



HAL
open science

Contribution à l'étude des transformations structurales dans des alliages métalliques nanostructurés par hyperdéformation

Xavier Sauvage

► **To cite this version:**

Xavier Sauvage. Contribution à l'étude des transformations structurales dans des alliages métalliques nanostructurés par hyperdéformation. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Rouen, 2010. tel-00526513

HAL Id: tel-00526513

<https://theses.hal.science/tel-00526513v1>

Submitted on 14 Oct 2010

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.

Mémoire pour l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches

Présenté par

Xavier Sauvage

Chargé de recherche au CNRS

Groupe de Physique des Matériaux (UMR CNRS 6634)

Université de Rouen

**Contribution à l'étude des transformations
structurales dans des alliages métalliques
nanostructurés par hyperdéformation**

Date de soutenance : le 7 octobre 2010

Composition du jury

Yves Brechet , Professeur	SIMAP, Grenoble-INP	Rapporteur
Philippe Goudeau , DR CNRS	Institut P', Université de Poitiers	Rapporteur
Edgar Rauch , DR CNRS	SIMAP, Grenoble-INP	Rapporteur
David Embury , Professeur	McMaster University	Examineur
Philippe Pareige , Professeur	GPM, Université de Rouen	Examineur
Didier Blavette , Professeur	GPM, Université de Rouen	Examineur

Remerciements

J'ai découvert le monde de la recherche au Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen comme stagiaire de DEA. L'histoire s'est poursuivie avec une thèse, puis après une parenthèse d'un an en Allemagne, le CNRS m'a donné cette formidable opportunité d'y revenir pour développer mes propres activités de recherche. Mes premiers remerciements s'adressent donc au CNRS et à Didier Blavette qui fût pour moi successivement enseignant, responsable d'équipe, directeur de thèse et aujourd'hui directeur de mon laboratoire. Il m'a toujours fait confiance en m'accordant une immense liberté dans mon travail, sans lui les choses n'en seraient sûrement pas là aujourd'hui et je lui en suis pleinement reconnaissant.

Je remercie vivement Philippe Pareige, pour m'avoir accueilli dans son équipe l'ERTRANS ainsi que pour son soutien et ses encouragements constants.

Une grande partie des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisée dans le cadre de projets menés par des étudiants, doctorants ou post-doctorants. Je les remercie sincèrement pour leur confiance, leurs efforts et leur patience. Ils m'ont beaucoup apportés et sont pleinement associés à ce travail.

Le Groupe de Physique des Matériaux bénéficie d'un cadre exceptionnel, pas seulement matériel mais aussi humain. Sans mes nombreux collègues, à tous les niveaux, sans leur travail et leurs efforts, les projets ne pourraient être montés, les expériences ne pourraient être menées, les réflexions ne pourraient aboutir, les résultats ne pourraient être valorisés, et la recherche ne m'apporterait pas autant de satisfactions.

Mon travail est le fruit de nombreuses collaborations nationales ou internationales, académiques ou industrielles. Elles m'ont énormément apportés sur un plan scientifique mais aussi personnel. Je remercie très chaleureusement ces collaborateurs en souhaitant que nos liens se renforcent encore dans le futur.

Je remercie très sincèrement Yves Brechet, Edgar Rauch et Philippe Goudeau qui ont acceptés sans hésiter de prendre le temps d'examiner ce travail et de participer à mon Jury de soutenance de HDR. Ils seront en compagnie de David Embury, Philippe Pareige et Didier Blavette que je remercie également. C'est un grand honneur.

Remerciements particuliers à mes collègues, dans le désordre mais très sincèrement, merci à Fred qui me fit entrer dans l'univers de la sonde atomique, merci à Alain qui me le fit comprendre, merci à Gérald qui m'a fait y croire, merci à François qui me permet de rester lucide, merci à Angela qui m'éclaire sur les lasers, merci à Monique qu'on ne cesse de regretter, merci à Hubert, Fabien, encore Fabien, Antoine, Béatrice, Charly et Sylvain sans qui ça ne marcherait pas toujours si bien, merci à Williams pour les cours de baby, la passion partagée du MET et sa compagnie regrettée, merci à Alain qui a tant œuvré pour notre nouveau microscope, merci à Jean Marie pour le Mössbauer, merci à Samuel qui me fait découvrir l'oxydation, merci à Héléna que je sollicite parfois pour combler mes lacunes en théorie, merci à Alain pour sa passion communicative, merci à Cécile qui supporte ma compagnie dans la bonne humeur, merci à Philippe pour le soutien permanent, merci à Romain qui me pardonnera d'aller le voir que lorsque ça ne marche pas, merci à Emmanuel et Laurence toujours disponibles, merci à Agnès, Johan (regretté), Caroline, Christine, Germain et Miryam pour leur patience et compréhension.

J'adresse enfin mes remerciements les plus chaleureux à Carole, Noémie, Nils et Gabriel. Leur soutien et leur réconfort quotidien furent, de toute évidence, les aides les plus précieuses à ce travail.

Curriculum Vitae

Xavier SAUVAGE, Né le 16 juillet 1973

Parcours professionnel

Depuis oct. 2002 : **Chargé de recherche – CNRS**, Institut de Physique, section 5

Groupe de Physique des Matériaux – UMR 6634 (Université de Rouen)

Responsable scientifique de la thématique « Matériaux Forcés » dans l'équipe ERTraNs

2001-2002 : **Post-doc au Max-Planck-Institute** de Stuttgart (Allemagne)

« Etude par METHR des fluctuations temporelles et spatiales du paramètre d'ordre dans Cu_3Au »

1998-2001 : **Thèse en science des matériaux** à l'Université de Rouen (Direction D. Blavette)

« Transformations de phase induites par déformation plastique intense.

Cas des aciers perlitiques tréfilés et des nanocomposites filamentaires Cu/Nb »

Formation initiale

1997 : DEA en Sciences des Matériaux - Université de Rouen

1993-96 : **Ecole Normale Supérieure de Cachan** (3^{ème} à l'Agrégation de génie mécanique)

Publications

Co-auteur de **29 publications** dans des revues internationales à comité de lecture et de **16 actes de conférences**, **2 chapitres d'ouvrages**.

Conférences et Séminaires

Conférencier **invité dans 9 congrès internationaux** et 3 congrès nationaux. Par ailleurs, 19 conférences données dans des congrès internationaux et 16 séminaires dans différents workshops ou instituts français ou étrangers.

Distinctions

“**Gold Medal Award**” attribué par la TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) en 2004, pour une présentation orale lors du TMS 2004 Annual Meeting à Charlotte (USA)

Médaille J. Rist attribué en 2009 par la SF2M (Société Française de Métallurgie et de Matériaux)

Compétences et spécialités

Techniques de caractérisation en sciences des matériaux

- Sonde atomique tomographique et microscopie ionique
- Microscopie électronique à transmission

Physique des Matériaux

- Transformations de phase, thermodynamique, diffusion, précipitation
- Mécanique des matériaux, relations microstructures-propriétés mécaniques
- Procédés de mise en forme et de déformation plastique intense

Domaines de recherche

- Déformation plastique intense des matériaux métalliques
- Stabilité des nanomatériaux métalliques
- Transformations de phase sous déformation intense

Activités d'enseignement

- Depuis 2004, **cours de Master 2** à l'Université de Rouen – « Comportement mécanique des matériaux »
- Monitorat au département de Physique de l'Université de Rouen de 1998 à 2001.

Activités d'encadrement

Encadrement de **deux post-docs** (2005 et 2006), Co-encadrement de **cinq thèses** (deux débutées en 2004, deux en 2007 et une en 2009), encadrement de 8 stages de Master depuis 2003.

Activités de vulgarisation scientifique

- Membre du comité scientifique du **club CNRS « sciences et citoyen »** de la MJC d'Elbeuf (depuis 2005)
- Coordinateur des actions de l'UMR 6634 lors de la **fête de la science** (depuis 2003)

Organisation de conférences scientifiques, workshops et écoles thématiques

- « 1st workshop on Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisation, simulations », 12-13 Déc. 2006, Poitiers (65 participants, 6 nationalités représentées)
- « 2nd workshop on Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisation, simulations », 11-12 décembre 2008, Rouen. (40 participants, 6 nationalités représentées)
- « 51st International Field Emission Symposium », du 29 juin au 4 juillet 2008 à Rouen (210 participants, 21 nationalités représentées)
- « 1st Atom Probe Tomography School », 19-23 octobre 2009, Rouen (16 participants)
- Workshop on “Carbon and Nitrogen in Steels: Measurement, Phase Transformations and Mechanical Properties”, April 29-30 2010, Rouen (25 participants)
- French/Russian/German Workshop on “Atomic transport in bulk nanostructured materials and related unique properties”, May 25-27 2010, Rouen (35 participants)

Collaborations industrielles

MICHELIN (thèse 2004-2008), POSCO (post-doc 2005), ARCELOR RESEARCH (prestation 2007), Arcelor-Mittal (ANR Hypertube 2010-2012)

Collaborations internationales

- Ufa State Aviation Technical University (Ufa, **Russie**), Prof. R. Valiev, **PICS CNRS (2008-2010)**
- Paul Scherrer Institute (Villigen, **Suisse**), Prof. H. Van Swygenhoven, **PHC (2007-2009)**
- Erich Schmid Institute (Leoben, **Autriche**), Prof. R. Pippan, **PHC (2006-2008)**
- University of British Columbia (Vancouver, **Canada**), Prof. C. Sinclair, **ANR internationale (2010-2012)**
- University de Nanjing (Nanjing, **Chine**), Prof. J.T. Wang, **Programme Xu Guangqi (2010)**

Sommaire

Introduction.....	p. 11
1. Déformations intenses, matériaux multiphasés, problématiques...	p. 13
1.1 Contexte.....	p. 13
1.2 Nanostructuration par déformation plastique intense.....	p. 14
<i>1.2.1 Introduction</i>	
<i>1.2.2 Procédés</i>	
<i>1.2.3 Evolution des microstructures au cours des déf plast intenses</i>	
1.3 Systèmes « forcés », transformations de phase sous déformation intense..	p. 20
1.4 Conclusions.....	p. 23
<i>Références du chapitre 1.....</i>	p. 24
2. Nanocomposites filamentaires.....	p. 29
2.1 Aciers tréfilés (steel cords).....	p. 29
<i>2.1.1 Introduction et contexte</i>	
<i>2.1.2 Rôle des éléments d'alliage</i>	
<i>2.1.3 Vieillissement</i>	
<i>2.1.4 Matériau modèle pour comprendre les mécanismes de dissol. de Fe₃C</i>	
<i>2.1.5 Remarques et conclusions</i>	
2.2 Composites Cu/X.....	p. 42
<i>2.2.1 Introduction</i>	
<i>2.2.2 Nanocomposites filamentaires Cu/V</i>	
<i>Références du chapitre 2.....</i>	p. 46
3. Mélanges hors équilibre obtenus par SPD.....	p. 49
3.1 Introduction.....	p. 49
3.2 Etude exp. de solutions solides hors équilibre dans le système Cu-Fe.....	p. 50
3.3 Discussion sur les mécanismes physiques.....	p. 55
3.4 Conclusions.....	p. 58
<i>Références du chapitre 3</i>	p. 59

4. Nanostructuration par déformation intense.....	p. 61
4.1 Rôle des ségrégations.....	p. 61
4.2 Matériaux multi-phasés.....	p. 65
4.2.1 <i>Route 1 ; Co-déformation</i>	
4.2.2 <i>Route 2 ; transformations de phase post-SPD</i>	
4.3 Conclusions.....	p. 70
<i>Références du chapitre 4.....</i>	p. 71
5. Perspectives.....	p. 73
5.1 Complémentarité entre sonde atomique et MET.....	p. 73
5.1.1 <i>Contexte</i>	
5.1.2 <i>Cinétique et mécanismes d'oxydation des bronzes CuSn</i>	
5.1.3 <i>Projet ANR GRACOS</i>	
5.1.4 <i>Matériaux multifonctionnels nanostructurés</i>	
5.2 Hyperdéformations et nanostructuration.....	p. 79
5.2.1 <i>Nanocomposites réalisés par co-étirage</i>	
5.2.2 <i>Compaction de Poudres par SPD</i>	
5.2.3 <i>Nouveaux procédés d'hyperdéformation – projet ANR Hypertube</i>	
5.2.4 <i>Genèse et Stabilité de Nanostructures Complexes</i>	
5.3 Evolutions microstructurales sous chargement cyclique.....	p. 84
<i>Références du chapitre 5.....</i>	p. 86
6. Production scientifique.....	p. 87
6.1 Revues à comité de lecture.....	p. 87
6.2 Conférences invitées dans des congrès.....	p. 88
6.3 Actes de colloques à comité de lecture.....	p. 89
6.4 Publications dans des revues sans comité.....	p. 90
6.5 Communications orales à des congrès.....	p. 91
6.6 Séminaires, workshops.....	p. 92
6.7 Chapitres d'ouvrage.....	p. 93
7. Collaborations nationales, internationales et industrielles.....	p. 95
7.1 Collaborations avec des partenaires académiques en France.....	p. 95

7.2 Collaborations avec des partenaires académiques à l'international.....	p. 97
7.3 Collaborations avec des partenaires industriels.....	p. 97
8. Responsabilités.....	p. 99
8.1 Responsabilités scientifiques.....	p. 99
8.2 Activités d'enseignement.....	p. 99
8.3 Animation de programmes ou projets de recherches.....	p. 100
8.4 Activités d'encadrement.....	p. 101
8.5 Responsabilités et activités collectives.....	p. 102
8.6 Actions de communication vers le grand public.....	p. 103
9. Distinctions scientifiques.....	p. 103

Introduction

Depuis leur découverte et à travers une multitude de procédés de mise en forme on sait exploiter la capacité des métaux à se déformer de façon irréversible. Il est néanmoins intéressant de noter que vers la fin du vingtième siècle, un engouement tout particulier pour les déformations intenses est apparu au sein d'une partie de la communauté scientifique. C'est d'abord la production de nouveaux matériaux par les techniques de broyage de poudres. Bien entendu il s'agissait aussi de comprendre les mécanismes physiques conduisant aux systèmes hors équilibres ainsi obtenus (nanocristaux, solution solides supersaturées, amorphisation, ...). Puis, un peu plus tard, au début des années 90, les hyperdéformations d'alliages métalliques massifs ont connus un intérêt croissant, poussées par des perspectives de production de matériaux nanostructurés. Au-delà de l'intérêt purement scientifique, nombre de chercheurs y ont vu, et y voient encore, la possibilité d'obtenir à grande échelle et à moindre coût des matériaux à très haute résistance mécanique. C'est ainsi que le terme « Severe Plastic Deformation (SPD) » fut introduit. Il fait partie de ces expressions construites de façon peu rigoureuse en associant un concept parfaitement clair (plastic deformation) à un terme vague et subjectif (severe), et à ce titre il peut tout à fait être comparé au bien connu HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). En fait, il est classiquement associé aux procédés spécifiquement développés pour la production de nanostructures grâce à des taux de déformation bien supérieur à 100% sans que les dimensions macroscopiques des pièces traitées ne soient affectées de manière significative. Ces taux de déformation sont généralement appliqués à des températures modérées où les phénomènes de restauration et de recristallisation sont restreints, l'endommagement étant quant à lui limité grâce aux fortes contraintes hydrostatiques mises en jeu. Ces procédés spécifiques, les mécanismes de nanostructuration, et plus particulièrement le cas des matériaux multiphasés et des structures hors équilibre ainsi obtenues sont passées en revue dans la première partie de ce mémoire.

Le travail présenté ensuite porte sur l'étude de l'évolution des microstructures dans différents alliages métalliques hyperdéformés. Ce travail a été initié au cours de ma thèse sur deux types de nanocomposites (perlites tréfilées et composite filamentaire Cu/Nb). Ces matériaux sont produits par tréfilage intense, et les fortes déformations portent très loin de leur équilibre les microstructures, en accroissant de manière importante la proportion d'interfaces, la densité de dislocations et le niveau de contraintes internes. Une force motrice suffisante est ainsi parfois

atteinte pour dissoudre les carbures (perlite tréfilée) ou amorphiser localement la structure (composite Cu/Nb).

Sur la base de ce travail, et pour clarifier les mécanismes physiques particuliers opérant dans ce type de composites filamenteux, différentes études sur des matériaux modèles ou industriels ont été entreprises et sont présentées dans la seconde partie de ce mémoire. Il s'agissait d'une part pour les perlites tréfilées : (i) d'identifier le rôle des éléments d'alliages (Si, Mn et Cr) dans la décomposition de la cémentite ; (ii) d'étudier l'influence de la forme des carbures sur leur stabilité ; (iii) d'identifier les mécanismes de vieillissement responsable d'une modification notable du comportement mécanique. D'autre part, pour les nanocomposites de type Cu/X, il s'agissait d'étudier un système pour lequel le champ d'évaporation de la matrice (Cu) et du renfort (V) étaient similaires afin de s'affranchir des effets de grossissements locaux pouvant affecter les gradients de concentrations dans les volumes reconstruits issus des données de sonde atomique.

La troisième partie de ce mémoire porte sur l'étude du système modèle Cu-Fe hyperdéformé par torsion sous pression intense afin d'étudier les mécanismes physiques conduisant à la formation de solutions solides hors équilibre. Nous discuterons notamment de l'influence de divers paramètres comme la température, la vitesse et le taux de déformation. Le rôle des défauts cristallins comme les dislocations ou les lacunes sera aussi abordé.

Enfin, la dernière partie de ce mémoire porte sur les mécanismes de nanostructuration par déformation intense et notamment le rôle des atomes de soluté qui interagissent fortement avec les dislocations. Dans ce contexte, nous aborderons le rôle spécifique du carbone en solution solide dans des aciers hyperdéformés que nous comparerons aux mécanismes observés dans un alliage d'aluminium. Ensuite nous discuterons des différentes stratégies possibles pour obtenir un alliage multiphasé nanostructuré grâce à des procédés de déformation plastique intense en nous appuyant sur deux exemples spécifiques. D'une part un composite Cu-Cr hyperdéformé et nanostructuré dans l'état bi-phasé et d'autre part un alliage FeAuPd hyperdéformé et nanostructuré avant séparation de phase.

1. Déformations intenses, matériaux multiphasés, problématiques

1.1 Contexte

Les mécanismes de déformation des matériaux métalliques ont été très largement étudiés et sont aujourd'hui bien identifiés (dislocations, fluage, maclage). La compréhension fine des relations entre microstructures et propriétés mécaniques permet ainsi d'optimiser la composition et les traitements thermo-mécaniques des alliages métalliques pour des applications spécifiques. L'évolution des microstructures sous l'effet d'une déformation est aussi un enjeu important, en particulier pour la maîtrise des procédés de mise en forme. Un taux de déformation plastique élevé est souvent perçu de manière négative car si la limite élastique est généralement accrue par l'écroutissage (accroissement de la densité de dislocations ou de macles), la ductilité chute et de fortes contraintes résiduelles peuvent se développer (ainsi que de l'endommagement). Il existe pourtant des situations où l'on sait parfaitement tirer profit des déformations plastiques intenses, mais aussi d'autres où nous ne pouvons que les subir. Citons, par exemple le cas des rails de chemin de fer. Les rails sont généralement en acier de structure perlitique ou ferrito-perlitique, et sous le passage répété des roues des trains, la surface subit une déformation très importante modifiant cette microstructure initiale. L'usure, la fissuration éventuelle et finalement la durée de vie du rail dépendent directement de ces évolutions structurales. La surface fortement déformée est souvent qualifiée de « couche blanche » car contrairement au matériau initial elle n'est généralement pas révélée par une attaque au Nital [LOJ 01]. Son épaisseur vaut typiquement une dizaine de microns et sa dureté est très proche de la martensite. Par ailleurs, des observations en MET et sonde atomique ont montré que dans cette couche de surface, la taille de grain est extrêmement fine et que les carbures (lamelles de cémentite) ont été dissous sous l'effet de la déformation intense [ZHA 06]. La « couche blanche » est donc une ferrite nanostructurée sursaturée en carbone, et donc équivalente à de la martensite. Elle est extrêmement dure et peu ductile, ce qui peut engendrer de la fissuration et un endommagement prématuré des rails.

Il est particulièrement intéressant de noter que des aciers similaires sont utilisés comme renforts de pneumatiques. Cependant, cette fois on tire profit de la déformation intense en tréfilage pour produire des fils avec une limite élastique supérieure à 3GPa [EMB 66, LAN 70, LAN 97]. Ces propriétés exceptionnelles résultent d'une nanostructuration. En effet, au

cours des passages successifs dans les filières de diamètre décroissant, les lamelles de cémentite s'alignent et s'allongent suivant l'axe du fil. Il en résulte une très forte diminution de l'espacement interlamellaire jusqu'à des valeurs typiquement d'une vingtaine de nanomètres pour une déformation vraie de l'ordre de $\epsilon = 3,5$.

A travers ces deux exemples on peut percevoir toutes les potentialités offertes par les déformations plastiques intenses :

- (a) Modifier des microstructures et notamment nanostructurer des alliages métalliques
- (b) Former des structures hors équilibres aux propriétés uniques et qu'il serait impossible d'élaborer autrement

Et les problématiques scientifiques s'y afférant :

- (i) Quels sont les mécanismes physiques de la nanostructuration ?
- (ii) Comment et pourquoi des transformations de phase ou des mélanges « forcés » se produisent ?

1.2 Nanostructuration par déformation plastique intense

1.2.1 Introduction

Il y a plus de 50 ans, Hall et Petch ont établi la relation entre la taille de grains des métaux et leur limite élastique macroscopique [HAL 51, PET 53]. Plus les grains sont fins, plus la limite élastique est élevée, ainsi la nanostructuration des métaux et alliages est-elle une voie prometteuse pour atteindre des résistances record. Bien que les mécanismes sous-jacents ne soient pas identifiés avec exactitude et notamment pour les matériaux dont la taille de grains est nanométrique [ZHU 04], de nombreuses recherches ont été entreprises durant la dernière décennie dans le but d'élaborer des métaux nanostructurés sous forme massive en vue d'applications pour les matériaux de structure.

Ces ambitions font cependant face à deux écueils majeurs: le premier étant la ductilité généralement médiocre de ces matériaux nanostructurés [MA 03a, VAL 04], le second étant la difficulté de mettre au point des procédés permettant de fabriquer à grande échelle des pièces massives. Néanmoins, de très nombreuses stratégies ont été mises en place, citons par exemple l'électrodéposition, la compaction de poudres issues de broyage mécanique, ou encore les déformations plastique intense (Severe Plastic Deformation – SPD). Cette

dernière approche semble la plus prometteuse, en particulier parce qu'elle permet d'obtenir des matériaux sans porosités. Les métaux purs ou les alliages industriels traités par SPD présentent typiquement des tailles de grains dans une gamme de 100 à 500 nm [VAL 00]. Comme nous le verrons par la suite, cela est généralement corrélé à la plus petite taille de cellule de dislocations qui peut être obtenue [WER 07]. Notons par ailleurs, que dans certains cas, beaucoup plus rare, il est possible d'obtenir des tailles de grains bien inférieures à 100nm, comme dans des intermétalliques de type Ni₃Al ou TiAl [KOR 99a, KOR 99b], certains aciers [IVA 06, SAU 07] ou des composites [SAU 05b, SAB 05].

1.2.2 Procédés

Les procédés classiques de mise en forme tels que le tréfilage ou le laminage, permettent certes d'atteindre des taux de déformation importants mais limités. En outre ils souffrent d'un inconvénient majeur : à chaque passe les dimensions du matériau changent. C'est pourquoi divers procédés spécifiques ont récemment été développés pour s'affranchir de ces limites [VAL 00, VAL 06a]. Ces procédés sont basés sur un constat simple : seule une forte pression hydrostatique permet d'atteindre des taux de déformation extrêmes sans créer d'endommagement.

Il existe un grand nombre de techniques de déformation plastique intense [VAL 00, VAL 06a]. Elles sont le plus souvent dérivées des techniques traditionnelles de déformation comme le laminage ou le tréfilage. On peut citer dans ce domaine par exemple l'ARB (Accumulative Roll Bonding) [SAI 99], le CCB (Continuous Cyclic Bending) [TAK 99] et le CGP (Constrained Groove Pressing) [SHI 02] qui sont dérivées du laminage, le ACD (Accumulated Cold Drawing) dérivé du tréfilage [LEV 60, RUS 00, THI 02], tandis que l'ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [SEG 81, VAL 93], le CEC (Cyclic Extrusion Compression) [RIC 86] ou le TE (Twist Extrusion) [ORL 08] sont des dérivées de l'extrusion. Seule la torsion sous pression intense (HPT ; High Pressure Torsion) [BRI 35, VAL 91] ne provient pas de l'adaptation d'un procédé industriel existant. Les trois techniques les plus étudiées sont l'ECAP, le HPT et l'ARB et une revue de ces procédés à récemment été effectuée par Valiev et Langdon [VAL 06a]. Néanmoins de nouvelles techniques sont régulièrement proposées [TOT 09, HAR 08] avec pour objectif principal la production de pièces à grande échelle avec un procédé industrialisable (production de masse à un coût compétitif).

Il faut cependant bien admettre que de façon plus générale, la notion de déformation plastique intense peut tout aussi bien être attribuée à certains procédés de mise en forme industriels comme le laminage ou le tréfilage qui font parfois intervenir des déformations plastiques bien supérieures à 100% pour des déformations dites « à froid » (i.e. $T < 1/3T_f$).

Dans la suite de ce mémoire, de nombreux résultats faisant intervenir les techniques de HPT et ACD, elles sont donc décrites succinctement ici.

Torsion sous forte pression (High Pressure Torsion – HPT)

Cette technique, issue des travaux de Bridgman (BRI 35, BRI 36), a été développée dans les années 60 pour des études sur des matériaux géologiques [RIE 64, CAR 64] puis explorée dans les années 80 pour étudier les transformations de phases sous fortes déformations et l'effet du taux de déformation sur la température de recristallisation dans les métaux [ZHO 84]. Elle a ensuite connu un essor important dans les années 90 puis utilisée pour étudier les mécanismes de nanostructuration par déformation intense dans de nombreux métaux [VAL 00, PIP 06a].

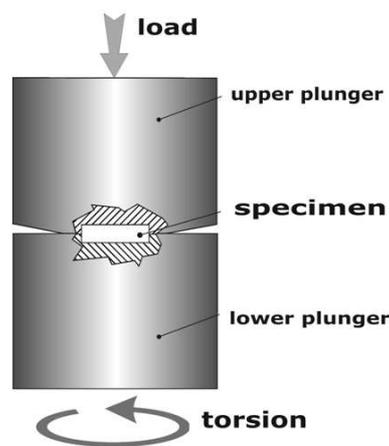


Fig. 1.1 : Représentation schématique du procédé de torsion sous pression intense (High Pressure Torsion – HPT [VAL 06b]).

Cette technique consiste à placer un échantillon sous la forme d'un disque entre deux enclumes. L'une de ces deux enclumes est maintenue fixe pendant que l'autre est animée d'un mouvement de rotation. L'échantillon est maintenu entre les deux enclumes par une forte pression (1 à 10 GPa) et les forces de friction permettent de le déformer en torsion (Fig. 1.1). Le nombre de tours en torsion n'étant a priori pas limité, ce procédé permet d'atteindre des taux de déformation extrêmement élevés, typiquement jusqu'à $\epsilon = 1000$ (i.e. 10^5 % !) [VAL

00, VAL 91, VAL 06a]. Notons cependant que la déformation en cisaillement n'est pas homogène dans l'échantillon, elle est maximale à la périphérie et nulle au centre. Ce procédé permet d'obtenir des alliages métalliques avec des tailles de grains très inférieures à 500 nm, néanmoins il ne permet pas de produire des pièces massives pour lesquelles des pressions de plusieurs GPa ne peuvent être obtenues (diamètres des échantillons typiquement < 20 mm).

Co-tréfilage cumulé (Accumulated Cold Drawing – ACD)

Cette technique fut initialement développée par Levi dans les années 1960, qui cherchait à élaborer des aimants permanents en formant des nanofilaments de fer dans une matrice de cuivre [LEV 60]. Le principe consiste à prendre un assemblage de deux métaux pour les co-déformer par tréfilage. Lorsque des diamètres très fins sont obtenus (typiquement quelques centaines de micromètres), il n'est en principe plus possible de poursuivre. Néanmoins, pour pouvoir continuer la co-déformation et notamment atteindre des filaments de dimensions nanométriques, il suffit de sectionner le fil et d'en ré-empiler des morceaux dans un tube qui sera ensuite lui-même tréfilé (Fig. 1.2). Cette opération dite de « ré-empilement » peut-être répétée sans limite et permet par exemple de produire des nanocomposites filamenteux de type Cu/Nb utilisés pour les bobines pour champ magnétiques pulsés [VID 06, SNO 98]. Ces composites possèdent une combinaison exceptionnelle de résistance mécanique et de conductivité électrique grâce à leur structure unique formée de millions de filaments de Nb continus, de taille nanométrique et distribués de manière homogène dans la matrice de cuivre.

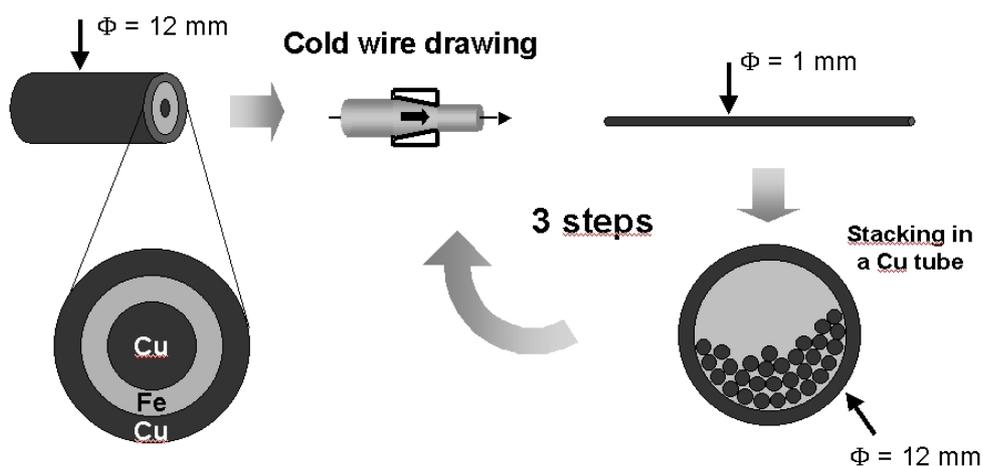


Fig. 1.2 Représentation schématique du procédé de co-tréfilage cumulé [SAU 05a]

1.2.3 Evolution des microstructures au cours des déformations plastiques intenses

La plupart des procédés spécifiques de déformation plastique intense ont été majoritairement appliqués à des métaux purs ou des alliages industriels. L'objectif est très souvent d'optimiser le procédé pour affiner au maximum la taille de grains, et une attention particulière est portée aux propriétés mécaniques qui en résultent. D'un point de vue fondamental, les questions pertinentes portent surtout sur la nature des nouveaux joints grains (sont-ils comparable aux joints de grains classiques ?), les mécanismes de leur formation (quels paramètres contrôlent leur taille, leur désorientation ?) et leur incidence sur les mécanismes de la plasticité lorsque ces nanomatériaux sont ensuite sollicités mécaniquement (la question centrale étant comment accroître leur ductilité ou leur propriétés de super-plasticité ?).

