



HAL
open science

Microstructure et comportement mécanique du cuivre et d'un alliage Cu-Sn nanostructurés par déformation plastique intense et implantés à l'azote

Ghenwa Zaher

► To cite this version:

Ghenwa Zaher. Microstructure et comportement mécanique du cuivre et d'un alliage Cu-Sn nanostructurés par déformation plastique intense et implantés à l'azote. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMR031 . tel-02295197

HAL Id: tel-02295197

<https://theses.hal.science/tel-02295197>

Submitted on 24 Sep 2019

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique - Sciences des Matériaux

Préparée au sein de l'Université de Rouen

Microstructure et comportement mécanique du cuivre et d'un alliage Cu-Sn nanostructurés par déformation plastique intense et implantés à l'azote

**Présentée et soutenue par
Ghenwa ZAHER**

**Thèse soutenue publiquement le 09 juillet 2019
devant le jury composé de**

Mme. Delphine RETRAINT	Professeur des Universités, LASMIS, Université de technologie Troyes	Rapporteur
M. Thierry GLORANT	Professeur des Universités, INSA de Rennes	Rapporteur
M. Jean-Philippe COUZINIE	Maître de conférence, ICMPE, CNRS, UPEC, Université Paris Est,	Examineur
M. Eric HUG	Professeur des Universités, CRISMAT, Université de Caen Basse Normandie	Examineur
M. Xavier SAUVAGE	Directeur de Recherche CNRS, GPM, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. Samuel JOUEN	Maitre de Conférences, GPM, Université de Rouen Normandie	Encadrant

Thèse dirigée par Xavier SAUVAGE

Groupe de Physique des Matériaux

UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen – Normandie Université



Table des matières

Introduction générale.....	7
<u>I CONTEXTE DE L'ETUDE.....</u>	11
I.1. LE CUIVRE ET SES ALLIAGES	11
• Les cuivres faiblement alliés.....	12
• Alliages de cuivre.....	12
I.2. LE SYSTEME BINAIRE CU-SN	14
I.3. MECANISMES DE DURCISSEMENT	15
I.3.1. DURCISSEMENT PAR ECROUISSAGE	15
I.3.2. DURCISSEMENT PAR AFFINEMENT DE LA TAILLE DES GRAINS	16
I.3.3. DURCISSEMENT PAR PRECIPITATION.....	16
I.3.4. DURCISSEMENT PAR SOLUTION SOLIDE	17
I.3.5. EXEMPLES DE COMPROMIS ENTRE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET PROPRIETES MECANIQUES	18
I.4. AFFINEMENT DE LA TAILLE DE GRAINS PAR DEFORMATION PLASTIQUE INTENSE	18
I.4.1. HIGH PRESSURE TORSION	19
I.4.2. ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DE LA DEFORMATION INTENSE DES METAUX.....	20
I.4.3. EFFET SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA DURETE DU CUIVRE.....	21
I.4.4. EFFET DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE DE DEFORMATION	25
• Effet de la température :.....	25
• Effet de la vitesse de déformation :	26
I.4.5. EFFET DES ELEMENTS DE SOLUTE SUR L'ÉVOLUTION DE LA DURETE ET DE LA MICROSTRUCTURE DU CUIVRE HYPERDEFORME.....	28
I.5. MECANISMES DE RESTAURATION ET RECRISTALLISATION	31
I.5.1. LA RESTAURATION.....	31
I.5.2. LA RECRISTALLISATION	32
• Les mécanismes de la recristallisation	33
• Effet de la solution solide sur la restauration et la recristallisation	34
I.5.3. ÉVOLUTION DES PROPRIETES LORS DE LA RESTAURATION ET LA RECRISTALLISATION.	34
I.6. ÉVOLUTION DES PROPRIETES ELECTRIQUES.....	40

I.7. TRAITEMENT DE LA SURFACE PAR IMPLANTATION IONIQUE	41
I.7.1. PHENOMENES DE RALENTISSEMENT DES IONS INCIDENTS	41
I.7.2. STRUCTURE DE LA COUCHE IMPLANTEE	42
I.7.3. EFFET DE L'IMPLANTATION SUR LES PROPRIETES DE LA SURFACE.....	43
I.7.3.a. Les propriétés mécaniques	44
I.7.3.b. La résistance à la corrosion	44
I.7.4. IMPLANTATION D'AZOTE DANS LES ALLIAGES CUIVREUX.....	45
I.7.4.a. Influence sur la microstructure.....	45
I.7.4.b. Impact sur la dureté superficielle	47
• Cas du Cuivre :	47
• Alliage de cuivre :	47
I.7.4.c. La résistance à la corrosion :	48
I.7.5. IMPLANTATION DES MATERIAUX A GRAINS ULTRAFINS	49
I.8. CONCLUSION :.....	50
<u>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</u>	53
II.1. MATERIAUX DE L'ETUDE	53
• Compositions et caractéristiques :.....	53
• Préparation de la surface des échantillons	54
II.2. PROCEDES DE DEFORMATION	55
II.2.1. LAMINAGE A FROID	55
II.2.2. DEFORMATION INTENSE PAR HPT (<i>HIGH PRESSURE TORSION</i>)	56
II.3. IMPLANTATION IONIQUE	58
II.3.1. DESCRIPTION DU MICRO-IMPLANTEUR HARDION+.....	58
II.3.1.a. Production et extraction du faisceau d'ions :	59
II.3.1.b. Chambre d'implantation	61
II.3.2. PREPARATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS IMPLANTES	61
II.3.3. PARAMETRES ETUDIES	61
II.4. ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE	64
II.5. MESURES DE DURETE	67
II.5.1. MICRODURETE VICKERS (H_V):.....	67
II.5.2. PRINCIPE DE LA NANO-INDENTATION.....	69
II.6. CARACTERISATION DES MICROSTRUCTURES.....	70

II.6.1. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	70
II.6.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	71
II.6.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET).....	72
• Étapes pour la préparation des échantillons MET par attaque électrolytique.....	72
• Préparation des échantillons pour les matériaux implantés.....	72
• Détermination de la taille de grains.....	73
• Analyse par perte d'énergie des électrons (EELS, electron energy loss spectroscopy).....	74
• Traitement des données :	75

III. NANOSTRUCTURATION DU CU ET CUSN8 PAR DEFORMATION INTENSE ET STABILITE

THERMIQUE 77

III.1. CARACTERISATION DES MATERIAUX A L'ETAT INITIAL.....	77
III.2. PROPRIETES DU CU ET CUSN8 DEFORMES PAR LAMINAGE.....	80
III.2.1. ÉVOLUTION DE LA DURETE.....	80
III.2.2. ESTIMATION PAR DSC DES TEMPERATURES DE RECRISTALLISATION, DES ENERGIES D'ACTIVATIONS ET ENERGIES RELAXEES	83
III.2.3. ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE.....	85
III.3. INFLUENCE DE LA DEFORMATION HPT SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA DURETE DU CU.....	86
III.3.1. ÉVOLUTION DE LA MICRODURETE.....	86
III.3.2. ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE.....	87
III.4. INFLUENCE DE L'ETAIN EN SOLUTION SOLIDE SUR L'AFFINEMENT DE TAILLE DE GRAINS PAR HPT.....	89
III.4.1. STABILITE DE LA SOLUTION SOLIDE.....	89
III.4.2. ÉVOLUTION DE LA MICRODURETE.....	90
III.4.3. EFFET DE L'ETAIN EN SOLUTION SOLIDE SUR L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE A GRAINS ULTRAFINS.....	91
III.5. COMPARAISON DE LA STABILITE THERMIQUE DU CU ET DU CUSN8 UFG.....	93
III.6. CORRELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LA DURETE.....	96
III.7. DSC-QUANTIFICATION DE LA DENSITE DE DEFAULTS.....	97
III.7.1. TEMPERATURES DE RECRISTALLISATION, ENERGIES D'ACTIVATION ET ENERGIES LIBEREES.....	98
III.8. INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEFORMATION PAR HPT.....	104
III.9. MODELISATION QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEFORMATION PAR HPT ET DE LA COMPOSITION DU CUIVRE SUR L'EVOLUTION DE SA DURETE.....	111
III.9.1. HYPOTHESES ET MISE EN EQUATION.....	111
III.9.2. EFFET DE LA VITESSE DE DEFORMATION.....	116

III.9.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLUTE	118
III.9.4. EFFET DE LA TEMPERATURE DURANT LA DEFORMATION	119
III.10. CONCLUSIONS	121
<u>IV. PROPRIETES DU CU ET CUSN8 IMPLANTES A L'AZOTE</u>	<u>123</u>
IV.1. ANALYSES DES EFFETS DE L'IMPLANTATION DE L'AZOTE SUR LA DURETE DES MATERIAUX.	124
IV.2. ANALYSE DES EFFETS DE L'IMPLANTATION D'AZOTE SUR LA MICROSTRUCTURE DU CU UFG.....	126
IV.3. IMPLANTATION A L'AZOTE DU CUSN8 UFG	134
IV.4. ÉTUDE DU CUSN8 RECRISTALLISE	141
IV.5. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS :	148
Conclusions générales et perspectives	155
Bibliographies	159

Introduction générale

Les matériaux utilisés dans la conception des contacts électriques doivent offrir de bonnes propriétés physiques (conductivité électrique), mécaniques (dureté) et chimiques (résistance à la corrosion aqueuse et à l'oxydation à l'air). Le cuivre et ses alliages représentent le meilleur compromis et sont donc naturellement choisis pour ce type d'application.

Le développement industriel demande cependant que le matériau utilisé soit de plus en plus performant au niveau de la résistance mécanique et la résistance à la corrosion, quelle que soit la température d'utilisation. De plus, il est nécessaire que sa stabilité thermique soit également garantie. L'une des voies prometteuses pour augmenter la résistance mécanique des métaux et des alliages métalliques est la nanostructuration. Plusieurs méthodes ont été mises en place pour la fabrication des matériaux à grains ultrafins comme la mise en forme par broyage mécanique, l'électrodéposition ou encore la déformation plastique intense (SPD, severe plastic deformation). Cette dernière présente plusieurs avantages comme un coût de production relativement faible et la possibilité de produire des matériaux sans porosité tout en évitant les contaminations. Néanmoins, les structures obtenues par déformation plastique intense ne sont pas thermodynamiquement stables. Ainsi, combiner une haute résistance mécanique par affinement de la taille de grains et une bonne stabilité thermique représente un défi.

Par ailleurs, le cuivre s'oxyde facilement à l'air et forme une couche de Cu_2O peu conductrice non adaptée à l'application des contacts à faible courant. Pour s'affranchir de ce problème, deux solutions sont envisageables. La première consiste en l'ajout d'un élément d'alliage, le plus souvent moins noble que le cuivre, par exemple l'étain, qui va contribuer d'une part à un durcissement du matériau par solution solide, et d'autre part à passiver rapidement la surface. Malheureusement, les bénéfices mécaniques et chimiques obtenus par l'élément d'alliage sont contre-balançés par une perte importante de conductivité électrique. Une autre solution envisageable est le traitement de la surface par implantation ionique qui peut avoir un effet à la fois sur la dureté et la réactivité chimique de la surface. Des premiers travaux semblent montrer que l'implantation d'azote dans le cuivre aurait un effet bénéfique sur la dureté et aussi sur la résistance à la corrosion sous certaines conditions d'implantation, mais l'origine de ces gains de propriétés reste non expliquée.

Les potentialités offertes par l'affinement de la taille de grains et l'implantation ionique sur les propriétés du cuivre, ont été étudiées dans ce travail sur du Cu de pureté commerciale et un bronze commercial monophasé contenant 8 % massique d'étain. Les objectifs étaient les suivants :

- Contribuer à la compréhension des effets des paramètres de déformation plastique sur la structure, la dureté et la stabilité thermique des matériaux (Cu et CuSn8) en mettant en évidence l'impact de l'étain en solution solide sur les mécanismes de nanostructuration et de recristallisation.
- Etudier les transformations de la structure après implantation d'azote dans du Cu et du CuSn8 et d'évaluer l'effet des défauts induits par déformation intense sur les propriétés de la couche implantée.

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres.

Une présentation succincte des propriétés du cuivre et de ses alliages ainsi que leurs principales applications est faite au début du premier chapitre de ce manuscrit. Afin de corréler la microstructure et les propriétés mécaniques et électriques, les différents mécanismes de durcissement structural sont présentés, notamment la nanostructuration par déformation plastique intense. Puis les mécanismes de restauration et de recristallisation dans les alliages de cuivre sont illustrés en s'appuyant sur des données de la littérature. Cette partie se termine par une présentation des mécanismes d'implantation ionique et leurs effets sur les propriétés des matériaux et notamment sur le Cu.

Dans le second chapitre, nous débutons par la description des matériaux de l'étude et des procédés utilisés pour modifier leur structure en volume et en surface. Nous détaillons ensuite les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser l'évolution de leurs microstructures et leurs propriétés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux qui portent sur l'analyse de la microstructure du Cu et du CuSn8 déformés par laminage et par SPD. Il s'agit notamment de corréler les évolutions de dureté obtenues avec les paramètres de déformation utilisés. Nous nous intéressons également à la stabilité thermique des microstructures formées après déformation. Enfin, nous terminons ce chapitre par un modèle

qualitatif permettant de rendre compte de l'évolution de la dureté et de la microstructure avec les paramètres de déformation.

Enfin le quatrième chapitre porte sur l'implantation d'azote dans le Cu et le CuSn8 à l'état recuit et après une déformation intense. Nous exposons les résultats obtenus de l'analyse microstructurale des couches implantées et leur effet sur la dureté de surface.

Chapitre I

Contexte de l'étude

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique réalisée pour ce travail de thèse. Il nous est paru important de commencer par une brève présentation des alliages de cuivre, notamment le Cu et le système Cu-Sn. Nous décrivons ensuite les différents mécanismes de durcissement et les procédés permettant un affinement de la taille de grains par déformation plastique intense. Puis nous rappelons les différents mécanismes de restauration et de recristallisation et leurs effets sur les propriétés.

Le procédé d'implantation ionique utilisé pour traiter la surface des matériaux est également décrit en fin de chapitre.

I.1. Le cuivre et ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont utilisés depuis l'antiquité [1] car ils possèdent une combinaison de propriétés intéressantes (comme la conductivité électrique, et la résistance à la corrosion). Le cuivre est en effet le plus ancien métal utilisé par l'homme qui s'en est d'abord servi pour fabriquer de petits outils [1].

De nos jours, les domaines d'application du cuivre et de ses alliages sont multiples comme l'illustre la figure I.1.

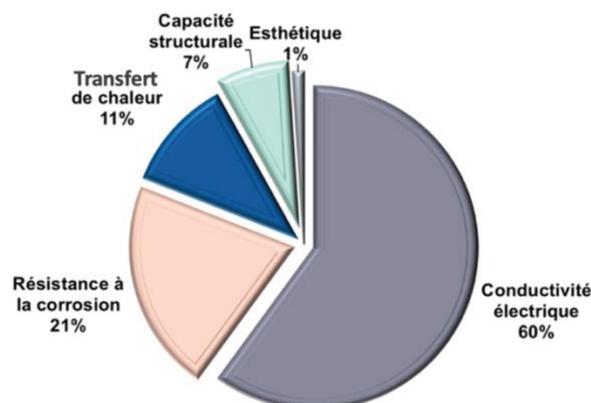


Figure I.1 : Principaux domaines d'application du cuivre et de ses alliages [2].

Le cuivre, du fait de son excellente conductivité électrique a été choisi en 1913 par la Commission Électrotechnique Internationale comme matériau de référence pour établir une échelle relative de conductivité électrique. Ainsi, la conductivité électrique du cuivre standard recuit d'une pureté de 99,90% a été prise par définition comme étant égale à 100% IACS (International Annealed Copper Standard) [3]. La conductivité électrique du cuivre ayant la pureté la plus élevée (99.999%) est égale à 103,06 % IACS [4].

Le cuivre pur présente une résistance mécanique et une résistance à la corrosion insuffisante pour un grand nombre d'applications, mais celles-ci peuvent être améliorées par ajout d'éléments d'alliages. Notons cependant que c'est toujours au détriment de la conductivité électrique.

Les grandes familles d'alliages de cuivre utilisés industriellement sont [5]:

- **Les cuivres faiblement alliés**

Cette dénomination concerne les alliages contenant une faible quantité d'éléments d'addition (< 2,5 % massique). Ces additions permettent d'optimiser le compromis entre les propriétés électriques, thermiques, de résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques.

Un apport d'argent (0,02-1,2 % massique) pourra par exemple améliorer la tenue à chaud du cuivre pur en augmentant sa température d'adoucissement à l'état écroui, (application pour les moteurs électriques) [6].

Une faible addition de chrome (0,5-1,2 % massique) permet d'obtenir un excellent compromis entre conductibilité électrique ou thermique et résistance aux déformations à chaud (application pour les éléments de frein, et les électrodes de soudage par résistance) [2].

- **Alliages de cuivre**

Les laitons sont des alliages de cuivre contenant 5 à 45 % massique de zinc. Ils sont faciles à mettre en œuvre et peuvent contenir d'autres éléments afin de leur conférer certaines propriétés spécifiques. Le laiton est utilisé pour le décolletage, comme l'usinage de pièces sur tour automatique.

Les cupro-aluminiums contiennent entre 4 et 14 % massique d'aluminium avec possibilité d'addition (5%) de fer, nickel ou manganèse. Ils possèdent une bonne résistance à la corrosion chimique, et sont caractérisés par une résistance mécanique élevée.

Les cupro-nickels (contenant de 5 à 44 % massique de Ni) sont caractérisés par une résistance à la corrosion marine élevée ainsi que de bonnes caractéristiques mécaniques.

Les bronzes, sont des alliages de cuivre et d'étain. C'est le premier alliage fabriqué par l'homme dès 3900 avant J.C. Les bronzes présentent toujours une teneur résiduelle en phosphore variant entre 0,03 et 0,3% suite à leur procédé d'extraction et désoxydation par addition du phosphore.

Au-delà de 20 % d'étain l'alliage devient biphasé et sa fragilité augmente en raison de la formation de la phase δ , ainsi il sera utilisé dans des applications particulières (tableau I.1) [7]. D'autres éléments peuvent être ajoutés pour obtenir des propriétés spécifiques (tableau I.2).

Types	% massique en étain	Exemples d'applications
Bronzes monophasés	< 15	Mécanique générale
Bronzes biphasés	Entre 15 et 20	Automobile Architecture Contacteurs électriques
Bronzes à cloches	Entre 20 et 25	Cloches

Tableau I.1 : Exemples d'applications des bronzes CuSn en fonction de leur teneur en étain [5].

Élément ajouté	Caractéristiques
Bronze au phosphore	Plus durs par formation de Cu_3P
Bronze au plomb	Amélioration de l'usinage et de l'étanchéité
Bronze au zinc	Coulables et malléables

Tableau I.2 : Différents éléments ajoutés au bronze et leur principaux effets sur les propriétés [5].

I.2. Le système binaire Cu-Sn

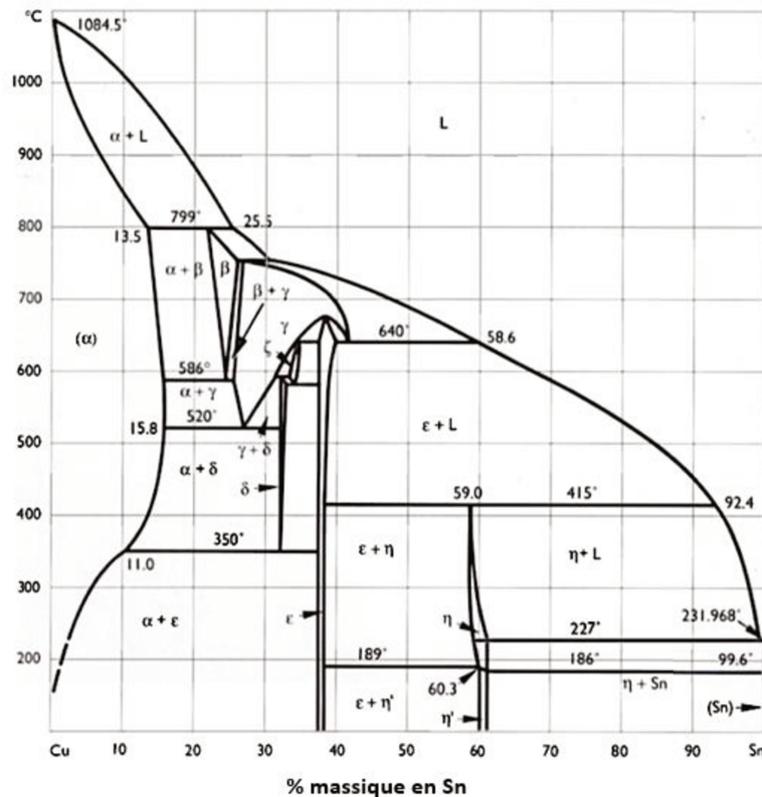


Figure I.2 : Diagramme de phase de l'alliage Cu-Sn [1].

L'étain en solution solide augmente la résistance mécanique du cuivre et lui apporte une meilleure résistance à l'oxydation. Le diagramme d'équilibre du binaire Cu-Sn est représenté dans la figure I.2. La nature des différentes phases solides du diagramme sont définies dans le tableau I.3.

Phase	β	γ	δ	ϵ	η	ξ
Stœchiométrie	$\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$	Cu_3Sn	$\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	Cu_3Sn	Cu_6Sn_5	$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$

Tableau I.3 : Nature des phases solides présentes sur le diagramme d'équilibre Cu-Sn [8].

La solubilité de l'étain dans le cuivre est connue avec précision au-dessus de 520 °C (15,8 % Sn à des températures entre 520 °C et 586°C) mais, au-dessous, la baisse de solubilité n'est décelable qu'après de très longs recuits précédés d'écroissements importants. À 100 °C, la solubilité est pratiquement nulle [9].

La phase α qui est une solution solide de Sn dans le Cu cfc (cubique à face centrée) peut être préservée à T_{amb} par trempe [10]. La figure I.3., illustre l'influence du traitement thermique sur la nature des phases observées. Elle montre que les modes de coulée industrielle peuvent changer la gamme de composition pour laquelle le bronze est monophasé (en recuit normal, la phase α peut être préservée jusqu'à 15% massique d'étain).

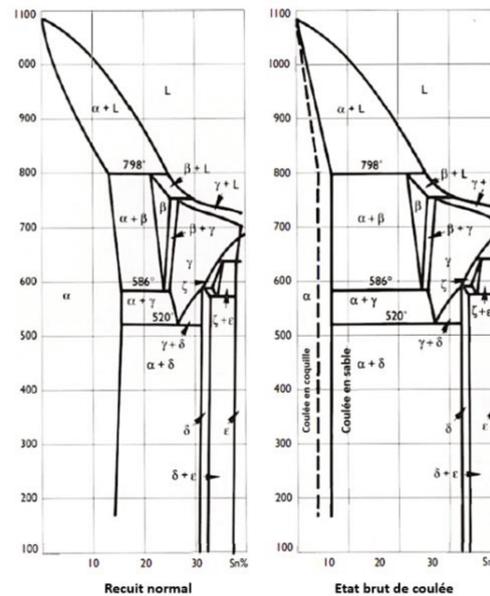


Figure I.3 :Diagramme de phase Cu-Sn selon différents types de refroidissement [1].

1.3. Mécanismes de durcissement

« Durcir » un métal ou un alliage consiste à entraver le mouvement des dislocations qui sont le vecteur de la déformation plastique (on n'aborde pas ici le cas du mâtage). Quatre mécanismes peuvent être mis en place :

1.3.1. Durcissement par écrouissage

Lors d'une déformation plastique faisant intervenir le mouvement des dislocations, celles-ci se multiplient et interagissent entre elles. Ce phénomène, appelé écrouissage, provoque l'augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté du matériau. Le durcissement varie avec la racine carrée de la densité globale de dislocations C lorsqu'elles sont réparties de manière uniforme [11], [12].

$$\tau_c = \alpha GbC^{1/2} \quad I.1$$

Avec α une constante, G et b sont respectivement le module de cisaillement et le vecteur de Burgers du cuivre.

La limite élastique à 0,2% du Cu augmente par exemple de 60 à 350 MPa après 50 % d'écroutissage [2].

1.3.2. Durcissement par affinement de la taille des grains

L'affinement de la taille de grains accroît la limite d'élasticité des matériaux métalliques polycristallins. En appliquant une contrainte les dislocations se déplacent à travers le réseau cristallin pour franchir les obstacles. Les joints entre les grains de différentes orientations confinent les dislocations et limitent leur mouvement.

La loi de Hall et Petch [13], [14] établit la relation entre la taille de grains d et la limite d'élasticité σ_y :

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{-1/2} \quad I.2$$

Avec σ_i la contrainte nécessaire pour le mouvement des dislocations dans un réseau parfait et k une constante qui dépend du matériau. Dans le Cu, les constantes σ_i et K , valent respectivement 20 MPa et 0,14 MPa.m^{1/2} [15].

1.3.3. Durcissement par précipitation

La précipitation est une transformation de phase dans une solution solide sursaturée et métastable [16].

La formation des précipités est obtenue en trois étapes: le traitement de mise en solution, la trempe et le vieillissement. Les précipités formés peuvent être cohérents ou incohérents avec la matrice. Suivant leur taille et leur dispersion, ils seront contournés ou bien cisailés par les dislocations. Quel que soit le mécanisme de franchissement des précipités, la contrainte nécessaire pour le déplacement des dislocations sera plus importante et ainsi la limite élastique plus élevée.

Par exemple dans l'alliage Cu-1Cr-0.1Zr (% massique), des précipités riches en Cr formés suite à un traitement de vieillissement sont à l'origine d'une augmentation de dureté de 0,5 à 1,5 GPa [17].

1.3.4. Durcissement par solution solide

Ce durcissement est obtenu par l'introduction dans la matrice d'atomes en site interstitiel ou substitutionnel. Il est dû à l'interaction entre atomes de soluté et dislocations sur lesquelles ils exercent une force d'ancrage.

Plusieurs phénomènes sont alors combinés pour freiner le mouvement des dislocations dans le cristal, le plus important étant l'effet de taille. La présence des atomes de soluté dans une solution solide crée une distorsion locale du réseau cristallin interagissant avec le champ de contraintes associé aux dislocations. Généralement, plus la différence de taille entre les atomes de la matrice et le soluté est grande, plus l'effet de durcissement par solution solide est important.

Ainsi, plusieurs éléments solubles dans le cuivre, comme le nickel (100%), le zinc (34,6 % massique) ou l'étain (15 % massique) peuvent contribuer à l'augmentation de sa résistance mécanique.

La figure I.4 illustre l'impact de la teneur de différents éléments d'alliage en solution solide de substitution sur la limite élastique du cuivre.

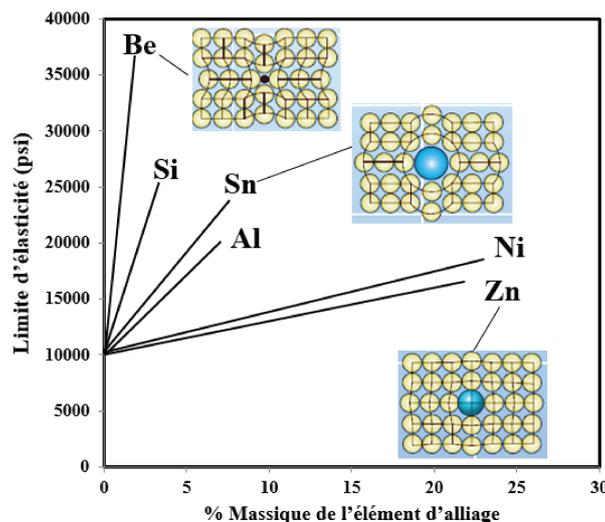


Figure I.4 : Effet de différents éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques du cuivre (d'après [18]).

1.3.5. Exemples de compromis entre conductivité électrique et propriétés mécaniques

Comme évoqué précédemment, certains éléments d'alliage permettent d'augmenter la résistance mécanique du cuivre. Cependant ils dégradent la conductivité électrique dans des proportions plus ou moins importantes selon leur nature, leur concentration et leur localisation dans la microstructure (solution solide, précipitation ou ségrégation).

La figure I.5 montre les compromis entre résistance mécanique et conductivité électrique pour les principaux alliages. En ce qui concerne les bronzes, la conductivité électrique chute drastiquement lorsque la teneur en étain augmente. L'ajout de 1% d'étain induit en effet une perte de plus de 50% de conductivité électrique par rapport au cuivre pur, et pour 2% d'étain, la perte est supérieure à 70%.

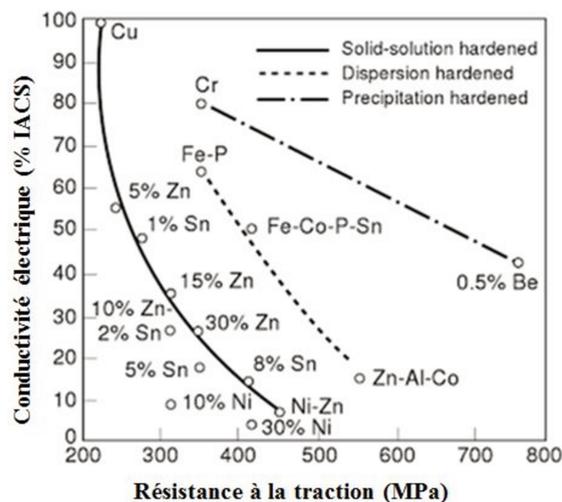


Figure I.5 : Conductivité électrique en fonction de la résistance à la traction du cuivre et de ses alliages à l'état recuit [4].

1.4. Affinement de la taille de grains par déformation plastique intense

Les déformations plastiques intenses ou hyperdéformations permettent d'obtenir classiquement une taille de grains comprise entre 100 nm et 1 μm dans les alliages métalliques et de former ainsi des structures dites « Ultra Fine Grained structure ; UFG » [19]. Ce type de déformations plastiques intenses « Severe Plastic Deformation ; SPD » est généralement

obtenu par des procédés spéciaux où une forte pression hydrostatique (>1GPa) est appliquée afin de pouvoir déformer fortement sans endommagement [20].

