gaussienne est d'autant plus marquée que la température est élevée. Augmenter la température ou diminuer la vitesse de déformation conduit à des effets similaires sur la sensibilité à la vitesse de déformation.

### 2.4.2.3. Volume d'activation

D'après la transition micro/nano définie au chapitre I, un matériau devient nanocristallin lorsque sa taille de grain  $d$  devient inférieure à la taille critique  $l_c$  de cellule de dislocations au stade d'écroissage critique. Ceci implique que, pour  $d < l_c$ , le mécanisme d'intersection des dislocations de la forêt n'est plus en mesure de se produire. La déformation plastique est alors contrôlée par un nouveau mécanisme.

Le volume d'activation apparent est calculé à partir de la sensibilité à la vitesse (relation (2.4)) pour chaque couple  $(\sigma, \dot{\epsilon})$ . Le volume d'activation apparent  $v$  (en  $b^3$ ) est représenté en fonction de la contrainte normalisée  $\sigma/\mu$  sur la Figure 2.16. Les courbes (a) et (b) rendent compte de cette variation pour les vitesses minimale ( $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ ) et maximale ( $\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} \text{s}^{-1}$ ) respectivement. Chaque point de la courbe correspond à une température différente. Nous rappelons que la contrainte est d'autant plus élevée que la température est faible. Pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ , le volume d'activation apparent ne varie quasiment pas avec la contrainte. La valeur moyenne sur les quatre points est de  $18 b^3$ . Pour  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $v/b^3$  augmente linéairement avec  $\sigma/\mu$  entre  $27 b^3$  et  $52 b^3$ .

Le graphe (c) rassemble l'ensemble des courbes  $\frac{v}{b^3} = f\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)$  pour  $\dot{\epsilon}$  fixée. Chaque couleur correspond à une vitesse de déformation constante. Sur la gamme de vitesses et de températures explorée, le volume d'activation apparent mesuré pour le cuivre nanostructuré est compris entre  $15$  et  $52 b^3$  et augmente avec la contrainte. A contrainte fixée,  $v$  augmente également avec la vitesse de déformation. Ces valeurs sont 10 à 20 fois inférieures à celles observées pour du cuivre microcristallin. De plus, la variation de  $v$  avec  $\sigma$  est à l'opposé (cf § 2.4.1.3). Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une transition dans les mécanismes régissant la déformation plastique de métaux CFC due à l'affinement de la taille des grains : le mécanisme d'intersection des dislocations de la forêt n'opère plus.



**Figure 2.16 :** Variation du volume d'activation apparent avec la contrainte

a) pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

b) pour  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$

c) superposition pour toutes les vitesses de déformation testées lors des sauts de vitesse

Deux parties se dégagent de la Figure 2.16 (c). Pour les contraintes les plus faibles ( $\sigma/\mu < 0,008$ ), le volume d'activation apparent reste à peu près constant avec une valeur autour de 15 à 20  $b^3$ . Au contraire, pour les contraintes plus élevées ( $\sigma/\mu > 0,008$ ),  $v$  augmente avec la contrainte. Une extrapolation de la Figure 2.16 laisse supposer que, d'une part, pour  $\dot{\epsilon} < 7.10^{-4} s^{-1}$ ,  $v$  devrait varier linéairement avec  $\sigma$  pour  $T < 298K$ , d'autre part, pour  $\dot{\epsilon} > 7.10^{-4} s^{-1}$ ,  $v$  devrait atteindre une valeur constante de l'ordre de 20  $b^3$  pour  $T > 393K$ .

#### 2.4.2.4. Synthèse

Les essais de compression avec sauts de vitesse sous des températures modérées effectués sur le cuivre nanocristallin mettent en évidence :

- la dépendance de la limite élastique et de la contrainte d'écoulement avec la température
- la sensibilité à la vitesse de la contrainte d'écoulement
  - (i)  $m_{max} = 0,17$  pour  $(\dot{\epsilon}, T) = (1.10^{-5} s^{-1}, 120^{\circ}C)$
  - (ii)  $m$  augmente quand  $T$  augmente et/ou  $\dot{\epsilon}$  diminue
- un volume d'activation apparent compris entre 15 et 52  $b^3$ 
  - (i) pour les faibles vitesses et/ou les températures élevées,  $v$  ne dépend pas de  $\sigma$
  - (ii) pour les vitesses élevées et/ou les faibles températures,  $v$  augmente linéairement avec  $\sigma$ .

Les valeurs de  $m$  et  $v$  confirment que l'état nanocristallin conduit à une transition dans les mécanismes de déformation

### 2.4.3. Microstructure après déformation du cuivre nanostructuré

#### 2.4.3.1. Homogénéité de la déformation

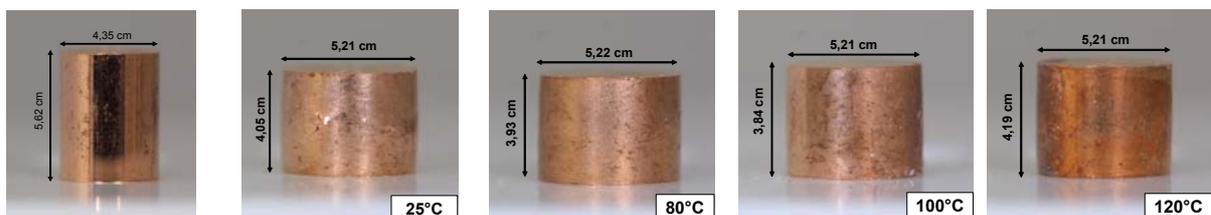
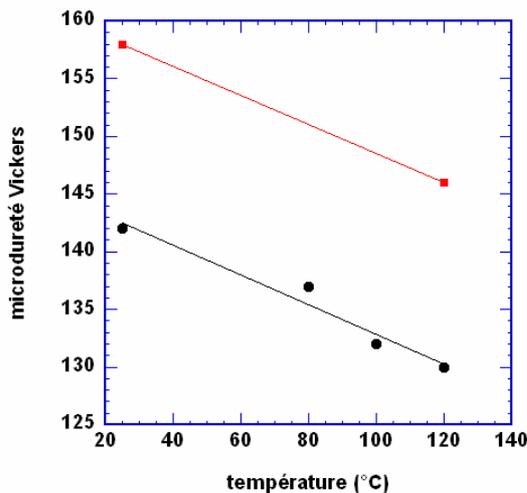


Figure 2.17 : Eprouvettes avant et après déformation

Les photographies d'une éprouvette avant déformation ainsi que celles après déformation sont présentées sur la Figure 2.17. Après 30% de déformation, les éprouvettes conservent leur forme cylindrique. Pour les échantillons déformés à 25°C et 80°C, une légère forme en barillet apparaît. Elle n'est pas perceptible pour les températures plus élevées. La couleur rougeâtre de l'éprouvette déformée à 120°C provient d'un début d'oxydation de la surface.

### 2.4.3.2. Taille des grains

La Figure 2.18 montre l'évolution de la microdureté Vickers après déformation avec la température d'essai. Pour tous les échantillons, l'essai a été interrompu après 30% de déformation. Les points rouges à 25°C et 120°C sont des microduretés de référence, sans déformation. Les deux mesures ont été effectuées sur un échantillon issu du même barreau d'extrusion que les éprouvettes. La mesure à 120°C est faite après 4h de maintien en température ce qui correspond à la durée de l'essai.



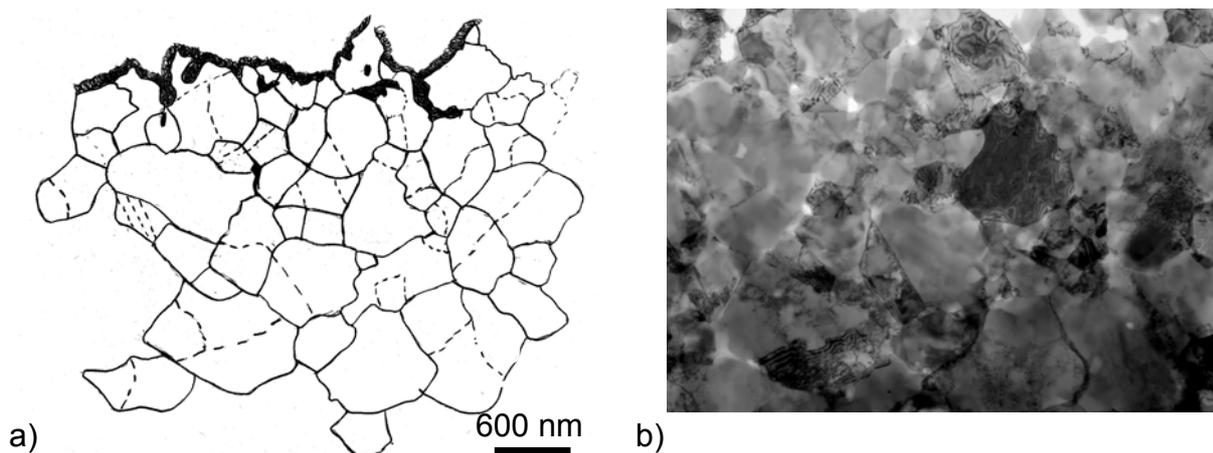
**Figure 2.18 :** Evolution de la microdureté Vickers avec la température de l'essai après déformation de l'échantillon (en noir). Les points en rouge représentent la microdureté du barreau juste avant la déformation.

La Figure 2.18 met en évidence l'influence de deux paramètres sur la valeur de la microdureté :

- la température : que ce soit avant ou après déformation, la microdureté diminue de 15 Hv entre 25°C et 120°C. Les mesures effectuées après déformation montrent que la microdureté varie linéairement avec la température.
- la déformation : après déformation à 25°C et 120°C, la microdureté est inférieure d'environ 15 Hv par rapport à la valeur avant déformation.

Bien que le taux de déformation soit différent, la valeur après déformation à 120°C est identique à celle mesurée après l'essai de compression simple. La chute de la microdureté est attribuée à de la croissance de grains. La Figure 2.18 montre qu'elle se produit pour les quatre échantillons et qu'elle résulte à la fois de la température et de la déformation, les deux effets étant indépendants l'un de l'autre.

Afin de quantifier cette croissance de grains, des observations en microscopie électronique en transmission sont réalisées sur l'échantillon déformé à 120°C. Une cartographie manuelle d'une partie de la lame mince est réalisée à partir de micrographies en champ sombre pour différentes orientations (Figure 2.19). Les traits pleins représentent les joints généraux alors que les traits en pointillés rendent compte des sous-joints ou des parois de macles.

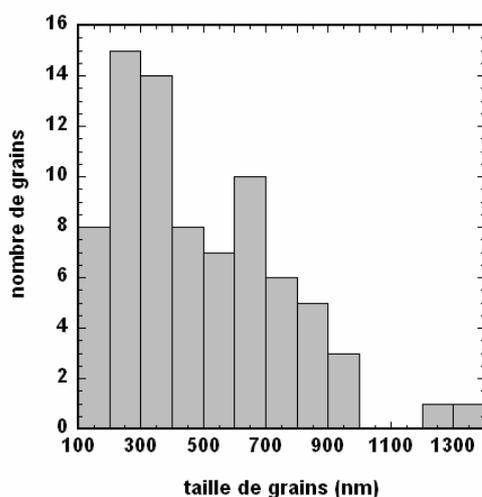


**Figure 2.19 :** (a) Cartographie manuelle réalisée à partir de micrographies en champ sombre, d'une zone de l'éprouvette déformée à 120°C, (b) micrographie en champ clair correspondante

L'aire  $A$  de chacun des domaines cristallins est mesurée par un logiciel de traitement d'images. Il s'agit des zones de cristal séparées soit par des joints généraux, soit par des sous-joints, soit par des parois de macle. Leur taille moyenne est calculée à partir de la relation suivante :

$$d = 1,38\sqrt{A}$$

La distribution de taille obtenue sur un total de 80 grains est donnée par l'histogramme de la Figure 2.20.

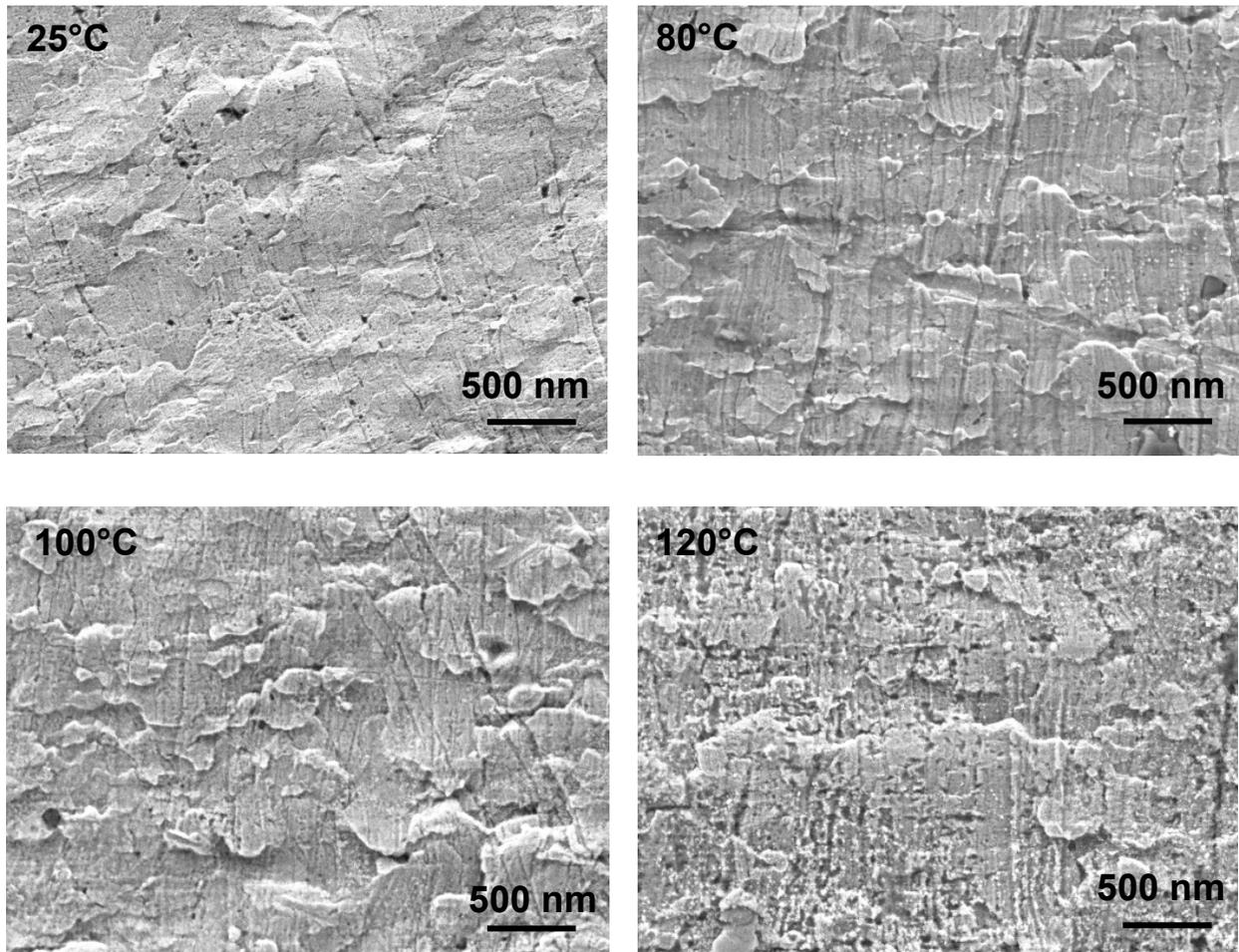


**Figure 2.20 :** Distribution de taille de grains après déformation à 120°C

La taille moyenne des domaines cristallins est de 500 nm avec un maximum dans la gamme 200 à 400 nm. Par contre, la taille des grains séparés par des joints généraux est de l'ordre de 900 nm à 1  $\mu$ m. Cette taille est très supérieure à la taille initiale de 90 nm. Ces observations sont en accord avec les résultats de microdureté présentés précédemment. Elles confirment que de la croissance de grains a bien lieu lors de l'essai.

La croissance de grains induite par la déformation a déjà été rapportée sur du cuivre déformé à température ambiante [Valiev '94] ainsi que sur l'aluminium à grains ultrafins déformé à 200°C [May '05]. Des expériences de nanoindentation in-situ ont permis de visualiser ce phénomène de croissance, à température ambiante, sur de l'aluminium ( $d = 150$  nm) [Jin '04]. Pour cette taille où les dislocations sont toujours actives, la croissance se fait par migration des joints : les petits grains disparaissent au profit des plus gros.

### 2.4.3.3. Surface après déformation

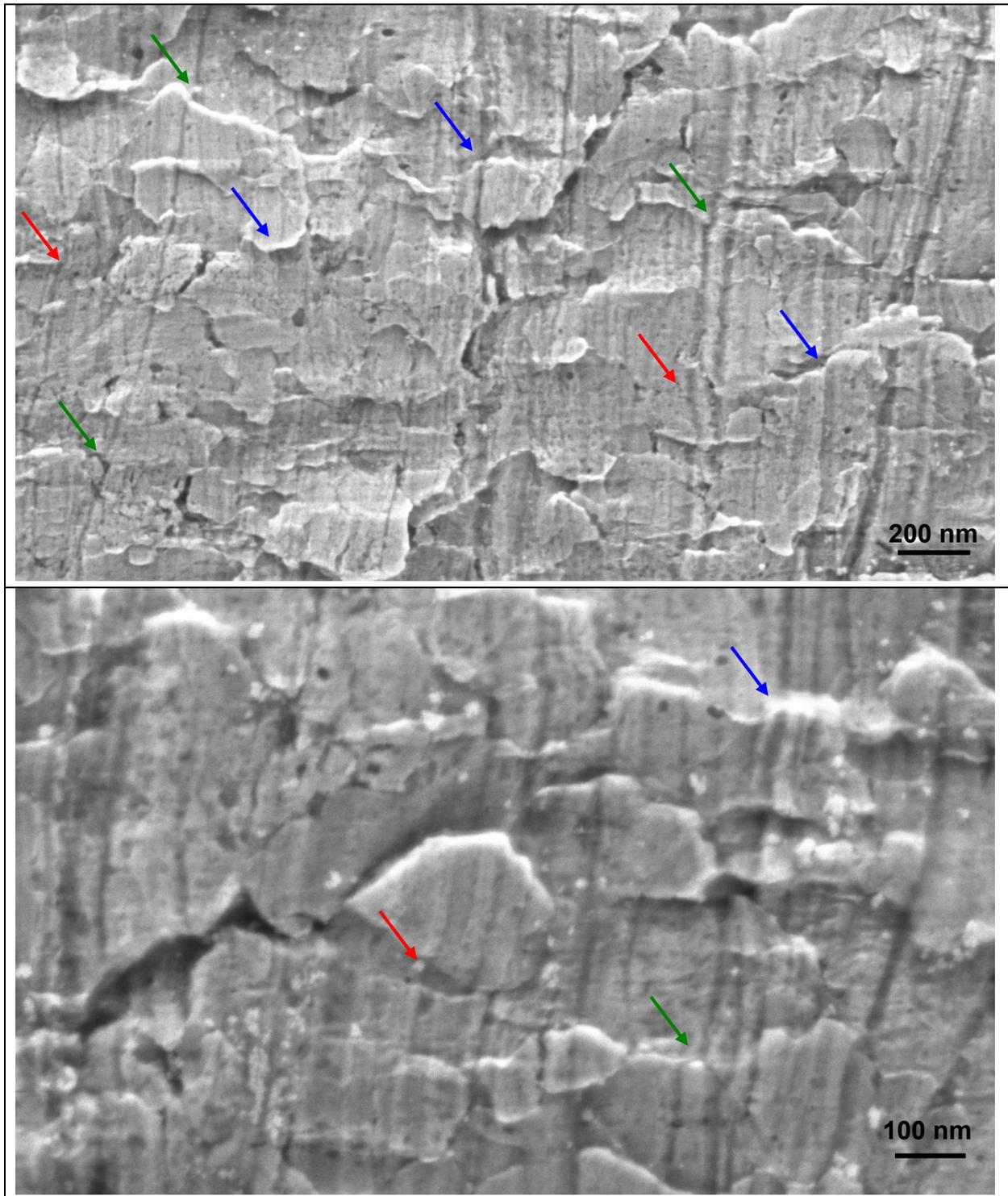


**Figure 2.21** : Micrographies MEB de la surface latérale des échantillons après déformation

La surface latérale des éprouvettes après déformation est observée en microscopie électronique à balayage. L'axe de sollicitation est parallèle aux rayures. Dans tous les cas, des grains émergent perpendiculairement à la surface. Deux paramètres semblent varier avec la température d'essai. D'une part, la hauteur du déchaussement augmente avec la température. Ce phénomène est particulièrement visible en comparant les échantillons déformés à 25°C et 100°C. Du fait d'un début d'oxydation, l'éprouvette déformée à 120°C ne permet pas de confirmer cette tendance. D'autre part, la taille des grains émergeant en surface semble augmenter avec la température d'essai. Ainsi, à 25°C, elle est de l'ordre de 200 nm alors qu'à

100°C, elle est d'environ 500 nm. A 120°C, l'oxydation masque la rugosité de la surface. Ce résultat sur la taille des grains est en accord avec ceux obtenus par microdureté Vickers ainsi que par les observations en microscopie électronique en transmission.

La Figure 2.22 rassemble des micrographies MEB de la surface de l'éprouvette déformée à 80°C à un plus fort grandissement. Nous retrouvons les mêmes effets mis en évidence sur la surface latérale de l'éprouvette de cuivre nanométrique après compression à 120°C. La différence de hauteur des grains émergeant à la surface se manifeste par une rupture brutale de la rayure au niveau du joint (flèches bleues). Un décalage transversal de la rayure d'un grain à un autre (flèches vertes) est observé. Enfin, le non-alignement de la rayure entre deux grains adjacents indique une rotation des grains (flèches rouges). Ces différents phénomènes sont observés dans des matériaux superplastiques, lorsque le glissement intergranulaire intervient. Cependant, pour ces matériaux, ces événements sont plus nombreux et leur ampleur plus importante [Ball '69; Vastava '79; Shariat '82]. Les mêmes phénomènes se produisent pour les échantillons déformés à 100°C. Par contre, la surface de l'éprouvette déformée à température ambiante ne révèle pas une émergence très marquée des grains.



**Figure 2.22** : Micrographies MEB de la surface latérale de l'éprouvette déformée à 80°C. Les rayures de polissage servent de marqueurs. Les flèches bleues mettent en évidence les différences de hauteur des grains émergeant. Les flèches vertes indiquent les décalages de rayure par passage d'un grain à un autre. Les flèches rouges indiquent les rotations de grains.

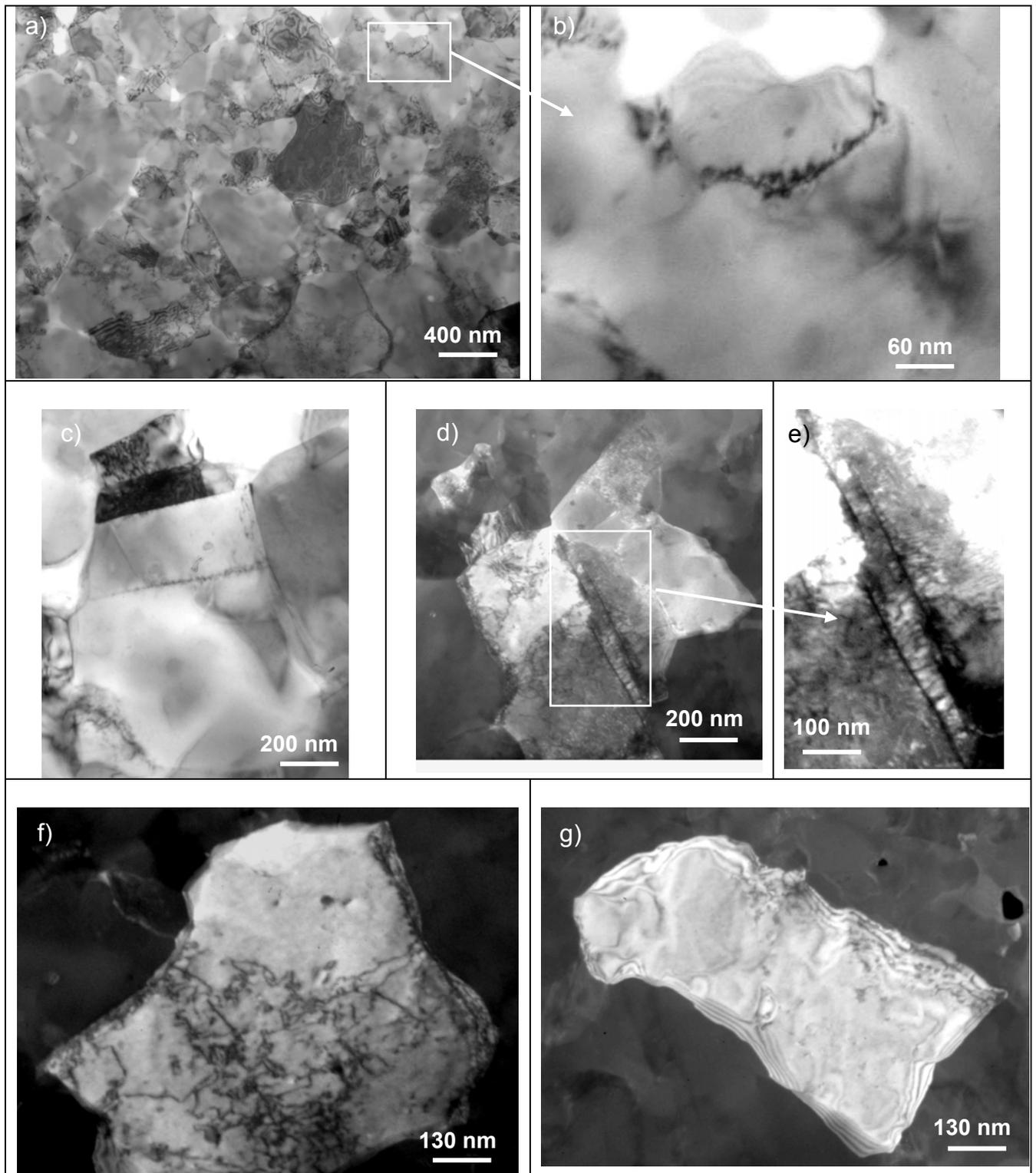
#### 2.4.3.4. Arrangement des dislocations dans le matériau

L'arrangement des dislocations dans les grains et les joints de grains est observé par microscopie électronique en transmission (Figure 2.23). Les observations ont été réalisées sur un microscope JEOL 2000 EX opérant à 200kV. Les lames minces sont préparées par amincissement électrolytique à partir d'une solution commerciale D2 de la société Struers.

La majorité des grains ne contient pas de dislocations intragranulaires, ou seulement une à deux dislocations isolées. Cette observation est indépendante de la taille des grains. Dans les grains qui en contiennent, les dislocations sont généralement arrangées de quatre façons différentes:

- (i) des sous-joints courbes
- (ii) des arrangements perpendiculaires à des parois de macles. Les dislocations sont émises par une paroi, traversent la macle et viennent s'ancrer contre la paroi opposée qui, du fait de son caractère faiblement énergétique, constitue une barrière au mouvement des dislocations
- (iii) des réseaux pseudo-périodiques de dislocations intergranulaires. Ces réseaux sont généralement observés dans des zones intergranulaires entourant des grains ne contenant pas de dislocations. Ils peuvent provenir de l'incorporation de dislocations intragranulaires et de leur accommodation dans les joints.
- (iv) des amas de dislocations à l'extrémité d'un grain. Ce type d'arrangement tend à montrer que les dislocations s'accumulent près des zones intergranulaires en attendant d'être absorbées par les joints.

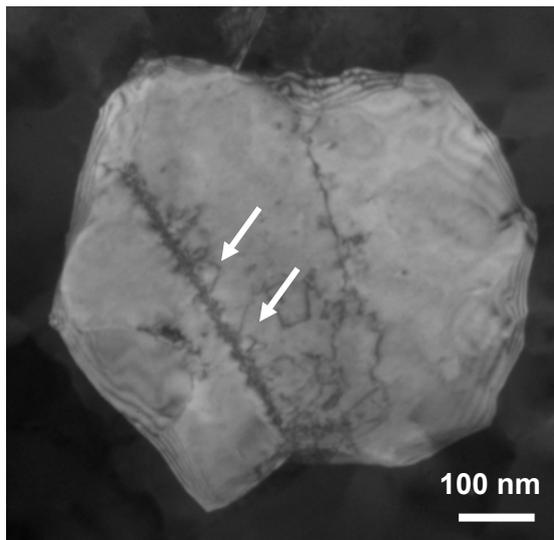
Les arrangements (i) à (iii) sont observés dans le matériau avant déformation. Par contre, l'arrangement (iv) n'a été mis en évidence que dans les échantillons déformés. L'étude de l'échantillon déformé à 120°C s'est limitée à de la caractérisation microstructurale. Afin de mieux comprendre l'éventuelle évolution dans les mécanismes régissant la déformation plastique entre 25°C et 120°C, une étude plus poussée devra être menée. Il serait intéressant, entre autres, d'essayer de quantifier la fréquence de chacun de ces arrangements pour chaque température testée.



**Figure 2.23** : Micrographies de l'échantillon déformé à 120°C

- (a) micrographie de la zone observée à faible grandissement
- (b) sous-joint courbe
- (c) sous-joint et macles parallèles
- (d) et (e) arrangement de dislocations perpendiculairement aux parois de macle
- (f) enchevêtrement de dislocations près d'un joint
- (g) grains dont les joints sont vierges de dislocations

Enfin, l'activité de sources de dislocations a été mise en évidence dans des parois de macles.



**Figure 2.24 :** Micrographie en champ sombre d'un échantillon déformé à 120°C. Les demi-boucles émergeant de la paroi de macle (flèches) sont le signe de la présence de sources de dislocations.

#### 2.4.3.5. Synthèse

Les phénomènes suivants ont été observés en microscopie électronique à balayage et en transmission :

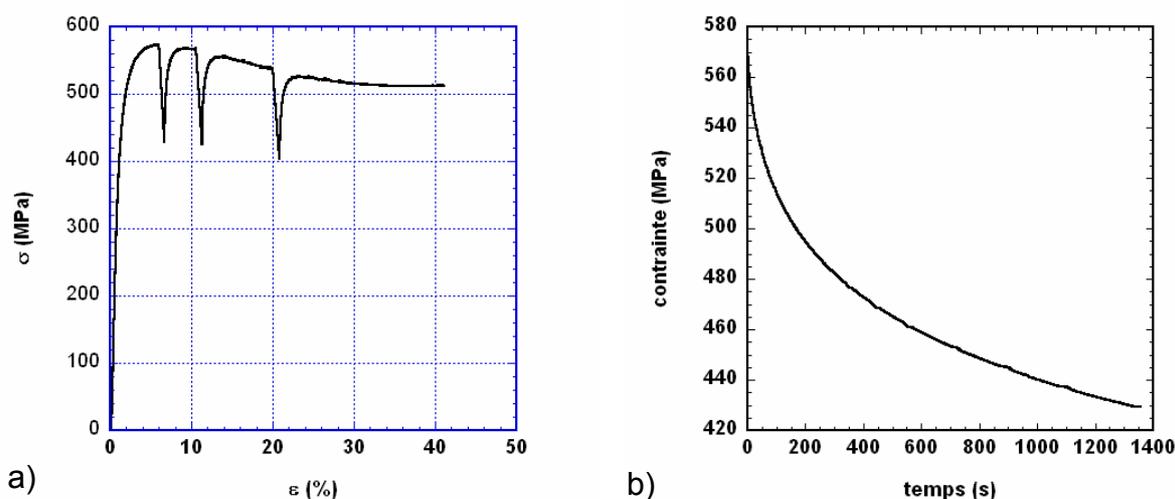
- de la croissance de grains induite par la déformation
- du glissement aux joints de grains
- la rotation de grains
- l'émission de dislocations par une paroi de macles
- une répartition inhomogène des dislocations d'un grain à l'autre

## 2.5. Essai de relaxation à $T_{amb}$

Un essai de relaxation consiste à étudier l'évolution de la contrainte au cours du temps pour un taux de déformation constant. Lors d'un essai de traction ou de compression à vitesse de déformation constante, la course de la traverse est arrêtée. La déformation totale de l'éprouvette est ainsi maintenue constante. L'échantillon continue de se déformer plastiquement et la contrainte appliquée décroît au cours du temps. Sa variation est fonction de sa dépendance avec la vitesse de déformation plastique. Ce type d'essai permet d'accéder à la sensibilité à la vitesse de déformation et renseigne également sur les volumes d'activation apparents et sur leur évolution avec le taux de déformation (cf § 2.1.2).

### 2.5.1. Principe de l'essai

Un essai est réalisé en compression, à température ambiante et à une vitesse de déformation de  $1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Au cours de l'essai, trois relaxations des contraintes sont effectuées sur une même éprouvette pour trois taux de déformation différents. La courbe de déformation  $\sigma=f(\varepsilon)$  obtenue à l'issue de l'essai est présentée sur la Figure 2.25.



**Figure 2.25 :** (a) Courbe  $\sigma$ - $\varepsilon$  de l'essai de compression, à température ambiante et à  $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , (b) courbe  $\sigma$ - $t$  pour la première de relaxation

L'allure générale de la courbe nous renseigne sur le comportement macroscopique en compression du cuivre nanostructuré à température ambiante. Elle confirme le comportement élasto-plastique quasi-parfait. Après le domaine élastique et un fort durcissement, la contrainte d'écoulement maximale atteinte est de 573 MPa. Un léger adoucissement de 2.6 MPa par % est observé au cours de la déformation. En fin d'essai ( $\varepsilon = 40\%$ ), la contrainte d'écoulement n'est plus que de 511 MPa.

Trois relaxations sont effectuées dans le domaine de déformation plastique, une fois que la contrainte d'écoulement est stabilisée. A ce stade, plus aucun durcissement n'est observé. Les conditions de contrainte, déformation et temps pour chacune des relaxations sont rassemblées dans le Tableau 2.6.

	$\sigma_0$ (MPa)	$\sigma_{fin}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\epsilon_{d\acute{e}but}$ (%)	$\epsilon_{fin}$ (%)	$\Delta t$ (mn)
Relaxation 1	573	429	144	6	6.7	22
Relaxation 2	565	424	141	10.6	11.3	22
Relaxation 3	538	402	136	20	20.8	22

**Tableau 2.6 :** Conditions expérimentales pour les trois relaxations effectuées

La durée de la relaxation est maintenue constante d'un essai à l'autre. Comme le montre le Tableau 2.6, il est très difficile de maintenir la déformation constante pendant toute la durée de la relaxation. Ceci n'est en réalité possible que dans un cas idéal où la machine serait infiniment rigide. La mesure de la rigidité nous permet d'améliorer la précision sur la mesure de la déformation mais elle ne nous permet pas de nous affranchir totalement de ces problèmes de rigidité. Cependant, la dérive du taux de déformation est faible (0.7%) et reste constante d'un essai à l'autre. L'adoucissement mentionné précédemment est confirmé par les valeurs de  $\sigma_0$  puisque la contrainte d'écoulement au début de chaque essai diminue au cours de la déformation. Enfin, la différence de contrainte entre le début et la fin de l'essai reste quasiment constante d'une relaxation à l'autre.

## 2.5.2. Sensibilité à la vitesse

### 2.5.2.1. Equation d'état de la relaxation

La déformation totale de l'éprouvette  $\epsilon_t$  est la somme d'une déformation élastique  $\epsilon_e$  et d'une déformation plastique  $\epsilon_p$ . Lors d'une relaxation, la déformation totale est maintenue constante pendant toute la durée de l'essai.

Nous avons donc :

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_p = \text{cste} \quad (2.9)$$

En dérivant par rapport au temps, l'équation précédente devient :

$$\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_p = 0 \quad (2.10)$$

soit, en introduisant la loi de Hooke :

$$\dot{\epsilon}_p = -\dot{\epsilon}_e = -\frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (2.11)$$

où E désigne le module d'Young.

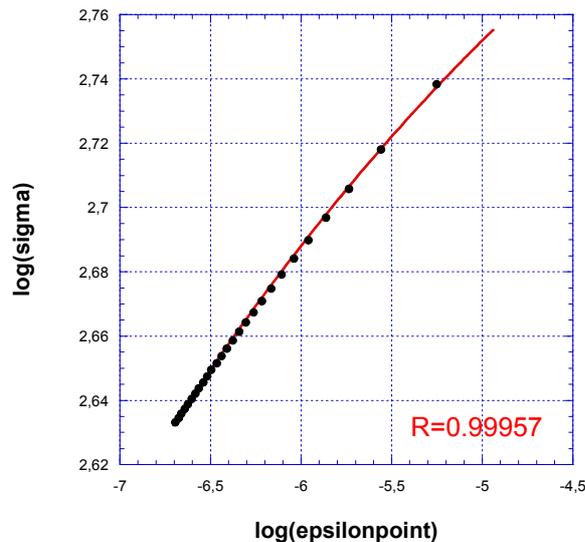
L'intérêt d'un essai de relaxation réside dans l'étude de la variation de la contrainte au cours du temps.  $\dot{\sigma}$  est obtenue en dérivant point par point la courbe  $(\sigma_0 - \sigma)=f(t)$ . La vitesse de déformation plastique est ensuite calculée à partir de l'expression (2.11). Le module d'Young ne peut être déterminé avec précision à partir de la courbe de déformation de la Figure 2.25. La taille de grains n'ayant pas d'influence sur le module élastique (cf § 2.4.2.1), la valeur  $E = 145$  GPa donnée par la relation (2.8) pour le cuivre microcristallin est choisie pour la suite des calculs.

### 2.5.2.2. Valeur de m

Comme pour les essais avec sauts de vitesse, la sensibilité à la vitesse de déformation,

$$m = \left( \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\epsilon}_p} \right)_{T,\epsilon}$$

est mesurée à partir de la pente en chaque point d'une fonction sigmoïdale en accord avec les points expérimentaux  $(\log \sigma, \log \dot{\epsilon}_p)$  (Figure 2.26).



**Figure 2.26 :** Variation de  $\log \sigma$  avec  $\log \dot{\epsilon}_p$  pour le calcul de la sensibilité à la vitesse de déformation : approximation par une fonction sigmoïdale

Les paramètres ajustables de la fonction sigmoïde sont similaires d'un essai de relaxation à l'autre. Par contre, ils sont différents de ceux obtenus pour l'essai avec sauts de vitesse. Cet écart peut être expliqué par la différence dans les niveaux de contraintes qui existe entre les deux essais et qui provient très probablement d'une différence de porosité dans les échantillons sollicités.