Les mécanismes à l'origine de la nanostructuration dans les « métaux purs » font encore l'objet de nombreux débats, mais peuvent néanmoins être interprétés en terme de recristallisation dynamique continue. De très fortes densités de dislocations sont produites, et celles-ci s'organisent sous forme de cellules à l'intérieur des grains. Les grains initiaux sont ainsi subdivisés en domaines faiblement désorientés. A mesure que la déformation augmente, la désorientation entre ces domaines s'accroît et devient si importante que les parois de domaines s'apparentent alors à des joints de grains. Néanmoins, certains auteurs préfèrent les qualifier de « joints de grains hors équilibres » pour les différencier des joints de grains classiques [VAL 00, VAL 06a, WER 07, PIP 06a, ZHA 07].

Depuis quelques années, on observe une évolution et des alliages aux microstructures plus complexes sont étudiés. Comme l'a montré l'essor de la métallurgie au 20^{ème} siècle, les potentialités des alliages multiphasés sont nombreuses et peuvent certainement être combinées à la nanostructuration par déformation plastique intense. C'est d'ailleurs le cas bien connu (depuis presque un siècle !) des aciers perlitiques tréfilés, où la structure lamellaire α -Fe / Fe₃C issue de la transformation eutectoïde est fortement affinée : les deux phases se co-déforment et l'espacement interlamellaire n'est plus que d'une vingtaine de nanomètres après tréfilage [EMB 66, LAN 70, LAN 97]. De la même manière, comme évoqué précédemment, les nanostructures des composites filamentaires de type Cu/Nb [VID 06, SNO 98] ou autres [RUS 00] sont aussi issues d'une déformation intense par tréfilage et résultent de la co-déformation des deux phases initiales. Par analogie, il est aussi bien connu que le co-laminage cumulé permet de produire des structures multicouches nanostructurées [BAT 95, WIL 99].

Concernant les procédés spécifiques de déformation plastique intense (notamment ECAP et HPT), certains auteurs se sont aussi intéressés au comportement des structures polyphasées. Dans des alliages de magnésium, il a par exemple été montré que l'ECAP permettait à la fois

de réduire la taille de grain ce qui est très bénéfique à la ductilité de ces alliages, mais aussi de fragmenter les particules de seconde phase (β - $Mg_{17}Al_{12}$) ce qui accroît la stabilité thermique [MAT 83]. Pour les alliages d'aluminium, on peut aussi noter qu'il a été montré (sans surprise) qu'une fine distribution de précipités de type Al_3Sc , Al_3Zr ou $Al_3(Zr_xSc_{x-1})$ permettait également d'obtenir une taille de grains plus fine par ECAP et une meilleure stabilité thermique de la nanostructure [HAS 99, AKA 01, LEE 02, FUR 02]. Divers tentatives ont également été tentées sur des composites à matrice métalliques (Metal Matrix Composite MMC), notamment pour tenter d'obtenir grâce à l'ECAP une distribution plus homogène de particules de type Al_2O_3 ou SiC dans des matrices d'aluminium [CHA 02, HAN 05, PIP 06b]. Des résultats encourageants semblent avoir été obtenus, mais de potentielles applications ne pourront être envisagées à condition qu'une version industrialisable de ce procédé soit mise au point dans le futur.

Pour combiner les effets de la nanostructuration sur la limite élastique au durcissement structural classique, il a été proposé, notamment pour des alliages d'aluminium, de les nanostructurer dans l'état homogénéisé, avant d'effectuer un traitement de précipitation [KIM 02, KIM 05, ZHA 04]. Il a par ailleurs été suggéré qu'une fine distribution de précipités répartis de façon homogène au cœur des nanograins devrait avoir un effet bénéfique sur la ductilité [CHE 07, MA 06]. En effet, il est généralement admis que le manque de ductilité des matériaux nanostructurés provient d'une absence d'écrouissage car, l'essentiel des dislocations étant captées par les joints de grains, ils possèdent peu de sources de dislocations. De fins précipités, en épinglant les dislocations pourraient jouer ce rôle, et offrir une potentielle ductilité. Cependant, contrôler la précipitation d'une seconde phase dans des matériaux nanostructurés par déformation intense peut s'avérer très délicate, pour au moins deux raisons : (i) des phénomènes de restauration ou de recristallisation apparaîtront nécessairement de façon concomitante [CER 05], (ii) la précipitation risque d'être hétérogène, favorisée sur les dislocations ou les joints de grains. Il a d'ailleurs été montré dans certains alliages d'aluminium que la cinétique de précipitation était accélérée et que certaines phases métastables n'apparaissaient plus dans la séquence de précipitation [SHA 09, CIZ 06, STR 04, HOR 05].

1.3 Systèmes « forcés », transformations de phase sous déformation intense

L'introduction massive de défauts au cours de la déformation plastique intense pousse les matériaux très loin des conditions de l'équilibre thermodynamique. Il se pose alors le problème de la stabilité de ces systèmes « forcés » (au sens de la théorie développée par G. Martin au CEA [POC 95]). La « couche blanche » à la surface des rails [LOJ 01, ZHA 06] évoquée en introduction de ce chapitre en est un parfait exemple : la déformation engendre, conjointement à la nanostructuration, la fragmentation et la dissolution des carbures. Néanmoins dans ce cas précis, l'échauffement dû aux frottements peut être important et contribuer de manière significative à cette transformation, ce point faisant toujours débat au sein de la communauté. Notons cependant que la décomposition des mêmes carbures (Fe_3C) a aussi été observée dans des aciers similaires déformés par torsion sous pression intense (HPT) [IVA 03, IVA 06, SAU 07], ou par broyage mécanique [OHS 05], mais c'est dans les aciers perlitiques tréfilés que ce phénomène a le plus été étudié. Ce phénomène fût d'abord mis à jour par spectroscopie Mössbauer au début des années 80 [GRI 82] puis confirmé quinze années plus tard par sonde atomique tomographique [DAN 98, HON 99, SAU 00, HON 01, SAU 02]. Cependant, les mécanismes physiques sous-jacents font toujours débat [GAV 03, SAU 06, SAU 07, OHS 05], notamment parce que les nanostructures après tréfilage ainsi que la distribution spatiale des atomes de carbone ne sont pas toujours clairement identifiés. Certains auteurs prétendent que la dissolution des carbures entraînerait la formation de solutions solides super saturées de carbone dans de la ferrite qui évolueraient vers une structure comparable à de la martensite de trempe [HON 01, TAN 04], alors que d'autres évoquent plutôt la ségrégation des atomes de carbones sur des défauts cristallins tels que les dislocations [GAV 03, SAU 06]. En fait, à la fois la force motrice et la cinétique de cette transformation font débat. Les premières idées évoquées par Gridnev s'appuient sur le rôle des dislocations qui en cisillant les interfaces $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ draineraient quelques atomes de carbone dont l'énergie de la liaison dans la structure Fe_3C est proche de celle avec une dislocation dans $\alpha\text{-Fe}$ [GRI 82]. Languillaume a proposé ensuite que la force motrice pour la dissolution de la cémentite puisse provenir de l'accroissement considérable de l'énergie d'interface sous l'effet de la réduction de l'espacement inter-lamellaire [LAN 97]. Cela entraînerait par un effet dit de Gibbs-Thomson une modification de la limite de solubilité du carbone dans la ferrite.

Notons par ailleurs que la dissolution de particules de seconde phase a aussi été rapportée pour d'autres systèmes, notamment des alliages Fe-Ni-Ti déformés par HPT [SAG 88, SAG 97] ou des alliages Al-Cu déformés par ECAP [MUR 99].

Tout comme l'irradiation, les déformations plastiques intenses peuvent aussi désordonner des alliages métalliques. Ce désordre peut être chimique (destruction de l'ordre à longue distance) ou topologique (amorphisation). Ainsi il a été montré qu'il était possible par HPT de détruire la structure ordonnée de type $L1_0$ de l'alliage TiAl [KOR 99a] ou les structures $L1_2$ des alliages Ni_3Al [KOR 01] ou Cu_3Au [REN 08]. Les nombreux défauts cristallins introduits lors de la déformation sont à l'origine de ce phénomène qui apparaît progressivement au fur et à mesure que la déformation s'intensifie. L'amorphisation (souvent partielle) a, quant à elle, surtout été observée dans des systèmes dits « immiscibles » [MA 03b, OHS 07, SAU 01], mais aussi dans l'intermétallique NiTi. Pour ce dernier alliage, cette transformation a d'abord été mise en évidence par laminage [KOI 90], puis par HPT [SER 03, PRO 05] mais aussi montrée pour du tréfilage [KOI 09]. Elle présente un grand intérêt pour la nanostructuration, car la force motrice de cristallisation étant très importante, un traitement de vieillissement à basse température (typiquement $300^\circ C$) permet d'obtenir un matériau complètement cristallisé avec une taille de grain moyenne inférieure à 50 nm [PRO 05]. Dans les systèmes « immiscibles », la formation de solutions solides hors équilibre semble être un préalable à l'amorphisation, la phase amorphe apparaissant suivant un mécanisme de germination et croissance pour minimiser l'énergie du système [Ma 03b]. Dans le cas des intermétalliques (notamment NiTi), l'amorphisation serait due à des instabilités plastiques locales au sein de bandes de cisaillement où la très forte contrainte locale pourrait entraîner un effondrement du réseau cristallin [KOI 90, TAN 95]. Néanmoins, compte tenu des fortes contraintes hydrostatiques négatives (compression) mises en jeu dans les procédés de déformation intense tel que la torsion sous pression, il peut paraître paradoxal que le système parvienne à minimiser son énergie en évoluant vers une phase où le volume atomique moyen est plus grand (amorphe). Pour expliquer ce paradoxe, certains auteurs pensent que les parties répulsives et attractives de l'énergie de liaison atomique pourraient toutes deux baisser mais de manière asymétrique [TAN 95]. Quoi qu'il en soit, l'organisation atomique des alliages métalliques amorphes obtenus par hypertrempe est très certainement différente de celle issue d'une amorphisation à l'état solide.

Il est aussi important de noter que si certaines solutions solides hors équilibre formées par déformation plastique intense tendent à s'amorphiser comme dans le système Cu/Nb ou Cu/Zr [OHS 07, SAU 01], ce n'est bien entendu pas toujours le cas. Notons qu'une grande quantité d'études expérimentales par broyage mécanique [SUR 01], mais aussi théoriques, ont été

entreprises durant ces vingt dernières années, pour identifier les mécanismes physiques à l'origine de la formation de telles solutions solides sursaturées dans des systèmes immiscibles. Néanmoins, ceux-ci font toujours l'objet de débats au sein de la communauté scientifique et cela peut-être, en partie au moins, pour les raisons suivantes :

(i) Les alliages obtenus par broyage mécanique sont des poudres nanostructurées qu'il est difficile d'observer au microscope électronique à transmission, ainsi des informations sur les gradients de concentration ou sur les mécanismes opérant à l'échelle atomique ne sont généralement pas disponibles.

(ii) Les alliages obtenus par broyage sont sujets à la contamination. Et même lorsque des précautions particulières sont prises (broyage sous argon par exemple), il y a toujours de la matière provenant des jarres ou des billes qui est transférée dans l'alliage.

(iii) Les paramètres de broyage ne sont pas directement liés aux paramètres physiques telle que la température, la vitesse de déformation ou la déformation cumulée atteints localement.

(iv) Les mécanismes de déformation plastique à très grande vitesse opérant lors des chocs sont inconnus.

(v) La densité de dislocations ou la concentration de lacunes dans les alliages obtenus par broyage mécanique est souvent inconnue alors que celle-ci pourraient jouer un rôle majeur dans les mécanismes de mélange.

vi) Les solutions solides super saturées obtenues par broyage mécanique ne sont pas toujours homogènes, et cela même pour des temps de broyage très longs [HUA 97, WAN 01, LAR 09]. Il pourrait s'agir d'une conséquence directe de la déformation non uniforme des particules.

Quoi qu'il en soit, divers mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la formation de mélanges hors-équilibres dans des systèmes à enthalpie de mélange positive (i.e. systèmes immiscibles). La plupart d'entre eux reposent sur des arguments thermodynamiques : pendant le broyage des nanograins sont formés et finalement la quantité d'énergie emmagasinée par le système sous forme d'énergie interfaciale devient si grande qu'elle dépasse l'enthalpie de mélange [YAV 92, GEN 93]. Cependant une telle approche ne prend pas en compte les mécanismes physiques opérant à l'échelle atomique permettant le transport de matière et donc pilotant la cinétique de la réaction. Certains auteurs évoquent une diffusion accélérée dans les champs de contraintes des dislocations [ECK 93], sans toutefois le montrer expérimentalement. Le rôle des dislocations est aussi à la base du modèle proposé par Bellon et Averback [BEL 95]. Les atomes seraient transférés à travers les interfaces lors du cisaillement de plans de glissement et l'état final serait déterminé par l'équilibre entre ces

sauts « forcés » et la décomposition poussée par la force motrice thermodynamique. Notons que de récentes analyses en sonde atomique sur le système Cu-Ag semblent apporter du crédit à cette approche [WU 06]. Il y a aussi d'autres modèles qui prennent en compte à la fois les effets cinétiques et thermodynamiques où les sauts balistiques ("forcés") sont introduit sous forme d'entropie additionnelle [MA 95, POC 95], mais les aspects microstructuraux sont néanmoins complètement écartés. Citons finalement une approche purement cinétique basée sur une mobilité atomique fortement accrue par des défauts ponctuels créés par la déformation plastique [KHI 04], mais les hypothèses à la base de ce modèle n'ont jamais été éprouvées par l'expérience.

1.4 Conclusions

Durant ces 20 dernières années, l'étude des matériaux nanostructurés par déformation plastique intense a connu un essor important. La motivation principale est généralement d'essayer de tirer profit de la loi de Hall and Petch pour accroître la limite élastique à moindre coût, sans ajout d'éléments d'alliage onéreux. Comparées à la métallurgie des poudres, les procédés spécifiquement développés comme par exemple l'ECAP ou le HPT présentent l'immense avantage de produire directement des matériaux nanostructurés sous forme massive. Il y a encore quelques années la majorité des travaux publiés dans ce domaine concernaient des alliages monophasés (alliages modèles, métaux de pureté commerciale) mais de part leurs potentialités, un intérêt grandissant est maintenant porté aux alliages multiphasés. En effet, ceux-ci peuvent présenter un affinement plus prononcé, une meilleure stabilité thermique, une ductilité accrue ou des propriétés de superplasticité.

A travers les différents exemples évoqués dans ce premier chapitre, nous avons vu qu'il existe deux approches possibles pour former une nanostructure multiphasée par déformation plastique intense : i) faire la séparation de phase avant la déformation, ii) faire la séparation de phase après la déformation.

La première approche pose le problème de la co-déformation : comment les différentes phases vont-elles se déformer conjointement ? Quels vont être les mécanismes d'affinement de la structure ? Elle pose aussi le problème des transformations de phase sous déformation intense : la stabilité des différentes phases va-t-elle être affectée par la déformation et la nanostructuration ? Des phases hors équilibre vont-elles se former ? Par quels mécanismes physiques ?

La seconde approche, quant à elle, pose le problème de la recristallisation et de la coalescence des nanograins lors de la séparation de phase : ces mécanismes vont-ils être affectés par la transformation de phase ? Comment obtenir une structure multiphasée tout en conservant la taille de grains ultrafine initiale? Elle pose également le problème des transformations de phase dans les nanostructures : les mécanismes de germination et la cinétique vont-ils être modifiés par la forte densité de joints de grains ?

C'est pour tenter d'apporter des éléments de réponse à ces questions incontournables pour le contrôle des nanostructures obtenues par déformation plastique intense, que j'ai initié divers projets de recherche ces dernières années. Je l'ai fait notamment en collaboration avec deux des laboratoires pionniers dans le domaine (the « Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University », Russie et le « Erich Schmid Institute for Material Science », Leoben, Autriche) et le support de deux industriels (Michelin et Posco). La sonde atomique tomographique fut un outil de choix pour l'étude de ces phénomènes, notamment en confrontant les résultats à des observations en MET.

Références du chapitre 1 (Introduction)

- AKA 01 H. Akamastu, T. Fujinami, Z. Horita, T.G. Langdon, *Scripta Mater.* **2001** 44 759-764.
- BAT 95 L. Battezzati, C. Antonione, F. Fracchia, *Intermetallics* 6 (1995) 67.
- BEL 95 P. Bellon and R. Averbach, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) p.1819.
- BRI 35 P.W. Bridgman, *Phys. Rev.* 48 (1935) 825.
- BRI 36 P. W. Bridgman, *Jour of Geology* 44 (1936) 653.
- CAR 64 N.L. Carter, J.M. Christie, D.T. Griggs, *Jour of Geology* 72 (1964) 687.
- CER 05 A. Cerri, P. Leo, *Mat. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 226
- CHA 02 S.-Y. Chang, K.S. Lee, S.K. Ryu, K.-T. Park, D.H. Shin, *Mater. Trans.* **2002** 43 757-761.
- CHE 07 Cheng S, Zhao YH, Zhu YT, Ma E (2007) *Acta Mater* 55:5822
- CIZ 06 J. Cizek, I. Prochazka, B. Smola, I. Stulikova, R. Kuzel, Z. Matej, V. Cherkaska, R.K. Islamgaliev, O. Kulyasova, *Mater. Sci. Forum* **2006** 503-504 149-154.
- DAN 98 F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage, J. Copreaux, *Mat Sci Eng* A250 (1998) 8.
- EMB 66 J.D. Embury, R.M. Fisher, *Acta Met.* 14 (1966) 147.
- ECK 93 J. Eckert, J. Holzer, C. Krill and W. Johnson, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) p.2794.
- FUR 02 M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Mat. Sci. Eng.* **2002** A324 82-89
- GAV 03 V.G. Gavriljuk, *Mat. Sci. Eng.* A345 (2003) 81.

- GEN 93 C. Gente, M. Oehring and R. Bormann, *Phys. Rev. B* 48 (1993) p.13244.
- GRI 82 V.N. Gridnev, V.G. Gavriljuk, *Phys Metals* 4 (1982) 531.
- HAL 51 E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B* 64 (1951) 747.
- HAN 05 B.Q. Han, T.G. Langdon, *Mat. Sci. Eng.* **2005** A410-411 430-434.
- HAR 08 Y. Harai, Y. Ito, Z. Horita, *Scripta Mater* 58 (2008) 469
- HAS 99 H. Hasegawa, S. Komura, A. Utsunomiya, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Mat. Sci. Eng.* **1999** A265 188-196.
- HON 99 M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui, K. Hono, *Met Trans* 30A (1999) 717.
- HON 01 K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie, T. Takahashi, *Scripta Mater* 44 (2001) 977.
- HOR 05 Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneka, T.G. Langdon, *Adv. Mater.* **2005** 17 1599.
- HUA 97 J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li and H.Q. Ye, *Acta Mater.* 45 (1997) p.113.
- IVA 03 Y. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.J. Fecht, *Acta Mater* 51 (2003) 5555.
- IVA 06 Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, *Acta Mater.* 54 (2006) 1659.
- KIM 02 W.J. Kim, J.K. Kim, T.J. Park, S.I. Hong, D.I. Kim, Y.S. Kim and J.D. Lee, *Metall. Mater. Trans. A33* (2002), pp. 3155-3164
- KIM 05 J.K. Kim, H.K. Kim, J.W. Park and W.J. Kim, *Scripta Mater.* 53 (2005), pp. 1207-1211.
- KHI 04 B. Khina, I. Soplan and G. Lovshenko, *Jour Mat. Sci.* 39 (2004) p.5135.
- KOI 90 J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, *Philos Mag Let* 62 (1990) 252
- KOI 09 K. Tsuchiya, Y. Hada, T. Koyano, K. Nakajima, M. Ohnuma, T. Koike, Y. Todaka and M. Umemoto, *Scripta Materialia* 60 (2009) 749.
- KOR 99a A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, A. Quivy, R.Z. Valiev, A. Mukherjee, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 17.
- KOR 99b A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, S.R. Idrisova, R.Z. Valiev, F. Faudot, *Acta Mater.* 47 (1999) 3301.
- KOR 01 A.V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, S.R. Idrisova, Z. Pakiel, *Acta Mater* 49 (2001) 663
- LAN 70 G. Langford, *Met Trans* 1 (1970) 465.
- LAN 97 J. Languillaume, G. Kapelski, B. Baudalet, *Acta Mater* 45 (1997) 1201.
- LAR 09 R. Lardé, J.-M. Le Breton and X. Sauvage, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) p.252
- LEE 02 S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, *Acta Mater.* **2002** 50 553-564.
- LEV 60 Levi FP. *J Appl Phys* 1960;31:1469.
- LOJ 01 Lojkowski (W.), Djahanbakhsh (M.), Burkle (G.), Gierlotka (S.), Zielinski (W.), Fecht (H.J.). *Mater. Sci. Eng., A303* (2001), p. 197-208.
- MA 95 E. Ma, M. Atzmon, *Mat. Chem. and Phys.* 39 (1995) p.249.
- MA 03a E. Ma, *Nature Mater.* 2 (2003) 7.
- MA 03b E. Ma, *Scripta Mater* 49 (2003) 941
- MA 06 Ma E (2006) *JOM* 58(4):49
- MAT 83 K. Matsubara, Y. Miyahara, Z. Horita, T.G. Langdon, *Acta Mater.* **2003** 51 3073-3084
- MUR 99 M. Muruyama, K. Hono, Z. Horita, *Mater. Trans. – JIM* 1999 40 938-941.
- OHS 05 S. Ohsaki, K. Hono, H. Hidaka, S. Takaki, *Scripta Mater* 52 (2005) 271
- OHS 07 S. Ohsaki, S. Kato, N. Tsuji, T. Ohkubo, K. Hono, *Acta mater.* 49 (2001) 389

- ORL 08 D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, Z. Horita, *Mater Trans.* 49 (2008) 2.
- PET 53 N.J. Petch, *J. Iron Steel Instrum.* 173 (1953) 25.
- PIP 06a R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, I. Sabirov, *Adv. Eng. Mat.* 8 (2006) 1046.
- PIP 06b R. Pippan, A. Vorhauer, F. Wetscher, M. Faleschini, M. Hafok, I. Sabirov, *Mater. Sci. Forum* **2006** 503-504 407-412.
- POC 95 P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron and G. Martin, *Phys. Rev. B* 52 (1995) p.4006.
- PRO 05 S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, S.B. Dobatkin, I.B. Trubitsyna, E.V. Tatyannin, V.V. Stolyarov, E.A. Prokofiev, *Acta Mater.* **2005** 53 2703-2714.
- REN 08 C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, *Acta Materialia* 56 (2008) 2526–2530
- RIC 86 J. Richert, M. Richert, *Aluminium* 1986, 62, 604.
- RIE 64 R.E Riecker, K.E. Seifert, *Jour of geophysical Research* 69 (1964) 3901.
- RUS 00 Russell AM, Chumbley LS, Tian Y. *Adv Eng Mater* 2000;2:11.
- SAB 05 I. Sabirov, R. Pippan, *Scripta Mater.* 52 (2005) 1293.
- SAG 88 V.V. Sagaradze, S.V. Morozov, V.A. Shabashov, L.N. Romashev, R.I. Kuznetsov, *Phys. Met. Metall.* Vol. 66, No 2 (1988) 111
- SAG 97 V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, *Nanostruct. Mater.* Vol. 9 (1997) 681.
- SAI 99 Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Saikai, *Acta Mater.* 1999, 47, 579.
- SAU 00 X. Sauvage, J. Copreaux, F. Danoix, D. Blavette, *Phil Mag A80* (2000) 781.
- SAU 01 X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. H. Ping and K. Hono, *Acta. Mater.*, vol. 49, pp 389-394, 2001.
- SAU 02 X. Sauvage, N. Guelton, D. Blavette, *Scripta Mater* 46 (2002) 459.
- SAU 05a X. Sauvage, R. Pippan, *Mater. Sci. Eng. A* 410–411 (2005) 345.
- SAU 05b X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, *Acta Materialia* 53 (2005) 2127–2135
- SAU 06 X. Sauvage, X. Queleynec, J.J. Malandain, P. Pareige, *Scripta Mater* 54 (2006) 1099.
- SAU 07 X. Sauvage, Y. Ivanisenko, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1615.
- SEG81 V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskij, V.I. Kopylov, *Metally* 1981, 1, 115.
- SER 03 Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K., *Mater. Sci. Eng. A* 2003. V. 339. P. 159-165.
- SHA 09 G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, *Acta Mater* 57 (2009) 3123
- SHI 02 D.H. Shin, J.-J. Park, Y-S. Kim, K.-T. Park, *Mater. Sci. Eng.* 2002, A328, 98.
- SNO 98 E. Snoeck, F. Lecouturier, L. Thilly, M.J. Casanove, H. Rakoto, G. Coffe, S. Askénazy, J.P. Peyrade, C. Roucau, V. Pansyrny, A. Shikov, A. Nikulin, *Scripta Mater* 38 (1998) 1643
- STR 04 B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Philipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, *Acta Mater.* **2004** 52 4469-4478.
- SUR 01 C. Suryanarayama, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) p.1.
- TAK 99 Y. Takayama, M. Yamaguchi, T. Tozawa, H. Kato, H. Watanabe, T. Izawa, *Proc. Of the 4th Int. Conf. On Recrystallization and Related Phenomena*, The Japan Inst. Of Metals, Sendai, Japan 1999, 321
- TAN 95 M. Tang, S. Yip, *Phys Rev Let* 75 (1995) 2738.
- TAN 04 A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, T. Hamada, *Scripta Mater* 51 (2004) 53.
- THI 02 Thilly L, Lecouturier F, Coffe G, Askenazy S. *IEEE Trans Appl Supercond* 2002;12:1181

- TOT 09 L.S. Tòth, M. Arzaghi, J.J. Fundenberger, B. Beausir, O. Bouaziz and R. Arruffat-Massion, *Scripta Mater* 60 (2009) 175.
- VAL 91 R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.* 1991, A137, 35.
- VAL 93 Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* 1993, A168, 141.
- VAL 00 R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog in Mater Sci* 45 (2000) 103.
- VAL 04 R. Valiev, *Nature Mater.* 3 (2004) 511.
- VAL 06a R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 881.
- VAL 06b R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, *J.O.M.* vol. 58, issue 4 (2006) p. 33.
- VID 06 V. Vidal, L. Thilly, F. Lecouturier, P.-O. Renault, *Acta mater* 54 (2006) 1063.
- VOR04 A. Vorhauer, R. Pippan, *Nanomater. By Severe Plastic Deformation*, Weinheim, Wiley-VCH 2004.
- WAN 01 N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, V.A. Ivchenko, A. Ye Yermakov, M.A. Uimin and H. Wollenberger, *Ultramicroscopy* 89 (2001) p.189.
- WER 07 J.A. Wert, X. Huang, G. Winther, W. Pantleon, H.F. Poulsen, *Materials today* 10 (2007) 24.
- WIL 99 G. Wilde, H. Sieber, J.H. Perepezko, *Scripta Mater.* 40 (1999) 779.
- WU 06 F. Wu, D. Isheim, P. Bellon and D. Seidman, *Acta Mater.* 54 (2006) p.2605.
- YAV 92 A. Yavari, P. Desré, T. Benameur, *Phys. Rev. Let.* 68 (1992) p.2235.
- ZHA 04 Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, *Acta Materialia* 52 (2004) 4589–4599
- ZHA 06 H.W. Zhang, S. Ohsaki, S. Mitao, M. Ohnuma, K. Honoo, *Materials Science and Engineering A* 421 (2006) 191–199.
- ZHA 07 H.W. Zhang, N. Hansen, *J. Mater Sci* 42 (2007) 1682
- ZHO 84 V.A. Zhorin, D.P. Shashkin, N.S. Yenikopyan, *DAN SSSR* 1984, 278, 144.
- ZHU 04 Y.T. Zhu, X. Liao, *Nature Mater.* 3 (2004) 351.

2. Nanocomposites filamenteux

Depuis de nombreuses années, on sait produire de manière industrielle des matériaux nanostructurés, c'est le cas des aciers perlitiques tréfilés (steel cords) déjà évoqués dans le premier chapitre de ce mémoire. Les applications sont importantes mais limitées car ces matériaux se présentent sous forme de fils. Utilisés, par exemple, comme renforts dans les pneumatiques, ils présentent une résistance mécanique exceptionnelle pour un coût de production relativement modeste. Ces propriétés remarquables résultent de leur nanostructure composite formée d'une alternance de lamelles de ferrite (α -Fe) et de cémentite (Fe_3C). A ce titre, ils peuvent être qualifiés de nanocomposites filamenteux tout comme les conducteurs renforcés de type Cu/X élaborés par co-tréfilage cumulé. Les propriétés de ces deux types de matériaux découlent directement de leur nanostructure héritée de la déformation intense imposée lors des opérations de tréfilage. Comme déjà évoqué en introduction il se pose alors d'une part le problème de la co-déformation des différentes phases mais aussi de leur stabilité. C'est ce second point qui est abordé de manière plus spécifique dans ce chapitre.

2.1 Aciers tréfilés (steel cords)

Publications :

- SAU 06a *Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel*, X. Sauvage, X. Queleu, J.J. Malandain, P. Pareige, Scripta Mater, 54 (2006) 1099-1103.
- IVA 06 *Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe-C composite*, Yu. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev and H.-J. Fecht, Acta Mater. 54 (2006) 1659-1669.
- BAL 07 *Cementite decomposition of pearlitic steels during cold drawing*, J. Balak, X. Sauvage, D. Lee, C. Lee, P. Pareige, Advanced Materials Research, 26-28 (2007) 45-50.
- SAU 07a *The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation*, X. Sauvage and Y. Ivanisenko, J. Mat. Sci. 42 (2007), 1615-1621.
- SAU 09a *Complementary use of TEM and APT for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation*, X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, K. Hono, Scripta Mater. 60 (2009) 1056-1061.

2.1.1 Introduction et contexte

Les aciers perlitiques fortement tréfilés font partie des aciers industriels les plus résistants, ils présentent typiquement une limite élastique supérieure à 3GPa [EMB 66]. Utilisés depuis de nombreuses années pour la réalisation des carcasses de pneumatiques, leur faible coût et cette résistance mécanique considérable en font des candidats irremplaçables. Leurs propriétés exceptionnelles sont généralement attribuées à leur structure nanométrique qui résulte de l'opération de tréfilage. Au cours de la déformation, les lamelles de cémentite s'orientent le long de l'axe du fil tout en s'affinant. Pour un taux de déformation de l'ordre de $\epsilon = 3$, elles ne font plus quelques nanomètres d'épaisseur et l'espace interlamellaire moyen vaut typiquement 20 à 30 nm (Fig. 2.1) [LAN 70, LAN 77, LAN 97]. Il est également maintenant bien admis que la cémentite est au moins partiellement décomposée lors de cette déformation intense. Cela a d'abord été suggéré dans les années 80 sur la base d'étude en spectroscopie Mössbauer [GRI 82, WON 00], puis confirmé à la fin des années 90 par des analyses en sonde atomique tomographique [DAN 98, HON 99, HON 01] (Fig. 2.2) et notamment dans mes travaux de thèse [SAU 00, SAU 02].