Il existe plusieurs techniques de déformation plastique intense, citons par exemple la torsion sous pression intense « High Pressure Torsion ; HPT », l'ECAP « Equal Channel Angular Pressing » [21], [22], l'ARB « Accumulated Roll Bonding » [23] ou le TE « Twist Extrusion » [24]. Seule la méthode de HPT utilisée dans ce travail sera décrite par la suite.

1.4.1. High Pressure Torsion

Les premiers principes scientifiques de la combinaison de la compression et la torsion (SPD) furent introduites par Bridgman en 1930 [25]. Durant les années 90 elle a été adaptée pour la déformation intense des métaux dans le but de former des nanostructures.

Cette technique consiste à placer un échantillon sous forme de disque entre deux enclumes (figure I.6). Une pression hydrostatique de 1 à 10GPa est appliquée en même temps qu'une déformation par torsion est induite par la rotation de l'une des deux enclumes. Notons que la déformation en cisaillement n'est pas homogène dans le disque. Elle est nulle au centre et augmente en fonction du rayon pour devenir maximale sur les bords du disque.

Si on néglige la déformation en compression et l'écoulement radial alors, la déformation en cisaillement γ à une distance r du centre du disque d'épaisseur h après N nombre de tours de l'enclume est donnée par la relation suivante [26] :

$$\gamma = \frac{2\pi Nr}{h} \quad I.3$$

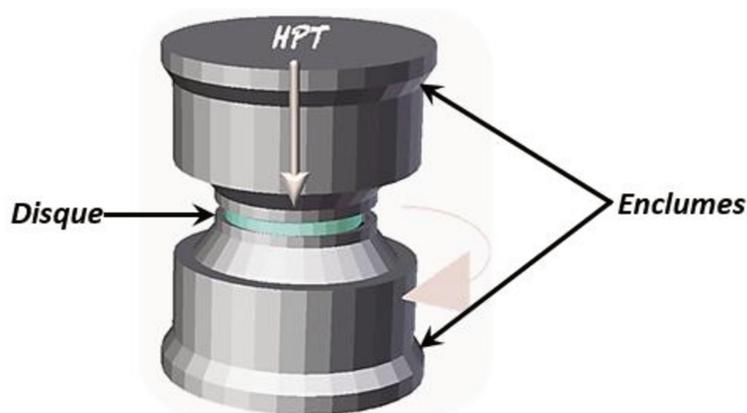


Figure I.6 : Représentation schématique du procédé HPT.

Les microstructures résultantes dépendent de différents paramètres tels que la vitesse de déformation, la pression, la température et la composition du matériau.

1.4.2. Évolution de la microstructure au cours de la déformation intense des métaux

L'affinement des microstructures par hyperdéformation résulte de l'apparition de nouveaux joints de grains à fortes désorientations. Le mécanisme responsable de ce phénomène est la formation de cellules de dislocation et la fragmentation des grains [20].

Plusieurs études ont permis d'expliquer les différentes structures de grains produites durant la déformation plastique intense.

Dans les premiers stades de la déformation, la forme des grains change et la densité de dislocations augmente (figure I.7.a et b).

Lors de l'application de déformations plus importantes, une accumulation de dislocations a lieu conduisant à l'apparition de sous-structures (Figure I.7.c).

Ainsi, les grains se divisent en blocs de cellules de dislocations [21]–[24]. L'accumulation des dislocations forme des murs de dislocations entre lesquels les désorientations s'accroissent. Dans un grain initial, apparaissent ainsi des domaines d'orientation différente qui peuvent conduire à la formation de nouveaux grains (Figure I.7.e).

Ce phénomène continue jusqu'à atteindre un équilibre entre la création et l'annihilation de dislocations (principalement aux joints de grains). Une fois ce régime stationnaire atteint, il n'y aura plus de changements importants de la taille moyenne des grains [20] (Figure I.7.f).

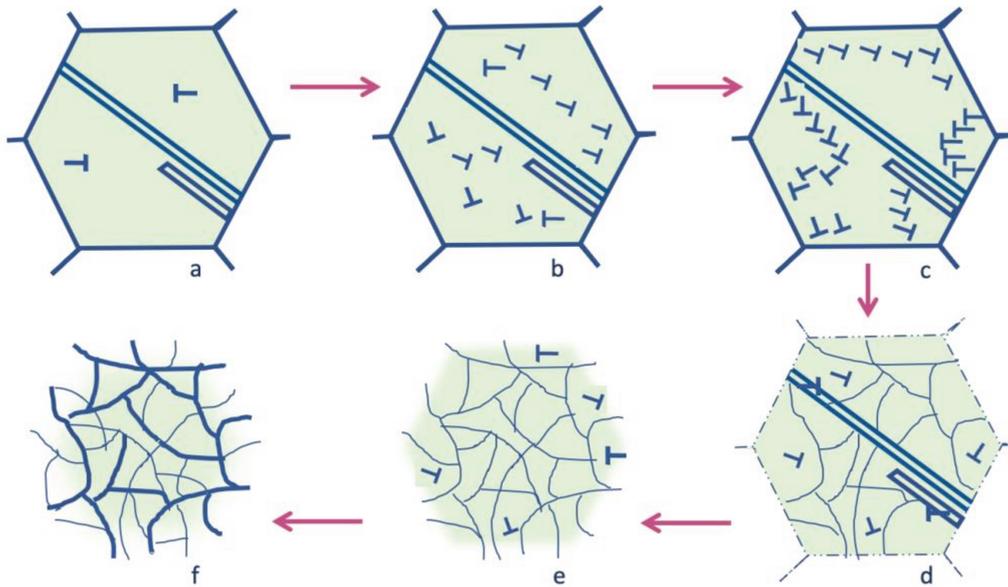


Figure I.7: Schéma illustrant l'affinement des microstructures par HPT (D'après [31]).

1.4.3. Effet sur la microstructure et la dureté du cuivre

En 1979, Erbel [32] a étudié l'évolution de la microstructure du cuivre (99,9%) intensément déformé par HPT (figure I.8). Il a observé une taille moyenne de grains de 250 nm, une densité de dislocations élevée et des joints de grains à fortes désorientations après avoir appliqué une déformation $\gamma=170$.

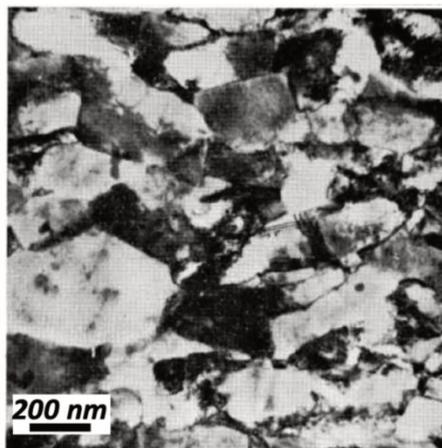


Figure I.8 : Première observation en MET du cuivre (99,9%) déformé par HPT ($\gamma=170$) [32].

Almazroue et al ont trouvé des grains de taille allant de 280 à 750 nm pour du cuivre OFHC « Oxygen Free High Conductivity » déformé par HPT (P=6 GPa, h=1 mm) en

appliquant diverses rotations ($N=1/4$ à 10) [33]. Et dans une autre étude sur du cuivre pur (99,97%) [34], An et al ont observé une taille de grains de 140 nm aux bords des disques déformés par HPT ($P=6$ GPa, $h=0,85$ mm, $N=1$). Oberdorfer et al [35], ont obtenu une taille de grains supérieure de l'ordre de 209 nm pour du Cu pur 99,995 % massique déformé par HPT ($P=2,2$ GPa, $N=6$). D'une manière générale, les valeurs caractéristiques de la taille de grains pour le cuivre après déformation intense par HPT sont comprises entre 100 et 300 nm [34], [36]–[40].

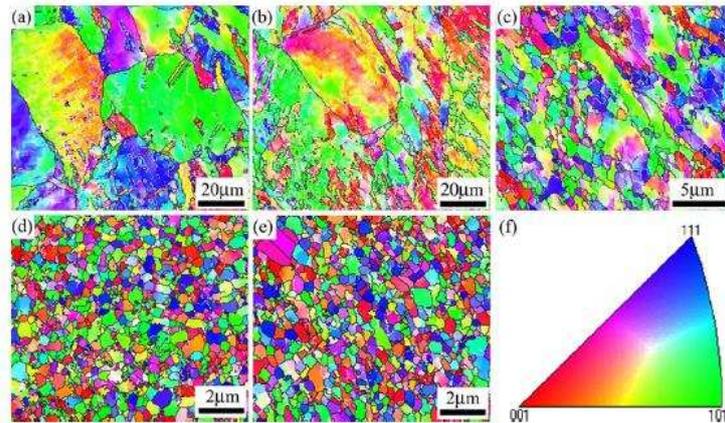


Figure I.9 : Images EBSD de la microstructure d'un Cu pur (99,97%) déformé par HPT (6 GPa, $h=0,85$ mm) ; (a-b-c) au centre d'un disque de rayon r , après 1, 2 et 5 rotations, et après une seule rotation (d) à une distance $(\frac{1}{2}r)$ et (e) au bord du disque [34] ;

L'affinement de la structure par HPT a été montré par An et al [34] en réalisant des cartographies par EBSD à différentes positions sur un disque de cuivre après différents nombres de rotation (figure I.9). Les micrographies I.9.a, b et c montrent la microstructure au centre du disque après 1, 2 et 5 rotations. On constate effectivement que la taille de grain diminue lorsque le nombre de rotation augmente, et donc lorsque le taux de déformation augmente. Les micrographies I.9.a, d et e, réalisées respectivement au centre, à $r/2$ du centre et au bord du disque de rayon r , après une seule rotation, rendent compte quant à elles de l'inhomogénéité radiale de la microstructure obtenue avec ce type de déformation (voir équation I.3).

D'autres études ont été réalisées sur la microstructure du cuivre (99,99%) après déformation HPT. Mais cette fois-ci pour évaluer son évolution avec la déformation appliquée [41]. Comme l'illustre la figure I.10, la taille des structures diminue avec la déformation pour arriver à une valeur de saturation autour de 200 nm.

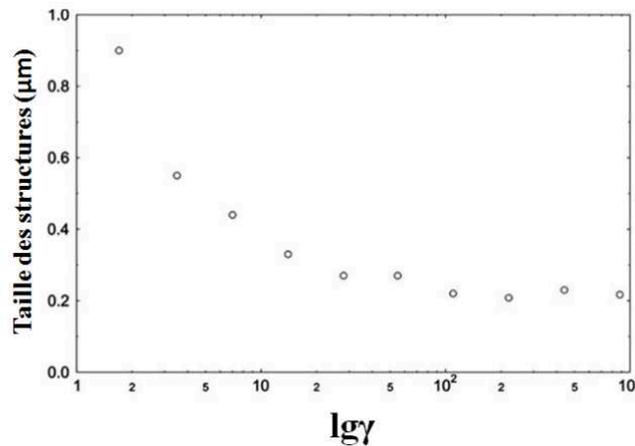


Figure I.10 : Taille moyenne des éléments de la microstructure en fonction de γ déterminée à partir des micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés du Cu (99,99%) déformé par HPT (2 GPa, T_{ambiante} et $h=0,8$ mm) [41].

Les différences de taille de grains rapportées par les différents auteurs ont probablement pour origine des différences sur la température, le taux et la vitesse de déformation, ou bien encore sur la pureté du matériau déformé.

Au-delà de l'affinement de la taille de grains, d'autres spécificités microstructurales peuvent se développer comme des sous-structures de dislocations, de mâcles, de la précipitation ou des ségrégations au niveau des joints de grains [42].

La figure I.11.a montre par exemple la présence de mâcles, pointés sur l'image par une flèche, dans du cuivre déformé par HPT, ainsi que la formation d'une structure de grains bimodale (confirmé par la distribution de la taille de grains dans la figure I.11.b montrant la formation des grains fins entre 100 et 300 nm et de grains de dimension supérieure à 1 μm). Les auteurs attribuent cette distribution bimodale à de la recristallisation dynamique induite par une élévation de la température du matériau durant la déformation.

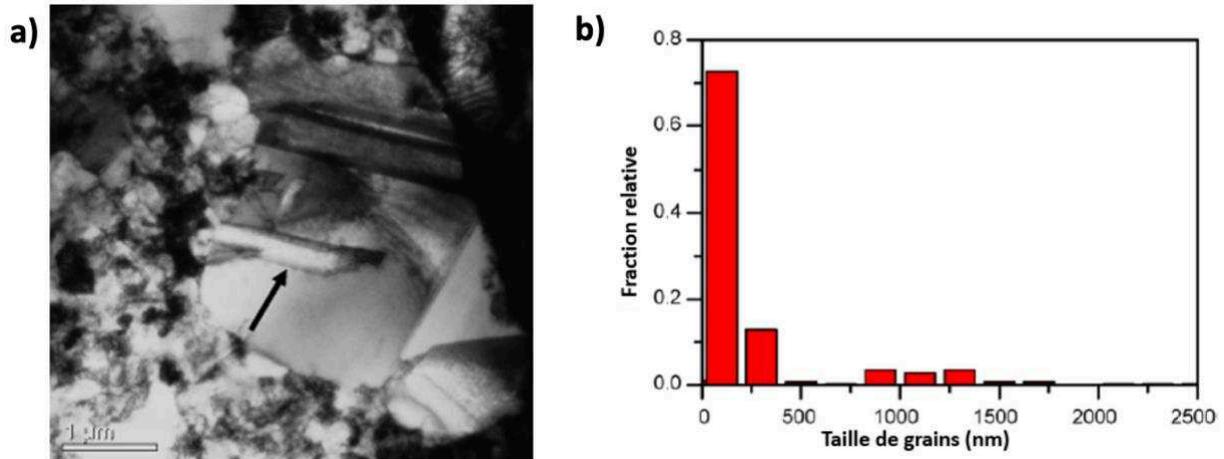


Figure I.11 : a) Image TEM montrant la formation des mâcles (indiqué par la flèche noire) et b) la distribution de taille de grains d'un échantillon de cuivre pur (99,98 %massique) déformé par HPT (6GPa, 5 tours, T_{ambiante} et $h=0,8$ mm) [43].

La figure I.12 montre l'influence du nombre de rotations appliquées par HPT sur la dureté du cuivre. Comme cela a été expliqué précédemment, celle-ci augmente du centre du disque vers les bords extérieurs pour un même nombre de rotation, et augmente pour une même position sur le disque, avec le nombre de rotation. On constate par ailleurs que la dureté n'évolue plus, atteignant une saturation, au-delà d'une certaine valeur critique de déformation. Ceci s'explique par l'équilibre qui s'instaure entre la génération des défauts et les mécanismes de restauration.

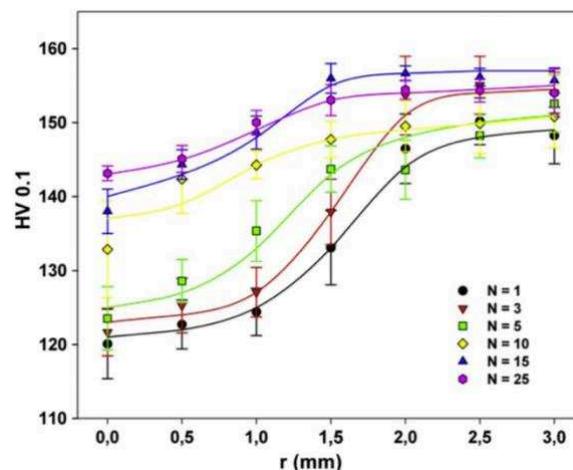


Figure I.12 : Évolution de la microdureté du cuivre (99,95 % massique) déformé par HPT (4 GPa, T_{ambiante} et $h=0,3$ mm) en fonction du nombre de rotations N et de la distance au centre du disque « r » [36].

Les valeurs typiques de dureté obtenues à saturation pour le cuivre après déformation intense sont comprises entre 130 et 180 HV [34], [37], [38], [43].

1.4.4. Effet de la température et de la vitesse de déformation

- **Effet de la température :**

La température à laquelle est réalisée la déformation influe fortement sur la microstructure finale du matériau.

Pippan et al [44] ont réalisé des essais sur du nickel polycristallin à différentes températures (417, 72 et -196°C). Ils ont représenté (figure I.13) l'évolution du moment de torsion en HPT en fonction de la déformation équivalente ($\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi rN}{h\sqrt{3}}$) pour les différentes températures de déformation. Quelle que soit la température, le moment de torsion augmente avec la déformation jusqu'à atteindre une saturation. Cette saturation est obtenue d'autant plus rapidement que la température est élevée, mais la valeur à saturation est au contraire d'autant plus importante que la température est faible. La valeur du moment de torsion reflétant la taille de grains induite par la déformation, il apparait donc que la température joue un rôle important à la fois sur la taille de grains à saturation et sur le taux de déformation nécessaire pour aboutir à cette saturation.

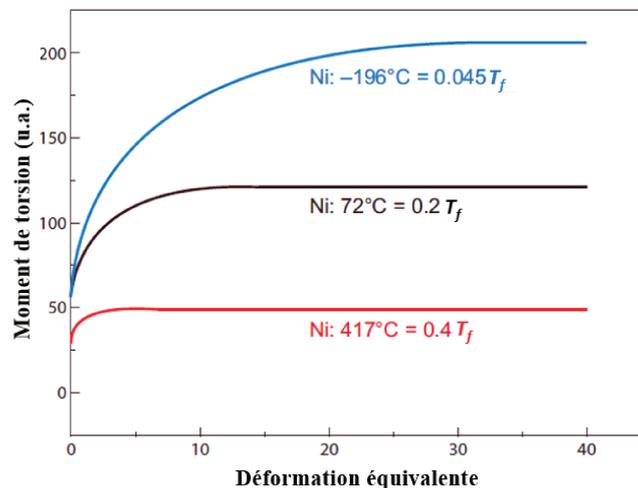


Figure I.13 : Évolution du moment de torsion en fonction de la déformation équivalente appliquée par HPT mesuré lors de la déformation du nickel à 417, 72 et -196°C « T_f désigne le point de fusion du matériau » [44].

K. Edalati a également étudié l'influence de la température de déformation par HPT sur différents métaux [45]. Ses résultats montrent également que la taille de grains obtenue est plus petite lorsque les métaux sont déformés à une température cryogénique (100K) par rapport à ce qui est obtenu à température ambiante. Il montre également que la déformation des métaux possédant une température de fusion T_f plus élevée conduit à un affinement de la structure plus important et donc à une dureté plus élevée. En effet, la mobilité des défauts induits par la déformation est d'autant plus faible à une température donnée que la température de fusion du métal est élevée, ce qui ralentit les phénomènes de recristallisation dynamique.

Dans une autre étude, Bachmaier et al [46] ont également montré que la microstructure de saturation de l'alliage Al-3% massique Mg change selon la température à laquelle est effectué le procédé HPT. On observe clairement dans la figure I.14 que la taille de grains augmente avec la température de déformation et que la dureté suit une tendance inverse.

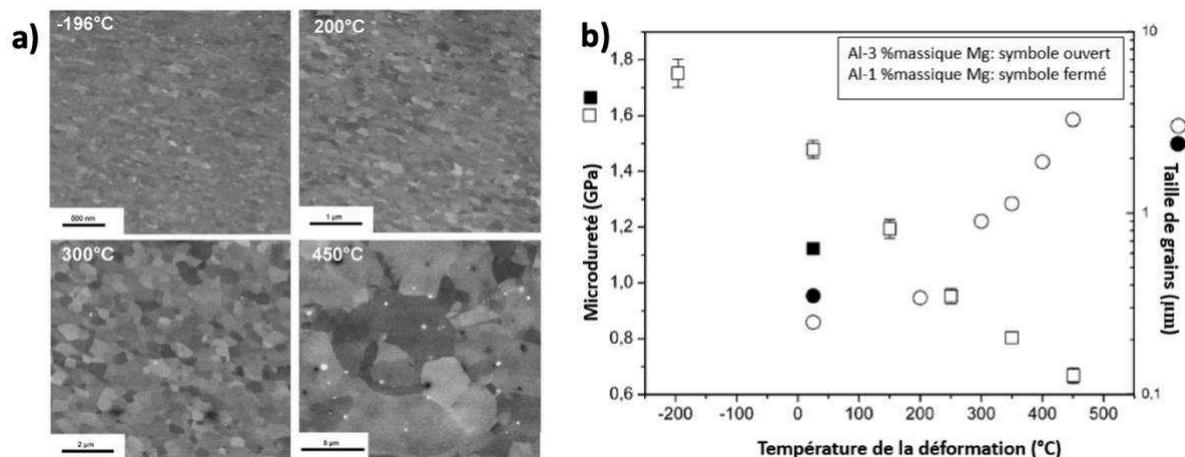


Figure I.14 : a) Microstructure d'un alliage Al-3massique%Mg déformé à -196, 200, 300 et 450 °C et b) sa microdureté et sa taille de grains en fonction de la température de déformation [46].

- **Effet de la vitesse de déformation :**

Dans les matériaux sujets au mâclage à basse température comme le cuivre, la vitesse de déformation peut affecter fortement les microstructures et les propriétés.

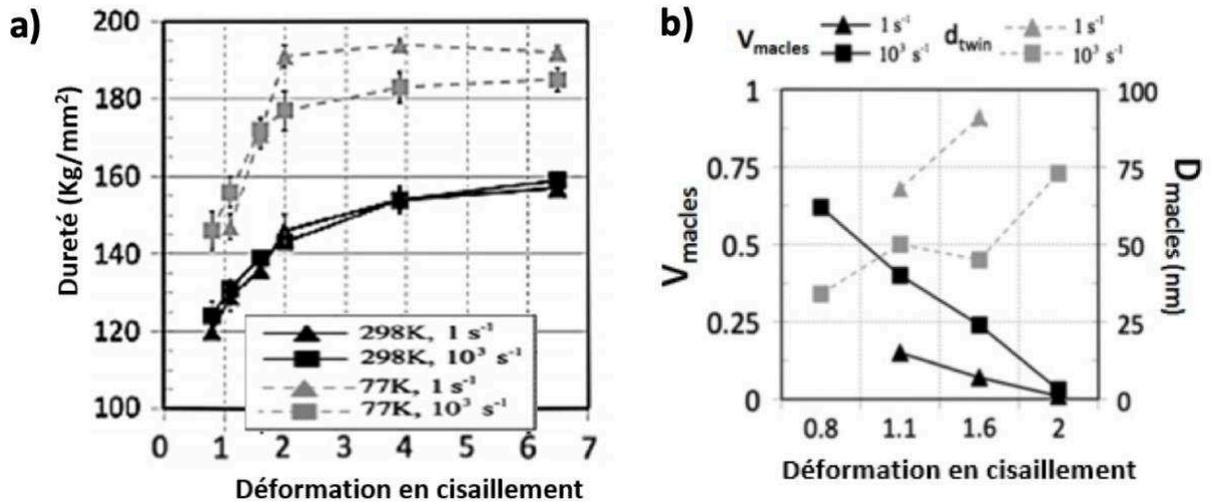


Figure I.15 : Evolution (a) de la dureté du cuivre (99,99%) déformé à la température cryogénique (77 K) et proche ambiante et (b) de la fraction volumique des mâcles et la distance moyenne inter-mâcles à 77 K en fonction de la déformation [47].

Saldana et al ont étudié l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur du cuivre pur (99,99%) [47]. La figure I.15.a présente l'évolution de la dureté en fonction de la déformation en cisaillement effectuée à 77K et 298 K et avec deux vitesses de déformation ($\dot{\epsilon} \sim 1$ et $10^3 s^{-1}$). Pour les deux températures, la dureté augmente en fonction de la déformation en cisaillement appliquée jusqu'à atteindre une saturation. Notons, comme cela a été évoqué précédemment, que la valeur de dureté à saturation est plus élevée pour la déformation réalisée à basse température à cause d'un ralentissement des mécanismes de restauration des dislocations. L'effet de la vitesse de déformation est différente selon la température puisqu'elle n'impacte pas la dureté du cuivre à 298 K, alors qu'elle apparait sensiblement plus élevée à saturation à 77 K lorsque la vitesse de déformation est plus faible. Dans le même travail, Saldana et al se sont intéressés à l'évolution de la fraction volumique de mâcles et de la distance inter-mâcles en fonction de la déformation en cisaillement à 77 K et aux deux vitesses de déformation ($\dot{\epsilon} \sim 1$ et $10^3 s^{-1}$) (figure I.15.b). Ils ont conclu qu'une plus grande densité de mâcles se forme lors de la déformation à des vitesses élevées ($10^3 s^{-1}$). De plus, la présence de mâcles semble plus prononcée à des déformations en cisaillement plus faibles.

Notons que Zhang et al, ont préparé par déformation plastique dynamique à température de l'azote liquide [48] un alliage de Cu-Ag nano-mâclé. Les mâcles dans la structure peuvent bloquer le mouvement des dislocations en influant très peu sur la conductivité électrique. Ceci

permet de produire un matériau combinant à la fois une bonne résistance mécanique et une bonne conductivité électrique.

Dans un autre travail [49], Zhang et al, ont montré que la déformation plastique se fait par mâclage à des températures cryogéniques et des vitesses de rotation élevée (10^3 s^{-1}) quelle que soit la valeur de l'énergie de fautes d'empilements (EFE) d'un alliage Cu-Al. Mais dans le cas de la déformation à température ambiante et à des vitesses de déformation faibles ($<10^{-1} \text{ s}^{-1}$), le mécanisme de mâclage ne se déclencherait que pour des alliages ayant une EFE inférieure à 50 mJ.m^{-2} .

L'effet de la vitesse de rotation en HPT sur la dureté et la structure n'a pas été beaucoup étudié. Citons les travaux de Serre et al [50], réalisés sur un alliage de magnésium AZ31 déformé à trois vitesses de rotation différentes (0,5 - 1 et 2 rotations par minutes ; rpm) à une température de 180°C (Figure I.16). Ils montrent que la fraction surfacique de grains de taille inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ et la dureté mesurée augmentent avec la vitesse de déformation. Une déformation plus rapide ralentit donc la croissance des grains au cours de la recristallisation dynamique.

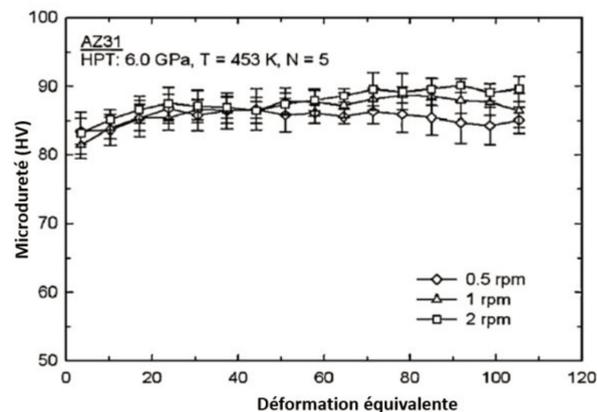


Figure I.16 : Évolution de la dureté en fonction de la déformation appliquée par HPT (6 GPa-5 rotations et T=453K) sur un alliage AZ31 à 3 différentes vitesses de rotation (0,5-1 et 2rpm) [50].

1.4.5. Effet des éléments de soluté sur l'évolution de la dureté et de la microstructure du cuivre hyperdéformé

L'effet de l'hyperdéformation des alliages de cuivre est fortement influencé par les atomes de soluté [51], [52]. Comme expliqué précédemment, la taille de grains à saturation peut être reliée au phénomène d'équilibre entre la génération de dislocations et leur restauration

durant une déformation. Généralement les paramètres qui affectent la mobilité des dislocations sont l'énergie de faute d'empilement (EFE), et le durcissement par solution solide.

En effet il est bien connu que l'EFE affecte les mécanismes de restauration dynamique et l'affinement des grains mais il y a plusieurs avis concernant la taille de grains à saturation.

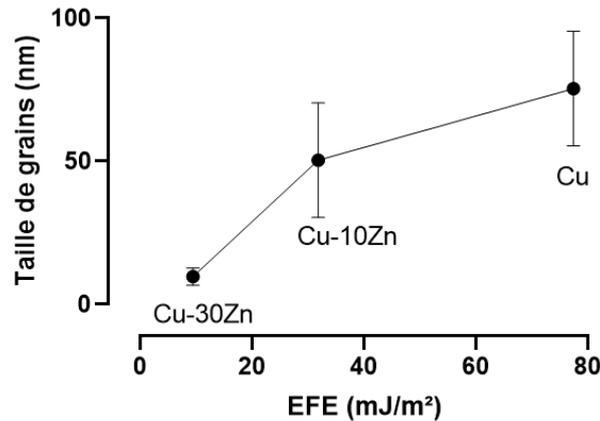


Figure I.17 : Taille moyenne de grains mesurée par MET dans du cuivre et des alliages Cu-10% massique Zn et Cu-30% massique Zn déformés par HPT (D'après [53]).

Selon Zhao et al, la taille de grains moyenne des alliages Cu-Zn est contrôlée par la valeur d'EFE. Ils montrent dans la figure I.17 que l'ajout en solution solide de zinc au cuivre diminue l'EFE qui peut être corrélé à une diminution de la taille de grains. L'effet du zinc en solution solide dans le cuivre a donc un effet important sur la dureté (tableau I.4).

Matériau	Microdureté Vickers (disque de rayon r)		
	0	(1/2) r	1 r
Cu	145±15	155±3	168±5
Cu-Zn 10% mas	158±26	232±2	266±2
Cu-Zn 30% mas	272±2	296±12	298±8

Tableau I.4 : Valeur moyenne de la microdureté Vickers à 3 différentes positions de disque de cuivre et de laiton après HPT (P=6 GPa, h=0,8 mm, N=5 à T ambiante et r=5 mm) [52].