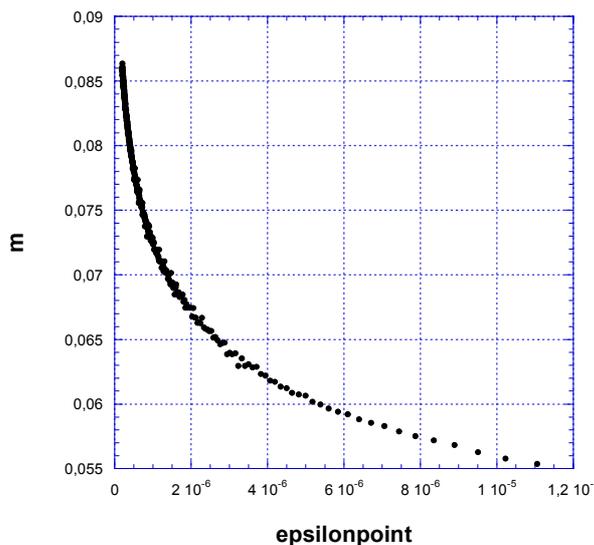
Le Tableau 2.7 rassemble les valeurs minimales et maximales de  $m$  pour chaque essai de relaxation. Dans tous les cas,  $m_{\min}$  est obtenu pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  alors que  $m_{\max}$  est mesurée pour  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-7} \text{ s}^{-1}$

	relaxation 1	relaxation 2	relaxation 3
$m_{\min}$	0.055	0.051	0.052
$m_{\max}$	0.087	0.081	0.082

**Tableau 2.7 :** Sensibilité à la vitesse de déformation, pour les trois essais de relaxation, calculées à partir de deux méthodes différentes

La sensibilité à la vitesse de déformation est identique d'une relaxation à l'autre. Elle est donc indépendante du taux de déformation ce qui est en accord avec les résultats obtenus par un essai avec sauts de vitesse oscillants [Langlois '03]. Cela tend à montrer qu'il n'y a pas d'évolution significative de la microstructure de l'éprouvette au cours de la déformation. Cette tendance est en accord avec le comportement élasto-plastique quasi-parfait du cuivre nanostructuré. Elle justifie la mesure de la sensibilité à la vitesse par les essais avec sauts de vitesse successifs présentés précédemment.

La Figure 2.27 montre que  $m$ , calculée par la méthode de la sigmoïde, augmente lorsque la vitesse de déformation diminue. Ce résultat était prévisible et il est en accord avec la tendance révélée sur la Figure 2.26 a). D'après la Figure 2.27,  $m$  diminue de façon brutale pour les faibles vitesses de déformation puis, la pente de la courbe tend à s'adoucir pour les vitesses les plus élevées. Le changement de tendance s'opère pour une vitesse de déformation proche de  $1.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 2.27 :** Evolution de  $m$  avec la vitesse de déformation pour la méthode de la sigmoïde

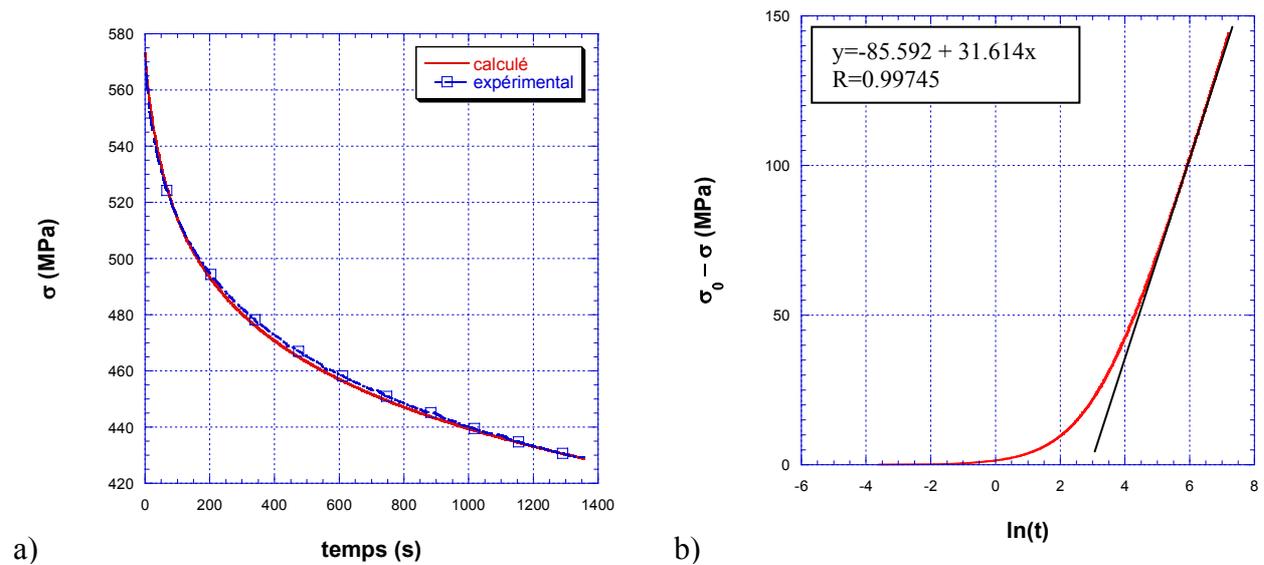
### 2.5.3. Volume d'activation

#### 2.5.3.1. Lois expérimentales de la relaxation [Saint-Antonin; Baur '75]

A basse température, deux lois expérimentales permettent de décrire le comportement en relaxation des métaux. La loi hyperbolique  $\sigma = \sigma_{\infty} + K(t + a)^{-n}$  est généralement utilisée lorsqu'une contrainte seuil (ou contrainte asymptotique)  $\sigma_{\infty}$  est atteinte. Au contraire, la loi logarithmique (2.12) permet de rendre compte des premiers instants de la relaxation. Elle est valable pour des matériaux ne présentant pas de contrainte seuil et a été vérifiée sur des métaux et alliages comme le cuivre, le laiton, le cobalt ou le fer.

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(bt + 1) \quad (2.12)$$

- avec  $\sigma$  la contrainte en cours de relaxation
- $\sigma_0$  la contrainte juste avant le début de la relaxation
- $t$  le temps
- $a$  et  $b$  deux constantes ajustables



**Figure 2.28 :** a) évolution de la contrainte avec le temps, b) loi logarithmique

La loi expérimentale que nous obtenons est de type logarithmique (Figure 2.28). En écrivant la relation (2.12) de la façon suivante :

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(bt + 1) \quad (2.13)$$

aux temps longs, il vient :

$$\sigma_0 - \sigma \approx a \ln(b) + a \ln(t) \quad (2.14)$$

La Figure 2.28 b) montre que la variation de  $\sigma_0 - \sigma$  avec  $\ln(t)$  est linéaire, excepté pour le tout début de la relaxation ( $t < 1\text{mn}$ ). La pente de la droite donne  $a$  et l'ordonnée à l'origine  $a \ln(b)$ . La courbe « théorique » établie à partir des valeurs de  $a$  et  $b$  est reportée sur la Figure 2.28 a). Elle est en accord avec nos résultats expérimentaux sur toute la durée de la relaxation, même pour les premiers instants.

### 2.5.3.2. Relaxation et formalisme de l'activation thermique

La loi logarithmique définie au paragraphe 2.5.3.1 permet de faire le lien avec la théorie de l'activation thermique. En particulier, la loi logarithmique est issue de la relation (2.15) [Guiu '64] :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{\tau^* v^*}{kT}\right) \quad (2.15)$$

par passage au polycristal, cette relation devient :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0^* \exp\left(\frac{\sigma^* v}{MkT}\right) = \dot{\varepsilon}_0^* \exp\left(\frac{v(\sigma - \sigma_\mu)}{MkT}\right) \quad (2.16)$$

avec  $\dot{\varepsilon}_0^* = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right)$

En combinant les relations (2.11) et (2.16), on obtient :

$$\dot{\sigma} = -E\dot{\varepsilon}_p \approx -E\dot{\varepsilon} = -E\dot{\varepsilon}_0^* \exp\left(-\frac{v}{MkT}\sigma_\mu\right) \exp\left(\frac{v}{MkT}\sigma\right) \quad (2.17)$$

que l'on peut également écrire, en supposant que  $\dot{\varepsilon}_0^*$  ne dépend pas de  $\sigma$  :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -C \exp(B\sigma) \quad \text{avec } B = \frac{v}{MkT}$$

ou encore :

$$-[\exp(-B\sigma).d\sigma] = C.dt \quad (2.18)$$

En intégrant la relation précédente, on obtient :

$$\exp(-B\sigma) = BC.t + KB \quad (2.19)$$

Pour  $t=0$ ,  $\sigma=\sigma_0$ , d'où  $\exp(-B\sigma_0) = KB$

Soit

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{B} \ln[BC \exp(B\sigma_0)t + 1] \quad (2.20)$$

On retrouve bien une loi logarithmique de la forme  $\sigma_0 - \sigma = a \ln(bt + 1)$

avec  $a = \frac{1}{B} = M \frac{kT}{v}$

$$b = BC \exp(B\sigma_0)$$

Le volume d'activation apparent est alors égal à :

$$v = M \frac{kT}{a} \quad (2.21)$$

Cette relation présente certaines limites. Elle ne permet de calculer que le volume d'activation apparent. Ce dernier est égal au volume d'activation vrai que si la densité de dislocations mobiles et la composante athermique de la contrainte sont constantes. Ceci n'est en général pas vérifié lorsque le matériau présente un fort durcissement. Plusieurs auteurs ont proposé des corrections afin de mesurer le volume d'activation vrai en prenant en compte le phénomène de durcissement. Par exemple, la méthode de Spätig et al. consiste à effectuer une série de relaxation de durée constante, qui commencent toutes à la même contrainte appliquée.

### 2.5.3.3. Volume d'activation mesuré

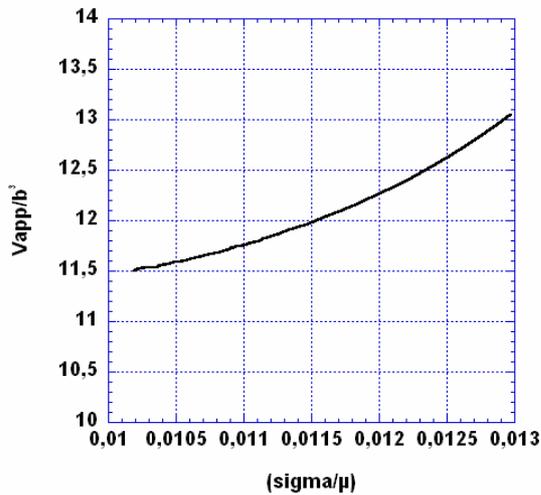
D'après la relation (2.21), nous pouvons calculer le volume d'activation apparent à partir de la pente mesurée sur la Figure 2.28. Pour les trois relaxations effectuées,  $v$  est égal à  $13b^3$ . Le volume d'activation calculé à partir de la relation (2.21) n'est égal au volume d'activation vrai que si la densité de dislocations mobiles et la composante athermique de la contrainte sont constantes. Plusieurs auteurs ont montré que ceci n'était en général pas vérifié en particulier lorsque le matériau présentait un fort durcissement [Sargent '65; Spätig '93]. Les relaxations que nous avons réalisées ont été effectuées une fois que la contrainte d'écoulement était stabilisée. Plus aucun durcissement ne se produisait. Nous pouvons donc supposer que le volume d'activation calculé à partir de la relation (2.21) est très proche du volume d'activation vrai. Par ailleurs, le volume d'activation vrai mesuré par Wang et al. sur du nickel nanocristallin [Wang '05] à partir de la méthode proposée par Spätig et al. [Spätig '93] pour prendre en compte un éventuel changement microstructural conduit à une valeur de  $v^*$  égale à  $10 b^3$  c'est-à-dire similaire à celle que nous obtenons.

D'autre part, au chapitre I, nous avons montré qu'il existait une relation entre  $v$  et  $m$  :

$$v = M \frac{kT}{m\sigma}$$

La relation (2.21) suppose implicitement que le produit  $m\sigma$  est constant. Afin de

vérifier cette hypothèse, nous avons calculé  $v$  à partir des valeurs de  $m$  déterminées précédemment. La variation de  $v$  avec  $\sigma$  est présentée sur la Figure 2.29.



**Figure 2.29 :** Evolution du volume d'activation apparent avec la contrainte

$v$  est compris entre  $11,5 b^3$  et  $13 b^3$  sur l'intervalle de contrainte considéré c'est-à-dire que  $v$  est quasiment constant. La valeur obtenue est en accord avec celle calculée à partir de la pente de l'approximation logarithmique. La même tendance est observée pour les autres relaxations.

#### 2.5.4. Synthèse

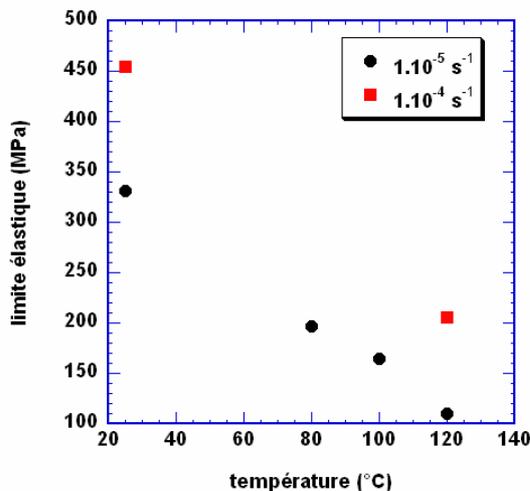
- Les trois relaxations effectuées à température ambiante donnent les résultats suivants :
- pour une même durée de relaxation,  $\Delta\sigma$  varie très peu avec le taux de déformation
  - la sensibilité à la vitesse varie de  $0,053 \pm 0,002$  pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} s^{-1}$  à  $0,084 \pm 0,003$  pour  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-7} s^{-1}$
  - le volume d'activation apparent est indépendant de la contrainte et égal à  $13 b^3$ .
  - $v \approx v^*$

## 2.6. Synthèse générale sur les essais réalisés

### 2.6.1. Comportement macroscopique

#### 2.6.1.1. Limite élastique

La Figure 2.30 rassemble les valeurs de la limite élastique conventionnelle ( $\varepsilon=0.2\%$ ) mesurées pour les différents essais présentés précédemment. Pour  $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la limite élastique diminue linéairement avec la température. Le rapport  $\frac{\sigma_e^{25}}{\sigma_e^{120}}$  entre les limites élastiques à 25°C et 120°C est égal à 3. Ce rapport n'est plus que de 2,2 pour  $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ce qui tend à montrer que l'effet de la température s'estompe lorsque la vitesse de déformation augmente. Que ce soit à 25°C ou 120°C, la limite élastique est également fonction de la vitesse de déformation. Une augmentation de  $\dot{\varepsilon}$  de  $1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  entraîne une augmentation d'environ 100 MPa de la limite élastique. La Figure 2.30 montre enfin qu'une diminution de la température ou une augmentation de la vitesse de déformation ont des effets similaires sur la limite élastique : elle augmente dans les deux cas.



**Figure 2.30 :** Evolution de la limite élastique conventionnelle avec la température et la vitesse de déformation

Des essais de traction sur du cuivre à grains ultrafins ( $d = 300 \text{ nm}$ ) à  $-196^\circ\text{C}$  (77K) et à température ambiante ont confirmé la variation de la limite élastique même pour les basses températures [Wang '03]. Par contre, à  $-196^\circ\text{C}$ , l'effet de la vitesse de déformation sur la limite élastique n'est pas décelable. Des essais sur du nickel (cubique faces centrées) et du cobalt (hexagonal compact) nanocristallins ont également montré que la limite élastique dépendait plus fortement de la température que pour leurs homologues microcristallins [Wang '04b].

### 2.6.1.2. Adoucissement

Pour l'essai de relaxation ainsi que pour l'essai de compression à vitesse constante à 120°C, la courbe de déformation présente une allure similaire : la contrainte atteint sa valeur maximale après quelques pourcents de déformation puis elle diminue jusqu'à environ  $\varepsilon = 40\%$  avant de se stabiliser. Un comportement similaire est observé en traction [Langlois '03]. L'adoucissement du matériau est quantifié en estimant la chute moyenne de contrainte par % de déformation. Les résultats pour les différents essais sont rassemblés dans le Tableau 2.8.

sollicitation	température	vitesse de déformation	adoucissement
compression	25°C	$1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	2,6 MPa par %
traction	25°C	$5.10^{-6} \text{ s}^{-1}$	1,7 MPa par %
compression	120°C	$1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,75 MPa par %

**Tableau 2.8 :** Adoucissement du matériau selon les conditions de l'essai

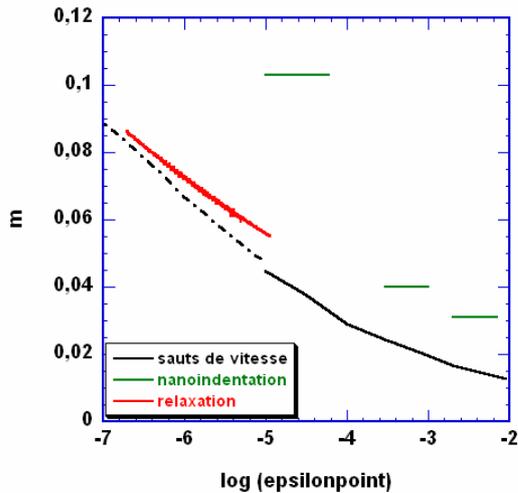
A une vitesse de déformation donnée, l'adoucissement est d'autant plus important que la température est faible. A température fixée, en supposant que le mode de sollicitation n'ait que peu d'influence sur l'adoucissement, il est plus important lorsque la vitesse de déformation est la plus élevée. Comme pour la limite élastique, une augmentation de la vitesse de déformation a les mêmes conséquences qu'une diminution de la température sur l'adoucissement.

## 2.6.2. Paramètres expérimentaux

### 2.6.2.1. Sensibilité à la vitesse

La sensibilité à la vitesse de déformation a été déterminée, à température ambiante, à partir d'un essai avec sauts de vitesse et d'un essai de relaxation. Des mesures de  $m$  par nanoindentation avaient été préalablement effectuées sur le cuivre nanocristallin [Langlois '03]. Le principe des différents essais a été présenté au paragraphe 2.1.2. Nous ne rappellerons ici que les principales différences.

Pour les trois types d'essais réalisés, le matériau est sollicité en compression. Par contre, alors que pour les deux autres essais, l'éprouvette est déformée dans sa globalité, la nanoindentation entraîne une déformation plastique très localisée de l'échantillon. L'essai de relaxation présente des similitudes avec la nanoindentation. Dans le premier cas, la déformation est maintenue constante alors que le second cas s'apparente à un essai de fluage puisque c'est la charge qui ne varie pas. Dans les deux cas, on laisse le matériau évoluer et la contrainte diminue au cours de l'essai. A l'inverse, lors de l'essai avec sauts de vitesse, une variation de contrainte croissante est imposée au matériau par l'intermédiaire de la vitesse de déformation.



**Figure 2.31 :** Comparaison des valeurs de sensibilité à la vitesse mesurées à partir de différents essais à température ambiante. La courbe en pointillés est une extrapolation des valeurs de  $m$  calculées à partir de l'expression analytique de la fonction sigmoïdale obtenue pour l'essai avec sauts de vitesse.

La Figure 2.31 montre la variation de  $m$  mesurée à partir des différents essais, en fonction de la vitesse de déformation. La courbe en pointillés est une extrapolation des résultats obtenus par la méthode des sauts de vitesse à partir de l'expression analytique de la fonction sigmoïdale.

Quelle que soit la méthode utilisée, la sensibilité à la vitesse augmente quand la vitesse de déformation diminue. Seule une vitesse de déformation,  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ , est commune aux trois essais. Pour cette vitesse, nous avons :

$$m_{\text{sauts}} < m_{\text{relax}} < m_{\text{nanoinde}}$$

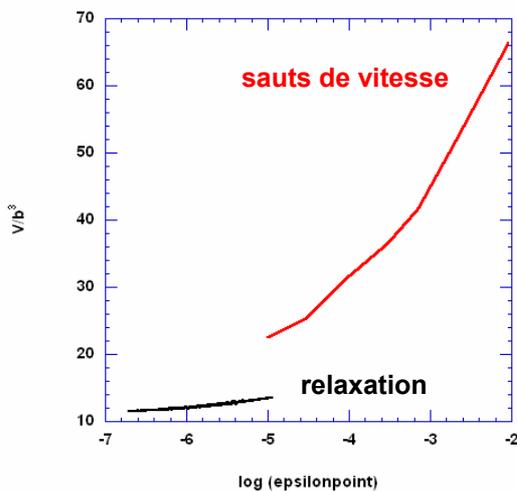
Les sauts de vitesse et la relaxation donnent des valeurs de  $m$  proches. Ainsi, pour  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ ,  $m_{\text{sauts}} = 0,044$  et  $m_{\text{relax}} = 0,055$ . L'extrapolation, si elle est représentative du comportement du matériau, montre que, pour les faibles vitesses de déformation ( $\dot{\epsilon} < 1.10^{-6} \text{s}^{-1}$ ), les deux méthodes donnent des résultats similaires. Cette tendance est à l'inverse de celle observée sur un alliage superplastique à base Zn [Yoshizawa, 97]. Dans ce cas, les auteurs avaient obtenu  $m_{\text{sauts}} > m_{\text{relax}}$ . Le mode de sollicitation induisant la déformation peut être à l'origine de la différence entre les deux méthodes. La relaxation est un essai « statique » dans le sens où l'expérimentateur laisse le système évoluer. La contrainte diminue avec la vitesse de déformation. Au contraire, lors d'un essai avec sauts de vitesse, l'expérimentateur impose une augmentation de la contrainte par le biais de la vitesse de déformation.

La nanoindentation conduit à des valeurs de  $m$  deux fois plus élevées que les sauts de vitesse. Les niveaux de contrainte atteints sont également deux fois plus élevés dans le cas de la nanoindentation. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine d'une telle différence. Tout d'abord, la nanoindentation s'apparente à un essai de fluage. Tout comme la relaxation, il s'agit d'un mode de sollicitation « statique ». Une diminution de la contrainte est observée au

cours de l'essai. De plus, cette méthode repose sur une série d'approximation, en particulier pour le calcul de la contrainte et de la vitesse de déformation. Enfin, contrairement aux autres méthodes, la déformation se fait à une échelle locale et la zone déformée augmente en cours d'essai.

### 2.6.2.2. Volumes d'activation

L'essai avec sauts de vitesse et l'essai de relaxation constituent deux méthodes différentes permettant de mesurer le volume d'activation apparent. Son évolution en fonction de la vitesse de déformation est présentée sur la Figure 2.16 pour les deux essais.



**Figure 2.32 :** Volumes d'activation apparent mesurés à partir des sauts de vitesse et de la relaxation en fonction de la vitesse de déformation à température ambiante.

Seule la vitesse  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$  est commune aux deux essais. Pour cette vitesse,  $v_{\text{sauts}}$  est supérieur d'environ 50% à  $v_{\text{relax}}$ . Les deux types d'essais permettent de balayer une large gamme de vitesses de déformation ( $2.10^{-7} \text{s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 2.10^{-3} \text{s}^{-1}$ ). Pour  $\dot{\epsilon} < 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ , le volume d'activation, mesuré par l'essai de relaxation, est constant. Sa valeur est similaire à celle mesurée, par les sauts de vitesse, pour les températures les plus élevées et les vitesses les plus faibles (cf Figure 2.16). Au contraire, pour  $\dot{\epsilon} > 1.10^{-5} \text{s}^{-1}$ , le volume d'activation, mesuré à partir des sauts de vitesse, augmente avec la vitesse de déformation.

Ces résultats sont accord avec l'analyse faite de la Figure 2.16. Ils confirment que, à T fixée, une diminution de la vitesse de déformation tend à donner un volume d'activation apparent constant.

### 2.6.3. Une transition dans les mécanismes ?

L'affinement de la taille des grains du cuivre pur fait apparaître des propriétés nouvelles. Tout d'abord, la limite élastique des métaux purs CFC microcristallin ne dépend que très faiblement de la température. Les résultats sur le cuivre pur montrent que cette dépendance

augmente lorsque la taille de grains diminue [Carreker '53]. Cependant, l'écart de 10 MPa mesuré entre 25°C et 120°C pour  $d = 12 \mu\text{m}$  est négligeable devant la dépendance observée sur le cuivre nanocristallin. Les essais de compression avec sauts de vitesse effectués sur le cuivre microcristallin recuit ou écroui, à 25°C et à 80°C, montrent que le matériau est très peu sensible à la vitesse de déformation puisque  $m = 0,006$ . La sensibilité à la vitesse reste négligeable ( $m < 0,01$ ) pour des températures inférieures à 230°C [Carreker '53]. Enfin, le volume d'activation mesuré à 80°C sur du cuivre recuit est compris entre 500 et 1260  $b^3 c$  c'est-à-dire au moins 100 fois supérieur à celui mesuré pour le cuivre nanocristallin.

Le mécanisme contrôlant la déformation plastique dans les métaux purs cubiques à faces centrées à gros grains est l'intersection des dislocations de la forêt par les dislocations mobiles. Ce mécanisme ne nécessite qu'une faible contribution de l'activation thermique ce qui explique la faible dépendance de la limite élastique avec la température ainsi que la faible sensibilité à la vitesse de déformation. Les résultats obtenus sur le cuivre nanocristallin étant très différent, un nouveau mécanisme thermiquement activé est à l'origine de la déformation plastique. Le chapitre suivant sera consacré à la proposition d'un modèle permettant de décrire la déformation dans le cuivre nanostructuré.



### 3. Eléments d'un modèle pour la déformation plastique des métaux nanocristallins

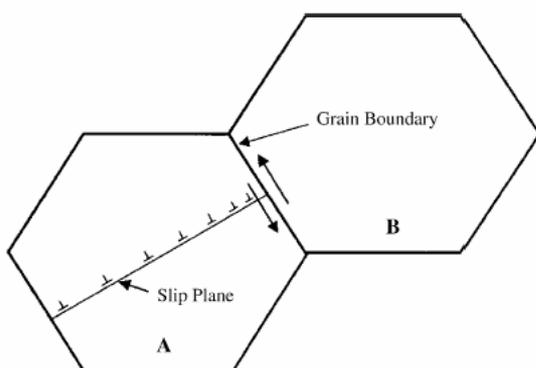
Pour un matériau dont la taille de grains est d'environ 100 nm, le mécanisme dominant est lié à l'activité des dislocations intragranulaires. La déformation plastique s'effectue par émission des dislocations à partir de sources situées dans les joints de grains. Ces dislocations traversent les grains avant d'être absorbées par un autre joint de grains. Si tous les modèles proposés dans la littérature s'accordent pour cette description générale de la plasticité des nanomatériaux, le mécanisme contrôlant la déformation est, quant à lui, plus controversé. Par ailleurs, une compétition entre l'activité des dislocations et un mécanisme plus lent, thermiquement activé, tel que le glissement intergranulaire, est à prendre en compte. A partir des résultats expérimentaux obtenus tant sur le plan du comportement mécanique que sur les aspects microstructuraux, nous tenterons d'apporter des éléments permettant de définir le mécanisme contrôlant la déformation plastique du cuivre nanostructuré et de comprendre dans quelle mesure le glissement intergranulaire intervient dans le processus de déformation. Pour cela, nous confronterons nos résultats à deux modèles complémentaires :

- le modèle de Conrad qui aborde la déformation plastique par une approche macroscopique. Il repose sur le formalisme de l'activation thermique et exploite les mesures de volumes d'activation apparent.
- le modèle de Li qui repose sur une approche mésoscopique et dynamique par l'estimation de la densité de dislocations contenues dans les joints de grains.

#### 3.1. Approche macroscopique : modèle de Conrad

##### 3.1.1. Description du modèle

Le modèle proposé par Conrad [Conrad '03] repose sur le formalisme de l'activation thermique. Le mécanisme supposé contrôler la déformation est le glissement des joints de grains promu par des empilements de dislocations (Figure 3.1). Les dislocations intragranulaires sont toujours impliquées dans le processus de déformation mais, du fait de la taille des grains, elles restent confinées dans leur plan de glissement.



**Figure 3.1 :** Représentation schématique du mécanisme de glissement des joints de grains promu par des empilements de dislocations [Conrad '05]

Dans le principe, ce modèle s'apparente aux modèles de glissement intergranulaire accommodé par les dislocations (chapitre I) à la grande différence que, dans ce cas, c'est l'activité des dislocations qui est accommodée par le glissement intergranulaire.

La contrainte  $\tau_{gb}$  s'appliquant contre le joint, en tête d'empilement s'écrit :

$$\tau_{gb} = n\tau^* = \frac{\tau^{*2}\pi d}{\mu b} \quad (3.1)$$

avec  $n$  le nombre de dislocations dans l'empilement

$\tau^*$  la contrainte efficace

Le processus thermiquement activé supposé étant le glissement des joints de grains, la vitesse de déformation s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^* - \tau_{gb}v^*}{kT}\right) = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^* - (\tau^{*2}\pi d v^* / \mu b)}{kT}\right) \quad (3.2)$$

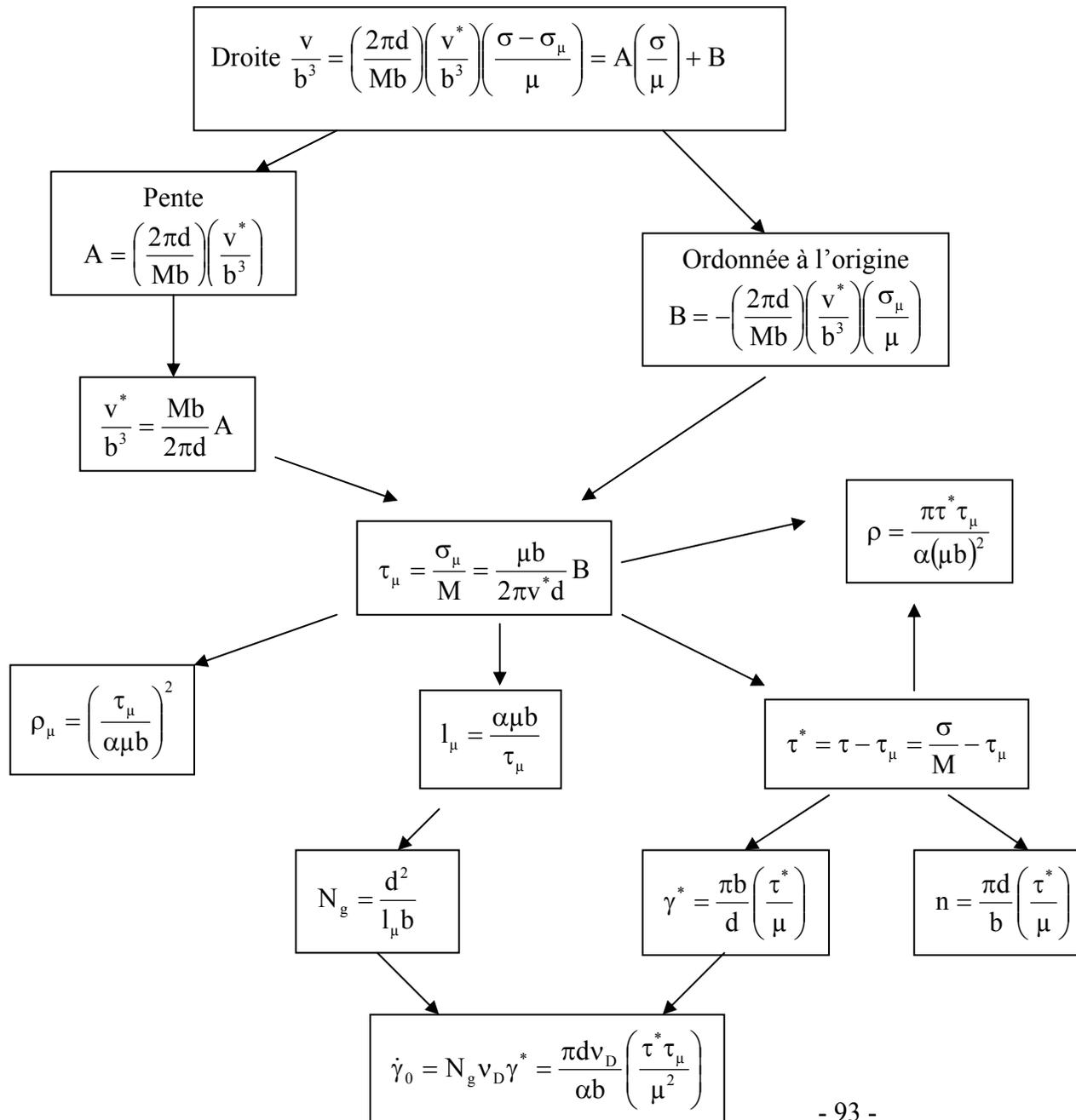
Le volume d'activation apparent  $v$  est alors égal à :

$$v = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau^*} \right) = \left( \frac{2\pi v^* d}{\mu b} \right) \tau^* \quad (3.3)$$

Soit, par passage au polycristal,

$$v = \frac{2\pi v^* d}{Mb} \left( \frac{\sigma - \sigma_\mu}{\mu} \right) \quad (3.4)$$

La relation (3.4) met en évidence une dépendance linéaire du volume d'activation apparent  $v$  avec la contrainte  $\sigma$ . L'équation de cette droite donne accès à un nombre important de grandeurs caractéristiques du mécanisme de la déformation : le volume d'activation « vrai »  $v^*$ , la contrainte interne  $\tau_\mu$ , la densité de dislocations responsable des interactions longue portée  $\rho_\mu$ , les contraintes efficaces  $\tau^*$ , le nombre de dislocations dans un empilement  $n$ , la distance séparant deux plans de glissement contenant des empilements  $l_\mu$ . La Figure 3.2 explique la méthodologie adoptée pour calculer ces différentes grandeurs.



- b vecteur de Burgers
- d taille de grains
- n nombre de dislocations dans un empilement
- M facteur de Taylor
- $\mu$  module de cisaillement
- $l_\mu$  distance entre deux plans de glissement contenant des empilements
- $\rho_\mu$  densité de dislocations responsable des interactions longue portée
- $N_g$  nombre de sites d'activation par grain
- $\sigma$  contrainte appliquée
- $\sigma_\mu$  contrainte interne
- $\tau$  contrainte de cisaillement
- $\tau_\mu$  contrainte de cisaillement interne
- $\tau^*$  contrainte de cisaillement efficace
- v volume d'activation apparent
- $v^*$  volume d'activation « vrai »

**Figure 3.2 :** Organigramme détaillant la méthodologie suivie pour calculer les différents paramètres caractéristiques de la déformation à partir du modèle de Conrad

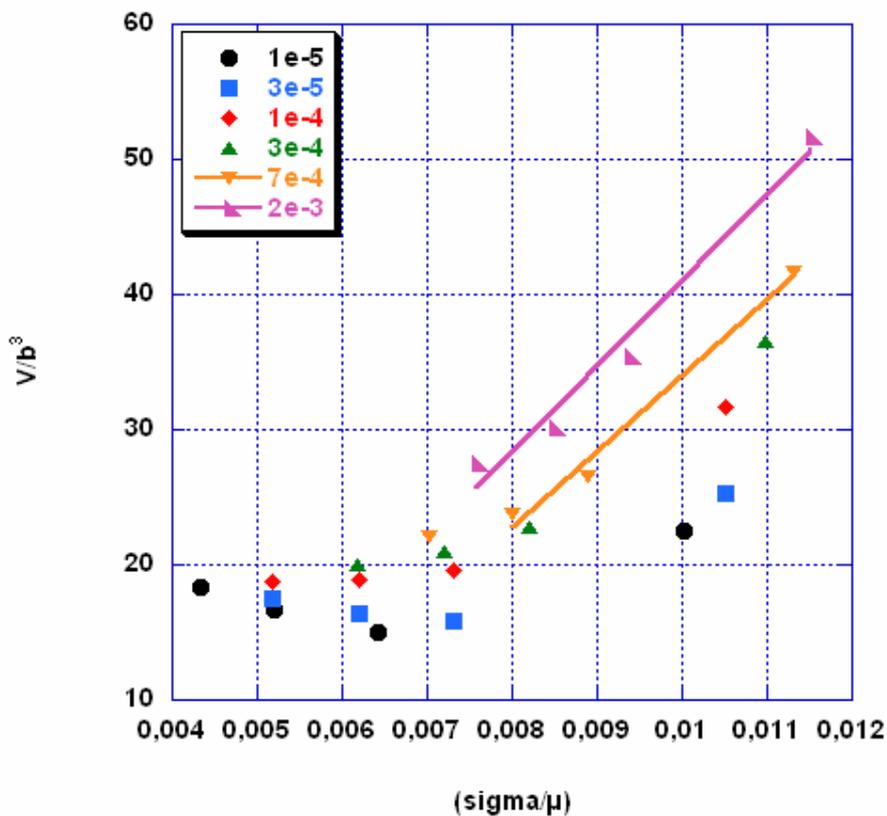
Enfin, en réarrangeant la relation (3.2), il vient :

$$n\tau^* v^* = \frac{\tau^{*2} \pi v^* d}{\mu b} = \Delta F^* - kT \ln\left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}}\right) \quad (3.5)$$

La courbe  $n\tau^* v^* = f(T)$  est une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'énergie libre de Helmotz  $\Delta F^*$  nécessaire à l'activation thermique.

### 3.1.2. Application à nos résultats

D'après la relation (3.4), le mécanisme proposé suppose que le volume d'activation apparent augmente linéairement avec la contrainte appliquée. Reprenons la courbe présentée au chapitre précédent, représentant le volume d'activation apparent en fonction de la contrainte normalisée pour les sauts de vitesse (Figure 3.3).



**Figure 3.3 :** Variation du volume d'activation apparent avec la contrainte pour les essais avec sauts de vitesse.

Une dépendance linéaire de  $v$  avec  $\sigma$  est observée pour  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} s^{-1}$  sur toute la plage de températures explorée ainsi que pour  $\dot{\epsilon} = 7.10^{-4} s^{-1}$  pour  $T \leq 100^\circ C$ . Le Tableau 3.1 rassemble les valeurs obtenues pour les différentes grandeurs définies précédemment pour ces deux

vitesses de déformation. A titre de comparaison, les valeurs obtenues par Conrad [Conrad '03] avec la même méthodologie, à partir des résultats de Embury sur du cuivre électrodéposé avec une taille de grains de 500 nm [Embury '93], sont également présentées.