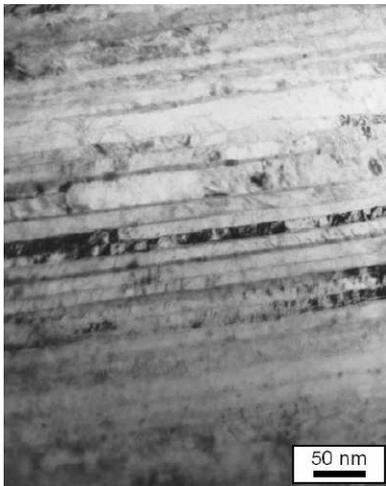


Fig. 2.1 : Perlite tréfilée $\epsilon \approx 3.5$ - Champ clair (MET) montrant la nanostructure lamellaire d'un acier perlitique tréfilé [BAL 07]

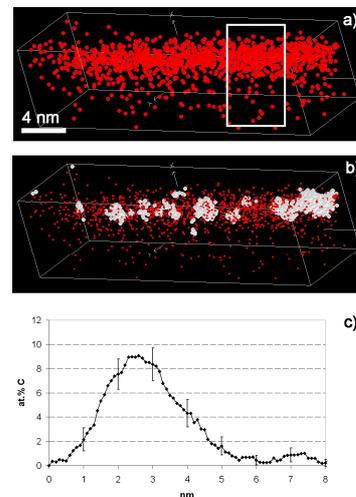


Fig. 2.2 : Perlite tréfilée $\epsilon \approx 3.5$ - (a) Distribution spatiale des atomes de carbone dans un volume analysé en sonde atomique tomographique, (b) nanoclusters de Fe_3C imagés en gris clair, (c) profil de concentration à travers la lamelle riche en carbone [SAU 09a]

Les mécanismes physiques de cette transformation présentent à la fois un intérêt fondamental mais aussi industriel puisque cette transformation pourrait être à l'origine d'une modification des mécanismes de déformation (activation et mouvement des dislocations) et donc du comportement mécanique. Notons que la chute de ductilité observée en torsion pour les très

forts taux de tréfilage et le vieillissement naturel de ces aciers sont deux verrous importants pour le développement de fils à plus haute résistance. A ce jour, l'influence des paramètres métallurgiques (espacement interlamellaire initial, taille des colonies perlitiques, éléments d'alliages, ...) et des paramètres procès ne sont pas clairement identifiés.

D'un point de vue fondamental, la force motrice et la cinétique de cette décomposition font toujours débat, probablement en partie pour les raisons suivantes :

1- Il existe une grande distribution d'espacements interlamellaire [LAN 70, LAN 77], notamment parce que les colonies perlitiques subissent une déformation qui dépend de leur orientation initiale par rapport à l'axe du fil [TOR 98]. Ainsi il est difficile d'avoir une vision représentative de la nanostructure de ces fils, d'autant plus qu'il a été montré que plus les lamelles de cémentite étaient affinées au cours du tréfilage, plus elles étaient décomposées [SAU 00].

2- La distribution des atomes de carbone n'est pas parfaitement claire : est-il en solution solide dans la ferrite ? Certains auteurs évoquant même la transformation de la ferrite cubique centrée en une structure proche de celle de la martensite [HON 01, SAU 02, TAN 04]. Les atomes de carbone issus de la décomposition de la cémentite sont-ils principalement localisés autour de dislocations ou sur des parois de cellules ? Il y-a-t-il des particules de cémentite sous-stoechiométrique ? Ou bien la décomposition de cette phase se fait-elle au profit de la croissance de la ferrite cubique centrée ?

3- Presque uniquement des échantillons vieillis naturellement ont été étudiés jusqu'à ce jour (mais pour certaines techniques, comme le MET, peut-on faire autrement ?). Or, il est parfaitement connu que la mobilité des atomes de carbone, même à température ambiante, n'est pas négligeable surtout en présence de nombreux défauts cristallins comme les dislocations.

4- Les températures atteintes au cours du tréfilage ne sont pas connues, et même lorsque la vitesse de tréfilage est très grande et le refroidissement du fil est rapide en sortie de filière (tréfilage humide), ce paramètre peut jouer un rôle important sur les mécanismes de décomposition.

Néanmoins divers mécanismes et modèles ont été proposés dans la littérature. Certains auteurs mettent en avant le rôle des dislocations qui pourraient « capturer » les atomes de carbone [GRI 02, GAV 01, GAV 02, GAV 03]. Cette approche s'appuie sur la comparaison entre l'énergie de liaison des atomes de carbone dans la structure de la cémentite (0,5 eV/atome) à celle dans une dislocation (0,8 eV/atome). Il faut cependant noter que de très faibles densités de dislocations sont généralement observées en MET, ces dernières étant certes

émises mais aussi captées par les interfaces α -Fe/Fe₃C. Bien sur, au cours de la déformation en tréfilage, de nombreuses dislocations doivent nécessairement être activées dans la ferrite, mais compte tenu des vitesses de déformations, il est peu probable qu'elles puissent drainer des atomes de carbone. Enfin, si ce mécanisme peut certainement jouer un rôle dans la cinétique de la décomposition, il n'en donne pas la force motrice. Sur ce terrain, il a été proposé que l'accroissement considérable de la proportion d'interfaces α -Fe/Fe₃C et l'énergie correspondant pourrait modifier de manière significative la solubilité du carbone dans le fer par un effet bien connu de type « Gibbs-Thomson » [LAN 97, SAU 00].

Pour mieux appréhender ces phénomènes, trois études différentes ont été menées. La première, en collaboration avec la société Posco, aciériste Coréen, où il s'agissait d'étudier l'influence des éléments d'alliage sur la décomposition de la cémentite. Les deux autres, en collaboration avec la société Michelin, où nous nous sommes intéressés d'une part à la décomposition des carbures au cours du tréfilage dans un acier de structure différente et d'autre part au vieillissement naturel des aciers perlitiques tréfilés.

2.1.2 Rôle des éléments d'alliage

Cette étude, menée dans le cadre d'un contrat avec la société Posco, fut réalisée par J. Balak, post-doctorant en 2006 au GPM.

Publication :

BAL 07 *Cementite decomposition of pearlitic steels during cold drawing*, J. Balak, X. Sauvage, D. Lee, C. Lee, P. Pareige, Advanced Materials Research, 26-28 (2007) 45-50.

Les éléments d'alliages, comme le Si, Mn, Cr, B, ... peuvent accroître la résistance mécanique des aciers perlitiques tréfilés par simple effet de durcissement par solution solide. Par ailleurs, ils peuvent aussi jouer un rôle indirect en modifiant les mécanismes de décomposition de la cémentite. Ils peuvent en effet affecter la stabilité thermodynamique de cette phase, et (ou) influencer sur la cinétique de la transformation soit en changeant la mobilité des atomes de carbone ou bien en ségrégeant aux interfaces α -Fe/Fe₃C. Ces idées ne sont d'ailleurs pas nouvelles, Gridnev et Gavrilyuk les ayant explorées dès le début des années 80 par spectroscopie Mössbauer [GRI 02] et plus récemment par mesures thermomagnétiques [GAV 03]. L'idée était donc ici de poursuivre dans cette voie mais en réalisant des analyses en sonde atomique pour avoir accès à la distribution spatiale des éléments d'alliage.

Différents aciers ont été étudiés avec diverses teneurs en Si, Mn et Cr (voir [BAL 07]), mais dans ce mémoire nous ne présenterons que quelques données obtenues sur un acier de composition nominale : 0.8C, 0.2 Si, 0.5 Mn (%pds), tréfilé jusqu'à un taux de déformation $\epsilon = 3,5$.

Dans la structure perlitique initiale, le silicium n'est pas distribué de façon homogène et il existe une forte partition au profit de la ferrite (Figs. 2.3 et 2.4), notons également une ségrégation significative le long des interfaces α -Fe/ Fe_3C . Le manganèse et le chrome présentent une tendance inverse, ces résultats étant en conformité avec les données disponibles dans la littérature [MIL 77, MIL 78, MIL 96, WIL 79, WIL 82].

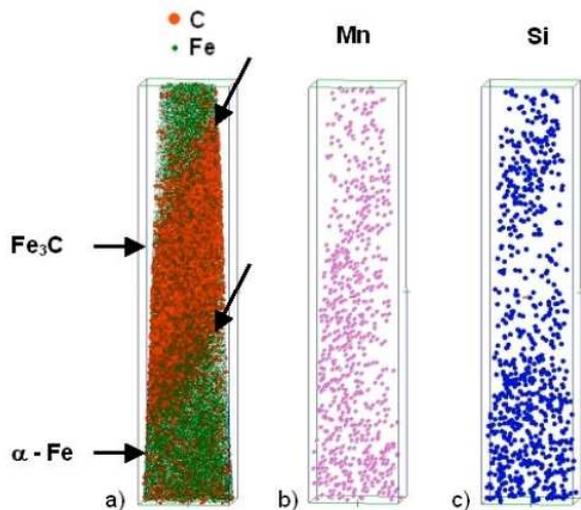


Fig. 2.3 : Perlite non tréfilée – Volume analysé en sonde atomique tomographique montrant (a) la distribution du C et du Fe, (b) du Mn et (c) du Si [BAL 07]

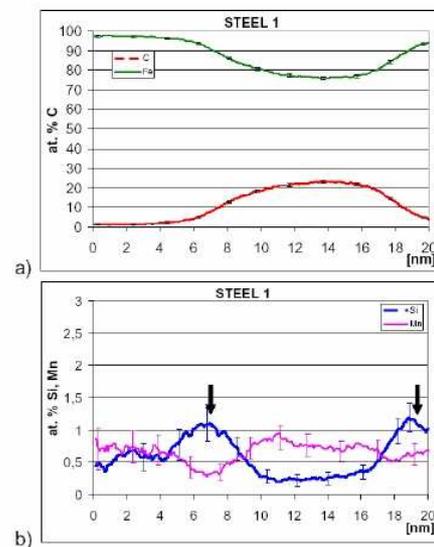


Fig. 2.4 : Profils de concentration réalisés à travers la lamelle de Fe_3C de la Fig. 2.3 [BAL 07]

Après déformation (Figs. 2.5 et 2.6), la cémentite est partiellement décomposée, aussi il paraît clair que cette légère ségrégation en silicium aux interfaces ne suffit pas à empêcher ce phénomène. Pour accroître la ségrégation qui pourrait potentiellement jouer un rôle de « barrière », notamment dans le cadre du mécanisme impliquant les dislocations, un alliage à plus forte teneur en silicium a été étudié. Cela se traduit par une concentration de Si en solution solide dans la ferrite plus importante, mais le niveau de ségrégation n'est pas modifié de manière significative [BAL 07]. Sur l'ensemble des analyses effectuées, il semble qu'à déformation égale, une composition nominale plus chargée en silicium conduise à une plus forte décomposition des carbures. Notons qu'une telle observation est contradictoire avec les résultats de Gridnev and Gravrilyuk qui avaient montré par spectroscopie Mössbauer que la

teneur en silicium n'avait aucun effet significatif [GRI 82]. Mais les analyses en sonde atomique étant très locales, et compte tenu de l'hétérogénéité de la microstructure (distribution d'espacements interlamellaire évoquée précédemment) il est difficile de conclure à partir de ces mesures sur l'influence de la teneur en silicium sur le taux de décomposition de la cémentite. Pour les mêmes raisons, liées à la représentativité des mesures effectuées, nous n'avons pu clairement conclure sur l'effet du chrome.

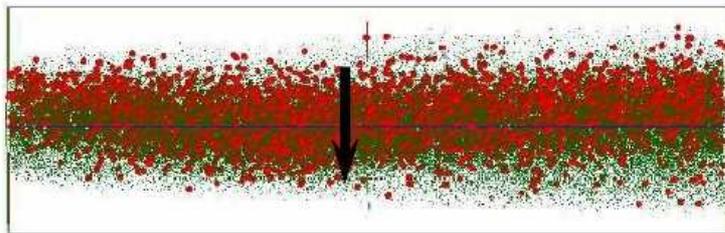


Fig. 2.5 : Pearlite tréfilée $\epsilon \approx 3.5$ - Volume analysé en sonde atomique tomographique montrant la distribution du C et du Fe [BAL 07]

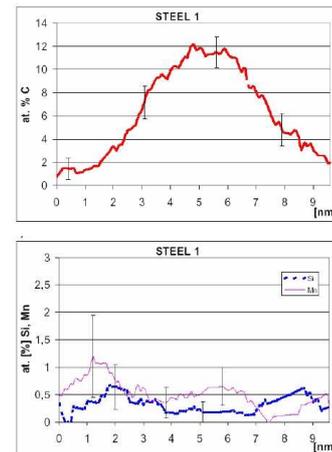


Fig. 2.6 : Profils de concentration réalisés à travers la lamelle de Fe_3C de la Fig. 2.5 [BAL 07]

2.1.3 Vieillissement

Cette étude, soutenue financièrement par la société Michelin, fut menée dans le cadre de la thèse de C. Maury : « Etude du comportement, de l'endommagement et de la rupture en torsion des aciers perlitiques fortement tréfilés » [MAU 08], soutenue le 6 juin 2008 à l'Ecole Centrale de Paris. Il s'agit d'une collaboration avec l'équipe du Prof. C. Prioul du MSSMat (UMR CNRS 8579). Une petite partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des évolutions de la microstructure des aciers perlitiques lors du vieillissement naturel (Travaux non publiés à ce jour).

Le tréfilage engendre des modifications microstructurales majeures et notamment un accroissement considérable de la proportion d'interfaces α -Fe/ Fe_3C . Lié ou non à cela, il en résulte également une décomposition au moins partielle de la cémentite. Aussi la nanostructure des aciers perlitiques tréfilés est-elle très éloignée de l'équilibre

thermodynamique. Compte tenu de l'importante mobilité des atomes de carbone dans la ferrite à des températures proche de l'ambiante, on peut donc naturellement s'attendre à une médiocre stabilité thermique de ces matériaux. Néanmoins, de façon surprenante, comme l'ont montré différents auteurs, la nanostructure lamellaire est relativement stable jusqu'à une température de 200°C [ARA 93, LAN 97], et au-delà on observe une globulisation des lamelles de cémentites. Néanmoins, au cours du vieillissement à basse température, divers phénomènes de restauration ont pu être mis en évidence de manière indirecte par des analyses calorimétriques, des mesures de résistivité ou de frottement interne [WAT 96, BUO 98]. Celles-ci se traduisent généralement par des variations significatives des caractéristiques mécaniques, notamment la limite élastique et l'allongement à la rupture [LAN 95]. Ces évolutions sont bien souvent attribuées à une redistribution des atomes de carbone issus de la décomposition de la cémentite et présents en solution solide dans la ferrite. La sonde atomique tomographique est certainement la seule technique expérimentale permettant d'observer directement de tels phénomènes. Toutefois, un protocole particulier a dû être mis en place pour pouvoir étudier les conséquences d'un vieillissement naturel (à température ambiante). Ainsi, directement en sortie de filière, le matériau est stocké dans l'azote liquide pour bloquer tout mécanisme de diffusion. Il n'en est sorti que pour la préparation des échantillons de sonde atomique suivie de l'introduction dans la chambre d'analyse sous vide à une température de 80 K (soit un vieillissement à l'ambiante inférieur à 30min). Pour nous affranchir des problèmes liés à l'hétérogénéité de la structure (distribution d'espacements interlamellaire), certains échantillons ont été partiellement analysés, puis vieillis naturellement sous vide durant un mois à température ambiante avant de poursuivre l'analyse dans la même zone. Il a ainsi pu être montré que [MAU 08] :

1- Dans les zones où la cémentite est fortement décomposée (fin espacement interlamellaire), les zones riches en carbone sont fragmentées en sortie de filière, puis la distribution des atomes de carbone s'homogénéise au cours du vieillissement naturel.

2- Dans les zones où la cémentite est peu décomposée (large espacement interlamellaire), la ferrite est sursaturée en carbone en sortie de filière et s'appauvrit au cours du vieillissement naturel.

Ces observations semblent donc indiquer que :

1- Au moins une partie de la décomposition de la cémentite interviendrait en sortie de filière suite à la fragmentation, allant dans le sens de la destabilisation thermodynamique.

2- En sortie de filière, il y a du carbone en solution solide dans la ferrite même dans les zones où la décomposition de Fe_3C est peu avancée, allant dans le sens du piégeage de ces atomes par les dislocations.

Ainsi les mécanismes pourraient-ils être multiples. Par ailleurs, vouloir corréler ces observations structurales à l'évolution des propriétés mécaniques est probablement utopique encore une fois à cause de la très grande distribution d'espacement interlamellaire puisque d'une zone à l'autre des mécanismes différents sont observés.

2.1.4 Matériau modèle pour comprendre les mécanismes de dissolution de Fe_3C

Cette étude a été menée en collaboration avec la société Michelin et les résultats montrés ici furent obtenus dans le cadre du stage de master de Xavier Queleu en 2004.

Publication :

SAU 06a *Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel*, X. Sauvage, X. Queleu, J.J. Malandain, P. Pareige, Scripta Mater, 54 (2006) 1099-1103.

La sonde atomique est certainement un outil incontournable pour l'étude des mécanismes conduisant à la décomposition de la cémentite car elle permet d'accéder à la distribution spatiale des atomes de carbone et aux gradients de concentrations. Néanmoins, deux aspects importants doivent être considérés :

1- Bien qu'il ait été montré depuis de nombreuses années que cette technique permettait de faire des mesures quantitatives de concentrations en carbone dans les aciers [SHA 92], il est aussi bien connu que le champ d'évaporation de la cémentite et de la ferrite sont différents [MIL77]. Cela peut se traduire par des aberrations de trajectoire au voisinage des interfaces α -Fe/ Fe_3C et des effets de grossissements locaux pouvant affecter les gradients de concentration mesurés. Néanmoins, compte tenu des faibles variations de densité locale observées dans les volumes reconstruits pour ce système (un rapport typiquement inférieur à deux), la résolution spatiale latérale de l'instrument n'est certainement pas affectée de manière significative (i.e. toujours égale à environ 0,5 nm).

2- Comme toute technique d'analyse locale, les données qu'elle fournit peuvent souffrir d'un manque de représentativité. Ce point est particulièrement important dans les cas des aciers

perlitiques tréfilés pour lesquels nous avons déjà évoqué la très large distribution d'espacements interlamellaire [LAN 70, LAN 77]. Rappelons que celle-ci résulte d'abord de la distribution d'espacement interlamellaire de la structure perlitique initiale, mais surtout de variations locales importantes de la déformation liées à l'orientation aléatoire des colonies par rapport à la direction de tréfilage [TOR 98]. Nous n'aborderons pas ici le problème de l'hétérogénéité de déformation entre le cœur et la peau des fils inhérent au procédé de tréfilage, puisque les échantillons de sonde atomique, réalisés par électrochimie, sont toujours issus du cœur. Ainsi est-il toujours difficile de comparer des analyses effectuées sur des échantillons différents, ou tout simplement de connaître le véritable taux de déformation subit localement par la structure.

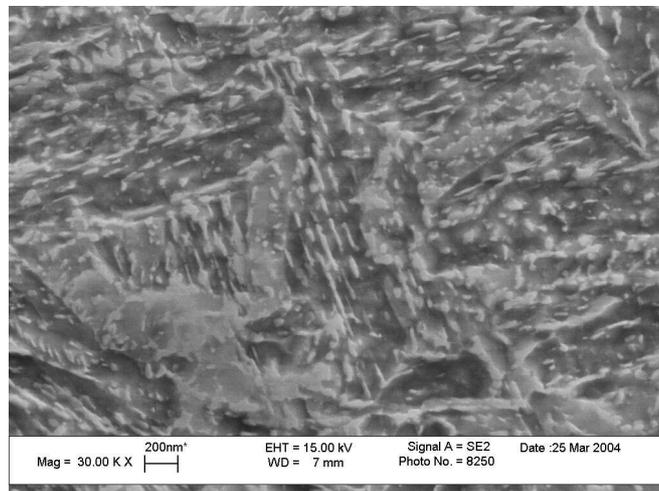


Fig. 2.7 : Distribution des carbures (contraste clair) dans l'acier martensitique revenu (MEB, électrons secondaires) [SAU 06a].

C'est pour palier à ce problème spécifique qu'un acier présentant une distribution plus homogène de carbures a été tréfilé puis analysé (en collaboration avec la société Michelin). Il s'agit d'un acier martensitique revenu avec une très fine distribution de carbures Fe_3C (Fig. 2.7). Après tréfilage avec un taux de déformation $\epsilon = 0,5$ (Fig. 2.8), les interfaces α -Fe/ Fe_3C deviennent diffuses (flèche 1). Cela indique clairement que la décomposition débute dès les premiers stades de déformation. Le large gradient s'étalant sur plusieurs nanomètres pourrait traduire la présence d'atomes de carbone dans un réseau complexe de dislocations piégées à l'interface α -Fe/ Fe_3C .

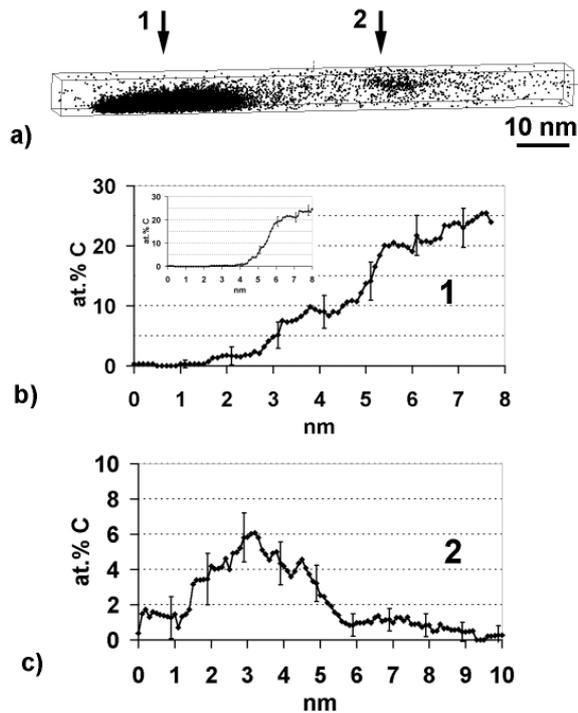


Fig. 2.8 : Acier tréfilé $\epsilon \approx 0,5$ (a) Distribution des atomes de carbone dans un volume analysé en sonde atomique tomographique, (b) profil de concentration à travers l'interface $Fe_3C/\alpha-Fe$ (flèche 1) – en encart profil caractéristique avant déformation, (c) profil de concentration à travers la zone enrichie en carbone (flèche 2) [SAU 06a.]

Par ailleurs, des zones enrichies en carbone apparaissent au sein de la matrice ferritique (Fig. 2.8, flèche 2). Elles présentent une concentration similaire à ce qui est typiquement rapporté dans la littérature pour des ségrégations le long de dislocations [WIL 00]. Aussi, il pourrait s'agir d'atomes de carbone provenant de la décomposition de certains carbures.

Pour des taux de déformation plus élevés, une structure lamellaire identique à celle couramment observée en sonde atomique sur des aciers perlitiques apparaît (Fig. 2.9). Elle semble être héritée de la structure en latte de la martensite initiale. Les carbures, majoritairement localisés aux joints de lattes (lieu privilégié de germination lors du revenu) sont décomposés au cours de la déformation et le carbone serait ensuite redistribué le long de ces joints de latte. Progressivement, toute la cémentite semble décomposée, et plus aucune particule de stoechiométrie Fe_3C n'est détectée après une déformation de $\epsilon=3,6$ (Fig. 2.10).

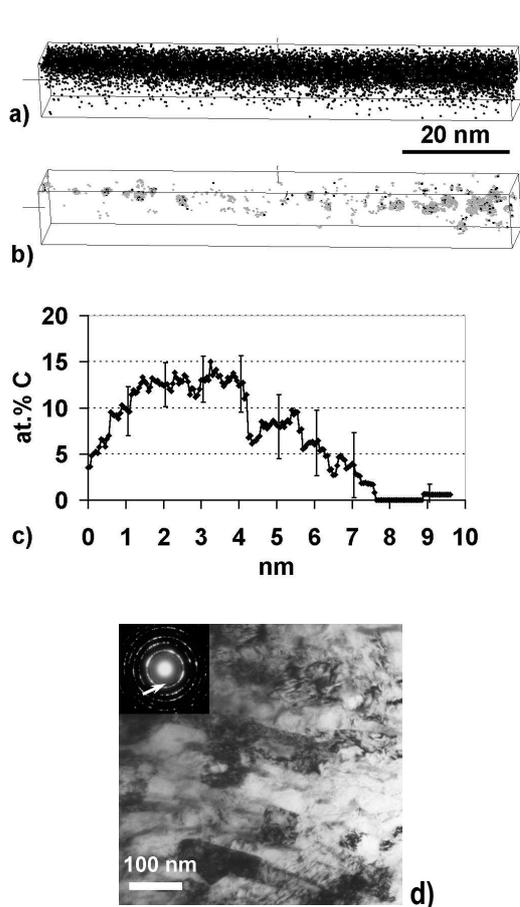


Fig. 2.9 : Acier tréfilé $\epsilon \approx 1,6$ - (a) Distribution des atomes de carbone dans un volume analysé en sonde atomique tomographique, (b) nanoclusters de Fe_3C imagés en gris clair (c) profil de concentration à la travers la lamelle riche en carbone, (d) champ clair (MET) montrant une structure lamellaire dans la section du fil et la présence de cémentite sur le cliché de diffraction [SAU 06a]

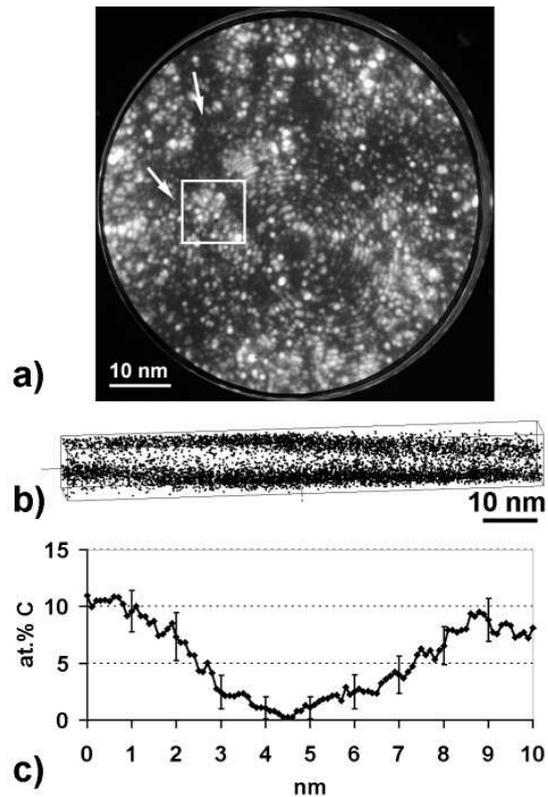


Fig. 2.10 : Acier tréfilé $\epsilon \approx 3,6$ - (a) Image de microscopie ionique montrant des carbures (flèches) et la zone analysée en sonde atomique (carré), (b) Distribution des atomes de carbone dans un volume analysé en sonde atomique tomographique, (c) profil de concentration à la travers les 2 lamelles riches en carbone [SAU 06a]

Exactement comme pour les aciers perlitiques, l'affinement local de la structure va dépendre fortement de l'orientation des lattes de martensite par rapport à la direction de tréfilage, et toutes les zones ne sont pas aussi fines à l'issue du tréfilage. Dans une zone plus grossière, une dislocation a pu être interceptée grâce à des observations en microscopie ionique. L'analyse effectuée dans cette zone montre clairement qu'elle piège une grande quantité d'atomes de carbone (Fig. 2.11). Ainsi, ces résultats montrent de manière claire le rôle important joué par les dislocations dans la décomposition des carbures.

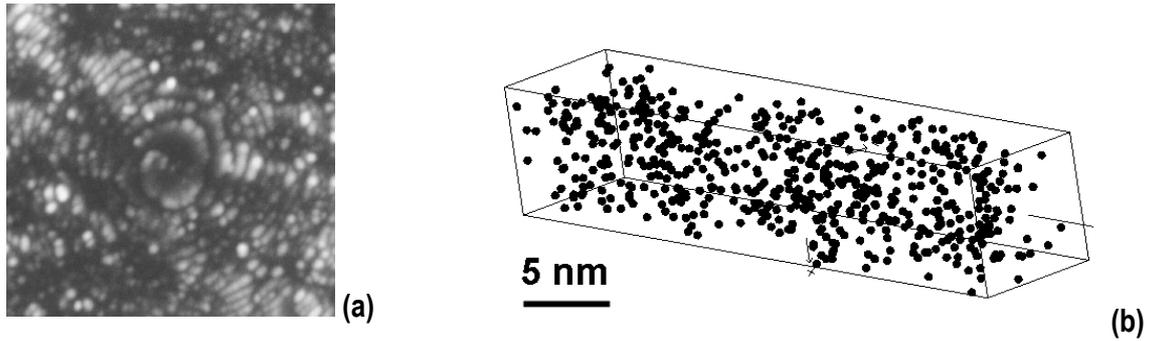


Fig. 2.11 : Acier tréfilé $\epsilon \approx 3,6$ – (a) Image de microscopie ionique montrant une spirale caractéristique de la composante vis d'une dislocation dans la ferrite, (b) distribution des atomes de carbone autour de cette dislocation (composition moyenne 2,7%at.±0,1) [SAU 06a]

2.1.5 Conclusions

L'affinement des carbures au cours de la déformation est certainement un facteur important conduisant à leur décomposition. Néanmoins, au regard des résultats présentés précédemment, il apparaît aussi que le taux de déformation perçu localement semble jouer un rôle. Nous avons en effet montré dans le cas de l'acier martensitique revenu que la décomposition débutait dès les faibles taux de déformation. A ce titre, il est donc intéressant de comparer le tréfilage à la torsion sous pression (HPT) car ces deux techniques offrent la possibilité de fortement déformer un acier perlitique mais dans des conditions très différentes. Ces différences sont résumées dans le tableau 2.1 et se caractérisent notamment par une pression hydrostatique beaucoup plus élevée en HPT, ce qui permet d'obtenir des taux de déformation plus grands sans endommagement. La vitesse est également très différente, elle est souvent importante en tréfilage, en particulier pour les procédés industriels, ce qui peut engendrer des échauffements significatifs, contrairement au HPT.

	Vitesse de déformation	Température	Procédé	Mode de déformation	Pression hydrostatique	Taux de déformation caractéristique
Tréfilage	$> 10^1$	$> T_{amb} (?)$	Discontinu	Cisaillement multiple	< 1 GPa	1 - 4
HPT	$< 10^{-1}$	$\approx T_{amb}$	Continu	Cisaillement pur	~ 5 GPa	50 - 500

Tableau 2.1 : comparaison entre tréfilage et HPT

En collaboration avec Y. Ivanisenko (INT, Forschungszentrum Karlsruhe, Allemagne) et R. Valiev (IPAM, USATU, Ufa, Russie), nous avons étudié la stabilité des carbures dans un

acier perlitique déformé par HPT à des taux de déformation bien supérieur au tréfilage [IVA 06, SAU 07a]. Pour des très forts taux de déformation ($\gamma > 200$), la cémentite est complètement dissoute, mais pas pour des taux intermédiaires de l'ordre de $\gamma \sim 50$ (Fig. 2.12). Aussi le tréfilage semble-t-il beaucoup plus efficace pour décomposer les carbures. Cela pourrait être la conséquence d'une localisation de la déformation dans des bandes de cisaillement en HPT, mais ce phénomène n'a jamais pu être directement observé dans nos échantillons. On peut alors imaginer que la plus grande vitesse de déformation en tréfilage favoriserait la formation de plus grandes densités de dislocations qui, comme nous l'avons vu précédemment, jouent un rôle important dans les mécanismes de redistribution des atomes de carbone. A ce titre, il est intéressant de comparer les profils de concentrations des figures 2.8 (b) et 2.12 (b). Les interfaces α -Fe/ Fe_3C sont manifestement moins diffuses dans les premiers stades de la décomposition par HPT, probablement parce que la densité de dislocations permettant de recevoir des atomes de carbone γ est moins grande.