Selon une autre étude basée sur du broyage mécanique [54], une valeur plus petite de l'EFE rend plus difficile le phénomène de recombinaison des dislocations et leur glissement, gênant ainsi le processus de restauration, formant ainsi une taille de grains plus petite. Pour cela les auteurs ont établi un modèle de dislocations reliant l'EFE (E_{FE}) et d_{min} (la taille de grains minimale) selon l'équation suivante :

$$\frac{d_{min}}{b} = A \left(\frac{E_{FE}}{Gb} \right)^{0,5} \quad I.4$$

Avec b le vecteur de Burgers, A une constante et G le module de cisaillement. Ce modèle a été appliqué aux matériaux déformés par HPT [55].

Toutefois, une taille de grains assez similaire a été obtenue en déformant du Ni, Cu et Ag à des températures identiques possédant respectivement une haute, moyenne et faible EFE [44], contredisant ainsi l'effet de l'EFE sur la taille de grains à saturation.

Edalati et al., ont suggéré que d_{min} n'est pas contrôlé par l'EFE mais par la taille de l'atome de soluté affectant ainsi la mobilité des dislocations [56].

De plus, l'étude de l'effet de la solution solide des alliages Cu-5 at% Sn, Cu-5at% Zn et Cu-30 at% Zn [57] a permis d'établir que la taille de grains à saturation n'est pas contrôlée par l'EFE mais par le concept classique de durcissement par solution solide basé sur l'effet de taille des atomes de solutés puisque la déformation des alliages ayant même EFE (CuZn5 et CuSn5) n'aboutit pas à la même d_{min} (tableau I.5).

Alliages	EFE (mJ.m ⁻²)	Dureté après HPT(HV)	d_{min} (nm)
CuZn5	43	183 ±7	304±142
CuZn30	14	251±7	100±20
CuSn5	40	279±9	62±26

Tableau I.5 : Énergies des fautes d'empilements, la dureté après déformation HPT et taille de grains de saturation des alliages CuZn5, CuZn30 et CuSn ($\gamma=290$) [57].

Plusieurs paramètres contrôlent donc l'évolution des propriétés mécaniques qui dépendent de l'affinement de la microstructure. La dureté dépend du taux de déformation mais

elle est influencée par les mécanismes de production et d'annihilation de défauts, elle peut donc être exprimée en fonction de deux termes (eux-mêmes dépendant de la déformation):

- Le premier est lié à la contribution de la production de dislocations, de joints de grains formés et de la composition du matériau déformé (effet de la solution solide ou bien des précipités).
- Et le second est lié à l'annihilation des dislocations (recristallisation dynamique).

1.5. Mécanismes de restauration et recristallisation

Lors d'une déformation plastique « à froid », le métal écroui emmagasine une certaine quantité d'énergie, due aux dislocations, cellules de dislocations, nouveaux joints de grains et défauts ponctuels qui se sont accumulés au cours de la déformation. On dit que le métal est dans un état thermodynamiquement instable. Cette énergie stockée est la force motrice des phénomènes qui se déroulent au cours de la restauration et de la recristallisation qui se produisent lorsqu'on élève ensuite la température (recuit).

1.5.1. La restauration

Cette étape se produit à une température relativement basse, inférieure à celle de la recristallisation (inférieure à $0,2-0,3T_f$). Elle ne correspond pas un changement microstructural unique mais à une série d'évènements qui sont schématisés sur la figure I.18. Elle est définie par la diminution du nombre de défauts ponctuels, de la densité de dislocations et leur réarrangement en configuration de plus basse énergie sans modification notable de la microstructure. Ce processus durant lequel des sous-grains se forment est nommé polygonisation. Enfin les sous-joints migrent (accroissement de la taille moyenne des sous-grains) pour atteindre une structure minimisant l'énergie emmagasinée.

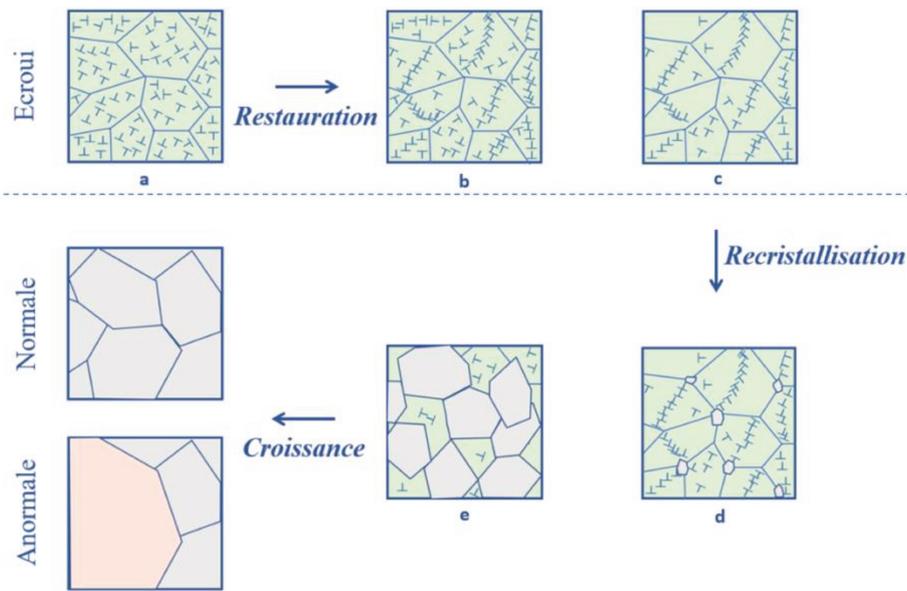


Figure I.18: Les différentes étapes de restauration (d'après [58]): (a) nœuds de dislocations ;(b) formation des cellules ;(c) annihilation des dislocations au sein des cellules ; et de recristallisation (d) formation des sous-grains et (e) croissance de sous-grains.

La restauration est dépendante de plusieurs facteurs comme la déformation appliquée, la température de recuit, la présence des précipités, et l'énergie de faute d'empilement des matériaux. Elle est plus rapide si l'énergie emmagasinée est plus élevée.

1.5.2. La recristallisation

A une température plus haute que celle de la restauration (généralement entre 0,3 et 0,5 T_r) [59], le phénomène de recristallisation se déclenche. Il est caractérisé par la formation de nouveaux grains avec une densité de défauts minimum et la migration des joints de fortes désorientations. Il ne se reproduit qu'à la suite d'une déformation critique, et plus l'écroutissage est faible plus la température nécessaire pour la recristallisation est élevée.

La restauration et la recristallisation sont deux processus concurrents puisqu'ils sont tous les deux initiés par la même force motrice (densité de défauts cristallins). Plus la restauration est importante plus la force motrice de la recristallisation diminue. Ce qui peut influencer la nature et la cinétique de recristallisation. L'évolution au niveau microstructural est illustrée sur la figure I.18.

Comme pour la restauration, la cinétique dépend de la température, de la taille de grains, des particules de seconde phase et des éléments de soluté.

- **Les mécanismes de la recristallisation**

En général, la recristallisation est divisée en 2 stades : la germination et la croissance. La vitesse de recristallisation V (fraction volumique recristallisée par unité de temps), s'écrit sous la forme [60] :

$$dV/dt = \dot{N} \times G \quad 1.5$$

Où \dot{N} désigne le nombre de germes de nouveaux grains par unité de temps et G leur vitesse de croissance volumique.

Germination

Un germe de recristallisation est un petit grain à densité de dislocations très faible capable de grossir par migration des joints d'assez forte désorientation qui le délimitent.

Les germes sont des cristallites possédant :

- Une taille critique pour qu'ils soient considérés comme thermodynamiquement stables.
- Une désorientation importante avec la matrice.

Les sites de germination sont généralement des défauts comme les bandes de cisaillement, le voisinage des particules de seconde phase ainsi que les zones proches des joints de grains.

Croissance

Les cristallites qui ont acquis une désorientation et une taille critique peuvent croître pour diminuer l'énergie totale.

La mobilité des joints dépend :

- De la température
- De la désorientation du grain par rapport à la matrice
- De la pureté du métal.

Croissance anormale (ou recristallisation secondaire)

Après recristallisation, on observe parfois la croissance d'un petit nombre de grains (sans nouvelle germination) au dépend des autres. D'où le nom souvent utilisé « recristallisation secondaire ou anormale ». La force motrice est la minimisation de l'énergie interfaciale associée aux joints de grains.

Formation des mâcles durant la recristallisation

Lors de la recristallisation de certains matériaux (notamment ceux possédant une moyenne ou faible énergie de fautes d'empilements structure CFC comme le cuivre et ses alliages), des mâcles de recuit apparaissent. Il a été proposé que ces mâcles se forment aux coins des grains en croissance et que ce processus s'accompagne d'une minimisation de l'énergie interfaciale des joints de grains [61], [62].

- **Effet de la solution solide sur la restauration et la recristallisation**

Les éléments d'addition en solution solide :

- Ralentissent le réarrangement des dislocations et donc retardent la restauration.
- Ralentissent la vitesse de recristallisation en diminuant la vitesse de croissance des grains. En effet, ils affectent la mobilité des joints de grains [63].

1.5.3. Évolution des propriétés lors de la restauration et la recristallisation.

La restauration est accompagnée d'une diminution de la résistivité électrique. Le changement au niveau de la microstructure qui se produit durant la restauration affecte aussi les propriétés mécaniques.

Dans la plupart des cas, les propriétés mécaniques vont évoluer fortement lorsque la recristallisation débute : la limite élastique (et la dureté) chute, alors que la ductilité croît.

L'évolution qualitative des propriétés mécaniques, électriques et microstructurales est illustrée dans la figure I.19.

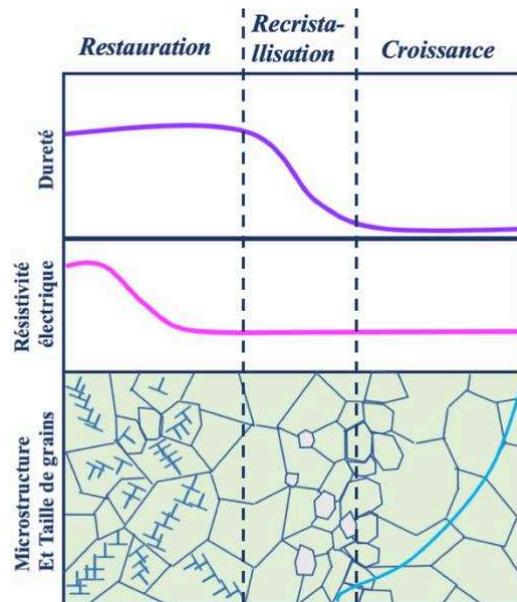


Figure I.19 : Évolution des propriétés au cours de la restauration, recristallisation et croissance des grains (D'après [5]).

Libération de l'énergie emmagasinée

Durant la déformation plastique d'un métal, une partie de l'énergie est stockée sous forme de défauts dans la microstructure. Lors d'un traitement thermique cette énergie peut être complètement ou partiellement libérée.

La quantification de l'énergie emmagasinée peut se faire par des mesures calorimétriques. Pour une grande précision, on utilise des calorimètres différentiels à haute sensibilité comme le calorimètre différentiel à balayage (DSC : differential scanning calorimetry) [64], [65].

L'énergie libérée durant les analyses DSC est directement reliée aux changements microstructuraux comme la diminution de la densité de dislocations ou bien la croissance des grains. La DSC est d'un grand intérêt pour étudier la stabilité thermique des matériaux à grains ultrafins [65].

De nombreuses études de la stabilité thermique du cuivre déformé ont été effectués à l'aide d'analyses par DSC [47] – [52].

La figure I.20 montre la relation entre l'énergie emmagasinée et la déformation appliquée établie par Cao et al, sur du Cu OFHC déformé par ECAP. Elle est de 0,56 J/g (1 passe) puis atteint la saturation pour une valeur d'environ 0,95 J/g au-delà de 4 passes.

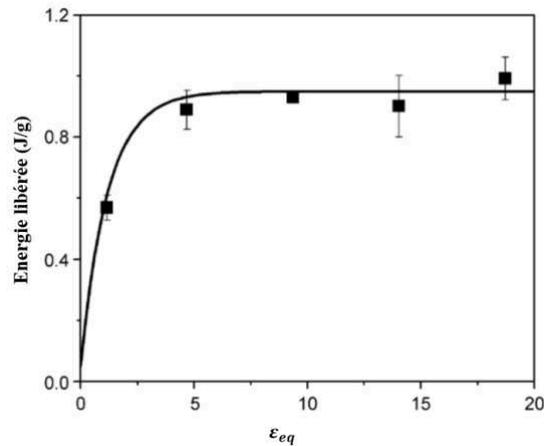


Figure I.20 : Évolution de l'énergie libérée par analyse DSC du cuivre OFHC déformé par ECAP en fonction de la déformation équivalente appliquée « ϵ_{eq} » [66].

Dans leur étude sur l'alliage Cu-1,49%pds Si, Jiang et al ont montré que l'énergie libérée durant l'analyse DSC ($0,85-1,50 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est d'autant plus élevée que le nombre de tours HPT est grand. A l'inverse, la température de recristallisation diminue avec le taux de déformation [37] (figure I.21). Ils ont calculé une énergie d'activation de 0,98 eV pour la recristallisation du cuivre. Une énergie d'activation peut être mesurée par les analyses DSC. Celle-ci correspond à l'énergie d'activation de la mobilité des joints de grains et de la germination des cristallites durant la recristallisation du matériau étudié [60].

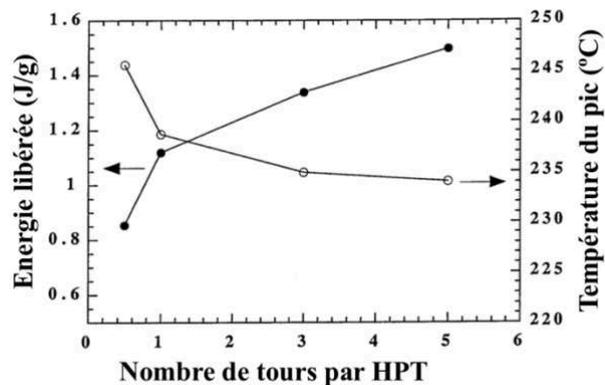


Figure I.21 : Variation de l'énergie libérée et de la température du pic de recristallisation obtenu par analyse DSC du Cu - 1,49 %pds Ni déformé par HPT à différents nombre de tours ($P=5 \text{ GPa}$, $h=1 \text{ mm}$ et $d=10 \text{ mm}$) [37].

Une valeur d'énergie d'activation similaire (0,96 eV) a également été rapportée pour du cuivre pur (99,995 % massique) déformé par HPT à température ambiante ($P=2,2 \text{ GPa}$, $N=6$ tours, $h=7 \text{ mm}$ et à T_{ambiante}) [35].

Benchabane et al [67], dans leur analyse sur du cuivre pur (99,99%) laminé (taux de 70%), ont mesuré quant à eux une énergie d'activation de 0,57 eV.

Effet de la solution solide

Les impuretés, les éléments d'alliage en solution solide ou les précipités peuvent généralement retarder la recristallisation du cuivre. L'influence des impuretés en solution solide est variable et la température de recristallisation du cuivre s'en trouve plus ou moins affectée (figure I.22).

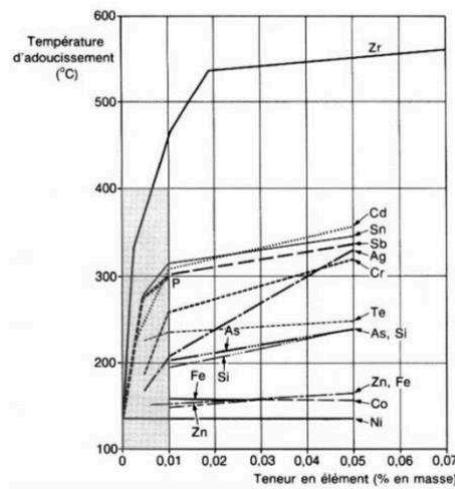


Figure I.22 : Influence de faibles additions de quelques éléments en solution solide sur la température d'adoucissement du cuivre écroui [68].

Dans leur étude sur l'effet de la solution solide sur la dureté, la stabilité thermique et la conductivité électrique des alliages de Cu, Maki et al [69], ont représenté la variation de la dureté en fonction de la température de recuit du Cu, Cu-5,6 % atomique Sn et Cu-30 % atomique Zn (figure I.23). Les alliages de cuivre possèdent une température de recristallisation plus élevée que celle du cuivre pur. Le retardement de la recristallisation peut être attribué à l'ajout de l'élément soluté dans la matrice; qui diminuerait la mobilité des dislocations et la migration des joints de grains durant la restauration.

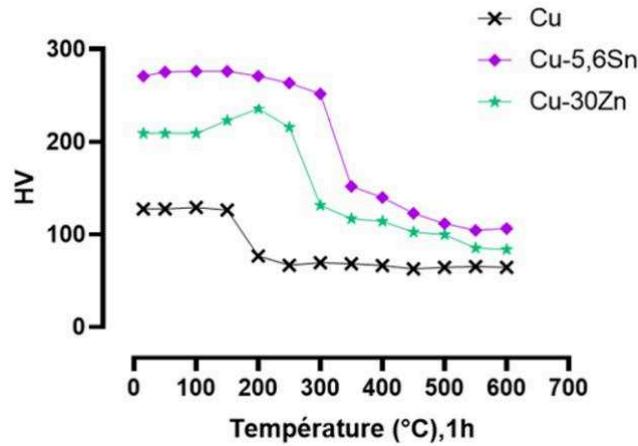


Figure I.23 : La microdureté en fonction de la température de recuit durant 1 h du Cu, Cu-5,6 % atomique Sn et Cu-30 % atomique Zn, déformés par laminage ($\epsilon=1,6$) (D'après [69]).

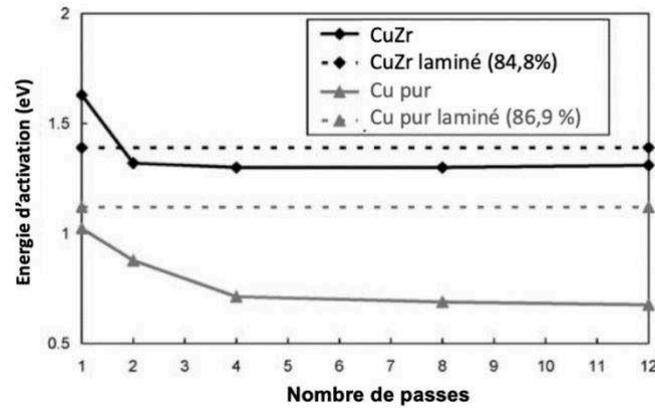


Figure I.24 : Évolution de l'énergie d'activation du Cu déformé par ECAP (trait complet gris) et laminé en pointillé gris (après une réduction d'épaisseur de 86,9% par laminage) et de l'alliage CuZr 0,17% massique déformé par ECAP (trait complet noir) et laminé en pointillé noir (après une réduction d'épaisseur de 84,8% par laminage) [70].

Molodova et al dans leur travail portant sur la cinétique de recristallisation du Cu pur (99,95 % massique) et du Cu-0,17% massique Zr (99,9%) déformés en appliquant différents nombres de passes par ECAP et par laminage à froid, ont calculé, à partir de mesures de microdureté après différents recuits, les énergies d'activation de la recristallisation. Pour le Cu pur, celle-ci diminue avec le nombre de passes (de 96 kJ/mol après 1 seule passe ECAP jusqu'à environ 65 kJ/mol après 12 passes) et elle est de 103 kJ/mol pour le même Cu déformé par laminage (86,9% comme taux de réduction) (voir figure I.24). Selon molodova et al [71], cette chute d'énergie d'activation est associée à la présence d'une forte densité de joints de grains à fortes désorientations dans le Cu intensément déformé ce qui facilite la germination durant la

recristallisation. Puisque l'énergie d'activation de la recristallisation est une moyenne pondérée des énergies d'activation de la germination et de la mobilité des joints de grains, elle diminue donc avec la diminution de l'énergie d'activation de la germination. Par contre, l'ajout de 0,17% massique de Zr [70] affecte l'évolution des valeurs d'énergies d'activation en fonction de la déformation appliquée. Celle-ci vaut 154 kJ/mol après 1 passe puis diminue jusqu'à 125 kJ/mol après 2 passes et demeurent constantes pour des nombres de passes plus élevés. Et elle est environ 130 kJ/mol (proche de 125 kJ/mol) pour le Cu-Zr laminé (84,8 %). Cela a été attribué à la combinaison de l'effet des atomes de soluté Zr dans le Cu ainsi que l'épinglage Zener par les précipités Cu_9Zr_2 .

Effet du taux de déformation

Dans leur étude Molodova et al [71], ont présenté la variation de la dureté du cuivre déformé par ECAP avec différents nombres de passes en fonction de la température de recuit (figure I.25). Le début de la recristallisation chute de 170 à 100°C avec l'augmentation du nombre de passes (de 1 à 8 passes). Au-delà de 8 passes, les auteurs ne distinguent plus de différences de comportements (saturation au niveau de la microstructure).

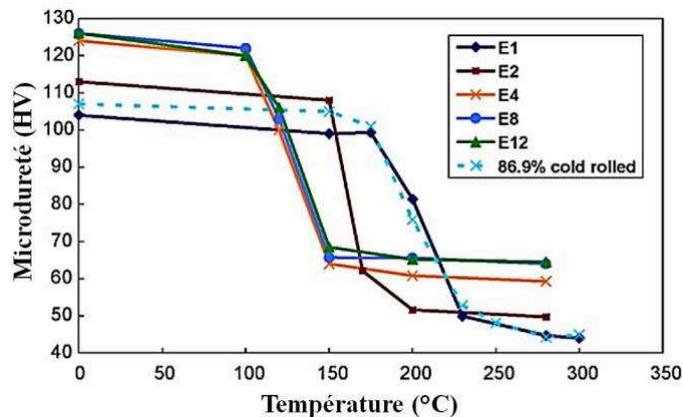


Figure I.25 : Évolution de la dureté en fonction de la température de recuit pendant 10 min du cuivre déformé par ECAP E1-2-4-8 et 12 représentent les nombres de passes [71].

I.6. Évolution des propriétés électriques

La résistivité électrique ρ , est une propriété des matériaux qui sert à quantifier sa résistance au passage d'un courant électrique. La résistivité électrique d'un métal est la somme des contributions de la vibration thermique, des impuretés et des défauts cristallins [72]. Elle peut être exprimée par la relation de Mathiessen (équation I.5) :

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad I.6$$

Avec ρ_t , ρ_i et ρ_d , respectivement la contribution thermique, des impuretés et des défauts cristallins.

$$\rho_t = \rho_0 + aT \quad I.7$$

ρ_0 et a , sont deux constantes caractéristiques de chaque métal.

ρ_i est proportionnelle à la concentration de l'atome de soluté ajoutée comme le montre la figure I.26 qui illustre la variation de la résistivité électrique des alliages de cuivre en fonction du pourcentage atomique de l'élément en solution solide.

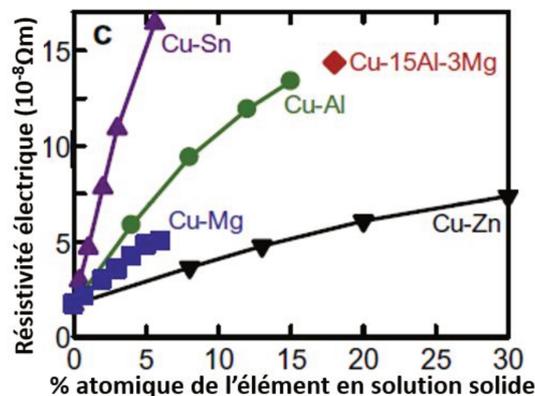


Figure I.26 : Évolution de la résistivité électrique en fonction du pourcentage atomique de l'élément de soluté dans le Cu [69].

La déformation plastique augmente la résistivité électrique à cause de la contribution des défauts (lacunes, dislocations et joints de grains). Edalati et al [73], ont mis en évidence la diminution de la conductivité électrique du Cu pur (99,99%) après déformation par HPT (P=2 GPa, N=12 et 0,5 rpm) de 100 à 87 % IACS. Ainsi la conductivité électrique d'un alliage hyperdéformé croît généralement lors d'un recuit grâce aux phénomènes de restauration et de recristallisation.

L'utilisation du cuivre et de ses alliages dans des applications comme les contacteurs électriques nécessite de modifier leurs propriétés de surface telles que la dureté et la résistance à la corrosion. Le traitement de la surface par implantation ionique est un procédé offrant de telles possibilités

1.7. Traitement de la surface par implantation ionique

L'optimisation de certaines propriétés peut être obtenue par traitement de surface. En effet, améliorer quelques propriétés fonctionnelles peut se faire par la modification de la composition chimique superficielle par diffusion d'éléments chimiques étrangers. Cette modification est classée dans le domaine de traitement thermo-chimique. L'implantation ionique est rattachée à ce dernier [74].

La technique d'implantation ionique a pris naissance dans les années 1950 dans le domaine de l'électronique pour doper les semi-conducteurs.

Son application sur des métaux pour modifier les propriétés superficielles a débuté dans la décennie 1970, lorsque Hartley et Dearnaley [75] sont parvenus à améliorer les propriétés tribologiques d'aciers par implantation ionique d'Ag et de Pb.

Le procédé d'implantation ionique consiste à implanter des ions pour former en surface une solution solide ou de nouvelles phases.

1.7.1. Phénomènes de ralentissement des ions incidents

Lorsque des ions sont projetés sur une surface et pénètrent un matériau, ils sont ralentis suivant deux processus qui dépendent de leur énergie :

- A haute énergie d'implantation, des collisions inélastiques se produisent lors de leur interaction avec les électrons, sans changement de leurs trajectoires. Lors de leur passage quasiment rectiligne, ils ionisent les atomes cibles qui se repoussent et se réarrangent.
- Suite à une diminution de leur énergie, les ions suffisamment ralentis subissent des collisions élastiques avec les atomes de la cible. Cela provoque le dommage le plus important dans le matériau soit à la suite de chocs primaires entre atome et ions, soit à

la suite de chocs secondaires entre deux atomes de la cible dont l'un est en mouvement suite à un choc primaire ou secondaire. Après une série de parcours aléatoires, lorsque l'énergie de l'ion ne permet plus son déplacement, il s'arrête dans des lacunes ou dans des sites interstitiels du matériau cible [74].

Un autre phénomène peut également avoir lieu durant l'implantation : la pulvérisation. Cela traduit l'éjection des atomes cibles suite aux cascades de collisions avec les ions énergétiques.

Les réactions nucléaires sont à négliger ici. En effet, elles ne se produisent qu'en présence des neutrons (radioactivité γ) ou des ions très énergétiques (\geq GeV).

La figure I.27 illustre les différents phénomènes se produisant lors d'une implantation ionique.

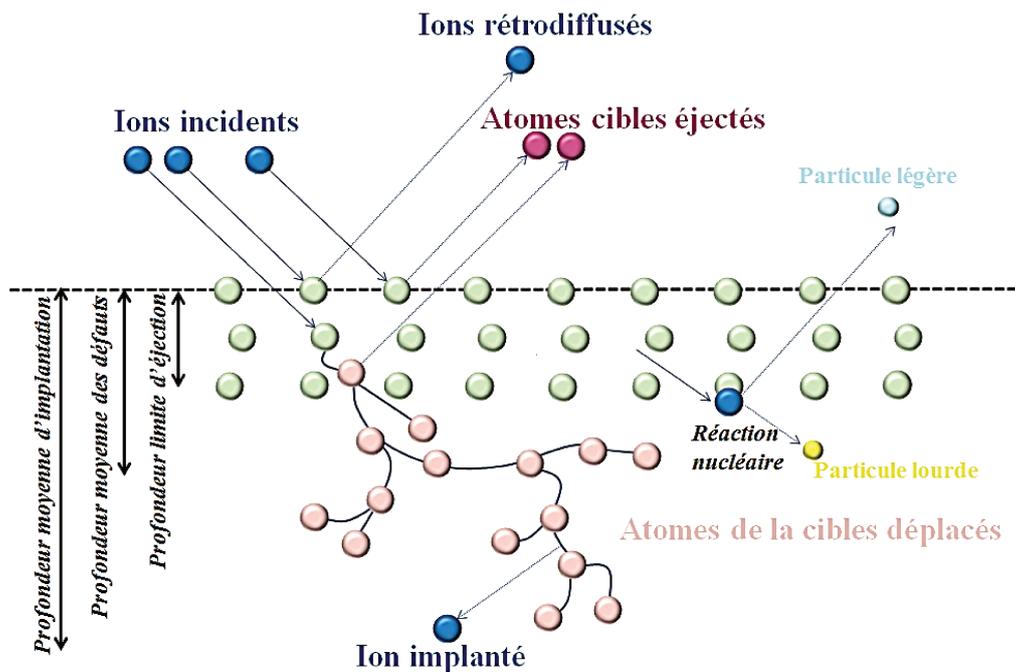


Figure I.27 : Illustration de phénomènes d'interaction ions/atomes cibles se produisant lors d'une implantation ionique [76].

1.7.2. Structure de la couche implantée

Les chaînes de collisions entre les ions et les atomes de la structure sont aléatoires. C'est pourquoi le profil des ions implantés obéit à une gaussienne.

Le profil des ions implantés dépend de deux facteurs :

- L'énergie des ions incidents : En 1983 Potter et al ont prouvé que l'augmentation de l'énergie mène à une diminution de la concentration maximale d'ions implantés et une plus grande profondeur de pénétration des ions [77], comme le montre la figure I.28.
- La dose implantée (fluence) : En fixant l'énergie des ions incidents, une augmentation de la dose engendre une augmentation de la concentration maximale jusqu'à une valeur maximale de saturation.