	$\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $d = 90 \text{ nm}$	$\dot{\epsilon} = 7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $d = 90 \text{ nm}$	Embury $\dot{\epsilon} = 6,4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $d = 500 \text{ nm}$
$v^*$	$5b^3$	$4b^3$	$1b^3$
$\tau_\mu$	86 MPa	84 MPa	130 MPa
$\tau^*$	91 à 190 MPa	104 à 194 MPa	40 à 170 MPa
$n$	3 à 6	3 à 6	28 pour $\tau_{\max}^*$
$\rho_\mu$	$2.55 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	$2.42 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	$5.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$
$l_\mu$	63 nm	64 nm	42 nm
$N_g$	502	494	2325
$\gamma^*$	0.002 à 0.004%	0.002 à 0.004%	0.0007%
$\rho$	$5 \text{ à } 10 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	$5 \text{ à } 8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	$2.8 \text{ à } 12 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$
$\dot{\gamma}_0$	$1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

**Tableau 3.1** : Paramètres caractéristiques du mécanisme de glissement des joints de grains provoqué par des empilements de dislocations en matrice.

Les résultats obtenus pour les différents paramètres calculés sont globalement concordants pour les deux vitesses de déformation. Le volume d'activation « vrai » est de quelques  $b^3$  c'est-à-dire quelques volumes atomiques. Il est bien inférieur aux 500 à 1200  $b^3$  mesurés dans le cuivre microcristallin. Selon la contrainte appliquée, le nombre de dislocations dans un empilement varie de 3 à 6 ce qui est concordant avec les estimations faites sur le cuivre nanostructuré à température ambiante [Langlois '03]. Les densités de dislocations calculées, aux alentours de  $10^{14} - 10^{15} \text{ m}^{-2}$ , sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans du cuivre nanocristallin préparé par déformation sévère [Dalla Torre '04b]. Enfin, la distance séparant deux plans de glissement est peu différente de la taille de grains initiale du matériau. Les grains ne peuvent donc contenir qu'un à deux empilements. Une comparaison avec les résultats obtenus sur les échantillons de Embury montre que l'effet de taille de grains se manifeste essentiellement sur le nombre de dislocations présentes dans un empilement ainsi que sur le nombre de sites  $N_g$  où l'activation thermique peut se produire.

### 3.1.3. Une transition pour $\sigma/\mu = 0,008$

Le modèle présenté précédemment ne permet de décrire l'événement thermiquement activé que pour les contraintes les plus élevées ( $\sigma/\mu > 0,008$ ). Par contre, il ne s'applique pas aux faibles contraintes, le volume d'activation apparent étant indépendant de la contrainte appliquée (Figure 3.3). Le modèle de Conrad repose sur l'existence d'empilements de dislocations entraînant du glissement aux joints de grains. Le nombre de dislocations nécessaires pour que la notion d'empilements ait un sens est fixé à 3. A partir des résultats obtenus précédemment, nous avons estimé la contrainte minimale à appliquer pour qu'un empilement de dislocations puisse se former.

La contrainte appliquée  $\sigma$  se décompose en une contrainte effective  $\sigma^*$  et une contrainte interne  $\sigma_\mu$  :

$$\sigma = \sigma^* + \sigma_\mu \quad (3.6)$$

D'après la Figure 3.2, la contrainte effective normalisée s'écrit :

$$\frac{\sigma^*}{\mu} = M \frac{nb}{\pi d} \quad (3.7)$$

D'après la relation précédente, la contrainte effective normalisée nécessaire pour empiler trois dislocations est donc égale à  $\sigma^*/\mu = 4,7 \cdot 10^{-3}$  soit  $\sigma^*$  comprise entre 190 et 200 MPa selon la température.

D'après le Tableau 3.1, la contrainte interne ne varie pas entre  $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Nous considérons qu'elle reste constante sur l'intervalle de vitesse exploré. Sa variation avec la température suit celle du module de cisaillement. Le Tableau 3.1 donne  $\sigma_\mu = 147 \text{ MPa}$  soit  $\sigma_\mu/\mu = 3,6 \cdot 10^{-3}$ .

La contrainte appliquée normalisée à partir de laquelle un empilement est formé est donc égale à :

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{\sigma^*}{\mu} + \frac{\sigma_\mu}{\mu} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ soit } \sigma \approx 350 \text{ MPa}$$

Cette contrainte correspond à la contrainte pour laquelle un changement de tendance est observé sur la Figure 3.3. Cela signifie que pour  $\sigma < 340 \text{ MPa}$ , il n'y a plus d'empilements. D'après la relation (3.2), la vitesse de déformation s'écrit alors :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^* - \tau^* v^*}{kT}\right) \quad (3.8)$$

Le volume d'activation « vrai » est alors égal au volume d'activation apparent. Il est de l'ordre de  $18 b^3$ .

### 3.1.4. Energie d'activation

L'énergie d'activation est calculée à partir de la relation (3.5) pour une vitesse de déformation donnée. Les courbes  $n\tau^*v^* = f(T)$  sont tracées sur la Figure 3.4.

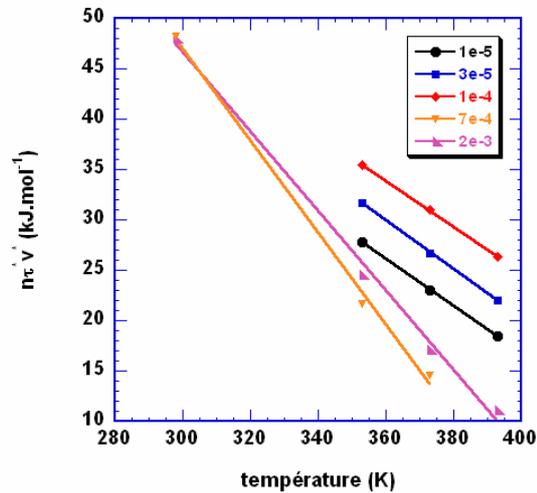


Figure 3.4 : Droites  $n\tau^*v^* = f(T)$  pour chaque vitesse de déformation

Pour les vitesses  $\dot{\epsilon}=7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon}=2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , le modèle de Conrad prédit l'existence d'empilements de dislocations. La valeur de  $v^*$  utilisée pour le calcul est celle estimée dans le paragraphe 3.1.2 c'est-à-dire  $5 \text{ b}^3$ .

Pour les vitesses  $\dot{\epsilon}=1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}=3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon}=1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , le modèle ne prévoit plus l'existence d'empilements. La valeur de  $v^*$  utilisée est celle estimée au paragraphe 3.1.3 c'est-à-dire  $18 \text{ b}^3$ .

L'ordonnée à l'origine donne l'énergie d'activation  $\Delta F^*$  dont la valeur, pour chacune des vitesses, est présentée dans le Tableau 3.2. A titre de comparaison, la valeur mesurée à partir des résultats de Embury ( $d = 500 \text{ nm}$ ) est également mentionnée.

$\dot{\epsilon}$	$1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$\Delta F^* (\text{kJ.mol}^{-1})$	110	117	116	183	165

Tableau 3.2 : Energie d'activation  $\Delta F^*$  en fonction de la vitesse de déformation

Le Tableau 3.2 met en évidence deux domaines liés à l'existence ou non d'empilements. Pour les deux vitesses de déformation les plus élevées, où les empilements existent, les énergies d'activation sont concordantes, égales à 165 et 183  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Pour les vitesses de déformation les plus faibles, où il n'y a plus d'empilements, l'énergie d'activation est égale à  $114 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'écart entre ces deux valeurs ne peut s'expliquer par une transition dans les

mécanismes. En effet, la même approche est utilisée dans les deux cas, la seule différence étant l'existence ou non d'empilements. Par ailleurs, le modèle proposé est associé à un mécanisme de glissement des joints de grains. D'après Conrad, l'énergie d'activation doit être proche de l'énergie d'autodiffusion dans les joints de grains ( $Q_{gb} = 60$  à  $104 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ou de migration des lacunes dans le cuivre ( $Q_l = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ce qui est en accord avec les valeurs obtenues pour les faibles vitesses de déformation ainsi que pour les résultats de Embury. Au contraire, ces valeurs sont très éloignées de celles estimées dans le cas des vitesses de déformation élevées.

### 3.1.5. Limite du modèle de Conrad

Le modèle de Conrad repose sur l'existence d'empilements de dislocations entraînant un glissement des joints. Le formalisme développé précédemment est donc basé sur la relation :

$$\tau_{gb} = n\tau^* \text{ avec } n = \frac{\pi d}{b} \frac{\tau^*}{\mu} \quad (3.9)$$

Cette expression du nombre de dislocations dans un empilement  $n$  n'est valable que lorsque  $n$  est supérieur à 10. Il ne s'agit que d'une première approximation pour des empilements plus petits. D'après les résultats précédents, le nombre de dislocations contenues dans un empilement dans le cuivre nanocristallin avec  $d = 90 \text{ nm}$  est, au maximum, égal à 6. Afin d'obtenir des résultats plus rigoureux, il conviendrait donc de reprendre le modèle décrit ci-dessus en utilisant l'expression de  $n$  plus précise, calculée par Eshelby pour les empilements de petites tailles.

L'utilisation de la relation (3.9), à la base du formalisme décrit par Conrad, peut donc conduire à des approximations sur les paramètres mesurés. En particulier, il est très probable qu'elle soit à l'origine des valeurs élevées de  $\Delta F^*$  pour  $\sigma/\mu > 0,008$ . En effet, le même modèle appliqué aux résultats de Embury pour du cuivre avec une taille de grains de  $500 \text{ nm}$  donne une énergie d'activation proche de l'énergie de diffusion dans les joints de grains puisque  $\Delta F^* = 59 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour ce matériau, le nombre de dislocations dans les empilements est de l'ordre de 28 : la relation (3.9) est donc valable.

### 3.1.6. Conclusion

Dans le modèle proposé par Conrad, le mécanisme à l'origine de la déformation est le glissement des joints de grains induit par des empilements de dislocations. Il rend compte d'une variation linéaire du volume d'activation apparent avec la contrainte.

Appliqué à nos résultats sur les essais avec sauts de vitesse, ce modèle met en évidence l'existence de deux domaines :

- pour  $\sigma/\mu > 0,008$  : des empilements, contenant 3 à 6 dislocations, se forment. Le volume d'activation apparent augmente avec la contrainte et  $v^* = 4$  à  $5 b^3$ . L'énergie d'activation est estimée à environ  $170 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- pour  $\sigma/\mu < 0,008$  : il n'y a plus d'empilements. Le volume d'activation apparent est indépendant de la contrainte appliquée et égal au volume d'activation vrai ( $v^* = 18 b^3$ ). L'énergie d'activation est estimée à  $114 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Ce modèle est en accord avec les résultats que nous obtenons sur le comportement mécanique et permet de décrire la transition pour  $\sigma/\mu = 0,008$ . Le volume d'activation vrai mesuré met en évidence l'activité des dislocation. Si le mécanisme de déformation était purement diffusif,  $v^*$  serait égal à  $b^3$ . Ce modèle présente cependant certaines limites. En particulier, l'expression utilisée pour le nombre de dislocations dans un empilement nécessite d'être ajustée dans le cas où les empilements contiennent peu de dislocations.

### 3.2. Approche à l'échelle mésoscopique : modèle de Li

Selon d'autres modèles, l'absorption des dislocations dans les joints constitue le processus limitant [Li '04]. Les dislocations interagissent avec les zones intergranulaires où elles sont absorbées rapidement. Un équilibre dynamique s'établit alors entre l'émission de dislocations et leur annihilation dans les joints de grains. Ce modèle s'apparente aux modèles de fluage – dislocation par restauration décrits dans le chapitre I. La densité de dislocations contenue dans les joints à l'état quasi-stationnaire est estimée à partir du modèle proposé par Li et al [Li '04].

#### 3.2.1. Description du modèle

Soit  $N_{gb}$  la longueur de ligne de dislocation par unité d'aire du joint ( $N_{gb}$  en  $\text{m}^{-1}$ ).

On suppose qu'à l'état quasi-stationnaire, le taux de nucléation de dislocation  $\dot{N}_{gb}^+$  est égal au taux d'annihilation  $\dot{N}_{gb}^-$ .

Par analogie avec l'expression de la densité de dislocations en volume  $\rho = 1/L^2$ , où  $L$  désigne la longueur du joint, la densité de dislocations totale au niveau du joint s'écrit :

$$N_{gb} = 2/L \quad (3.10)$$

Le déplacement relatif dû à la création d'une dislocation s'écrit :

$$\gamma = M\varepsilon = b/L \quad (3.11)$$

En combinant les relations (3.10) et (3.11), nous obtenons :

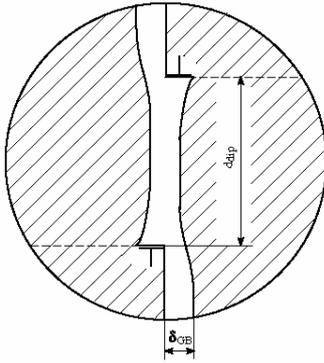
$$N_{gb} = \frac{2M\varepsilon}{b} \text{ d'où } \dot{N}_{gb}^+ = \frac{2M}{b} \dot{\varepsilon} \quad (3.12)$$

Le taux d'annihilation des dislocations à un joint de grains est donné par la relation suivante :

$$\dot{N}_{gb}^- = N_{gb} v_{gb}^- \quad (3.13)$$

où  $v_{gb}^-$  désigne la fréquence à laquelle les dislocations sont annihilées au niveau du joint.

On suppose que chaque dislocation qui arrive d'un côté du joint trouve un partenaire pour s'annihiler parmi les dislocations entrant de l'autre côté du joint. Cela signifie qu'il existe une structure de type dipôle au niveau du joint (Figure 3.5).



**Figure 3.5 :** Représentation schématique de l'annihilation par montée de dislocations de matrice à un joint général d'épaisseur  $\delta_{gb}$ . Les contours courbés représentent le champ de contrainte entourant les dislocations au niveau du joint.

Li et al. supposent également que l'annihilation des dislocations se fait par montée d'où la relation suivante :

$$v_{gb}^- = \frac{2v_c}{d_{dip}} = \frac{2}{d_{dip}} \left( \frac{D_{eff} \Omega \sigma_c}{bkT} \right) \quad (3.14)$$

avec  $v_c$  la vitesse de montée

$d_{dip}$  la largeur du dipôle

$D_{eff}$  le coefficient de diffusion effectif

$\Omega$  le volume atomique ( $\Omega \approx b^3$ )

$\sigma_c$  contrainte attractive exercée par les deux parties du dipôle

Cette force attractive s'écrit :

$$\sigma_c = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{d_{dip}} \quad (3.15)$$

De plus,

$$D_{eff} \approx \frac{\delta_b}{l_{gb}} D_{gb} \quad (3.16)$$

avec  $\delta_b$  la largeur d'un joint de grain

$l_{gb}$  la largeur de la zone de diffusion c'est-à-dire la distance séparant deux dislocations au niveau du joint

$D_{gb}$  le coefficient de diffusion au joint de grains

Les relations (3.14), (3.15) et (3.16) donnent :

$$\dot{N}_{gb}^- = N_{gb} \frac{\mu b^3 D_{gb} \delta_b}{\pi(1-\nu)kTl_{gb}^3} \quad \text{avec } d_{dip} \approx l_{gb} \quad (3.17)$$

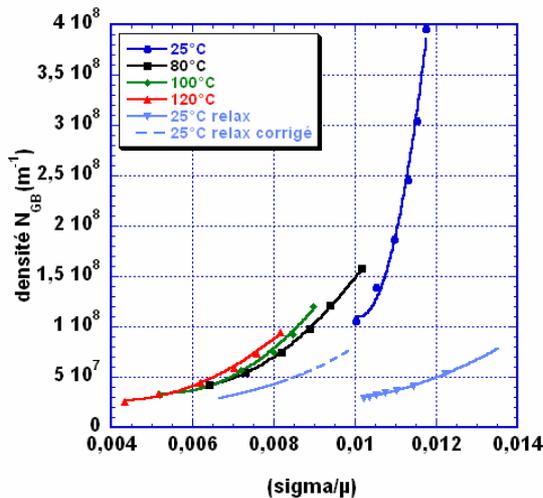
d'où, à l'état quasi-stationnaire ( $\dot{N}_{gb}^- = \dot{N}_{gb}^+$ )

$$N_{gb} \equiv l_{gb}^{-1} = \left( \frac{2\pi(1-\nu)M}{\mu b^4} \frac{kT\dot{\epsilon}}{\delta_b D_{gb}} \right)^{1/4} \quad (3.18)$$

Comme le montre la relation (3.18), la densité de dislocations au niveau des joints dépend de l'action conjuguée de la vitesse de déformation et de la température. La température intervient doublement dans cette relation puisqu'elle apparaît dans le coefficient de diffusion.

### 3.2.2. Application à nos résultats

La densité de dislocations dans les joints de grains est calculée à partir de la relation (3.18) pour chaque couple ( $\dot{\epsilon}$ , T) testé par la méthode des sauts de vitesse, ainsi que pour l'essai de relaxation (Figure 3.6). Pour le coefficient de diffusion, nous avons choisi d'utiliser les résultats obtenus sur l'autodiffusion dans les joints de cuivre nanocristallin :  $D_0 = 3.10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_{gb} = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Horvath '87].

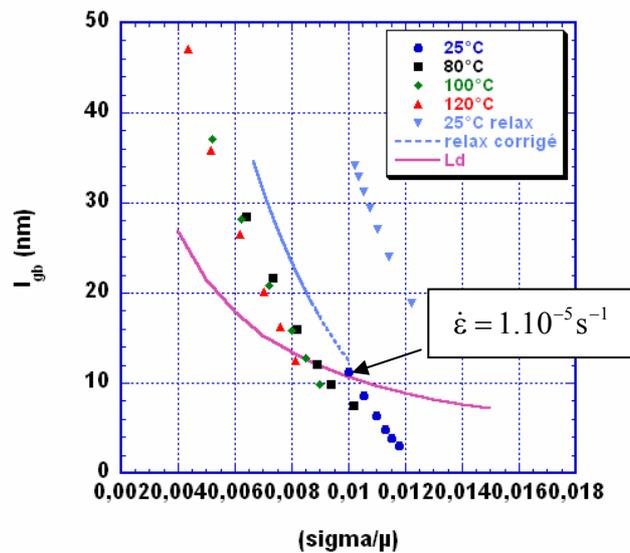


**Figure 3.6 :** Evolution de la densité de dislocations dans les joints  $N_{gb}$  en fonction de la contrainte appliquée normalisée.

Sur l'intervalle de contrainte considéré, la densité de dislocations aux joints (ou longueur de ligne par unité d'aire de joint) est comprise entre  $2.10^7$  et  $4.10^8 \text{ m}^{-1}$ . Concernant les résultats correspondant aux essais avec sauts de vitesses, la densité de dislocations augmente de façon parabolique avec la contrainte appliquée. L'augmentation de  $N_{gb}$  avec  $\sigma$  est particulièrement importante à température ambiante : une augmentation de 50% de la contrainte d'écoulement entraîne une multiplication par quatre de la densité de dislocation. L'intérêt de la relation (3.18) réside dans le fait qu'elle permet de calculer la densité de dislocation indépendamment de la contrainte appliquée. La Figure 3.6 montre que, dans l'ensemble, les couples ( $\dot{\epsilon}$ , T) conduisant à la même contrainte d'écoulement conduisent également à la même densité de dislocations. Les résultats issus de l'essai de relaxation sont également rapportés sur la Figure 3.6. Une comparaison directe avec les sauts de vitesse à température ambiante s'avère difficile puisque les éprouvettes utilisées pour les deux essais sont issues de deux barreaux d'extrusion différents. Elles peuvent donc présenter des différences de microstructures, en particulier en terme de porosité, conduisant à des niveaux de contrainte différents. Les deux essais présentant une vitesse de déformation commune ( $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ), nous avons « raccordé » les résultats des deux essais pour cette valeur de la vitesse afin de nous affranchir des problèmes liés à l'élaboration. La courbe corrigée est en pointillés sur la Figure 3.6. Les résultats de la relaxation sont en accord avec les résultats des sauts de vitesses. La densité de dislocation diminue avec la vitesse de déformation à température fixée. D'après ce modèle, la limite d'écoulement à l'état quasi-stationnaire est directement reliée à la densité de dislocations dans les zones intergranulaires, densité qui résulte de l'équilibre dynamique entre émission et annihilation des dislocations.

D'après la relation (3.18), l'inverse de la densité de dislocations donne la distance  $l_{gb}$  séparant deux dislocations dans un joint de grains. La variation de  $l_{gb}$  avec la contrainte normalisée  $\sigma/\mu$  est présentée sur la Figure 3.7. De la même façon que pour la Figure 3.6, l'essai de relaxation est rapporté pour les contraintes correspondant à l'essai en lui-même ainsi qu'après « correction » des effets d'élaboration. La distance d'interaction élastique séparant deux dislocations vis en matrice  $L_d$  est également rapportée sur la Figure 3.7. Elle est donnée par :

$$L_d = \frac{\mu b M}{2\pi(1-\nu)\sigma} \quad (3.19)$$



**Figure 3.7 :** Evolution de la distance  $l_{gb}$  séparant deux dislocations dans les joints en fonction de la contrainte appliquée normalisée. La courbe mauve représente l'évolution de la distance séparant deux dislocations en matrice.

Comme pour la Figure 3.7, les points correspondant à l'essai de relaxation corrigés de l'effet d'élaboration sont parfaitement dans la continuité des résultats de l'essai avec sauts de vitesse à température ambiante.

La courbe de la Figure 3.7 met en évidence deux domaines. Pour  $\sigma/\mu > 0,008$  soit  $\sigma > 340$  MPa,  $l_{gb}$  est inférieure à  $L_d$ . La densité de dislocations étant directement liée à la contrainte d'écoulement, cela signifie que le matériau nanocristallin sera systématiquement plus dur que son homologue microcristallin. Au contraire, pour  $\sigma/\mu < 0,008$  soit  $\sigma < 340$  MPa,  $l_{gb}$  devient supérieure à  $L_d$ . Dans ce cas, le cuivre nanocristallin devient plus doux que le cuivre microcristallin. Un essai de traction réalisé à  $\dot{\epsilon} = 5.10^{-6} s^{-1}$  sur du cuivre nanostructuré et du cuivre microcristallin écroui montre que les deux matériaux ont la même limite d'écoulement [Langlois '03]. De la même façon, les essais de compression réalisés sur du cuivre nanostructuré et sur du cuivre microcristallin recuit à 120°C montrent qu'il existe un taux de déformation pour lequel le matériau à gros grains devient plus dur que le matériau nanocristallin (cf chapitre II). Ces résultats sont en accord avec la Figure 3.7 puisqu'à température ambiante, la transition durcissement / adoucissement se situe aux alentours de  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} s^{-1}$  alors qu'à 120°C, elle se produit dès  $\dot{\epsilon} \approx 1.10^{-3} s^{-1}$ .

Ce modèle permet également d'estimer le coefficient de diffusion dans le cuivre nanocristallin. D'après la relation (3.18), la transition durcissement / adoucissement dépend très fortement du coefficient de diffusion choisi pour déterminer  $l_{gb}$ . Ainsi, le même calcul effectué à partir du coefficient de diffusion dans un joint totalement relaxé de cuivre microcristallin ( $D_0 = 5.10^{-6} m^2.s^{-1}$  et  $Q_{gb} = 104 kJ.mol^{-1}$ ) [Frost '89] montre que, pour les mêmes conditions expérimentales que la Figure 3.7, le matériau nanocristallin est systématiquement plus dur que

le matériau microcristallin. A l'inverse, en utilisant le coefficient de diffusion dans des joints de grains hors équilibre ( $D_0 = 2,35.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_{\text{gb}} = 78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [Valiev '94], le matériau nanocristallin est systématiquement plus doux que le matériau microcristallin. Les valeurs calculées sur la Figure 3.7 étant en accord avec nos résultats expérimentaux, le choix de  $D_0 = 3.10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_{\text{gb}} = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le coefficient de diffusion semble pertinent. D'un point de vue physique, ce choix est également justifié. Les joints de grains des métaux nanocristallins sont généralement hors-équilibre, donc plus désordonnés que les joints de grains relaxés. La fréquence de sauts, décrite par le facteur pré-exponentiel  $D_0$ , est plus faible. La valeur proposée par Valiev paraît donc anormalement élevée. Par ailleurs, l'énergie d'activation  $Q_{\text{gb}}$  est deux fois plus faible que celle estimée à partir du modèle de Conrad ( $\Delta F^* = 114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Or,  $Q_{\text{gb}}$  a été mesurée lors d'une expérience de frittage. Des contraintes s'exercent donc sur les joints de grains, modifiant leurs propriétés de diffusion.  $Q_{\text{gb}}$  est donc à comparer à  $\Delta G = \Delta F^* - \tau^* v^* \approx 80-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.3. Synthèse

Le modèle de Li et al. repose sur l'annihilation des dislocations dans les joints de grains. La densité de dislocations dans les zones intergranulaires augmente avec la contrainte d'écoulement.

La distance séparant deux dislocations dans le joint  $l_{\text{gb}}$ , estimée à partir de ce modèle, est comparée à celle séparant deux dislocations en matrice  $L_d$  :

- pour  $\sigma/\mu > 0,008$ ,  $l_{\text{gb}} < L_d$  : le matériau est plus dur à l'état nanocristallin qu'à l'état microcristallin.
- pour  $\sigma/\mu < 0,008$ ,  $l_{\text{gb}} > L_d$  : le matériau est plus doux à l'état nanocristallin qu'à l'état microcristallin.

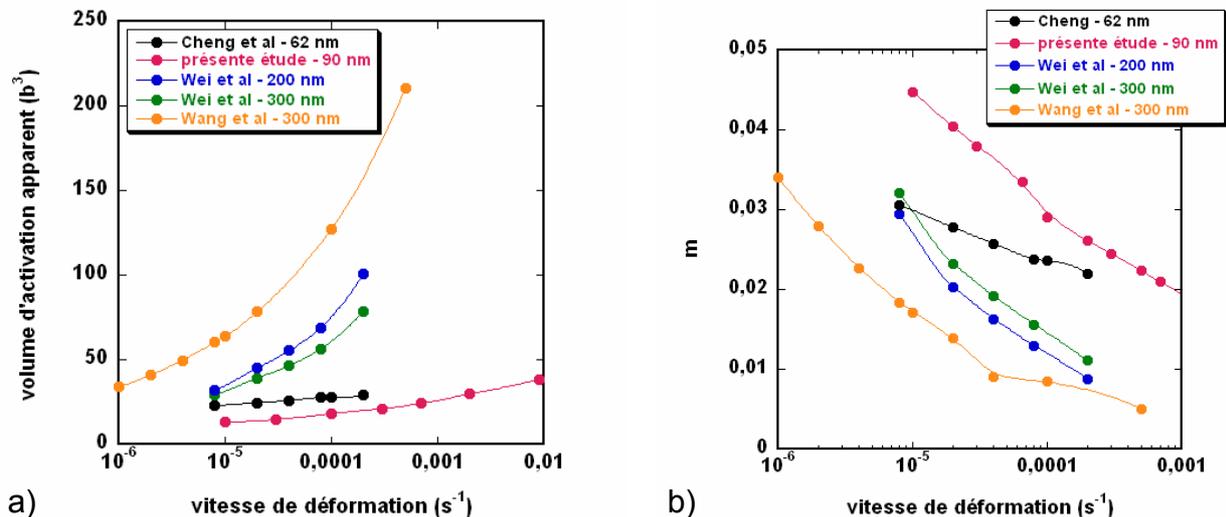
La transition durcissement / adoucissement obtenue à partir de ce modèle est en accord avec nos résultats expérimentaux pour le coefficient de diffusion dans les joints de grains suivant :

$$D_0 = 3.10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } Q_{\text{gb}} = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 3.3. Influence de différents paramètres sur le comportement mécanique

#### 3.3.1. Influence de la taille de grains

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la comparaison de résultats expérimentaux issus de différentes études s'avère délicate. Nous avons malgré tout cherché à comparer les volumes d'activation apparents que nous obtenions à température ambiante avec les données de la littérature. Afin de rendre cette comparaison la plus rigoureuse possible, nous avons sélectionné les articles présentant des essais de traction ou compression avec sauts de vitesse sur du cuivre nanostructuré. A partir des contraintes d'écoulement et des vitesses de déformation associées, nous avons déterminé le volume d'activation apparent selon la même méthode que celle utilisée dans le chapitre III. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8.



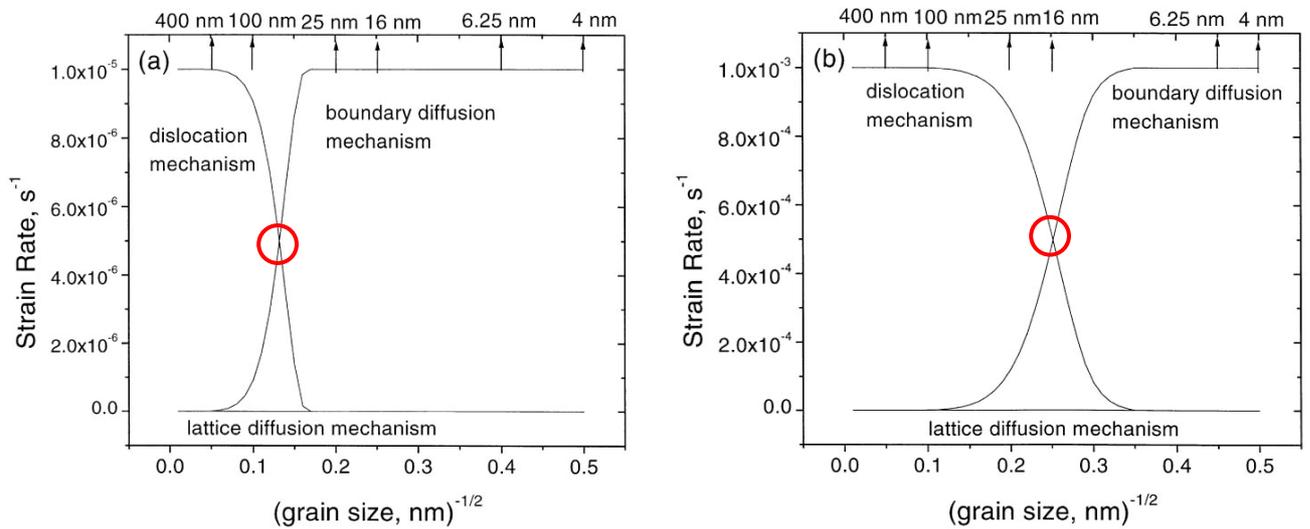
**Figure 3.8 :** Evolution du volume d'activation apparent (a) et de la sensibilité à la vitesse (b) avec la vitesse de déformation à température ambiante pour le cuivre nanostructuré présentant des tailles de grains différentes.

D'après la Figure 3.8, le volume d'activation apparent augmente avec la vitesse de déformation (donc avec la contrainte) quelle que soit la taille de grains. Cependant, cette variation est d'autant plus importante que la taille de grains est faible. Ainsi, pour  $d = 62$  nm,  $v$  augmente de 22 à 30  $b^3$  alors que pour  $d = 300$  nm, sur le même intervalle de vitesse, la valeur de  $v$  double : elle passe de 60 à 120  $b^3$ .

Cette tendance est en accord avec le modèle de Conrad proposé précédemment. Lorsque la taille des grains augmente, le nombre de sources pouvant générer des dislocations augmente. Le flux de dislocations arrivant aux joints de grains est plus important. Les empilements se formant contre les joints de grains vont contenir plus de dislocations. Pour une même vitesse de déformation, une diminution de la taille de grains empêche l'accumulation des dislocations

près des zones intergranulaires. L'activité des dislocations, plus faible, est alors compensée par une augmentation de la contribution des joints de grains, mise en évidence par une sensibilité à la vitesse plus élevée (Figure 3.8 (b)).

Cette tendance est également mise en évidence par le modèle de Kim et Estrin (cf chapitre I).



**Figure 3.9 :** Contribution de l'activité des dislocations  $\dot{\epsilon}_{gl}$  et de la diffusion aux joints de grains  $\dot{\epsilon}_{dj}$  et en volume  $\dot{\epsilon}_{dv}$  en fonction de la taille de grains pour deux vitesses de déformation : (a)  $\dot{\epsilon}_t = 1.10^{-3} s^{-1}$  et (b)  $\dot{\epsilon}_t = 1.10^{-5} s^{-1}$  ( $\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_{gl} + \dot{\epsilon}_{dj} + \dot{\epsilon}_{dv}$ ).

La Figure 3.9 représente la contribution de l'activité des dislocations et de la diffusion aux joints de grains et en volume à la vitesse de déformation totale pour deux vitesses de déformation  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-3} s^{-1}$  et  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-5} s^{-1}$ . La contribution de la diffusion en volume à la vitesse de déformation est négligeable. Par contre, dans les deux cas, l'affinement de la taille de grains conduit à une diminution de l'activité des dislocations au profit de celle des zones intergranulaires. La taille de grains pour laquelle les courbes se croisent (zone entourée en rouge) diminue lorsque la vitesse de déformation augmente.

### 3.3.2. Influence de la nature des joints de grains

Le modèle proposé précédemment met en évidence le rôle prépondérant joué par les zones intergranulaires dans la déformation plastique des métaux nanocrystallins. Se pose alors la question de l'influence possible de la nature des joints de grains sur les mécanismes. Ainsi, une étude menée sur l'aluminium sub-micronique [Sun '04] et sur du nickel à grains ultrafins [Krasilnikov '05] montre que les joints généraux hors-équilibre émettent et absorbent plus facilement les dislocations que les mêmes joints après recuit ou que les sous-joints. Par ailleurs, pour des tailles de « bon cristal » équivalentes, du cuivre maclé offre une capacité de durcissement supérieure à celle d'un cuivre nanocrystallin « conventionnel » [Ma '04]. Ce

phénomène résulte d'une accumulation des dislocations intragranulaires provenant de la difficulté des parois de macles à les accommoder.

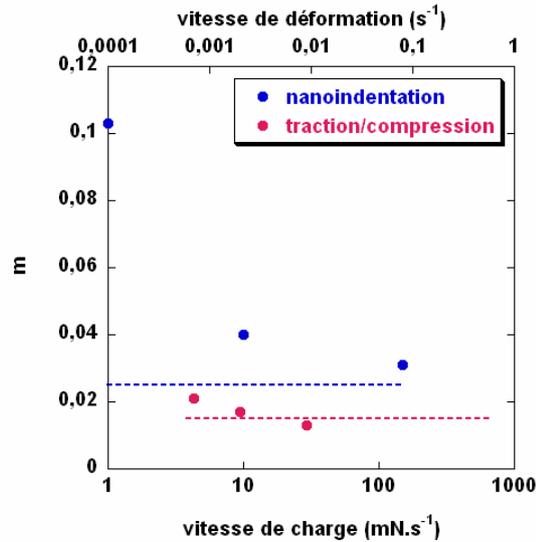
Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus sur un cuivre nanostructuré présentant une taille de bon cristal similaire (90 nm) mais où la nanostructure résulte d'une densité de macles élevée [Lu '05]. Les domaines nanométriques sont alors délimités par des joints particuliers, de faible énergie : des parois de macles cohérentes (Figure 3.10).



**Figure 3.10 :** microstructure du cuivre nanostructuré élaboré par électrodéposition pulsé [Lu '05]. Cette technique d'élaboration permet d'introduire une densité de macles variable dans les grains ultrafins. La taille des grains est de 500 nm et la largeur des macles est égale à 90 nm.

Après déformation, la microstructure, initialement vierge de tout défaut, renferme une forte densité de dislocations dans les macles ainsi que dans les parois de macles. L'émission de dislocations par ces parois est également mise en évidence. Enfin, une courbure des parois, voire la disparition de certaines d'entre elles, est observée.

La Figure 3.11 rassemble la sensibilité à la vitesse mesurée, à température ambiante, par différents essais sur le cuivre nanostructuré préparé par métallurgie des poudres et sur celui préparé par électrodéposition. Les résultats en bleu sont obtenus par nanoindentation. Pour le cuivre maclé, nous avons déterminé la valeur de  $m$  à partir des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  présentées dans l'article de Lu et al. pour différents essais de traction à vitesse de déformation constante (ligne rouge). Les points rouges correspondent à la valeur de  $m$  mesurée à partir des essais de compression avec sauts de vitesse sur notre cuivre nanostructuré.



**Figure 3.11 :** Sensibilité à la vitesse  $m$ , à température ambiante, en fonction de la vitesse de charge pour la nanoindentation (en bleu), de la vitesse de déformation pour les essais de traction et compression (en rouge). Les points font référence au cuivre nanostructuré présenté dans cette étude, les lignes au cuivre contenant une forte densité de macles de Lu et al..

Quel que soit l'essai, la valeur de  $m$  ne varie pas avec la vitesse pour le cuivre maclé. Dans les deux cas, la nanoindentation donne des sensibilités à la vitesse supérieures aux autres essais. Pour cet essai, le cuivre préparé par métallurgie des poudres est plus sensible à la vitesse que le cuivre contenant des macles. L'écart est d'autant plus important que la vitesse de charge est faible. Par contre, les essais de traction et compression donnent des valeurs de  $m$  similaires.

D'après Lu et al., la microstructure après déformation du cuivre élaboré par électrodéposition met en évidence les mêmes phénomènes que ceux observés sur le cuivre nanostructuré préparé au laboratoire : comme les joints généraux, les parois de macles agissent comme sources et obstacles pour les dislocations. A température ambiante, les mesures de sensibilité à la vitesse ne mettent pas en évidence de différences radicales entre les deux matériaux, hormis peut-être pour les plus faibles vitesses de déformation. Dans les deux cas, la contribution du glissement intergranulaire à la déformation semble faible. Afin de révéler une éventuelle influence de la nature des joints sur la déformation, il serait intéressant de pouvoir étudier le comportement du cuivre contenant des macles à différentes températures. L'énergie d'activation pour la diffusion étant plus élevée dans les parois de macles que dans les joints généraux, l'absorption et l'annihilation des dislocations devraient donc être plus difficiles et la contribution du glissement intergranulaire plus faible dans le cuivre maclé.

### 3.4. Deux régimes de déformation ?

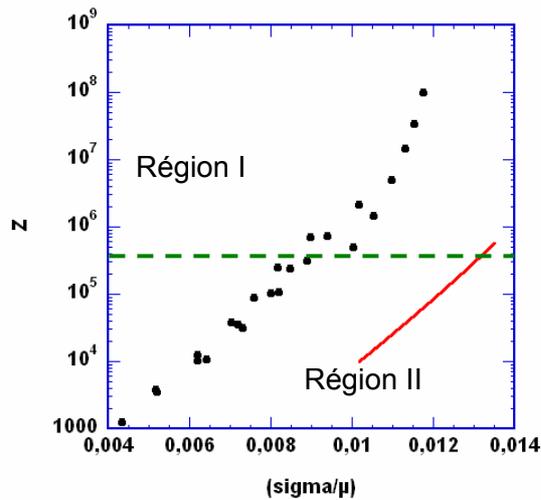
Bien que reposant sur des approches différentes, les deux modèles décrits précédemment mettent en évidence deux domaines selon les conditions de températures et de vitesses. Cependant, la transition entre ces deux régions se fait en douceur, sans qu'aucun des paramètres caractéristiques de la déformation ne connaisse de variation brutale. Cela tend à montrer que le mécanisme est similaire dans les deux régions mais que la contribution des différents processus mis en jeu varie de façon continue. Le Tableau 3.3 rassemble les principales caractéristiques de chacune des régions.