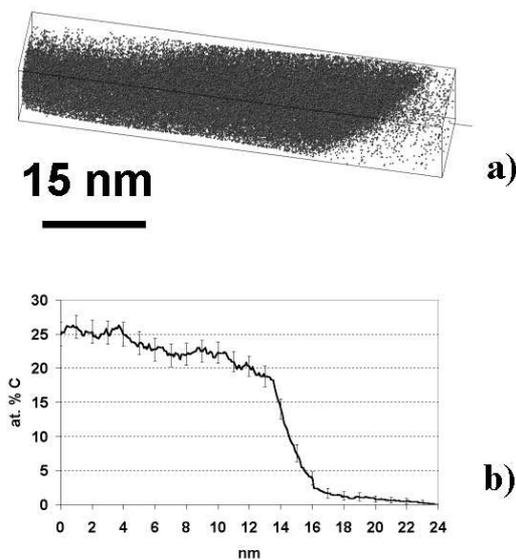


Fig. 2.12 : Acier perlitique déformé par HPT ($\gamma \approx 60$) – (a) Volume analysé en sonde atomique tomographique et montrant la distribution des atomes de carbone, (b) profil de concentration à travers l'interface Fe_3C/α -Fe montrant des gradients de concentration à la fois dans le carbure (4 à 12 nm) et dans la ferrite (16 à 24 nm) [SAU 07a].

Si comme on peut le penser, la décomposition de la cémentite est néfaste pour la ductilité des aciers perlitiques tréfilés et leur stabilité thermique (vieillessement naturel), alors la vitesse de tréfilage pourrait être un paramètre clé pour optimiser ces propriétés. Néanmoins, ce paramètre étant inversement proportionnel à la productivité, il n'est sûrement pas raisonnable d'un point de vue industriel de le réduire de deux ordres de grandeur...

2.2 Composites Cu/X

2.2.1 Introduction

En suivant une stratégie proche de celle appliquée aux aciers perlitiques (tréfiler pour nanostructurer pour accroître la résistance mécanique), il est possible aussi d'élaborer des conducteurs renforcés constitués d'une multitude de filaments (X) au sein d'une matrice de cuivre (Cu). Ces composites de type Cu/X sont des matériaux multifonctionnels combinant une haute résistance mécanique et une excellente conductivité électrique. Ils ont été développés notamment pour la réalisation de bobines pour champs magnétiques pulsés. Afin de préserver les propriétés électriques de la matrice de cuivre, c'est essentiellement les combinaisons avec des éléments immiscibles comme Fe [LEV 60, BIS 96], Cr [LEE 03], Ta [VID 06], Ag [OHS 03], Nb [RAA 95, PEL 87, SNO 98, THI 02] ou Ag+Nb [RAA 98] qui ont été explorées. A ce jour, il semble que ce soit les composites Cu/Nb avec une fraction volumique de Nb de l'ordre de 20% (vol.) qui offrent le meilleur compromis de propriétés. Ces matériaux peuvent être réalisés de deux manières, soit en tréfilant une structure dendritique brute de solidification ou bien par tréfilage cumulé avec ré-empilement (ACD, voir section 1). Dans tous les cas, ce sont des déformations très élevées (typiquement $5 < \epsilon < 10$) qui sont exercés à froid (T_{amb}) et qui produisent un affinement très prononcé du renfort sous forme de filaments nanométriques alignés le long de l'axe du fil. Ainsi, tout comme dans les aciers perlitiques tréfilés, il s'agit de structures poussées très loin de l'équilibre thermodynamique et comme je l'ai montré dans mes travaux de thèse, cela peut conduire localement à une amorphisation associée à un mélange forcé de Cu et de Nb [SAU 01]. Néanmoins, l'analyse de ces zones de mélange et des gradients de concentration par sonde atomique tomographique est particulièrement délicate pour ce système à cause de la très grande différence de champ d'évaporation entre le cuivre de structure cfc (30 V nm^{-1}) et le niobium de structure cc (37 V nm^{-1}). Ainsi les reconstructions 3D des volumes analysés et les interprétations qui en découlent sont elles toujours potentiellement biaisés par des effets de grossissements locaux.

Pour étudier la formation de mélanges hors équilibre induits par les fortes déformations issues du tréfilage tout en s'affranchissant de cet artefact, des études ont donc été menées sur un nanocomposite filamentaire Cu/V élaboré dans des conditions similaires. En effet, contrairement au couple Cu/Nb, le cuivre et le vanadium présentent des champs d'évaporation très similaires.

2.2.2 Nanocomposites filamenteux Cu/V

Cette étude a été menée en collaboration avec Prof. V. Patsyrny du Bochvar Institute of Inorganic Materials (Moscou, Russie) où le nanocomposite filamenteux Cu/V (20% vol. V) a été élaboré par fusion à l'arc, puis tréfilé à froid (T_{amb}) jusqu'à une déformation cumulée de $\epsilon = 9,2$.

Publication

SAU 09b *Atomic scale characterization of deformation induced interfacial mixing in a Cu/V nanocomposite wire*, X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Patsyrny, Scripta Materialia 61 (2009) 660–663

Les images STEM (champ clair et champ sombre annulaire) de la figure 2.13 montrent la microstructure du composite Cu/V dans la section du fil. Les filaments de vanadium qui apparaissent en noir sur le champ sombre (Fig. 2.13 (b)) ont une morphologie très tortueuse. Cette structure dite en « ciels de Van Gogh » est une conséquence bien connue de la déformation non axi-symétrique du vanadium cubique centré due à la forte texture de fibre $\langle 110 \rangle$ que cette phase développe au cours du tréfilage [GIL 97]. L'épaisseur de ces filaments est comprise entre 2 et 30 nm alors que les grains de cuivre, visibles sur l'image en champ clair (Fig. 2.13(a)) ont une taille qui varie entre 50 et 200 nm.

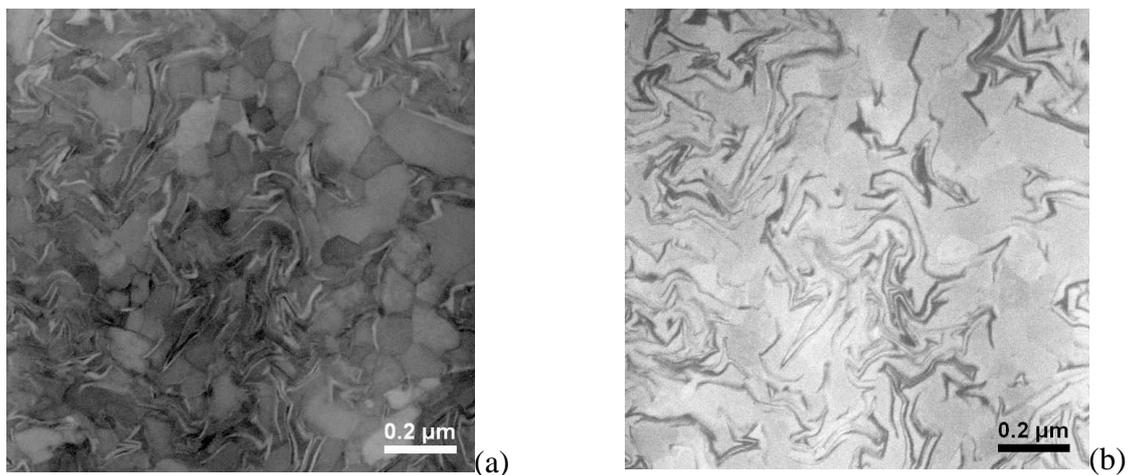


Fig. 2.13: Microstructure du nanocomposite Cu/V (section du fil) vue en STEM (a) Champ clair, (b) champ sombre annulaire (les filaments de V apparaissent sombres) [SAU 09b] – clichés E. Okunishi (JEOL)

Des clichés à haute résolution ont été enregistrés dans une zone où la taille des filaments n'est que de quelques nanomètres (Fig. 2.14 (a), (b) et (d)). Le profil d'intensité du signal HAADF enregistré nous renseigne sur les gradients de concentrations en vanadium (Fig. 2.14 (c)). Sur

les images, l'interface cristallographique entre la matrice de cuivre et un filament de vanadium est marquée d'une flèche. On constate qu'il existe un fort gradient d'intensité du signal HAADF dans le cuivre cfc, celui peut tout à fait être corrélé à un mélange forcé de vanadium dans le cuivre, comme cela a déjà été observé pour les composites Cu/Nb [SAU 01], ou Cu/Ag [OHS 03]. Notons cependant que, dans le cas présent, aucune trace d'amorphisation à l'état solide n'a pu être détectée contrairement au système Cu/Nb. Néanmoins, ce gradient qui s'étale sur seulement 2 nm pourrait être un artefact résultant d'une rugosité de l'interface où bien de son orientation imparfaite par rapport au faisceau électronique. Des analyses en sonde atomique tomographique permettent de lever cette ambiguïté et offrent une mesure quantitative.

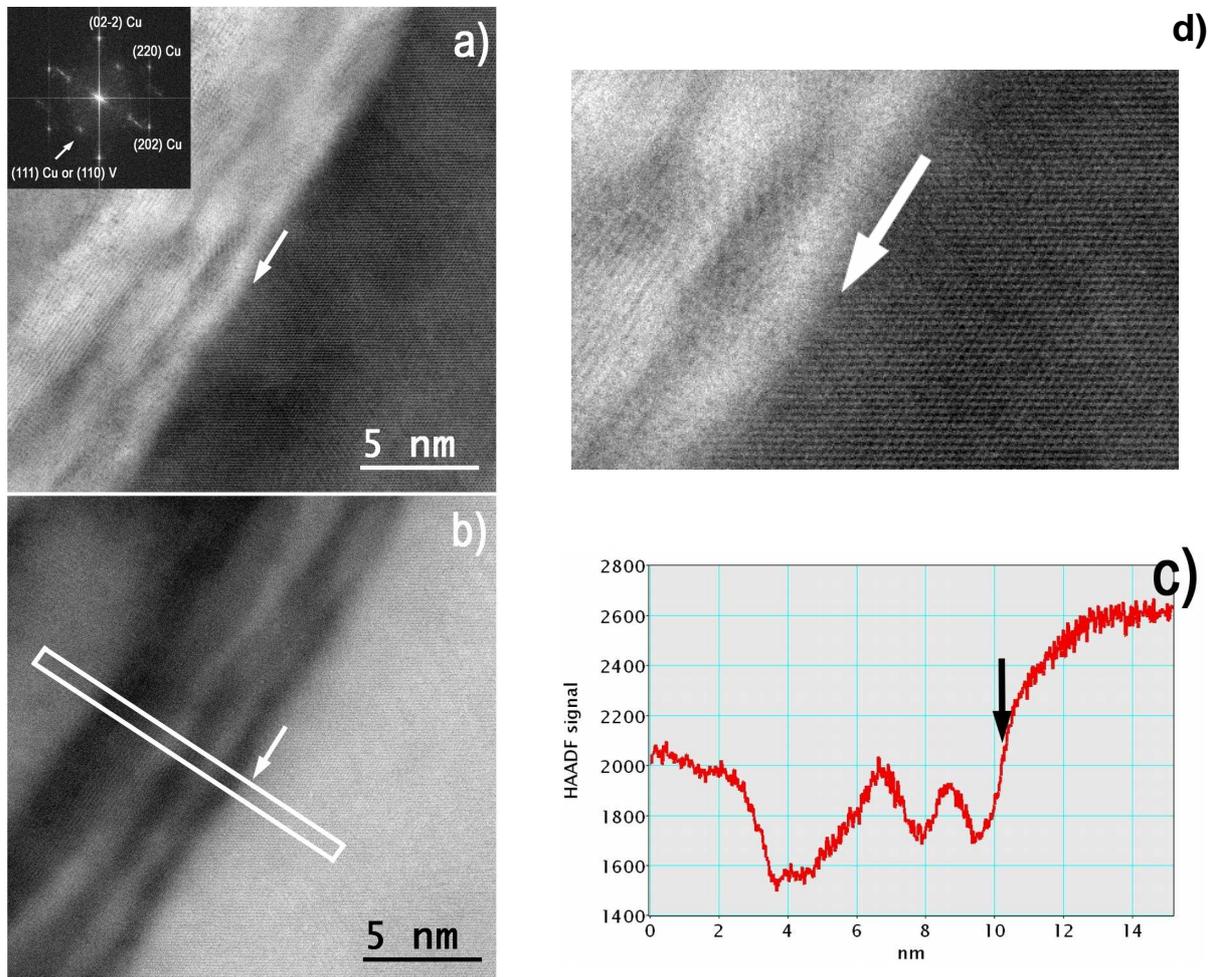


Fig. 2.14: Images en STEM à haute résolution de la nanostructure du composite Cu/V, (a) image champ clair où la résolution atomique permet d'identifier une interface cristallographique Cu/V, (b) image en champ sombre annulaire où le contraste révèle en sombre les filaments de V, (c) profil d'intensité du signal champ sombre montrant un gradient de concentration en V dans le cuivre cfc (à droite de la flèche), (d) agrandissement de la zone interfaciale montrant la résolution de l'interface à l'échelle atomique [SAU 09b] – clichés E. Okunishi (JEOL)

La reconstruction 3D des volumes analysés montrent clairement les filaments de vanadium (rouge) dans la matrice de cuivre (bleu) (Fig. 2.15 (a), (b)) et un profil de concentration tracé à travers diverses interfaces Cu/V montre que s'il existe des zones pures en cuivre, il y a aussi des régions où les concentrations s'écartent très fortement des limites de solubilité d'équilibre (0,8 %at. V dans Cu cfc à 1393 K et 8 %at. Cu dans V bcc à 1803 K [SHU 91]). Pour mieux visualiser ces zones de mélange, une cartographie chimique 2D a été réalisée dans une tranche du volume analysé (Fig. 2.15 (d)). Les filaments de vanadium y apparaissent clairement fragmentés et de forts gradients sont visibles dans le fin canal de cuivre situé entre les deux filaments de vanadium. On notera aussi une fine zone de mélange à l'interface matrice/filament dont l'épaisseur vaut environ 2 nm, en accord avec les observations STEM (Fig. 2.14).

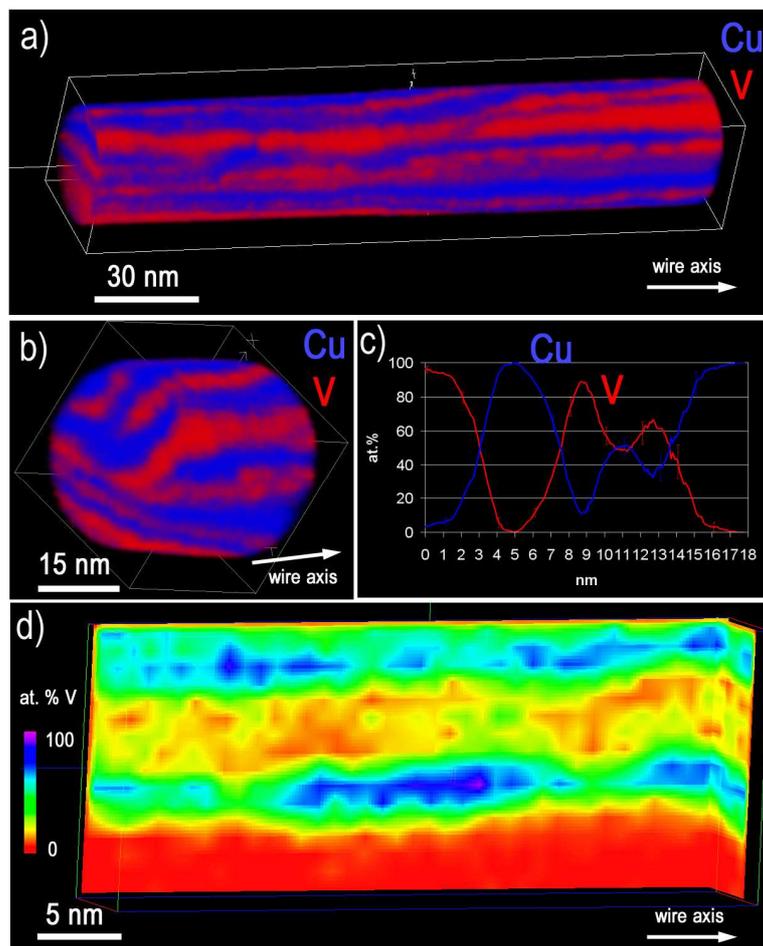


Fig. 2.15: Analyse en sonde atomique du nanocomposite Cu/V, (a) et (b) Cartographies 3D montrant les filaments de V (rouges) dans la matrice de Cu (bleue), (c) profil de concentration à travers des interfaces Cu/V, (d) Cartographie chimique 2D montrant des interfaces Cu/V diffuses et une fragmentation progressive des filaments [SAU 09b].

Ainsi la déformation plastique intense par tréfilage peut-elle engendrer la formation de solutions solides hors équilibre, tout comme par broyage de poudres (voir section 1). Dans le cas présent on constate que ce mélange mécanique contribue à la fragmentation des filaments de vanadium les plus fins. Contrairement au système Cu/Nb, ce mélange n'est pas associé à une amorphisation locale de la structure. Notons que les systèmes Cu/V et Cu/Nb ont une enthalpie de mélange positive semblable (de l'ordre de 5 kJ mol^{-1} [BOE 89, MIC 97]), on peut donc raisonnablement penser que l'amorphisation dans le système Cu/Nb s'opère après la formation du mélange, comme suggéré dans l'approche de E. Ma [MA 03b]. Le système Cu/V, lui ne s'amorphiserait pas à cause d'une différence moins favorable entre l'énergie libre de la solution solide et celle de la phase amorphe.

Néanmoins, au-delà de la simple constatation, on peut s'interroger sur les mécanismes physiques à l'origine de la formation de telles solutions solides hors équilibre. C'est tout l'objet de la section suivante où une méthodologie spécifique a été mise en place pour tenter de clarifier ces phénomènes.

Références du chapitre 2 (Nanocomposites filamentaires)

- ARA 93 F. Araujo, B. Gonzalez, P. Celtin, A. Coelho, R. Mansur, *Wire Journal Int*, Feb 1993, p. 191
- BAL 07 Cementite decomposition of pearlitic steels during cold drawing, J. Balak, X. Sauvage, D. Lee, C. Lee, P. Pareige, *Advanced Materials Research*, 26-28 (2007) 45-50.
- BIS 96 C. Biselli, D.G. Morris, *Acta Mater* 44 (1996) 493.
- BOE 96 F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cohesion in Metal: Transition Metal Alloys*, North-Holland publishing, Amsterdam, 1989.
- BUO 98 Buono, V.T.L., Andrade, M.S., Gonzalez, B.M., (1998), *Materials transactions* 29A, 1415
- DAN 98 F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage, J. Copreaux, *Mat. Sci. Eng. (A)*, vol. 250, pp 8-13, 1998.
- EMB 66 Embury, J.D., Fisher, R.M., (1966), *Acta Metall*, 14, 147
- GAV 01 Gavriljuk, V.G., (2001), *Scripta mater* 45, 1469
- GAV 02 Gavriljuk, V.G., (2002), *Scripta mater* 46, 175
- GAV 03 Gavriljuk, V.G., (2003), *Material science and engineering A345*, 81
- GIL 97 J. Gil Sevillano, J. Flaquer Fuster, *Ceramic and Metal Matrix Composites Proceedings, Key Engineering Materials*, Trans Tech. Pub. (1997) 123.
- GRI 82 Gridnev, V.N., Gavriljuk, V.G., (1982), *Phys. Metals Volume 4(3)*, 531
- HON 99 Hong, M.H., Reynolds, W.T., Tarui, T., Hono, K., (1999), *Metallurgical and materials transactions* 30A, 717
- HON 01 Hono, K., Ohnuma, M., Murayama, M., Nishida, S., Yoshie, A., Takahashi, T., (2001), *Scripta mater* 44, 977

- IVA 06 Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe-C composite, Yu. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev and H.-J. Fecht, *Acta Mater.* 54 (2006) 1659-1669.
- LAN 70 Langford, G. (1970), *Metall Trans* 1, 465
- LAN 77 Langford, G. (1977), *Metall Trans* 8A, 861
- LAN 95 J. Languillaume, Thèse de doctorat, INPG, 1995.
- LAN 97 J. Languillaume, G. Kapelski, B. Baudalet, *Acta Mater* 45 (1997) 1201.
- LEE 03 K.L. Lee, A.F. Whitehouse, P.J. Whithers, M.R. Daymond, *Mater Sci Eng A348* (2003) 208.
- LEV 60 Levi FP. *J Appl Phys* 1960;31:1469.
- MA 03b E. Ma, *Scripta Mater* 49 (2003) 941
- MAU 08 C. Maury, Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 2008.
- MIC 97 C. Michaelsen, C. Gente, R. Bormann, *J Appl Phys* 81 (1997) 6024.
- MIL 77 Miller, M.K., Smith, G.D.W., (1977), *Metal science*, volume 2, 249
- MIL 78 Miller, M.K., Beaven, P.A., Lewis, R.J., Smith, G.D.W., (1978), *Surface Science* 70, 470
- MIL 96 Miller, M.K., Cerezo, A., Hetherington, M.G., Smith, G.D.W., (1996), *Monographs on the physics and chemistry of materials*, Clarenton press, Oxford
- OHS 03 S. Ohsaki, K. Yamazaki, K. Hono, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1569.
- PEL 87 A.R. Pelton, F.C. Laabs, W.A. Spitzig, C.C. Cheng, *Ultramicroscopy* 22 (1987) 251.
- RAA 95 D. Raabe, F. Heringhaus, U. Hangen, G. Gottstein, *Z. Metallkd.* 86 (1995) 405.
- RAA 98 D. Raabe, D. Mattissen, *Acta mater* 46 (1998) 5973.
- SAU 00 Sauvage, X., Copreaux, J., Danoix, F., Blavette, D., (2000), *Phil mag A* 80, 781
- SAU 02 X. Sauvage, N. Guelton, D. Blavette, *Scripta mater.*, vol. 46, pp 459-464, 2002.
- SAU 06a Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel, X. Sauvage, X. Queleñnec, J.J. Malandain, P. Pareige, *Scripta Mater*, 54 (2006) 1099-1103.
- SAU 07a X. Sauvage and Y. Ivanisenko, *J. Mat. Sci.* 42 (2007), 1615-1621.
- SAU 09b X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Pantsyrny, *Scripta Materialia* 61 (2009) 660–663
- SHA 92 W. Sha, L. Chang, G.D.W. Smith, Liu Cheng, E.J. Mittemeijer, *Surf Sci* 266 (1992) 416.
- SHU 91 F.A. Shunk, *Constitution of binary alloys (second supplement)*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- SNO 98 E. Snoeck, F. Lecouturier, L. Thilly, M.J. Casanove, H. Rakoto, G. Coffe, S. Askénazy, J.P. Peyrade, C. Roucau, V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Nikulin, *Scripta Mater* 38 (1998) 1643
- TAN 04 A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, T. Hamada, *Scripta Mater* 51 (2004) 53.
- THI 02 Thilly L, Lecouturier F, Coffe G, Askenazy S. *IEEE Trans Appl Supercond* 2002;12:1181
- TOR 98 Toribio, J., Ovejero, E., (1998), *Scripta Materialia* 39, 323
- VID 06 V. Vidal, L. Thilly, F. Lecouturier, P.-O. Renault, *Acta mater* 54 (2006) 1063.
- WAT 96 P. Watté, J. Van Humbeeck, E. Aernoudt, I. Lefever, *Scripta Mater* 34 (1996) 89-95
- WIL 00 Wilde J, Cerezo A, GDW Smith, *Scripta Mater* 2000;43:39.
- WIL 79 Williams, P.R., Miller, M.K., Beaven, P.A., Smith, G.D.W., (1979), *Proc. Int. Conf. Solid State Phase Transformations*, York, 167
- WIL 82 Williams, P.R., Miller, M.K., Smith, G.D.W., (1982), *Proc. Int. Conf. Solid State Phase Transformations*, Pittsburgh, 253
- WON 00 Wong Jong Nam, Chul Min Bae, (2000), *Scripta mater* 42, 457

3. Mélanges hors équilibre obtenus par SPD

3.1 Introduction

Ces travaux, initiés en 2004, ont été entrepris en collaboration avec le Prof. R. Pippan du Erich Schmid Institute (Leoben, Autriche) (PHC Amadeus 2006-2007). Il s'agit d'une part d'étudier l'évolution de structures bi-phasés sous déformation plastique intense (codéformation et mécanismes de nanostructuration) et d'autre part de comprendre les mécanismes physiques d'interdiffusion forcée dans les systèmes hyperdéformés. En effet, même si de nombreux travaux ont été publiés sur la préparation par broyage mécanique de solutions solides sursaturées hors équilibre, les mécanismes de formation de ces alliages dits « forcés » ne sont toujours pas clairement identifiés (Cf chapitre 1). Nous avons choisi le système CuFe comme système modèle, en particulier parce que la formation de solutions solides hors équilibre par broyage mécanique y a été très largement étudiée par diverses techniques [YAV 92, ECK 93, JIA 93, JIA 98, MA 95, HUA 97, HUA 98, WAN 01]. Notre approche a été d'utiliser la torsion sous pression intense (HPT, voir chapitre 1), technique de déformation plastique intense qui offre de nombreux avantages :

- Elle produit des échantillons massifs facilement analysables en MET ou sonde atomique
- Les échantillons ne présentent pas de risque de contamination contrairement au broyage de poudres
- Les paramètres de déformation sont parfaitement contrôlés (taux de déformation, vitesse, température)

Notons qu'il y a plusieurs années, il avait été montré qu'il était possible d'obtenir des solutions solides hors équilibre par cette technique dans les systèmes Cu-Fe [TEP 93] et Fe-Al [STO 03], mais l'influence des paramètres de déformation comme la vitesse ou bien la température n'avaient jamais été explorés. Par ailleurs, la sonde atomique tomographique est bien entendu un outil de choix pour l'étude à l'échelle atomique des gradients de concentration induits par la déformation. L'essentiel de ce projet a été confié et mené à bien par Xavier Quelebec lors de sa thèse soutenue à l'Université de Rouen le 13 mars 2008.

Publications :

- SAU 05a *Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite*, X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Acta Mater, vol. 53, issue 7, p. 2127-2135, 2005.
- SAU 05b *Nanoscaled structure of a Cu-Fe composite processed by High Pressure Torsion*, X. Sauvage and R. Pippan, Mater. Sci. Eng. A 410-411 (2005) 345.
- SAU 06b *3D-Atom Probe investigation of vacancy induced interdiffusion during High Pressure Torsion deformation*, X. Sauvage, Mater Sci Forum 503-504 (2006) 433-438.
- QUE 10 *Homogeneous Cu-Fe supersaturated solid solution prepared by SPD, influence of processing parameters and physical mechanisms*, X. Queleñec, A. Menand, J.M. Le Breton, R. Pippan, X. Sauvage, Philos. Mag. Vol. 90, No. 9, March 2010, 1179–1195

3.2 Etude expérimentale de solutions solides hors équilibre dans le système Cu-Fe

L'alliage de départ Cu-Fe a été façonné par co-tréfilage cumulé avec ré-empilement (ACD, voir chapitre 1). Il contient majoritairement du cuivre (88% vol.) notamment pour des raisons liées au procès, le cuivre étant en effet plus ductile que le fer et de ce fait plus facile à tréfiler. Par ailleurs, comme la formation de solutions solides a également été suivie par spectroscopie Mössbauer, il était préférable de tenter de réaliser des solutions solides de fer dans le cuivre cfc plutôt que de cuivre dans le fer cc, car l'environnement des atomes de fer est ainsi bien plus fortement modifié. Après l'opération de co-tréfilage, un nanocomposite filamentaire Cu-Fe est donc obtenu. Sa microstructure se caractérise par des filaments de fer cc d'une épaisseur comprise entre 25 et 100nm, alignés le long de l'axe du fil (Fig. 3.1). Le composite est ensuite sectionné en disques pour la déformation intense par HPT à divers taux de déformation (jusque 25 tours), diverses vitesses de déformation ($0,2$ et $0,02 \text{ s}^{-1}$) et diverses températures (T_{amb} et dans l'azote liquide, i.e. approx. 77K). Après HPT, des échantillons sont prélevés à 3 mm du centre du disque pour analyses en sonde atomique tomographique et observations en MET.

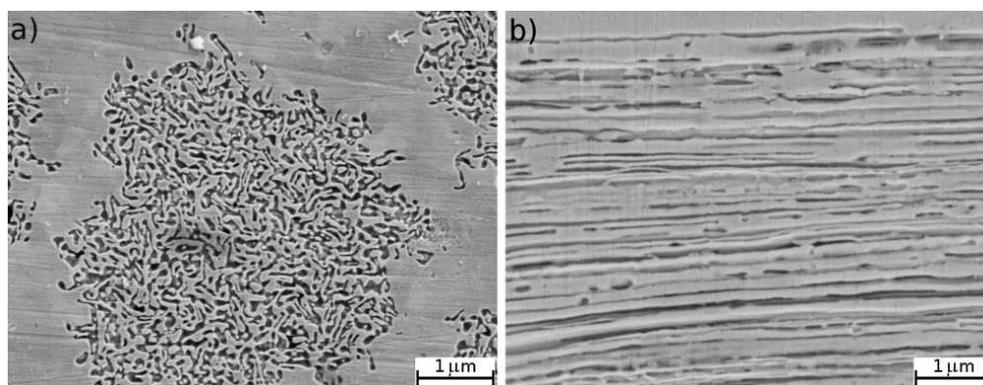


Fig. 3.1: Microstructure du composite filamentaire Cu-Fe réalisé par ACD, (a) section, (b) sens longitudinal (MEB) [QUE 10]

Après 25 tours de HPT, la microstructure est très fortement modifiée et une structure equi-axe nanométrique est formée avec une taille de grains comprise entre 10 et 50 nm (Fig. 3.2 (a) et (c)). Il est intéressant de noter que la ferrite cubique centrée (α -Fe) n'est plus détectée sur les clichés de diffraction (Fig. 3.2 (b) et (d)) alors que des analyses EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) indiquent une teneur en Fer de 12 ± 2 at.%. Pour confirmer la présence d'une solution solide hors équilibre de fer dans le cuivre fcc, des analyses en sonde atomique ont été entreprises. Les données de la Fig. 3.3 montrent effectivement que le fer est distribué de façon homogène dans tout le volume analysé avec une concentration moyenne en accord avec celle mesurée par EDX.

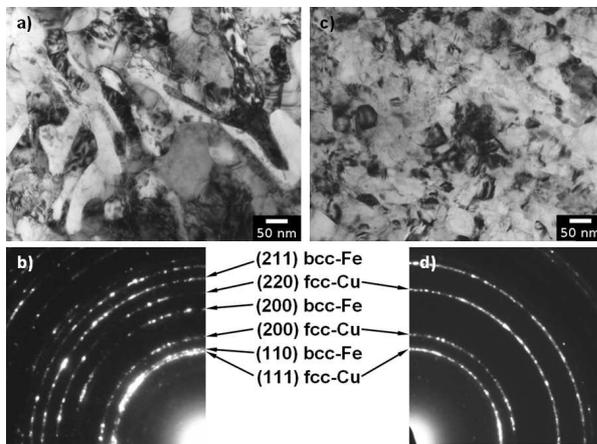


Fig. 3.2: (a) Champ clair (MET) montrant la microstructure du composite Cu-Fe avant déformation par HPT, (b) cliché de diffraction correspondant, (c) nanostructure equi-axe obtenue après déformation par HPT (25 tours à 293K), (d) cliché de diffraction correspondant [QUE 10].