Les profils d'implantation peuvent être estimés par un logiciel de simulation numérique Monte Carlo SRIM. (Stopping Range Ion in Matter) [78]. Celui-ci sert à traiter les collisions entre les ions incidents énergétiques et les atomes cibles afin d'évaluer l'arrêt des ions dans le matériau. Il fournit le profil en profondeur de déplacements atomiques et permet d'évaluer le niveau d'endommagement dans le matériau.

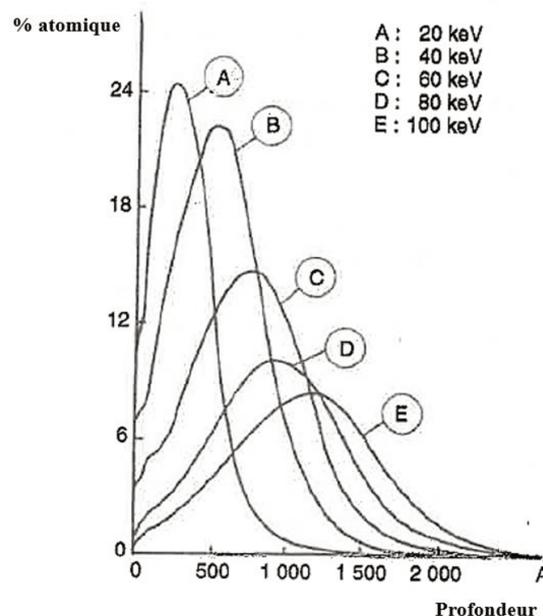


Figure I.28 :Variation du profil de la concentration d'ions azote implantés dans un acier X20Cr13 en fonction de leurs énergies [79].

1.7.3. Effet de l'implantation sur les propriétés de la surface

Les modifications physiques et chimiques induites par l'implantation d'ions peuvent être mises à profit pour la modifier des propriétés de surface parmi lesquelles :

I.7.3.a. Les propriétés mécaniques

Le changement des propriétés mécaniques de surface suite à l'implantation ionique est principalement suivi par la mesure de la dureté et des mesures tribologiques. Le durcissement de la surface des métaux a deux origines principales :

- La formation de nouvelles phases, comme des nitrures métalliques par exemple dans le cas de l'implantation d'azote, ou la formation d'une solution solide [80].
- La formation de défauts ponctuels ou de dislocations dans le matériau lorsque l'énergie cinétique des ions implantés est suffisamment élevée. Il a été montré que des structures de dislocations peuvent se former sous implantation ionique sur des épaisseurs qui excèdent celle de la couche implantée, allant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. La densité de dislocation dépend de la nature de la cible, du type et de l'énergie de l'ion implanté, et augmente avec la dose implantée (figure I.29). Elle augmente d'autant plus fortement que la densité de dislocation de la cible avant implantation est faible, donc si le métal est initialement à l'état recuit [81].

Sharkeev et al. ont montré, dans le cas d'une cible de fer implantée avec des ions Hf de 100 keV avec des doses comprises entre $0,2$ et $24 \cdot 10^{16}$ ions/cm², que la microdureté de la surface après implantation augmente linéairement avec la densité de dislocations [82].

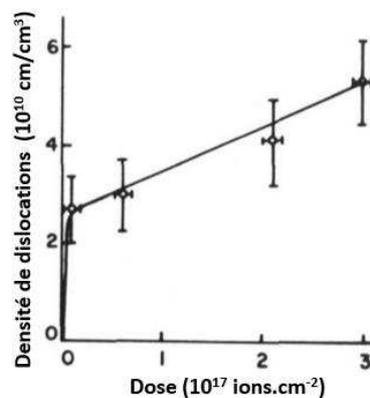


Figure I.29 : Densité des dislocations en fonction de la dose durant l'implantation de Al dans du Nickel [81].

I.7.3.b. La résistance à la corrosion

L'implantation ionique de surfaces métalliques peut contribuer à améliorer leur résistance à la corrosion, principalement par la formation de phases chimiquement plus stables

dans la couche implantée. C'est le cas par exemple lors de l'implantation d'azote dans l'aluminium [83], le titane [84] ou encore le tantale [85] pour lesquelles, un meilleur comportement en corrosion est constaté, due à la formation de nitrures dans la couche implantée respectivement du AlN, de TiN, et de TaN et Ta₂N. Il a été montré aussi que l'augmentation de la résistance à la corrosion après implantation d'azote dans l'aluminium est consécutive à la formation d'une couche de AlN [86]. Certains auteurs rapportent également que pour certaines énergies des ions implantés et certaines doses bien définies, une amélioration de la résistance à la corrosion peut être observée, non pas par la formation d'une nouvelle phase, mais en raison des modifications structurales induites par l'irradiation. C'est le cas par exemple lors de l'implantation d'ions N⁺ dans le magnésium [87] ou d'ions P⁺ dans le Titane [88].

L'implantation ionique permet aussi de modifier d'autres propriétés comme les propriétés tribologiques [89], [90], les propriétés électriques et optiques [78]–[80].

1.7.4. Implantation d'azote dans les alliages cuivreux

Plusieurs types d'ions peuvent être implantés dans les alliages cuivreux tels que le carbone, le bore [91] mais la plupart des études concernent l'implantation d'azote (tableau I.8) et ont montré son impact sur le durcissement de la surface et d'autres propriétés comme la résistance à la corrosion et les propriétés tribologiques.

1.7.4.a. Influence sur la microstructure.

Le diagramme de phase du système Cu-N n'existe pas dans la littérature [92], [93]. Laffitte et al, ont montré que l'azote est insoluble dans le cuivre liquide et solide jusqu'à une température de 900°C [94]. Cependant, il a été montré que des réactions entre NH₃ et CuF₂ [95] ou CuO [96] pouvaient conduire à la formation de nitrures de cuivre (phase Cu₃N).

L'implantation d'azote dans le cuivre peut conduire selon les conditions expérimentales à la formation d'une phase métastable de nitrure de cuivre (Cu_xN avec x~0.5) mise en évidence en premier par Prabhawalkar et al. [97]. Cette phase a été mise en évidence par XPS (spectrométrie photo électronique X) lors de l'implantation du cuivre par des ions azote de 30 keV d'énergie et avec une dose de 5.10¹⁷ions.cm⁻². La formation de la phase Cu₃N n'est cependant pas systématique sous implantation ionique d'azote. Le tableau I.6 montre quelques exemples de conditions d'implantation d'azote dans le cuivre de la littérature.

Dose ($\times 10^{17}$ ions.cm ⁻²)	Énergie (keV)	Formation de Cu ₃ N	Référence
20	80	oui	[98]
5	100	Aucune phase	[99]
5	30	oui	[97]
15	0,5	oui	[100]
1- 3 et 10	50	oui	[101]
22	1000	Oui	[102]

Tableau I.6 : Certains résultats de la littérature obtenus lors de l'implantation d'azote dans le cuivre concernant la formation de la phase Cu₃N.

La phase Cu₃N possède une structure cubique de type anti-ReO₃ (Pm3m) avec un paramètre de maille de 3,813 Å [95] (figure I.30). N est donc inséré dans l'interstice octaédrique de la structure cubique à faces centrées Cu [103].

Cette phase n'est pas stable thermiquement et se décompose en Cu et N₂ après recuit sous vide à partir de 100°C [104]. Il a été montré que le Cu₃N en contact avec l'air humide pendant quelques jours peut se décomposer pour former du CuO [105]. Également le Cu₃N se transforme en CuO suite à un recuit sous atmosphère à 300°C pendant 90 min [106].

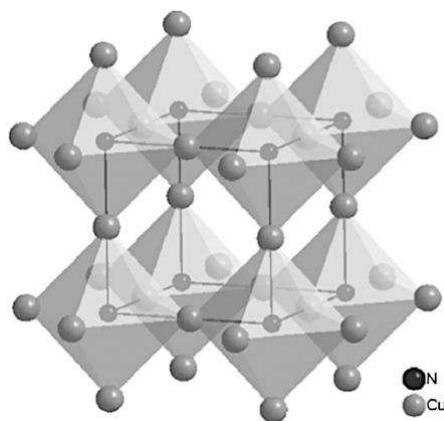


Figure I.30 : Maille élémentaire du Cu₃N [107].

I.7.4.b. Impact sur la dureté superficielle

- **Cas du Cuivre :**

Sari et al. [101] constatent une amélioration de la dureté du cuivre implanté par des ions azote ($E=50$ keV) pour une dose de 3.10^{17} ions. cm^{-2} , alors que pour une dose plus importante de 1.10^{18} ions. cm^{-2} , la valeur de la dureté chute sans que cela ait pu être expliqué.

Mathieu Cavalier [108] a étudié l'impact de la dose d'ions d'azote implantés dans le cuivre sur la dureté de surface, et a montré que seule une dose de $2,7.10^{17}$ ions d'azote/ cm^2 (avec une tension d'extraction de 35 kV et donc des énergies allant de 35 à 175 keV) contribue à une amélioration de 20% de la dureté de surface (figure I.31.a). Cette augmentation de dureté est constatée sur 120 nm de profondeur (figure I.31.b).

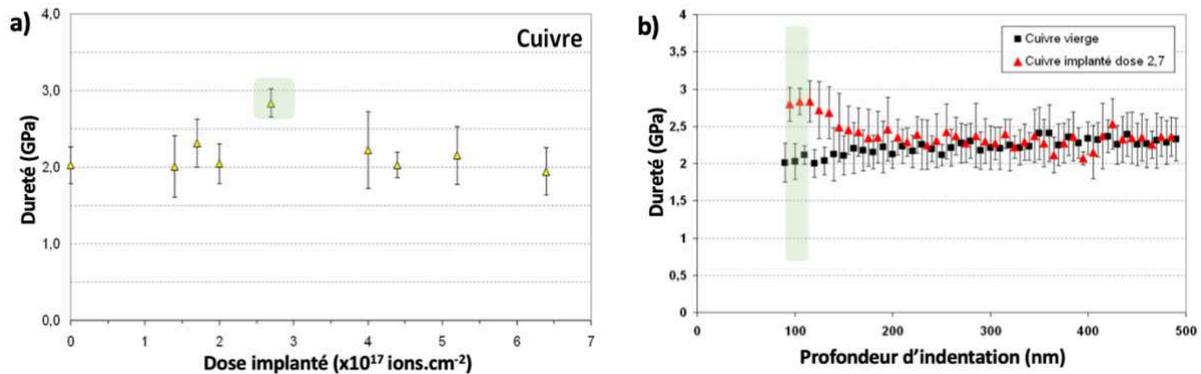


Figure I.31 : (a) Évolution de la dureté mesurée par nanoindentation (profondeur d'indentation=100 nm) en fonction de la dose d'azote implantée dans du cuivre et (b) Comparaison des profils de dureté du cuivre vierge et du cuivre implanté avec une dose de $2,7.10^{17}$ ions d'azote/ cm^2 [108].

- **Alliage de cuivre :**

Saritas et al [91] ont réussi à montrer une augmentation de dureté du bronze d'environ 30 et 40 kgf. mm^{-2} après implantation de 1.10^{17} et 5.10^{17} ions. cm^{-2} d'azote à des énergies 20 et 40 keV respectivement.

Cavalier [108] a aussi montré que l'augmentation la plus importante de la dureté superficielle (sur 100 nm de la surface) était obtenue après implantation du bronze avec 2.10^{17} ions d'azote/ cm^2 (figure I.32.a). Elle vaut environ 16 GPa en surface et reste supérieure à celle du bronze vierge jusqu'à 300 nm de profondeur environ (figure I.32.b).

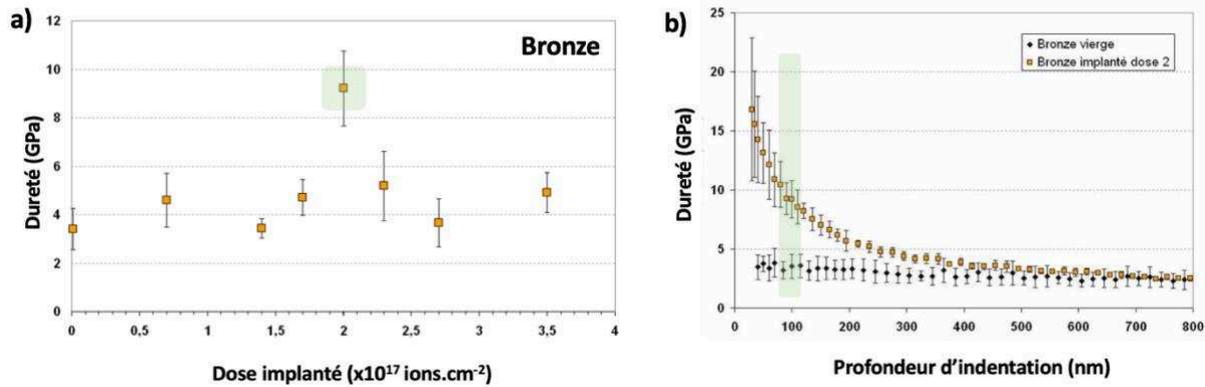


Figure I.32 : (a) Évolution de la dureté mesurée par nanoindentation (profondeur d'indentation=100 nm) en fonction de la dose d'azote implantée du bronze et (b) Comparaison des profils de dureté du bronze vierge et du bronze implanté de 2.10^{17} ions d'azote/cm²[108].

I.7.4.c. La résistance à la corrosion :

L'effet d'inhibition de la corrosion du cuivre grâce à l'implantation d'azote dans du cuivre a été prouvé. En milieu acide, l'implantation ($E=50$ keV avec des doses comprises entre 10^{17} et 10^{18} ions/cm²) augmente la résistance à la corrosion du cuivre [101]. Ainsi, Jimenez-Morales et al [109] ont prouvé par spectroscopie d'impédance électrochimique les effets de l'implantation d'azote (4.10^{17} ions/cm² à 100 keV) sur la résistance à la corrosion du cuivre en milieu salin. Après 360 h en solution saline, le cuivre implanté présentait un taux de corrosion deux fois plus faible que celui de cuivre brut.

Cavelier [108] a montré que la résistance à la corrosion du cuivre était fortement dépendante de la dose d'azote implantée.

Il est à noter que l'effet de l'implantation d'autres ions que l'azote sur la corrosion du cuivre a été examinée. A cet égard, il a été montré que l'implantation du BF_2^+ dans du cuivre diminue sa sensibilité à l'oxydation [110]. Par ailleurs, une étude de l'évolution de la structure et de la morphologie de la surface du cuivre implanté par du chrome après oxydation à 300°C pendant 30 min montre que la taille des oxydes formés diminue avec la dose implantée (figure I.33) [111].

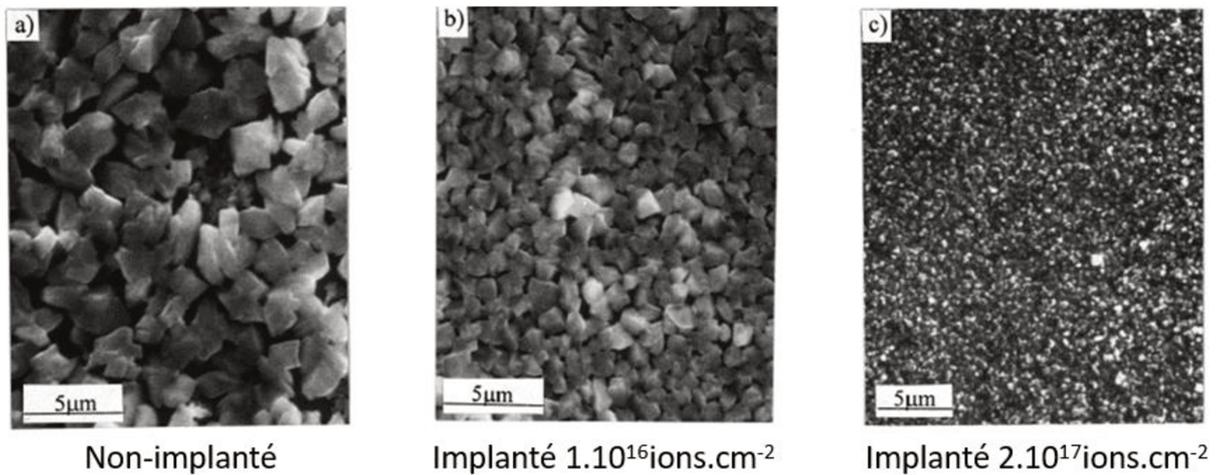


Figure I.33 : Évolution de la morphologie de la surface du cuivre avec et sans implantation du Cr après oxydation pendant 30 min à 300°C [111].

1.7.5. Implantation des matériaux à grains ultrafins

Comme cela a déjà été expliqué, les méthodes utilisées pour la nanostructuration engendrent une grande densité de défauts dans la microstructure tels que des dislocations, des mâcles et des joints de grains. Ces défauts peuvent affecter la vitesse de diffusion ou bien la germination des nouvelles phases. Par exemple, L. Ge et al, ont montré que la couche formée après nitruration d'un alliage de Ti-6Al-4V nanocristallisé par SFPB (supersonic fine particle bombardment) est significativement plus importante que celle obtenue sur un Ti-6Al-4V non nanocristallisé. Ils expliquent cette différence d'épaisseur de couche nitrurée par l'effet des joints de grains sur la diffusion de l'azote à la surface [112].

1.8. Conclusion :

Les domaines d'applications des alliages de Cu sont vastes, mais nous avons montré que le Cu qui est l'un des meilleurs conducteurs électriques possède une faible résistance mécanique et que l'évolution des propriétés mécaniques et de la conductivité électrique sont antagonistes.

Les mécanismes de durcissement utilisés comme les éléments d'alliages affectent les propriétés électriques du cuivre et peuvent conduire à une chute de sa conductivité électrique.

Cependant de nombreuses applications nécessitent un bon compromis entre la résistance mécanique, la conductivité électrique aussi que la résistance à la corrosion comme les contacteurs électriques. Cette association des trois propriétés est considérée comme un défi à nos jours.

Pour répondre à ce besoin, on a eu recours à deux procédés, la déformation intense par HPT et l'implantation ionique d'azote de deux matériaux : le cuivre et le bronze monphasé (CuSn8 pour 8% massique d'étain).

Le CuSn8 a été choisi pour l'effet bénéfique de l'étain en solution solide sur la résistance à l'oxydation du cuivre [113], [114]. Cela fait du bronze un bon candidat pour certaines applications, notamment les contacteurs électriques.

L'état de l'art dressé sur l'effet de la déformation intense sur les propriétés mécaniques et microstructurales du cuivre et ses alliages nous a conduit à étudier l'effet de la vitesse de rotation durant la déformation HPT sur la dureté et la microstructure du Cu et du CuSn8. L'étude de la stabilité thermique de ces matériaux à grains ultrafins a naturellement suivi, en particulier pour conclure sur l'effet de l'étain en solution solide dans le Cu.

Par ailleurs, l'état de l'art dressé sur l'implantation ionique, et en particulier d'azote dans des métaux montre son intérêt sur la modification de leurs propriétés fonctionnelles par la formation des nitrures. Beaucoup de travaux ont identifié l'effet de l'implantation de l'azote dans le cuivre sur les propriétés mécaniques et sur sa résistance à la corrosion, toutefois les mécanismes sous-jacents n'ont pas été clairement identifiés, en particulier lorsqu'une forte densité de défauts structuraux est présente (matériaux à grains ultrafins).

Ainsi l'objectif de ce travail était d'apporter plus particulièrement des réponses aux questions suivantes :

- Forme-t-on une nouvelle phase par implantation de l'azote dans le Cu et le CuSn8 ?

- Comment évolue la microstructure des matériaux suite à l'implantation ionique ? Quelle est la profondeur d'implantation des ions d'azote multichargés dans Cu et le CuSn8 ?
- Quel rôle jouent les défauts des matériaux à grains ultrafins lors de l'implantation ionique ? Accélèrent-ils la diffusion de l'azote ? Sont-ils des sites préférentiels pour la germination de nitrures ou pour la ségrégation ?

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à la description des matériaux utilisés et à leur méthode de préparation.

Nous présentons ensuite les différents procédés utilisés pour la modification de leur microstructure: la déformation par laminage, la déformation plastique intense par torsion sous haute pression (HPT : high pressure torsion), puis l'implantation ionique. Les conditions d'implantation ainsi que les méthodes de préparation des échantillons seront également décrites.

Ce chapitre se termine par une brève description des méthodes de caractérisation structurale et de mesure des propriétés physiques.

II.1. Matériaux de l'étude

- **Compositions et caractéristiques :**

Au cours de ce travail, deux matériaux ont été étudiés :

- Du cuivre d'une pureté commerciale contenant une faible teneur en argent (Cu + (Ag) > 99,90%). La présence d'argent permet d'augmenter la stabilité thermique de l'état écroui [115].
- Un bronze monphasé, d'appellation commerciale CuSn8 (Cu- 8%massique Sn) dont la composition a été déterminée par EDS (tableau II.1). Comme cela a été évoqué précédemment, l'ajout d'étain permet d'améliorer à la fois la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques du cuivre. Ce type de bronze est commercialisé notamment pour la fabrication d'arbres de transmission et de pièces de connectique.

Élément	% massique
Cu	92,02± 0,01
Sn	7,98± 0,01

Tableau II.1 : Composition de l'alliage CuSn8 déterminée par EDS.

Le cuivre et le bronze ont été réceptionnés sous forme de barreaux de 20 mm de diamètre dans un état écroui. Ils ont été découpés en pastilles de 1 ou 2 mm d'épaisseur, puis recuit à 700 °C pendant 1h dans un four sous vide ($\sim 10^{-5}$ mbar).

Les caractéristiques des matériaux étudiés sont présentées dans le tableau II.2 :

Matériau	Cuivre	Bronze
Nom commercial	CuA1	CuSn8
Composition chimique nominale (% massique)	Cu +(Ag)>99,90%	8 % Sn
État initial	Écroui	Écroui
HV	75-105	170-205
Masse volumique (g.cm⁻³)	8,94	8,8
Conductivité électrique (% IACS à 20°C)	>100	13
Résistivité électrique ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C)	<1,72	13,3
Température de fusion (°C)	1083	1025

Tableau II.2 : Caractéristiques des matériaux bruts utilisés dans ce travail [4].

- **Préparation de la surface des échantillons**

La surface des échantillons a été préparée par polissages mécaniques successifs en utilisant des papiers abrasifs en SiC de grade 500, 800, 1200 et 2400 et ensuite une pâte diamantée de granulométrie 3 μm , 1 μm et $\frac{1}{4}$ μm .

II.2. Procédés de déformation

II.2.1. Laminage à froid

Le Cu et l'alliage CuSn8 ont été déformés par laminage à température ambiante. Quatre états correspondants à différents taux de déformation ont été étudiés (déformation vraie : $\varepsilon = 0,1, 0,3, 1,2$ et $1,9$).

Les cylindres du laminoir ont un rayon $R=15$ cm, leur vitesse de rotation est de $w = \frac{2\pi}{5}$ rad/sec (figure II.1). Le taux de déformation ε en laminage est calculé à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{e_0}{e_f}\right) \quad II.1$$

Avec e_0 l'épaisseur initiale et e_f l'épaisseur finale de l'échantillon.

La vitesse de déformation moyenne $\dot{\varepsilon}$, a été estimée à partir de la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\Delta t} \quad II.2$$

Où Δt est le temps nécessaire pour que les 2 cylindres tournent d'un angle θ (défini sur la figure II.1), et donc :

$$\Delta t = \frac{\theta}{w} \quad II.3$$

Avec :

$$\theta = \arccos\left(\frac{R - \frac{1}{2}(e_0 - e_f)}{R}\right) \quad II.4$$

Ainsi pour un taux de réduction de 20 % par passe la vitesse de déformation moyenne vaut $\dot{\varepsilon} = 1,25 \text{ s}^{-1}$.

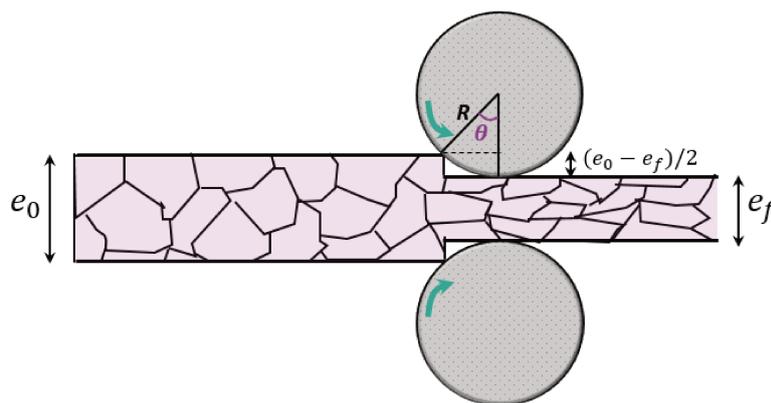


Figure II.1 : Représentation schématique du procédé de déformation par laminage.

La déformation par laminage conduit généralement à la formation de cellules de dislocations allongées suivant la direction de laminage (RD), ND et TD désignent respectivement la direction normale au plan de laminage et transversale.

II.2.2. Déformation intense par HPT (high pressure torsion)

La technique utilisée pour obtenir une structure granulaire ultrafine est le HPT (chapitre I, partie I.4.1). Le procès a été mis en œuvre dans deux laboratoires partenaires de l'étude : par Ivan Lomakin à Saint Petersburg State University-Saint Petersburg-Russie et par Nariman Enikeev au laboratoire Institute of Physics of Advanced Materials-UFA-Russie, sur deux machines différentes.

Paramètres étudiés

Les premiers essais ont été réalisés au laboratoire Institute of Physics of Advanced Materials-UFA-Russie, où des disques de Cu et de CuSn8 de 1 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre ont été déformés en appliquant 20 rotations avec une vitesse de 1 rpm (rotation par minute) à température ambiante. La figure II.2 montre l'enclume utilisée pour déformer les échantillons.

D'autres essais ont été fait à Saint Petersburg State University-Saint Petersburg-Russie (SPB). Les enclumes étant d'une conception différente, cette fois-ci des disques de 2 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 20 mm ont été déformés. Afin d'atteindre les mêmes taux de déformation, 40 rotations ont été appliqués (chapitre I, équation I.3). Afin d'étudier l'impact de la vitesse de rotation de l'enclume, les disques ont été déformés à trois vitesses différentes : 0,5, 1 et 2 rpm.



Figure II.2 : Enclume et la place de l'échantillon (Saint Petersburg).

Après déformation, l'épaisseur moyenne des échantillons vaut environ 0,8 mm (épaisseur de départ vaut 1 mm). Une partie de la matière est perdue à cause de l'écoulement entre les enclumes (figure II.3).



Figure II.3 : Echantillon de Cu avant et après déformation par HPT.

Les paramètres étudiés sont présentés dans le tableau II.3.

	Épaisseur (h) (mm)	P (GPa)	T (°C)	N (rotations)	Nombre de rotation par minute (rpm)
UFA	1	6	Tamb	20	1
Saint Petersburg	2	6	Tamb	40	0,5- 1 et 2
(SPB)	2	6	200	40	1

Tableau II.3 : Paramètres mis en œuvre lors du procédé HPT.

La vitesse de déformation moyenne $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) a été calculée à partir de la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi r}{h} \times \text{nombre de tours/seconde} \quad II.5$$

Il est intéressant de noter que celle-ci varie en fonction de la distance au centre du disque (r).

Pour certaines expériences réalisées à SPB, durant la déformation HPT, la température a été mesurée par un pyromètre « Optris CTlaser 3M » (figure II.4) en dirigeant un spot en infrarouge sur l'enclume tournante. Notons cependant que ce dispositif ne permet pas de mesurer des températures inférieures à 150°C.



Figure II.4 : Pyromètre utilisé pour mesurer la température durant la déformation HPT, à Saint Petersburg.

II.3. Implantation ionique

II.3.1. Description du micro-implanteur Hardion+

Les implantations ioniques ont été réalisées avec le micro-implanteur Hardion+ développé par la société Quertech Ingénierie [116] (figure II.5). Dans cette étude, nous avons implanté uniquement des ions azote.

La particularité apportée par la technologie Hardion+ est la production simultanée d'ions multichargés allant de N^+ à N^{4+} . Une fois produit, les ions sont extraits et accélérés avec une

différence de potentiel électrique constante, appelée tension d'extraction. L'énergie des ions est proportionnelle à leur état de charge et à la tension d'extraction suivant la relation :

$$E = q.V \quad \text{II.6}$$

E étant l'énergie des ions (eV), V la tension d'extraction du faisceau d'ions (V), et q la charge de l'ion.

Ainsi, le faisceau projeté sur le matériau est composé d'ions de diverses énergies, ce qui va permettre d'obtenir, pour une même tension d'extraction, un profil d'implantation plus étendu que ce qui peut être obtenu avec des dispositifs utilisant des ions monochargés et monocinétiques.

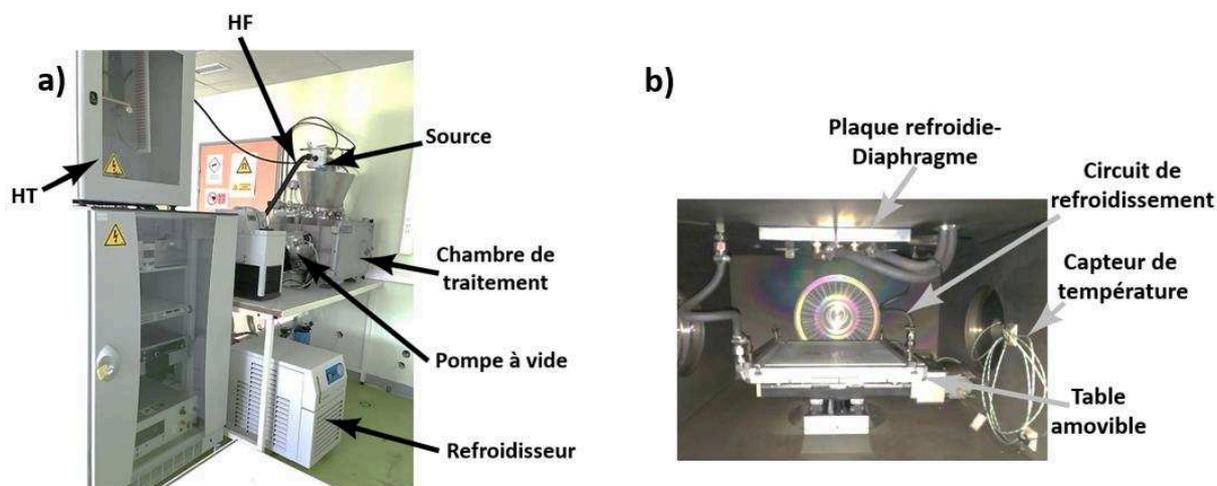


Figure II.5 : (a) Vue de l'implanteur ionique Hardion + de Quertech Ingenierie utilisé dans ce travail et (b) vue interne de l'enceinte d'implantation.