	<b>Région I</b> T faibles / $\dot{\epsilon}$ élevées	<b>Région II</b> T élevées / $\dot{\epsilon}$ faibles
existence d'empilement	oui	non
densité de dislocations $N_{GB}$	$N_{GB} > 1.10^8 \text{ m}^{-1}$	$N_{GB} < 1.10^8 \text{ m}^{-1}$
distance entre dislocations $l_{gb}$	$l_{gb} < L_d$	$l_{gb} > L_d$
volume d'activation apparent $v$	$v$ augmente avec $\sigma$	$v$ indépendant de $\sigma$
sensibilité à la vitesse $m$	$m < 0,05$	$m > 0,05$

**Tableau 3.3 :** Principales caractéristiques des régions I et II révélées par les modèles de Conrad et Li.

Pour les deux modèles, la transition entre les deux régions se manifeste pour  $\sigma/\mu = 0,008$  dans le cas des essais avec sauts de vitesse. Cependant, comme le montrent les résultats obtenus pour les relaxations, les niveaux de contrainte varient d'un échantillon à un autre. La contrainte ne constitue donc pas le paramètre le plus pertinent pour décrire la transition. L'utilisation d'une grandeur caractéristique des conditions expérimentales ( $\dot{\epsilon}$ , T) est plus judicieuse. Le

paramètre de Zener-Hollomon  $Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{gb}}{kT}\right)$  est, par exemple, approprié.



**Figure 3.12 :** Evolution du paramètre Z avec la contrainte normalisée  $\sigma/\mu$ .

La Figure 3.12 représente la variation du paramètre de Zener-Hollomon avec la contrainte appliquée normalisée pour les essais avec sauts de vitesse (points noirs) et la relaxation (ligne rouge). Pour  $\sigma/\mu = 0,008$ , le paramètre de Zener-Hollomon est de l'ordre de  $3 \cdot 10^5$ . Cette valeur définit la transition entre les deux régions mentionnées précédemment. Nous remarquons par ailleurs que l'essai de relaxation correspond bien à des valeurs de  $Z < 3 \cdot 10^5$ , c'est-à-dire à la région II.

Dans les régions I et II, la déformation du cuivre nanocristallin se déroule de la façon suivante :

- (i) émission de dislocations par les joints de grains
- (ii) propagation des dislocations à l'intérieur des grains sans qu'aucun obstacle ne vienne s'opposer à leur mouvement
- (iii) interaction des dislocations avec les joints de grains
- (iv) accommodation des dislocations dans les zones intergranulaires

Tant les simulations numériques [Van Swygenhoven '99] que les observations expérimentales [Champion '05] semblent montrer que l'émission des dislocations par les joints de grains est à l'origine de la transition élasto-plastique. Les premiers stades de la nucléation d'un segment de dislocation étant thermiquement activés [Asaro '05], cela pourrait expliquer la dépendance de la limite d'élasticité avec la température.

La déformation à l'état quasi-stationnaire est, quant à elle, contrôlée par l'activité des dislocations près ou dans les zones intergranulaires :

Pour les températures faibles et/ou les vitesses de déformation élevées (région I), l'accommodation semble être le processus limitant. L'accommodation d'une dislocation dans la zone intergranulaire implique l'incorporation de la dislocation et donc une relaxation de son champ de contrainte dans le joint. Elle se fait soit par dissociation en dislocations intergranulaires, soit par délocalisation du cœur [Priester '97]. Les dislocations émises

s'accumulent près des joints de grains, qui constituent les premières barrières à leur mouvement, où elles forment des empilements. La dislocation de tête s'incorpore dans le joint. La dislocation suivante ne pourra y entrer que lorsque la première dislocation aura relaxé son champ de contrainte dans le joint. L'état quasi-stationnaire est atteint lorsque le taux d'émission et la vitesse d'accommodation des dislocations s'équilibrent pour conduire à un nombre de dislocations constant dans les empilements. Plus il est élevé, plus la contrainte d'écoulement sera élevée. Couzinié a observé un tel mécanisme lors de la déformation in situ, à température ambiante, d'un bicristal de cuivre [Couzinié]. Par ailleurs, l'existence d'empilements a été révélée sur le cuivre nanostructuré étudié ici [Champion '05] ainsi que dans un grain de cuivre de 24 nm de diamètre lors d'une déformation in situ dans le MET [Youssef '05]. Dans les grains les plus gros, si la densité de dislocations devient trop importante, du glissement dévié peut se produire, conduisant à des enchevêtrements de dislocations. Ces enchevêtrements ont été mis en évidence après déformation à température ambiante [Langlois '03] et à 120°C (chapitre II).

Les joints de grains constituent donc des obstacles au mouvement des dislocations d'autant plus important que l'incorporation des dislocations va y être difficile : le matériau nanomcristallin est plus dur que son homologue microcristallin.

Pour les températures modérées et/ou les vitesses de déformation faibles (région II), le phénomène d'incorporation des dislocations dans le joint, dont la cinétique est gouvernée par la diffusion, est plus rapide : les empilements n'ont plus le temps de se former. L'accommodation accélérée des dislocations intragranulaires conduit à une mobilité accrue des dislocations intergranulaires qui contribuent au glissement aux joints de grains. Dans ce cas, les zones intergranulaires jouent le rôle de puits de dislocations ce qui peut expliquer l'adoucissement du nanomatériau par rapport au matériau microcristallin.

### 3.5. Synthèse

L'analyse de nos résultats vis-à-vis deux modèles, l'un macroscopique (modèle de Conrad), l'autre mésoscopique (modèle de Li) tend à montrer que l'interaction dislocation – joint de grains se produit de la façon suivante :

- formation d'empilements de dislocations contre les joints
- incorporation et accommodation dans le joint de la dislocation en tête d'empilement
- propagation des dislocations intergranulaires dans le joint, provoquant du glissement aux joints

L'interaction dislocation – joint de grains est contrôlée par la cinétique d'incorporation des dislocations dans le joint, elle-même gouvernée par la diffusion intergranulaire. Elle dépend des conditions expérimentales ( $\dot{\epsilon}$ , T) ainsi que de la structure et de la chimie des joints de grains.



## 4. Elaboration de Cu massif nanostructuré dopé avec Ag

### 4.1. Intérêt du matériau

#### 4.1.1. Pourquoi doper le cuivre nanostructuré ?

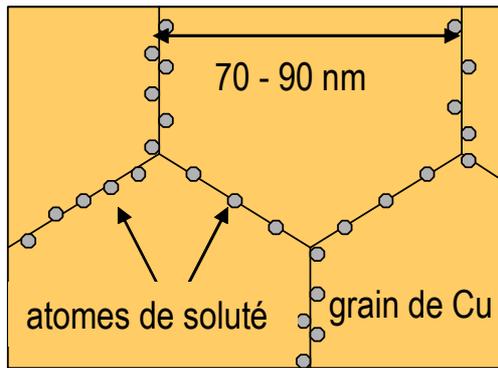
L'objectif de l'étude menée sur le cuivre nanocristallin réside dans une meilleure compréhension des mécanismes régissant la déformation plastique des métaux nanostructurés. L'étude du comportement mécanique sous différentes conditions a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des joints de grains dans la déformation plastique, qu'ils agissent en tant qu'obstacles ou puits pour les dislocations. La nature du joint de grains (relaxé ou hors équilibre, joint général, sous-joint ou paroi de macle) semble influencer les propriétés du matériau. Cependant, les hypothèses sur les mécanismes émises au chapitre III nécessitent d'être confortées par des études supplémentaires. Pour cela, l'une des voies envisagées consiste à modifier la nature chimique des joints de grains en les dopant avec un élément étranger. Une comparaison entre les propriétés mécaniques du cuivre nanocristallin dopé et celles du cuivre pur nanocristallin devrait donner des informations complémentaires sur les mécanismes de la déformation. De plus, le soluté introduit dans les joints de grains peut servir d'inhibiteur de croissance de grains. Le comportement mécanique pourrait ainsi être exploré sur une plus large gamme de températures. En particulier, des essais pourront être réalisés pour des températures normalisées supérieures à  $0,3T_F$ .

L'ajout d'un élément étranger se révèle donc être une bonne solution, à la fois en tant que traceur au niveau du joint pour l'étude des propriétés mécaniques mais aussi en tant qu'inhibiteur de croissance. Quelques études ont déjà été menées sur l'élaboration de nanoparticules de cuivre dopé avec du bismuth par condensation dans un gaz inerte [Haubold '93; Konrad '96]. Elles ont montré que le bismuth ségrégeait dans les joints de grains et que sa présence retardait la croissance de grains. Elle est initiée à  $125^\circ\text{C}$  pour le cuivre dopé au lieu de  $75^\circ\text{C}$  pour le cuivre pur. Cependant, ces études se sont limitées à l'élaboration et à la compaction des poudres. Aucun résultat sur l'obtention d'un massif nanostructuré de cuivre dopé n'est rapporté à ce jour dans la littérature.

#### 4.1.2. Quel soluté pour quelle nanostructure ?

##### 4.1.2.1. La nanostructure souhaitée

La nanostructure recherchée est représentée sur la Figure 4.1. Elle consiste en une matrice de cuivre pur dont les joints de grains sont décorés par des atomes de soluté.



**Figure 4.1 :** Nanostructure attendue pour les échantillons massifs de cuivre nanocristallin dopé avec de l'argent

L'élaboration d'une telle nanostructure doit répondre à deux objectifs :

(i) identifier le rôle des joints de grains sur les mécanismes de la déformation en modifiant leur nature chimique. Il est donc préférable que les atomes de soluté se concentrent au niveau des joints pour jouer un rôle de traceur et que la matrice en contienne un minimum.

(ii) augmenter la stabilité thermique du cuivre nanocristallin.

Ces deux objectifs pourront être atteints si la présence du soluté dans les joints de grains conduit à un abaissement de l'énergie interfaciale  $\gamma$ . Selon Weismüller, l'abaissement de l'énergie de joint de grains est donnée par la relation (4.1) [Weismüller '93]. Le formalisme thermodynamique conduisant à cette relation est détaillé dans l'annexe A.

$$\gamma_{gb} = \gamma_{gb}^0 - \Gamma_{b0} (RT \ln(x_{\beta}^M) - \Delta H_{seg}) \quad (4.1)$$

avec  $\gamma_{gb}$  l'énergie du joint contenant des atomes de soluté  
 $\gamma_{gb}^0$  l'énergie du joint dans le matériau pur  
 $\Gamma_{b0}$  la quantité d'excès d'atomes de soluté dans le joint à saturation  
 $\Delta H_{seg}$  l'énergie de ségrégation  
 $x_{\beta}^M$  la fraction atomique de soluté  $\beta$  dans la matrice M

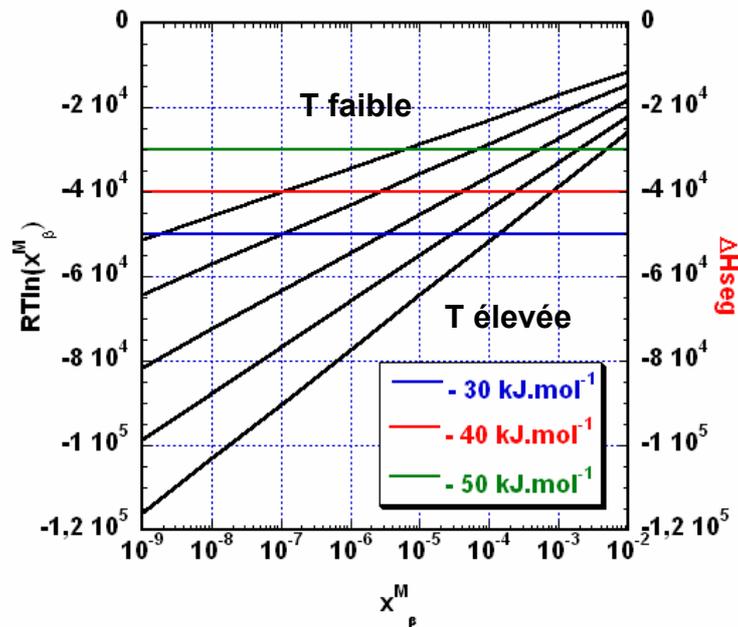
D'après la relation ci-dessus, pour que l'énergie du joint soit abaissée, l'inégalité suivante doit être vérifiée :

$$RT \ln(x_{\beta}^M) > \Delta H_{seg} \quad (4.2)$$

Or, deux grandeurs s'opposent :

- l'enthalpie de ségrégation :  $\Delta H_{seg} < 0$
- la solubilité du soluté en matrice :  $x_{\beta}^M < 1$  soit  $\ln(x_{\beta}^M) < 0$ .

La Figure 4.2 donne un exemple de résolution graphique de l'inégalité précédente. Les courbes en noir représentent la variation de  $RT\ln(x_\beta^M)$  en fonction de  $x_\beta^M$  pour différentes températures. Les droites en couleur définissent 3 valeurs de l'énergie de ségrégation : -30, -40 et -50  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pour une énergie de ségrégation donnée, l'inégalité (4.2) est vérifiée lorsque la courbe en noire est au-dessus de la droite en couleur considérée.



**Figure 4.2 :** (a) Résolution graphique de l'inégalité (4.2) pour différentes températures et différentes énergies de ségrégation

Pour une énergie de ségrégation donnée, la solubilité minimale de soluté dans la matrice nécessaire pour que l'énergie du joint commence à être abaissée augmente avec la température. A T fixée, la Figure 4.2 montre qu'une faible solubilité du soluté dans la matrice doit être compensée par une énergie de ségrégation élevée et inversement. A température ambiante, la solubilité en matrice nécessaire pour abaisser l'énergie du joint est cependant négligeable puisqu'elle est inférieure à 0,001% pour les trois valeurs de l'énergie de ségrégation représentées.

Afin de s'approcher le plus possible de la nanostructure de la Figure 4.1, l'énergie de ségrégation de l'élément dopant devra donc être élevée.

La diminution de l'énergie du joint sous l'effet de la ségrégation d'atomes de soluté est indispensable pour que l'objectif (ii) soit atteint c'est-à-dire pour que la croissance de grains soit limitée.

En effet, pour un polycristal, l'énergie libre de Gibbs totale du système est donnée par :

$$G = \sum_i \mu_i N_i + \gamma_{gb} A \quad (4.3)$$

avec  $\mu_i$  le potentiel chimique de la phase  $i$   
 $N_i$  le nombre d'atomes de la phase  $i$   
 $\gamma_{gb}$  l'énergie du joint de grains par unité d'aire  
 $A$  l'aire totale de l'interface

En utilisant la relation de Gibbs-Duheim pour  $P$  et  $T$  constantes, il en résulte que la différentielle de l'énergie libre totale de Gibbs pour un polycristal s'écrit :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \gamma_{gb} dA \quad (4.4)$$

En supposant le système fermé, c'est-à-dire  $dN_i^M = -dN_i^{JdG}$ , où  $dN_i^M$  et  $dN_i^{JdG}$  désignent la variation du nombre d'atomes respectivement en matrice et dans la zone intergranulaire, il vient :

$$dG = \gamma_{gb} dA \quad (4.5)$$

L'énergie du joint de grains est toujours positive. D'après l'équation (4.5), la croissance de grains constitue la seule force motrice permettant d'abaisser l'énergie libre totale du polycristal. Seule une énergie de joint nulle permettrait d'inhiber totalement le processus de croissance. Par contre, un abaissement substantiel de  $\gamma$  par ségrégation d'un atome étranger peut permettre de retarder et de limiter ce phénomène.

#### 4.1.2.2. Conclusion sur les conditions requises pour le soluté

D'après le paragraphe précédent, le système cuivre-soluté choisi doit présenter les caractéristiques suivantes :

- une forte tendance à la démixtion pour limiter au maximum la présence du soluté dans la matrice. Bien que cela aille à l'encontre d'un abaissement optimisé de l'énergie des joints (relation (4.1)), cette condition est nécessaire pour s'affranchir des effets de la matrice dans l'étude des propriétés mécaniques.

- une énergie de ségrégation intergranulaire élevée. Une forte tendance à la ségrégation signifie qu'il existe une affinité forte entre le soluté et le joint de grains. Cette condition est nécessaire pour abaisser l'énergie du joint et compenser l'effet néfaste de la faible concentration en matrice du soluté. Une énergie de ségrégation élevée résulte généralement d'un désaccord important dans les rayons atomiques du solvant et du soluté.

- la ségrégation est un phénomène qui se produit dans une gamme de températures restreinte. La diffusion du soluté dans la matrice doit être thermiquement activée mais sa

limite de solubilité dans la matrice doit rester faible. La température de croissance de grains étant abaissée dans les nanomatériaux, il faut que le processus de ségrégation se produise avant tout autre effet néfaste.

- en vue de l'étude du comportement mécanique, la ségrégation du soluté dans les joints de grains ne doit pas conduire à une fragilisation mécanique des zones intergranulaires.

### 4.1.3. Choix du système cuivre-argent

#### 4.1.3.1. Une forte tendance à la démixtion

Le diagramme de phase à l'équilibre du système Cu-Ag est présenté sur la Figure 4.3. Le cuivre et l'argent sont deux métaux de structure cubique à faces centrées qui présentent une forte tendance à la démixtion. Les phases à l'équilibre sont le liquide, une phase riche en Ag, avec une solubilité maximale de Cu de 14,1% at., une phase riche en Cu avec une solubilité maximale de Ag de 4,9% at.. Un point eutectique pour 39,9% at. en Cu existe à 779°C. La solubilité de l'argent dans le cuivre à température ambiante est négligeable. Aucune valeur précise n'est disponible dans la littérature. Elle commence à devenir significative à partir de 200°C où elle atteint 0,05%.

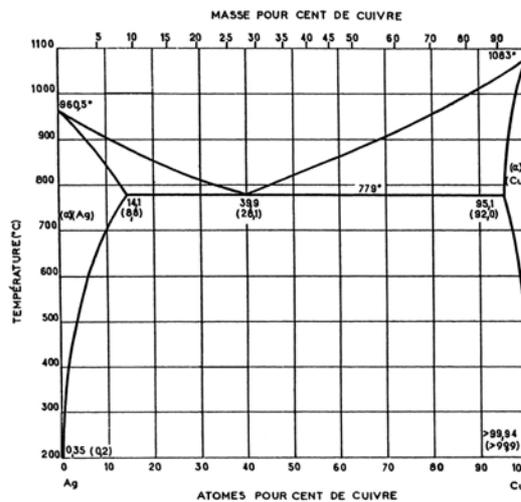


Figure 4.3 : Diagramme de phase du système Cu-Ag [Hertz].

La forte tendance à la démixtion du système Cu-Ag résulte de l'enthalpie de mélange positive entre Cu et Ag. Chaque atome préfère s'entourer d'atomes de son espèce. Cette enthalpie de mélange positive est à l'origine de la forte énergie de ségrégation de Ag dans Cu.

#### 4.1.3.2. Ségrégation de Ag dans Cu

Nous avons vu dans le paragraphe 4.1.2.2 que le soluté choisi doit avoir une énergie de ségrégation élevée. Celle-ci dépend de différents facteurs tels que la solubilité maximale du

dopant en volume, l'abaissement de l'énergie de joint sous l'effet du soluté ou encore la taille de l'atome de soluté. Une étude menée par dynamique moléculaire sur l'influence du soluté sur l'énergie de ségrégation dans un bicristal de cuivre a montré que, lorsque le rapport  $R_{\text{soluté}}/R_{\text{Cu}}$  augmentait de 1,6 à 2,8, l'énergie de ségrégation était multipliée par 5 [Millett '05]. Le rayon d'un atome d'Ag est de 1.75Å alors que celui d'un atome de Cu est de 1.57Å ce qui donne un rapport  $R_{\text{Ag}}/R_{\text{Cu}}$  égal à 1.1. Les atomes d'argent vont donc avoir tendance à ségréger vers les joints de grains afin de relaxer l'énergie de déformation élastique générée par la différence de taille.

Plusieurs études ont été menées afin de déterminer l'énergie de ségrégation de l'argent dans le cuivre. La valeur moyenne de l'enthalpie de ségrégation obtenue expérimentalement, soit par des mesures de coefficients de diffusion, soit à partir des enthalpies de ségrégation en surface, est de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [Bernardini '96; Divinski '01]. Les valeurs calculées par des techniques de modélisation sur des joints spéciaux du cuivre sont en accord avec les mesures expérimentales puisqu'elles varient entre  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $-60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  selon le type de joint de grains et le site au sein du joint considéré [Menyhard '94; Creuze '02]. A titre comparatif, l'enthalpie de ségrégation de Au dans Cu est de  $-9.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [Surholt '94]; celle de Bi dans Cu est de  $-53 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [Divinski '04]. C'est l'enthalpie de ségrégation la plus élevée d'un élément dans le cuivre.

Le facteur de ségrégation  $s$  rend compte de l'enrichissement du joint de grains en atomes de soluté par rapport à la matrice. Divinski et al. l'ont mesuré pour le système Cu-Ag [Divinski '01] :

$$s = \frac{c_{\text{JdG}}}{c_v} = 1,6 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{39500}{RT}\right) \quad (4.6)$$

où  $c_{\text{JdG}}$  et  $c_v$  désignent les concentrations de soluté respectivement dans les joints de grains et en volume.

Le facteur de ségrégation rend compte de l'aspect thermodynamique de la ségrégation. Thermodynamiquement, plus la température est faible, plus la ségrégation est importante. Or, pour que les atomes d'argent puissent ségréger dans les zones intergranulaires, il faut également que la cinétique le permette. McLean a proposé une estimation du temps au bout duquel 90% des atomes pouvant ségréger se trouvent effectivement dans le joint de grains [Mc Lean '57].

$$t_{90} = 30,8 \frac{s^2 \delta_b^2}{4D_v} \quad (4.7)$$

avec  $\delta_b$  l'épaisseur du joint

$D_v$  le coefficient de diffusion en volume du soluté dans le solvant

L'expression (4.7) ne constitue qu'une estimation établie pour des matériaux microcristallins, en supposant que l'épaisseur du joint est négligeable devant la taille des grains.

Les valeurs de  $t_{90}$  calculées pour différentes températures sont présentées dans le Tableau 4.1. Le coefficient de diffusion en volume utilisé a été calculé à partir des valeurs suivantes [Schumacher '89] :  $D_0 = 6.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $Q = 193 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

température	T < 400°C	400°C	450°C	500°C
$t_{90}$	Infini	13 h	20 mn	1 mn

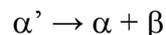
**Tableau 4.1 :** Temps nécessaire pour faire ségréger 90% des atomes d'Ag aux joints de grains

Le modèle de McLean prévoit que la saturation en Ag des joints de grains est obtenue dans des temps raisonnables à partir de 400°C. Les valeurs calculées à partir de la relation (4.7) ne constituent qu'une approximation. En effet, les études expérimentales menées sur la ségrégation ont montré que, dans la plupart des cas, le temps nécessaire pour atteindre la ségrégation d'équilibre aux joints de grains était inférieur à la valeur prévue par le modèle. Cela signifie que la saturation des joints pourrait être obtenue pour des températures inférieures à 400°C dans des temps raisonnables. Ce résultat est encourageant car il faut que l'argent puisse ségréger avant que la croissance de grains ne produisent, c'est-à-dire 250°C dans le cas du cuivre pur.

### 4.1.3.3. Ségrégation *versus* précipitation

#### 4.1.3.3.1. La précipitation *discontinue*

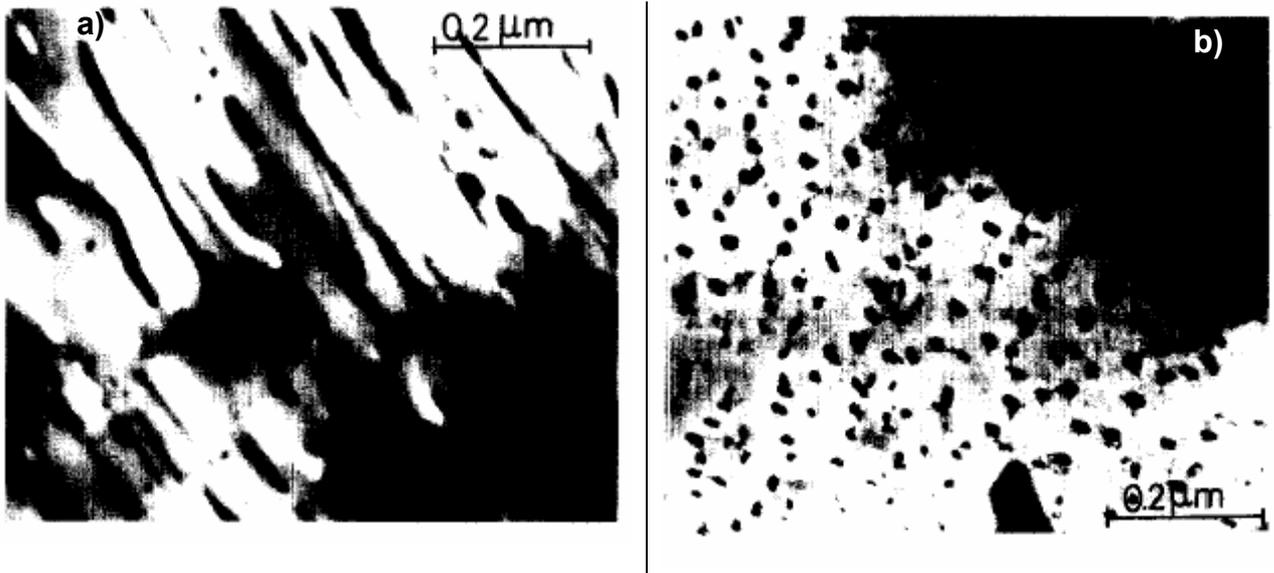
La précipitation discontinue résulte de l'action conjuguée de la précipitation hétérogène aux joints de grains et de la migration des joints dans la matrice à l'origine de la croissance des précipités. Elle transforme une solution solide sursaturée en une structure lamellaire à deux phases : l'une riche en Cu, l'autre riche en Ag. Ce phénomène favorise la croissance des grains, d'où la nécessité de l'éviter. Dans le cas des alliages Cu-Ag, la réaction de précipitation discontinue peut s'écrire :



avec  $\alpha'$  la solution solide sursaturée riche en Cu

$\alpha$  la matrice riche en Cu mais appauvrie en Ag par rapport à la phase de départ

$\beta$  la phase riche en Ag



**Figure 4.4 :** Micrographies MET obtenues sur un alliage de Cu - 4% at. Ag après un recuit à 330°C . Les micrographies (a) et (b) correspondent à deux orientations différentes de la lame [Gupta '98].

A titre d'exemple, la morphologie des précipités obtenus après un recuit à 330°C sur un alliage micrométrique de Cu - 4% at. Ag, est présentée sur la Figure 4.4. La phase  $\beta$  consiste en des fibres de 25 nm de diamètre espacées entre elles d'une centaine de nanomètres. Dans cette étude, la précipitation discontinue est observée entre 300°C et 650°C.

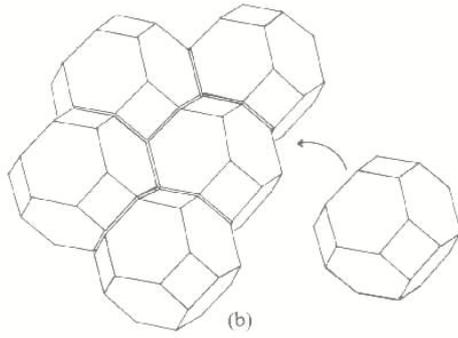
Afin d'obtenir la nanostructure recherchée, il va donc falloir choisir judicieusement la quantité d'Ag à introduire dans l'alliage pour éviter le phénomène de précipitation discontinue. Pour cela, il faut connaître la teneur en Ag nécessaire pour saturer les joints de grains.

#### 4.1.3.3.2. *Quelle teneur en Ag pour saturer les joints de grains ?*

##### Présentation du modèle utilisé :

La microstructure souhaitée consiste en une matrice de grains nanométriques de cuivre pur dont les joints de grains sont décorés par des atomes d'argent (Figure 4.1). Afin d'estimer la teneur en Ag à introduire pour saturer uniquement les zones intergranulaires en élément dopant, nous avons établi le modèle suivant.

Considérons des grains ayant la forme de tétrakaïdcaèdres [Palumbo '90]. Les facettes hexagonales correspondent aux joints de grains alors que les facettes carrées rendent compte des points triples (Figure 4.5).



**Figure 4.5 :** Grains ayant la forme de tétraédécahédres

La fraction volumique de la zone intercrystalline s'écrit :

$$\frac{V^{IC}}{V_{total}} = 1 - \left( \frac{d - \delta_b}{d} \right)^3 \quad (4.8)$$

avec  $V^{IC}$  volume de la zone intercrystalline  
 $V_{total}$  volume total  
 $d$  taille de grains  
 $\delta_b$  l'épaisseur d'un joint

La surface intergranulaire s'écrit alors :

$$S_{IC} = \frac{V_{IC}}{2\delta_b} = \frac{V_{total}}{2\delta_b} \left[ 1 - \left( \frac{d - \delta_b}{d} \right)^3 \right] = \frac{V_{total}}{2\delta_b} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\delta_b}{d} \right)^3 \right] \quad (4.9)$$

soit, en faisant un développement limité au premier ordre :

$$S_{IC} \approx \frac{V_{total}}{2\delta_b} \left[ 1 - \left( 1 - 3 \frac{\delta_b}{d} \right) \right] \approx \frac{3V_{total}}{2d} \quad (4.10)$$

Etant données les très faibles quantités d'Ag que l'on souhaite introduire, on suppose :

$$V_{total} = \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}} \approx \frac{N_{total} M_{Cu}}{\rho_{Cu} N_A} \quad (4.11)$$

avec  $M_{Cu}$  la masse molaire du cuivre  
 $N_{total}$  le nombre total d'atomes  
 $\rho_{Cu}$  la densité du cuivre  
 $N_A$  le nombre d'Avogadro

En supposant que tous les atomes d'argent ségrégent au niveau des joints de grains et que tous les sites de ségrégation sont équivalents, il vient :

$$\frac{N_{Ag}}{S_{IC}} = \frac{x_{Ag} N_{total}}{S_{IC}} = \frac{2x_{Ag} \rho_{Cu} N_A d}{3M_{Cu}} \quad (4.12)$$

Connaissant le nombre d'atomes d'Ag nécessaires pour saturer le joint de grains, il est ainsi possible d'estimer la fraction volumique totale d'Ag,  $x_{Ag}$ , à introduire dans le cuivre. Cette relation est particulièrement intéressante puisqu'elle montre la dépendance avec la taille de grain, de la quantité d'argent à introduire pour saturer les joints.

#### Estimation du nombre de sites par unité de surface :

Il existe très peu de résultats expérimentaux sur la ségrégation interfaciale de Ag dans Cu. Il est donc assez difficile d'estimer, de façon réaliste, la valeur de  $N_{Ag}/S_{IC}$  correspondant à la saturation des joints de grains. Nous avons initialement supposé que la saturation des zones intergranulaires correspondait à la formation d'une monocouche atomique du soluté au niveau du joint de grains. Selon Hondros et Seah [Hondros '77], une monocouche atomique contient  $V^{-2/3}$  atomes de dopant par unité de surface, où V désigne le volume atomique de l'atome ségrégeant. En utilisant cette définition, nous obtenons  $\frac{N_{Ag}}{S_{IC}} = 12,6 \text{ at.nm}^{-2}$ .

En prenant  $d=50 \text{ nm}$  (ce qui correspond à la taille des particules synthétisées) et en utilisant la relation (4.12), il vient  $x_{Ag} = 0,45\%$ .

Cette valeur est très certainement supérieure à la teneur en Ag réellement nécessaire pour saturer les joints de grains. En effet, plusieurs études sur la ségrégation de Ag dans Cu ont montré qu'en général, la limite de solubilité au niveau des joints de grains était bien inférieure à une monocouche [Bruley '99; Divinski '01]. Bruley et al., par exemple, ont montré que la moyenne d'occupation des joints était de l'ordre de  $4 \text{ at.nm}^{-2}$  soit 0,3 monocouche. La composition limite que nous avons calculée nous permet cependant d'avoir un ordre de grandeur des nuances d'alliages-mère à préparer pour l'étude. Il va être important de ne pas dépasser cette composition afin d'éviter la précipitation discontinue.

#### **4.1.3.4. Effet de Ag sur les propriétés mécaniques**

Afin de pouvoir utiliser l'élément étranger comme traceur au niveau des joints de grains pour l'étude des propriétés mécaniques, il est nécessaire que celui-ci ne modifie pas de façon drastique le comportement mécanique du matériau. Ainsi, Bi et Sb, qui présentent des énergies de ségrégation élevées dans le cuivre, ne sont pas recommandés pour l'étude que nous souhaitons mener du fait de leur fort pouvoir fragilisant. Au contraire, l'argent, bien que

ségrégant facilement dans les zones intergranulaires, ne fragilise pas le cuivre pur. Une étude fine, par spectroscopie de perte d'énergie, des liaisons des atomes de Cu au niveau des joints de grains a d'ailleurs montré que ces dernières étaient modifiées en présence de Bi ou de Sb alors qu'au contraire, l'Ag ne semblait pas avoir d'effet [Bruley '99]. Schweinfest et al. explique, quant à eux, cette différence de comportement par une plus grande solubilité de Ag dans Cu près des joints de grains que Bi [Schweinfest '04].

#### 4.1.3.5. Conclusion sur le système Cu-Ag

Le choix du système Cu-Ag est en adéquation avec les conditions requises pour obtenir la nanostructure souhaitée :

- la solubilité de Ag dans Cu est négligeable à température ambiante.
- l'énergie de ségrégation de Ag dans Cu est de l'ordre de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- la teneur maximale d'Ag à introduire dans le matériau pour former une monocouche atomique au niveau des joints est estimée à 0,45% at.
- la ségrégation de Ag dans les zones intergranulaires du cuivre n'entraîne pas de fragilisation du matériau.

## 4.2. Préparation des poudres

### 4.2.1. L'alliage-mère

#### 4.2.1.1. Elaboration des barreaux

Les alliages-mère de Cu(Ag) sont préparés à partir de Cu OFHC et de fil d'Ag commercial, recuit, pur à 99,99% (société Goodfellow). Une analyse semi-quantitative par ICP/OES a permis de déterminer le taux et la nature des impuretés présentes dans chacun des deux métaux. L'ICP/OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectroscopy) est une technique de spectrométrie d'émission qui permet de mesurer la lumière émise par des atomes ou des ions excités. Quand la température est suffisante, des électrons passent d'un niveau stable  $E_1$  à un niveau excité  $E_2$ . Une émission lumineuse se produit au moment où les électrons retournent à leur niveau fondamental. L'échantillon à analyser est mis en solution puis il est injecté dans un nébuliseur qui le transforme en aérosol. Le plasma provoque alors une excitation et/ou une ionisation des atomes constituant l'échantillon. En retournant à leur état fondamental, les atomes émettent des radiations caractéristiques. Les photons ainsi émis sont collectés par le détecteur et convertis en signaux électroniques. L'analyse est qualitative et quantitative.

Les teneurs en impuretés (en ppm) contenant dans le cuivre et l'argent utilisés pour l'élaboration sont présentés dans le Tableau 4.2.

élément	Ag	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	Sn	Zn
Cu	10	<1	<0,01	<0,1	-	8	4	61	7	-	7
Ag	-	<1	<0,01	12	60	70	<0,04	24	20	300	4

**Tableau 4.2 :** Nature et teneurs en ppm, mesurées par analyse semi-quantitative par ICP/OES, des impuretés présentes dans Cu et Ag de départ

De petits lingotins d'environ 30g sont préparés par fusion par induction haute fréquence en lévitation à partir du cuivre et de l'argent purs. Etant données les faibles masses d'Ag mises en jeu, le fil d'Ag nécessaire pour la préparation de l'alliage est encapsulé dans un lingotin de cuivre préalablement décapé à l'acide nitrique concentré. Ce dispositif permet d'assurer un bon mélange entre les deux métaux lors de la fusion. Les lingotins d'alliage ainsi obtenus sont ensuite mis en forme par fusion de zone sous hélium, sur une nacelle en cuivre refroidie à l'eau. Pour terminer, le barreau élaboré est laminé afin d'obtenir un barreau d'alimentation de 6 à 6,5 mm de diamètre.

#### 4.2.1.2. Caractérisation des alliages-mère

##### Composition chimique :

Trois nuances d'alliage-mère sont préparées : 0,05%, 0,15% et 0,30% atomique soit 0,085%, 0,25% et 0,5% massique. Les teneurs en Ag choisies sont inférieures à la limite maximale de solubilité des joints de grains calculée précédemment. La teneur précise en Ag de chacun des barreaux est contrôlée par ICP/OES. Nous avons également vérifié l'homogénéité chimique le long du barreau le plus enrichi en Ag. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3. Les teneurs dosées sont données en % massique.

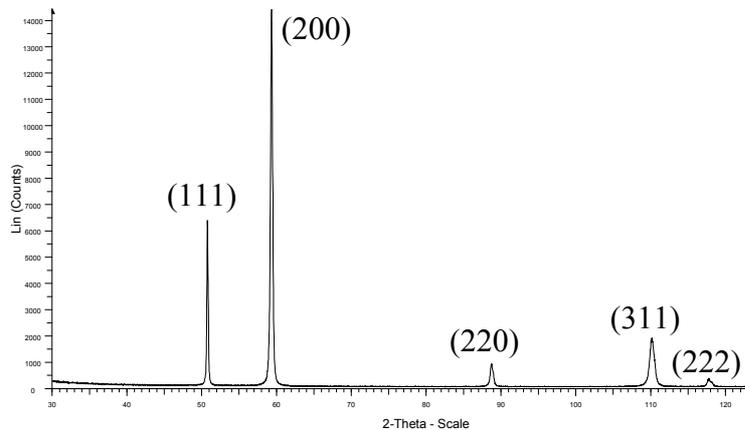
échantillon	teneur en Ag souhaitée	teneur en Ag mesurée	
barreau A	0,085%	0,087 ± 0,005 %	
barreau B	0,25%	0,228 ± 0,009 %	
barreau C	0,5%	début	0,475 ± 0,011 %
		milieu	0,463 ± 0,012 %
		fin	0,467 ± 0,017 %

**Tableau 4.3 :** Composition massique des barreaux d'alimentation préparés

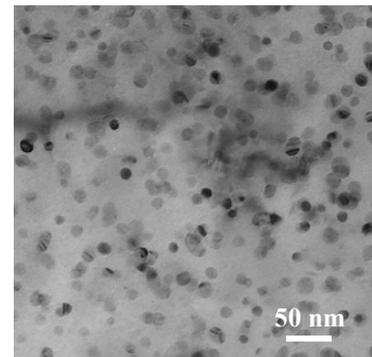
Le Tableau 4.3 montre que la composition des alliages-mère préparés est proche de celle qui était attendue. De plus, l'élaboration des barreaux d'alimentation n'induit pas d'hétérogénéités chimiques à l'échelle macroscopique. Les prélèvements effectués à trois endroits différents du barreau C donnent la même teneur en Ag.