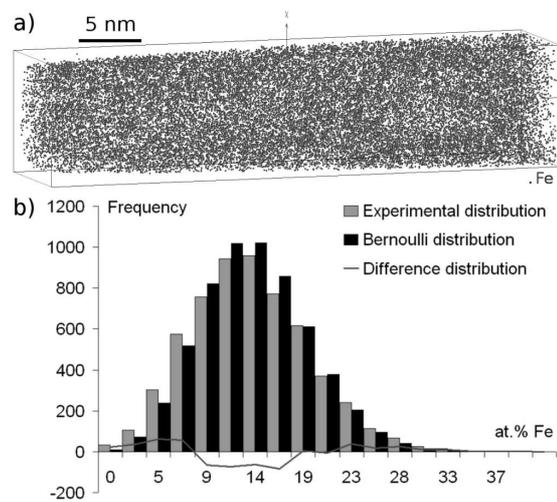


Fig. 3.3: (a) Distribution du fer dans un volume analysé en sonde atomique après 25 tours de HPT à 293K (concentration moyenne $12,6\pm 0,1$ %at. Fe), (b) Histogramme montrant la distribution de fréquence des concentrations mesurées dans un volume de $1,2\times 1,2\times 1,2$ nm³ et comparaison avec une distribution aléatoire théorique (Bernouilli) [QUE 10].

En spectroscopie Mössbauer, la ferrite α -Fe se caractérise sur les spectres d'absorption par un sextuplet magnétique alors que les atomes de fer en solution solide engendrent un doublet paramagnétique [JIA 93, CAM 75]. Ainsi, en suivant l'évolution de ces deux contributions, il est possible de quantifier l'influence des paramètres de la déformation sur la proportion d'atomes de fer forcés en solution solide. Les spectres de la figure 3.4 montrent clairement l'effet de la déformation : dès 5 tours le processus est enclenché, à 14 tours une majorité des atomes de fer se trouvent en solution solide, et pour 25 tours il ne reste plus qu'une petite minorité d'entre eux dans de la phase α -Fe. Cela pourrait paraître en désaccord avec les analyses de sonde atomique qui montrent une distribution homogène des atomes de fer, mais

en fait nous avons pu vérifier que cette phase α -Fe n'était présente qu'au centre du disque de HPT, zone où la déformation est moindre (théoriquement nulle au centre). Ainsi, grâce à la spectroscopie Mössbauer il est possible de tester l'influence des paramètres de déformation sur la formation de solutions solides hors équilibre (Fig. 3.5). On constate clairement que la déformation est le paramètre le plus influent, la tendance est la même pour les trois jeux de paramètres testés. Dans la gamme explorée (0,2 à 0,02 s⁻¹), l'influence de la vitesse de déformation n'entraîne pas de différences significatives. Une déformation à basse température semble quant à elle ralentir légèrement le processus, mais la proportion d'atomes de fer en solution solide est malgré tout très importante après 25 tours de HPT (approx. 70%).

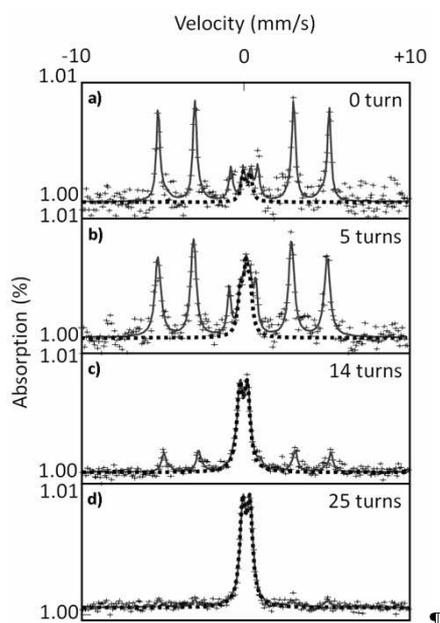


Fig. 3.4: Spectres Mössbauer du composite Cu-Fe obtenus pour différents niveaux de déformation par HPT et montrant la disparition progressive du signal de la ferrite (sextuplet) au profit de celui d'une solution solide (doublet central) (mesures et ajustements par J. M. Le Breton) [QUE 10].

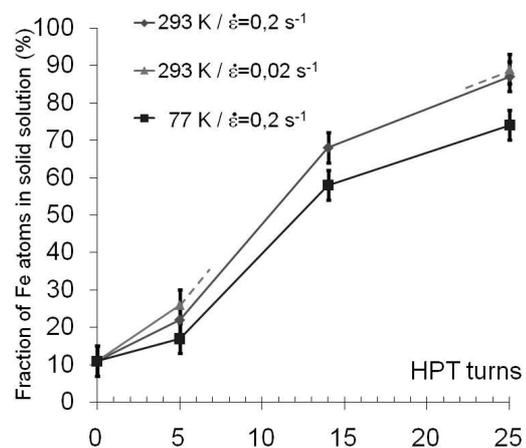


Fig. 3.5 : Proportion des atomes de fer en solution solide dans le cuivre cfc calculée à partir des spectres Mössbauer en fonction du nombre de tours de HPT, pour différentes vitesses de déformation à 293K et 77 K (mesures et ajustements par J. M. Le Breton) [QUE 10].

Pour comprendre les mécanismes physiques à l'origine de la formation de ces solutions solides hors équilibre, il est nécessaire d'étudier l'évolution de la microstructure pour différents taux de déformation. Après 5 tours de HPT, comme le montre le cliché de MET de la figure 3.6 (a) il existe toujours des zones filamenteuses héritées de la structure initiale du composite. Il est cependant intéressant de noter que ceux-ci ont pivoté dans le plan de cisaillement sans se fragmenter de façon importante mais en s'affinant. Néanmoins, cet affinement est beaucoup moins important que ce qu'on aurait pu prévoir en supposant que la déformation est homogène dans tout l'échantillon (elle devrait être inférieure à 1 nm). Ce

phénomène est attribué à une localisation de la déformation dans les larges canaux de cuivre qui sont l'héritage des tubes utilisés pour le ré-empilement lors de l'opération de co-tréfilage. Quoi qu'il en soit, des interfaces Cu/Fe ont pu être analysées en sonde atomique tomographique (Fig. 3.6 (b) et 3.7 (a)). Toutes les interfaces ne sont pas identiques : le profil de la figure 3.7 (b) est chimiquement très abrupt, un gradient n'apparaissant que sur 2 nm à l'interface (volume d'échantillonnage 1 nm). Par contre le profil de la figure 3.6 (c) montre un gradient beaucoup plus prononcé, s'étalant sur 8 nm et montrant notamment la pénétration des atomes de Fe dans le cuivre cfc alors que le filament de fer reste pur.

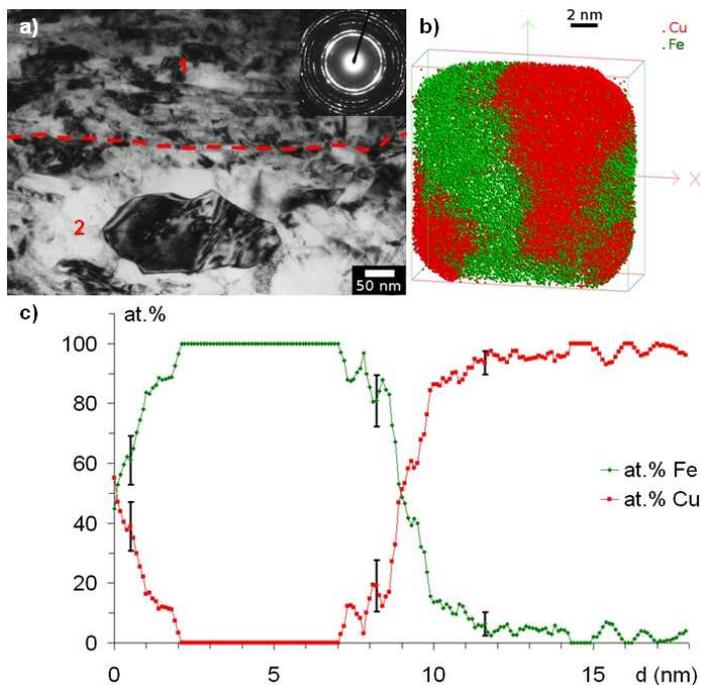


Fig. 3.6 : Composite Cu-Fe après 5 tours de HPT à 293K (a) Champ clair (MET) montrant une zone filamentaire (1) et un large canal de cuivre (2), (b) volume analysé en sonde atomique tomographique montrant la distribution du fer et du cuivre dans les zones filamentaires, (c) profil de concentration à travers un filament de fer montrant un gradient de concentration en Fe dans le cuivre (volume d'échantillonnage 1nm) [QUE 10]

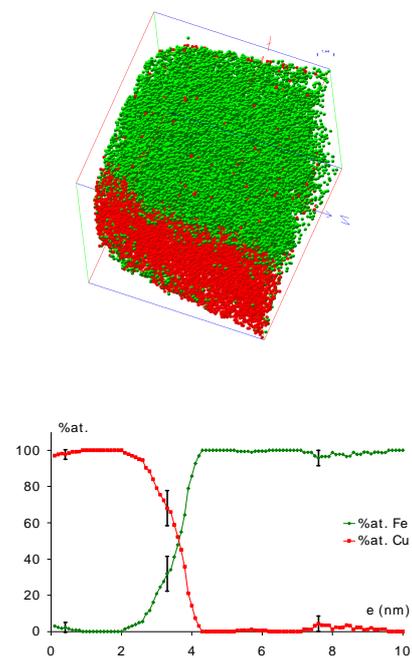


Fig. 3.7 : Composite Cu-Fe après 5 tours de HPT à 293K (a) volume analysé en sonde atomique tomographique montrant la distribution du fer (en vert) et du cuivre (en rouge) $9 \times 9 \times 9 \text{ nm}^3$, (b) profil de concentration à travers l'interface (volume d'échantillonnage 1nm) – le gradient de concentration résiduel ($\sim 1\text{nm}$) est principalement attribué à la rugosité d'interface et aux possibles effets de grandissement locaux.

Pour des taux de déformation plus élevés, la structure lamellaire n'apparaît plus que très rarement et elle est beaucoup plus fine (Fig. 3.8 (a)). Les gradients de concentration à travers les interfaces Cu/Fe interceptées dans le volume analysé en sonde atomique (Fig. 3.8) montrent que le cuivre pénètre peu dans la phase α -Fe alors que les canaux de cuivres contiennent jusque 30% at. de fer. Ces données sont en accord avec les mesures par spectroscopie Mössbauer et confirment que plus la déformation est importante plus le fer se mélange dans le cuivre cfc. La figure 3.9 montre deux images réalisées sur le composite déformé à 77K, pour 14 tours (Fig. 3.9 (a)) et 25 tours (Fig. 3.9 (b)). La comparaison avec une déformation réalisée à température ambiante ne montre aucune différence significative.

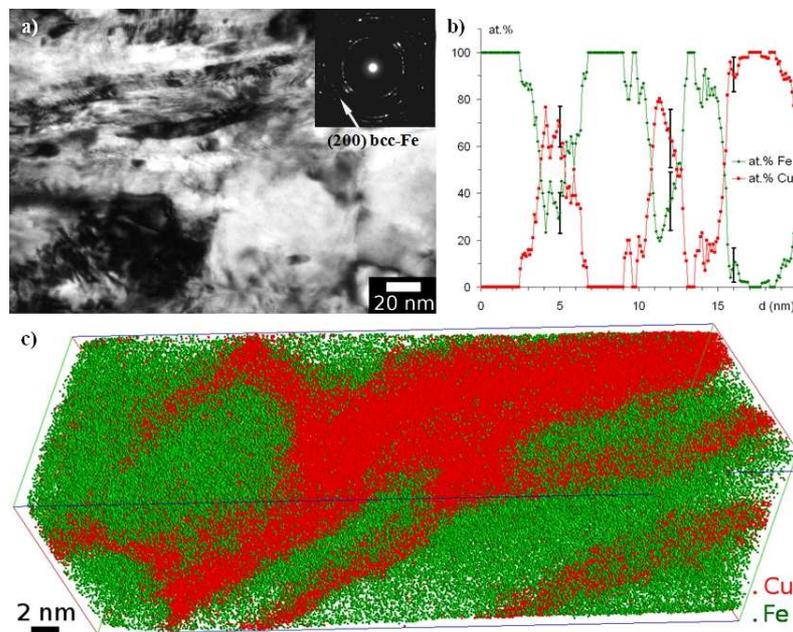


Fig. 3.8 : Composite Cu-Fe après 14 tours de HPT à 293K, (a) Champ clair (MET) montrant les restes d'une zone filamentaire et la présence de α -Fe cubique centré, (c) volume analysé en sonde atomique tomographique montrant la distribution du fer et du cuivre, (b) profil de concentration à travers diverses interfaces Cu/Fe montrant un fort mélange induit par la déformation plastique intense [QUE 10].

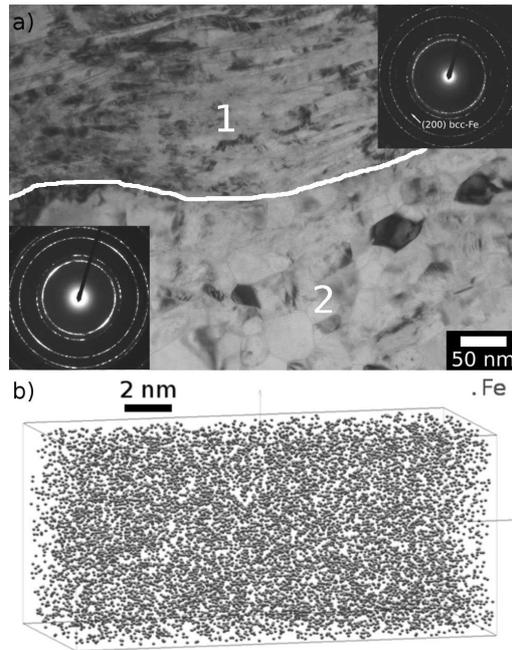


Fig. 3.9 : Composite Cu-Fe déformé par HPT à 77K, (a) Champ clair montrant l'interface entre une zone filamentaire (1) et nanogranulaire (2) après 14 tours de HPT, (b) Volume analysé en sonde atomique montrant une distribution homogène du fer un après 25 tours de HPT (concentration moyenne $12,2 \pm 0,1$ %at. Fe) [QUE 10]

3.3 Discussion sur les mécanismes physiques

Pour comprendre l'évolution de la microstructure au cours de la déformation par HPT et la formation de solutions solides hors équilibres, deux approches différentes peuvent être considérées : la première impliquant une déstabilisation thermodynamique, et la seconde un mélange purement mécanique.

Déstabilisation thermodynamique

Le système étudié se caractérise par une très petite taille de grains (ou de filaments) et donc une très grande proportion d'interfaces. Aussi, comme cela a déjà été suggéré pour le broyage mécanique de poudres, la force motrice pour la dissolution des particules de fer pourrait être l'énergie interfaciale considérable [YAV 92, ECK 93, GEN 93]. Notons aussi qu'il a récemment été proposé par Kozeschnik qu'un gradient de concentration pouvait réduire de manière significative l'énergie d'interface [KOZ 08]. Bien sûr, un grossissement des grains aurait globalement le même effet, mais la déformation par HPT empêche ce mécanisme et accroît même de manière continue la proportion d'interfaces Cu/Fe. Cependant, avec ce scénario, le taux de décomposition et les gradients de diffusion ne sont pas seulement contrôlés par la force motrice mais aussi par la mobilité atomique. Ainsi, la diffusion

thermique (au sens de la loi de Fick) doit-elle être suffisante ou bien un mode de transport alternatif doit exister.

(i) Diffusion thermique

Alors que durant le broyage mécanique, la température locale peut s'accroître de manière très importante, ce n'est certainement pas le cas au cours de la déformation par HPT car la vitesse de déformation est très faible. Ainsi, comme la mobilité atomique du cuivre dans α -Fe et du fer dans le cuivre cfc sont négligeable à température ambiante [SAL 78, MAC 58], il faut imaginer un autre mode de transport.

(ii) Mode de transport alternatif

Les matériaux nanostructurés par déformation plastique intense sont caractérisés par des joints de grains dits « hors-équilibres » qui constituent des « court-circuits » de diffusion [AMO 07]. Ils possèdent également de fortes densités de dislocations et de lacunes [SET 08, CAO 08, VAN 03, WUR 91]. Toutefois, seuls ces deux derniers types de défauts pourraient conduire à la formation de solutions solides homogènes telles que nous les avons analysées en sonde atomique tomographique. Notons cependant qu'aucune ségrégation le long de défaut linéaire n'a jamais été observée dans les volumes analysés en sonde atomique tomographique. Ceci pourrait nous laisser penser que les lacunes produites lors de la déformation plastique intense jouent un rôle important. Depuis les années 60, plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de la formation de défauts ponctuels par déformation plastique [RUO 63, MEC 80, SAA 61] et l'influence des contraintes internes [SAT 02, SAT 03] ou de très grandes vitesses de déformation [KOJ 03, KIR 99] ont aussi été explorée. Cependant, de fortes concentrations de lacunes (typiquement 10^{-5} à 10^{-4} après hyperdéformation) ne peuvent suffire à accroître la mobilité atomique, il leur faut aussi une mobilité significative. La déformation par HPT s'effectue sous très forte pression, de l'ordre de 6 GPa ce qui correspond à une déformation élastique de l'ordre de 5 % pour le cuivre cfc et de 3% pour le fer cc. Il a été montré que dans de telles conditions, la mobilité des lacunes pouvait être accrue d'environ 30% [SAT 03]. Cela pourrait rendre compte de la diffusion du fer dans les échantillons déformés à température ambiante [SAU 05].

Mélange purement mécanique

En suivant l'approche proposée par Bellon et Averbach basée sur des simulations Monte Carlo [BEL 95], et récemment étayée par des études à l'échelle atomique de poudres Ag-Cu

broyées mécaniquement [WU 06], on peut imaginer qu'au cours de la déformation les interfaces Cu/Fe soient cisailées par le passage répétée de dislocations. Ainsi des atomes pourraient être transportés d'une phase à l'autre, entraînant la formation d'un mélange mécanique au voisinage des interfaces puis s'étendant progressivement à tout le volume. Un tel mécanisme est intrinsèquement symétrique, mais l'équilibre entre ces sauts forcés et la séparation de phase induite par diffusion thermique peut tout à fait conduire à des gradients de concentration asymétriques tels que nous en avons observé en sonde atomique tomographique sur notre composite Cu-Fe déformé par HPT. Ainsi, avec un tel scénario, les gradients de concentration ne sont pas uniquement contrôlés par le taux de déformation mais aussi par les limites de solubilité (force motrice pour la séparation de phase) et la mobilité atomique du cuivre dans la phase α -Fe et du fer dans le cuivre cfc. Au final, les conditions suivantes sont donc requises :

(i) Les interfaces Cu/Fe doivent être cisailées par des dislocations

Ni en MET, ni dans les volumes analysés en sonde atomique nous n'avons pu observer d'interfaces Cu/Fe cisailées. Comme au cours du tréfilage, sous l'effet du cisaillement continu en HPT, les deux phases se co-déforment dans le sens de l'écoulement. Néanmoins pour les forts taux de déformation, les filaments deviennent extrêmement fins et se fragmentent, la situation est alors peut-être différente.

(ii) Le cuivre et le fer doivent présenter une mobilité différente et/ou une force motrice de séparation de phase différente doit exister pour le fer cc et le cuivre cfc.

A basse température, le diagramme de phase Fe-Cu est plutôt symétrique et la solubilité mutuelle de ces deux éléments est très réduite. A 1100K, la solubilité de Fe (resp. Cu) est de 4%at. (resp. 2%at.) dans le cuivre cfc (resp. α -Fe cc) [MAS 86]. Ainsi, la force motrice de décomposition est certainement plus grande dans la phase α -Fe sursaturée en cuivre. Néanmoins, la mobilité des atomes de cuivre dans la phase α -Fe est plus faible que celle du fer dans le cuivre cfc (rapport cinq entre les coefficients de diffusions standards à 500K [SAL 78, MAC 64]). Ainsi, la moindre force motrice pourrait être compensée par une mobilité atomique plus grande. Cependant, comme nous allons le voir par la suite, cette mobilité atomique peut être grandement affectée dans les conditions de déformation par HPT.

(iii) La diffusion thermique doit être significative ou bien un mode de transport alternatif doit exister

Comme nous l'avons déjà discuté dans la section précédente (*déstabilisation thermodynamique*), la diffusion thermique (au sens de la loi de Fick) est négligeable à température ambiante, mais les lacunes produites par la déformation plastique peuvent accroître de manière significative la mobilité atomique. A ce titre, il est intéressant de noter que des mesures par annihilation de positons ont montré que ces lacunes en excès avaient tendance à s'agglomérer dans la phase α -Fe alors qu'elles sont souvent réparties de manière plus homogène dans le cuivre cfc [OHK 03]. Ainsi, dans des conditions de HPT (notamment forte pression hydrostatique), les lacunes auraient une plus grande énergie de migration dans le fer cc que dans le cuivre cfc. Cet effet pourrait donc expliquer la formation de gradients de concentration asymétriques tels que nous les avons observés dans les volumes analysés en sonde atomique.

3.4 Conclusions

L'objet de cette étude était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes physiques conduisant à la formation de solutions solides hors équilibres par déformation plastique intense. L'analyse à l'échelle atomique des gradients de concentration combinée à l'étude de l'influence des paramètres de déformation aurait dû nous aider à pouvoir trancher entre les différentes approches proposées classiquement dans la littérature. Au final, les deux modèles discutés (*déstabilisation thermodynamique* et *mélange purement mécanique*) semblent réalistes, même si le premier manque de preuves expérimentales pour la forte mobilité atomique et le second pour le cisaillement des interfaces Cu/Fe lors du HPT.

La formation de solutions solides hors équilibre étant plus lente à 77K qu'à température ambiante, on serait alors tenté de trancher en faveur du premier. Néanmoins, à 77K la mobilité des lacunes est si faible qu'elles ne peuvent permettre la diffusion du fer sur de longues distances dans le cuivre cfc. Il persiste des doutes quant à la température réelle de l'échantillon au cours de ces essais. Des mesures instrumentées récentes montrent que l'échauffement des échantillons de HPT est certes négligeable pour les faibles vitesses de déformation (inférieur à 50K pour une vitesse de l'ordre de 0,1 tour/min), mais cela dépend bien entendu aussi de ses dimensions et de la contrainte d'écoulement [TOD 08].

Peut-être l'étude de l'influence des paramètres de déformation (température et vitesse) sur une plus grande amplitude permettrait de trancher de façon plus claire sur les mécanismes mis en jeux. Notons toutefois que des déformations par HPT à basse température et faible vitesse

(donc longue) sont difficile techniquement, et que pour les grandes vitesses de déformation (i.e. > 1 tour / min), ces paramètres ne sont alors plus indépendants. Enfin, comme cela à été fait par broyage des poudres, on peut également supposer que l'étude de la formation de solutions solides de cuivre dans le fer α -Fe cc, à partir d'un composite contenant majoritairement du fer, apporterait également des indices supplémentaires sur les mécanismes physiques.

Références du chapitre 3 (Mélanges hors équilibre obtenus par SPD)

- AMO 07 Y. Amouyal, S.V. Divinski, Y. Estrin, E. Rabkin, *Acta Mater* 55 (2007) p.5968.
- BEL 95 P. Bellon and R. Averback, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) p.1819.
- CAM 75 S.J. Campbell and T.J. Hicks, *J. Phys. F5* (1975) p.27.
- CAO 08 W. Cao, C. Gu, E. Pereloma and C. Davies, *Mat. Sci. Eng. A* 492 (2008) p.74
- ECK 93 J. Eckert, J. Holzer, C. Krill and W. Johnson, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) p.2794.
- GEN 93 C. Gente, M. Oehring and R. Bormann, *Phys. Rev. B* 48 (1993) p.13244.
- JIA 93 J. Jiang, U. Gonser, C. Gente and R. Bormann, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) p.1056.
- JIA 98 J. Jiang, C. Gente and R. Bormann, *Mat. Sci. Eng. A* 242 (1998) p.268.
- HUA 97 J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li and H.Q. Ye, *Acta Mater.* 45 (1997) p.113.
- HUA 98 J.Y. Huang, J.Z. Jiang, H. Yasuda, H. Mori, *Phys. Rev. B* 58:R11 (1998) p.817.
- KIR 99 M. Kiritani, Y. Satoh, Y. Kizuka, K. Arakawa, Y. Ogasawara, S. Arai and Y. Shimomura, *Philos. Mag. Lett.* 79 (1999) p.797
- KOJ 03 S. Kojima, A. Yokoyama, M. Komatsu and M. Kiritani, *Mat. Sci. Eng. A* 350 (2003) p.81.
- KOZ 08 E. Kozeschnik, *Scripta Mater.* 59 (2008) p.1018.
- MA 95 E. Ma, M. Atzmon, *Mat. Chem. and Phys.* 39 (1995) p.249.
- MAC 58 C. Mackliet, *Phys. Rev.* 109 (1958) p.1964.
- MAS 87 T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals*, Metals Park, OH, 1986.
- MEC 80 H. Mecking and Y. Estrin, *Scripta Metall.* 14 (1980) p.815.
- OHK 03 H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng. A* 350 (2003) p.95.
- QUE 10 X. Quelennec, A. Menand, J.M. Le Breton, R. Pippan, X. Sauvage, *Philos. Mag.* Vol. 90, No. 9, March 2010, 1179–1195
- RUO 63 A.L. Ruoff and R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) p.2862.
- SAA 61 G. Saada, *Physica* 27 (1961) p.657.
- SAL 78 G. Salje and M. Feller-kniepmeir, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) p.229.
- SAT 02 K. Sato, T. Yoshiie, Y. Satoh, E. Kuramoto and M. Kiritani, *Radiation Effects and Defects in Solids* 157 (2002) p.171.
- SAT 03 K. Sato, T. Yoshiie, Y. Satoh, Q. Xu and M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng. A* 350 (2003) p.220.
- SAU 05a X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, *Acta Mater*, vol. 53, issue 7, p. 2127-2135, 2005.
- SAU 05b X. Sauvage and R. Pippan, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 345.

- SAU 06b X. Sauvage, *Mater Sci Forum* 503-504 (2006) 433-438.
- SET 08 D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova and M. Zehetbauer, *Mat. Sci. Eng. A* 493 (2008) p.116.
- STO 03 V.V. Stolyarov, R. Lapovok, I.G. Brodova, P.F. Thomson, *Mat. Sci. Eng.* **2003** A357 159-167.
- TEP 93 V.A. Teplov, V.P. Pilugin, V.S. Gaviko, E.G. Chernyshov, *Philos Mag. B* 68 (1993) 877-881.
- TOD 08 Y. Todaka, M. Umemoto, A. Yamazaki, J. Sasaki, K. Tsuchiya, *Mater Trans* 49 (2008) 7-14.
- VAN 03 S. Van Petegem, F. Dalla Torre, D. Segers and H. Van Swygenhoven, *Scripta Mater.* 48 (2003) p.17.
- WAN 01 N. Wanderka, U. Czubyko, V. Naundorf, V.A. Ivchenko, A. Ye Yermakov, M.A. Uimin and H. Wollenberger, *Ultramicroscopy* 89 (2001) p.189.
- WU 06 F. Wu, D. Isheim, P. Bellon and D. Seidman, *Acta Mater.* 54 (2006) p.2605.
- WUR 91 R. Würschum, W. Greiner, R.Z. Valiev, M. Rapp, W. Sigle, O. Schneeweiss and H. Schaefer, *Scripta Metall.* 25 (1991) p.2451.
- YAV 92 A. Yavari, P. Desré, T. Benameur, *Phys. Rev. Let.* 68 (1992) p.2235.

4. Nanostructuration par déformation intense

Les mécanismes de nanostructuration par déformation plastique intense ont été et sont toujours très largement étudiés, ils ont été rapidement décrits dans le premier chapitre de ce mémoire. Dans les métaux monophasés, c'est la production et la réorganisation des défauts cristallins, notamment des dislocations, qui contrôlent ces mécanismes. Ici, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux situations où le contexte est changé par l'introduction d'atomes de soluté qui vont fortement interagir avec les dislocations ou bien par la présence d'une forte fraction volumique de seconde phase.

4.1 Rôle des ségrégations

Publications :

SAU 07b *The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation*, X. Sauvage and Y. Ivanisenko, J. Mat. Sci. 42 (2007), 1615-1621.

NUR 08 *Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation*, G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, Philos Mag Letters vol. 88, issue 6 (2008) p. 459-466.

Dès que les techniques de déformation plastique intense telles que le HPT ou l'ECAP ont commencé à se démocratiser à la fin des années 90, l'influence de différents paramètres sur la nanostructuration ont été étudiés. Parmi eux, quelques paramètres métallurgiques, comme Y. Iwahashi et co-auteurs qui ont étudié l'influence de la concentration de Mg en solution solide dans l'aluminium sur la taille de grains obtenue par ECAP. Celle-ci décroît avec la teneur en Mg : 1,3 μm pour l'aluminium pur, 0,45 μm pour 1%Mg et 0,27 μm pour 3%Mg. Cet effet est attribué à la forte interaction entre les atomes de soluté et les dislocations dont la mobilité serait ainsi réduite [PIC 04]. Les interactions entre atomes de soluté et dislocations sont effectivement bien connues (« atmosphères de Cottrell »). Aussi il paraît naturel d'imaginer que les atomes en solution solide jouent un rôle significatif dans les mécanismes de nanostructuration, soit en favorisant l'écroutissage (augmentation de la densité de dislocations), soit en modifiant la réorganisation des dislocations (« effet d'épinglage ») ou encore en stabilisant les joints de grains (« effet de drainage »). Néanmoins, il n'existait aucune preuve expérimentale prouvant que cet effet était prépondérant lors de la déformation intense. C'est ce qui a motivé notre étude sur un alliage d'aluminium contenant quelques pourcents atomique de Mg, Si et Cu en solution solide et déformé par HPT, en collaboration

avec notre partenaire Russe (IPAM-USATU, Ufa). L'étude expérimentale en MET et sonde atomique tomographique a été réalisée dans le cadre d'un post-doctorat par G. Nurislamova.