A la différence des implanteurs conventionnels dans lequel les ions sont générés par un filament, l'implanteur Hardion+ utilise une source d'ions à résonance cyclonique (RCE) qui permet, par ionisation d'un gaz, la production d'un faisceau d'ions de forte intensité (quelques mA) et contenant différents états de charge.

II.3.1.a. Production et extraction du faisceau d'ions :

Le gaz contenant l'espèce à implanter et une onde électromagnétique à haute fréquence (~10Ghz) sont injectés simultanément dans la source. Sous l'effet du champ électromagnétique, des électrons sont arrachés aux atomes gazeux, formant ainsi par collisions successives, un

plasma d'ions multichargés et d'électrons à l'intérieur de la source. Des aimants permanents en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ assurent le confinement magnétique du plasma dans la source (figure II.6).

Les ions positifs créés dans la source RCE sont extraits et accélérés en appliquant une haute tension (tension d'extraction) de quelques dizaines de keV entre la cathode (source RCE) et une anode [117].

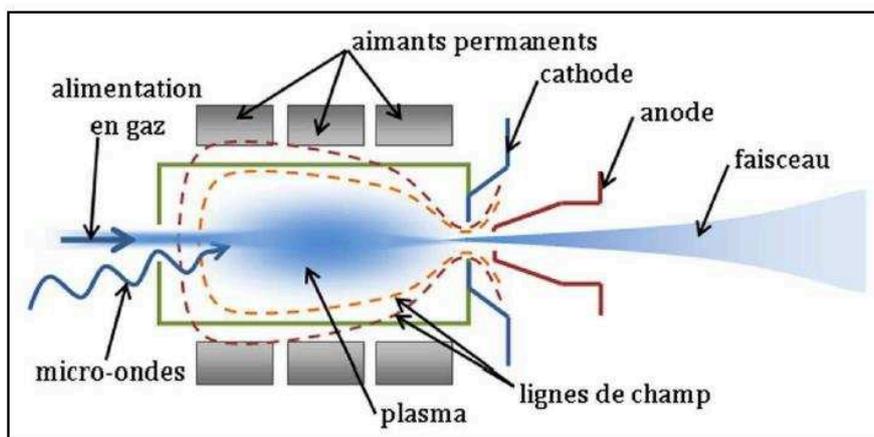


Figure II.6 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de l'implanteur développé par Quertech Ingénierie [108].

La répartition des différents états de charge créés par la source RCE du micro-implanteur Hardion+ à partir de N_2 gazeux est représentée dans la figure II.7.

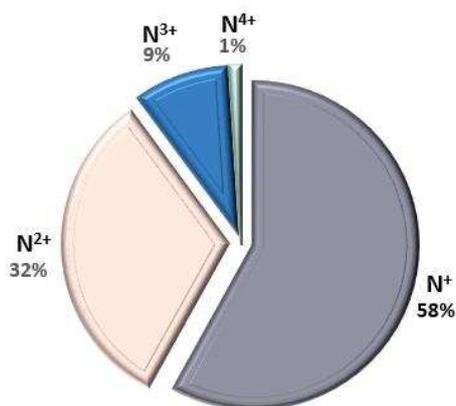


Figure II.7 : Répartition des états de charge des ions azote dans le faisceau généré par la source R.C.E (données Quertech Ingénierie).

II.3.1.b. Chambre d'implantation

Une fois accéléré, le faisceau d'ions traverse la chambre d'implantation maintenue sous vide secondaire ($\sim 2.10^{-6}$ mbar) et est projeté sur les échantillons à traiter. Ceux-ci sont fixés sur une table en aluminium motorisée selon deux axes munie d'un système de refroidissement interne par circulation d'eau pour limiter les échauffements induits par le traitement (figure II.8).

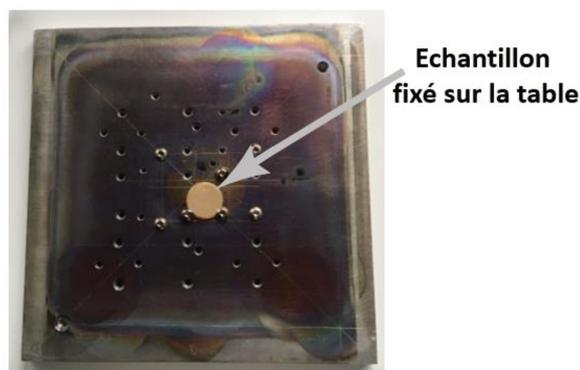


Figure II.8 : Image de l'échantillon fixé sur la table en aluminium.

II.3.2. Préparation de la surface des échantillons implantés

Avant implantation, les échantillons ont été polis mécaniquement, puis une attaque électrolytique a été effectuée (30% d'acide nitrique 70 % de méthanol, -30°C , 12 V) afin d'éliminer la couche endommagée provoquée par polissage mécanique.

II.3.3. Paramètres étudiés

Les paramètres de déplacement de la table amovible utilisés dans ce travail sont représentés dans le tableau II.4. La vitesse et l'amplitude de déplacement ont été choisies afin de limiter au maximum les échauffements. Dans ces conditions, la température de l'échantillon est comprise entre 60 et 80°C au cours du traitement.

Vitesse de déplacement (mm/s)	20
Amplitude de déplacement (mm)	125
Zone utile (% de la surface de la table)	76 %
Température mesurée (°C)	60-80

Tableau II.4 : Conditions de déplacement de la table de balayage.

Une fluence de 5.10^{17} ions.cm⁻² a été choisie afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux publiés sur des systèmes proches [101], [108]. Les différents paramètres utilisés sont représentés dans le tableau II.5.

Conditions	Cu et CuSn8
Dose estimée	5×10^{17} ions.cm ⁻²
Tension d'extraction	30 kV
Intensité du faisceau	3 mA
Diaphragme de sortie du faisceau	30 mm

Tableau II.5 : Conditions d'implantation.

La profondeur de pénétration des ions azote dans le Cu et dans le CuSn8 a été simulée avec le logiciel de simulation numérique Monte Carlo SRIM [78].

La profondeur d'implantation des ions de chaque état de charge est calculée séparément en tenant compte de leur énergie et répartition respective dans le faisceau d'ion (tableau II.6). Le profil d'implantation correspond donc à la somme des contributions des différents états de charge. Toutes les simulations présentées dans ce travail ont été réalisées avec un total de 10000 ions.

État de charge	Énergie (keV)	Pourcentage
+1	30	58
+2	60	32
+3	90	9
+4	120	1

Tableau II.6 : Énergie et répartition des ions multichargés pour une tension d'extraction de 30 kV.

Afin d'avoir une distribution en concentration atomique d'azote dans le cuivre en fonction de la profondeur, les valeurs des ordonnées obtenues à partir du logiciel SRIM sont multipliées par la dose choisie dans nos essais, soit $5 \times 10^{17} \text{at/cm}^2$.

Le pourcentage atomique d'ions azotes implantés dans le Cu ou le CuSn8, est déterminé à partir la relation suivante :

$$\% C_N \text{ dans le Cu} = \frac{N_N}{N_{Cu} + N_N} \quad II.7$$

Dans laquelle, N_N et N_{Cu} sont respectivement les concentrations atomiques d'azote et de cuivre.

La concentration atomique du cuivre vaut :

$$N_{Cu} = \frac{\rho}{M} \times N_A = 8,5 \cdot 10^{22} \text{at/cm}^3 \quad II.8$$

Avec, ρ la masse volumique du cuivre ($8,96 \text{g/cm}^3$), M la masse molaire du cuivre ($63,55 \text{g/mol}$) et N_A le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} / \text{mol}$).

Il est intéressant de noter que les distributions de la profondeur de pénétration des ions azote dans le Cu et dans le CuSn8 estimées par le logiciel S.R.I.M. (figure II.9) ne présentent pas de différences significatives.

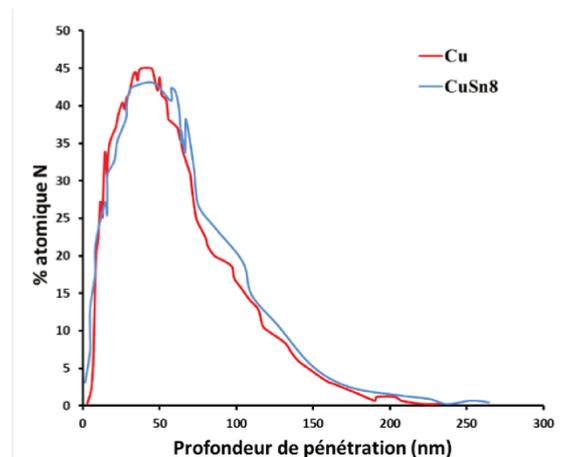


Figure II.9 : Simulation S.R.I.M. Distribution des ions d'azote implantés dans du Cu et du CuSn8.

II.4. Étude de la stabilité thermique

Durant la déformation plastique, le matériau emmagasine de l'énergie sous forme de défauts (dislocations, mâcles et joints de grains). Les matériaux écrouis ne sont pas stables thermodynamiquement.

Un traitement thermique peut déclencher des phénomènes de restauration et de recristallisation pour arriver à des configurations de plus faibles énergies.

Afin d'étudier la stabilité thermique des microstructures après laminage ou déformation plastique intense, deux moyens ont été mis en œuvre :

- La mesure de la dureté après des traitements thermiques réalisés dans un four sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-5} mbar) jusqu'à des températures de 700°C . La température de recristallisation a été considérée comme la température à laquelle on atteint la dureté moyenne entre les 2 paliers de la courbe de la figure II.10.

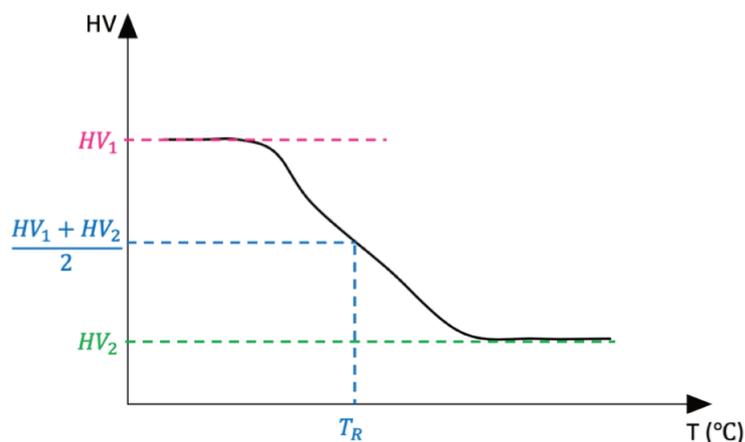


Figure II.10 : Schéma expliquant l'estimation de la température de recristallisation à partir des courbes de la dureté en fonction de la température de recuit après traitement thermique de nos matériaux.

- La calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry; DSC) qui permet de mettre en évidence et de quantifier les phénomènes exothermiques associés à la recristallisation.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage consiste à mesurer la différence entre le flux de chaleur de l'échantillon et la substance inerte (dite référence) alors qu'ils sont soumis à un même programme thermique. La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction soit de la température soit du temps.

La restauration et la recristallisation sont des phénomènes exothermiques et sont donc mesurables par DSC.

Dans ce travail nous avons utilisé un DSC Q100 de « Thermal Analysis Instruments ».

Protocoles expérimentaux

– Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés durant les tests de calorimétrie ont des masses comprises entre 8 et 12 mg. Cette gamme de masse a été choisie pour pouvoir utiliser la méthode de Kissinger dans les analyses des résultats [118]. Ils ont été polis mécaniquement puis découpés avec une scie à fil.

Concernant le Cu et le CuSn8 à UFG et puisque la déformation par HPT n'est pas homogène tout au long du diamètre des disques, ceux-ci ont été troués en leur centre pour ne conserver que la périphérie (entre 7 et 10 mm, zone de saturation). Les échantillons pour la DSC ont ensuite été prélevés (figure II.11) et placés dans un creuset en aluminium puis dans la chambre du calorimètre.

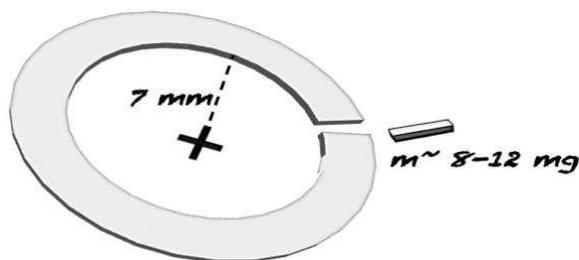


Figure II.11 : Représentation schématique de la position des échantillons prélevés pour la DSC à partir des disques déformés par HPT.

Le protocole définit est le suivant :

- Une isotherme à 25°C pendant 3min.
- Une montée en température selon la vitesse choisie jusqu'à T_{\max} (400 ou 500°C) sous azote (N_2).

Le chauffage a été réalisé à différentes vitesses (allant de 2,5 à 40°C/min) sous azote (N_2) avec un débit de 50 ml/min. L'évolution de la variation du flux de chaleur est ainsi enregistrée en fonction de la température. Deux montées en température successives ont été réalisées systématiquement sur chaque échantillon afin de vérifier que la recristallisation a bien

été complète lors de la première montée (figure II.12). Il est à noter que la deuxième montée a été utilisée comme ligne de base.

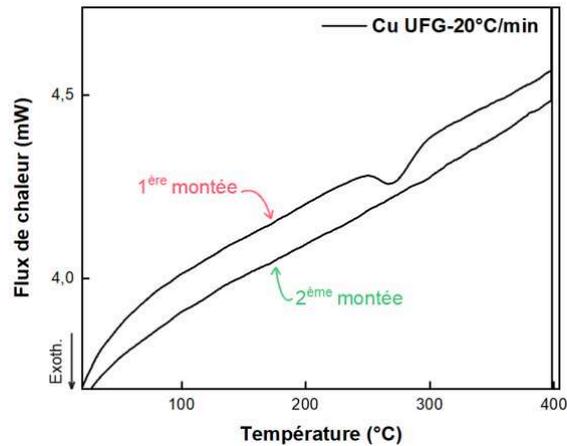


Figure II.12 : Exemple de courbe DSC (les 2 montées en température) obtenue sur du Cu UFG chauffé à 20 °C/min possédant un pic exothermique caractéristique de la recristallisation (durant la première montée).

Exploitation des résultats

La température de recristallisation des échantillons est obtenue en déterminant la température T_p du maximum du pic de recristallisation obtenue sur les courbes DSC pour chaque vitesse de chauffe (figure II.13). A partir de ces valeurs, une extrapolation de la valeur de T_p pour une vitesse de chauffe nulle sera considérée comme la température de recristallisation.

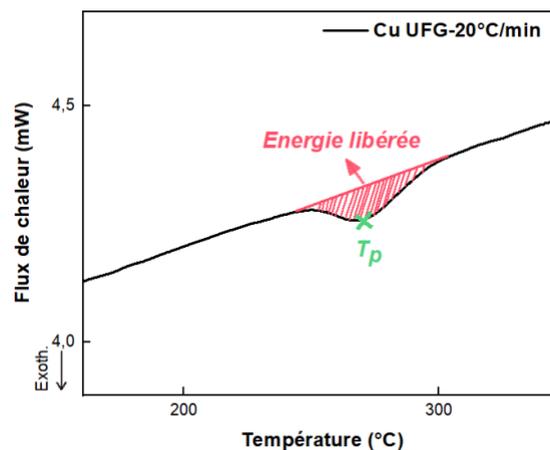


Figure II.13 : Exemple de courbe DSC obtenue sur du Cu UFG illustrant la méthode de détermination de la température T_p du pic de recristallisation et l'énergie libérée associée.

– L'énergie d'activation

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de calculer une énergie d'activation du phénomène de recristallisation.

D'après Kissinger [118], dans la condition où les analyses à différentes vitesses de chauffe ont été réalisées avec des échantillons de masses proches, une énergie d'activation E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) peut être calculée à partir de la variation de la position des pics T_p (K) avec la vitesse de chauffe α ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) utilisée durant l'analyse, suivant la relation :

$$\ln \frac{\alpha}{T_p^2} = \frac{-E_a}{RT_p} + C_1 \quad \text{II.9}$$

Avec C_1 une constante, et R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

En traçant les valeurs de $\ln \frac{\alpha}{T_p^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$, on obtient ainsi une droite dont la pente vaut $\frac{-E_a}{R}$ ce qui permet par suite de calculer une énergie d'activation.

– Énergie libérée durant la recristallisation

Dans les années 1950, Kerr et Kulp [119] ont montré qu'il existait une dépendance entre l'aire du pic enregistré et l'effet thermique du phénomène mis en œuvre. Ainsi l'aire sous le pic associé à T_p nous a permis de quantifier l'énergie libérée durant le phénomène de recristallisation (voir figure II.13).

II.5. Mesures de dureté

II.5.1. Microdureté Vickers (H_V):

Des tests de microdureté Vickers ont été réalisés afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques au cours des différents traitements effectués. La dureté H est calculée à partir de la force exercée F (en N) et de l'aire de contact A_C (en mm^2) entre l'indent et la surface :

$$H_V = \frac{F}{A_C} \quad \text{II.10}$$

L'aire de contact A_C est déterminée en mesurant les diagonales de l'empreinte par un microscope optique.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons polis miroirs. Pour déterminer la charge optimale, nous avons réalisé des séries de mesure sur du Cu recuit (figure II.14).

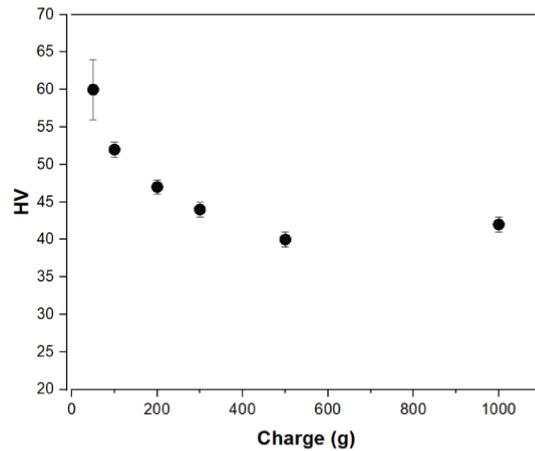


Figure II.14 : Variation de la micro-dureté mesurée en fonction de la charge appliquée sur du Cu recuit.

On constate que pour des charges supérieures à 400 g, la dureté mesurée est indépendante de la charge appliquée. Ainsi, une charge de 500 g a été sélectionnée pour réaliser les mesures de dureté.

Pour les matériaux recuits ou laminés, les valeurs de dureté données dans ce mémoire sont la moyenne de 10 mesures.

Pour quantifier l'évolution de la dureté en fonction de la position radiale sur les disques HPT, nous avons réalisé des profils le long du diamètre avec un pas de 0,5 mm (figure II.15). Quatre profils ont été réalisés sur chaque échantillon pour obtenir une moyenne.

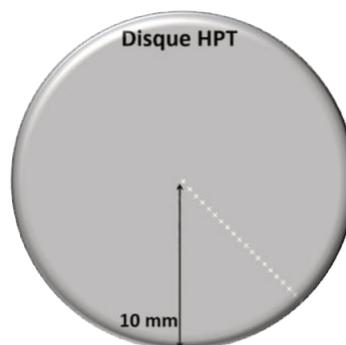


Figure II.15 : Représentation schématique de la méthode de relevé de profils de dureté sur les échantillons déformés par HPT.

II.5.2. Principe de la nano-indentation

Compte tenu des faibles épaisseurs des couches implantées à l'azote, la nano-indentation a été utilisée pour estimer la dureté de surface.

Le principe est le même que l'indentation classique mais la charge appliquée et la profondeur d'indentation sont mesurées continuellement afin d'obtenir une courbe de charge-déplacement (courbe d'indentation).

L'appareil utilisé dans ce travail est le nano-indenteur TI 950 TriboIndenter Hysitron avec une pointe Berkovich en diamant (pyramide à base triangulaire (figure II.16)).

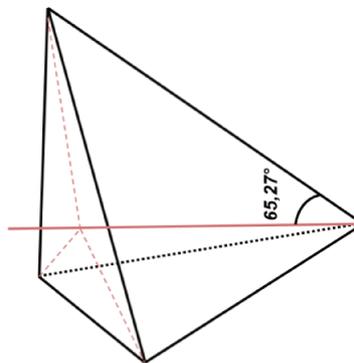


Figure II.16 : Géométrie de l'indenteur Berkovich.

Sur la base de la méthode proposée par Olivier et Pharr [120], [121] nous avons calculé l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau à partir de la profondeur de contact h_c .

$$A_C = 24,5 h_c^2 \quad II.11$$

La dureté est ensuite exprimée de la même façon que celle donnée précédemment, en fonction de la force exercée F , et l'aire de contact A_C :

$$H = \frac{F}{A_C} \quad II.12$$

Les premiers essais ont été réalisés sur un échantillon de Cu recuit afin d'optimiser les conditions d'indentation. La figure II.17 montre le temps choisi pour les trois étapes (charge-maintien et décharge) durant tous nos essais.

Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été réalisées en fixant une profondeur d'indentation de 50 nm (la plus petite profondeur utilisable pour obtenir des valeurs de dureté

de surface significatives). Une centaine de mesures a été effectuée sur chacun des échantillons afin d'avoir des résultats représentatifs.

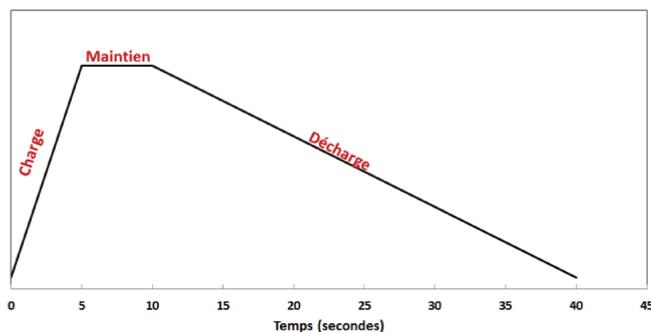


Figure II.17 : Représentation schématique des paramètres choisis pour la nano-indentation.

II.6. Caractérisation des microstructures

Dans cette étude, l'objectif principal est la caractérisation de l'évolution de la microstructure avant et après les différents traitements (déformation par HPT, implantation ionique). Dans cette partie on décrira les techniques de caractérisation utilisées dans notre travail.

II.6.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive qui informe sur la cristallinité du matériau étudié.

Dans ce travail, les spectres de rayons X ont été acquis sur un diffractomètre Brücker D8 équipé d'une anticathode de cobalt $K\alpha$ ($\lambda=0,17889$ nm). La majorité des spectres a été réalisée en mode θ , 2θ (entre 40 et 100°) afin d'identifier les phases cristallines présentes avant et après déformation plastique intense des échantillons.

Dans le but d'étudier la couche formée après implantation (épaisseur d'implantation <100 nm d'après la simulation SRIM), des analyses en mode « quasi-rasant » ont également été réalisées en utilisant un angle d'incidence fixe de 2° .

Afin d'obtenir des informations sur la couche sondée en DRX, l'épaisseur de pénétration des rayons X dans le Cu a été calculé à partir de la loi de Beer-Lambert [122] :

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho x) \quad II.13$$

Avec,

I l'intensité incidente.

I_0 est l'intensité initiale du faisceau des rayons X.

μ est le coefficient d'absorption massique en cm^2/g .

$\mu\rho$ est le coefficient d'absorption linéaire en cm^{-1} .

ρ est la masse volumique du cuivre en g/cm^3 .

Et x est la distance parcourue par un photon dans le matériau en cm.

Pour estimer simplement la profondeur pénétration dans le matériau, on calcule x tel que : $I/I_0=0,37$ (c'est-à-dire une intensité des rayons X détectées égale à 37 % de l'intensité émise par la source), ainsi: $x = 1/\mu\rho$ avec $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{g}$ [123].

On en déduit $x= 17 \mu\text{m}$ pour un angle d'incidence $\theta=2^\circ$. La profondeur sondée P vaut donc:

$$P = \frac{x}{2} \sin \theta \quad II.14$$

Soit $P= 300 \text{ nm}$ (avec $x=17 \mu\text{m}$ et $\theta=2^\circ$). Dans ces conditions l'épaisseur sondée par les rayons X est environ trois fois plus grande que la profondeur d'implantation (figure II.9).

II.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans ce travail, le MEB (LEO1530VP-ZEISS) a été utilisé pour observer la microstructure des états après recuits à différentes températures afin de mesurer les tailles des grains du Cu et du CuSn8 recuits.

La tension d'accélération utilisée est 20 kV. Les images ont été acquises avec un détecteur BSD (backscatter electron detectors).

Les échantillons ont été polis mécaniquement puis électrolytiquement. L'attaque a été réalisée dans un bain de solution de 30% d'acide nitrique et 70 % de méthanol refroidie dans un bain d'azote liquide à -30°C et en appliquant une tension de 12 V.

II.6.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans ce travail la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour la caractérisation des échantillons après HPT et après implantation par de l'azote. L'acquisition des données a été réalisée par Xavier Sauvage.

Les observations en MET conventionnelle (champs clairs, diffraction), EFTEM et STEM, ont été effectuées sur un microscope JEOL ARM-200 (200kV, FEG shottky, corrigé sonde, GIF quantum). Les analyses en EELS et imagerie STEM correspondantes ont été effectuées sur un microscope JEOL ARM-200F (200kV, cold-FEG, corrigé sonde et image, GIF quantum).

L'imagerie STEM a été effectuée avec une sonde de 0.2nm et les angles de collection suivants : HAADF [80-180mrad], DF [20-80mrad], BF [0-20mrad]. Les analyses EELS ont été effectuées avec une dispersion en énergie mesurée de 0.7eV sur le pic sans perte et une résolution du spectromètre de 0.1 eV/ch.

Pour mesurer la taille des grains après déformation par HPT nous avons utilisé le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) en champ sombre. Le mode STEM HAADF (High Angle Annular Dark Field) nous a permis de collecter des informations sur la distribution des espèces chimiques (contraste en Z). Afin d'identifier la nature des oxydes ou bien des nitrures nous avons eu recours au SAED (selected area electron diffraction), et à l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

- **Étapes pour la préparation des échantillons MET par attaque électrolytique**

- Polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 180 μm .
- Carottage de disques de 3 mm de diamètre à 8mm du centre des disques HPT.
- Polissage électrolytique dans une solution composée de 30% d'acide nitrique et 70 % de méthanol refroidie à -30°C , en appliquant un potentiel de 12V (TENUPOL).

- **Préparation des échantillons pour les matériaux implantés**

Pour l'observation en MET des couches implantées, les lames minces ont été préparées sur un microscope électronique à balayage dual beam (NVISION40-Zeiss) couplé à un faisceau d'ions focalisés (FIB : focused ion beam).

Les échantillons ont été préparés à 5 mm du centre de disque HPT en plusieurs étapes. Pour protéger la surface, une couche protectrice de platine de quelques centaines de nanomètre est déposée à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS). Pour ne pas endommager la surface implantée par le faisceau des ions gallium, on commence le dépôt sous faisceau d'électrons « EBID, electron beam induced deposition » puis on le poursuit sous faisceau de gallium « IBID, ion beam induced deposition ».

Puis, à l'aide du faisceau focalisé d'ions gallium, on extrait une lamelle (figure II.18.a). Elle est ensuite aminci afin d'obtenir une lame transparente aux électrons (figure II.18.b) de dimensions typiques $\sim 10 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 100 \text{nm}$. L'usinage des lames MET par FIB a été réalisé par Fabien Cuvilly.

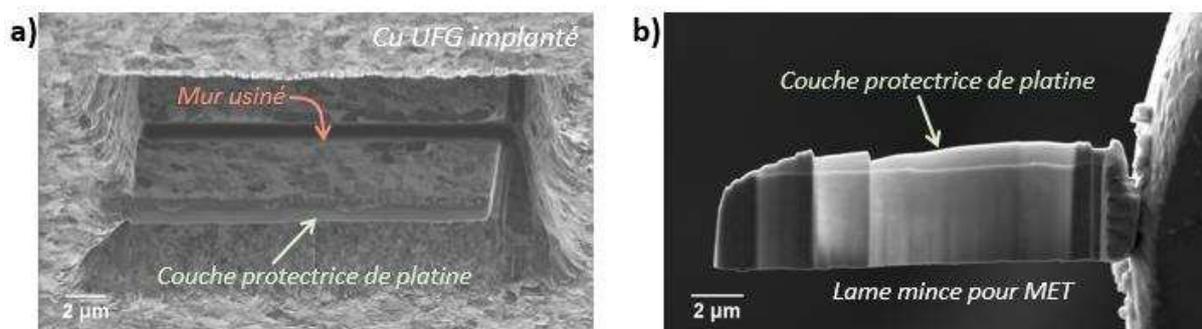


Figure II.18 : a) Image MEB du mur usiné par FIB de l'échantillon Cu UFG implanté ; b) Image de la lame MET du Cu UFG (à grains ultrafins) implanté transparente posée sur une grille.

- **Détermination de la taille de grains**

La taille de grains a été estimée à partir des images en mode STEM champ sombre. Pour chaque grain, la moyenne de deux diamètres (voir figure II.19) mesurés manuellement a été calculée. Pour chaque état, une centaine de grains pris aléatoirement dans différentes zones ont été mesurés afin de déterminer une distribution de taille.