Caractérisation microstructurale :

La répartition de l'argent au sein d'un barreau est caractérisée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission.



**Figure 4.6 :** Diffractogramme de rayons X pour le barreau d'alimentation contenant 0,30% at. Ag



**Figure 4.7 :** Micrographie MET du barreau d'alimentation contenant 0,30% at Ag.

Le spectre de diffraction présenté sur la Figure 4.6, met en évidence les 5 raies caractéristiques de la structure cubique à faces centrées du cuivre. L'intensité anormalement élevée de la raie (200) provient de la texture issue du laminage du barreau. Aucune raie caractéristique de l'argent n'est détectée. Le paramètre de maille, calculé à l'aide du logiciel EVA, est égal à  $a = 0,36175 \pm 0.00001$  nm, c'est-à-dire 0,05% supérieur au paramètre de maille du Cu pur ( $a = 0,36156$  nm).

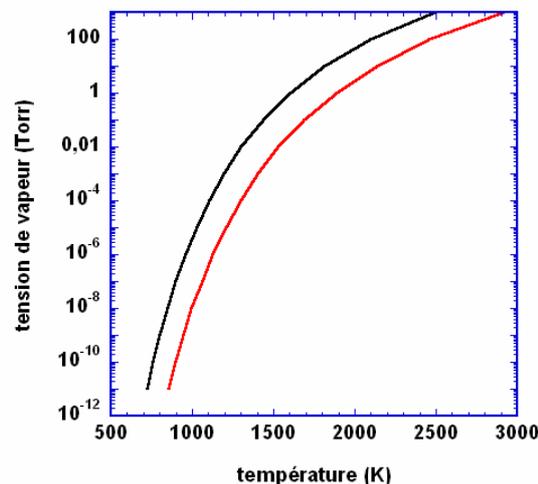
La micrographie de la Figure 4.7 obtenue par microscopie électronique en transmission met en évidence l'existence de précipités. Par comparaison avec la micrographie (b) de la Figure 4.4, il s'agit probablement de précipités riches en Ag résultant de la précipitation discontinue. Ce résultat n'est pas surprenant : pour la taille de grains micrométrique du barreau, la teneur en Ag est supérieure à la limite de saturation des joints. De plus, la fusion de zone effectuée lors de l'élaboration se fait à une température appropriée pour l'initiation de ce phénomène.

## 4.2.2. Synthèse des nanopoudres d'alliage

### 4.2.2.1. Défi pour l'élaboration de nanopoudres d'alliage

Les nanopoudres sont élaborées par fusion en milieu cryogénique, technique qui repose sur le phénomène de l'évaporation-condensation [Bigot '93]. L'élaboration de nanopoudres, bien maîtrisée pour les métaux purs de transition, se heurte, dans le cas d'un alliage, à la différence de tensions de vapeur des métaux le constituant. Un enrichissement des poudres en l'un des éléments est attendu ainsi qu'une dérive dans le temps de la composition de la goutte donc des particules. Par conséquent, il est difficile de prévoir à l'avance la composition des nanoparticules qui seront obtenues à partir d'un alliage-mère de composition connue.

La Figure 4.8 rend compte de la variation de la tension de vapeur de Cu et Ag en fonction de la température [Honig '62].



**Figure 4.8 :** Variation de la tension de vapeur de Ag et Cu en fonction de la température

A T fixée, la tension de vapeur de Ag est supérieure à celle de Cu. En supposant que l'alliage Cu-Ag se comporte comme un mélange idéal, cela signifie que l'argent s'évapore plus vite que le cuivre : les poudres synthétisées devraient donc être enrichies en Ag comparativement à l'alliage-mère.

Une étude sur l'élaboration de nanopoudres d'alliage a déjà été menée au laboratoire sur le système Fe-Ni [Duhamel '05]. Pour ce système, la tension de vapeur du fer est supérieure à celle du nickel. Cependant, l'évaporation pendant 1 minute d'alliages-mère de compositions comprises entre 10 et 50% at. en Fe a mis en évidence l'existence d'un pseudo-azéotrope pour  $x_{Fe}=29,5\%$ . Pour  $x_{Fe} < 29,5\%$ , les poudres sont enrichies en nickel alors que pour  $x_{Fe} > 29,5\%$ , elles sont enrichies en fer. Il n'existe donc qu'une seule teneur en fer,  $x_{Fe}=29,5\%$ , pour laquelle aucune dérive de composition n'est observée entre les nanopoudres synthétisées et l'alliage-mère.

Au vu des ces résultats, il paraît donc impossible de connaître à l'avance la composition des nanoparticules de Cu-Ag que nous allons synthétiser, ni le sens selon lequel se fera la dérive de composition.

#### 4.2.2.2. La fusion en milieu cryogénique

Un schéma du dispositif utilisé pour la fusion en milieu cryogénique est présenté sur la Figure 4.9.

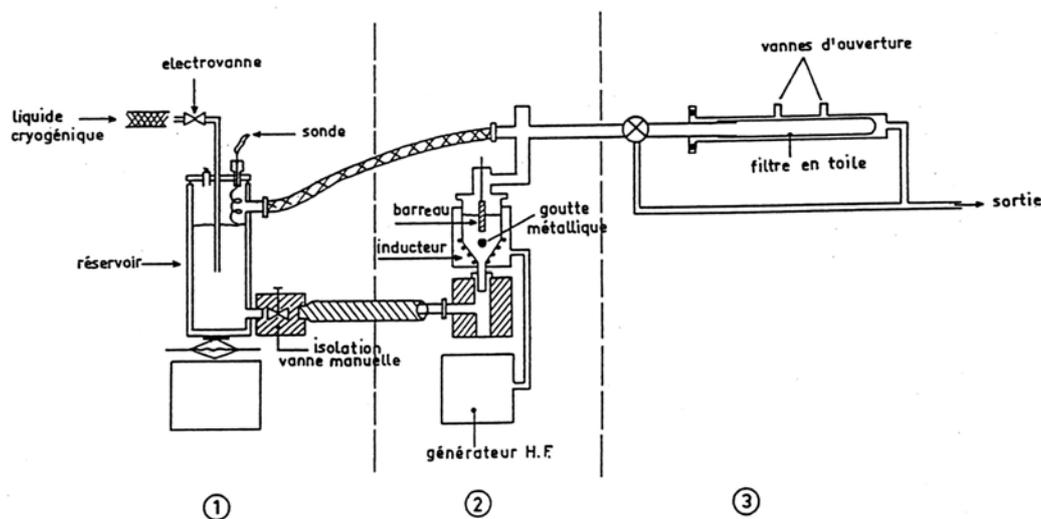
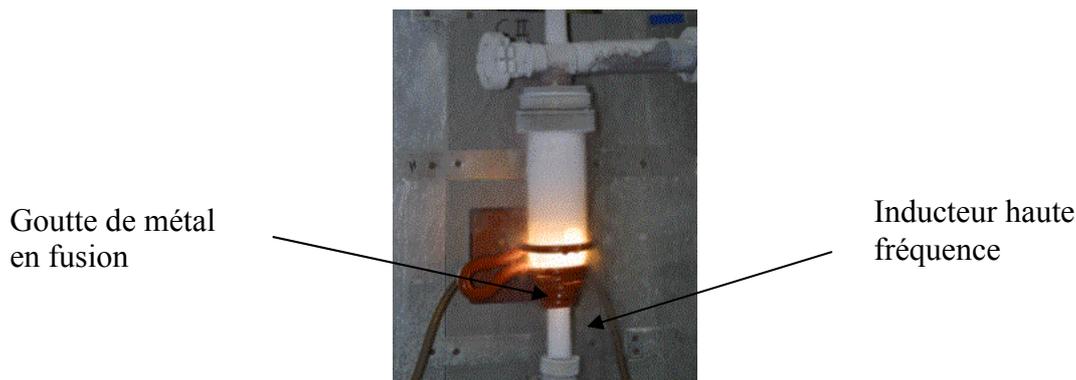


Figure 4.9 : Schéma du montage pour la fusion en milieu cryogénique

L'enceinte d'évaporation est constituée d'un tube en silice transparente entouré par un inducteur haute fréquence de forme conique qui assure la fusion et la lévitation. Un lingotin d'environ 30 g de l'alliage à évaporer est placé à l'intérieur de cette enceinte (Figure 4.10). La goutte d'alliage en fusion surchauffée est maintenue en lévitation dans l'azote liquide. Afin que sa position dans l'inducteur ne varie pas, elle est régulièrement alimentée à l'aide du barreau d'alliage-mère. Une couche de caléfaction se forme entre le métal et le liquide froid. La pression de vapeur métallique autour de la goutte est de l'ordre de 0,1 Torr, ce qui correspond à une température de l'ordre de 1800°C. A l'intérieur de cette couche, des particules ultra-fines d'alliage se condensent spontanément. Elles sont alors entraînées par le liquide cryogénique puis par le gaz vers deux tubes de récupération où elles sont collectées par filtration. Afin de mettre en évidence une possible dérive de la composition dans le temps, les poudres sont récupérées pendant 15 à 30 min dans un tube puis, pendant 15 à 30 min dans l'autre.



**Figure 4.10 :** Enceinte d'évaporation pour la synthèse de nanopoudres par fusion en milieu cryogénique

A l'issue de la synthèse, les poudres sont collectées et conservées dans l'hexane. Une couche de passivation se forme alors lentement à leur surface par réaction avec l'eau et l'oxygène dissous dans le solvant. Ce traitement est nécessaire avant de pouvoir manipuler les particules qui sont pyrophoriques en raison de la grande surface spécifique.

Cette technique d'élaboration permet d'obtenir des particules de très petites tailles ( $d < 100$  nm) avec un rendement raisonnable (60g/heure).

#### 4.2.2.3. Influence des conditions d'élaboration

La synthèse des nanoparticules est la première étape dans le processus d'élaboration de matériaux massifs nanostructurés. Lors de cette étape, il s'agit donc d'élaborer des particules qui soient les plus fines possibles mais qui présentent également une morphologie appropriée pour les étapes suivantes de compaction et de frittage. La compaction est, entre autres, facilitée lorsque les particules sont parfaitement sphériques et non agglomérées. Enfin, l'élaboration de massifs nanostructurés nécessite des quantités de matière relativement importantes (environ 10g). Le rendement de l'étape de synthèse des nanoparticules doit donc être suffisant pour assurer une telle production.

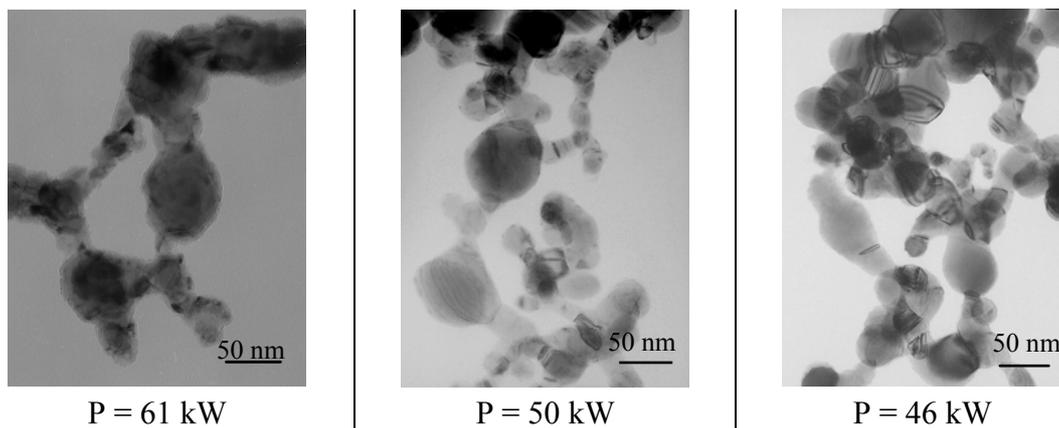
Le seul paramètre susceptible d'être modifié lors de l'élaboration des particules est la puissance apparente délivrée par le générateur haute fréquence à l'inducteur. Cette puissance est définie par  $P_{app} = U_a I_a$  où  $U_a$  et  $I_a$  désignent respectivement la tension et l'intensité de l'anode du générateur haute fréquence. Une partie de cette puissance permet de fondre le métal par effet Joule. Le reste sert à maintenir la goutte de métal en lévitation. Plus la puissance est élevée, plus la force de lévitation est importante et plus la goutte est haute dans l'inducteur. A l'inverse, si la puissance est trop faible, la lévitation n'est plus possible.

Nous avons testé trois puissances fournies à l'inducteur : 46, 50 et 61 kW. Les caractéristiques et les tailles des particules synthétisées, estimées à partir de l'élargissement des raies des diffractogrammes de rayons X, sont rapportées dans le Tableau 4.4.

Lot de poudres	Composition du barreau	Puissance (kW)	Taille début (nm)	Taille fin (nm)	Rendement (g.mn <sup>-1</sup> )
1	0,30%	61	56	71	0,52
2	0,05%	50	45	58	0,605
3	0,05%	46	46	48	0,62

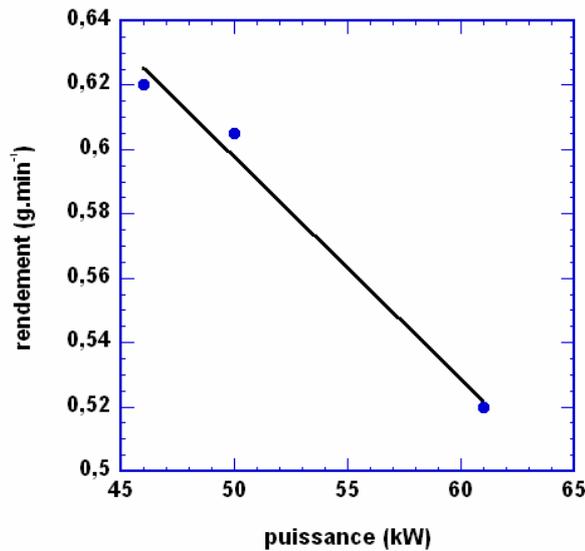
**Tableau 4.4 :** Caractéristiques des lots de poudres de Cu(Ag) préparées pour différentes puissances. Les tailles « début » et « fin » font respectivement référence à la taille des particules obtenues en début et en fin de synthèse.

Plusieurs tendances peuvent être dégagées du Tableau 4.4. Tout d'abord, la taille des particules augmente quand la puissance augmente. Cette tendance est vérifiée à la fois pour les lots de début et de fin de synthèse bien qu'elle soit particulièrement marquée pour le lot de fin. Par ailleurs, pour une puissance donnée, les particules sont plus fines en début qu'en fin de synthèse.



**Figure 4.11 :** Nanopoudres obtenues pour différentes puissances fournies à l'inducteur

La morphologie des particules obtenues est vérifiée par microscopie électronique en transmission. Les micrographies de la Figure 4.11 montrent que les particules des lots 2 et 3 (puissances les plus faibles) sont parfaitement sphériques et très peu agglomérées. Elles ne sont reliées entre elles que par des liaisons faibles du type Van der Waals. Au contraire, la forme des particules du lot 1 n'est pas vraiment définie. Les particules sont soudées entre elles par des cous de frittage. Enfin, la Figure 4.12 montre que le rendement dépend lui aussi de la puissance fournie à l'inducteur. Plus la puissance est élevée, plus le rendement est faible. Des tendances similaires dues à l'influence de la puissance lors de la synthèse ont été obtenues sur des nanopoudres de cuivre pur [Champion '03b].



**Figure 4.12 :** Evolution du rendement de la synthèse des poudres avec la puissance fournie à l'inducteur

En résumé, la puissance la plus faible que nous ayons testée (46 kW) permet d'obtenir les particules les plus fines, non agglomérées et avec le meilleur rendement.

Afin d'interpréter ces résultats, il est nécessaire de comprendre les phénomènes mis en jeu dans la couche de caléfaction entre la goutte métallique en fusion et le liquide cryogénique. Il s'agit de phénomènes hors équilibre, donc difficilement modélisables. Cependant, la description proposée ci-après permet de dégager plusieurs tendances.

Dans la couche de caléfaction, le processus de synthèse des nanoparticules se déroule en trois étapes : germination, croissance / coalescence et agglomération. La paramètre contrôlant ces trois étapes est le taux de sursaturation  $S$  défini par :

$$S = \frac{P}{P_0} \quad (4.13)$$

avec  $P$  la pression près de la goutte de métal en fusion

$P_0$  la pression de vapeur saturante

Le taux de sursaturation augmente avec la température de la goutte.

L'étape de germination est caractérisée par deux grandeurs :  $r_c$  et  $N$  qui désignent respectivement le rayon critique et le nombre de germes stables formés. Le modèle de la germination homogène montre que :

$$r_c \propto \frac{1}{\ln S} \quad \text{et} \quad N \propto S$$

D'après les relations précédentes, plus le taux de sursaturation est élevé, plus les particules formées sont petites et nombreuses.

La croissance des particules ainsi formées se produit ensuite tout au long de la zone de caléfaction. Elle résulte de l'ajout d'atomes en surface des particules et du phénomène de coalescence c'est-à-dire de chocs entre particules. Un taux de sursaturation élevé favorise l'étape de croissance car :

- le flux d'atomes arrivant en surface des particules est plus important.
- le nombre de particules formées est plus grand donc la probabilité de chocs entre particules plus élevée.
- l'épaisseur de la couche de caléfaction augmente.

Expérimentalement, le taux de sursaturation est modifié en changeant la température de la goutte c'est-à-dire en contrôlant la puissance fournie à l'inducteur. Plus la puissance est faible, plus la goutte est basse donc plus sa température est élevée. La Figure 4.13 représente les événements se produisant dans la couche de caléfaction pour deux températures différentes correspondant à deux positions de goutte dans l'inducteur. Nous supposons qu'il s'agit des deux processus se produisant respectivement pour les puissances de 46 kW et 61 kW que nous avons testées.

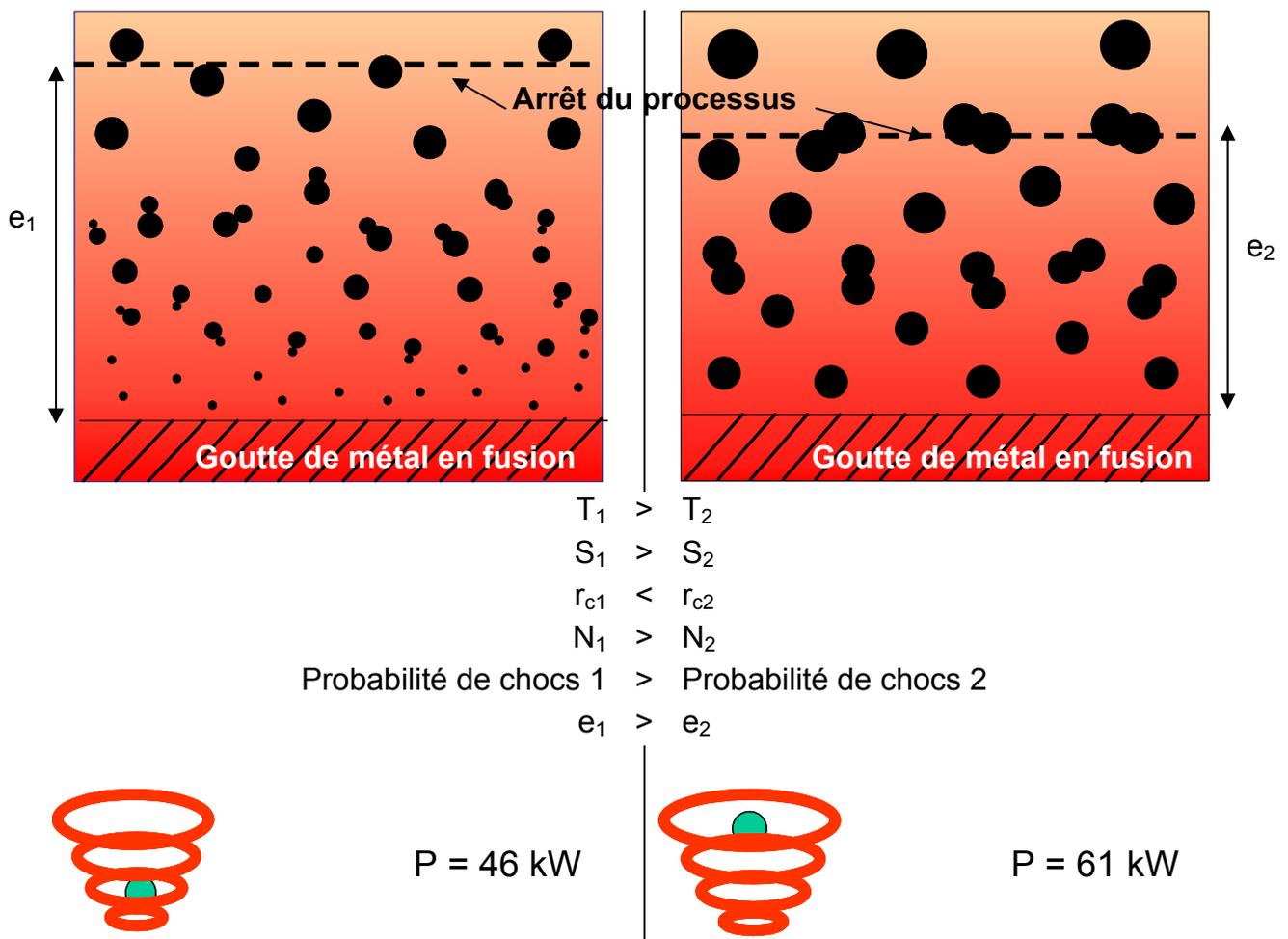


Figure 4.13 : Représentation schématique de la couche de caléfaction

A 46 kW, la goutte est basse dans l'inducteur donc à une température élevée. Beaucoup de très petites particules sont formées. Elles coalescent rapidement du fait de leur nombre et la probabilité de chocs est élevée. Cependant, étant donné leur faible taille de départ, après plusieurs étapes de coalescence, elles conservent une taille nanométrique. Leur forme sphérique, observée par microscopie électronique, tend à montrer que le liquide cryogénique permet d'arrêter le processus juste après une étape de coalescence.

A 61 kW, la goutte est plus haute dans l'inducteur donc à une température plus faible. Les particules formées sont plus grosses et moins nombreuses que dans le cas précédent. Le rendement final sera donc plus faible. La probabilité de chocs diminue, limitant la coalescence des particules. L'agglomération des poudres obtenues à cette puissance montre que la synthèse a été interrompue au milieu d'une étape de coalescence ce qui explique les cous de frittage observés en MET. Malgré leur croissance limitée, les particules obtenues avec cette puissance sont plus grosses qu'à 46 kW. Ceci s'explique par une différence de taille significative des germes formés aux tous premiers stades de l'élaboration. Malgré un temps de passage plus long dans la zone de caléfaction et plusieurs étapes de coalescence, les germes produits à 46 kW ne grossissent pas suffisamment pour atteindre la taille des particules formées à 61 kW.

### **4.2.3. Chimie des nanoparticules**

#### **4.2.3.1. Composition chimique des poudres nanométriques**

Les différents lots de poudres synthétisées sont dosés par ICP/OES. Pour chaque synthèse, deux lots de poudres sont collectés : le premier (noté début) provient des 15 à 30 premières minutes de l'évaporation, le second (noté fin) correspond aux 15 à 30 dernières minutes. Cette méthode permet de suivre l'évolution de la composition des poudres au cours de l'élaboration. Pour les lots 1, 4 et 5, les poudres sont préalablement passivées dans l'hexane puis séchées sous azote. Pour les lots 2 et 3, les poudres sont, en plus, désagglomérées. La désagglomération est effectuée en mélangeant les poudres dans un turbulatur avec une dizaine de billes en acier pendant 10 mn puis par passage dans un tamis pendant 15 mn.

Les résultats des analyses ICP/OES sont rassemblés dans le Tableau 4.5. A titre de comparaison, les teneurs en Ag des barreaux d'alimentation correspondant sont rappelées. Pour les lots 1 début, 5 début et 5 fin, 2 à 3 dosages ont été réalisés : ils sont tous mentionnés. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Numéro de Lot	Barreau	Poudres (début)	Poudres (fin)
1	0,468 ± 0,013	1,26 ± 0,01	0,497 ± 0,013 0,453 ± 0,013
		1,19 ± 0,01	
		1,09 ± 0,02	
2	0,228 ± 0,009	0,34 ± 0,02	0,203 ± 0,003
3	0,228 ± 0,009	0,335 ±	0,226 ±
4	0,087 ± 0,005	0,090 ± 0,004	0,048 ± 0,003
5	0,087 ± 0,005	0,160 ± 0,005	0,076 ± 0,003
		0,115 ± 0,004	0,027 ± 0,003

**Tableau 4.5 :** Teneur massique (en %) en Ag des lots de poudres synthétisées et du barreau d'alimentation correspondant

Les analyses sont effectuées après passivation des poudres. Les particules sont donc entourées d'une couche d'oxyde de 2 à 3 nm d'épaisseur. Or, l'ICP/OES ne détecte pas les éléments légers, en particulier l'oxygène. L'étude conduite sur les nanopoudres d'alliages Fe-Ni [Duhamel '05] a montré que, de ce fait, les teneurs des métaux constituant l'alliage, données par l'ICP, étaient sous-estimées. Les teneurs massiques en Ag rapportées pour les poudres dans le Tableau 4.5 sont donc très probablement inférieures aux teneurs réelles. Elles correspondent à

$$x_{Ag}^m = \frac{m_{Ag}}{m_{Ag} + m_{Cu}} \quad \text{et non à} \quad x_{Ag}^m = \frac{m_{Ag}}{m_{Ag} + m_{Cu} + m_{O}}$$

Pour déterminer ces dernières, il faudrait :

- (i) doser le cuivre pour pouvoir calculer le rapport  $\frac{x_{Ag}^m}{x_{Ag}^m + x_{Cu}^m}$ . Or, les teneurs en

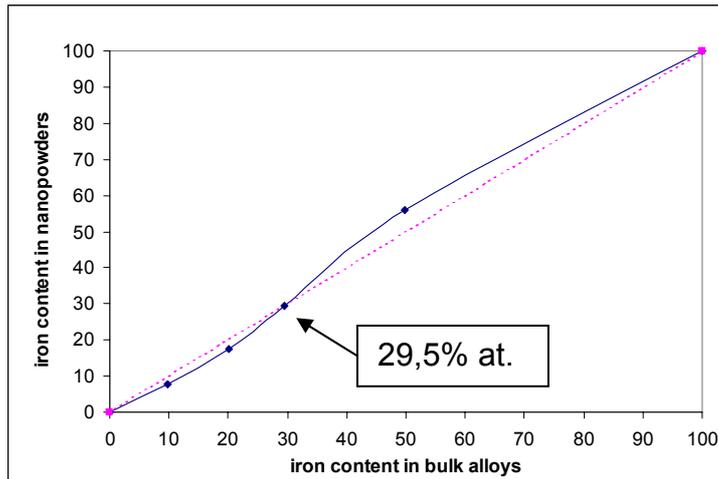
cuivre mises en jeu sont trop importantes pour pouvoir être dosées en ICP avec une précision acceptable.

(ii) doser l'argent dans un matériau où la couche d'oxyde aurait été réduite. Or, les poudres n'étant pas manipulables sans leur couche d'oxyde, cela impose de poursuivre le processus d'élaboration et de ne doser l'argent qu'après l'étape de frittage, étape où intervient la réduction de l'oxyde.

D'après les résultats du Tableau 4.5, les poudres obtenues ont toutes une composition différente du barreau d'alimentation dont elles sont issues. Les lots collectés au début de l'évaporation sont systématiquement enrichis en Ag par rapport à l'alliage-mère. Ils sont également plus riches en Ag que les lots collectés à la fin de la synthèse. Au contraire, ces derniers sont, dans la plupart des cas, appauvris en Ag comparativement au barreau d'origine. Les analyses ICP/OES montrent donc que l'Ag s'évapore plus vite que le cuivre. Cela se

manifeste par la différence de composition entre alliage-mère et poudres mais aussi par la dérive dans le temps de la composition des particules.

L'étude sur les nanopoudres de FeNi a révélé une tendance différente [Duhamel '05]. La tension de vapeur du fer est systématiquement supérieure à celle du nickel. Dans le cas d'un système idéal, le fer devrait donc s'évaporer plus vite que le nickel. Or, les résultats obtenus après 1 mn d'évaporation de 4 alliages différents ont permis de tracer la courbe suivante (Figure 4.14).



**Figure 4.14** : Courbe de partage caractérisant la fusion en milieu cryogénique du système Fe-Ni

Pour les faibles teneurs en Fe, les nanopoudres synthétisées sont enrichies en Ni. Cette tendance est inverse de celle observée pour le système Cu-Ag. L'une des explications possibles est que la différence de tensions de vapeur entre les deux constituants de l'alliage est plus importante pour le système Cu-Ag que pour le système Fe-Ni (Tableau 4.6).

	Ag	Cu	Fe	Ni
$P_0$ (Torr)	50	5	0,5	0,1

**Tableau 4.6** : Pression de vapeur saturante pour différents éléments à  $\approx 1800^\circ\text{C}$  [Honig '62].

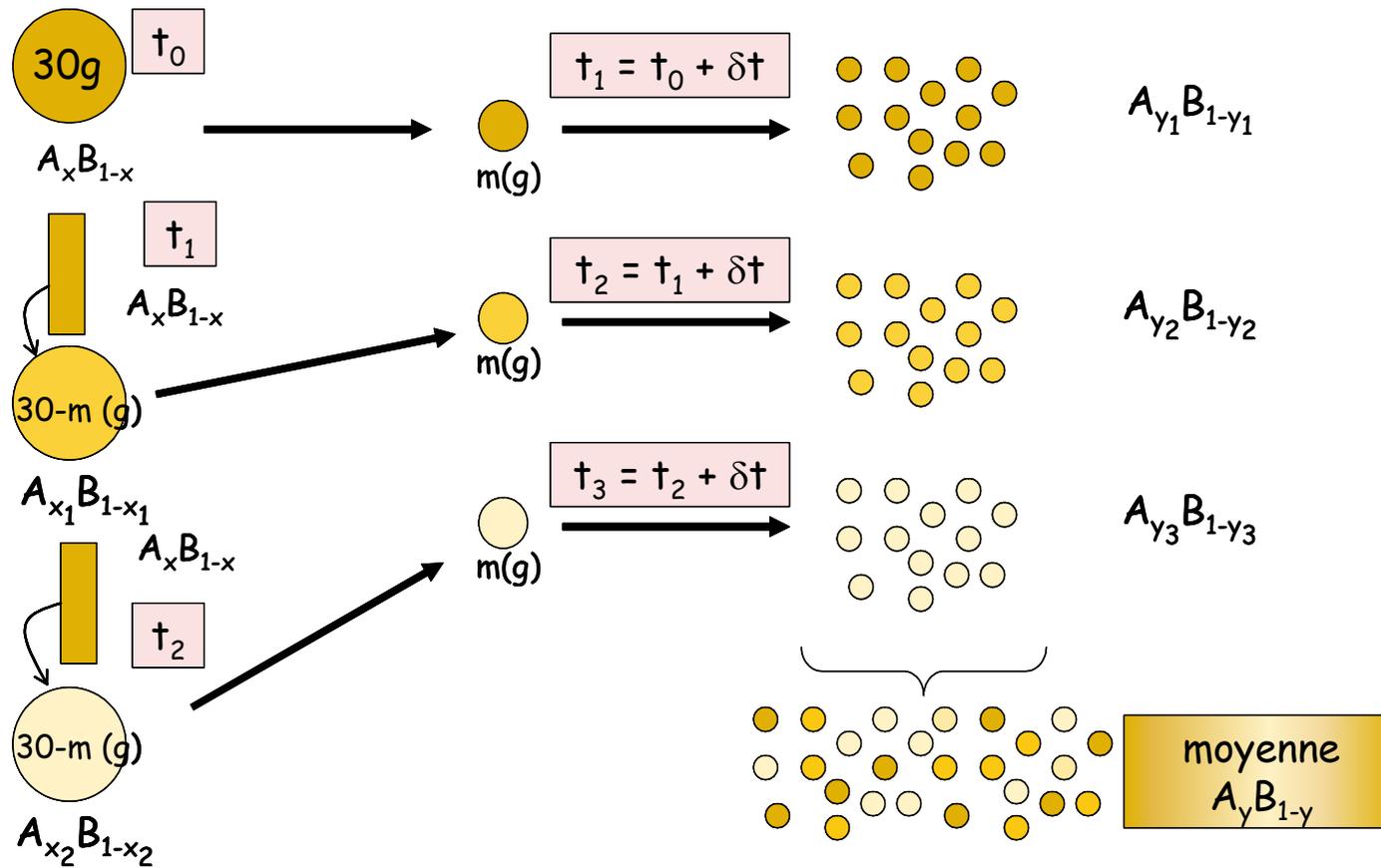


Figure 4.15 : Dérive de la composition chimique des particules au cours de l'évaporation

La Figure 4.15 permet d'expliquer la dérive dans le temps de la composition des poudres. La synthèse débute en évaporant une goutte de métal ayant la composition  $Cu_xAg_{1-x}$  du barreau d'alimentation. L'argent s'évaporant plus rapidement que le cuivre, les poudres obtenues pendant un temps  $\delta t$  ont une composition moyenne  $Cu_{y1}Ag_{1-y1}$  avec  $y1 < x$ . Pendant le temps  $\delta t$ , la composition de la goutte varie elle aussi. En effet, si l'argent s'évapore préférentiellement, cela signifie que la goutte s'appauvrit en Ag. Au bout d'un intervalle de temps  $\delta t$ , la goutte est alimentée par le barreau d'alimentation afin que sa masse soit maintenue constante. L'alimentation en alliage-mère permet de compenser en partie l'appauvrissement en Ag mais elle ne suffit pas à conserver la composition  $Cu_xAg_{1-x}$  de départ. La composition de la goutte est alors  $Cu_{x1}Ag_{1-x1}$  avec  $x1 > x$ . Pour les mêmes raisons que précédemment, l'évaporation de cette goutte va conduire à la formation de particules de composition  $Cu_{y2}Ag_{1-y2}$  avec  $y2 < x1$  mais aussi  $y2 > y1$  car l'appauvrissement en Ag de la goutte conduit à un appauvrissement en Ag des particules au fur et à mesure de la synthèse. Il en va ainsi de suite tout au long de l'évaporation. A la fin de l'élaboration, le lot de poudres récolté présente une composition moyenne  $Cu_yAg_{1-y}$  qui correspond, en réalité, à un mélange de poudres de compositions différentes. Se pose alors le problème de l'homogénéité chimique des lots de poudres récoltés.

#### 4.2.3.2. Homogénéité chimique des lots

D'après la Figure 4.15, un lot de poudres est constitué d'un ensemble de particules présentant chacune, une composition différente. Cette dispersion des compositions peut présenter un inconvénient majeur pour la suite de l'élaboration. En effet, des prélèvements effectués dans un même lot risquent d'avoir une composition moyenne différente. Cela signifie qu'il peut s'avérer difficile de contrôler la composition finale d'échantillons massifs élaborés à partir de ces poudres.

Les résultats d'analyse par ICP/OES sur deux à trois prélèvements effectués sur les lots (1 début), (1 fin), (5 début) et (5 fin) sont rapportées dans le Tableau 4.7. Pour un même lot, les différents prélèvements présentent des compositions différentes qui peuvent être très éloignées les unes des autres. Il est à noter que ces lots n'ont pas subi de désagglomération préalablement à leur dosage en ICP. Afin d'évaluer l'effet de la désagglomération sur l'homogénéité chimique des lots, une étude statistique a été réalisée sur le lot (3 début).

9 prélèvements ont été effectués au sein de ce lot. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 4.7.

Prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Ag	0,348	0,339	0,345	0,342	0,329	0,337	0,339	0,343	0,350

**Tableau 4.7 :** Teneur massique en Ag des 9 échantillons prélevés dans le lot (3 début)

Contrairement aux dosages multiples effectués sur les lots (1 début), (1 fin), (5 début) et (5 fin), les dosages réalisés sur 9 prélèvements du lot (3 début) ne mettent pas en évidence de différence majeure de compositions. Seule la teneur en Ag du prélèvement 5 semble sortir du lot. Elle est inférieure aux 8 autres valeurs. Afin de vérifier la reproductibilité de l'analyse, 11 dosages ont été réalisés sur ce prélèvement 5. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.8.

dosage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
% Ag	0,330	0,328	0,328	0,330	0,330	0,330	0,330	0,330	0,329	0,331	0,331

**Tableau 4.8 :** Reproductibilité de l'analyse sur le prélèvement 5

Un traitement statistique est effectué sur ces données. Une loi de Student (cf annexe B) est appliquée pour le 9 prélèvements du lot (3 début) et pour les 11 dosages effectués sur le prélèvement 5. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.9.

	Prélèvement 5 du lot	Lot (3 début)
Nombre d'échantillons (n)	11	9
Degré de liberté (n-1)	10	8
Ecart-type estimé sur les mesures ( $\sigma$ )	0,001	0,0063
Moyenne ( $\bar{X}_n$ )	0,330	0,341
Ecart-type sur la moyenne ( $s/\sqrt{n}$ )	0,003	0,0021
$\alpha$ (0,95)	2,228	2,306

**Tableau 4.9 :** Grandeurs décrivant l'étude statistique sur le lot (3 début) et sur le prélèvement 5 de ce lot

En comparant les écart-types estimés, nous voyons que les mesures sur plusieurs prélèvements d'un même lot sont plus dispersées que celles répétées sur un même prélèvement (cf prélèvement 5). L'analyse statistique montre qu'il y a 95% de chances pour que la valeur moyenne de la composition du lot (3 début), en dehors de toute erreur systématique, se place dans l'intervalle :

$$0,336\% < x_{Ag} < 0,346\%$$

L'étude statistique menée sur le lot (3 début) montre donc que la désagglomération est indispensable pour homogénéiser la composition globale d'un lot de poudres. Sur les 9 prélèvements effectués pour l'analyse, trois sortent du lot. Malgré tout, les valeurs de composition mesurées pour ces échantillons ne sont pas très éloignées des autres valeurs ( $\pm 0,007\%$  par rapport aux valeurs extrêmes de l'intervalle de confiance), comparativement aux tendances obtenues avant désagglomération. Ce résultat est encourageant car cela signifie que les échantillons massifs préparés à partir d'un même lot de poudres auront la même composition.