Fig. 4.1 : Champ clair montrant la structure ultrafine d'un alliage AlMgSi hyperdéformé par HPT [NUR 08]

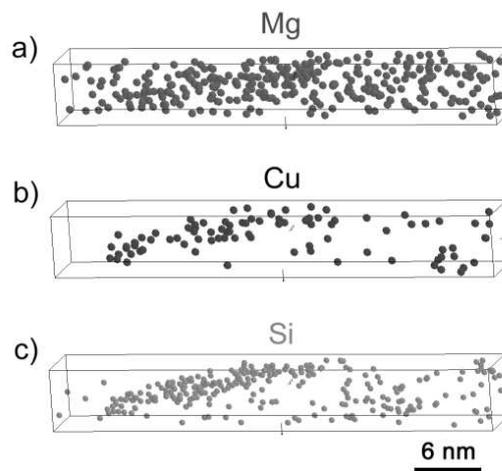


Fig. 4.2 : Reconstruction 3D d'un volume analysé en sonde atomique et montrant la ségrégation de Cu et Si (et dans une moindre mesure de Mg) sur un joint de grains [NUR 08]

Après HPT, la taille de grains moyenne obtenue est de l'ordre de 100nm, bien inférieure à celle obtenue dans de l'aluminium pur déformé dans des conditions similaires (800 nm) [ZHI 05] (Fig. 4.1). Des analyses en sonde atomique tomographique montrent clairement que les teneurs en Mg et Si après HPT ($0,8\pm 0,1$ %at. et $0,6\pm 0,1$ %at. respectivement) sont plus basses que dans l'état non déformé ($1,0\pm 0,1$ %at. et $0,7\pm 0,1$ %at. respectivement). C'est la conséquence de ségrégations le long de défauts plans (sous-joints ou joints de grains) tel que celle montrée sur la Fig. 4.2. Ainsi, au cours de la déformation, ces atomes de soluté seraient piégés par des dislocations qui deviendraient moins mobiles et s'organiseraient donc en cellules plus petites que dans de l'aluminium pur. Lors de cette réorganisation, les atomes de soluté se répartiraient le long des parois de cellules, empêchant leur coalescence et permettant de préserver une taille de grains de seulement 100 nm en moyenne. Notons enfin qu'une telle nanostructure permet d'obtenir une limite élastique deux fois plus élevée que celle obtenue après un traitement de durcissement structural standard sur le même alliage [NUR 08].

L'influence des atomes de soluté sur les mécanismes de nanostructuration n'est pas l'exclusivité des alliages d'aluminium et nous avons pu mettre en évidence un phénomène similaire dans un acier perlitique fortement déformé. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, sous l'effet d'une déformation intense, les carbures et notamment la cémentite (Fe_3C) peuvent

se dissoudre et des atomes de carbone sont ainsi libérés en solution solide dans la ferrite. Ainsi en collaboration avec Y. Ivanisenko (INT-Forschungszentrum Karlsruhe, Allemagne) nous nous sommes intéressés spécifiquement au rôle de ces atomes de carbone sur les mécanismes de nanostructuration de la matrice ferritique. Le carbone est très peu soluble dans le fer cubique centré (α -Fe). C'est un interstitiel qui crée de fortes distorsions du réseau cristallin et de ce fait il présente une très grande affinité avec les dislocations. Aussi la très grande majorité du carbone libéré par la décomposition des carbures va épingler les dislocations et suivant un mécanisme très similaire à celui imaginé pour l'alliage d'aluminium, il va fortement accentuer la nanostructuration. Au final, les nanograins (taille 10-20nm) sont bordés d'une ségrégation de carbone, comme le montre nos analyses en sonde atomique (Fig. 4.3).

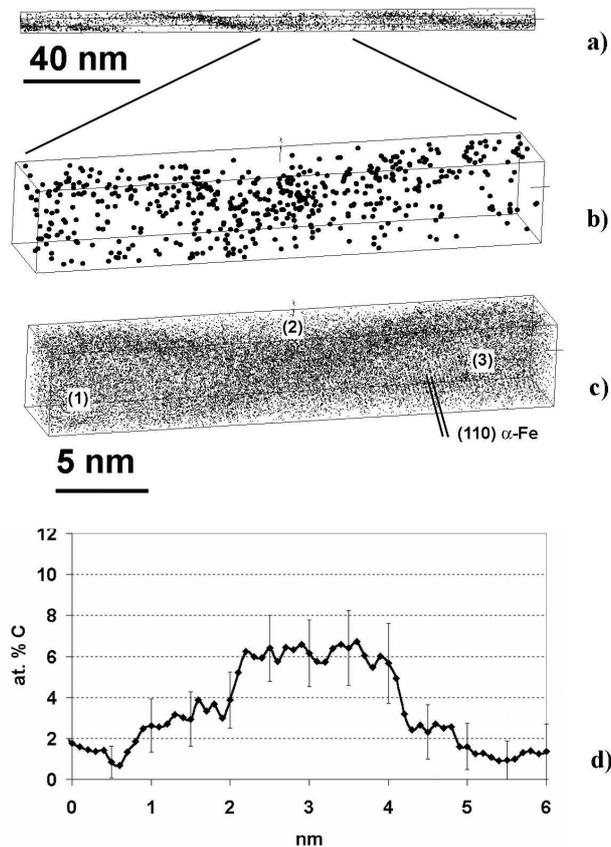


Fig. 4.3: Acier perlitique déformé par HPT (1 tour), (a) volume analysé en sonde atomique montrant la distribution hétérogène des atomes de carbone, (b) distribution des atomes de carbone dans une petite sélection, (c) distribution des atomes de fer dans le même volume montrant la présence de trois grains (ou sous-grains) de ferrite et la ségrégation du carbone aux joints de grains, (d) profil de concentration en carbone à travers un de ces joints de grains [SAU 07b].

Finalement, sur la base de nos observations à la fois en MET [MAC 06], METHR [IVA06] et sonde atomique tomographique [SAU 07b], nous avons pu établir un scénario rendant compte

à la fois de la décomposition progressive de la cémentite et de la formation de la nanostructure finale (Fig. 4.4).

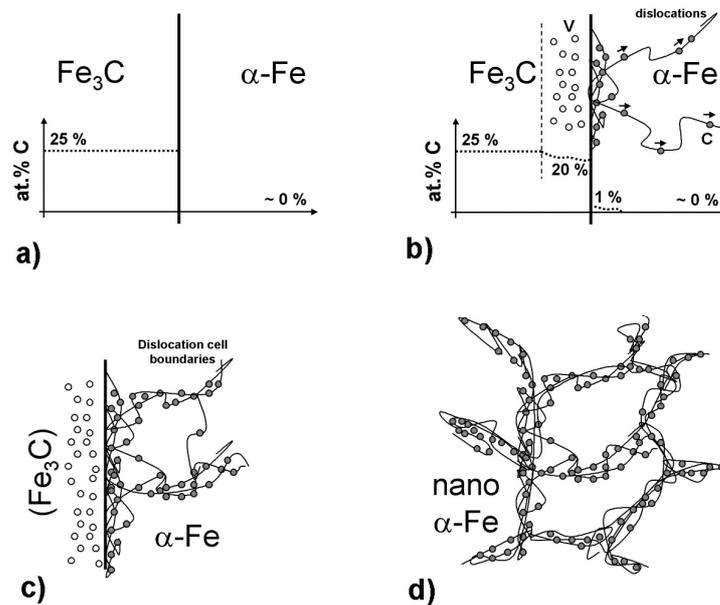


Fig. 4.4 : Représentation schématique du rôle des atomes de carbone dans les mécanismes de nanostructuration par déformation intense (a) Acier bi-phasé ($Fe_3C + \alpha-Fe$) avant déformation, (b) représentation schématique de la décomposition de Fe_3C et transport des atomes de carbone le long des dislocations, (c) stabilisation des parois de cellules de dislocations, (d) nanostructure finale [SAU 07b].

La microstructure initiale (perlite – Fig. 4.4(a)) est multiphasée, constituée de ferrite avec une très faible quantité d’atomes de carbone en solution solide (<0,1%at.) et de cémentite (Fe_3C) stoechiométrique contenant 25%at. de carbone. Lors des premiers stades de la déformation, (Fig. 4.4 (b)), une zone dépeuplée en carbone se forme dans la cémentite le long des interfaces $\alpha-Fe/Fe_3C$ (Fig. 2.12, chapitre 2). Il pourrait s’agir d’atomes capturés par des dislocations présentes de l’autre coté de l’interface dans la ferrite comme suggéré par Gridnev et Gavrylyuk [GRI 82]. Une fois dans la ferrite, ces atomes de carbone ont suffisamment de mobilité pour diffuser le long des dislocations et former ainsi des atmosphères riches en carbone (Fig. 4.3). Ensuite, à mesure que la déformation s’accroît, la décomposition de la cémentite se poursuit, les lamelles se fragmentent et l’essentiel des atomes de carbone se retrouvent piégés le long des lignes ou sur les parois de cellules de dislocations (Fig. 4.4 (c)). Ils empêchent ainsi une bonne partie des mécanismes de restauration, favorisant une très petite taille de cellules. Au final (Fig. 4.4 (c)), la désorientation entre cellules s’accroît, alors que leur croissance ou coalescence est bloquée par la forte concentration en carbone le long des parois. Il en résulte une taille de grains de seulement 10 à 20 nm, dix fois plus petite que celle obtenue dans du fer pur (ARMCO) déformé dans des conditions similaires [IVA 05].

4.2 Matériaux multiphasés

Quelques exemples traités dans les parties précédentes, comme les aciers perlitiques tréfilés ou les conducteurs renforcés, nous montrent les potentialités importantes offertes par les matériaux multiphasés et nanostructurés. Dans le chapitre 1, nous avons aussi évoqué les deux routes possibles pour obtenir de telles nanostructures : la déformation plastique intense peut-être appliquée après ou bien avant la séparation de phase. Le premier cas correspond aux aciers perlitiques tréfilés et nanocomposites filamentaires Cu/X (chapitre 2). Il pose le problème de la co-déformation des différentes phases et éventuellement de leur stabilité. Le deuxième cas pose, lui, le problème de la stabilité de la nanostructure au cours de la séparation de phase. Une mobilité atomique suffisante est en effet nécessaire pour obtenir la germination et la croissance des phases d'équilibre, mais dans ces conditions des phénomènes de recristallisation ou de croissance de grains peuvent également survenir. Dans cette partie, nous traitons deux exemples qui illustrent ces deux routes possibles.

4.2.1 Route 1 : Co-déformation

Cette étude a été menée en collaboration avec le Prof. R. Pippin du Erich Schmid Institute (Leoben, Autriche) (PHC Amadeus 2006-2007) et fut le sujet du « diploma thesis » (équivalent stage master) de Peter Jessner en 2006.

Publication :

SAU 08a *Nanostructure and properties of a Cu-Cr composite processed by severe plastic deformation*, X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippin, Scripta Mater 58 (2008) 1125-1128.

L'alliage étudié est un composite Cu-Cr43(%pds) dont la structure initiale est formée de particules de Cr d'une taille moyenne de 50 μm dispersées dans la matrice de cuivre (Fig. 4.5(a)). Au cours de la déformation en cisaillement par HPT, ces particules s'allongent dans le sens de l'écoulement et leur déformation hétérogène engendre une fragmentation qui conduit à une réduction très significative de leurs dimensions. Ce mécanisme est très semblable à celui observé lors du co-laminage de couples métalliques possédant des limites d'écoulement différentes [OHS 07]. Ce processus, très différent des mécanismes opérant classiquement dans les métaux monophasés, continue jusque des taux de déformation ultimes permettant d'atteindre une taille de grains de seulement 10 à 20 nm (Fig. 4.6 (a) et (b)).

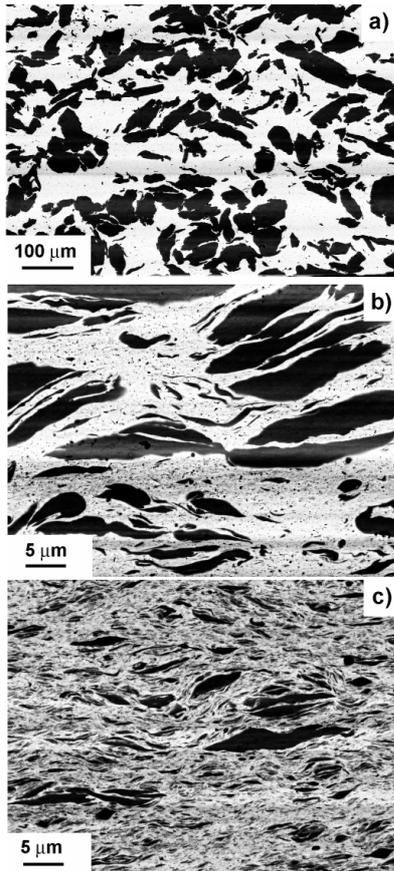


Fig. 4.5 : (a) Alliage Cu-Cr avant déformation (MEB, Cu blanc, Cr noir), évolution progressive de la structure de l'alliage Cu-Cr sous l'effet de la déformation par HPT (b) $\gamma = 50$, (c) $\gamma = 150$ [SAU 08a].

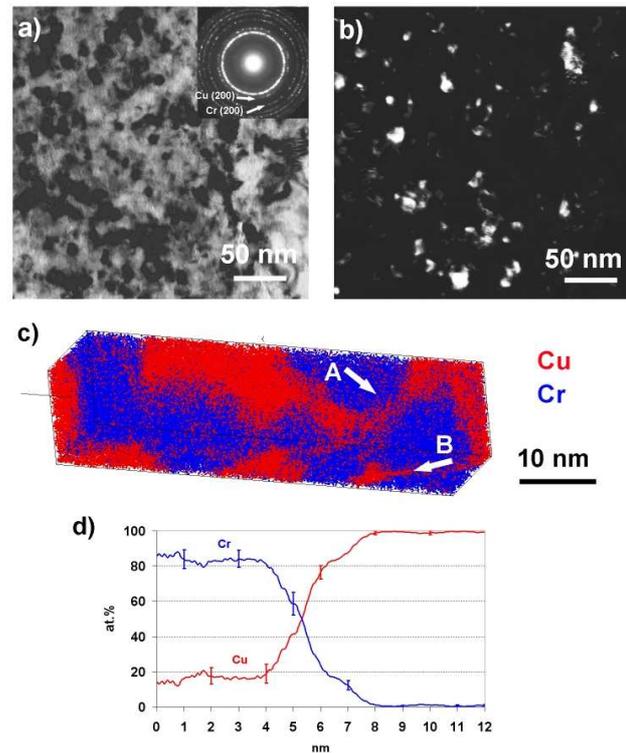


Fig. 4.6 : Nanostructure de l'alliage Cu-Cr après 25 tours de HPT ($\gamma \approx 700$) (a) champ clair, (b) champ sombre, (c) volume analysé en sonde atomique, (d) profil de concentration à travers une interface Cu-Cr [SAU 08a]

Le système Cu-Cr est relativement analogue au système Fe-Cu présenté dans le chapitre précédent (très faible solubilité mutuelle, enthalpie de mélange fortement positive). Cependant, pour des taux de déformation identiques les deux phases (Cu cfc et Cr cc) sont elles ici détectés en diffraction. Des analyses en sonde atomique ont d'ailleurs montré qu'il y avait démixtion entre ces deux éléments (Fig. 4.6 (c)), mais une analyse fine des gradients de concentration aux interfaces révèle cependant un début de pénétration du cuivre dans le chrome (Fig. 4.6(d)). On en détecte en effet entre 15 et 20 %at. ce qui est bien au-delà de la limite de solubilité (0,2at.% à 1350K [MAS 87]). Il est probable qu'en déformant davantage, le mélange s'accroît, il est néanmoins intéressant de noter qu'ici c'est le cuivre qui est en solution solide hors équilibre dans le chrome cubique centré (pour Fe-Cu, la situation est inversée). Une telle nanostructure est bien entendu extrêmement instable, et lors d'un court recuit à 450°C, on observe à la fois un grossissement de la taille de grains (20 à 40 nm) et une démixtion de ces zones de mélange entraînant la formation d'interfaces chimiquement abruptes (Fig. 4.7).

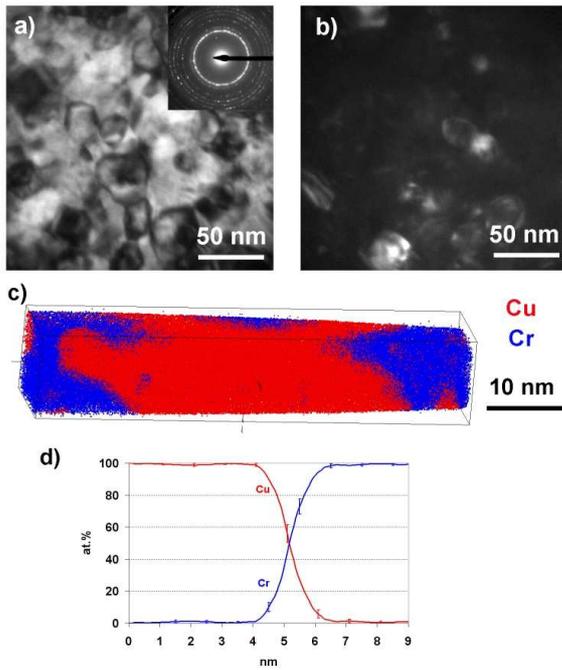


Fig. 4.7 : Nanostructure de l'alliage Cu-Cr après 25 tours de HPT et recuit 30 min à 450°C (a) champ clair, (b) champ sombre, (c) volume analysé en sonde atomique, (d) profil de concentration à travers une interface Cu-Cr montrant la démixtion et la coalescence [SAU 08a]

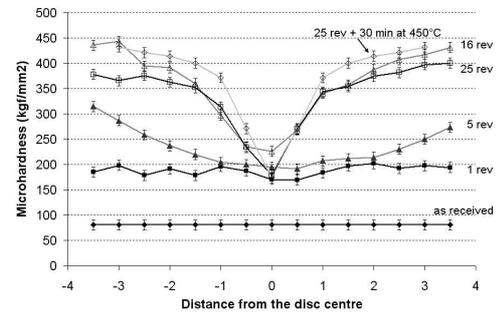


Fig. 4.8 : Profils de microdureté mesurés sur les échantillons déformés par HPT, on notera l'adoucissement entre 16 et 25 tours, puis le durcissement engendré par le recuit [SAU 08a]

Pour corréliser ces évolutions microstructurales au comportement mécanique, des mesures de microdureté ont été effectuées sur les pastilles de HPT. Les profils de la Fig. 4.8 montrent clairement que pour une déformation supérieure à un tour, la dureté est bien supérieure à la périphérie. C'est une conséquence directe du gradient de déformation inhérent au procédé HPT (voir chapitre 1). La nanostructuration est plus importante sur les bords car la déformation y est plus importante, aussi l'essentiel de l'accroissement de dureté peut être attribué à la réduction de la taille de grains selon la bien connue loi de Hall et Petch [HAL 51, PET 53]. Il est néanmoins très intéressant de constater que pour 25 tours de HPT, la dureté s'accroît significativement après un recuit à 450°C alors que la taille de grains a significativement augmenté. Pour expliquer ce comportement, on peut imaginer deux explications : soit la formation de solutions solides de Cu dans le chrome cc engendre un adoucissement (ce qui est peu habituel, mais pas unique [SHE 98]), soit les zones de mélange formées au voisinage des interfaces Cu/Cr modifient de façon importante les mécanismes de déformation du nanocomposite.

4.2.2 Route 2 : transformations de phase post-SPD

Cette étude a été menée en collaboration avec deux laboratoires russes, the Institute for Physics of Advanced Materials de Ufa (hyperdéformation) et the Institute of Metal Physics de Ekaterinburg (élaboration de l'alliage) dans le cadre d'un PICS (Projet International de collaboration scientifique soutenu par le CNRS).

Publication :

SAU 08b *Decomposition process in a FeAuPd alloy nanostructured by severe plastic deformation*, X. Sauvage, A. Chbihi, D. Gunderov, E.V. Belozarov, A.G. Popov, J Mat Sci 43 (2008) 7293.

L'objectif était ici d'étudier les transformations de phase dans un système hyperdéformé et contenant donc une proportion très élevée de défauts (notamment joints de grains et dislocations) afin d'identifier et de comprendre les interactions possibles avec les mécanismes de recristallisation et de coalescence des nanograins. Pour ce faire, nous avons étudié un alliage modèle Fe₅₀Au₂₅Pd₂₅ qui a la particularité d'être monophasé fcc à haute température et bi-phasé à température ambiante (α -Fe cc et AuPd fcc). Lorsque la taille de grains est très supérieure à un micromètre, la solution solide fcc se décompose par un mécanisme de précipitation discontinue engendrant la formation d'une structure lamellaire caractéristique (Fig. 4.9). Par contre dans l'alliage nanostructuré par torsion sous pression intense (taille de grains approx. 50nm), une structure equi-axe est préservée et de manière surprenante la croissance des grains est très limitée (Fig. 4.10).

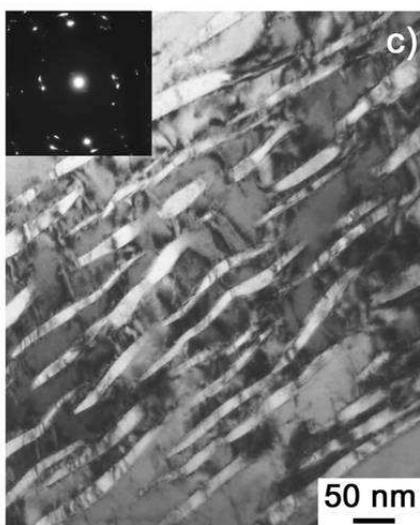


Fig. 4.9: Champ clair montrant la microstructure bi-phasée lamellaire dans l'alliage FePdAu à gros grains (bcc α -Fe en clair, fcc AuPd en sombre) [SAU 08b]

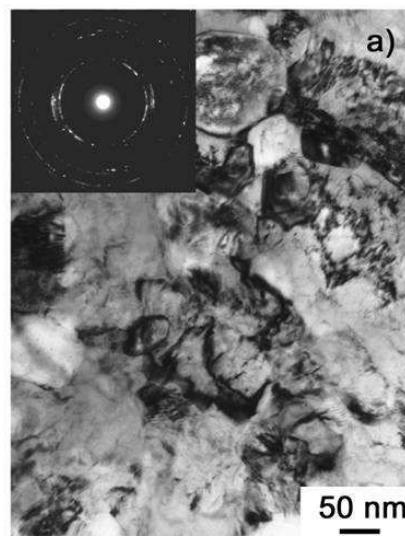


Fig. 4.10: Champ clair montrant la nanostructure bi-phasée dans l'alliage FePdAu nanostructuré par HPT [SAU 08b]

Ce phénomène peut être attribué au rôle joué par les joints de grains dans la redistribution des espèces chimiques nécessaire à la transformation de phase. Dans tous les cas la germination s'opère le long d'un joint de grains mais dans un grain de taille micrométrique le front de transformation doit progresser à l'intérieur de ce grain et c'est sur cette frontière que les atomes de Fe, Au et Pd sont redistribués pour former les deux phases d'équilibre (Fig. 4.11). Par contre, si la taille de grains est nanométrique, lorsqu'un germe atteint sa taille critique, il croît grâce à une redistribution des solutés également le long des joints de grains (Fig. 3.4) et au final le grain initial est subdivisé en plusieurs domaines α -Fe (bcc) ou AuPd (fcc) mais il ne se forme pas de structure lamellaire. Ensuite, l'inévitable coalescence opère mais n'engendre pas un grossissement très important des grains, permettant de conserver au final une structure nanométrique.

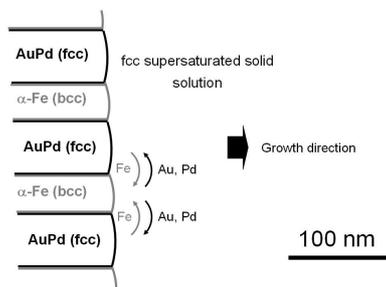


Fig. 4.11: Schématisation du mécanisme de séparation de phase dans l'alliage à grains micrométriques contrôlé par la redistribution des espèces chimiques le long du front de transformation [SAU 08b]

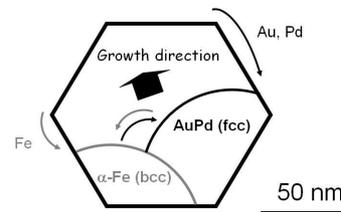


Fig. 4.12: Schématisation du mécanisme de transformation dans l'alliage nanostructuré où les joints de grains jouent un rôle prépondérant dans la redistribution des espèces chimiques [SAU 08b]

4.3 Conclusions

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les mécanismes de nanostructuration dans les alliages métalliques peuvent être très différents de ceux généralement identifiés dans les métaux purs. D'une façon générale, ils restent toujours contrôlés par la réorganisation dynamique des défauts cristallins mais celle-ci peut être affectée de façon significative par les interactions avec les atomes de solutés qu'ils soient substitutionnels ou interstitiels. Afin de clarifier les mécanismes sous-jacents aux ségrégations induites par déformation plastique intense et leur rôle sur le comportement mécanique final des matériaux nanostructurés, ces études se prolongent actuellement sur un alliage de type AA1570 (5.7% pds Mg en solution solide) déformé par HPT.

Les matériaux multi-phasés offrent également de larges possibilités pour favoriser la nanostructuration, notamment lorsque la co-déformation des différentes phases reste possible jusqu'aux dimensions ultimes et que l'interdiffusion forcée reste limitée. Pour prolonger ce concept, des études vont être prochainement entreprises sur des poudres compactées par déformation intense (voir chap 5.2.2).

L'autre approche, consistant à nanostructurer dans une première étape avant de déclencher la séparation de phase par traitement thermique est également intéressante. Les joints de grains étant à la fois des sites de germination et des court-circuits de diffusion, la cinétique et la morphologie des structures finales peuvent être fortement affectées. Sur cette thématique, et toujours pour mieux comprendre les mécanismes spécifiques des transformations de phase dans les alliages hyperdéformés, deux autres systèmes sont actuellement à l'étude dans le cadre de la thèse de A. Chbihi. Les résultats préliminaires montrent que la cinétique de précipitation du chrome dans le cuivre y est plus rapide, notamment à cause des dislocations qui sont des sites très favorables de germination. De même, la cinétique de mise en ordre de l'alliage $Fe_{50}Pd_{50}$ nanostructuré est elle aussi accélérée. Il s'agit aussi d'une transformation dite du premier ordre et de nombreux germe de phase ordonnée croissent à partir des joints de grains. Au final, une structure à grains ultrafins est conservée, elle est caractérisée par une forte coercivité.

Références du chapitre 4 (Nanostructuration par déformation intense)

- GRI 82 Gridnev, V.N., Gavriljuk, V.G., (1982), *Phys. Metals Volume 4(3)*, 531
- HAL 51 E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B* 64 (1951) 747.
- IVA 05 Yu. Ivanisenko, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, *Mat Sci and Eng A* 390 (2005) 159–165
- IVA 06 Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, *Acta Mater.* 54 (2006) 1659.
- IWA 98 Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Met. and Mat. Trans.* 29 A (1998) 2503-2510
- MAC 06 I. MacLaren, Yu. Ivanisenko, X. Sauvage, R.Z. Valiev and H.J. Fecht, *Ultrafine Grained Materials IV*. Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, and T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, p. 251.
- MAS 87 T.B. Massalski, Edited by ASM, Metals Park, Ohio, USA (1987) 819.
- NUR 08 G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, *Philos Mag Letters* vol. 88, issue 6 (2008) p. 459-466.
- OHS 07 S. Ohsaki, S. Kato, N. Tsuji, T. Ohkubo, K. Hono, *Acta Materialia* 55 (2007) 2885–2895
- PET 53 N.J. Petch, *J. Iron Steel Instrum.* 173 (1953) 25.
- PIC 04 R.C. Picu and D. Zhang, *Acta Mater.*, 52, 1 (2004), pp. 161-171.
- SAU 07b X. Sauvage and Y. Ivanisenko, *J. Mat. Sci.* 42 (2007), 1615-1621.
- SAU 08a X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, *Scripta Mater* 58 (2008) 1125-1128.
- SAU 08b X. Sauvage, A. Chbihi, D. Gunderov, E.V. Belozarov, A.G. Popov, *J Mat Sci* 43 (2008) 7293.
- SHE 98 T.D. Shen, C.C. Koch, *Acta Mater* 44 (1996) 753.
- ZHI 05 A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon and T.R. McNelley, *Mater. Sci. Eng. A*, 410-411, 25 (2005), pp. 277-280.

5. Perspectives

A moyen terme, mes travaux vont d'abord se poursuivre dans le prolongement de mes activités actuelles sur les alliages métalliques hyperdéformés. Toutefois, l'évolution importante du parc instrumental du GPM, avec en particulier l'installation récente d'un nouveau microscope électronique à transmission corrigé et dédié analytique, devrait fortement modifier mon approche expérimentale grâce à un plus fort couplage entre cette dernière technique et la sonde atomique. Par ailleurs, l'intégration de l'équipe ERMECA dans le GPM offre de nouvelles perspectives notamment pour l'étude des transformations de phase sous chargement cyclique.

5.1 Complémentarité entre sonde atomique et microscopie électronique à transmission

5.1.1 Contexte

Durant ces 20 dernières années la sonde atomique tomographique a connu un essor grandissant en science des matériaux. Cette technique s'est montrée irremplaçable pour certaines problématiques, comme l'étude des premiers stades de la précipitation dans les alliages à durcissement structural. C'est aussi un instrument permettant d'apporter des informations uniques sur les gradients chimiques 3D ou sur des ségrégations intervenant sur des défauts cristallins comme les dislocations ou les joints de grains. Il a de plus été récemment montré que l'évaporation des échantillons grâce à des impulsions laser femto-seconde permettait d'une part d'étendre cette technique aux matériaux semi-conducteurs mais aussi de réduire le taux d'échec (rupture des échantillons). Ce dernier point est particulièrement important pour les matériaux hyperdéformés contenant intrinsèquement un grand nombre de défauts cristallins et donc plus enclins à se rompre prématurément sous champ électrique. Parmi les récents développements citons aussi la préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam FIB) qui est devenue routinière. Contrairement aux méthodes classiques par électrochimie, cette technique permet la réalisation d'échantillons dans des particules, couches de surfaces ou dans des sites spécifiquement sélectionnés comme les joints de grains.

Comparé à la sonde atomique tomographique, la microscopie électronique à transmission fournit des images des micro ou nano-structures avec un champ de vision plus grand et des cartographies chimiques peuvent aisément être réalisées par filtrage en énergie (EFTEM) ou

par un mode de balayage (STEM) en utilisant l'analyse EDS, le champ sombre annulaire (HAADF) ou les pertes d'énergie (EELS). De plus des informations sur la cristallographie (structure, défauts) peuvent être collectées par les techniques de diffraction et l'imagerie à haute résolution (HRTEM). Cependant, il faut bien admettre que dans la grande majorité des cas, les techniques analytiques offrent des informations qualitatives et qu'il est souvent délicat de mesurer des concentrations typiquement inférieures à 1%at. ou bien de mettre en évidence des ségrégations sur des défauts cristallins. Notons également que la composition de nanoparticules au sein d'une matrice (cas typique des alliages à durcissement structural) ne peut être mesurée de manière quantitative. L'accès aux informations tridimensionnelles (morphologie, rugosité de surface, ...) est également limité même s'il faut souligner le développement récent de la tomographie (reconstructions 3D à partir de séries tiltées) [MIG 03].

Ainsi il apparaît naturel de coupler ces deux techniques, la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique à transmission [ARS 08]. Le nouveau MET dédié analytique récemment acquis par le GPM (ARM 200F-JEOL) permettra d'explorer pleinement ces possibilités, d'une part pour l'étude des nanostructures obtenues par hyperdéformation (voir chap 5.2) mais aussi pour l'étude des mécanismes d'oxydation dans des alliages CuSn ou de nanostructures Fe-C obtenues par pulvérisation.