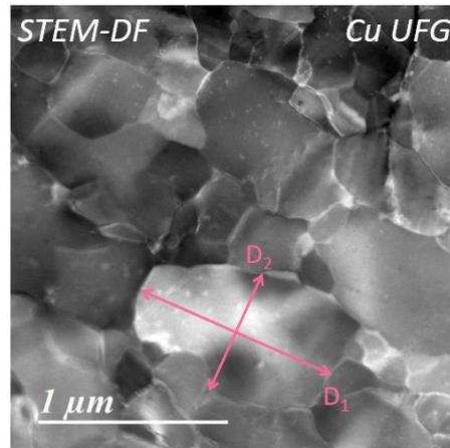


Figure II.19 : Représentation de la méthode de mesure de la taille des grains à partir des images STEM-Dark field.

- **Analyse par perte d'énergie des électrons (EELS, electron energy loss spectroscopy).**

Dans cet étude, on s'est focalisé sur l'acquisition de spectres dans le domaine des niveaux de seuil d'ionisation K de l'azote et de l'oxygène (voir figure II.20) ainsi que de celui du cuivre (L). Les seuils d'ionisation de ces éléments sont montrés dans le tableau II.7.

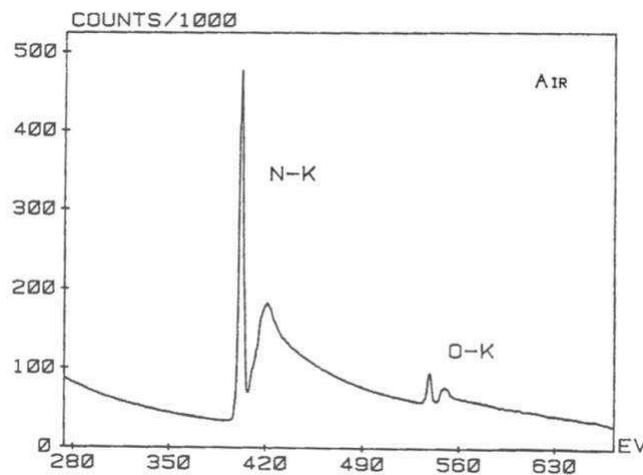


Figure II.20 : Spectre EELS de l'air montrant le seuil d'ionisation K de l'azote et de l'oxygène gazeux [124].

Durant les observations, à chaque fois nous avons extrait simultanément deux spectres (figure II.21). Le premier correspond au pic élastique (pic de pertes nulles) en anglais (Zero loss peak). L'acquisition du ZLP est utile pour vérifier la résolution et un potentiel décalage,

permettant une éventuelle correction du deuxième spectre associé (au seuil de l'azote, l'oxygène ou du cuivre).

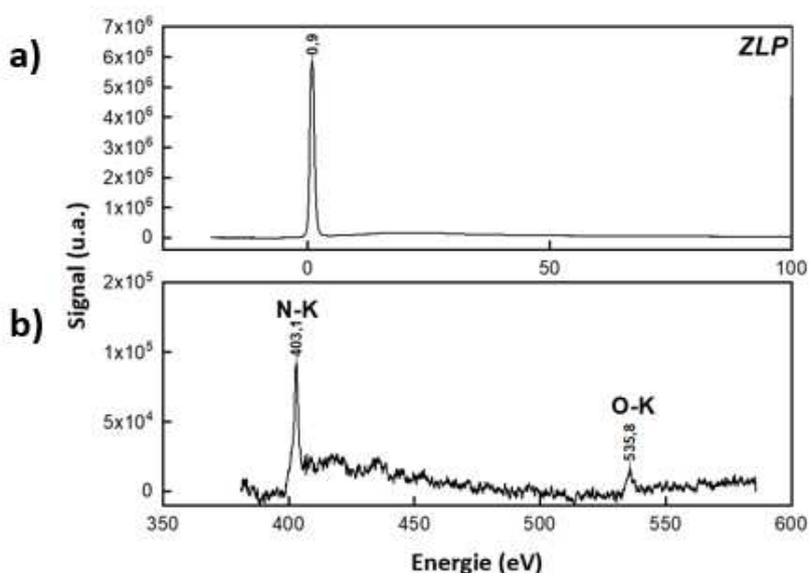


Figure II.21 : a) Le spectre EELS du zéro loss, et b) du seuil K de l'azote et de l'oxygène.

Élément	Seuil d'ionisation (eV)
Cuivre (L ₃ -L ₂)	931-951
Azote (K ₁)	401
Oxygène (K ₁)	532

Tableau II.7 : Les différents seuils d'ionisation du cuivre, azote et oxygène selon [125].

• **Traitement des données :**

- Le bruit de fond a été soustrait des spectres sur la base d'un modèle en loi puissance.
- L'alignement des spectres s'est fait en se basant sur la position du pic de pertes nulles.
- Les spectres récoltés tout au long de la surface implantée ont été superposés pour étudier leur évolution et conclure sur l'évolution de l'environnement chimique de chaque élément.

Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur le Cu et l'alliage CuSn8 déformés par laminage et HPT.

Nous nous sommes en particulier intéressés à l'influence du taux de déformation, de la vitesse de déformation et de l'étain en solution solide dans le Cu sur l'affinement de la microstructure. Nous avons également étudié l'impact de ces déformations sur la dureté et nous discutons de leur corrélation avec les microstructures.

Dans un second temps, l'étude de la stabilité thermique des structures à grains ultrafins obtenues est présentée.

Puis, finalement, nous présenterons un modèle basé sur la production et l'annihilation des dislocations durant la déformation intense permettant de rendre compte de l'influence des paramètres de déformation sur la microstructure et la dureté.

III.1. Caractérisation des matériaux à l'état initial

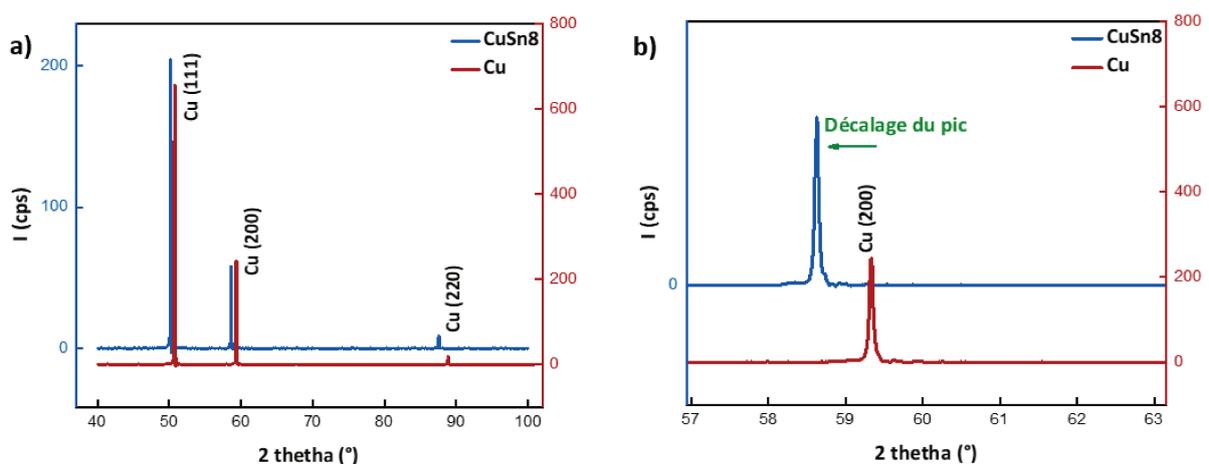


Figure III.1 : (a) Diagramme de diffraction des RX du Cu et du CuSn8 recristallisés avec l'indexation des pics et (b) zoom sur le pic (200) montrant le décalage vers les petits angles attribués à la présence d'étain en solution solide.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

Les diffractogrammes obtenus sur le Cu et l'alliage CuSn8 à l'état recristallisé après un traitement thermique sont représentés sur la figure III.1.a. L'ensemble des pics de diffraction observés correspondent à ceux attendus pour une structure CFC, en accord avec une matrice de cuivre, ce qui confirme que le CuSn8 est bien monophasé. Les pics de diffraction du bronze sont décalés vers les petits angles (figure III.1.b) par rapport à ceux du cuivre en raison de la présence de l'étain en solution solide dans la matrice de cuivre qui induit une augmentation du paramètre de maille.

La teneur en étain dans l'alliage peut être déterminée à partir de l'approximation au premier ordre de la dépendance entre la concentration atomique en étain C_{Sn} et le paramètre de maille du cuivre pur établie par Sidot et al [126]:

$$a(\text{\AA}) = 3,6151 + 1,054C_{Sn} \quad III.1$$

On obtient ainsi une valeur de 4,2 % at. d'étain dans l'alliage, en accord avec la teneur commerciale (tableau III.1).

	(111)	(200)	(220)	Moyenne
% at. Sn	4,20	4,19	4,21	4,20±0,01

Tableau III.1 : Pourcentage atomique d'étain dans l'alliage CuSn8 recristallisé estimée à partir des distances réticulaires mesurées par DRX et de la relation III.1.

La figure III.2 montre des images MEB du Cu et CuSn8 après leur recristallisation complète.

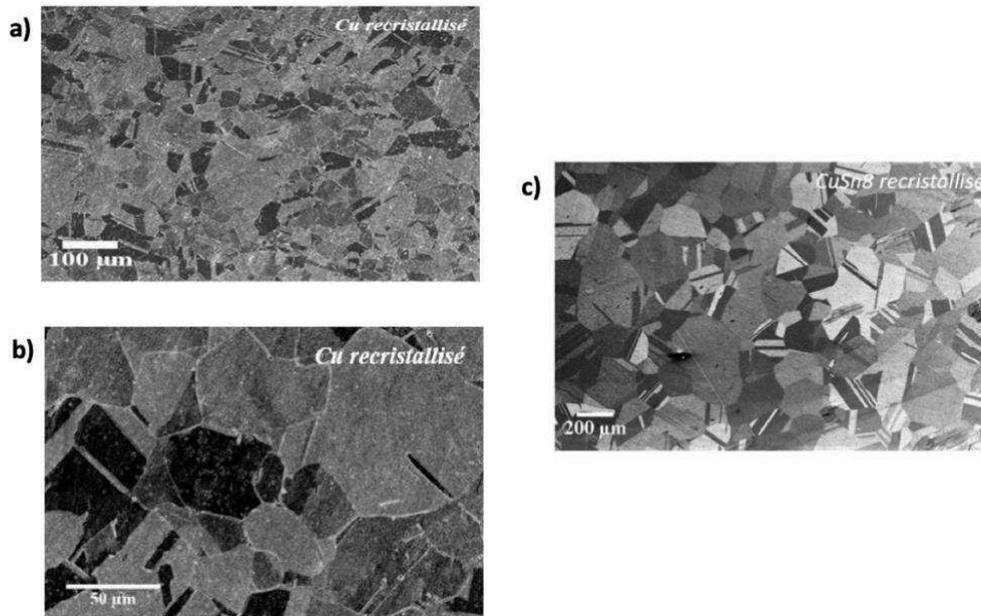


Figure III.2 : Image MEB de la microstructure du (a), (b) Cu et (c) CuSn8 recrystallisés (700°C-1h).

La taille moyenne de grains est d'environ 45 μm pour le Cu et 170 μm pour le CuSn8. On observe également des mâcles de recrystallisation. Celles-ci sont plus nombreuses dans l'alliage CuSn8 en raison d'une énergie de faute d'empilement plus faible dans le CuSn8 que dans le Cu [52].

La figure III.3 présente les valeurs de microdureté Vickers obtenues sur les deux matériaux recrystallisés. La dureté du cuivre est de 40 ± 2 HV ce qui est proche des valeurs trouvées dans la littérature, par exemple Zhylliaev et al [127], ont mesuré une dureté de 40 HV sur du Cu avec cette composition donnée en ppm (Ag 500, Bi <10, Pb <50, O 400, et autres métaux <300), Xu et al [128] ont mesuré avec une charge de 200 g une dureté de 48 HV après recuit du Cu (99,99 % massique) pendant 1h à 700°C et Almazrouee et al, ont trouvé une dureté environ 48 HV après recuit du Cu (99,99%) pendant 1h à 400°C. L'ajout de 8% massique d'étain en solution solide augmente significativement la dureté qui atteint 88 ± 5 HV. Les atomes d'étain en substitution dans la matrice interagissent avec les dislocations et sont responsables de cette augmentation de dureté [129].

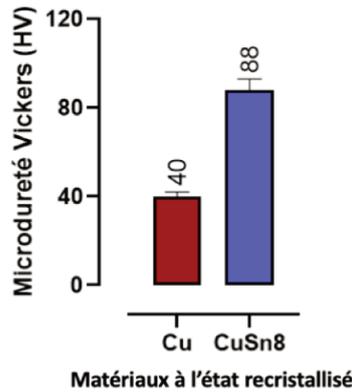


Figure III.3 : Microdureté Vickers du Cu et du CuSn8 à l'état recristallisé (700°C-1h).

Dans la suite, nous allons comparer l'impact d'une déformation classique par laminage puis par le procédé HPT sur la microstructure, la dureté et la stabilité thermique du Cu et de CuSn8.

III.2. Propriétés du Cu et CuSn8 déformés par laminage

III.2.1. Évolution de la dureté

Afin d'étudier l'influence du taux de déformation en laminage sur la dureté et sur la stabilité thermique de l'état écroui, quatre taux de laminage différents ont été appliqués au Cu et à l'alliage CuSn8 ($\epsilon = 0,1 ; 0,3 ; 1,2 ; 1,9$). Ils ont ensuite subis des recuits sous vide à différentes températures pendant 1 heure afin d'estimer la température de recristallisation.

Les courbes de la figure III.4 représentent l'évolution de la microdureté du Cu laminé en fonction de la température de recuit.

Sans surprise, la dureté augmente avec le taux de réduction en laminage ; elle atteint 90 ± 3 HV pour l'état le moins écroui ($\epsilon = 0,1$) et 138 ± 4 HV pour l'état le plus écroui ($\epsilon = 1,9$). Les températures de recristallisation estimées à partir de ces courbes sont listées dans le tableau III.2. Elles se décalent vers les températures plus basses lorsque le taux de déformation est plus élevé. Par exemple pour $\epsilon = 0,1$ elle est d'environ 320°C mais elle n'est plus que de l'ordre de 200°C pour $\epsilon = 1,9$. Ainsi, de manière tout à fait classique, plus la déformation est importante, plus la force motrice de recristallisation semble importante [71].

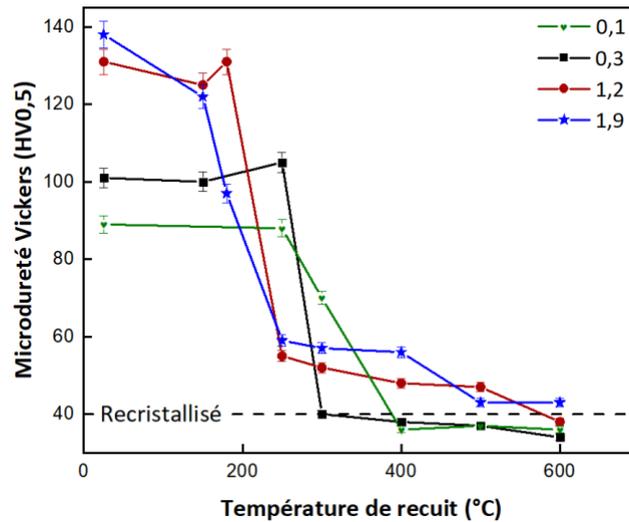


Figure III.4 : Microdureté Vickers du Cu laminé pour différentes valeurs de déformation en laminage (ϵ) en fonction de la température de recuit pour des traitements isochrones d'une heure.

La figure III.5 montre l'évolution de la dureté Vickers des différents états du CuSn8 laminé en fonction de la température de recuit.

L'effet du taux de réduction en laminage sur la dureté du CuSn8 est également important, celle-ci varie entre 148 ± 4 HV (pour $\epsilon=0,1$) et 295 ± 7 HV (pour $\epsilon=1,9$). Cet effet est plus marqué que pour le cuivre pur où l'écrouissage engendre une augmentation d'environ 100 HV (figure III.4) contre 200 HV pour CuSn8. Ceci traduit une densité de dislocation plus élevée.

Par ailleurs les températures de recristallisation déterminées à partir des mesures de dureté (tableau III.2) varient entre 370°C ($\epsilon=0,1$) et 440°C ($\epsilon=1,9$). Elles sont donc également plus élevées que pour le cuivre. Ainsi, bien que la force motrice soit plus importante (densité de dislocation plus importante), la recristallisation est retardée par la présence des atomes d'étain en solution solide.

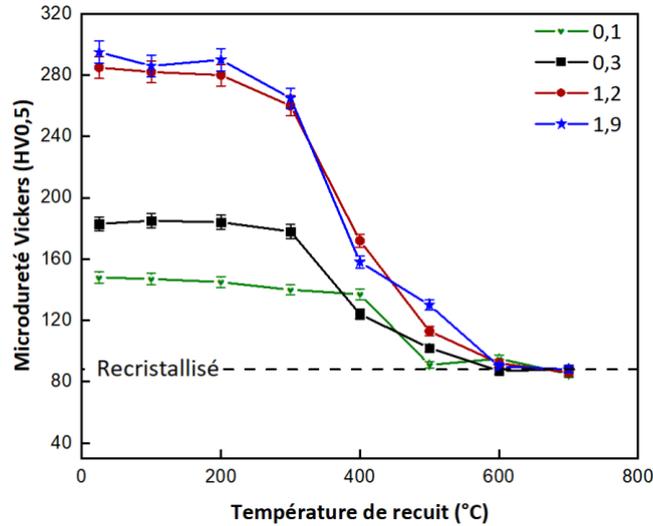


Figure III.5 : Microdureté Vickers du CuSn8 laminé pour différentes valeurs de déformation (ϵ) en fonction de la température de recuit pour des traitements isochrones d'une heure.

Température de recristallisation (°C)		
Déformation ϵ	Cu	CuSn8
0,1	320±28	440±29
0,3	287±21	385±14
1,2	227±20	405±16
1,9	200±27	370±18

Tableau III.2 : Températures de recristallisation estimées à partir de la dureté des matériaux recuits par des traitements isochrones d'une heure.

Afin d'obtenir des températures de recristallisation plus précises, la stabilité thermique des matériaux laminés a fait l'objet d'une étude par DSC.

III.2.2. **Estimation par DSC des températures de recristallisation, des énergies d'activations et énergies relaxées**

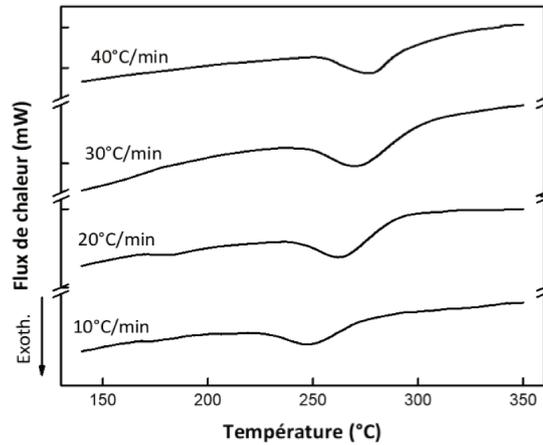


Figure III.6 : Courbes DSC pour différentes vitesses de chauffage du Cu laminé ($\epsilon=1,2$).

Les thermogrammes obtenus en DSC sur le cuivre laminé ($\epsilon=1,2$) sont présentés sur la figure III.6. On observe sur chaque courbe un pic exothermique associé à la recristallisation du cuivre, dont la position en température augmente avec la vitesse de chauffage. La position de ces pics est représentée en fonction de la vitesse de chauffage sur la figure III.7. Le déplacement du pic de recristallisation vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente s'explique par des raisons cinétiques [64].

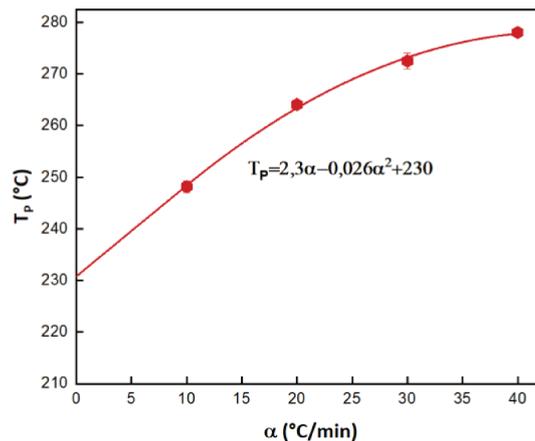


Figure III.7 : Position du pic exothermique de recristallisation mesuré par DSC en fonction de la vitesse de chauffage du Cu laminé ($\epsilon=1,2$).

L'évolution de la température de recristallisation avec la vitesse de chauffage a été ajustée avec une fonction polynomiale du degré 2 (figure III.7). La température de

recristallisation a été déterminée par extrapolation à une vitesse de chauffage nulle, donnant une valeur de $230 \pm 6^\circ\text{C}$. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir de la dureté déterminée suite aux traitements thermiques isochrones d'une heure ($227 \pm 20^\circ\text{C}$).

L'énergie d'activation E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) du phénomène de recristallisation a été déterminée par la méthode de Kissinger [118] utilisant la dépendance de la température du pic de recristallisation T_P avec la vitesse de chauffage α (chapitre II, équation II.9).

En traçant les valeurs de $\ln \frac{\alpha}{T_P^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_P}$, on obtient une droite dont la pente vaut $\frac{-E_a}{R}$ dont on déduit l'énergie d'activation.

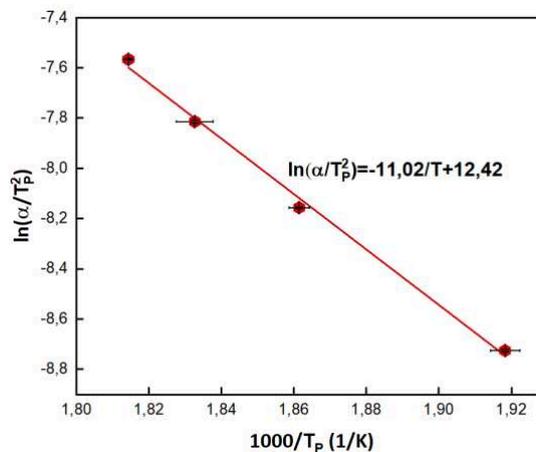


Figure III.8 : Tracé de $\ln \frac{\alpha}{T_P^2}$ en fonction de $10^3/T_P$ pour du cuivre laminé ($\varepsilon=1,2$).

L'évolution de $\ln \left(\frac{\alpha}{T_P^2}\right)$ en fonction de $1000/T$ pour le cuivre HPT est représentée sur la figure III.8. Une énergie d'activation de 92 ± 4 kJ/mol est ainsi déterminée à partir de la pente obtenue après ajustement linéaire des points expérimentaux. Celle-ci est nettement supérieure au 55 kJ/mol rapporté par Benchabane et al [67], pour du Cu pur (99,999%) laminé (taux de réduction de 70 %), mais proche des 84 kJ/mol rapportés par Krüger et al [130] pour du Cu (99,96 %) laminé (taux de réduction de 92 %) et contenant des impuretés comme Pb, Ag et Ni. Cela signifie que l'énergie d'activation est dépendante de la pureté du Cu. En effet, l'Ag présent dans notre Cu, est connu pour retarder la recristallisation en affectant la mobilité des joints de grains [68] (voir chapitre I, figure I.22).

L'aire sous les pics exothermiques permet de quantifier l'énergie libérée durant le phénomène de recristallisation. Celle-ci vaut en moyenne $0,73 \pm 0,05$ J/g, en accord avec des

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

mesures reportées pour du Cu pur (99,97%) laminé (75 % de réduction) (0,65 J/g) [131] ou du Cu (99,99%) déformé par ARB (Accumulative Roll Bonding) pour $\epsilon \sim 1,5$ (0,708 J/g) [132].

Nous allons maintenant présenter l'impact d'une déformation plastique intense par HPT sur les propriétés mécaniques et la microstructure du Cu et CuSn8.

III.2.3. Évolution de la microstructure

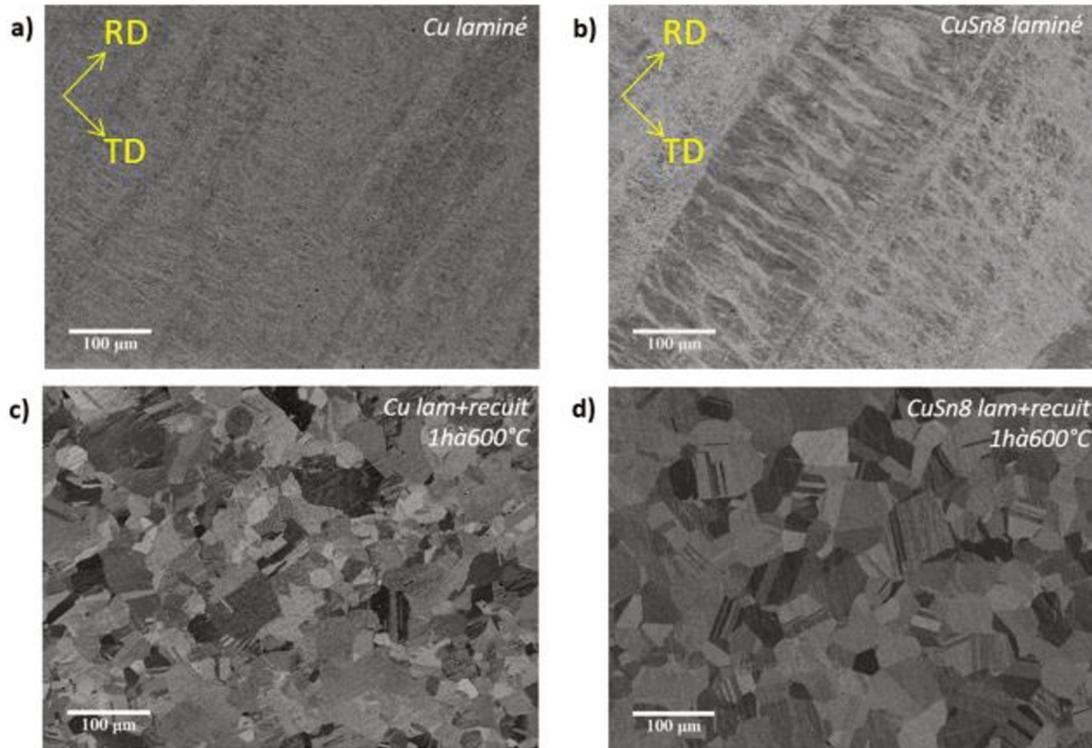


Figure III.9 : Image MEB de la microstructure après laminage ($\epsilon=1,9$) du a) Cu et b) CuSn8, et après laminage + recuit 1h à 600°C du c) Cu et du d) CuSn8, RD et TD désignent respectivement la direction longitudinale et transversale par rapport à la direction du laminage.

Une microstructure de type « Pancake structure » est observée après laminage du Cu et CuSn8 ($\epsilon=1,9$) (figure III.9.a et b).

Après recuit sous vide pendant 1 heure à 600°C, on observe sur les images de la figure III.9.c et d des grains recristallisés ainsi que des mâcles de recuit.

III.3. Influence de la déformation HPT sur la microstructure et la dureté du Cu

Remarque :

Dans cette partie, les échantillons déformés par HPT ont été réalisés sur la machine de UFA (Diamètre de 20 mm, $e = 1$ mm, 6 GPa, 20 tours et 1 rpm), (voir chapitre II).

III.3.1. Évolution de la microdureté

Pour mettre en évidence l'effet du taux de déformation par HPT sur les propriétés mécaniques, des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées à partir du centre vers l'extérieur des disques déformés avec un pas de 0,5 mm. Comme expliqué dans le chapitre I (Équation I.3), la déformation en cisaillement est proportionnelle à la distance au centre du disque. Les données de microdureté seront donc représentées en fonction de la déformation plutôt qu'en fonction de la distance au centre du disque.

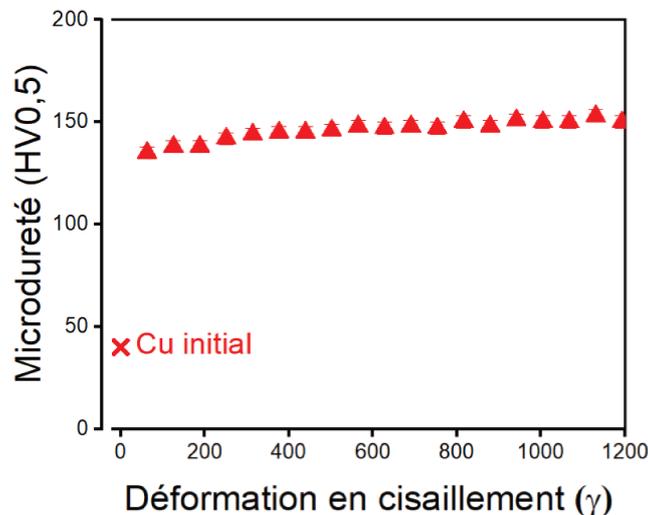


Figure III.10 : Évolution de la microdureté Vickers en fonction de la déformation sur du Cu UFG en rouge.

Après déformation par HPT, on constate que la dureté du Cu a fortement augmentée par rapport à l'état recuit, atteignant 150 ± 3 HV pour les états les plus écrouis. Elle est relativement constante (légèrement croissante) quel que soit le taux de cisaillement appliqué, ce qui indique une saturation de l'écrouissage (figure III.10).

Des valeurs de dureté comparables ont été reportées par différents auteurs pour du Cu déformé par HPT (tableau III.3).

Pureté Cu (%)	γ (à T ambiante)	Dureté (HV)	Références
99,97	185	~140	[34]
99,90	200	~168	[52]
99,99	370	~145	[128]
99,99	400	~155	[33]

Tableau III.3 : Valeurs de la dureté à saturation obtenues après déformation du Cu par HPT (à température ambiante).