### 4.2.3.3. Conclusion sur la composition chimique des poudres de Cu-Ag

L'élaboration de nanopoudres d'alliages Cu-Ag par fusion en milieu cryogénique entraîne :

- une dérive entre la composition de l'alliage-mère et celle des particules obtenues
- une dérive de la composition des poudres au cours de l'évaporation

L'homogénéité chimique d'un lot de poudres n'est obtenue qu'après désagglomération des particules.

Ces résultats montrent qu'il est possible, à partir d'un barreau d'alliage-mère de composition donnée, d'élaborer des lots, homogènes chimiquement, de nanopoudres présentant différentes nuances de composition. Il suffit pour cela de faire varier les durées d'évaporation.

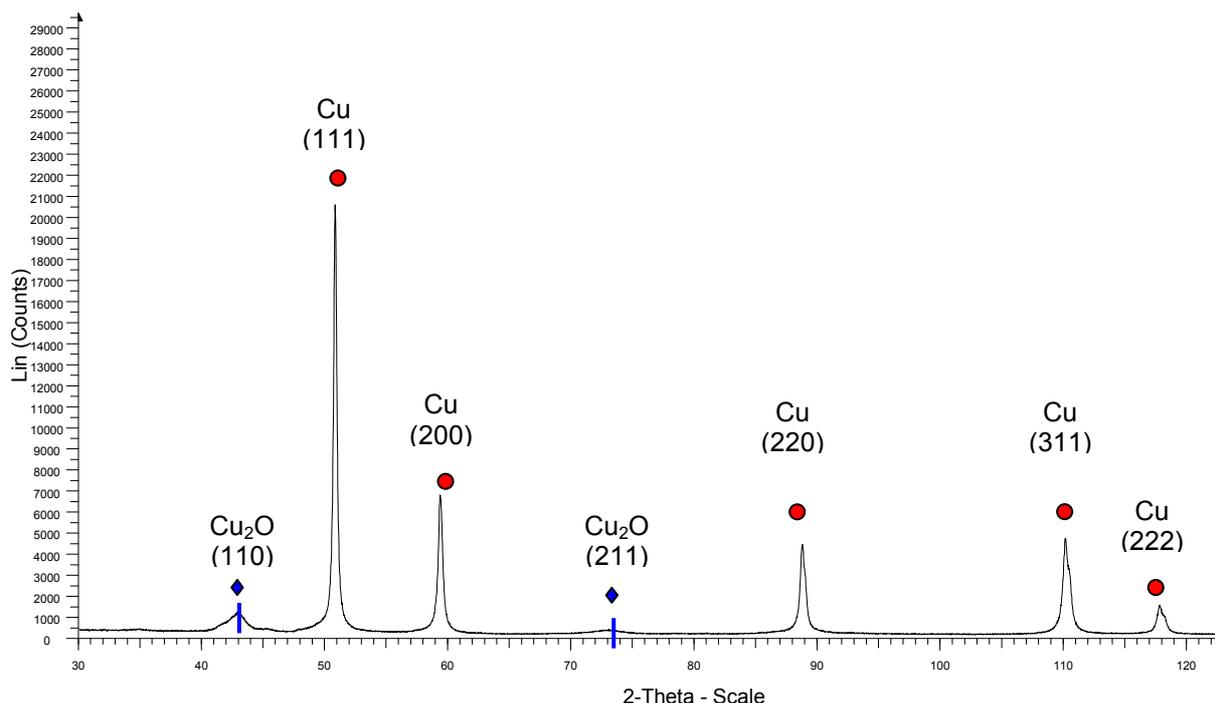
### 4.2.4. Caractérisations structurales des nanoparticules

Les caractérisations structurales des nanoparticules sont effectuées sur un lot de poudres de Cu-Ag contenant 0,25% at. d'Ag. Cette nuance d'alliage avait été préparée en grandes quantités au laboratoire, préalablement aux synthèses présentées dans le paragraphe précédent. Ce lot de poudres ayant été utilisé pour l'étude de la densification, il nous a semblé plus judicieux de présenter les caractérisations structurales s'y rapportant.

Les diagrammes de rayons X en  $\theta$ - $2\theta$  sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips (PW 1830) équipé d'une anti-cathode en cobalt ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,78896 \text{ \AA}$ ) excitée sous une tension de 40kV et une intensité de 35 mA. La plage angulaire explorée est comprise entre  $30^\circ$  et  $130^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de 10 s. L'appareil est piloté par le logiciel DiffracAT. Les diffratogrammes sont analysés à l'aide du logiciel EVA de la société Brükers. Pour les observations en microscopie électronique en transmission, les poudres sont dispersées dans l'éthanol absolu avec d'être déposées sur une grille de carbone amorphe. Le microscope utilisé est un Akashi Topcon 002B opérant à 200 kV.

#### 4.2.4.1. Structure cristalline et morphologie

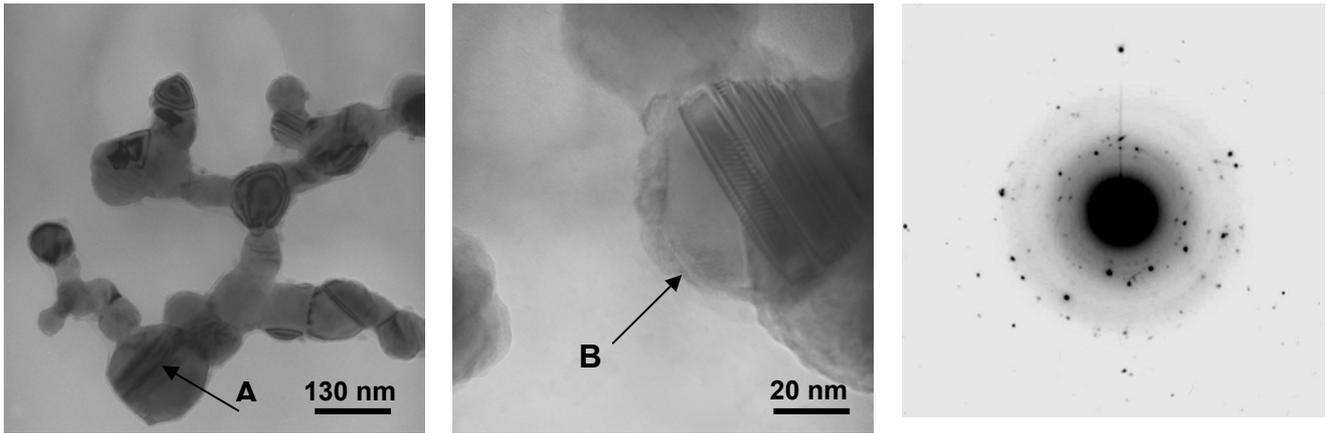
La structure cristalline des particules et leur morphologie sont caractérisées par diffraction et par des observations en microscopie électronique en transmission.



**Figure 4.16 :** Diffractogramme de rayons X pour des nanoparticules contenant 0,25% at. en Ag. Les raies caractéristiques de Cu<sub>2</sub>O sont signalées en bleu ♦ , celles caractéristiques de la phase riche en cuivre, en rouge ●

Le diffractogramme présenté sur la Figure 4.16 met en évidence la coexistence de deux phases : une matrice riche en Cu et un oxyde Cu<sub>2</sub>O. L'oxyde provient de la passivation des poudres dans l'hexane. La fraction volumique de la cuprite, estimée à partir de l'aire sous les raies (111) de Cu et (110) de Cu<sub>2</sub>O, est de l'ordre de 25%. Le paramètre de maille, mesuré à l'aide du logiciel EVA, est de  $0,36164 \pm 0,00001$  nm. Pour les nanopoudres de cuivre pur, le paramètre de maille est de  $0,36156 \pm 0,00001$  nm.

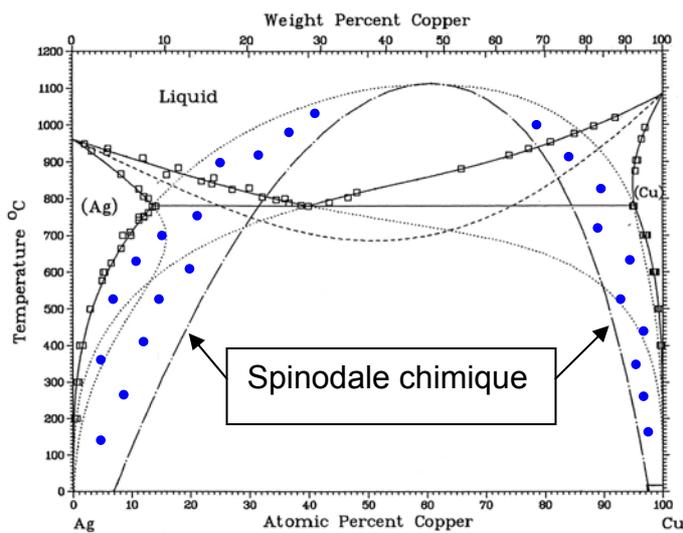
Les micrographies de la Figure 4.17 montrent que les particules sont sphériques et peu agglomérées. Certaines d'entre elles contiennent des macles provenant du processus d'élaboration. L'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 2 à 3 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant met en évidence la contribution de la cuprite Cu<sub>2</sub>O (deux premières réflexions) ainsi que d'une phase riche en cuivre. Là aussi, aucune réflexion caractéristique d'une phase riche en argent n'est détectée.



**Figure 4.17 :** Micrographie en MET des nanopoudres de Cu-Ag et cliché de diffraction électronique correspondant. La flèche A indique une macle, la flèche B indique la couche d'oxyde.

Les résultats de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission montrent que l'argent ne précipite pas à l'intérieur des particules. Par contre, il est impossible de savoir si l'argent est en solution solide dans le cuivre ou s'il a ségrégué en surface ou à l'interface Cu/Cu<sub>2</sub>O.

Le diagramme de phase de la Figure 4.18 révèle l'existence d'une spinodale chimique pour le système Cu-Ag. La zone située entre le diagramme de phase à l'équilibre et la spinodale chimique constitue le domaine où le système est dans un état métastable. D'après la figure Figure 4.18, une solution solide sursaturée métastable peut exister pour des teneurs en Ag allant jusqu'à 2.5% at à température ambiante [Murray '84]. Les conditions de synthèse conduisant à un état hors équilibre, l'hypothèse de la solution solide sursaturée est donc envisageable.



**Figure 4.18 :** Diagramme de phase à l'équilibre avec la spinodale chimique. La zone avec les points bleus correspond au domaine métastable.

Les résultats obtenus sur les nanoparticules de Fe-Ni ont mis en évidence une augmentation de la limite de solubilité du fer dans le nickel [Duhamel '05]. Le même phénomène a été

observé pour d'autres systèmes tels que Ag-Fe, Ti-Mg ou Cu-Bi [Suryanarayana '95]. Pour ce dernier exemple, alors que dans un matériau microcristallin, la limite de solubilité du Bi dans Cu est inférieure à 10<sup>-4</sup>% at., elle peut atteindre 4% at. à l'état nanocristallin. Il est à noter que, dans le cas des nanopoudres de Cu-Ag, le paramètre de maille ne semble pas varier d'une composition à l'autre. Même s'il est connu que le paramètre de maille ne suit pas la loi de Vegard pour le système Cu-Ag [Subramanian '93], une dépendance de  $a$  avec la teneur en Ag devrait tout de même être observée dans l'hypothèse d'une solution solide. Cela peut provenir des faibles teneurs en Ag introduites.

#### 4.2.4.2. Taille des particules

La taille des particules est estimée à partir de l'élargissement des raies des diffractogrammes de rayons X. L'étude sur les nanopoudres de Fe-Ni a montré que, dans le cas des poudres, les résultats obtenus par cette méthode sont concordants avec une estimation par comptage manuel à partir de micrographies MET.

##### Principe de la méthode :

Dans le cas d'un matériau cristallin uniforme et infini, les raies du spectre de diffraction sont très fines. Par contre, une faible taille de grains ou une distorsion de la maille conduit à un élargissement des raies. L'étude de la largeur des raies permet alors de remonter à la taille des domaines cohérents ainsi qu'aux distorsions du réseau [Taylor '61].

Dans la pratique, l'élargissement des raies est caractérisé par la largeur intégrale  $\beta$ . Cette dernière est égale au rapport de l'aire sous la raie sur l'intensité maximale. A la largeur « brute »  $\beta_{\text{exp}}$  déterminée sur le spectre de diffraction, il faut retrancher la largeur instrumentale  $\beta_{\text{inst}}$  provenant des caractéristiques géométriques du goniomètre telles que la dimension de la source de rayons X ou les tailles des fentes. Cela se fait au moyen d'un échantillon-étalon (ici LaB<sub>6</sub>) pour lequel la contribution due au matériau lui-même est négligeable. La largeur intégrale  $\beta$  provenant réellement de l'échantillon étudié est déduite à partir de la relation suivante :

$$\beta = \left( (\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}}) \times \sqrt{(\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2)} \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

Différentes méthodes permettent d'accéder à la taille des domaines cohérents de diffraction à partir de l'analyse des profils de raies.

##### *Méthode de Williamson et Hall* [Williamson '53] :

Cette méthode repose sur la loi de Bragg. Sa différenciation donne la relation suivante :

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon} + \eta d^* \quad (4.15)$$

où  $\varepsilon$  et  $\eta$  désignent respectivement la taille des domaines cohérents et le taux de distorsion et où les grandeurs  $\beta^*$  et  $d^*$  sont définies par :

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad d^* = \frac{1}{d}$$

Dans le cas où les domaines cohérents sont sphériques, leur diamètre  $D$  est donné par la relation suivante :

$$D = \frac{4}{3} \varepsilon \quad (4.16)$$

D'après la relation (4.15), la pente de la droite  $\beta^* = f(d^*)$  donne le taux de distorsion, l'ordonnée à l'origine donne la taille des grains.

*Méthode de Halder-Wagner [Langford '92] :*

Cette méthode repose sur l'idée que les raies peuvent être décrites par des fonctions de Voigt. Ces fonctions sont des convolutions de lorentziennes et de gaussiennes, les premières étant associées à la contribution de la taille de grain, les secondes à la contribution de la distorsion. Une approximation de la largeur intégrale d'une fonction de Voigt est donnée par la relation suivante :

$$\beta^{*2} = \beta_L^* \beta^* + \beta_G^{*2} \quad (4.17)$$

où  $\beta_L$  et  $\beta_G$  désignent respectivement la largeur intégrale de la contribution lorentzienne et gaussienne.  $\beta_L$  résultant majoritairement de la taille de grain et  $\beta_G$  des distorsions, la relation (4.17) devient :

$$\left( \frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{\beta^*}{\varepsilon d^{*2}} + \eta^2 \quad (4.18)$$

En traçant  $\left( \frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = f\left( \frac{\beta^*}{d^{*2}} \right)$ , la courbe obtenue est une droite dont la pente permet d'accéder à la taille du domaine cohérent et l'ordonnée à l'origine au taux de distorsion.

*Méthode de Halder-Wagner corrigée :*

En présence de défauts planaires, la taille des domaines cohérents de diffraction ne correspond plus nécessairement à la taille des grains. L'analyse de Ungár [Ungar '98] permet de prendre en compte la contribution de ces défauts (fautes d'empilement et macles) par l'intermédiaire de coefficients correctifs  $W$  propres à chaque famille de plans.

Ces coefficients sont rassemblés dans le Tableau 4.10.

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

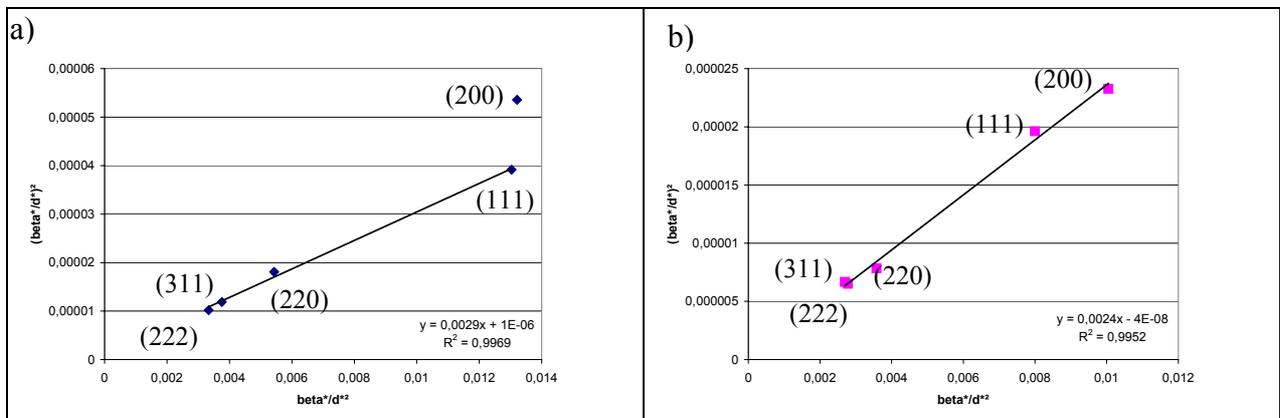
**Tableau 4.10 :** Tableau de coefficients d'anisotropie de diffraction induite par la présence de macles dans la structure [Warren '59]

Le paramètre à prendre en compte dans la relation de Halder-Wagner n'est plus  $\beta^*$  mais  $\beta^* - TW$  où T est un paramètre ajustable qui dépend de la densité de défauts planaires. La relation (4.18) devient alors :

$$\left(\frac{\beta^* - TW}{d^*}\right)^2 = \frac{\beta^* - TW}{\varepsilon d^{*2}} + \eta^2 \quad (4.19)$$

Résultats :

La méthode de Halder-Wagner, particulièrement sensible à l'effet de taille, est appliquée à nos poudres. Le graphe obtenu en traçant  $\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = f\left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right)$  est présenté sur la Figure 4.19.



**Figure 4.19 :** Graphe de Halder-Wagner a) sans correction des macles, b) avec correction des macles

Si toutes les particules constituaient des monodomains cristallins isotropes non fautés, tous les points devraient être alignés sur une droite de pente  $1/\varepsilon$  et d'ordonnée à l'origine  $\eta^2$  où  $\varepsilon$  est proportionnel à la taille des particules et  $\eta$  rend compte du taux de distorsion. Dans notre cas, nous voyons qu'un point, correspondant au plan (200) n'est pas corrélé à la droite. Cette tendance est caractéristique de l'existence de macles dans les particules, ce qu'avaient déjà mis en évidence les observations MET. La présence de ces macles affecte la détermination de la taille des particules puisqu'une paroi de macle sépare deux monodomains cristallins. Afin

de corriger ce paramètre, nous avons utilisé la méthode proposée par Ungar et développée précédemment. Dans ce cas, nous voyons que les 5 points sont parfaitement alignés sur une droite dont la pente donne une taille de particules égale à 56 nm. Cette taille de particules est en accord avec celles obtenues par la même voie de synthèse, pour d'autres systèmes métalliques [Champion '98].

### 4.3. La densification : une étape déterminante

Afin d'obtenir des échantillons massifs de métaux nanostructurés à partir de poudres nanométriques, trois étapes sont nécessaires :

- compaction isostatique à froid
- frittage sous atmosphère réductrice ( $H_2$ )
- extrusion

Les différentes étapes de la densification des poudres métalliques nanométriques ont été étudiées en détail pour le cuivre pur par O. Dominguez et C. Langlois au cours de leur thèse respective [Dominguez '96; Langlois '03; Langlois '05]. Nous utiliserons leurs résultats comme point de départ pour l'étude de la densification des particules de cuivre dopé avec 0,25% at. d'argent.

#### 4.3.1. Compaction uniaxiale à froid

L'étape de compaction est indispensable pour mettre en forme les poudres avant frittage et pour effectuer une première consolidation du matériau. L'obtention de gros échantillons (environ 10g de poudres) nécessite l'utilisation d'une presse isostatique. Pour l'étude des conditions de frittage que nous souhaitons mener par la suite, la compaction uniaxiale, qui nécessite moins de matière (0,5 à 1g), suffit.

Nous utilisons pour cela une presse Weber uniaxiale. Le schéma du système de compaction est présenté sur la Figure 4.20.

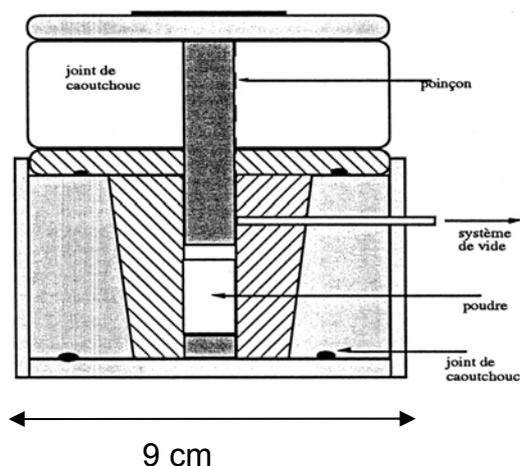


Figure 4.20 : Schéma de la presse uniaxiale utilisée pour la compaction

Ce dispositif permet d'obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre et d'1 mm d'épaisseur. Deux lots d'échantillons sont préparés :

- Pour le lot 1, une pression de 450 MPa est appliquée. C'est la pression optimale déterminée par O. Dominguez pour la densification des poudres nanométriques de cuivre pur. La densité relative des échantillons après compaction est de l'ordre de 58%.
- Pour le lot 2, une pression de 1150 MPa est appliquée. Elle conduit à une densité relative de l'ordre de 74%.

### **4.3.2. Le frittage**

#### **4.3.2.1. Principe**

Le frittage constitue une étape déterminante du processus d'élaboration par métallurgie des poudres puisqu'il a pour but de consolider et densifier le plus possible un matériau compacté. Pour les nanopoudres de Cu-Ag, c'est également au cours de ce traitement thermique que l'oxyde en surface des particules est réduit et que l'argent ségrège aux joints de grains. Tous ces processus doivent être réalisés sans que la croissance des grains ne se produise, d'où l'importance de maîtriser parfaitement cette étape.

Plusieurs paramètres influent sur les conditions de frittage : le matériau lui-même (taille des particules, chimie, ...) et les conditions expérimentales (température, vitesse de chauffe, atmosphère, ...). Une étude dilatométrique détaillée, menée par O. Dominguez au cours de sa thèse [Dominguez '96], a montré que le frittage était optimisé dans des conditions anisothermes avec vitesse de chauffe constante. Enfin, le traitement thermique se fait sous atmosphère réductrice ( $H_2$ ) afin d'éliminer la couche d'oxyde.

Le montage utilisé pour les expériences de frittage est constitué d'un tube de silice introduit dans un four Pyrox de façon à ce que l'échantillon, placé à l'extrémité du tube, se situe au milieu du four. Un thermocouple de contrôle est installé dans le tube près de l'échantillon. Le thermocouple de régulation est positionné à l'extérieur du tube. Avant toute mise en chauffe, le montage est entièrement purgé sous hélium puis sous hydrogène. La pureté du gaz à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. La vitesse de chauffe utilisée est de  $1^\circ C/min$ . L'échantillon est sorti du four dès que la température de fin de frittage est atteinte.

#### **4.3.2.2. Réduction de l'oxyde**

La couche d'oxyde présente en surface des particules et, par conséquent, contenue à l'intérieur des échantillons compactés, est réduite en présence de  $H_2$ . Tant que cette couche d'oxyde n'a pas été réduite, la densification ne peut avoir lieu. La réduction de l'oxyde lors du frittage est suivie par diffraction des rayons X pour le lot 1 (Figure 4.21).

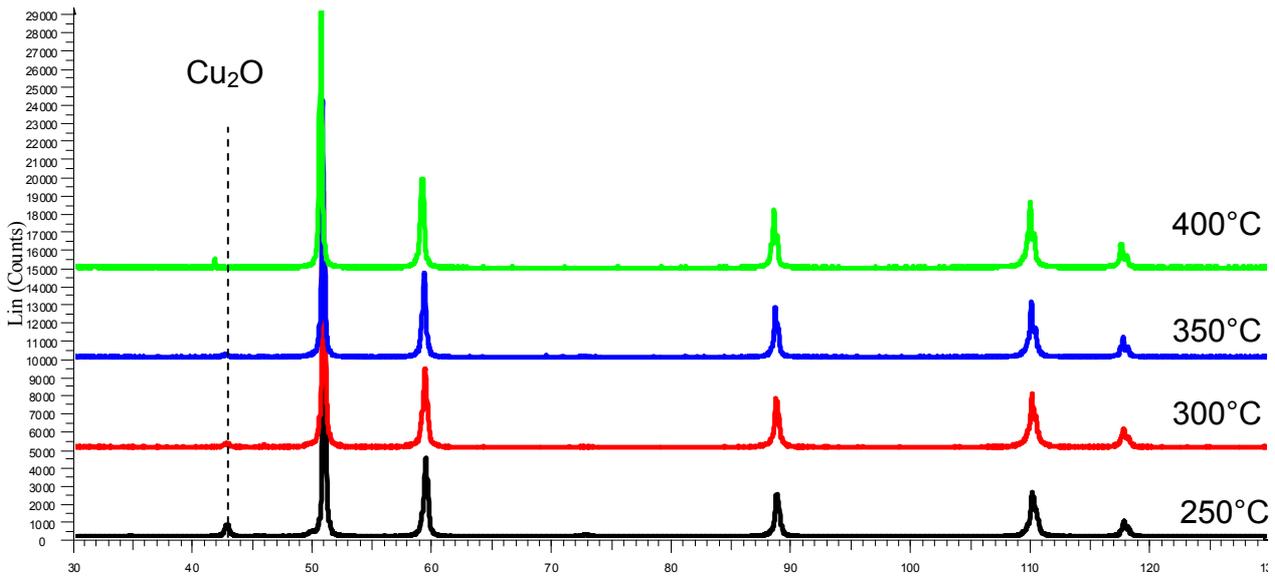


Figure 4.21 : Spectres de diffraction des échantillons frittés jusqu'à  $250^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$

La fraction volumique d'oxyde résiduel est estimée à partir de l'aire sous les raies (111) de Cu et (110) de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

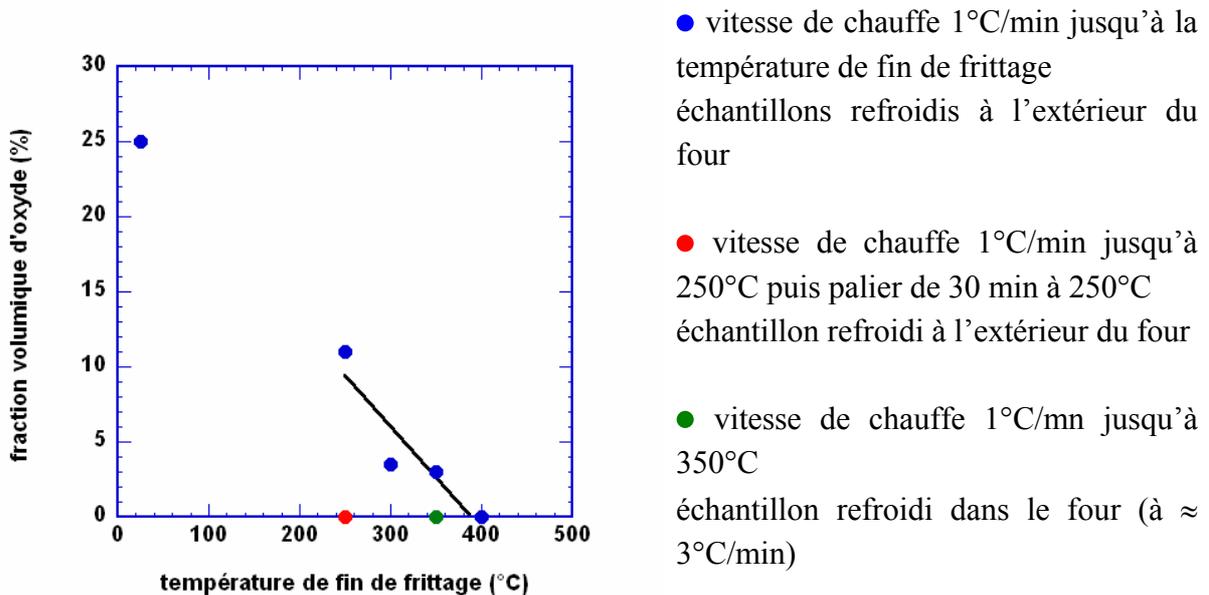


Figure 4.22 : Réduction de la couche d'oxyde en fonction du traitement thermique utilisé.

La Figure 4.22 montre l'évolution de la fraction volumique de cuprite en fonction de la température de fin de frittage pour différents traitements thermiques. Lorsque l'échantillon est retiré du four dès la température de fin de frittage atteinte (points bleus), la teneur en oxyde décroît de façon quasi linéaire pour devenir nulle entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . A  $400^{\circ}\text{C}$ , la cuprite n'est plus détectée en diffraction des rayons X. Le même résultat peut être obtenu avec d'autres modes opératoires : une montée en température suivie d'un palier isotherme de 30 min à  $250^{\circ}\text{C}$  (point rouge) ou un traitement thermique jusqu'à  $350^{\circ}\text{C}$  suivi d'un

refroidissement dans le four à environ 3°C/min (point vert) conduisent à une réduction totale de l'oxyde.

#### 4.3.2.3. Consolidation et densification

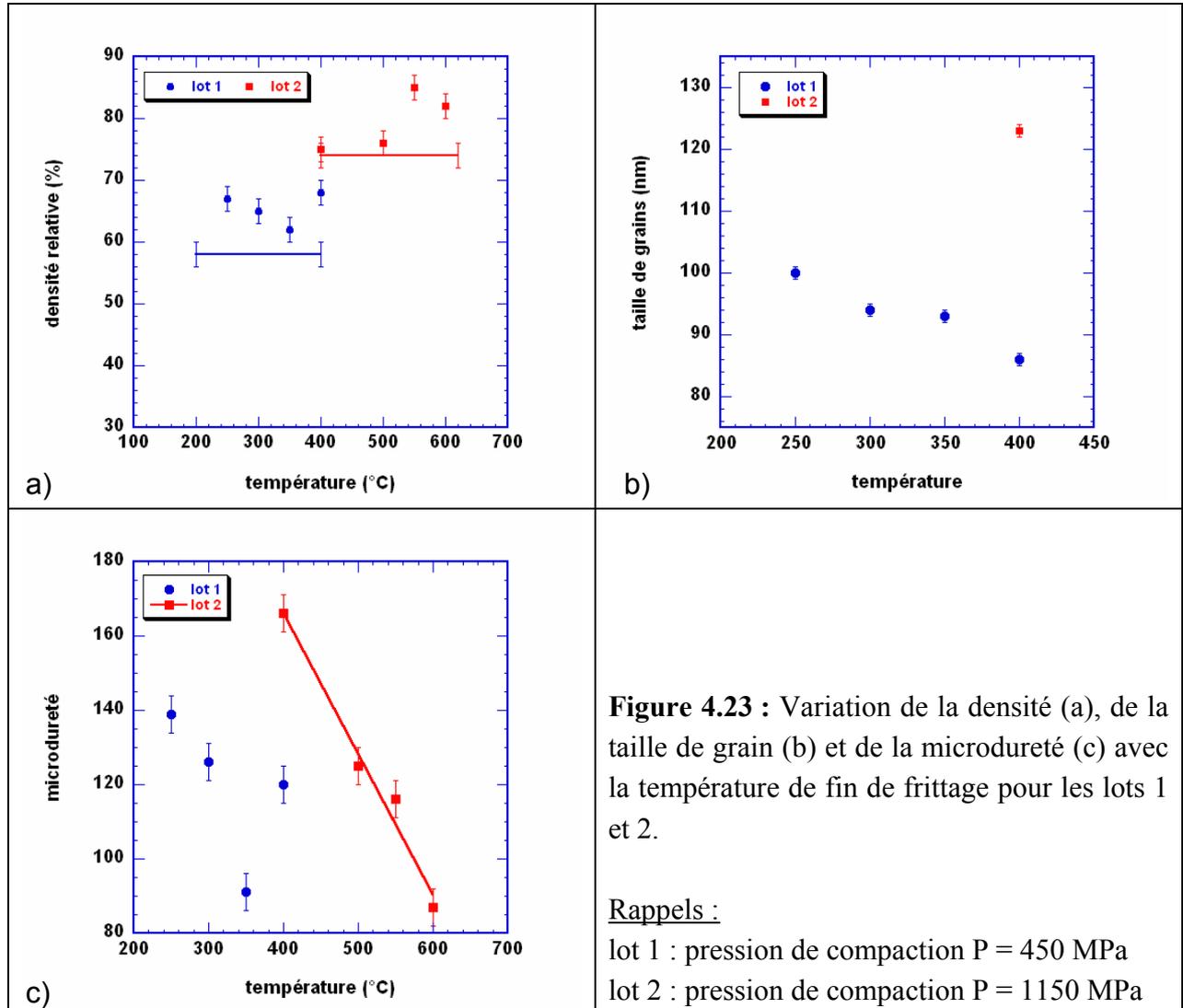
Lors du traitement thermique, deux étapes se produisent. Tout d'abord, les grains de poudres en contact se soudent entre eux en formant des cous (ou ponts) : c'est le frittage à proprement parler. Puis, les pores existant entre chaque grains s'éliminent progressivement : c'est le stade de densification.

La densification des échantillons est suivie par des mesures de densité, de microdureté Vickers ainsi que par des observations en microscopie électronique à balayage. Parallèlement, des mesures de tailles de grains sont effectuées par analyse des spectres de diffraction de rayons X. Les résultats présentés ci-après portent sur deux lots de quatre échantillons chacun. Le lot 1 rassemble les échantillons compactés sous 450 MPa et frittés jusqu'à une température comprise entre 250°C et 400°C. Le lot 2 rassemble des échantillons compactés sous 1150 MPa et dont la température de fin de frittage varie entre 400°C et 600°C.

##### Estimation de la densité relative :

La densité relative des échantillons frittés est estimée par picnométrie. Cette méthode consiste à immerger un échantillon de masse connue dans l'eau afin d'en déduire son volume. La précision est de l'ordre de  $\pm 2\%$ . L'incertitude sur les mesures peut s'expliquer, entre autres, par la faible masse des échantillons (de l'ordre de 0.5g) ainsi que la porosité encore importante des échantillons. Les valeurs présentées ci-après donnent donc un ordre de grandeur. Par contre, les mesures ayant été réalisées de la même façon pour tous les échantillons, il est possible d'en dégager une tendance globale.

La Figure 4.23 a) présente les densités relatives obtenues pour les lots 1 et 2. Les valeurs de densité relative des échantillons contenant encore de l'oxyde sont corrigées de la densité de la cuprite. Pour chacun des lots, la ligne horizontale représente la densité moyenne des échantillons avant frittage. Pour le lot 1, la densité après frittage est comprise entre 62% et 68% et varie peu d'un échantillon à l'autre. Pour le lot 2, elle est peu différente de celle du matériau compacté pour  $T \leq 500^\circ\text{C}$ . Une augmentation substantielle de 8 à 10% est observée pour les températures plus élevées. Pour les deux lots, le gain en densité obtenu par rapport à l'échantillon compacté est faible. Il est au maximum de 10% pour le lot 1 et de 12% pour le lot 2.



**Figure 4.23 :** Variation de la densité (a), de la taille de grain (b) et de la microdureté (c) avec la température de fin de frittage pour les lots 1 et 2.

Rappels :

lot 1 : pression de compaction  $P = 450$  MPa

lot 2 : pression de compaction  $P = 1150$  MPa

### Taille de grains :

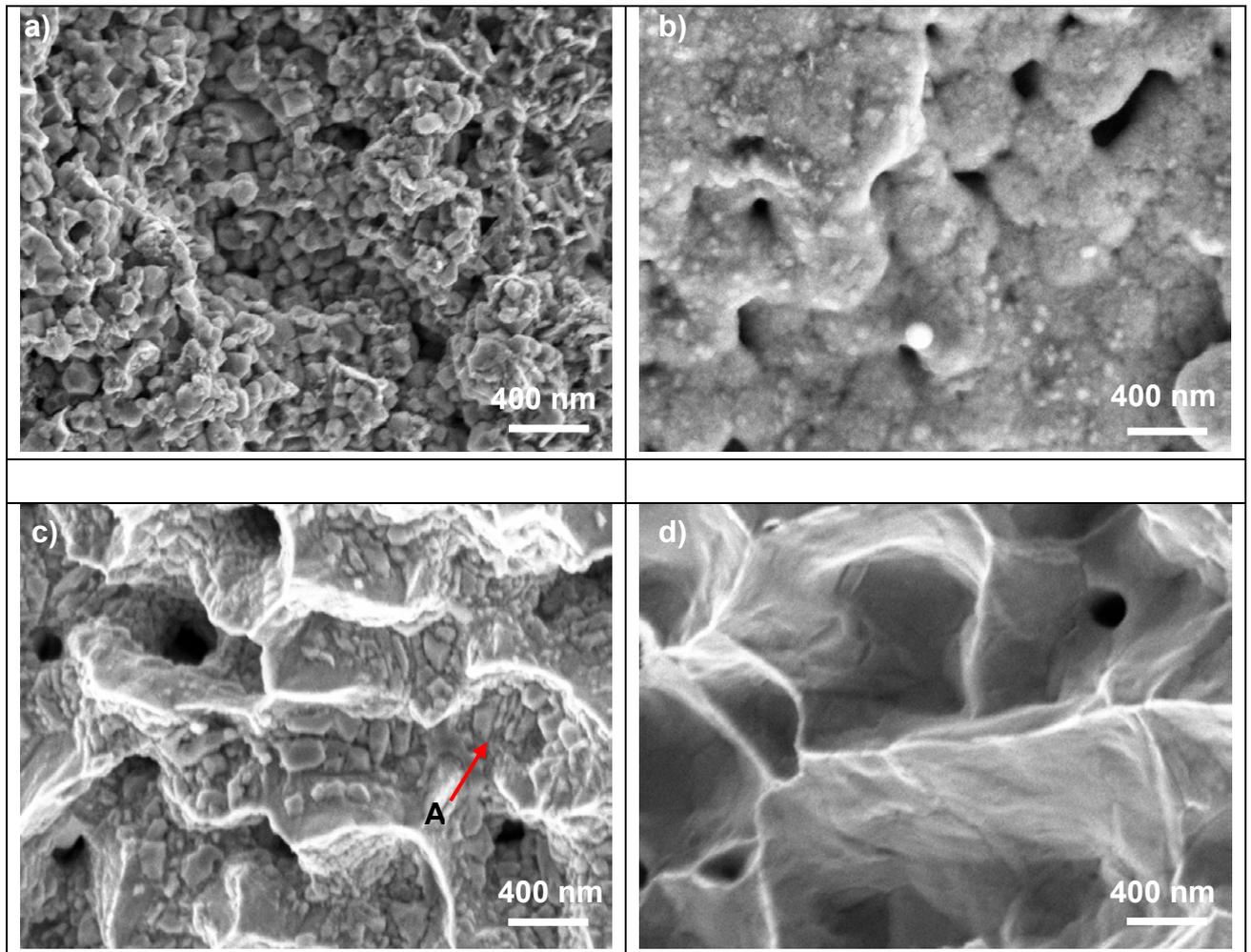
La Figure 4.23 b) montre l'évolution de la taille de grains avec la température de fin de frittage pour le lot 1. Pour ce lot, la taille de grains est comprise entre 86 et 100 nm. Elle est légèrement supérieure à la taille des particules de départ mais elle reste cependant dans la gamme nanométrique. La légère diminution de la taille de grains quand la température de fin de frittage augmente paraît surprenante. La taille des grains mesurées à partir de la pente du graphe de Halder-Wagner est corrigée d'un facteur  $4/3$  afin de prendre en compte la forme sphérique des particules. Il est possible que ce facteur correctif ne soit plus approprié pour les matériaux frittés. Nous pouvons donc conclure que, dans la gamme de températures explorée pour le lot 1, la taille des grains varie très peu. Pour le lot 2, seul le point pour  $T = 400^\circ\text{C}$  est représenté. Pour les autres échantillons, la largeur des raies du spectre de diffraction est de l'ordre de grandeur de la largeur instrumentale. Cela signifie que la taille de grains des échantillons frittés jusqu'à  $T > 400^\circ\text{C}$  est supérieure à la taille limite mesurable par rayons X soit 150 nm. Au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , la croissance des grains est donc significative. Des températures aussi élevées ne pourront pas être utilisées pour l'élaboration de massifs nanostructurés.