5.1.2 Etude de la cinétique et des mécanismes d'oxydation des bronzes CuSn monophasés *(Thèse Mégha Dubey, en collaboration avec S. Jouen et B. Hannyoy)*

Les alliages de cuivre sont largement utilisés dans l'industrie, principalement dans le secteur de la connectique en raison de leurs bonnes propriétés électriques et mécaniques. Parmi ces alliages, les bronzes monophasés alpha contenant jusqu'à 9% massique d'étain sont particulièrement appréciés en raison de leur aptitude à la déformation à froid et de leur tenue à la corrosion. Alors que l'oxydation du cuivre a fait l'objet de nombreuses recherches lors des dernières décennies, l'oxydation des bronzes n'a encore été que très peu explorée à ce jour.

L'ajout d'étain au cuivre permet indiscutablement de ralentir les vitesses d'oxydation. Cette amélioration est associée à la formation d'amas d'oxyde d'étain ; ces derniers jouent donc incontestablement un rôle clef dans les mécanismes de diffusion mis en jeu. Des oxydations

prolongées ont permis de localiser l'oxyde d'étain dans la couche d'oxydation interne. Cependant de nombreuses interrogations demeurent quant à la nature chimique exacte de cet oxyde d'étain, les conditions de formation ainsi que de la taille et la dispersion des amas.

L'objectif de ce projet (Thèse Mégha Dubey) est de comprendre les mécanismes d'oxydation des bronzes monophasés, avec comme première étape la détermination de la nature et de la répartition des oxydes formés. La compréhension fine des mécanismes mis en jeu nécessitera la mise en œuvre de microscopies analytiques à l'échelle atomique. En combinant des observations en microscopie électronique à transmission (STEM, EDS, EELS, HAADF) et des analyses en sonde atomique tomographique laser, nous devons pouvoir avoir accès aux tous premiers stades d'oxydation et notamment avoir une représentation détaillée des différents oxydes formés et du rôle de l'étain sur la cinétique.

5.1.3 Projet ANR GRACOS

Nouveaux aciers à gradient de propriétés

ANR programme blanc international (2010-2012)

Il s'agit d'un projet franco-canadien impliquant deux partenaires français (GPM-Rouen et MATEIS-Lyon) et deux partenaires canadiens (UBC-Vancouver et University of Ottawa) et dont je suis le co-ordonnateur de la partie française.

Dans le cadre de ce projet conjoint ANR/NSERC, nous nous proposons d'étudier la conception de tôles d'acier à gradient de structure. Ce gradient est obtenu grâce à la technique de dépôt en phase vapeur et à un traitement thermique approprié. Le but de ce projet est de contrôler la structure des tôles aux échelles méso, micro et nanoscopiques. La question centrale qui va nous intéresser dans ce projet est : « Peut-on réaliser des tôles d'acier à gradients de concentration en élément d'alliages (C, Cr, Mn) qui permettent à la fois (i) une amélioration de la limite élastique et (ii) une suppression de l'apparition de bandes de Lüders ? » L'intérêt principal du dépôt en phase vapeur est qu'il permet de former des phases fortement hors d'équilibre thermodynamique (e.g : jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents de C en solution solide dans le fer !). Cette étude se réalisera sur des tôles d'emballage en acier bas carbone ou acier au manganèse qui seront fournies par ArcelorMittal et recouvertes de

films Fe-C, Fe-Mn-C ou Fe-Cr-C. Ces tôles seront traitées thermiquement pour faire diffuser les éléments d'alliage du film dans la tôle et obtenir ainsi la structure composite désirée. Ce projet a trois objectifs principaux : (i) produire et caractériser finement la microstructure (microscopie, sonde atomique tomographique) et les propriétés mécaniques des tôles composites ; (ii) développer des outils de modélisation physiques prédictifs permettant de mieux comprendre les relations entre procédé, structure et propriétés ; (iii) évaluer l'applicabilité des procédés étudiés en environnement industriel.

Ce projet implique deux équipes françaises et deux équipes canadiennes : Univ. Rouen – GPM, Univ. Lyon – MATEIS, Univ. British Columbia and Univ. Ottawa. Il est divisé en quatre tâches : synthèse des matériaux (Leader C. Sinclair – Vancouver); caractérisation mécanique (Leader A. Weck – Ottawa); caractérisation microstructurale (Leader X. Sauvage – Rouen) et modélisation physique (Leader M. Perez – Lyon).

Le projet GraCoS implique 3 thèses financées par l'ANR et la NSERC : (Thèse1) Production et modélisation de la structure de tôles composites Fe-C (encadrement C. Sinclair et M. Perez) ; (Thèse2) Propriétés mécaniques de tôles composites Fe-C (encadrement A. Weck, X. Sauvage) ; (Thèse3) Observation et modélisation des microstructures d'acier sursaturés Fe-C-X (X=Cr,Mn) (encadrement X. Sauvage M. Perez).

L'analyse à fine échelle des nanostructures FeC hors-équilibre produites par pulvérisation et leur transformation au cours de traitements thermiques sera effectuée en couplant MET et sonde atomique tomographique avec deux objectifs. Il s'agit d'abord d'établir et de comprendre les relations procès/structure/propriétés. Mais d'un point de vue fondamental, il s'agira aussi et surtout de mieux appréhender les transformations de phase dans le système Fe-C et notamment les premiers stades de la décomposition de solutions solides hors équilibre.

5.1.4 Matériaux multifonctionnels nanostructurés - Aimants permanents à haute résistance mécanique

Collaboration avec N. Mushnikov, IMP Ekaterinburg (Russie) – PICS en cours d'évaluation

Ces dernières années ont vu un effort de recherche accru pour l'étude et le développement de matériaux multifonctionnels, c'est-à-dire combinant plusieurs propriétés distinctes. En termes d'application et d'innovation, les enjeux sont très importants. Nous nous intéressons ici aux matériaux combinant propriétés magnétiques et mécaniques, présentant d'une part une très haute résistance mécanique et une bonne ductilité (i.e. non fragiles), et d'autre part une forte coercivité s'accompagnant d'une forte magnétisation. De tels matériaux trouvent de potentielles applications comme aimants permanents dans les moteurs électriques à très grande fréquence de rotation (10^5 tr/min), gyroscopes, accéléromètres et actuateurs magnétiques. Le développement de tels matériaux passe par le contrôle de leur structure à très fine échelle : seule une fine distribution de nanoparticules ou une structure à grain ultrafin permet simultanément de pénaliser le mouvement des dislocations (i.e. accroître la résistance mécanique) et de réduire la taille des domaines magnétiques (i.e. augmenter le champ coercitif).

Deux systèmes seront explorés au cours de ce projet, d'un part des alliages de type FeCrCo alliés au W et Ga, et d'autre part des alliages de type SmCo₇. L'élaboration des alliages, la caractérisation des propriétés mécaniques et l'analyse structurale par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer seront effectués par l'IMP. La caractérisation microstructurale par microscopie électronique à transmission (notamment analytique :HAADF, EFTEM, EELS, EDS) et sonde atomique tomographique sera effectuée par le GPM. Enfin, la caractérisation des propriétés magnétiques sera faite conjointement par les deux laboratoires.

1- Alliages de type FeCrCo

Les alliages de type FeCrCo sont très prometteurs pour des applications dans des moteurs à haute fréquence de rotation. Il a déjà été montré que l'ajout de W et de Ga permettait d'améliorer le comportement mécanique sans affecter les propriétés magnétiques. Toutefois, les mécanismes n'ont pas été clairement identifiés et la distribution de ces éléments d'alliage dans la nanostructure complexe (tri-phasée) semble un point clé. Des analyses à fine échelle devraient permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Les études porteront également sur l'effet d'une déformation préalable au traitement de précipitation. Il s'agira d'établir de quelle manière la séquence de précipitation en est affectée et pourquoi, comme il

a déjà été rapporté, la nanostructure finale offre généralement un meilleur compromis de propriétés [KOR 09].

2- Alliages de type SmCo₇

Dans le système Sm-Co il a été montré que la phase métastable SmCo₇ présentait potentiellement les meilleures propriétés magnétiques, en faisant un candidat sérieux pour des applications comme aimant permanent à haute température. Cependant, cette phase métastable ne se forme que sous certaines conditions, notamment une pression élevée semble nécessaire [ZHA 10]. Aussi nous projetons d'étudier la formation de nanostructures de type SmCo₇ par déformation intense d'échantillons massifs en utilisant la torsion sous pression intense (dispositif expérimental disponible à l'IMP). Contrairement à une synthèse par broyage mécanique, on pourrait ainsi obtenir directement les matériaux sous forme massive. D'un point de vue fondamental, il s'agira d'étudier les mécanismes de la transformation de phase sous déformation et d'établir les liens entre nanostructures et propriétés. Un intérêt particulier sera également porté aux propriétés mécaniques des matériaux ainsi élaborés.

5.2 Hyperdéformations et nanostructuration

5.2.1 Nanocomposites FeMg réalisés par co-étirage

Collaboration avec O. Bouaziz (Arcelor-Mittal)

Afin d'obtenir un matériau offrant à la fois une grande rigidité spécifique, une grande résistance mécanique et une faible densité, certains auteurs ont déjà proposé la réalisation de composites où l'acier pourrait être combiné à des alliages légers comme l'aluminium ou le titane [SEM 79, KUN 07]. Le magnésium et ses alliages appartiennent à la catégorie des alliages dits « légers ». Ils sont à ce titre des candidats potentiellement intéressants pour l'élaboration de structures composites en combinaison avec de l'acier. Il faut noter que la solubilité mutuelle du magnésium et du fer est extrêmement faible et qu'il n'existe pas de phase intermétallique dans ce système [MAS 96]. Ainsi dans le cas d'un composite acier/magnésium, de telles phases qui généralement sont fragilisantes [KUN 07] ne devraient pas apparaître lors de traitements thermo-mécaniques. Cependant, préparer un alliage Fe-Mg par des procédés de fusion traditionnels n'est certainement pas envisageable, notamment parce que la température d'ébullition du magnésium est plus basse que la température de fusion du fer. C'est pourquoi, il est intéressant d'envisager l'élaboration d'un composite par co-extrusion (voir chap. 1.2.2 et 2.2). Suivant cette approche, Russel et Chumbley ont montré qu'il était possible de renforcer du magnésium avec 20% vol. de fibres d'acier [RUS 00]. Nous proposons ici une démarche symétrique en étudiant les potentialités offertes par une fraction volumique minoritaire de Mg sur le compromis résistance / rigidité spécifique / densité d'un acier bas carbone. Des études préliminaires viennent juste de montrer la faisabilité de cette approche (Fig. 5.1).

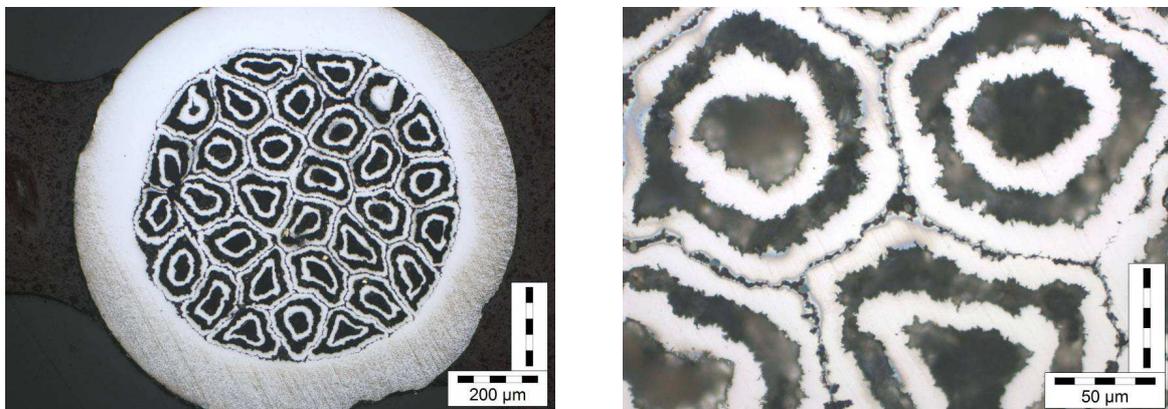


Fig. 5.1 : Clichés de microscopie optique montrant la structure d'un composite FeMg réalisé par co-extrusion (section du composite filamentaire)

5.2.2 Compaction de Poudres par SPD

Collaboration avec K. Xia (Université de Melbourne, Australie)

Les techniques classiques de déformation plastique intense comme le HPT (High Pressure Torsion) ou ECAP (Equal-Channel Angular Pressing) font intervenir de très fortes pressions hydrostatiques, typiquement supérieures à 1GPa. Ainsi il a été montré par différentes équipes qu'il était tout à fait possible de les exploiter pour compacter des poudres, issues par exemple d'un procédé de broyage mécanique [TOK 08, BAC 09, KAN 09]. Sous l'effet de la déformation plastique intense, une très bonne cohésion peut être obtenue et le matériau final présente généralement très peu de porosités résiduelles, même lorsque l'opération a lieu à température ambiante. Il s'agit donc d'une voie prometteuse pour l'étude des transformations de phase ou de l'interdiffusion forcée (Cf chap. 3) mais aussi pour l'élaboration d'alliages nanostructurés, notamment multiphasés.

C'est ainsi qu'un alliage Ti-Al (Ti - 47at.%Al) nanostructuré a été réalisé par ECAP (K. Xia, Melbourne) à partir de poudres issues d'une opération de broyage mécanique permettant de lier intimement les particules d'aluminium et de titane au préalable. Comme le montre la Fig. 5.2, la taille de grains est dans une fourchette allant de 10 à 100 nm. L'objectif est maintenant d'étudier finement cette nanostructure et en particulier de caractériser les interfaces Al/Ti. Il s'agira notamment de comprendre si la consolidation et la cohésion de ces interfaces est éventuellement favorisée par une interdiffusion forcée.

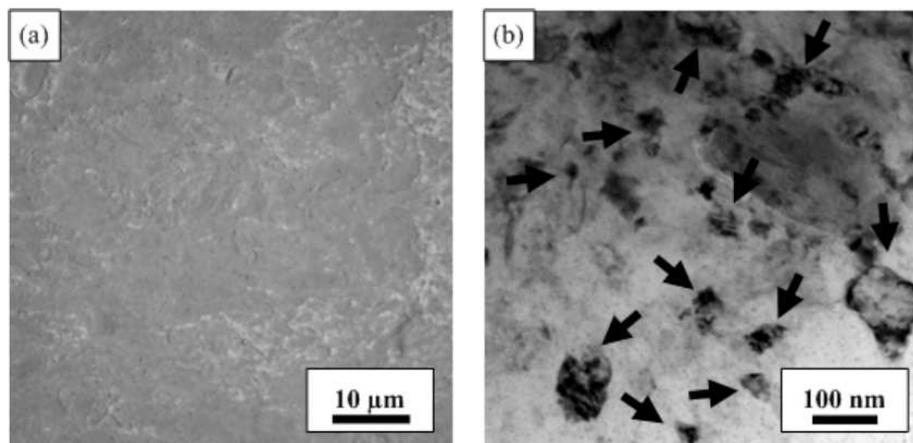


Fig. 5.2 : Nanocomposite TiAl (Ti-47at.%Al) obtenu par ECAP (avec contre-pression)
(a) cliché de microscopie optique montrant l'absence de porosités
(b) cliché de MET où les nanoparticules de Ti sont indiquées par les flèches

5.2.3 Nouveaux procédés d'hyperdéformation – projet ANR Hypertube

Nanostructuration de tubes en acier par hyper-déformation

ANR Mat et Pro (2010-2012)

Ce projet, co-ordonné par L. Toth (Université de Metz) a été monté en collaboration avec quatre partenaires :

- Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux (LPMM, Université de Metz)
- ARCELORMITTAL Research (Industriel, Maizière-lès-Metz)
- Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM, Université de Metz)
- Groupe de Physique des Matériaux (GPM, Université de Rouen)

Il s'appuie sur un nouveau procédé d'hyper-déformations récemment mis au point par le LPMM 'High Pressure Tube Twisting' HPTT [TOT 09] et permettant potentiellement de nanostructurer des tubes métalliques. Ce sont ces potentialités que nous allons explorer sur des aciers, à travers 3 objectifs principaux :

1. Développer des équipements nécessaires
2. Evaluation et caractérisation des propriétés
3. Etude de la stabilité et optimisation des microstructures au regard des propriétés mécaniques

Des premiers essais réalisés sur de l'aluminium de pureté commerciale ont montré qu'il était possible de produire par cette technique des tubes avec une microstructure à grains ultra-fins (Fig. 5.3)

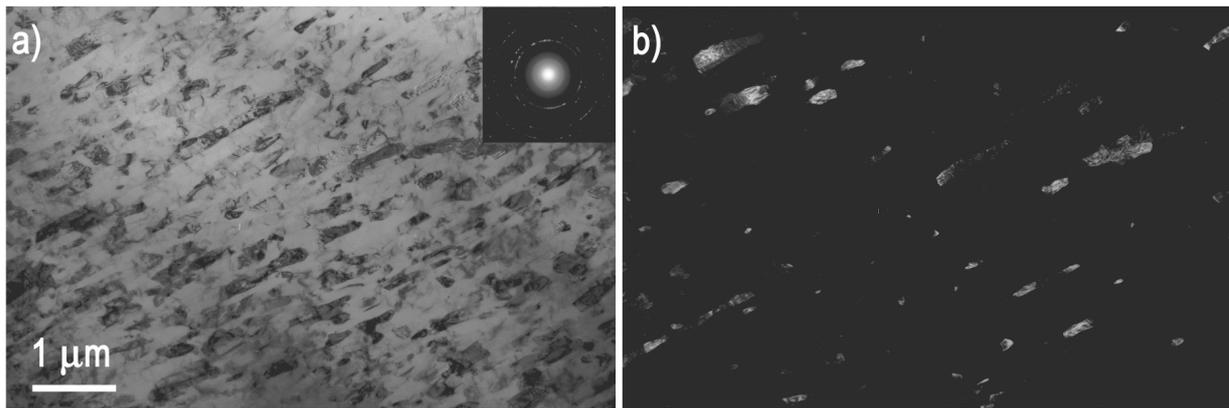


Fig. 5.3 : Microstructure d'un aluminium de type 1050 déformé par HPTT ($\gamma \sim 20$) observée en MET ; en champ clair (a) et champ sombre obtenu en sélectionnant une partie du premier anneau sur le cliché de diffraction (inclus dans (a)).

C'est notamment l'étude des mécanismes d'affinement et de la stabilité thermique des structures ainsi obtenues qui m'intéresseront à travers des études couplées en microscopie électronique à transmission et sonde atomique.

Il s'agira en particulier d'apporter des réponses aux questions suivantes :

- Les tubes ont-ils des grains ultrafins ? Quels sont les mécanismes d'affinement ?
- La microstructure est-elle homogène ? Existe-t-il des différences notamment entre l'intérieur et l'extérieur des tubes ?
- Quelle est l'influence des paramètres de déformation (taux de déformation et vitesse de déformation) ?
- Les carbures sont-ils affectés par la déformation ? Favorisent-ils les mécanismes d'affinement ?
- Quelle est la stabilité thermique des microstructures ?

En croisant ces résultats avec les mesures du comportement mécanique, il sera alors possible de proposer une stratégie pour optimiser l'ensemble {nuance, microstructure initiale, paramètres de déformation, traitement thermique post-déformation} pour un comportement mécanique final désiré.

5.2.4 Genèse et Stabilité de Nanostructures Complexes

Projet GeStaNaCo – programme Programme Xu Guangqi 2010

Collaboration avec Prof. Jingtao Wang, Nanjing University of Science & Technology

Comme le montre une partie des études présentées dans ce mémoire, les potentialités des alliages multiphasés combinés à une nanostructuration par déformation plastique intense sont nombreuses : on peut obtenir des structures plus fines, plus régulières et plus stables. C'est dans cette lignée que se place le présent projet de recherche : l'étude des mécanismes de nanostructuration dans un alliage modèle multi-phasé Al-Cu. Nous nous intéresserons notamment, aux transformations de phase dans l'état nanostructuré et à la stabilité thermique des structures obtenues. L'alliage visé (Cu-11.8%Al) a la particularité d'être monophasé (solution solide cfc) à haute température et bi-phasé à basse température (Al_4Cu_9 + solution solide Al cfc). Deux routes peuvent être envisagées pour la nanostructuration : (i) partir de l'état bi-phasé et soumettre le matériau à une hyperdéformation, (ii) partir de l'état monophasé (par trempe depuis l'état à haute température), le nanostructurer, puis déclencher la séparation de phase. à une température modérée (nécessaire pour avoir suffisamment de mobilité atomique). C'est cette dernière approche que nous envisageons de mener en portant un intérêt particulier à la cinétique de transformation, l'influence des défauts tels que les dislocations et joints de grains. Grâce à ces expériences, nous serons en mesure de mieux comprendre les mécanismes spécifiques des transformations de phase dans les matériaux nanostructurés par déformation intense. Les défauts cristallins tels que les joints de grains ou les dislocations sont des courts-circuits de diffusion, mais aussi des sites préférentiels de germination. Ils feront donc l'objet de toute notre attention afin de clarifier leur rôle dans la genèse des structures finales. La stabilité thermique est aussi un point important et nous devrions aussi obtenir des informations de premier choix sur les cinétiques et mécanismes de croissance des grains dans les nanostructures multiphasées .

Dans le cadre de cette collaboration et des échanges afférents, il est prévu le montage d'un projet de recherche de plus grande ampleur dans le cadre de l'appel d'offre conjoint entre l'ANR et la NSFC attendu en 2011 (pour un projet sur 2012-2014).

5.3 Evolutions microstructurales sous chargement cyclique

Contexte

L'équipe de recherche du Professeur L. Taleb qui a récemment intégré le GPM est spécialisée dans l'étude du comportement des matériaux sous chargement cyclique et s'intéresse notamment aux évolutions structurales engendrées par de tels chargements et leur influence sur les lois de comportement. Si l'on considère les taux de déformation cumulés en fatigue olygo-cyclique, ils sont parfois comparables à ceux employés dans les procédés décrits dans la première partie de ce mémoire et appelés procédés d'hyper-déformation. En effet, si l'on considère un matériau subissant 10^3 cycles à 0,4% de déformation plastique, alors la déformation totale cumulée est de 400%, soit équivalente à celle nécessaire à la nanostructuration des aciers perlitiques par tréfilage. Bien entendu, les mécanismes de plasticité mis en jeu sont assez différents à cause du caractère cyclique de la déformation en fatigue, néanmoins localement le passage répété des dislocations peut entraîner des transformations de phase [LUM05], comparable d'une certaine manière à celles observés dans les matériaux nanostructurés par hyperdéformation.

Nous avons choisis dans un premier temps d'étudier ces phénomènes dans un alliage d'aluminium de type AA 2017 (Al-4Cu-1Mg %pds). Il s'agit d'un alliage à durcissement structural, c'est-à-dire que sa limite élastique est fortement accrue par une fine distribution de nanoparticules riches en cuivre et magnésium dans la matrice d'aluminium. Ces précipités pénalisent fortement le mouvement des dislocations, et c'est leur composition, leur morphologie, leur taille, leur fraction volumique et leur distribution qui vont directement conditionner les propriétés mécaniques de l'alliage. Pour une composition fixée, ces paramètres sont optimisés lors du traitement de précipitation : c'est généralement une mise en solution suivie d'une trempe et d'un vieillissement à une température typiquement comprise entre 150 et 200°C. Sous l'effet d'une déformation plastique, ces précipités contribuent à la multiplication des dislocations, et donc à l'érouissage. Ils peuvent aussi être cisailés et sous l'effet d'un chargement cyclique uni-axial, il a été montré que de tels précipités pouvaient éventuellement être remis en solution, entraînant un adoucissement et une localisation de la déformation [ABE 66, BRE 90, LEE 82, SAS 06].

Objectifs

La machine de chargement multiaxiale de l'INSA de Rouen permet d'imposer des trajets de chargement cycliques complexes sur une large plage de température. Nous proposons de mettre ne place une série d'expérience sur un alliage de type AA 2017 pour répondre aux questions suivantes :

- i) La stabilité des précipités est-elle affectée par le trajet de chargement (e.g. différences entre un trajet uni-axial et un trajet complexe) ?
- ii) La précipitation est-elle affectée si l'étape de vieillissement est effectuée sous chargement cyclique ?
- iii) Quel est l'évolution de la microstructure lorsqu'on couple cyclage thermique et cyclage mécanique ?

Cette approche multi échelle est à la croisée des chemins entre la mécanique des matériaux et les transformations de phase. Au-delà du comportement mécanique macroscopique, la microstructure des éprouvettes sera étudiée à fine échelle par microscopie électronique à transmission et sonde atomique tomographique. On s'intéressera notamment aux structures de dislocations, aux précipités et à la distribution spatiale des atomes de soluté pour relier ces paramètres au comportement mécanique du matériau sous chargement cyclique.

Références du chapitre 5 (Perspectives)

- ABE 66 A. Abel, R.K. Ham, *Acta Metall* 14 (1966) 1495
- ARS 08 I. Arslan, E. A. Marquis, M. Homer, M. M. Hekmaty, N. C. Bartelt, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1579.
- BAC 09 A. Bachmaier, A. Hohenwarter and R. Pippan, *Scripta Mater* 61 (2009) 1016–1019.
- BRE 90 Y Brechet, F. Louchet, T. Magnin, *J Mater Sci* 25 (1990) 3053
- KAN 09 K. Kaneko, T. Hata, T. Tokunaga, Z. Horita, *Mater Trans* 50 (2009) 76-81.
- KOR 09 G.F. Korznikova and A.V. Korznikov, *Mater. Sci. Eng. A* (2009) 503, 99
- KUN 07 S. Kundu, S. Chatterjee, D. Olson, and B. Mishra, *Met. Trans. A.* 38A (2007) 2053.
- LEE 82 J-K Lee, C Laird, *Mat Sci Eng* 54 (1982) 53.
- LUM 05 R.N. Lumley, R.G. O'Donnell, I.J. Polmear, J.R. Griffiths, *Mat. Forum* 29 (2005) 256-261.
- MAS 96 T.B. Massalski, in *Physical Metallurgy Structure and Stability of Alloys Vol. 1*, edited by R.W. Cahn and P. Haasen (1996) 134.
- MIG 03 P.A. Midgley, M. Weyland, *Ultramicroscopy* 96 (2003) 413.
- RUS 00 A.M.Russel, L.S.Chumbley, Y.tian, *Adv.Eng.Mat.* 2 (2000) 11.
- SAS 06 K Sasaki, T. Takahashi, *Int J of Fatigue* 28 (2006) 203
- SAU 09a X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, K. Hono, *Scripta Mater.* 60 (2009) 1056–1061.
- SAU 09b X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Pansyrny, *Scripta Materialia* 61 (2009) 660–663
- SEM 79 S.L. Semaitin, H.R. Piehler, *Met. Trans. A.* 10A (1979) 85.
- TOK 08 T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato, Z. Horita, *Scripta Mater* 58 (2008) 735-738.
- TOT09 L.S. Tóth, M. Arzaghi, J.J. Fundenberger, B. Beausir, O. Bouaziz, R. Arruffat-Massion, *Scripta Materialia*, Volume 60, Issue 3 (2009), pp 175-177.
- ZHA 10 Z.X. Zhang, X.Y. Song, W.W.Xu, M. Seyring and M. Rittenmayer, *Scripta Materialia* 62 (2010) 594-597

6. Production scientifique

6.1 Revues à comité de lecture

Direct evidence of cementite dissolution in drawn pearlitic steels observed by Tomographic Atom Probe, F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage, J. Copreaux, Mat. Sci. Eng. (A), vol. 250, pp 8-13, 1998.

Fim and 3D atom probe analysis of Cu/Nb nanocomposite wires, X. Sauvage, L. Thilly, F. Lecouturier, A. Guillet, D. Blavette, Nanostruct. mater., vol. 11 (8), pp 1031-1039, 1999.

Atomic scale observation and modelling of cementite dissolution in heavily deformed pearlitic steels, X. Sauvage, J. Copreaux, F. Danoix, D. Blavette, Phil. Mag. A80, 4, pp 781-796, 2000.

Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires, X. Sauvage, D.H. Ping, D. Blavette, K. Hono, Acta mater., vol. 49, pp 389-394, 2001.

Microstructure evolutions during drawing of a pearlitic steel containing 0.7 at. % copper, X. Sauvage, N. Guelton, D. Blavette, Scripta mater., vol. 46, pp 459-464, 2002.

Phase transformations in surface layers of machined steels investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectrometry, X. Sauvage, J.M. Lebreton, A. Guillet, A. Meyer, J. Teillet, Mat. Sci. Eng. A362, pp. 181-186, 2003.

Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite, X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Acta Mater, vol. 53, issue 7, p. 2127-2135, 2005.

Nanoscaled structure of a Cu-Fe composite processed by High Pressure Torsion, X. Sauvage and R. Pippan, Mater. Sci. Eng. A 410-411 (2005) 345.

3D-Atom Probe investigation of vacancy induced interdiffusion during High Pressure Torsion deformation, X. Sauvage, Mater Sci Forum 503-504 (2006) 433-438.

Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel, X. Sauvage, X. Quelennec, J.J. Malandain, P. Pareige, Scripta Mater, 54 (2006) 1099-1103.

Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe-C composite, Yu. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev and H.-J. Fecht, Acta Mater. 54 (2006) 1659-1669.

Applying the latest microscopy techniques to study phase transformations at rail surfaces, C. Scott, N. Guelton, Y. Ivanisenko, X. Sauvage, Rev. Met. Paris, N°10 (October 2006), pp. 458-464.

Non-equilibrium intermixing and phase transformation in severely deformed Al/Ni multilayers, X. Sauvage, D.G. Dinda, G. Wilde, Scripta Mater 56 (2007) 181-184.

The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation, X. Sauvage and Y. Ivanisenko, J. Mat. Sci. 42 (2007), 1615-1621. (Invited paper)

The Innovation Potential of Bulk Nanostructured Materials, Ruslan Z. Valiev, Michael J. Zehetbauer, Yuri Estrin, Heinz-Werner Höppel, Yu. Ivanisenko, Horst Hahn, Gerhard Wilde, Hans J. Roven, Xavier Sauvage, and Terence G. Langdon, Adv. Eng. Mater. 9 (2007) 527-533.

Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation, G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, Philos Mag Letters vol. 88, issue 6 (2008) p. 459-466.

Atomic resolution analyses of nano-structured materials by atom probe tomography, Pareige, P., Cadel, E., Sauvage, X., Deconihout, B., Blavette, D. and Mangelinck, D., *Int. J. Nanotechnol.*, (2008) Vol. 5, Nos. 6/7/8, pp.592-608.

On joining of Al-Mg-Sc alloy using TIG and Friction Stir Welding, A. Cabello Muñoz, G. Rückert, B. Huneau, X. Sauvage and S. Marya, Journal of Materials and Processing Technology 197 (2008) 337-343.

Precipitate stability and recrystallisation in the weld nuggets of friction stir welded Al-Mg-Si and Al-Mg-Sc alloys, X. Sauvage, A. Dédé, A. Cabello Muñoz, B. Huneau, mater sci eng. A491 (2008) 364-371.

Nanostructure and properties of a Cu-Cr composite processed by severe plastic deformation, X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, Scripta Mater 58 (2008) 1125-1128.

Decomposition process in a FeAuPd alloy nanostructured by severe plastic deformation, X. Sauvage, A. Chbihi, D. Gunderov, E.V. Belozarov, A.G. Popov, journal of material science 43 (2008) 7293-7298.

Irradiation behaviour of nanostructured 316 austenitic stainless steel, B. Radiguet, A. Etienne, P. Pareige, X. Sauvage, R. Valiev, Journal of Material Science 43 (2008) 7338-7343.