Il faut noter que la dureté obtenue sur l'échantillon de Cu ayant subi la déformation par laminage la plus élevée (138 HV pour $\varepsilon=1,9$) n'est pas très éloignée de celle obtenue après déformation par HPT ($\gamma \gg 1$), il faut néanmoins rappeler que :

- Il peut exister une différence de microstructure après déformation. En effet, par laminage on crée classiquement des grains allongés avec une grande densité de dislocations alors que par HPT la microstructure est généralement constituée de petits grains, avec donc une densité de joints de grains très élevée.
- Il existe une différence de conditions de déformation : A $\gamma=200$, la vitesse de déformation par HPT calculée à partir de l'équation II.5 est de $0,16 \text{ s}^{-1}$ alors que celle du laminage est de $1,25 \text{ s}^{-1}$. La déformation est donc réalisée avec une vitesse presque 10 fois plus grande par laminage.

III.3.2. Évolution de la microstructure

Afin de corréliser cette augmentation de dureté aux changements microstructuraux, l'échantillon du Cu UFG a été observé par microscopie électronique en transmission (figure III.11). Une structure à grains ultrafins est bien observée conformément à ce qui est attendu. La distribution en taille, établie sur les champs sombres STEM, est donnée sur la figure III.12, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 380 nm.

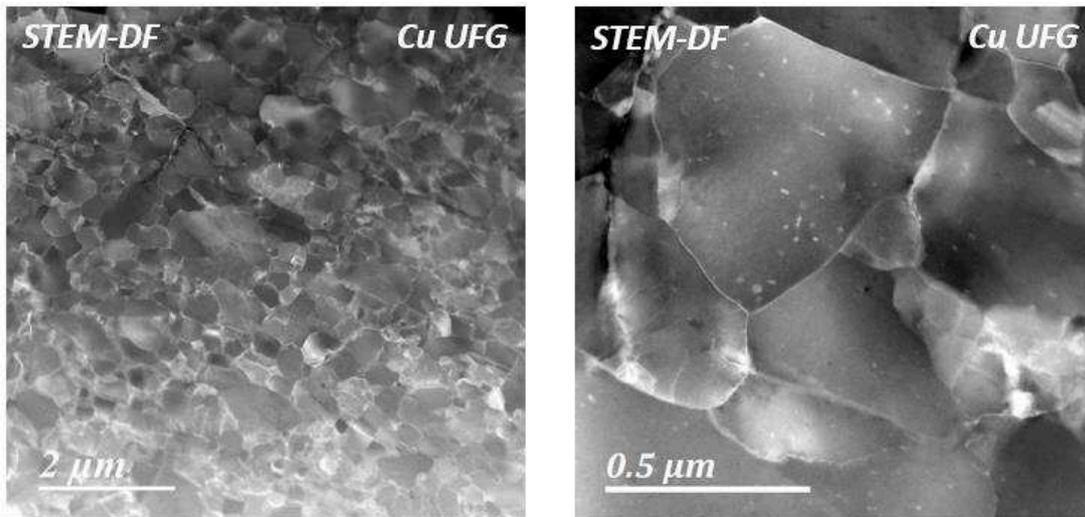


Figure III.11 : Image STEM en champ sombre du Cu après HPT ($800 < \gamma < 1200$).

Cette valeur est plus élevée que celle trouvée par An et al sur du Cu déformé par HPT ($\gamma \sim 185$) de 140 nm [34], mais proche de celles rapportées par Almazroue et al [33] ($\gamma \sim 350$) de 280 nm, et par Oberdorfer et al [35] ($\gamma \sim 40$) de 209 nm.

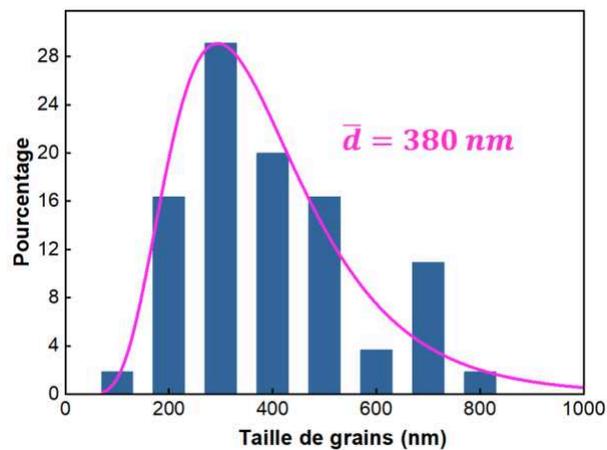


Figure III.12 : Distribution de la taille de grains du Cu après déformation HPT ($800 < \gamma < 1200$).

observé sur les bronzes recristallisés (état initial) avant déformation, ce qui permet de conclure que la déformation par HPT n'a induit aucune modification du paramètre de maille et donc n'a pas entraîné de décomposition de la solution solide contrairement à ce qui a été rapporté pour d'autres systèmes (Al-Cu [133] et Al-Zn [134]).

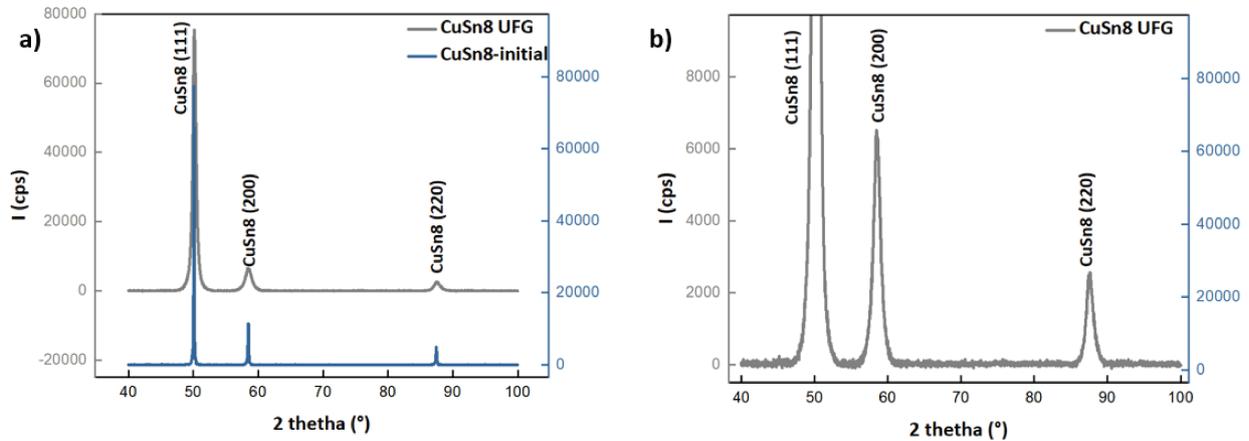


Figure III.14 : (a) Diagramme de diffraction des RX du CuSn8 à l'état initial et déformé par HPT avec l'indexation des pics et (b) zoom sur le spectre obtenu sur le CuSn8 UFG ne montrant aucun pic caractéristique d'une autre phase.

Notons que l'élargissement des pics de diffraction après HPT est attribué à l'affinement de la taille de grains ainsi qu'aux contraintes internes induites par la déformation.

III.4.2. Évolution de la microdureté

La microdureté du Cu et CuSn8 UFG est représentée sur la figure III.15 en fonction du taux de déformation. La dureté du CuSn8 UFG atteint 335 HV sur les zones les plus écrouies ($\gamma > 1100$). Comme ce qui a été constaté pour le laminage, l'accroissement de dureté est plus important pour le CuSn8 que pour le Cu (40 HV à l'état recristallisé contre 150 HV pour $\gamma > 1100$). Cet effet est également attribué à l'étain en solution solide qui affecte la mobilité des joints de grains et des dislocations, menant ainsi à des effets d'écrouissage plus importants et peut être aussi à un affinement de grains plus prononcé.

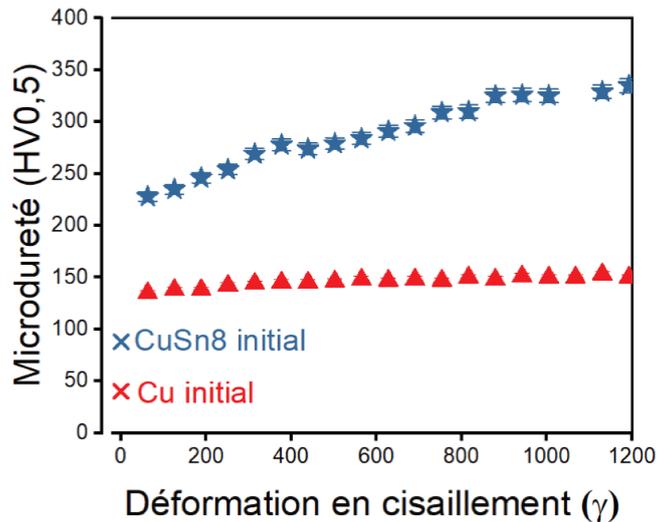


Figure III.15 : Évolution de la microdureté Vickers en fonction de la déformation en cisaillement du Cu et du CuSn8 UFG.

On distingue un gradient de dureté très marqué sur CuSn8 selon l'amplitude de la déformation contrairement au Cu. Il est donc nécessaire d'appliquer une déformation plus élevée que sur le Cu pour saturer la dureté du bronze (saturation observée à partir de $\gamma \sim 850$).

Notons également que la dureté de CuSn8 par une déformation $\varepsilon=1,9$ par laminage atteint 295 HV. Comme pour le Cu (paragraphe III.3.1), cela pourrait provenir des différences de microstructure après déformation par laminage et par HPT et de la différence de vitesse de déformation entre les deux procédés.

III.4.3. Effet de l'étain en solution solide sur l'évolution de la microstructure à grains ultrafins

La figure III.16 montre des micrographies obtenues en mode STEM champ sombre sur du CuSn8 UFG ($800 < \gamma < 1200$). La densité de défauts apparaît plus élevée que ce qui est constaté dans le Cu, avec notamment la présence de mâcles de déformation en proportion importante, (marquées par des flèches blanches sur les images).

La distribution de la taille de grains mesurée à partir de ces images est présentée sur la figure III.17.

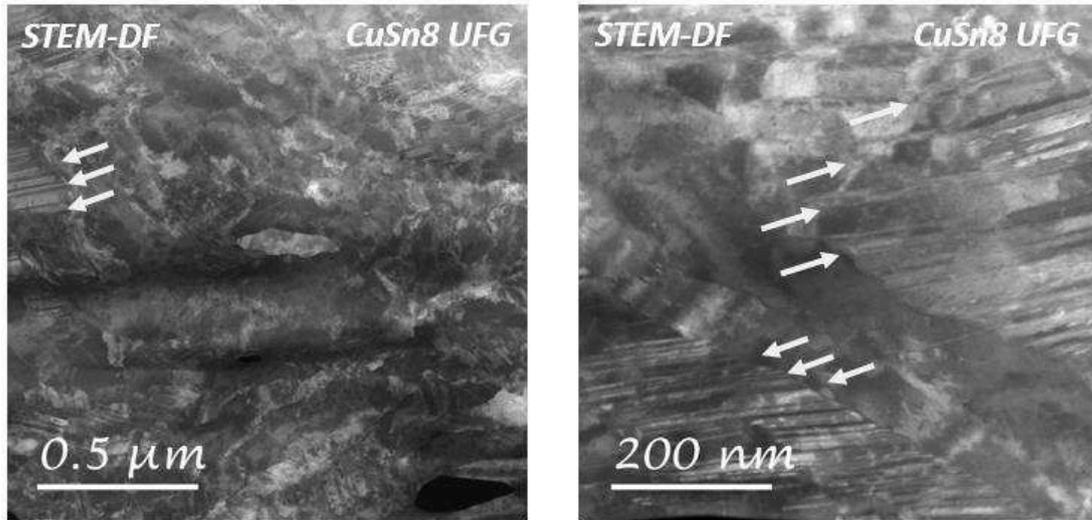


Figure III.16 : Image STEM en champ sombre du CuSn8 UFG ($800 < \gamma < 1200$), les flèches blanches indiquent des mâcles de déformation.

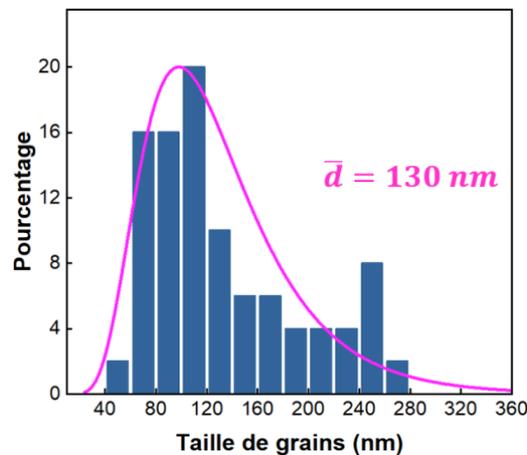


Figure III.17 : Distribution de la taille de grains du CuSn8 après déformation par HPT ($800 < \gamma < 1200$).

Il s'avère que la taille moyenne est d'environ 130 nm, donc significativement plus petite que ce qui est observé sur le Cu pour un taux de déformation identique (380 nm). La présence des 8% massique d'étain en solution solide dans le Cu favorise donc l'affinement de la microstructure lors de la déformation intense. Edalati et al., ont montré que l'affinement des grains durant la déformation intense ne dépend pas de la valeur de l'énergie de faute d'empilement, mais de l'interaction entre les atomes de soluté et les dislocations [56]. Bruder et al. [57], ont également confirmé l'effet de soluté sur la taille de grains dans les alliages CuSn5, CuZn5 et CuZn30. La mobilité des joints de grains, qui pilote le phénomène de la recristallisation dynamique, est donc retardée par l'étain en solution solide.

Les observations de la microstructure du CuSn8 UFG (grande densité de mâcles, et taille de grains de 130 nm) peuvent expliquer la différence de microdureté observée entre le Cu et le CuSn8 UFG sur la figure III.15 (150 HV pour Cu UFG et 335 HV pour CuSn8 UFG).

Comme pour les matériaux laminés, nous avons étudié la stabilité thermique des structures à grains ultrafins formées après hyperdéformation du Cu et du CuSn8.

III.5. Comparaison de la stabilité thermique du Cu et du CuSn8 UFG

La stabilité thermique du Cu et du CuSn8 UFG a été suivie par des mesures de microdureté, après une heure de traitement sous vide ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) à différentes températures, dans des zones externes des disques, là où les déformations sont comprises dans l'intervalle $500 < \gamma < 1000$. La figure III.18 présente les résultats obtenus sur le Cu.

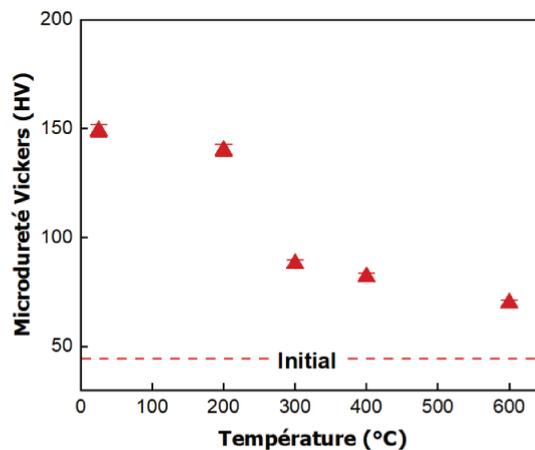


Figure III.18 : Microdureté Vickers du Cu UFG ($500 < \gamma < 1000$) recuit sous vide pendant 1 h à différentes températures.

La température de recristallisation du Cu hyperdéformé estimée à partir de cette courbe est comprise entre 250 ± 15 °C. De manière surprenante, alors que le taux de déformation est plus élevé, et donc la force motrice à priori plus importante, cette température est proche de celle déterminée sur le Cu laminé (pour $\epsilon = 1,2$ et $1,9$).

On remarque par ailleurs qu'un traitement thermique d'une heure à 600°C ne permet pas de retrouver la dureté initiale du Cu recristallisé (avant déformation). Par contre il est à noter qu'après un recuit de 1h à 600°C du Cu laminé (voir partie III.2.1) la dureté est bien égale à celle du Cu recristallisé.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

Afin de comprendre l'origine de la différence de dureté constatée après traitement thermique selon le mode de déformation employé, la microstructure du Cu UFG et Cu laminé suivi du recuit à 600°C a été observée par microscopie électronique en balayage (figure III.19). Le Cu UFG recuit présente une taille de grains inférieure à celle du Cu laminé recuit (figure III.19) ainsi qu'un plus grand nombre de mâcles de recristallisation (indiquées par des flèches blanches). Celles-ci sont classiquement observées après recuit du cuivre nanocristallin [135], [136] (chapitre I, partie I.5.2). C'est cette plus grande densité de défauts (mâcles et joints de grains) dans le matériaux UFG recuit qui explique sans aucun doute une dureté plus élevée que celle du matériau laminé et recuit [137].

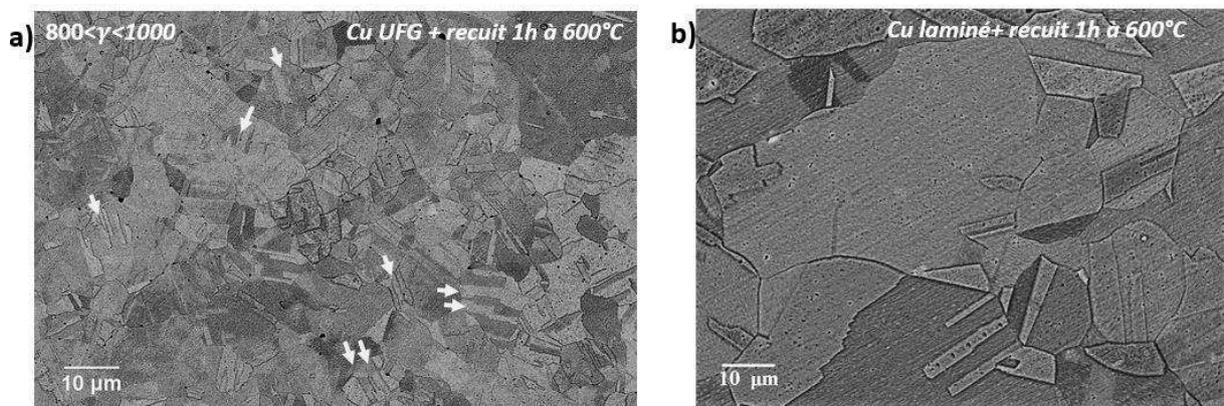


Figure III.19 : Image MEB après recuit 1h à 600°C de la microstructure du a)Cu UFG ($800 < \gamma < 1000$), (les flèches indiquent les mâcles de recristallisation) et b) Cu laminé ($\epsilon=1,9$).

La température de recristallisation du CuSn8 UFG est quant à elle comprise entre 350 ±10 °C comme l'illustre la figure III.20. Contrairement à ce qui est observé sur le Cu, la température de recristallisation est légèrement inférieure à celle obtenue pour le CuSn8 après laminage (370°C pour $\epsilon = 1,9$). On remarque d'autre part que la dureté du CuSn8 recuit à 600°C pendant 1h, recouvre la valeur de l'état initial comme pour l'état laminé.

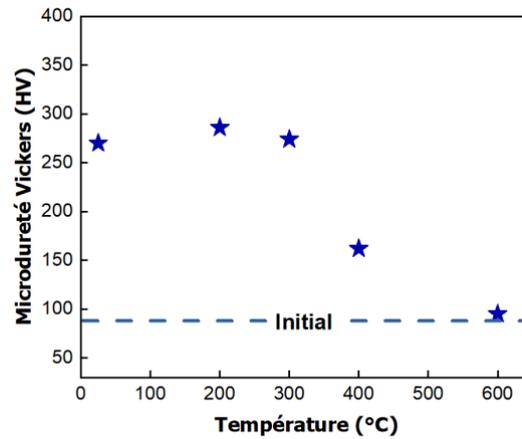


Figure III.20 : Microdureté Vickers du CuSn8 UFG ($500 < \gamma < 1000$) puis recuit sous vide pendant 1 h à différentes températures.

L'observation par MEB de la microstructure du CuSn8 après le recuit d'une heure à 600°C rend compte de la présence de nombreuses mâcles de recristallisation quel que soit le mode de déformation (figure III.21), mais aussi d'une taille de grains significativement plus faible pour le CuSn8 UFG recuit. La dureté est toutefois comparable car pour ce niveau de taille de grains elle est majoritairement contrôlée par l'étain en solution solide.

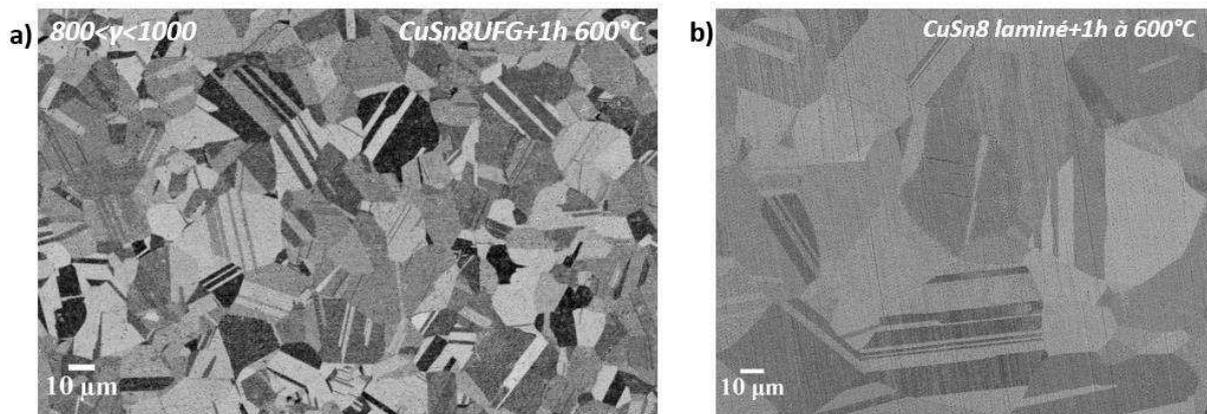


Figure III.21 : Image MEB après recuit 1h à 600°C de la microstructure du a) CuSn8 UFG ($800 < \gamma < 1000$), (les flèches indiquent les mâcles de recristallisation) et b) CuSn8 laminé ($\epsilon=1,9$).

Après avoir mis en évidence le rôle de l'étain en solution solide sur la dureté, la microstructure et la stabilité thermique du Cu, nous allons nous intéresser maintenant à la corrélation entre la taille de grains et la dureté en examinant la validité de la loi de Hall-Petch sur les 2 matériaux.

III.6. Corrélation entre la microstructure et la dureté

Selon la loi de Hall-Petch [13], [14], la diminution de la taille de grains (d) s'accompagne d'une augmentation de la limite d'élasticité selon la relation :

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad III.2$$

Avec d la taille de grains, σ_0 la limite d'élasticité du matériau pour une taille de grain infinie, K une constante dépendant du matériau et σ_y la limite d'élasticité.

Pour du Cu pur (99,999%), Hansen [15] a déterminé ces constantes :

$$\sigma_y = 20 \text{ (MPa)} + 0,14 \text{ (MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \cdot d^{-1/2} \quad III.3$$

En admettant que la dureté et la limite d'élasticité sont corrélées (loi de Tabor [138]), la dépendance de la taille de grains d et de la dureté H peut être décrite par la relation suivante [37] :

$$H = H_0 + K_H d^{-1/2} \quad III.4$$

Où H_0 et K_H sont des constantes dépendant du matériau.

Ainsi, avec cette approche, Molodova et al [71] ont montré que la dureté du cuivre pur déformé par ECAP dépend de la taille de grains selon la relation suivante:

$$HV_{Cu} = 14 + 62d^{-1/2} \quad III.5$$

La figure (III.22) présente les valeurs de dureté mesurées sur le Cu dans ce travail en fonction de l'inverse de la racine carré de la taille de grain (étoiles rouges). Les droites issues des deux relations obtenues par Hansen et Molodova et al. ont également été représentées sur cette figure. On observe que nos points expérimentaux ne sont pas alignés. La dispersion constatée peut s'expliquer par la contribution de défauts, autres que les joints de grains, telles que les mâcles et dislocations, qui ne sont pas considérés dans la loi de Hall-Petch. En outre, en comparant nos points par rapport à ceux de Molodova (droite verte), on remarque que la contribution des défauts et des mâcles est environ 30 HV (flèches bleues) par contre la différence est plus grande par rapport aux résultats de Hansen (droite rose).

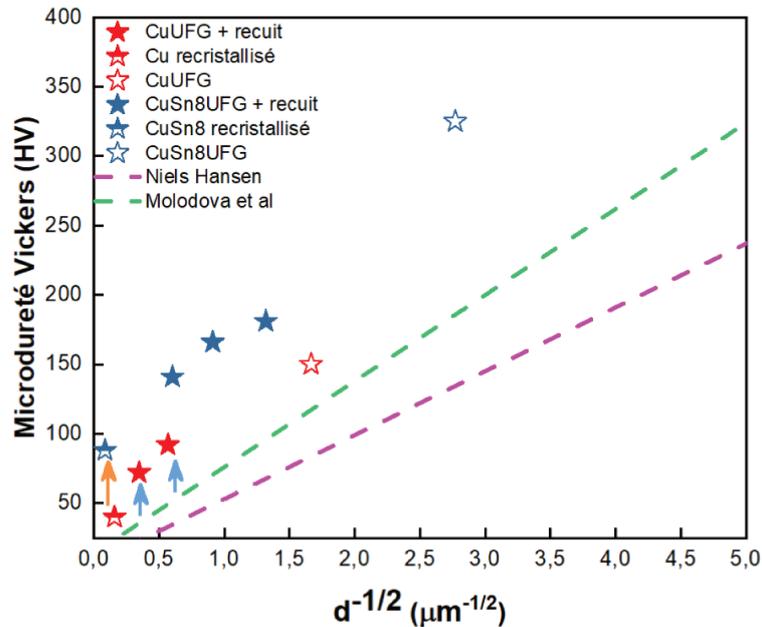


Figure III.22 : Variation de la microdureté Vickers en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille moyenne des grains du Cu pur (en rouge) et de l'alliage CuSn8 (en bleu) obtenues dans ce travail, et les résultats de la littérature de l'évolution de la dureté du Cu déformé par ECAP (droite verte) [71] et du Cu après extrusion (droite rose) [15].

En appliquant la même démarche pour le bronze CuSn8 (figure III.22, étoiles bleues), on constate que l'évolution de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille de grain n'est également pas linéaire. La forte densité de défauts formés durant le HPT (dislocations et mâcles) dans les grains (effet de l'écroutissage) affecte donc plus fortement la dureté du CuSn8. L'effet de l'étain sur la dureté du Cu est schématisé par une flèche orange sur le graphe de la figure III.22 ($\Delta H_{V_{sol}} \sim 50$ HV).

III.7. DSC-Quantification de la densité de défauts

Il semble donc nécessaire de prendre en compte la contribution de différents types de défauts pour expliquer les duretés du Cu et CuSn8 à UFG. Des mesures par DSC ont été réalisées sur les états hyperdéformés afin d'accéder à la quantité d'énergie stockée sous forme de défauts après déformation.

Les thermogrammes obtenus sur le Cu et CuSn8 UFG à ($900 < \gamma < 1300$) avec différentes vitesses de chauffage sont présentés sur la figure III.23. L'ensemble des thermogrammes présentent un pic unique exothermique qui traduit bien la recristallisation du matériau.

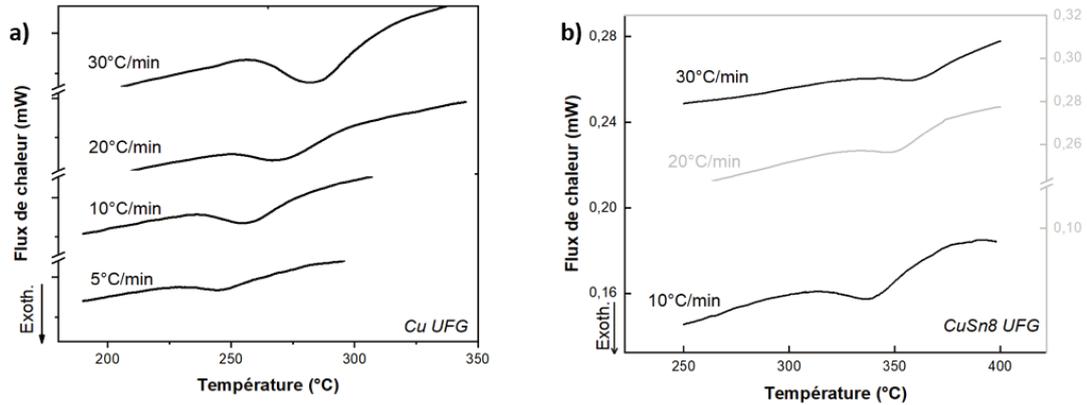


Figure III.23 : Courbes de DSC obtenues lors de l'étude du (a) Cu UFG et (b) CuSn8 UFG ($900 < \gamma < 1300$) pour différentes vitesses de chauffage.

III.7.1. Températures de recristallisation, énergies d'activation et énergies libérées

La figure III.24 présente les températures du pic de recristallisation mesurées sur les thermogrammes de DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour le Cu et CuSn8 UFG. L'ajustement des points expérimentaux par une fonction polynomiale permet par extrapolation à une vitesse de chauffage nulle, de déterminer une température de recristallisation pour le Cu UFG de $227 \pm 7^\circ\text{C}$ et de $327 \pm 3^\circ\text{C}$ pour le CuSn8 UFG. Ces valeurs sont proches de celles obtenues à partir des mesures de dureté (partie III.5).