### Microdureté Vickers :

La Figure 4.23 c) rend compte de l'évolution de la microdureté Vickers avec la température de fin de frittage pour les deux lots de poudres. La microdureté est une mesure globale qui permet de mettre en évidence les effets conjugués de la porosité, la taille de grains et la nature des phases présentes dans l'échantillon. Pour le lot 1, la microdureté diminue lorsque la température augmente. La taille de grains et la densité relative étant quasi-constantes, cette tendance peut s'expliquer par la réduction de l'oxyde. Tant que l'oxyde est présent, l'échantillon étudié est un composite constitué de cuprite et de cuivre pur. L'oxyde étant plus dur que le métal, la microdureté du composite diminue avec la quantité d'oxyde. Le point à  $350^\circ\text{C}$ , anormalement faible par rapport aux autres, pourrait s'expliquer par la porosité légèrement plus faible observée sur la Figure 4.23 a). Pour le lot 2, une diminution linéaire de la microdureté avec la température est observée. La porosité variant peu pour ce lot, cette tendance provient très certainement de l'effet de la croissance de grains mis en évidence précédemment. L'effet de la porosité sur la microdureté est enfin nettement visible en comparant les deux échantillons frittés à  $400^\circ\text{C}$ . L'échantillon le plus dense présente une microdureté 30% plus élevée que l'échantillon le plus poreux.

### Observations en microscopie électronique à balayage :

Les résultats présentés précédemment sont validés par des observations en microscopie électronique à balayage. Pour le lot 1, il s'agit de fractographies réalisées sur les pastilles frittées (Figure 4.24). Ce mode d'observation permet de suivre la densification et son effet sur la microstructure.

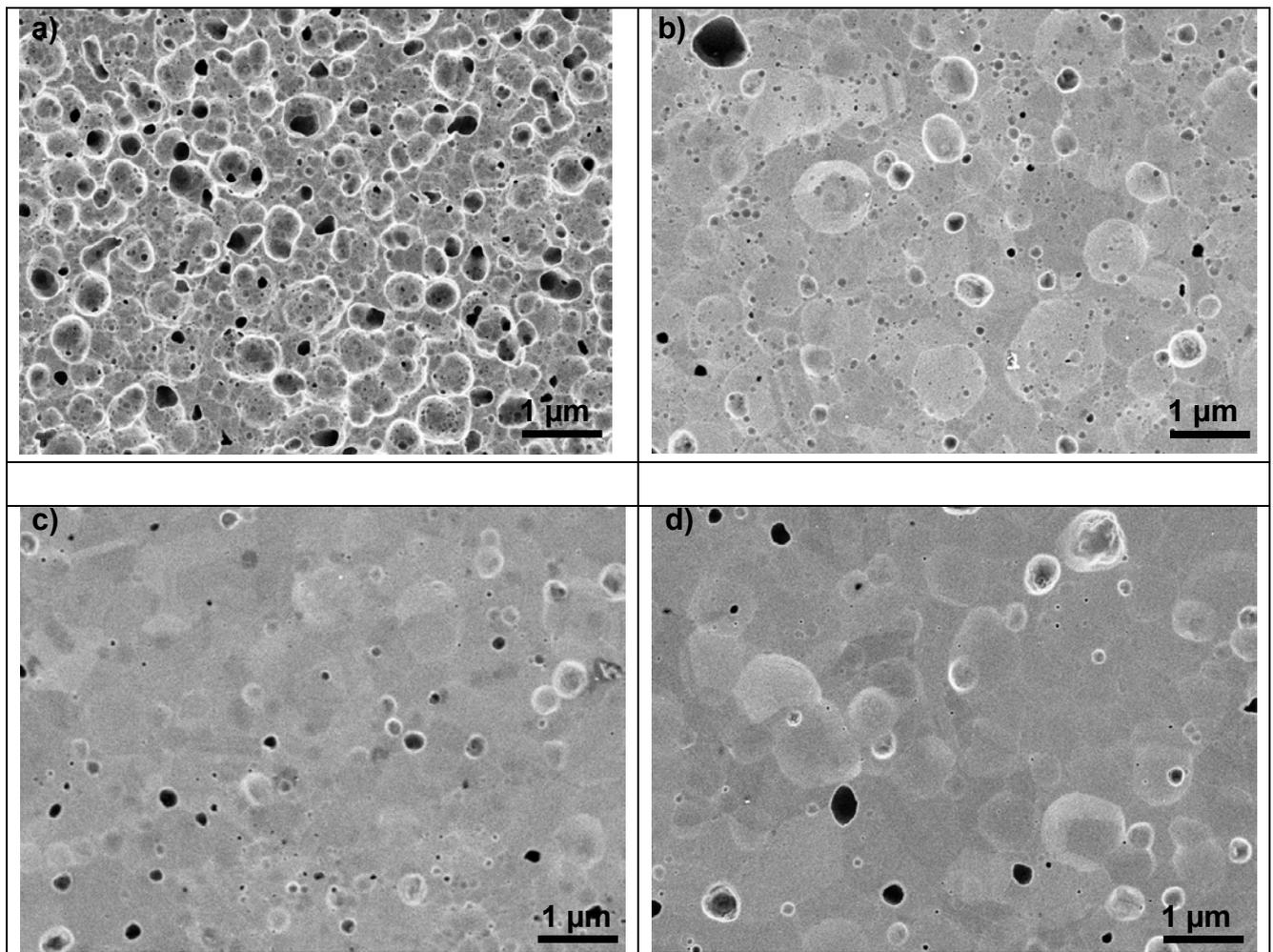


**Figure 4.24 :** Micrographies MEB de fractographies d'échantillons frittés jusqu'à (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C ; la flèche A indique des grains allongés, (d) 400°C

A 250°C, les grains conservent leur forme sphérique, signe que les cous de frittage entre particules commencent tout juste à se former. La rupture est essentiellement due à une décohésion des grains. La taille des particules, estimée par comptage manuel sur une centaine de grains à partir des micrographies MEB, est de l'ordre de 100 nm, c'est-à-dire en accord avec la valeur obtenue par diffraction des rayons X. A 300°C, les grains sont toujours sphériques. Les petites particules présentes à la surface sont des particules d'oxyde qui se sont probablement formées après la fracture. Du fait de cette couche d'oxyde, les grains sont difficilement discernables ce qui rend impossible toute estimation correcte de leur taille à partir des micrographies. Comme à 250°C, la rupture s'est faite par décohésion des grains. Pour  $T \leq 300^\circ\text{C}$ , le matériau s'est consolidé sans qu'il n'y ait densification. A 350°C, un faciès de rupture de type ductile, avec des cupules, apparaît. A l'intérieur de certaines d'entre elles, les grains peuvent encore être distingués. Contrairement aux températures inférieures, ils ont perdu leur forme sphérique, certains se sont allongés dans une direction particulière (flèche A). Le fond d'une partie des cupules débouche sur une porosité. La taille des grains à

l'intérieur des cupules est estimée à environ 130 nm par comptage manuel ce qui est légèrement supérieur à la taille estimée à partir du diffractogramme de rayons X. La taille des cupules est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Enfin, à 400°C, le même type de faciès est obtenu, à la différence que les grains ne sont plus visibles à l'intérieur des cupules. Il se produit donc une transition dans les faciès de rupture entre 300°C et 350°C qui correspond à la gamme de températures où la réduction de l'oxyde s'achève et où le retrait peut intervenir.

Pour le lot 2, les observations sont effectuées sur une surface polie de l'échantillon afin de mieux visualiser la porosité résiduelle (Figure 4.25).



**Figure 4.25 :** Micrographies MEB des surfaces polies des échantillons frittés jusqu'à (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C

Le matériau fritté à 400°C (micrographie a) est beaucoup plus poreux que les trois autres. A 500°C, l'échantillon présente des zones peu denses, avec des macroporosités de l'ordre de 500 nm et des zones plus denses, avec des porosités de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. A 550°C et 600°C, il reste quelques macroporosités résiduelles mais les échantillons sont plus denses. Les micrographies des échantillons pour  $T > 500^\circ\text{C}$  confirment

par ailleurs la croissance de grains puisqu'elles permettent de discerner des gros grains de quelques microns.

Conclusions sur la consolidation des nanopoudres de Cu-Ag :

Les résultats présentés précédemment mettent en évidence les phénomènes suivants :

- pour un traitement à vitesse de chauffe constante, la réduction totale de l'oxyde se produit entre 350°C et 400°C. La cuprite peut être totalement réduite à 250°C si la montée en température est suivie d'un palier isotherme.
- la croissance de grains est initiée entre 400°C et 500°C. Au-dessus de 500°C, la taille des grains peut atteindre quelques microns.
- le retrait est initié dès que la réduction de l'oxyde est achevée mais le gain en densité par rapport à l'échantillon compacté reste faible, inférieur à 10%.

**4.3.2.4. Comparaison avec les nanopoudres de cuivre pur**

Une comparaison entre les conditions de frittage des nanopoudres de cuivre pur [Dominguez '96] et celles de cuivre dopé à l'argent est présentée dans le Tableau 4.11. La température de réduction de l'oxyde mentionnée dans ce tableau fait référence à la température pour laquelle l'oxyde a totalement disparu dans le cas d'un frittage à vitesse de chauffe constante. Le retrait indiqué correspond à la différence maximale de densité relative estimée entre le matériau compact et le matériau fritté. La gamme de températures au cours de laquelle la densification intervient est également rapportée.

Nature chimique	Fin de réduction de l'oxyde	Retrait	Croissance de grains
Cu pur	150°C	entre 150°C et 250°C ≈ 20%	T > 250°C
Cu – 0,25% at. Ag	350°C	à partir de 350°C au maximum 10%	T > 400°C

**Tableau 4.11 :** Conditions expérimentales pour le frittage des nanopoudres de Cu et de Cu – 0,25% at. Ag

L'ajout de 0,25% at. d'Ag dans le matériau conduit à une réduction totale de l'oxyde à 350°C au lieu de 150°C pour le cuivre pur. Le retrait ne pouvant commencer qu'une fois la cuprite réduite, le mécanisme de densification se trouve par conséquent décalé dans son intégralité, vers des températures plus élevées. Dans le cas des nanopoudres de cuivre pur, la réduction de l'oxyde est catalysée en surface par l'adsorption et la dissociation des molécules de dihydrogène [Champion '03a]. Les atomes d'hydrogène réagissent alors avec des anions O<sup>2-</sup>

pour donner  $H_2O$  et une lacune anionique. Cette lacune diffuse dans la couche d'oxyde pour réduire le cuivre, entraînant ainsi une migration de l'interface métal-oxyde vers la surface. Ces deux processus sont les étapes limitantes du phénomène de réduction. Les résultats du Tableau 4.11 ainsi que ceux du paragraphe 4.3.2.2 montrent que l'ajout d'atomes d'Ag ralentit la cinétique de réduction. D'après les mécanismes décrits précédemment, l'argent peut agir sur trois phénomènes : la réaction de décomposition de la cuprite à l'interface alliage métallique-oxyde, la diffusion des lacunes anioniques dans la couche d'oxyde, l'adsorption de  $H_2$  à la surface des nanoparticules. Une étude plus approfondie de la réduction de l'oxyde serait nécessaire pour identifier le processus qui limite la réaction.

Le taux de densification des nanoparticules dopées est deux fois plus faible que celui des nanopoudres de cuivre pur. O. Dominguez a montré que le frittage des nanoparticules se faisait par un mécanisme de diffusion aux joints de grains. Un taux de densification plus faible en présence d'argent montre que le dopant limite la diffusion intergranulaire, probablement en diminuant le taux de lacunes ou leur mobilité. Cet effet néfaste du dopage peut être compensé en envisageant une autre technique de mise en forme comme, par exemple, l'extrusion. Il serait également intéressant d'étudier les conditions de densification en fonction de la quantité d'argent introduite.

La réduction de l'oxyde et la densification se produisent par l'intermédiaire de processus impliquant les zones intergranulaires. Pour que la présence d'argent modifie autant ces phénomènes, cela suppose que les atomes de dopant ont bien ségrégué aux joints de grains. Le Tableau 4.11 montre également que l'ajout d'argent retarde la croissance de grains. Elle intervient au-delà de  $400^\circ C$  au lieu de  $250^\circ C$  pour le cuivre pur. Ce résultat reste malgré tout à confirmer par des recuits après frittage afin de vérifier que cette tendance ne provient pas uniquement du décalage du processus complet de densification vers les températures plus élevées. Ces résultats sont encourageant en vue de l'étude des propriétés mécaniques. L'effet de l'argent sur les mécanismes liés aux joints de grains devrait être notable et ainsi permettre d'identifier les processus mis en jeu. Cependant, pour le comportement mécanique du cuivre dopé à l'argent puisse être comparé à celui du cuivre pur, il faut que les échantillons présentent des taux de porosité résiduelle similaires, d'où l'importance d'optimiser le procédé de densification.

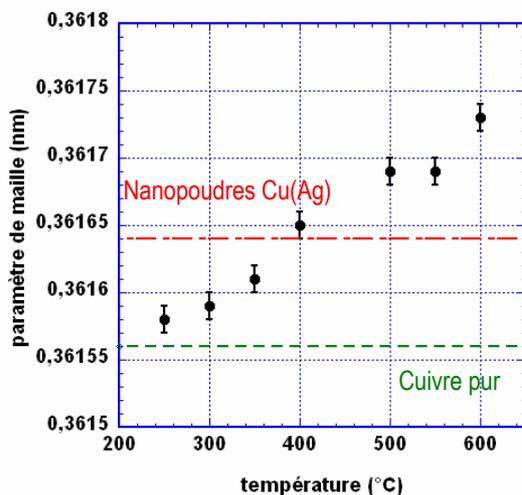
### 4.3.3. Localisation de Ag

Dans le cas des nanopoudres de Cu(Ag), l'étape de frittage doit également permettre la ségrégation de l'argent au niveau des joints de grains. La localisation de l'argent au cours du frittage est étudiée, à l'échelle macroscopique, par diffraction des rayons X, à l'échelle locale, par microscopie électronique en transmission et par analyse chimique (EDX et spectroscopie de pertes d'énergie) sur les lots 1 et 2 d'échantillons.

#### 4.3.3.1. Analyse globale : la diffraction des rayons X

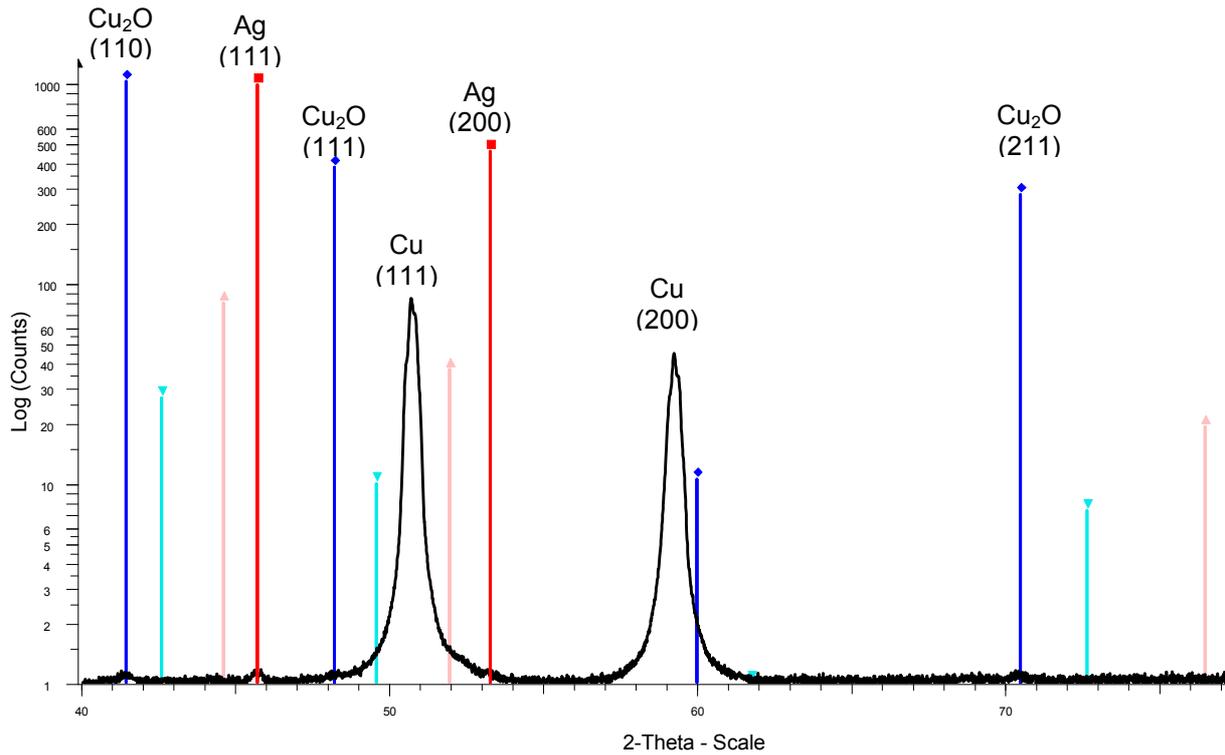
Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons du lot 1 (température de fin de frittage comprise entre 250°C et 400°C) ont été présentés au paragraphe 4.3.2.2 sur la Figure 4.21. On retrouve les cinq raies caractéristiques d'une phase riche en Cu ainsi que la raie (110) de la cuprite pour les échantillons où l'oxyde n'est totalement réduit. Par contre, quel que soit l'échantillon, aucune raie caractéristique de Ag n'est détectée.

D'après la Figure 4.26, le paramètre de maille augmente avec la température de fin de frittage. Excepté pour l'échantillon fritté à 400°C, il est inférieur à celui déterminé pour les nanopoudres qui ont servi à l'élaboration de ces échantillons.



**Figure 4.26 :** Variation du paramètre de maille en fonction de la température de fin de frittage

Pour le lot 2, les spectres de diffraction en  $\theta$ - $2\theta$  sont similaires à ceux du lot 1. Aucune raie caractéristique de Ag n'est détectée. Un spectre de diffraction en rayons X rasants a été réalisé sur l'échantillon du lot 2 fritté jusqu'à 600°C (Figure 4.27). Cette technique permet de déterminer les phases présentes à la surface de l'échantillon. Le spectre est focalisé sur les angles où les raies les plus intenses de l'argent sont susceptibles de sortir. L'ordonnée est donnée en échelle logarithmique afin de mieux faire ressortir les raies les moins intenses du bruit de fond.



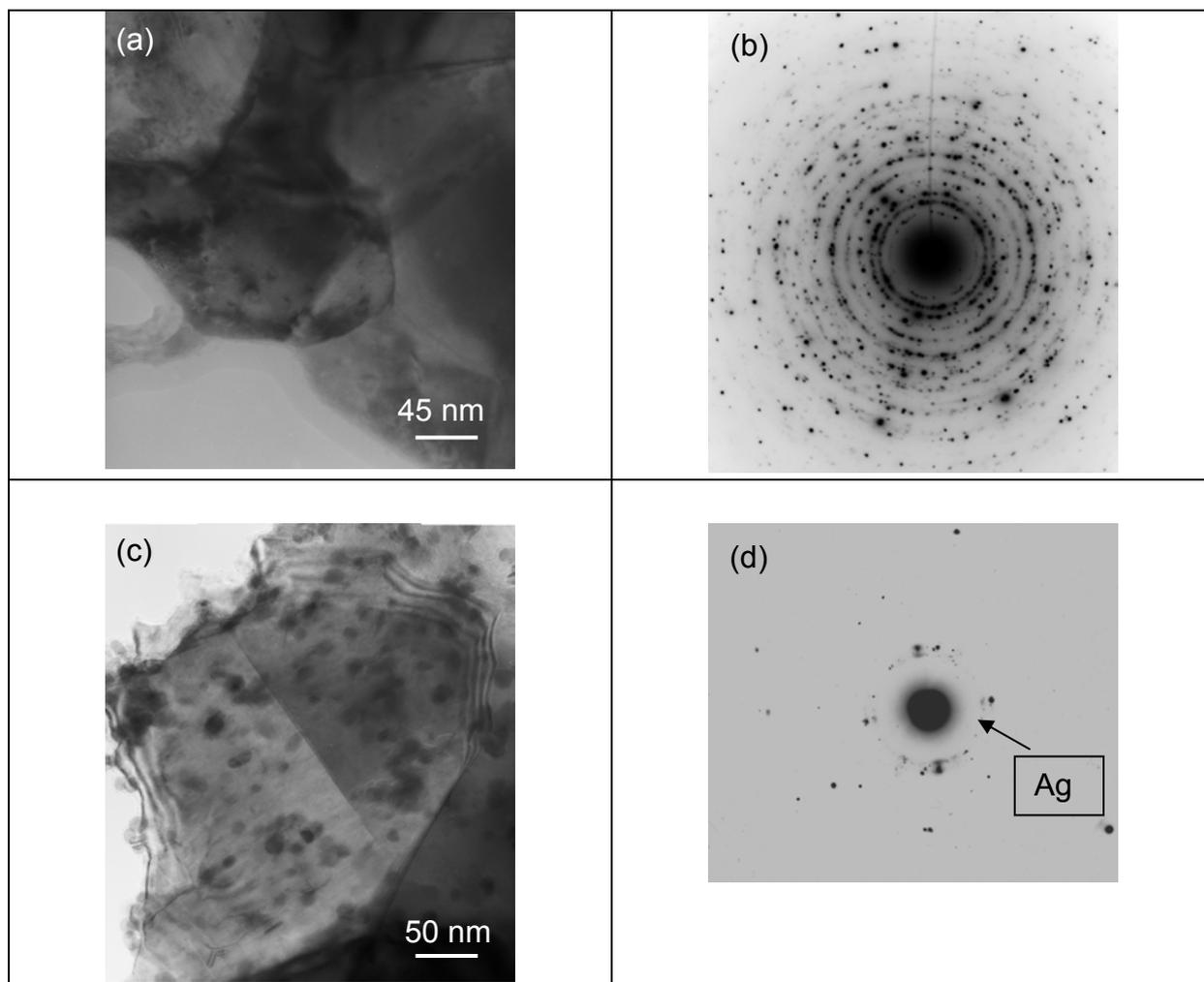
**Figure 4.27** : Diffractogramme en rayons X rasants d'un échantillon fritté à 600°C

- fiche JCPDS pour  $\text{Cu}_2\text{O}$
- fiche JCPDS décalée pour  $\text{Cu}_2\text{O}$
- fiche JCPDS pour Ag
- fiche JCPDS décalée pour Ag

Trois phases sont détectées. Les deux raies les plus intenses correspondent aux raies (111) et (200) du cuivre. On distingue également les raies (110), (111) et (211) de la cuprite. Enfin, les raies (111) et (200) de l'argent sont détectées. Sur la Figure 4.27, nous avons indiqué les raies prévues par les fiches JCPDS de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et Ag (respectivement en bleu foncé et rouge). Les raies théoriques ne correspondent pas directement aux raies expérimentales. Une modification du paramètre de maille théorique entraîne un décalage des raies données par la fiche. Il est alors possible de les superposer parfaitement avec les raies expérimentales. Le paramètre de maille trouvé de cette manière pour la phase riche en Ag est  $a_{\text{Ag}} = 0,39917$  nm (la valeur pour Ag pur est de 0,40862 nm). D'après la littérature [Subramanian '93], un tel paramètre de maille correspond à une phase contenant environ 22% at de Cu. Pour la cuprite, on trouve  $a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,43833$  nm ce qui est supérieur à la valeur théorique ( $a = 0,42696$  nm). Cela signifie également que la cuprite n'est pas pure et contient des atomes d'Ag en solution solide. La diffraction des rayons X rasants permet donc de révéler l'existence de précipités d'une phase riche en Ag près de la surface. Elle montre également que la couche d'oxyde formée pour cet échantillon n'est pas pure et contient de l'Ag.

### 4.3.3.2. Etude locale : microscopie électronique en transmission

Une caractérisation en microscopie électronique en transmission des échantillons du lot 1 a été menée. L'observation des échantillons 24h après la préparation des lames minces met en évidence l'existence de deux microstructures différentes selon la température de fin de frittage (Figure 4.28).

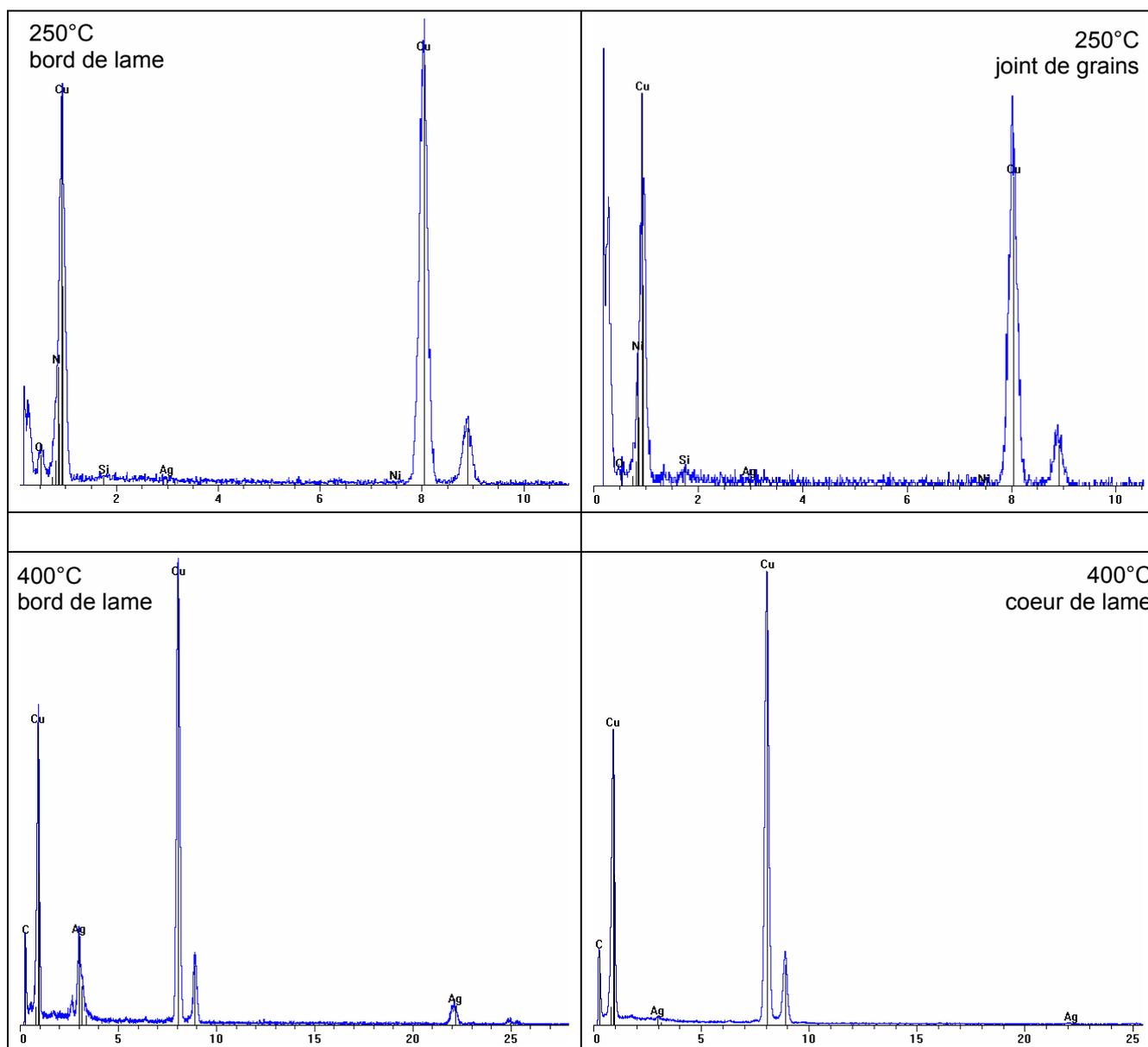


**Figure 4.28** : Deux microstructures obtenues à l'issue du frittage ainsi que les diffractions électroniques correspondantes : (a) et (b) 250°C, (c) et (d) 400°C

Pour les échantillons frittés à 250°C et 300°C, les grains de la matrice sont visibles ainsi qu'une fine couche d'oxyde sur le bord de la lame qui peut provenir soit de la préparation, soit de l'oxyde résiduel encore présent au sein de l'échantillon (micrographie a). Sur la diffraction électronique correspondante, les 1<sup>ère</sup> et 3<sup>ème</sup> réflexions sont caractéristiques de la cuprite. Les autres proviennent d'une phase riche en Cu. Pour les échantillons frittés à 350°C et 400°C, les micrographies révèlent l'existence de petits précipités sphériques d'une dizaine de nanomètres de diamètre et distants entre eux d'une vingtaine de nanomètres (micrographie

b). La diffraction électronique associée montre que deux phases cristallines coexistent: une phase riche en Cu et une phase riche en Ag. La cuprite n'est plus détectée.

Des analyses EDX ont été effectuées en parallèle des observations MET présentées précédemment. Plusieurs spectres ont été acquis en différents endroits de chacune des lames minces. Seuls les spectres les plus représentatifs des échantillons frittés à 250°C et 400°C sont présentés sur la Figure 4.29.



**Figure 4.29** : Spectres EDX pour les échantillons frittés à 250°C et 400°C

Pour l'échantillon fritté à 250°C, l'argent n'est détecté ni en bordure de lame ni près des joints de grains. Etant donnée la limite de détection de l'EDX, il est possible que l'argent ait partiellement ségrégré mais la concentration n'est pas suffisante pour être détectée. Pour

l'échantillon fritté à 400°C, deux spectres EDX, acquis en deux endroits différents de la lame, sont présentés. Au bord de la lame, dans une zone où les précipités sont nombreux, un signal relatif à l'Ag est détecté. Au contraire, dans une zone plus éloignée du bord, aucun signal caractéristique de Ag n'est détecté.

Les lames minces sont conservées à l'abri de l'humidité à température ambiante et sont à nouveau observées un mois après leur préparation. Le Tableau 4.12 résume les résultats des observations effectuées 24h et un mois après la préparation des lames.

Température de frittage	Précipités après 1 jour	Evolution de la lame après 1 mois
250°C	non	non
300°C	non	apparition de précipités
350°C	oui	augmentation du nombre de précipités
400°C	oui	non estimable

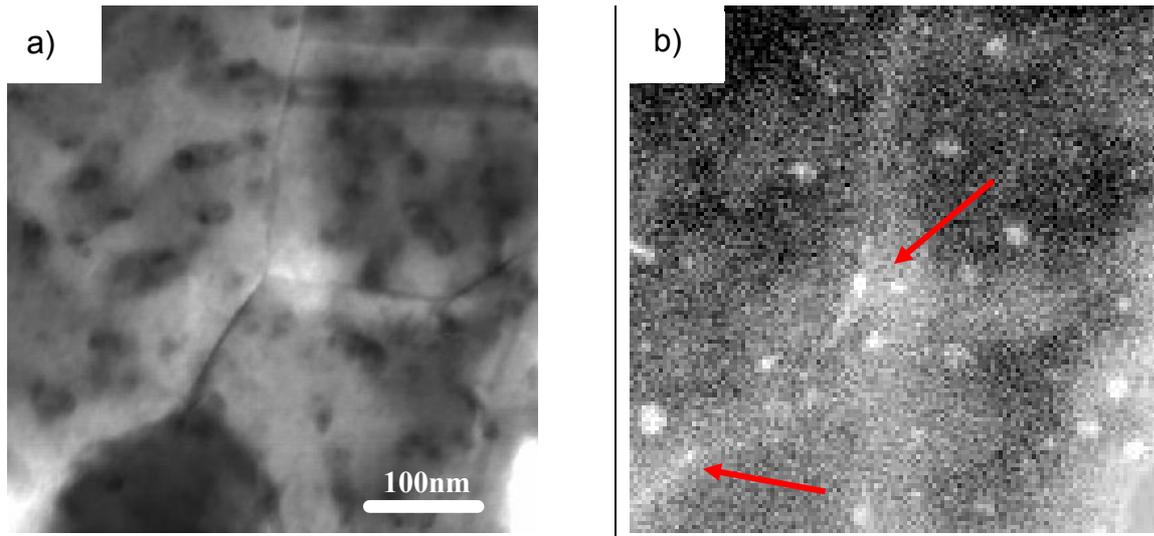
**Tableau 4.12 :** Evolution de la précipitation au cours du temps à partir de microstructures observées en microscopie électronique en transmission

Sur les quatre lames observées, seule celle correspondant à l'échantillon fritté jusqu'à 250°C ne présente aucune évolution. A 300°C et 350°C, des précipités sont apparus. Le même phénomène s'est probablement produit pour l'échantillon fritté à 400°C. Cependant, cet échantillon contenant déjà une quantité importante de précipités au bout d'une journée, il est difficile d'en estimer l'augmentation.

#### 4.3.3.3. Analyse chimique par spectroscopie de pertes d'énergie

La spectroscopie de pertes d'énergie est réalisée en collaboration avec Michael Walls (LPS – Orsay) dans un VG STEM (HB5) opérant à 100kV. Cette technique consiste à mesurer la perte d'énergie que subit un faisceau d'électrons à la traversée d'une lame mince. Les électrons diffusés élastiquement donnent lieu à un spectre en énergie qui renseigne sur la nature des atomes présents dans l'échantillon. Les expériences sont effectuées en mode « spectre-image ». Dans ce mode, une sonde de dimension sub-nanométrique est focalisée à la surface de l'échantillon. Une collection de spectres est acquise pour chaque position de la sonde tandis que cette sonde est balayée à la surface de l'échantillon.

La Figure 4.30 présente une micrographie en champ clair et la cartographie chimique de Ag correspondante pour l'échantillon du lot 1 fritté à 400°C.



**Figure 4.30 :** Micrographies MET de l'échantillon fritté à 400°C. (a) image en champ clair ; (b) cartographie chimique de Ag correspondante. Les flèches rouge indiquent une éventuelle ségrégation de Ag dans les zones intergranulaires.

La zone analysée est centrée sur un point triple. Chacun des grains entourant le point triple contient des précipités. La cartographie chimique correspondante pour Ag confirme que les précipités sont riches en Ag. Par ailleurs, des traînées claires sont visibles le long de certains joints de grains et en particulier près du point triple (flèches rouge). Ces traînées semblent montrer que l'argent a bien ségrégué dans les zones intergranulaires.

#### 4.3.3.4. Conclusion sur les résultats expérimentaux

L'étude sur la localisation de l'argent montre que :

- pour  $T = 250^{\circ}\text{C}$ , aucun précipité n'est observé.
- pour  $T \geq 300^{\circ}\text{C}$ , des précipités apparaissent. Les observations 24h après la préparation de la lame mince montrent que leur densité augmente avec la température de fin de frittage. Les observations après un mois indiquent que le nombre de précipités a augmenté.

L'apparition des précipités dépend du traitement thermique effectué. Si la température est trop basse, ils ne se forment pas. L'augmentation de la quantité de précipités dans les lames minces conservées indique que la précipitation est possible à température ambiante.

Les précipités se forment préférentiellement au bord de la lame mince ou près de la surface des échantillons. La diffraction en rayons X rasants et les analyses chimiques à l'échelle locale montrent qu'il s'agit de précipités riches en Ag. La spectroscopie par pertes d'énergie semble mettre en évidence la ségrégation de l'argent dans les zones intergranulaires.

### 4.3.3.5. Origine des précipités

D'après les observations précédentes, la précipitation dépend de la température de fin de frittage et résulte d'un effet de surface. L'une des hypothèses envisagées pour expliquer l'apparition de précipités est la suivante. Lors du traitement thermique, les atomes d'argent ségrègent dans les zones intergranulaires. Si le taux de saturation des joints de grains est atteint, l'excès d'atomes d'argent diffuse dans les joints pour venir précipiter en surface des échantillons. Ce phénomène peut se produire au cours du traitement thermique, pour les températures les plus élevées ou bien à température ambiante. Une étude menée par Schumacher et al sur la diffusion de l'argent dans le cuivre a montré qu'entre 30°C et 100°C, le coefficient de diffusion dans le cuivre nanocristallin était plus de 1000 fois plus grand que le coefficient de diffusion dans les joints de grains d'un cuivre polycristallin [Schumacher '89]. En terme de profondeur de pénétration, cela signifie qu'à 30°C, pour parcourir par diffusion 50 nm, l'argent met environ 3h dans le matériau nanocristallin au lieu de 223 jours dans le microcristallin. Ceci confirme que l'argent peut diffuser à température ambiante dans les joints de grains d'où l'augmentation du nombre de précipités dans les lames minces entre deux observations. Selon cette hypothèse, la saturation des joints n'est atteinte qu'à partir de 300°C, température à laquelle apparaissent les premiers précipités.

## 4.4. Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce chapitre porte sur les premières étapes de l'élaboration de massifs nanostructurés de cuivre dopé à l'argent. La nanostructure souhaitée consiste en une matrice nanométrique de grains de cuivre pur dont les joints sont décorés par des atomes d'argent. Les processus mis en jeu lors de l'élaboration, bien maîtrisés dans le cas du cuivre pur, nécessitent d'être adaptés du fait de la chimie plus complexe du système.