Investigation of the chemical homogeneity of Cu-(Fe,Co) powders elaborated by mechanical alloying, R. Lardé, J.-M. Le Breton and X. Sauvage, J. Alloys Compd. 474 (2009) p.252

Complementary use of TEM and APT for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation, X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, K. Hono, Scripta Mater. 60 (2009) 1056–1061. (Invited paper)

Atomic scale characterization of deformation induced interfacial mixing in a Cu/V nanocomposite wire, X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Patsyrny, Scripta Materialia 61 (2009) 660–663.

Kinetics of cubic-to-tetragonal transformation in Ni-V-X alloys, H. Zapolsky, S. Ferry, X. Sauvage, D. Blavette, L. Q. Chen, Philosophical Magazine, Volume 90, Issue 1 (2010) 337 – 355.

Homogeneous Cu-Fe supersaturated solid solution prepared by SPD, influence of processing parameters and physical mechanisms, X. Queleñec, A. Menand, J.M. Le Breton, R. Pippan, X. Sauvage, Philos. Mag., Vol. 90, No. 9, March 2010, 1179–1195.

Optimization of the magnetic properties of FePd alloys by severe plastic deformation, A. Chbihi, X. Sauvage, C. Genevois, D. Blavette, D. Gunderov, A.G. Popov, Adv. Eng. Mater. (2010) in press.

Friction stir diffusion bonding of dissimilar metals, B. Huneau, M. Girard, C. Genevois, X. Sauvage, Science and Technology of Welding and Joining, (2010) in press.

6.2 Conférences invitées dans des congrès

6th Japan-France Materials Science Seminar, Poitiers, octobre 1999.

3D atom probe investigation of nanocomposite wires

X. Sauvage, A. Guillet, F. Danoix and D. Blavette

3rd Warren symposium, Rinberg (Allemagne), 7 mars 2003.

Seeing order fluctuations in Cu₃Au with HRTEM.

X. Sauvage, F. Philipp, V. Bugaev, H. Reichert

2006 MRS Fall Meeting – Boston (Nov 27 / Dec 1, 2006)

Properties of nanoscaled multiphase structures and non-equilibrium solid solution obtained by severe plastic deformation.

X. Sauvage, X. Queleñec, P. Jessner, F. Wetscher, R. Pippan

2006 MRS Fall Meeting – Boston (Nov 27 / Dec 1, 2006) - **Tutorial**

Relating microstructure to mechanical properties – recent experimental developments: the three-dimensional atom probe.

X. Sauvage, S. Van Petegem

Bulk Nanostructured Materials 2007, Ufa (Russie) Aug. 14-17, 2007

The contribution of phase transformations, dynamic segregations and heterophase boundaries on the grain size refinement by SPD

X. Sauvage

Colloque MECAMAT 2008 – Aussois (28 janvier au 1 février 2008)

Déformation plastique intense et nanostructuration

X. Sauvage, X. Queleennec

TMS 2008 Annual Meeting, New Orleans (USA), March 9-13, 2008 - Symposium Ultrafine-Grained Materials: Fifth International Symposium.

Phase separation in ultra fine grained materials produced by severe plastic deformation

X. Sauvage, X. Queleennec, A. Chbihi, F. Vurpillot

The 4th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – Golsar (Germany), August 18-22, 2008.

Multiphase nanostructured materials produced by SPD

X. Sauvage

International Conference on Strength of Materials 15th – Dresden (Germany), August 16-21, 2009

Conférence plénière : Severe plastic deformation and phase transformations

X. Sauvage, A. Chbihi, X. Queleennec, C. Genevois, G. Da Costa, D. Blavette

Bulk nanostructured materials 2009 – Ufa (Russie), September 22-25, 2009

Multiphase materials processed by severe plastic deformation, different routes to achieve bulk nanostructured materials

X. Sauvage, P. Jessner, A. Chbihi, D. Gunderov, R. Valiev, A. Popov, E.V. Belozherov

Cercle des microscopistes JEOL, CMJ 2009 – Croissy sur Seine, 2 décembre 2009-12-10

MET analytique (et sonde atomique) JEOL ARM 200F - Premières images

X. Sauvage, C. Genevois, W. Lefebvre

Colloque MECAMAT 2010 – Aussois (11-15 janvier 2010)

Sonde atomique tomographique, nanostructures et propriétés mécaniques

X. Sauvage

6.3 Actes de colloques à comité de lecture

3D atom probe investigation of nanocomposite wires, X. Sauvage, A. Guillet, F. Danoix and D. Blavette, J. Phys. IV France, 10, pp Pr6-91 Pr6-96, 2000.

Microstructure evolutions in pearlitic steels and Cu/Nb wires resulting from severe plastic deformation during drawing, X. Sauvage, L. Thilly and D. Blavette, J. Phys. IV France, 11, pp Pr4-27 Pr4-32, 2001.

Investigation of Phase transformations in nanostructured materials produced by severe plastic deformation, X. Sauvage, A. Guillet and D. Blavette, Proceedings of the 2nd International Conference on “Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Fundamentals–Processing–Applications - NanoSPD2”, Wien, Austria, Dec 9 – 13; J.Wiley VCH Weinheim (Germany), p. 118-124, 2002.

Selective variant growth of DO22 precipitates in Ni-V alloys, H. Zapolsky, X. Sauvage, R. Patte, S. Ferry, D. Blavette, L.Q. Chen, Proceedings of Solid-to-solid phase transformations in inorganic materials 2005, Phoenix AZ June 2005, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) vol. 2 (2005) 783.

Phase transformations in pearlitic steels induced by severe plastic deformation, Yu. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, Proceedings of European Materials Research Society, Fall Meeting 2005, Warsaw, PL, September 5-9, 2005, Diffusion and defect data. Solid state data. Part B. Solid state phenomena vol. 114 (2006) 133-144.

Severe plastic deformation and phase transformations, X. Sauvage, X. Queleuennec and A. Chbihi, Proceedings of ICSMA 15th, Journal of Physics, in press.

6.4 Publications dans des revues sans comité

3D Atom Probe investigation of cementite dissolution in a pearlitic steel processed by high pressure torsion, X. Sauvage, G. Dacosta and R.Z. Valiev, Proceedings of Ultrafine Grained Materials III, TMS 2004 Annual Meeting, Charlotte NC 14-18 March 2004, Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, and T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society - Warrendale, Pennsylvania, USA), 2004, p. 31-36.

Microstructure Evolution during Friction Stir Welding of Commercial Aluminum Alloys, B. Huneau, X. Sauvage, S. Marya, A. Poitou, *Proceedings of the TMS 2005 Annual Meeting, Friction Stir Welding and Processing III*, San Francisco CA 14-17 February 2005, Edited by K.V. Jata, M.W. Mahoney, R.S. Mishra, T.M. Lienert. (The Minerals, Metals and Materials Society), 2005, p. 253-260.

3D Atom Probe investigation of the nanostructure of a commercial 6061 aluminum alloy processed by SPD, G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Valiev, Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, and T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, p. 41.

Rapid nanostructuring of cementite during the deformation of pearlitic steel, I. MacLaren, Yu. Ivanisenko, X. Sauvage, R.Z. Valiev and H.J. Fecht, Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, and T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, p. 251.

Properties of Nanoscaled Multiphase Structures and Non-Equilibrium Solid Solutions Obtained by Severe Plastic Deformation, X. Sauvage, X. Queleuennec, P. Jessner, F. Wetscher, R. Pippan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 977 (2007) FF pp.1-4.

The structure and mechanical properties of the Al-Mg-Si alloy after HPT, G.V. Nurislamova, X.Sauvage, R.K. Islamgaliev, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev. The proceedings of III International school "science of materials: nanomaterials for technical and medical application" Tolyatty (2007) p.71-73.

Cementite decomposition of pearlitic steels during cold drawing, J. Balak, X. Sauvage, D. Lee, C. Lee, P. Pareige, Advanced Materials Research, 26-28 (2007) 45-50.

Déformation plastique intense et nanostructuration, X. Sauvage, X. Queleuennec, actes du colloque MECAMAT 2008 – Aussois .

Microstructure of a metal-polymer composite processed by severe plastic deformation, Xavier Sauvage, Jean-Jacques Malandain and A. Hohenwarter, Mater Sci Forum 584-586 (2008) p. 306.

Steel-Magnesium Composite Wire Obtained by Repeated Co-Extrusion, O. Bouaziz, X. Sauvage and D. Barcelo, Materials Science Forum Vols. 654-656 (2010) pp 1263-1266.

6.5 Communications orales à des congrès

4th Euromech-Mecamat Conference, Metz, juin 2000.

Microstructure evolutions in pearlitic steels and Cu/Nb wires resulting from severe plastic deformation during drawing

X. Sauvage, L. Thilly and D. Blavette

Euromat 2000, Tour, novembre 2000.

Phase transformation in nanostructured materials produced under heavy plastic deformation

X. Sauvage, L. Thilly, F. Lecouturier, A. Guillet, K. Hono and D. Blavette.

Nanospd 2, Vienne (Autriche), décembre 2002.

Investigation of Phase transformations in nanostructured materials produced by severe plastic deformation

X. Sauvage, A. Guillet and D. Blavette.

Ultrafine Grained Materials III, TMS 2004 Annual Meeting, Charlotte NC 14-18 March 2004

3D Atom Probe investigation of cementite dissolution in a pearlitic steel processed by high pressure torsion,

X. Sauvage, G. Dacosta and R.Z. Valiev.

The Langdon Symposium : Flow and forming of crystalline materials, TMS 2005 Annual Meeting, San Francisco CA 14-17 February 2005.

Nanoscaled structure of a Cu-Fe composite processed by High Pressure Torsion.

X. Sauvage and R. Pippan

Phase transformations within small-size systems, TMS 2005 Annual Meeting, San Francisco CA 14-17 February 2005.

Cu-Fe interdiffusion during severe plastic deformation of a nanoscaled composite.

X. Sauvage

ISMANAM 05 – Paris, July 3-7, 2005

3D Atom Probe investigation of Cu-Fe mechanical alloying during severe plastic deformation

X. Sauvage and P. Pareige

Nanospd3 conference, September 22-26, 2005 – Fukukoa, Japan

3D-Atom Probe investigation of vacancy induced interdiffusion during High Pressure Torsion deformation

X. Sauvage

INTERNATIONAL STEELMAKING CONFERENCE, Paris, December 15-16, 2005

Cementite dissolution and nanostructure formation in steels subjected to severe plastic deformation

X. Sauvage

Ultrafine Grained Materials IV, TMS Annual meeting 2006, San Antonio Texas - USA, February 12-16, 2006

3D atom probe investigation of the nanostructure of a commercial 6061 aluminum alloy processed by SPD

X. Sauvage, G. Nurislamova, M. Murashkin, R. Valiev

3-Dimensional Materials Science, TMS Annual Meeting 2006, San Antonio Texas - USA, February 12-16, 2006

Femto-second laser 3D Atom Probe Tomography: beyond the limits

X. Sauvage, F. Vurpillot, B. Gault, E. Cadel, B. Deconihout, D. Blavette

Euromat 2007, Nuernberg (Allemagne) Sept 10-13, 2007

Intermixing and ordering in Al/Ni multilayers prepared by cold rolling

X. Sauvage, G. Wilde

51st IFES, June 29 - July 4, 2008 – Rouen, France

What can APT tell us about the spatial distribution of carbon atoms in quenched martensite ?

X. Sauvage, V. Nadutov

Symposium “*Transformations under Extreme Conditions: A New Frontier in Materials*” - TMS Annual meeting 2009, San Francisco - USA, February 16-19, 2009

Carbide decomposition induced by severe plastic deformation

X. Sauvage, Y. Ivanisenko

Symposium “*Transformations under Extreme Conditions: A New Frontier in Materials*” - TMS Annual meeting 2009, San Francisco - USA, February 16-19, 2009

Atomic scale investigation of strain induced interdiffusion in the Cu-Fe system

X. Sauvage, X. Queleuennec, F. Wetscher, J.M. Le Breton, A. Menand

Symposium “*Solid-State Interfaces: Toward an Atomistic-Scale Understanding of Structure, Properties, and Behavior through Theory and Experiment*” - TMS Annual meeting 2010, Seattle - USA, February 14-18, 2010

Atomic scale characterization of deformation induced interfacial mixing in a nanostructured Cu/V composite wire

X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Pantsyrny

Symposium “*Ultrafine Grained Materials VI*” - TMS Annual meeting 2010, Seattle - USA, February 14-18, 2010

Nanostructures and magnetic properties of FePd alloys processed by severe plastic deformation

X. Sauvage, A. Chbihi, D. Blavette, D. Gunderov, A.G. Popov

PTM 2010, June 6-11 2010, Avignon (France)

Atomic scale investigation of deformation induced non-equilibrium mixing of Cu and Fe.

X. Sauvage, X. Queleuennec, A. Menand, J.M. Le Breton, R. Pippan

PTM 2010, June 6-11 2010, Avignon (France)

Disordering and ordering in severely deformed FePd alloys

X. Sauvage, A. Chbihi, C. Genevois, D. Blavette, D. Gunderov, A.G. Popov

6.6 Séminaires et workshops

IInd CIRP International Workshop on Modeling of Machining Operations, Nantes, janvier 1999.

Machining induced surface transformations

X. Sauvage, A. Guillet, D. Blavette, T. Tondellier, J. Teillet.

1^{er} séminaire sur les nanomatériaux produits par déformation plastique intense, Toulouse, 5 déc. 2000

Transformations de phase dans des nano-structures obtenues par déformation intense, cas des aciers perlitiques tréfilés et des nano-composites filamentaires Cu/Nb.

X. Sauvage, A. Guillet, D. Blavette

Max-Planck-Institut fuer Metallforschung, Stuttgart (Allemagne), 13 déc. 2000

Phase transformations in nanostructured materials produced under heavy plastic deformation

X. Sauvage, L. Thilly, F. Lecouturier, A. Guillet, K. Hono, D. Blavette

Erich-Schmidt Institut , Leoben, Autriche, 4 déc. 2003

3D Atom Probe investigation of cementite dissolution in a pearlitic steel processed by HPT.

X. Sauvage, R.Z. Valiev

Ecole Centrale de Nantes – 30 janvier 2004

Techniques d'analyse et de caractérisation en science des matériaux.

X. Sauvage

Institute of Nanotechnology (INT), Forschungszentrum Karlsruhe, Allemagne, 26 octobre 2004

3D-Atom Probe investigation of nanostructures produced by severe plastic deformation.

X. Sauvage

Ecole Centrale de Nantes, CPER « procédés de mise en forme », 20 janv. 2005

Stabilité de microstructures sous déformation intense. Exemples de l'usinage, du tréfilage et du friction stir welding.

X. Sauvage

LMP- Poitiers, 10 mai 2005

Mise en évidence expérimentale et modélisation de l'interdiffusion du fer et du cuivre sous déformation intense.

X. Sauvage, P. Pareige, R. Pippan, F. Wetscher

Posco (Pohang, Corée), 22 Mai 2006

Basic principle of Field Ion Microscopy (FIM) and Three-dimensional Atom Probe (3D-AP)

X. Sauvage, P. Pareige, J. Balak

Michelin, 4 oct. 2006

Récents développement de la sonde atomique tomographique

X. Sauvage

Sollac – Arcelor-Mittal (Montataire), 4 juin 2008

Nanostructuration par déformation intense, nanocomposites métal-polymère

X. Sauvage

CEMEF (Sophia-Antipolis, Nice), 19 juin 2008

Déformation plastique intense et nanostructuration

X. Sauvage

Workshop « Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisations, simulations », Rouen, December 11-12, 2008

Combining multiphase materials and severe plastic deformation to achieve bulk nanostructured materials

X. Sauvage, A. Chbihi, P. Jessner, R. Pippan, D. Gunderov, R. Valiev, A.G. Popov

Université de Vienne (Autriche), 25 novembre 2009

Investigation of bulk nanostructured materials processed by SPD using Atom Probe Tomography

X. Sauvage

Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique), 24 mars 2010

Nanoscale 3D characterization by Atom probe Tomography

X. Sauvage

Workshop “Atomic Transport in Bulk Nanostructured Materials”, May 26-28, 2010, Rouen (France)

Carbide decomposition and carbon diffusion in steels processed by SPD

X. Sauvage, Y. Ivanisenko

6.7 Chapitres d'ouvrage

“***Bulk Nanostructured Multiphase Ferrous and Nonferrous Alloys***”, S. Dobatkin and X. Sauvage, in Bulk Nanostructured Materials, edited by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), January 2009, p. 571-604.

Nanostructuring and dissolution of cementite in pearlitic steels at severe plastic deformation, Yulia Ivanisenko, Xavier Sauvage, H.-J. Fecht, book chapter, In: H. Hahn, A. Sidorenko, I. Tigineanu [Eds.], Nanoscale Phenomena - Fundamentals and Applications. (Springer Verlag) 2009.

7. Collaborations nationales, internationales et industrielles

7.1 Collaborations avec des partenaires académiques en France

GeM (UMR CNRS 6183), Ecole Centrale de Nantes

B. Huneau (MCF)

Projet : Soudage par friction malaxage d'alliages d'aluminium et soudage hétérogène

2 publications communes

LMP (UMR CNRS 6630), Université de Poitiers

L. Thilly (MCF)

Projet : Relations structure / comportement mécanique de nanocomposites

Soutien : C'Nano-NO et PHC Germaine de Staël 2007-2008

Co-organisation des workshops "Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisation, simulations" en 2006 et 2008.

MSSMat (UMR CNRS 8579), Ecole centrale de paris

C. Prioul (Pr)

Projet : Comportement en torsion d'aciers perlitiques tréfilés – effet du vieillissement.

Soutien : bourse CIFRE Michelin – thèse C. Maury.

LPMM (FRE CNRS 3236) Université Paul Verlaine, Metz

L. Toth (Pr)

Projet : Hypertube - Nanostructuration de tubes en acier par hyper-déformation

Soutien : ANR Mat et Pro 2010-2012

MATEIS (UMR CNRS 5510) INSA de Lyon

M. Perez (MCF)

Projet : Gracos - Nouveaux aciers à gradient de propriétés

Soutien : ANR blanc international France-Canada (NSERC)

7.2 Collaborations avec des partenaires académiques à l'international

Ufa State Aviation Technical University (Russie)

R. Valiev (Pr)

Projet : Matériaux nanostructurés aux propriétés optimisées par déformation intense

Soutien : PICS CNRS (2008-2011)

Visites de A. Lukyanov (2008), R. Valiev (2006 (Prof. Invité), 2008), E. Prokofiev (2009), G. Nurislamova (post-doc 2006), 4 publications communes

INT – Forschungszentrum Karlsruhe (Allemagne)

Y. Ivanisenko (Dr)

Projet : Etude des mécanismes physiques conduisant à la nanostructuration d'aciers hyperdéformés

3 publications communes

Université de Münster (Allemagne)

G. Wilde (Pr.)

Projet : Transformations de phase dans les multicouches élaborées par co-laminage

Prof. Invité à l'université de Rouen en 2009

2 publications communes

Erich Schmid Institute ; Leoben (Autriche)

R. Pippan (Pr)

Projet : Nanostructuration et solutions solides hors équilibre dans des alliages hyperdéformés

Soutien : PAI Amadeus (2006-2007)

3 publications communes

Paul Scherrer Institute ; Villigen (Suisse)

H. Van Swygenhoven (Pr)

Projet : Distribution des impuretés dans du nickel nanocristallin, influence sur les propriétés.

Soutien : PHC Germaine de Staël (2007-2008)

University of British Columbia ; Vancouver (Canada)

C. Sinclair (Associate Prof.)

Projet : Etude par sonde atomique de solutions solides hors équilibre Fe-C

ANR programme blanc international 2010-2012

Professeur invité à l'Université de Rouen (2007)

Université de Nanjing (Chine)

J. Wang (Pr)

Projet : Rôle des impuretés dans les mécanismes de nanostructuration du tungstène par déformation intense

Soutien : Bourse d'excellence niveau doctorat dans le cadre du programme Eiffel pour G. Zhang en 2009 et

Programme Xu Guangqi 2010.

Université de Fukuoka (Japon)

Z. Horita (Pr)

Projet : Mécanismes de nanostructuration du Ti et du Zr hyperdéformés.

Professeur invité à l'université de Rouen prévu pour 2010

Bochvar Institute of Inorganic Materials (Moscow, Russie)

Pantsyrny V. (Pr)

Projet : nanocomposites filamenteux Cu/V

1 publication commune

Institute of Metal Physics (Ekaterinburg, Russie)

Popov A.G. (Dr)

Projet : Propriétés magnétiques d'alliages FePd nanostructurés

Soutien : PICS CNRS (2008-2011)

2 publications communes

7.3 Collaborations avec des partenaires industriels

Société Michelin

1^{er} contrat (2004)

Montant : 16 000 euros

Rôle : responsable scientifique – encadrant stage master

Thème : « Décomposition de la cémentite au cours du tréfilage dans un matériaux modèle »

2^{ème} contrat (2005/2008) -Contrat de recherche

Montant : 30 k€

Rôle : co-responsable scientifique (mécanismes opérant à l'échelle nanométrique et sonde atomique)

Thème : « Relations propriété-microstructure d'aciers perlitiques tréfilés, influence des conditions d'élaboration, comportement en torsion. »

Il s'agit d'un contrat d'accompagnement de la bourse de thèse CIFRE (Cécile Maury) en collaboration entre le GPM et le LMMSMat (UMR 8579, Ecole Centrale de Paris)

Société Posco (Corée)

Contrat de recherche (Mai 2005 - Mai 2006)

Montant : 50 000 euros

Rôle : responsable scientifique – encadrement post-doc

Thème : « Relations microstructure-propriétés d'aciers perlitiques tréfilés et influence des éléments d'alliages sur la décomposition de Fe_3C . »

Ce contrat a permis de financer un post-doc d'une année (Juraj Balak) sur cette problématique.

Société Arcelor-Mittal

Prestation (Juin 2007)

Montant : 5 k€

Rôle : responsable scientifique – encadrant stage master

Thème : « Etude de la précipitation dans un acier allié au cuivre »

Ce contrat a permis de financer le stage de master d'un étudiant indien (C. Singh, IIT Kanpur)

ANR Mat et Pro (2010-2013)

Hypertube – « Nanostructuration de tubes en acier par hyper-déformation » - (voir Chap. 5.2.3, p. 81)

8. Responsabilités

8.1 Responsabilités scientifiques

Rapporteur d'articles soumis dans diverses revues scientifiques internationales

2006 : Surf Coat. (1), J. Mat. Sci. (1), J. Noncryst. Solids (1), Mat. Charact. (1), Mat. Letter (1), Calphad (1), Scripta Mater (1)

2007 : J. of Mat Sci (1), Science (1), Met. Trans (1), Surf. Coat. (1)

2008 : Mat Res Bul (1), Eur Jour of Appl Phys(1), Mat Sci and Eng (1), Intermetallics (1), Scripta Mater (1), Jour Mat Sci (1), Jour Mat Sci. (1), Int. Journ. Mat. Res. (1), Sci. of Sintering (1).

2009 : Philos. Mag (1), Met. Trans (1), Journal of Alloy and Comp. (1), Scripta Mater (1)

2010 : Philos Mag Let (1), Scripta Mater (2)

Coorganisateur de conférences scientifiques, workshops et écoles thématiques

« 1st workshop on Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisation, simulations », 12-13 Déc. 2006, Poitiers (65 participants, 6 nationalités représentées)

« 2nd workshop on Nanomaterials: microstructural and mechanical characterisation, simulations », 11-12 décembre 2008, Rouen. (40 participants, 6 nationalités représentées)

« 51st International Field Emission Symposium », du 29 juin au 4 juillet 2008 à Rouen. (210 participants, 21 nationalités représentées)

« 1st Atom Probe Tomography School », 19-23 octobre 2009, Rouen (16 participants)

Workshop on “Carbon and Nitrogen in Steels: Measurement, Phase Transformations and Mechanical Properties”, April 29-30 2010, Rouen (25 participants)

French/Russian/German Workshop on “Atomic transport in bulk nanostructured materials and related unique properties”, May 25-27 2010, Rouen (35 participants)

8.2 Activités d'enseignement

Depuis 2003, enseignant en Master 2 Recherche « Science des Matériaux - nanosciences » à l'Université de Rouen. Cours magistraux sur le comportement mécanique des matériaux.

8.3 Animation de programmes ou projets de recherches

PHC (ex-PAI) Amadeus (2006-2007)

Fonction : Responsable pour la partie française

Intitulé : « Stabilité de nanomatériaux issus d'une déformation intense. »

Partenaire : Erich Schmid Institute (Leoben, Autriche)

Nature : Missions (notamment thésards du GPM)

PHC (ex-PAI) Germaine de Staël (2007-2008)

Fonction : Responsable pour la partie française

Intitulé : « Mécanismes physiques de la déformation des nanomatériaux - simulation, comportement et analyse à l'échelle atomique. »

Partenaires : Materials Science and simulation (PSI, Villigen, Suisse) et PHYMAT (UMR6630, Poitiers).

Nature : Missions (notamment thésards), Mise en commun d'instruments.

PICS CNRS 4252 (2008-2011)

Fonction : Responsable pour la partie française

Intitulé : « Matériaux nanostructurés aux propriétés optimisées par déformation intense »

Partenaires : Institute of physics of advanced materials, Ufa State Aviation Technical University (Ufa, Russie) et Institute of metal physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russie)

Nature : Missions (notamment thésards et chercheurs russes), fonctionnement

Thèses au GPM impliquées dans la collaboration :

- Abdelahad Chbihi (Sept 2007- Sept 2010)
« Etude des transformations de phase dans des alliages Cu-Cr et Fe-Pd hyperdéformés »
- Auriane Etienne (Sept 2006 – Sept 2009)
« Etude microstructurale des effets d'irradiation dans des aciers austénitiques »

ANR « Mat et Pro » (2010-2013)

Fonction : Responsable scientifique « caractérisation microstructurale, mécanismes d'affinement et stabilité thermique »

Intitulé : Hypertube - Nanostructuration de tubes en acier par hyper-déformation

Partenaires : Arcelor-Mittal, LETAM (Metz), LPMM (Metz)

Nature : 1 post-doc (Rouen), 1 thèse (Metz)

ANR « international France-Canada » (2010-2013)

Fonction : Coordonateur pour la partie française

Intitulé : Gracos - Nouveaux aciers à gradient de propriétés

Partenaires : University of Ottawa (Canada), UBC (Canada), MATEIS (Lyon)

Nature : 1 thèse (France), 2 thèses (Canada), séminaires France-Canada

8.4 Activités d'encadrement

Co-encadrement de **5 thèses** (dont 2 en cours) et **2 post-docs**

Encadrement de post-docs

Juraj Balak (mai 2005 / mai 2006)

Financement sur contrat industriel (Société Posco) – encadrement 100%

« Influence du Cr et du Si sur la décomposition de Fe₃C dans des aciers tréfilés »

Juraj Balak est actuellement ingénieur au centre d'expertise des matériaux du nucléaire de Slovaquie (*VÚJE, Inc. Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovak Republic*).

Gulnaz Nurislamova (sept 2005 / sept 2006)

Bourse ministérielle – encadrement 100%

« Microstructure et précipitation dans des alliages d'aluminium hyperdéformés »

Gulnaz Nurislamova est actuellement chercheuse à the Institute of Physics of Advanced Materials de Ufa en Russie (*IPAM USATU, 12 K. Marx st. Ufa 450000 Russia*).

Encadrement de thèses

Xavier Quelenec (sept 2004 / mars 2008)

Bourse ministérielle, encadrement 80% (Directeur de Thèse Prof. A. Menand)

« *Nanostructuration d'un composite Cu-Fe par déformation intense : vers un mélange forcé à l'échelle atomique.* »

X. Quelenec est actuellement post-doctorant à l'Université de McGill à Montréal (Canada).

Cécile Maury (sept 2004 / juin 2008)

CIFRE (Michelin), encadrement 10% (Directeur de Thèse C. Prioul)

Collaboration avec l'UMR 8579 (Ecole Centrale de Paris), contribution GPM env. 10%

« *Etude du comportement, de l'endommagement et de la rupture en torsion des aciers perlitiques fortement tréfilés* »

C. Maury est actuellement ingénieur à EdF.

Abdelahad Chbihi (depuis sept 2007, en cours)

Bourse ministérielle, encadrement 80% (Directeur de thèse Prof. D. Blavette)

« *Transformations de phase dans des alliages CuCr et FePd hyperdéformés* »

Guofan Zhang (depuis sept 2007, en cours)

Etudiant de l'Université de Nanjing (Chine)

Co-direction de thèse (30%) – Directeur de thèse Prof. J. Wang (Université de Nanjing)

« *Rôle des impuretés dans les mécanismes de nanostructuration du tungstène par déformation intense* »

G. Zhang a été bénéficiaire d'une bourse d'excellence niveau doctorat dans le cadre du programme Eiffel (géré par Egide) pour séjourner durant 10 mois au GPM (oct 08- août 09).

Megha Dubey (depuis sept 2009, en cours)

Bourse ministérielle, encadrement 25% (Directeur de thèse Prof. B. Hannoyer)

« *Etude de la cinétique et des mécanismes d'oxydation des bronzes CuSn monophasés* »

Encadrement de stages de Master

X. Quelennec (2004), A. dédé (2005), P. Jessner (2006), A. Chbihi (2007), C. Singh (2007), A. Hyeudip (2009), A. Léguillon (2009), M. Gasmi (2010).

8.5 Responsabilités et activités collectives

- Correspondant d'information de l'UMR 6634 auprès du CNRS (dr19) 2004-2008

- Représentant de l'ERTRANS (GPM) au directoire de l'IRMA (Institut de Recherche sur les Matériaux Avancés – fédération de recherche CNRS, CRISMAT-GPM)

- Membre de l'équipe en charge de l'acquisition d'un nouveau MET dédié microscopie analytique à haute résolution spatiale et tomographie pour le GPM (2008-2009).

- Equipement type : FEG, STEM, EDS, GIF, HAADF
- Date de livraison prévue: 1^{er} trimestre 2010
- Budget : ~ 2 M€
- Missions : consultation auprès des fournisseurs de microscopes (JEOL, FEI, ZEISS, HITACHI) et d'équipement (GATAN, EDAX, Oxford Instruments, Fishione), démonstrations, consultations auprès de laboratoires français et étrangers équipés en MET, négociations.

8.6 Actions de communication vers le grand public

- Depuis 2003, coordinateur des actions du GPM lors de la fête de la science (stand de démonstration d'expériences de physique sur le village des sciences de Rouen et prise en charge des visites du GPM)
- Depuis 2005, membre du comité scientifique du club CNRS « sciences et citoyen » de la MJC d'Elbeuf. Rencontre avec des jeunes de la MJC, organisation de visites du GPM pour ces jeunes au GPM.
- Conférencier invité aux 56^{èmes} journées de l'union des professeurs de physique-chimie (UDPPC), Rouen, 27-30 octobre 2008 : « La microscopie aux échelles ultimes, imager les nanomatériaux »
- Interviewer pour un article dans « L'usine Nouvelle », rubrique « Technologie et innovations » : « Les nanomatériaux cherchent leur voie », L'Usine Nouvelle N°3090, 28 Fév. 2008, p. 60-62.

9. Distinctions scientifiques

“Gold Medal Award” attribué par la TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) en 2004, pour une présentation orale lors du TMS 2004 Annual Meeting à Charlotte (USA).

Médaille Jean Rist attribuée par la SF2M en 2009