La synthèse des nanopoudres d'alliages de Cu-Ag a été optimisée afin d'obtenir les particules les plus fines possibles (50 nm), non agglomérées, avec un rendement correct (0,6 g/min). Le contrôle de la chimie des nanopoudres synthétisées s'avère plus délicat. L'évaporation d'un alliage conduit à des dérives de composition entre l'alliage-mère et les particules correspondantes ainsi qu'entre les particules d'un même lot de poudres. Un mélange correct des lots de poudres assure leur homogénéité chimique. Il n'est donc pas possible de prévoir à l'avance la composition chimique des particules synthétisées. Par contre, plusieurs nuances d'alliages peuvent être obtenues à partir d'un même barreau. Il suffit pour cela de modifier les durées d'évaporation.

Le frittage constitue une étape primordiale du processus d'élaboration puisqu'il doit permettre de densifier le plus possible le matériau et d'obtenir la nanostructure souhaitée. Les conditions de frittage révélées sur des nanopoudres de cuivre dopé avec 0,25% at. d'Ag sont très différentes de celles obtenues pour le cuivre pur. Le processus est entièrement décalé vers des températures plus élevées et le retrait est deux fois plus faible en présence d'argent. Le traitement thermique effectué sur cette nuance d'alliage conduit à la formation de précipités

riches en Ag près de la surface pour des températures suffisamment élevées. La ségrégation de Ag dans les zones intergranulaires semble mise en évidence par la spectroscopie de pertes d'énergie. Ce résultat doit malgré tout être vérifié par des analyses plus approfondies.

Cette étude ne constitue qu'une première étape dans l'élaboration de massifs nanostructurés de cuivre dopé avec de l'argent. Afin de pouvoir caractériser le comportement mécanique de ce matériau, il est impératif d'obtenir des échantillons parfaitement denses et, par conséquent, d'améliorer l'étape de densification. Plusieurs voies sont possibles. Une étude dilatométrique approfondie, similaire à celle effectuée pour les nanoparticules de cuivre pur, permettrait d'optimiser le processus de frittage. Sur le plan fondamental, l'étude de différentes nuances d'alliages permettrait de mettre en évidence l'influence de la chimie du système sur les mécanismes de frittage. Il semble également nécessaire d'envisager d'autres techniques de densification telles que le frittage sous charge ou l'extrusion. Enfin, la répartition de l'argent dans le matériau doit être contrôlée pour chacune des étapes de la mise en forme. L'étude de la densification sur des nanopoudres contenant 0,25% at. d'Ag semble montrer que l'argent ségrège dans les zones intergranulaires mais que la teneur en Ag introduite est supérieure à celle permettant de saturer les joints de grains. Ce résultat reste à confirmer. Il serait entre autres intéressant de pouvoir caractériser la microstructure du matériau en volume, en s'affranchissant de tout effet de surface afin d'éviter la précipitation. Etant données les faibles quantités d'argent introduites, l'analyse chimique du matériau, même à l'échelle locale, s'avère délicate.



Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude du comportement thermo-mécanique du cuivre massif nanostructuré en vue d'approfondir les connaissances sur les mécanismes régissant la déformation plastique. Pour cela, deux approches ont été suivies en parallèle. L'approche mécanique consistait à mesurer des paramètres pertinents pour la compréhension des mécanismes, la sensibilité à la vitesse et le volume d'activation, sur une gamme étendue de vitesses de déformation pour des températures comprises entre 25°C et 120°C. L'approche chimique consistait à modifier la nature chimique des joints de grains afin de mettre en évidence leur contribution dans la déformation plastique des matériaux nanocristallins. A cette fin, l'élaboration de cuivre nanostructuré dopé avec des atomes d'argent a été entreprise.

Il ressort de cette étude qu'à 120°C, pour une vitesse de déformation de  $1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la sensibilité à la vitesse est égale à 0,17. C'est la valeur la plus élevée rapportée à ce jour dans la littérature pour un matériau nanocristallin. Elle est le signe d'une ductilité élevée. D'après l'analyse de Woodford, un allongement à rupture proche de 100% de déformation est attendu. Ceci ouvre des perspectives intéressantes en terme de formabilité. Cependant, l'utilisation de matériaux nanocristallins sous sollicitation et en température pose le problème de la stabilité de la nanostructure. A 120°C, l'effet conjugué de la contrainte et de la température provoque une augmentation significative de la taille des grains, entraînant une chute de 16% de la microdureté. L'une des solutions envisagées pour palier à cet inconvénient réside dans l'élaboration de cuivre nanostructuré dopé avec de l'argent. L'ajout de faibles teneurs en élément dopant affecte considérablement les conditions de frittage des nanopoudres de Cu-Ag comparativement à celles de Cu pur. En particulier, la croissance de grains est initiée pour des températures plus élevées.

Sur le plan fondamental, l'étude du comportement thermo-mécanique du cuivre nanostructuré nous a permis d'apporter des éléments supplémentaires pour la compréhension des mécanismes régissant la déformation. Deux modèles, l'un reposant sur une approche macroscopique *via* la mesure de volumes d'activation, l'autre basé sur une approche mésoscopique *via* l'estimation de la densité de dislocations dans les joints de grains, nous ont conduit à proposer le mécanisme suivant. Les dislocations sont émises par les joints de grains. Elles se propagent sans qu'aucun obstacle à l'intérieur des grains ne viennent s'opposer à leur mouvement. Les joints de grains sont les premières barrières qu'elles rencontrent. Elles forment alors des empilements contre ces joints avant d'y être incorporées. Leur accommodation dans le joint provoque du glissement intergranulaire. Ce processus se produit sur toute la gamme de conditions expérimentales que nous avons étudiées. Seule la cinétique des phénomènes mis en jeu varie. Les modèles de Conrad et Li sont complémentaires : l'un et l'autre rendent compte d'un processus différent du mécanisme global de déformation. Il serait intéressant d'affiner et de combiner ces deux approches afin d'établir un modèle phénoménologique unifié, décrivant le mécanisme de déformation des métaux nanostructurés dans son ensemble.

Les joints de grains jouent un rôle non négligeable dans la déformation. Contrairement à la superplasticité où le glissement aux joints de grains est accommodé par l'activité des dislocations, il semble que la déformation plastique des métaux nanocristallins résulte du processus inverse : l'activité des dislocations est accommodée par le glissement intergranulaire. La signature du glissement aux joints de grains est suggérée par les observations microstructurales ainsi que par les valeurs croissantes de la sensibilité à la vitesse avec la température. Il s'avère donc intéressant de révéler l'influence de la nature chimique des joints de grains sur la déformation plastique des métaux nanocristallins. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser la densification des nanopoudres de cuivre dopé avec différentes teneurs en argent afin de pouvoir effectuer des essais mécaniques comparables sur ces matériaux.

L'essentiel de ce travail a porté sur le comportement mécanique macroscopique du cuivre nanostructuré sous différentes conditions expérimentales. Une étude approfondie en microscopie électronique en transmission, réalisée par S. Lartigue et M. Sennour, sur les échantillons déformés à température ambiante est actuellement en cours. Il serait nécessaire de compléter ces résultats par un travail similaire sur des échantillons déformés en température afin de conforter les hypothèses émises au niveau des mécanismes. Par ailleurs, deux phénomènes de la déformation du cuivre nanostructuré sont encore mal connus : le durcissement qui se produit lors des tous premiers stades de la plasticité et l'adoucissement observé peu après que la contrainte d'écoulement maximale soit atteinte. Des essais de compression interrompus couplés à des observations post-mortem en microscopie électronique en transmission devraient apporter des informations à ce sujet. Enfin, ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour la formabilité de micro-objets. En particulier, la mise en forme de fils de cuivre nanostructuré par tréfilage, initiée au laboratoire, mérite d'être poursuivie sous des températures modérées.

## Abaissement de l'énergie d'un joint sous l'effet de la ségrégation

Notations utilisées pour les grandeurs thermodynamiques :

- $Y$  grandeur thermodynamique pour le polycristal
- $Y^M$  grandeur thermodynamique pour la matrice (zone de cristal non perturbé par le joint de grains)
- $[Y]$  grandeur thermodynamique extensive pour la zone intergranulaire

Ces trois grandeurs sont reliées entre elles par les relations suivantes :

$$[Y] = \frac{Y - Y^M}{A} \quad (\text{A.1})$$

$$Y = Y^M + A[Y] \quad (\text{A.2})$$

où  $A$  désigne une surface.

- $Y^{\text{REF}}$  grandeur thermodynamique pour un système référence constitué par un monocristal possédant les mêmes grandeurs intensives ( $P, T, \mu_i$ ) que la matrice
- $\{Y\}$  grandeur d'excès au joint de grains. Elle résulte de la comparaison entre le polycristal et le système référence. Elle est définie par :

$$\{Y\} = \frac{Y - Y^{\text{REF}}}{A} = [Y] - \frac{Y^M}{N_\alpha^M} [N_\alpha] \quad (\text{A.3})$$

avec  $N_\alpha^M$  nombre d'atomes de  $\alpha$  dans la matrice

$N_\alpha$  nombre d'atomes de  $\alpha$  dans la phase de référence

Energie de Gibbs totale d'un polycristal :

L'énergie de Gibbs totale d'un polycristal s'écrit

$$G = \sum_i \mu_i N_i + \gamma A \quad (\text{A.4})$$

D'après la relation (A.2), elle s'écrit également :

$$G = G^M + A[G] \quad (\text{A.5})$$

avec

$$G^M = \sum_i \mu_i N_i^M \quad (A.6)$$

et

$$[G] = \sum_i \mu_i [N_i] + \gamma \quad (A.7)$$

Considérons une solution diluée avec un solvant  $\alpha$  et un soluté  $\beta$ .

Pour un polycristal ne contenant que des atomes  $\alpha$ , l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$G^0 = \mu_\alpha^0 N_\alpha + \gamma^0 A \quad (A.8)$$

avec  $\mu_\alpha^0$  le potentiel chimique du composé  $\alpha$  à l'état pur

$\gamma^0$  l'énergie de joint de grains dans le composé  $\alpha$  pur

Sous l'effet de l'alliage, la variation d'énergie libre de Gibbs, à P, T et A constantes, est de la forme :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0 \Delta N_i + \Delta H^{\text{mel}} - T \Delta S^{\text{mel}} \quad (A.9)$$

avec  $\Delta H^{\text{mel}}$  l'enthalpie de mélange

$\Delta S^{\text{mel}}$  l'entropie de mélange

La relation (6.8) conduit, pour le polycristal, à :

$$G = \sum_i \mu_i^0 N_i + \Delta H^{\text{mel}} - T \Delta S^{\text{mel}} + \gamma^0 A \quad (A.10)$$

et pour la matrice, à :

$$G^M = \sum_i \mu_i^0 N_i^M + \Delta H^{\text{mel},M} - T \Delta S^{\text{mel},M} \quad (A.11)$$

En combinant la relation (A.1) appliquée à la grandeur G et les équations (A.10) et (A.11), il vient :

$$[G] = \sum_i \mu_i^0 [N_i] + [\Delta H^{\text{mel}}] - T [\Delta S^{\text{mel}}] \quad (A.12)$$

Une comparaison entre les équations (A.7) et (A.12) donne :

$$\gamma = \gamma^0 + [\Delta H^{\text{mel}}] - T [\Delta S^{\text{mel}}] - \sum_i (\mu_i - \mu_i^0) [N_i] \quad (A.13)$$

Dans le cas d'une solution binaire infiniment diluée de  $\beta$  dans  $\alpha$ , les chaleurs molaires de solution sont définies par :

$$\Delta H_{\beta,M}^{\text{sol}} = \frac{\Delta H^{\text{mel},M}}{N_{\beta}^M} \quad \text{et} \quad \Delta H_{\beta,\text{JdG}}^{\text{sol}} = \frac{[\Delta H^{\text{mel}}]}{[N_{\beta}]} \quad (\text{A.14})$$

et les potentiels chimiques par :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + RT \ln\left(\frac{N_{\alpha}^M}{N^M}\right) \quad \text{et} \quad \mu_{\beta} = \mu_{\beta}^0 + \Delta H_{\beta,M}^{\text{sol}} + RT \ln\left(\frac{N_{\beta}^M}{N^M}\right) \quad (\text{A.15})$$

En remplaçant les relations (A.14) et (A.15) dans la relation (A.13), on obtient :

$$\gamma = \gamma^0 - [N_{\beta}] \left( \Delta H_{\beta,M}^{\text{sol}} - \Delta H_{\beta,\text{JdG}}^{\text{sol}} \right) - T \left( [\Delta S^{\text{mel}}] + [N_{\alpha}] R \ln\left(\frac{N_{\alpha}^M}{N^M}\right) + [N_{\beta}] R \ln\left(\frac{N_{\beta}^M}{N^M}\right) \right) \quad (\text{A.16})$$

En faisant apparaître les grandeurs d'excès définies par l'expression (A.3), la relation (A.16) devient :

$$\gamma = \gamma^0 - \{N_{\beta}\} \left( \Delta H_{\beta,M}^{\text{sol}} - \Delta \bar{H}_{\beta,\text{JdG}}^{\text{sol}} \right) - T \left( \{ \Delta S^{\text{mel}} \} + \{N_{\beta}\} R \ln\left(\frac{N_{\beta}^M}{N^M}\right) \right) \quad (\text{A.17})$$

avec  $\Delta \bar{H}_{\beta,\text{JdG}}^{\text{sol}} = \frac{\{ \Delta H^{\text{mel}} \}}{\{N_{\beta}\}}$

Pour les alliages présentant une forte tendance à la ségrégation, l'excès de soluté dans les joints de grains tend vers une valeur limite correspondant à la saturation du joint  $\{N_{\beta}\}^{\text{sat}}$  généralement notée  $\Gamma_{b0}$ . Cette valeur augmente avec la concentration en soluté dans la matrice ou lorsque la température diminue. Dans un alliage microcristallin, pour des températures modérées, l'excès de soluté dans les joints, même à saturation, est faible comparé à la concentration totale en soluté. Dans ce cas, la contribution de l'entropie de mélange dans le joint est donc négligeable. L'équation (A.17) devient alors :

$$\gamma = \gamma^0 - \Gamma_{b0} \left( RT \ln\left(\frac{N_{\beta}^M}{N^M}\right) - \Delta H^{\text{seg}} \right) \quad (\text{A.18})$$

où l'enthalpie de ségrégation vaut  $\Delta H_{\text{seg}} = -(\Delta H_{\beta,M}^{\text{sol}} - \Delta \bar{H}_{\beta,\text{JdG}}^{\text{sol}})$ .



## Loi de Student

Soit  $X$  une variable aléatoire.

Soit un échantillon contenant  $n$  individus.

Soit  $X_i$  la valeur de la variable  $X$  chez le  $i^{\text{ème}}$  individu de l'échantillon.

Les variables  $X_1, X_2, \dots, X_n$  sont donc indépendantes et identiquement distribuées.

Si elles suivent la loi normale d'espérance  $m$  et de variance finie  $\sigma^2$ , alors

$$T_{n-1} = \frac{\bar{X}_n - m}{\left(\frac{S_n^2}{n}\right)^{1/2}}$$

suit une loi de Student à  $n-1$  degrés de liberté.

Nous rappelons que :

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$s_n^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2$$

L'intervalle de niveau de confiance  $1-\alpha$  est  $\left[ \bar{X}_n - t_{n-1, \frac{\alpha}{2}} \left(\frac{S_n^2}{n}\right)^{1/2}, \bar{X}_n + t_{n-1, \frac{\alpha}{2}} \left(\frac{S_n^2}{n}\right)^{1/2} \right]$ .

Les valeurs de  $t$  sont données par les tables de Student.



- Arzt E., *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review*, Acta Mater **46**(16): 5611, (1998)
- Asaro R.J., Suresh S., *Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-twins*, Acta Mater **53**: 3369, (2005)
- Ashby M.F., Verrall R.A., *Diffusion-accommodated flow and superplasticity*, Acta Metall. **21**: 49, (1973)
- Backofen W.A., Turner I.R., Avery D.H., *Superplasticity in an Al-Zn alloy*, Trans. ASM **57**: 980, (1964)
- Ball A., Hutchison M.M., *Superplasticity in the aluminium-zinc eutectoid*, Metal Sci. Journal **3**: 1, (1969)
- Basinski Z.S., *Thermal activation energies for the low temperatures deformation in metals*, Acta Metall. **11**: 998, (1963)
- Baur G., Lehr P., *Analyse des lois de relaxation de la contrainte d'écoulement dans les métaux*, Rev. de Métallurgie: 551, (1975)
- Beere W., *Grain-boundary sliding controlled creep: its relevance to grain rolling and superplasticity*, J. Mater. Sci. **12**: 2093, (1977)
- Bernardini J., Tökei Z., Beke D.L., *Effect of segregation on the shape of grain boundary diffusion profiles - Experimental study of the Cu-Ag system*, Phil. Mag. A **73**(1): 237, (1996)
- Bigot J., *Preparation and properties of nanocrystalline powders obtained by cryogenic melting*, Ann. Chim. Fr. **18**: 369, (1993)
- Blum W., *Role of annihilation during steady-state deformation*, Phys. Stat. Sol. (b) **45**: 561, (1971)
- Bonneville J., Martin J.L., Eds. (2000). Multiplication, mobility and exhaustion of dislocations. Multiscale Phenomena in Plasticity, Kluwer Academic.
- Bruley J., Keast V.J., Williams D.B., *An EELS study of segregation induced grain boundary embrittlement of copper*, Acta Mater **47**(15): 4009, (1999)
- Carreker R.P., Hibbard W.R., *Tensile deformation of high-purity copper as a function of temperature, strain rate and grain size*, Acta Met. **1**: 656, (1953)
- Champion Y., Bigot J., *Synthesis and structural analysis of aluminium nanocrystalline powders*, Nanostruct. Mater **10**(7): 1097, (1998)
- Champion Y., Bernard F., Guigue-Millot N., Perriat P., *Sintering of copper nanopowders under hydrogen: an in situ X-ray diffraction analysis*, Mater Sc Eng A **360**: 258, (2003a)
- Champion Y., Bonnentien J.L., Langlois C., Duhamel C., Moulin J., Mazaleyrat F., Bayle P., Hÿtch M.J., *Synthesis and processing of metallic nanopowders for the study of their mechanical and magnetic properties*, Mater. Sc. For. **436-442**: 2411, (2003b)
- Champion Y., Langlois C., Guérin-Mailly S., Langlois P., Bonnentien J.L., Hÿtch M.J., *Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper*, Science **300**: 310, (2003c)
- Champion Y., Langlois C., Guérin S., Lartigue-Korinek S., Langlois P., Hÿtch M.J., *Plasticity of copper with small grain size*, Mater. Sc. For. **482**: 71, (2005)
- Champion Y., Langlois C., Guérin-Mailly S., Langlois P., Bonnentien J.L., Hÿtch M.J., *Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper*, Science **300**: 310, (2003)

- Chen M., Ma E., Hemker K.J., Sheng H., Wang Y.M., Cheng X., Science **300**: 1275, (2003)
- Cheng S., Spencer J.A., Milligan W.W., *Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals*, Acta Mater **51**: 4505, (2003)
- Cheng S., Ma E., Wang Y.M., Kecskes L.J., Youssef K.M., Koch C.C., Trociewitz U.P., Han K., *Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu*, Acta Mater **53**: 1521, (2005)
- Clark M.A., Alden T.H., *Deformation enhanced grain growth in a superplastic Sn-1% Bi alloy*, Acta Metall. **21**: 1195, (1973)
- Conrad H., *Grain size dependence of the plastic deformation kinetics in Cu*, Mater. Sc. Eng. A **341**: 216, (2003)
- Conrad H., Jung K., *On the strain rate sensitivity of the flow stress of ultrafine-grained Cu processed by equal channel angular extrusion (ECAE)*, Scripta Mater, (2005)
- Couzinié J.P., Communication personnelle.
- Creuze J., *Atomic-scale modelling of intergranular segregation: the case of alloys with strong size-effect*, Defect Diff. For. **203-205**: 3, (2002)
- Dalla Torre F., Van Swygenhoven H., Victoria M., *Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties*, Acta Mater. **50**: 3957, (2002)
- Dalla Torre F., Pereloma E.V., Davies C.H.J., *Strain rate sensitivity and apparent activation volume measurements on equal channel angular extruded Cu processed by one to twelve passes*, Scripta Mater **51**: 367, (2004a)
- Dalla Torre F., Spätig P., Schäublin R., Victoria M., *Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel*, Acta Mater **53**: 2337, (2005)
- Dalla Torre F., Lapovok R., Sandlin J., Thomson P.F., Davies C.H.J., Pereloma E.V., *Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes*, Acta Mater **52**: 4819, (2004b)
- De Meester P., Yin C., Doner M., Conrad H. (1975). *Thermally activated deformation of crystalline solids. Rate processes in plastic deformation of materials*, ASM, Metals Park, OH: 175.
- Degauque J., *Matériaux à propriétés magnétiques dures: notions de base*, Technique de l'ingénieur **M4600**, Divinski S., Lohmann M., Herzig C., *Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: measurements in the types B and C diffusion regimes*, Acta Mater **49**: 249, (2001)
- Divinski S., Lohmann M., Herzig C., *Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: investigation in the type-B and type-C kinetic regimes*, Acta Mater **52**: 3973, (2004)
- Dominguez O., *Etude de la compaction et du frittage de poudres nanométriques de Fe et de Cu*.(1996)
- Ducheyne P., De Meester P., *Superplastic testing conditions and grain growth*, J. Mater. Sci. **9**: 109, (1974)
- Duhamel C., Champion Y., Tence M., Walls M., *Synthesis of controlled-chemistry ultrafine FeNi<sub>1-x</sub> nanopowders*, J. All. and Comp. **393**: 204, (2005)
- Dunlop G.L., Taplin D.M.R., *The tensile properties of a superplastic aluminium bronze*, J. Mater. Sci. **7**: 84, (1972)
- Embury J.D., Lahaie D.J. (1993). Mechanical Properties and deformation behavior of materials having ultrafine microstructure. N. M. e. al., Kluwer Academy, Netherlands: 287.

- Estrin Y., Mecking H., *A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models*, Acta Metall. **32**: 57, (1984)
- Frost H.J., Ashby M.F. (1989). *Deformation - mechanism maps*
- Gifkins R.C., *Grain boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity*, Metall. Trans. **7A**: 1225, (1976)
- Granato A.V., Lücker K., Schlipf J., Teutonico L.J., *Entropy Factors for Thermally Activated Unpinning of Dislocations*, J. Appl. Phys. **35**: 2732, (1964)
- Gray G.T., *Influence of the strain-rate and temperature on the mechanical response of ultrafine grained Cu, Ni and Al-4Cu-0.5Zr*, Nanostruct. Mater **9**(1-8): 477, (1997)
- Guiu F., Pratt P.L., Phys. Stat. Sol. **6**: 111, (1964)
- Gupta S.P., *Kinetics of discontinuous precipitation and dissolution in Cu-Ag alloys*, Canadian Metall. Quarterly **37**: 141, (1998)
- Hart E., *Theory of the tensile test*, Acta Met. **15**: 351, (1967)
- Hart E., *A phenomenological theory for plastic deformation of polycrystalline metals*, Acta Metall. **18**: 599, (1970)
- Haubold T., *EXAFS studies of bismuth doped nanocrystalline copper*, Acta Metall. Mater. **41**: 1769, (1993)
- He G., Eckert J., Loeser W., Schultz L., *Ductile dendritic phase reinforced Ti-base bulk metallic glass-forming alloys*, Nature Mater. **2**: 33, (2003)
- Hertz J., *Diagrammes d'équilibre - alliages binaires*, Technique de l'ingénieur **M70**,
- Hondros E.D., Seah M.P., *Segregation to interface*, Int. Met. Rev. **222**: 262, (1977)
- Honig R.E., *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*, RCA Rev. **23**: 567, (1962)
- Höppel H.W., May J., Eisenlohr P., Göken M., *Strain-rate sensitivity of ultrafine-grained materials*, Z. Metallkd. **96**(6): 566, (2005)
- Horvath J., Birringer R., Gleiter H., *Diffusion in nanocrystalline material*, Solid State Comm. **62**(5): 319, (1987)
- Hýtch M.J., Dunin-Borkowski R.E., Scheinfein M.R., Moulin J., Duhamel C., Mazaleyrat F., Champion Y., *Vortex Flux Channeling in Magnetic Nanoparticle Chains*, Phys. Rev. Lett. **91**: 257207, (2003)
- Ichikawa S., Miyasawa K., Ichinose H., Ito K., *The microstructure of deformed nanocrystalline Ag and Ag/Fe alloy*, Nanostruct. Mater **11**: 1301, (1999)
- Ivanov L.I., Yanushkevich V.A., *High temperature mechanism of steady state creep in BCC metals: creep of zirconium*, Fizika Metall. i Metalloved **17**: 112, (1964)
- Jin M., Minor A.M., Stach E.A., Morris Jr J.W., *Direct observation of deformation-induced grain growth during the nanoindentation of ultrafine-grained Al at room temperature*, Acta Mater **52**: 5381, (2004)
- Karimpoor A.A., Erb U., Aust K.T., Palumbo G., *High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility*, Scripta Mater **49**: 651, (2003)
- Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B., *Plastic deformation behaviour of fine-grained materials*, Acta Mater **48**: 493, (2000)

- Kim H.S., Estrin Y., *Ductility of ultrafine grained copper*, Appl. Phys. Lett. **79**(25): 4115, (2001)
- Kim H.S., Estrin Y., *Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials*, Acta Mater **53**: 765, (2005)
- Koch C.C., Malow T.R., *The ductility problem in nanocrystalline materials*, Mater. Sci. Forum **312-314**: 565, (1999)
- Kocks U.F., J. Eng. Mater. Technol. **98**: 76, (1976)
- Konrad H., Haubold T., Birringer R., Gleiter H., *Nanostructured Cu-Bi alloys prepared by co-evaporation in a continuous gas flow*, Nanostruct. Mater **7**: 605, (1996)
- Krasilnikov N., Lojkowski W., Pakielka Z., Valiev R.Z., *Tensile strength and ductility of ultrafine-grained nickel processed by severe plastic deformation*, Mater Sc Eng A **397**: 330, (2005)
- Kuhlmann-Wilsdorf D., *Theory of work-hardening*, Metall. Trans. A **16**: 2091, (1985)
- Kumar K.S., Suresh S., Chisholm M.F., Horton J.A., Wang P., *Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel*, Acta Mater **51**: 387, (2003)
- Langdon T.G., *The physics of superplastic deformation*, Mater Sc Eng A **137**: 1, (1991)
- Langford J.E. (1992). *Accuracy in powder Diffraction II*. Gaithersburg, MD, USA, National Institute of standards and technology Special Publication. **846**.
- Langlois C., *Le cuivre nanostructuré massif: élaboration par métallurgie des poudres et étude du comportement mécanique*, Université Paris XII.(2003)
- Langlois C., Hÿtch M.J., Langlois P., Lartigue-Korinek S., Champion Y., *Synthesis and microstructure of bulk nanocrystalline copper*, Metall. Trans. A **36**, (2005)
- Lartigue S., *Influence des dopants et de la déformation à chaud sur les paramètres cristallographiques des joints de grains et les dislocations intergranulaires de l'alumine*, Université Paris-Sud.(1988)
- Legros M., Elliott B.R., Rittner M.N., Weertman J.R., Hemker K.J., *Microsample tensile testing of nanocrystalline metals*, Phil. Mag. A **80**(4): 1017, (2000)
- Li J.M.C., *Petch relation and grain boundary sources*, Trans. AIME **227**: 239, (1963)
- Li Y.J., Zeng X.H., Blum W., *Transition from strengthening to softening by grain boundaries in ultrafine-grained Cu*, Acta Mater **52**: 5009, (2004)
- Liao X.Z., Zhou F., Lavernia E.J., Srinivasan S.G., Baskes M.I., He D.W., Zhu Y.T., *Deformation mechanism in nanocrystalline Al: partial dislocation slip*, Appl. Phys. Lett. **83**(4): 632, (2003)
- Lu L., Sui M.L., Lu K., *Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature*, Science **287**(5457): 1463, (2000)
- Lu L., Li S.X., Lu K., *An abnormal strain rate effect on tensile behavior in nanocrystalline copper*, Scripta Mater. **45**: 1163, (2001)
- Lu L., Schwaiger R., Shan Z.W., Dao M., Lu K., Suresh S., *Nanosized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper*, Acta Mater **53**(7): 2169, (2005)
- Ma E, *Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals*, Scripta Mater **49**: 663, (2003a)

- Ma E, *Nature Mater.* **2**: 7, (2003b)
- Ma E, Wang Y.M., Lu Q.H., Sui M.L., Lu L., Lu K., *Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper*, *Appl. Phys. Lett.* **85**(21): 4932, (2004)
- May J., Höppel H.W., Göken M., *Strain rate sensitivity of ultrafine-grained aluminium processed by severe plastic deformation*, *Scripta Mater* **53**: 189, (2005)
- Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., Nix W.D., *Mechanical properties of nanophase TiO<sub>2</sub> as determined by nanoindentation*, *J. Mater. Res.* **5**: 1073, (1990)
- Mc Lean D. (1957). *Grain boundaries in metals*. Oxford, Oxford University Press
- McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Mukherjee A.K., *Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys*, *Nature* **398**(6729): 684, (1999)
- Menyhard M., Yan M., Vitek V., *Atomistic vs phenomenological approaches to grain boundary segregation: computer modelling of Cu-Ag alloys*, *Acta Metall. Mater.* **42**(8): 2783, (1994)
- Millett P., Panneer Selvam R., Bansal S., Saxena A., *Atomistic simulation of grain boundary energetics - effects of dopants*, *Acta Mater* **53**(13): 3671, (2005)
- Mishra R.S., Stolyarov V.V., Echer C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K., *Mechanical behavior and superplasticity of a severe plastic deformation processed nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy*, *Mater. Sc. Eng. A* **298**: 44, (2001)
- Mukherjee A.K., *The rate controlling mechanism in superplasticity*, *Mater Sc Eng A* **8**: 83, (1971)
- Murray J.L., *Calculations of stable and metastable equilibrium diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn systems*, *Metall. Trans. A* **15**: 261, (1984)
- Nuttall K., *Strain-rate sensitivity in superplastic materials*, *Int. J. mech. Sci.* **13**: 83, (1971)
- Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T., *On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials*, *Scripta Met. Mater.* **24**: 1347, (1990)
- Pervezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvil'deev V.N., *The theory of structural superplasticity—I. The physical nature of the superplasticity phenomenon*, *Acta Metall. Mater.* **40**: 887, (1992)
- Pilling J., Ridley N. (1989). *Superplasticity in crystalline solids*, The Institute of Metals
- Priester L., *On the accommodation of extrinsic dislocation in grain boundaries*, *Interf. Sc.* **4**: 205, (1997)
- Rodriguez P., *Grain size dependence of the activation parameters for plastic deformation: influence of crystal structure, slip system and rate-controlling dislocation mechanism*, *Metall. Mater. Trans. A* **35**: 2697, (2004)
- Saint-Antonin F., *Essai de relaxation isotherme*, *Technique de l'ingénieur M* **141**,
- Sargent G.A., *Stress relaxation and thermal activation in niobium*, *Acta Met.* **13**: 663, (1965)
- Schoeck G., *The activation energy of dislocation movement*, *Phys. stat. Sol.* **8**: 499, (1965)
- Schumacher S., Birringer R., Straub R., Gleiter H., *Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373K*, *Acta Metall.* **37**(9): 2485, (1989)
- Schwaiger R., Moser B., Dao M., Chollacoop N., Suresh S., *Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel*, *Acta Mater* **51**: 5159, (2003)

- Schweinfest R., Paxton A.T., Finnis M.W., *Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect*, Nature **432**: 1008, (2004)
- Shariat P., Vastava R.B., Langdon T.G., *An evaluation of the roles of intercrystalline and interphase boundary sliding in two-phase superplastic alloys*, Acta Met. **30**: 285, (1982)
- Spätig P., Bonneville J., Martin J.L., *A new method for activation volume measurements: application to Ni<sub>3</sub>(Al, Hf)*, Mater Sc Eng A **167**: 73, (1993)
- Spingarn J.R., Nix W.D., *Diffusional creep and diffusionally accommodated grain rearrangement*, Acta Metall. **26**: 1389, (1978)
- Subramanian P.R., Perepezko J.H., *The Ag-Cu system*, J. of Phase Eq. **14**(1): 62, (1993)
- Sun P.L., Yu C.Y., Kao P.W., Chang C.P., *Influence of boundary characters on the tensile behavior of sub-micron-grained aluminium*, Scripta Mater **52**: 265, (2004)
- Surholt T., Mishin Y., Herzig C., *Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: investigation in the type-B and type-C kinetic regimes*, Phys. Rev. B **50**: 3577, (1994)
- Suryanarayana C., *Nanocrystalline materials*, Int. Met. Rev. **40**(2): 41, (1995)
- Taylor A. (1961). *X-ray metallography*. New York
- Ungar T., Ott S., Sanders P.G., Borbély A., Weertman J.R., *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 **46**: 3693, (1998)
- Valiev R.Z., Gertsman V. Yu., Kaibyshev O.A., *Grain boundary structure and properties under external influences*, Phys. stat. Sol. (a) **97**: 11, (1986)
- Valiev R.Z., Kozlov E.V., Ivanov Yu. F., Lian J., Nazarov A.A., Baudelet B., *Deformation behaviour of ultrafine-grained copper*, Acta Metall. Mater. **42**: 2467, (1994)
- Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., *Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation*, J. Mater. Res. **17**(1): 5, (2002)
- Van Swygenhoven H., Spaczer M., Caro A., *Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparaison between Cu and Ni*, Acta Mater **47**(10): 3117, (1999)
- Vastava R.B., Langdon T.G., *An investigation of intercrystalline and interphase boundary sliding in the superplastic Pb-62%Sn eutectic*, Acta Met. **27**: 251, (1979)
- Volpp T., Göring E., Kuschke W.M., Arzt E., *Grain size determination and limits to Hall-Petch behavior in nanocrystalline NiAl powders*, Nanostruct. Mater. **8**: 855, (1997)
- Wang Y.M., Chen M., Zhou F., Ma E, *high tensile ductility in a nanostructured metal*, Nature **419**: 912, (2002)
- Wang Y.M., Ma E., *Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper*, Appl. Phys. Lett. **83**(15): 3165, (2003)
- Wang Y.M., Ma E, *Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal*, Acta Mater **52**: 1699, (2004a)
- Wang Y.M., Ma E., *On the origin of ultrahigh cryogenic strength of nanocrystalline metals*, Appl. Phys. Lett. **85**(14): 1, (2004b)

- Wang Y.M., Ma E., *Strain hardening, strain rate sensitivity and ductility of nanostructured metals*, Mater Sc Eng A **381**: 71, (2004c)
- Wang Y.M., Hamza A.V., Ma E., *Activation volume and density of mobile dislocations in plastically deforming nanocrystalline Ni*, Appl. Phys. Lett. **86**: 241917, (2005)
- Warren B.E., *X-Ray studies of deformed metals*, Progr. Metal. Phys. **8**: 147, (1959)
- Weertman J.R. (1972). *High temperature creep produced by dislocation motion*. Rate processes in plastic deformation of materials, ASM, Metals Park, OH: 315.
- Wei Q., Jia D., Ramesh K.T., Ma E., *Evolution and microstructure of shear bands in nanostructured Fe*, Appl. Phys. Lett. **81**: 1240, (2002)
- Wei Q., Cheng S., Ramesh K.T., Ma E., *Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc*, Mater Sc Eng A **375-377**: 46, (2004)
- Weismüller J., *Alloy effects in nanostructures*, Nanostruct. Mater **3**: 261, (1993)
- Wilkinson D.S., Caceres C.H., *On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation*, Acta Metall. **32**: 1335, (1984)
- Williamson G.K., Hall W.H., *X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*, Acta Metall. **1**: 22, (1953)
- Woodford D.A., *Strain-rate sensitivity as a measure of ductility*, Trans. ASM **62**: 291, (1969)
- Yin W.M., Whang S.H., Mirshams R.A., *Effect of interstitials on tensile strength and creep in nanostructured Ni*, Acta Mater **53**: 383, (2005)
- Yoshizawa M., Sakuma T., *Grain growth acceleration during high temperature deformation in high purity alumina*, Mater Sc Eng A **149**: 59, (1991)
- Yoshizawa M., Ohsawa H., *Evaluation of strain-rate sensitivity in superplastic compressive deformation*, J. Mat. Proc. Tech. **68**: 206, (1997)
- Youssef K.M., Scattergood R.O., Linga Murty K., Horton J.A., Koch C.C., *Ultra-high strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper*, Appl. Phys. Lett. **87**: 091904, (2005)
- Zelin M.G., Mukherjee A.K., *Geometrical aspects of superplastic flow*, Mater Sc Eng A **208**: 210, (1996)
- Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G., *Young's modulus in nanostructured metals*, Z. Metallkd. **94**: 1157, (2003)



## Résumé :

A température ambiante, le cuivre métallique massif nanostructuré présente un comportement de type élasto-plastique quasi-parfait. Afin d'approfondir les connaissances sur la déformation plastique de ce matériau, nous en avons étudié les propriétés thermo-mécaniques par des essais de compression avec sauts de vitesse en température et des essais de relaxation à température ambiante. Deux paramètres sont mesurés à partir de ces essais : une sensibilité à la vitesse maximale élevée ( $m = 0,17$ ), qui permet de prévoir qualitativement une ductilité proche de 100%, des volumes d'activation apparents faibles (10 à 50  $b^3$ ), qui révèlent un mécanisme de déformation reposant sur l'interaction dislocation – joint de grains. Par ailleurs, l'élaboration par métallurgie des poudres, de cuivre massif nanostructuré dont les joints de grains sont décorés avec de l'argent, a été entreprise afin de suivre l'évolution du comportement mécanique avec la chimie des joints de grains.

Mots-clé : nanomatériaux, cuivre, propriétés mécaniques, sensibilité à la vitesse

## Summary :

At room temperature, metallic nanomaterials reveal a near-perfect elasto-plastic behavior. To have a better understanding of the plastic deformation of nanomaterials, the thermo-mechanical behavior of bulk nanostructured copper was studied by strain-rate jump tests under moderate temperatures and by relaxation tests at room temperature. Two parameters are measured from those tests: a high strain-rate sensitivity ( $m = 0,17$ ) from which a ductility close to 100% can be predicted and low apparent activation volumes (10 to 50  $b^3$ ) revealing a rate-controlling mechanism based on dislocations interacting with grain boundaries. Besides, modification of grain boundaries structure due to silver segregation could be of particular interest for the study of mechanical properties. The preparation of bulk nanostructured copper doped with silver atoms by powder metallurgy was thus investigated.

Key words: nanomaterial, copper, mechanical properties, strain-rate sensitivity