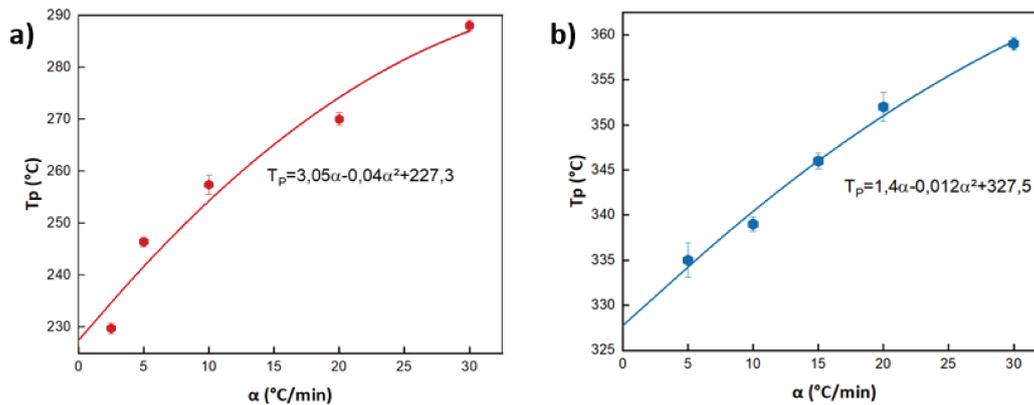


Figure III.24 : Température des pics exothermiques en fonction des différentes vitesses de chauffage pour (a) Cu UFG et (b) CuSn8 UFG ($900 < \gamma < 1300$).

L'énergie d'activation a été déterminée comme précédemment en utilisant la méthode de Kissinger [118]. Les graphes représentant l'évolution de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right)$ en fonction de $1000/T_p$ pour

le Cu et CuSn8 UFG sont présentés sur la figure III.25. Les énergies d'activation du phénomène de recristallisation déduite de la pente des ajustements linéaires de ces points expérimentaux sont respectivement de 92 ± 6 kJ/mol et 200 ± 30 kJ/mol pour le Cu et le CuSn8 UFG.

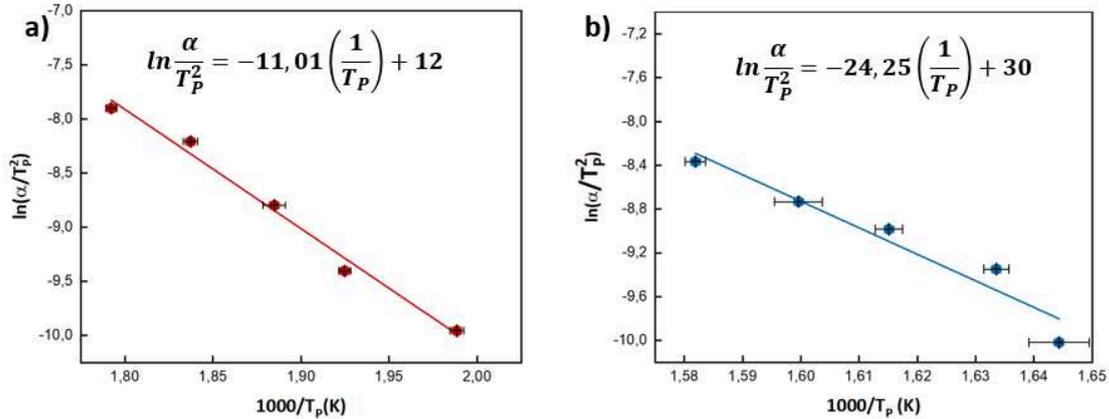


Figure III.25 : Tracé de $\ln \frac{\alpha}{T_p^2}$ en fonction de $10^3/T_p$ pour du a) Cu UFG et b) CuSn8 UFG ($900 < \gamma < 1300$) d'après l'équation II.9.

Par ailleurs, l'aire sous le pic nous a permis de quantifier l'énergie libérée durant le phénomène de recristallisation du Cu et CuSn8 UFG. Elle vaut respectivement $0,97 \pm 0,12$ et $3,2 \pm 0,3$ J/g. Ces valeurs représentent la moyenne des aires mesurées pour les différentes vitesses de chauffage.

Les différentes valeurs d'énergie libérée obtenues en fonction des vitesses de chauffe pour le cuivre laminé et UFG et le bronze UFG sont présentées sur la figure III.26. On peut noter que, comme attendu, ces valeurs sont peu dépendantes de la vitesse de chauffage, lors de la recristallisation du cuivre, mais que pour le bronze, la valeur obtenue avec une vitesse de chauffage de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ diffère significativement des autres.

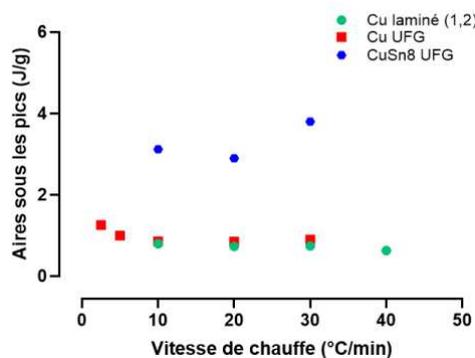


Figure III.26 : Valeurs des aires sous les pics exothermiques obtenus à différentes vitesses de chauffage du Cu laminé ($\varepsilon=1,2$), Cu UFG et CuSn8 UFG ($900 < \gamma < 1300$).

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

L'ensemble des données déduites des thermogrammes sont rassemblées dans le tableau III.4.

	T recristallisation (°C), (à partir de HV)	T recristallisation par DSC (°C)	Énergie d'activation (kJ/mol)	Énergie libérée (J/g)
Cu laminé ($\epsilon=1,2$)	227±20	230±6	92±4	0,73±0,05
Cu UFG (900<γ<1300)	250±15	227±7	92±6	0,97 ±0,12
Cu8Sn UFG (900<γ<1300)	350±10	327±3	200±30	3,2±0,3

Tableau III.4 : Grandeurs estimées à partir des courbes de DSC pour le Cu laminé et HPT et le CuSn8 HPT.

Les températures de recristallisation et les énergies d'activation de la recristallisation du Cu laminé et UFG sont très proches, bien que la déformation appliquée par HPT soit plus élevée (900< γ <1300). Cela pourrait être expliqué par l'effet de l'Ag qui se trouve dans le Cu utilisé dans ce travail. En effet Molodova et al [71], ont montré que l'énergie d'activation de la recristallisation du Cu (99,95 % massique) diminuait avec le taux de déformation (de 96 kJ/mol après une passe ECAP jusqu'à environ 65 kJ/mol après 12 passes) et qu'elle était plus grande pour un même Cu laminé (103 kJ/mol). Cependant dans leur travail sur le Cu-0,17 % massique Zr [70] ils trouvent des valeurs d'énergie d'activation de la recristallisation assez proches pour le laminé et le déformé par ECAP (entre 2 et 12 passes), respectivement 130 kJ/mol et 125 kJ/mol. Ils attribuent cela à l'effet du zirconium en solution solide dans le Cu et à la phase Cu₉Zr₂. Oberdorfer et al [35], ont trouvé une énergie d'activation de la recristallisation du Cu pur (99,995 % massique) déformé par HPT (2,2 GPa et 6 rotations) de 94,56± 5,79 kJ/mol, valeur assez proche de notre mesure. Néanmoins, il est intéressant de noter que durant le chauffage, le Cu UFG libère plus d'énergie que le Cu laminé.

Par ailleurs, on constate que la température de recristallisation, l'énergie d'activation de la recristallisation et l'énergie totale libérée durant le chauffage augmentent significativement avec l'ajout de 8 % massique d'étain en solution solide dans le Cu. Il s'agit d'un effet direct de l'interaction entre les atomes de Sn et les défauts cristallins.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

L'énergie totale libérée pendant la recristallisation correspond à la somme des énergies associées aux défauts (dislocations, mâcles, joints de grains et lacunes) emmagasinées lors de la déformation par HPT. Celle-ci peut donc s'écrire sous la forme de la somme de quatre contributions:

$$E = E_{JG} + E_{lacunes} + E_{mâcles} + E_{dis} \quad III.6$$

- L'énergie emmagasinée ($J.g^{-1}$) associée aux dislocations est reliée à leur densité N (en m^{-2}) d'après [139] par :

$$E_{dis} = \left(AGb^2 \frac{N}{4\pi} \ln\left(\frac{1}{b\sqrt{N}}\right) \right) / \rho \quad III.7$$

Dans cette équation, G est le module de cisaillement ($G= 46$ GPa pour Cu d'après [72]), b le vecteur de Burgers de la dislocation ayant la plus faible énergie ($2,56 \times 10^{-10}$ m, pour un cristal CFC $\vec{b} = \frac{a}{2} < 110 >$ dans le plan dense $\{111\}$ d'après [140]) et A un facteur dépendant de la nature des dislocations (en supposant uniquement des dislocations vis, alors $A=1$).

- L'énergie par unité de volume associée aux joints de grains peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E_{JG} = \frac{S_G}{2V_G} \gamma_{JG} \quad III.8$$

Avec $\frac{S_G}{V_G}$ la surface par unité de volume et γ_{JG} l'énergie moyenne par unité de surface des joints de grains ($\gamma_{JG} = 0,625$ $J.m^{-2}$ pour le cuivre d'après [16]). En considérant les grains comme des sphères, alors $\frac{S_G}{V_G} = \frac{6}{d}$, d'où:

$$E_{JG} = \frac{3}{d} \gamma_{JG} \quad III.9$$

Avec d la taille de grains moyenne.

- L'expression de l'énergie par unité de volume associée aux mâcles formées durant la déformation plastique est la suivante :

$$E_{m\acute{a}cles} = f_v \gamma_{m\acute{a}cles} \quad III.10$$

Avec f_v la fraction volumique de surface de m\acute{a}cles et $\gamma_{m\acute{a}cles}$ l'\u00e9nergie par unit\u00e9 de surface des m\acute{a}cles (consid\u00e9r\u00e9e \u00e9gale \u00e0 l'\u00e9nergie des fautes d'empilements ; $\gamma_{m\acute{a}cles(Cu)} = 0,055 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ et $\gamma_{m\acute{a}cles(CuSn8)} = 0,035 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ d'apr\u00e8s [141]).

La fraction volumique de surface de m\acute{a}cles, est d\u00e9termin\u00e9e en consid\u00e9rant un cube de volume unitaire, de dimension L contenant N_m m\acute{a}cles de longueur L et espac\u00e9es entre elles d'une longueur \u00e9gale \u00e0 $d_{m\acute{a}cles}$ ($L = N_m \cdot d_{m\acute{a}cles}$). Donc $V_{\text{cube}} = L^3$ et $S_{m\acute{a}cles} = N_m \cdot L^2$) alors $f_v = N_m \cdot (N_m \cdot d_{m\acute{a}cles})^2 / (N_m \cdot d_{m\acute{a}cles})^3$, par cons\u00e9quent $f_v = 1/d_{m\acute{a}cles}$.

- L'\u00e9nergie associ\u00e9e aux lacunes form\u00e9es durant la d\u00e9formation intense E_{lacunes} et par unit\u00e9 de masse vaut d'apr\u00e8s [142]:

$$E_{\text{lacunes}} = C_l \cdot e_l \frac{N_A}{M} \quad III.11$$

Ou e_l est l'\u00e9nergie de formation d'une lacune dans le cuivre ($= 1,57 \times 10^{-19} \text{ J}$ d'apr\u00e8s [143]), C_l la concentration de lacunes, N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et M la masse molaire du cuivre ou du bronze.

La contribution des joints de grains E_{JG} est d\u00e9termin\u00e9e en consid\u00e9rant les tailles de grains moyennes mesur\u00e9es pr\u00e9c\u00e9demment (figure III.12 et III.17). L'incertitude sur cette contribution a quant \u00e0 elle \u00e9t\u00e9 estim\u00e9e \u00e0 partir de l'incertitude \u00e9tablie sur ces tailles de grains. Ainsi, la contribution des joints de grains calcul\u00e9e est de l'ordre de 0,56 J/g pour le cuivre et 1,60 J/g pour le CuSn8, ce qui repr\u00e9sente approximativement la moiti\u00e9 de l'\u00e9nergie totale emmagasin\u00e9e d'apr\u00e8s les mesures faites par DSC.

L'\u00e9nergie des m\acute{a}cles a \u00e9t\u00e9 calcul\u00e9e en d\u00e9terminant la distance moyenne $d_{m\acute{a}cles}$ qui les s\u00e9parent, qui vaut environ $20 \pm 10 \text{ nm}$ pour le CuSn8. Pour le Cu, puisque nous n'avons pas observ\u00e9 des m\acute{a}cles dans la microstructure de celui-ci, nous consid\u00e9rons que pour le Cu UFG $\Delta E_{m\acute{a}cleCu} = 0$.

Les valeurs maximum de concentration de lacunes suite \u00e0 une d\u00e9formation intense sont typiquement comprises entre $10^{-5} < C_l < 10^{-4} \text{ at}^{-1}$ d'apr\u00e8s [142], [144], [145]. Ainsi $0,014 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} < \Delta E_{\text{lacunes}} < 0,14 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur tr\u00e8s inf\u00e9rieure aux autres contributions, nous avons choisi de la n\u00e9gliger.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

Finalement, l'énergie E_{dis} libérée par la restauration des dislocations peut donc être déterminée par soustraction des énergies E_{JG} , et $E_{m\acute{a}cles}$ à l'énergie totale emmagasinée (voir figure III.27).

Des énergies (E_{dis}) de 0,41 J/g et de 1,40 J/g ont ainsi été déduites respectivement pour le Cu et le CuSn8. L'énergie stockée sous forme de dislocations apparait donc comme une contribution importante, comparable à celle associée aux joints de grains. Elles correspondent à une densité de dislocations de l'ordre de 10^{15} m^{-2} dans le Cu et de 10^{16} m^{-2} dans le CuSn8 après déformation. Ces valeurs de densité de dislocations sont en accord avec la littérature. Par exemple, Valiev et al [146], rapportent une densité de dislocations de l'ordre de 10^{15} m^{-2} après déformation intense du Cu pur (99,98%).

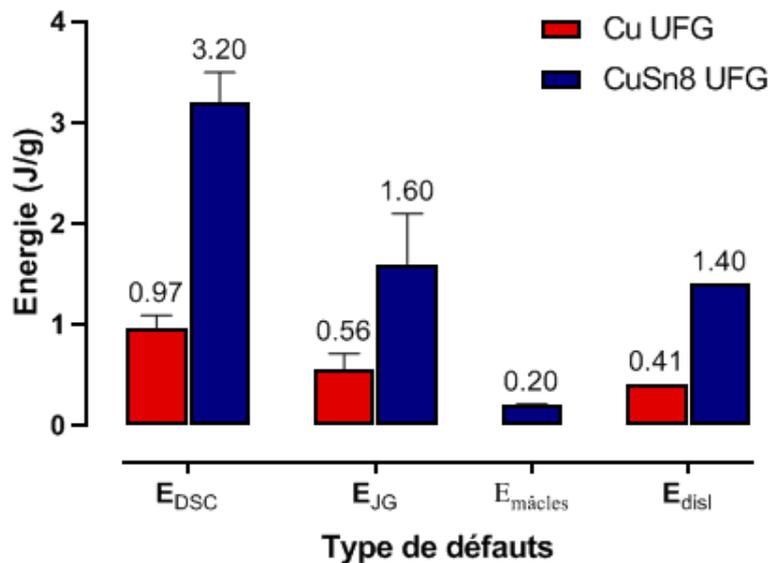


Figure III.27 : Contribution des différents défauts à l'énergie totale stockée après déformation (E_{DSC} : énergie totale libérée mesurée par DSC lors du chauffage de l'échantillon (DSC)- E_{JG} : énergie calculée des joints de grains- $E_{m\acute{a}cles}$: énergie calculée des mâcles et E_{disl} : énergie de restauration des dislocations).

Afin de mieux comprendre les paramètres affectant les phénomènes de production et d'annihilation des différents défauts cristallins, nous allons explorer l'effet de la vitesse de déformation en HPT.

III.8. Influence de la vitesse de déformation par HPT

Remarque :

Les résultats obtenus dans cette partie ont été obtenus sur des matériaux déformés par *HPT en Russie* à l'université de Saint Petersburg. L'outil utilisé est de plus petites dimensions que celui de UFA, il permet par ailleurs la mesure de la température durant la déformation. Des échantillons de Cu et de CuSn8 de 2 mm d'épaisseur ont été déformés à température ambiante en appliquant une pression de 6 GPa et 40 rotations à trois différentes vitesses de rotations : 0,5-1 et 2 rpm.

La figure III.28 présente les valeurs de dureté mesurée sur des échantillons de Cu en fonction de la déformation appliquée et pour différentes vitesses de rotation : 0,5, 1 et 2 rpm. Un adoucissement est observé lorsque la vitesse de déformation augmente. La dureté à saturation atteint en effet une valeur maximum de 141 ± 6 HV pour une vitesse de déformation de 0,5 rpm et vaut seulement 121 ± 5 HV pour une vitesse de 2 rpm.

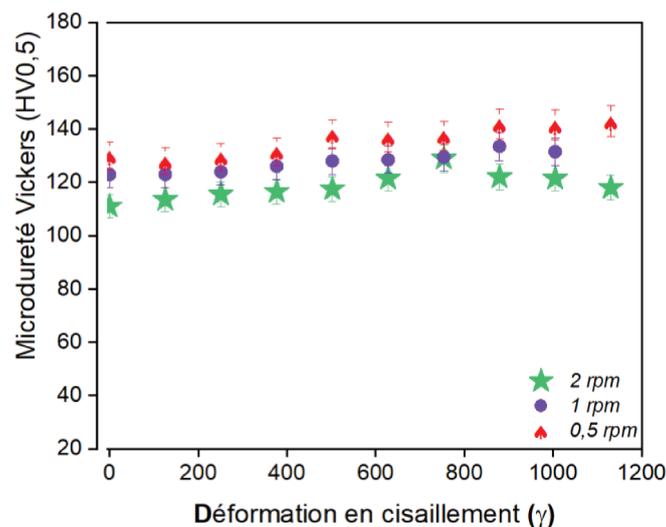


Figure III.28 : Microdureté Vickers du Cu UFG à différentes vitesses (0,5-1 et 2 rpm).

Des mesures de températures ont été menées par pyrométrie sur les enclumes pendant la déformation afin de vérifier si cet adoucissement pouvait s'expliquer par des différences de température. Le pyromètre utilisé ne permettant pas de mesurer des températures inférieures à une valeur seuil de 150°C, les informations récoltées demeurent toutefois partielles. Durant la déformation à 0,5 et 1 rpm, la température n'a jamais dépassée la valeur seuil de 150°C. Cependant, à 2 rpm, la température mesurée est rapidement montée au-dessus de 150°C comme

l'illustre la figure III.29. La température augmente progressivement au cours de la déformation pour se stabiliser après environ 10 minutes de déformation, soit 20 rotations, à une température de l'ordre de 180 °C.

Cet échauffement constaté en déformant à 2 rpm pourrait être à l'origine de phénomènes de restauration dynamique plus accentués et ainsi expliquer la baisse de dureté mesurée.

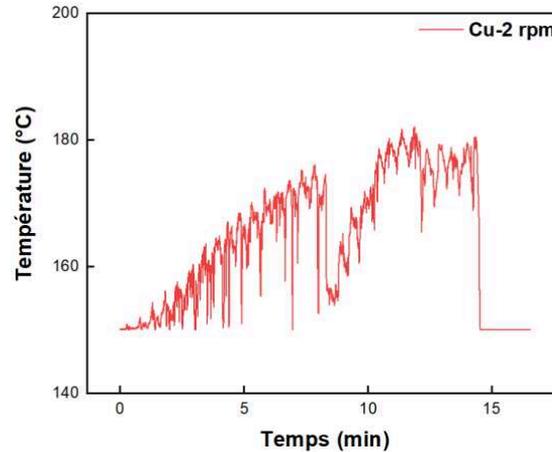


Figure III.29 : Évolution de la température au niveau des enclumes HPT mesurée avec un pyromètre au cours de la déformation du Cu avec une vitesse de 2 rpm.

Les mesures de microdureté effectuées sur le CuSn8 UFG en fonction du taux de déformation et pour différentes vitesses de rotation des enclumes sont présentées sur la figure III.30.

Notons que la vitesse de déformation a cette fois une très forte influence sur la dureté du CuSn8 en particulier pour les faibles taux de déformation. Néanmoins, la dureté maximum à saturation est similaire pour les trois vitesses (~380HV).

Pour une vitesse de déformation de 0,5 rpm, le maximum de la dureté est atteint pour des déformations supérieures $\gamma > 1000$. Pour 1 rpm, la saturation est atteinte plus rapidement, lorsque $\gamma > 800$. Enfin, à 2 rpm la saturation est atteinte même pour les plus faibles taux de déformation.

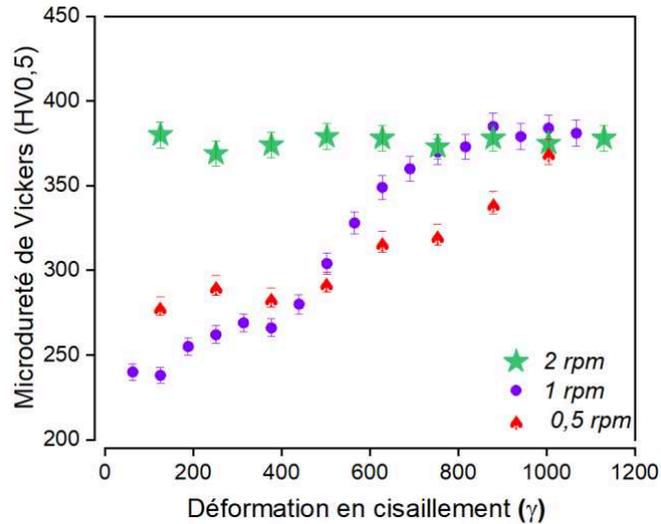


Figure III.30 : Microdureté Vickers mesurée sur du CuSn8 UFG à différentes vitesses (0,5-1 et 2 rpm).

Les mesures de températures effectuées sur les enclumes pendant la déformation indiquent que la température reste inférieure à 150°C pour les vitesses de rotation les plus faibles (0,5 et 1rpm). Cependant, la température est immédiatement supérieure à 150°C et augmente continument jusqu'à 240°C lorsque la vitesse est de 2 rotations par minutes (figure III.31).

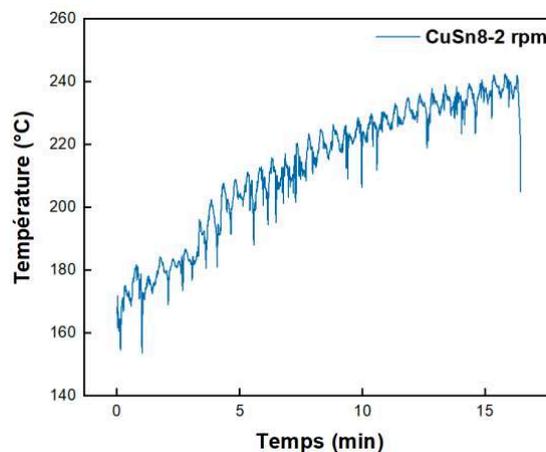


Figure III.31 : Évolution de la température au niveau des enclumes HPT mesurée avec un pyromètre au cours de la déformation du CuSn8 avec une vitesse de 2 rpm.

L'échauffement plus important du bronze lors de la déformation peut s'expliquer par :

- La conductivité thermique plus faible du bronze ($62 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) que celle du Cu ($391 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [4].

- L'énergie dissipée lors de la déformation du CuSn8 est plus élevée que celle dissipée durant la déformation du Cu car sa contrainte d'écoulement est supérieure.

Alors que les phénomènes de restauration dynamique sont supposés être plus importants à plus haute température, le disque de CuSn8 déformé à 2 rpm conserve toutefois la dureté la plus élevée, notamment pour les faibles taux de déformations. Afin d'étudier l'influence de la température sur la microstructure finale, un échantillon de CuSn8 a été déformé par HPT à une vitesse de 1 rpm à 200°C.

La figure III.32 compare les profils de dureté obtenus à 200°C et sans chauffage. Il apparaît clairement qu'à 200°C, la dureté est en moyenne significativement plus basse (pour des valeurs de déformations fortes, au-delà de $\gamma=600$) que pour une déformation sans chauffage. Ainsi, logiquement les phénomènes de restauration dynamique sont plus importants à haute température.

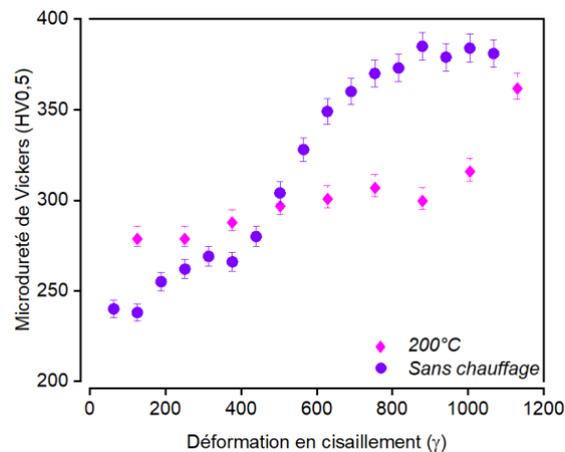


Figure III.32 : Microdureté Vickers du CuSn8 UFG, à 1 rpm, à 200°C et sans chauffage.

Les différences de dureté entre les trois échantillons déformés à trois différentes vitesses relevées sur la figure III.30 pourraient alors avoir plusieurs origines :

- La formation de précipités riches en étain (type: Cu_3Sn) durant la déformation à plus haute température (effet de la température). Le diagramme de diffraction des RX de la figure III.33 obtenu par analyse du CuSn8 UFG avec une vitesse de 2 rpm montre cependant qu'aucune phase n'a été formée après déformation intense par HPT.

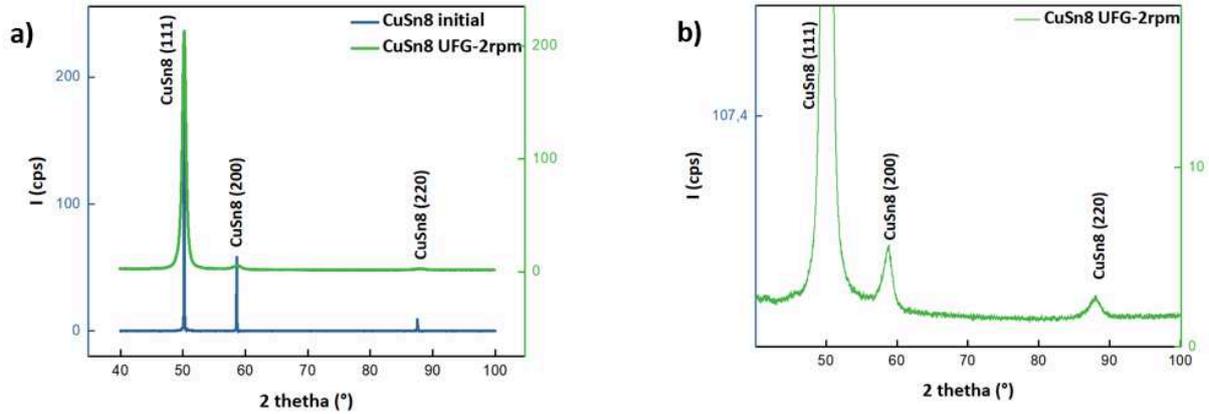


Figure III.33 : (a) Diagramme de diffraction des RX du CuSn8 à l'état initial et déformé par HPT (2 rpm) avec l'indexation des pics et (b) zoom sur le spectre obtenu sur le CuSn8 UFG ne montrant aucun pic caractéristique d'une autre phase.

- Une recristallisation dynamique limitée à des vitesses de déformation plus élevée.
- La création d'une forte densité de mâcles lors de la déformation à des vitesses de déformation élevées, comme cela a déjà été rapporté pour le cuivre [47], [147].

Afin de comprendre l'origine des différences de duretés constatées sur le CuSn8 déformé par HPT à différentes vitesses, la microstructure des états déformés à 1 et 2 rpm a été observée par MET à une même position sur le disque, c'est-à-dire pour un même taux de déformation $\gamma = 380$ (marqués par un rectangle rouge sur la figure III.34). Ces deux états diffèrent par les vitesses de déformations, $\dot{\gamma} = 0,314 \text{ s}^{-1}$ pour 1rpm et $0,628 \text{ s}^{-1}$ pour 2rpm. Pour ce taux de déformation, la dureté des deux alliages est très différente 265 HV et 375 HV pour 1 et 2 rpm respectivement.

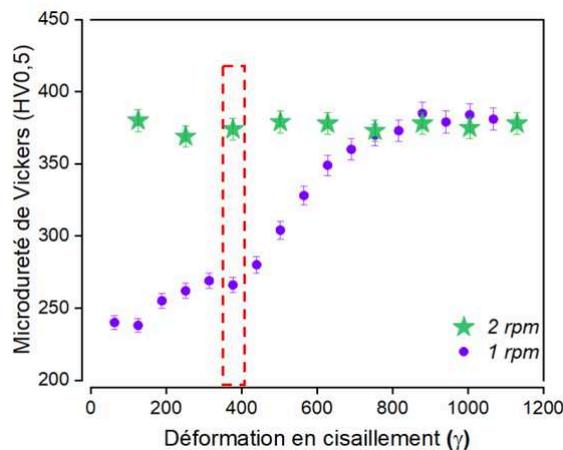


Figure III.34 : États choisis pour l'analyse MET CuSn8 déformé par HPT, marqués par le rectangle rouge.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

La figure III.35 présente les images de la microstructure du CuSn8 UFG ($\gamma=380$, 1 et 2 rpm) obtenues en mode STEM, champ sombre (DF) et contraste Z (HAADF). Sur les micrographies HAADF, ni précipités riches en étain (attendus en contraste clair car l'étain est d'un numéro atomique supérieur au Cu), ni de ségrégations d'étain aux joints de grains ne sont observés.

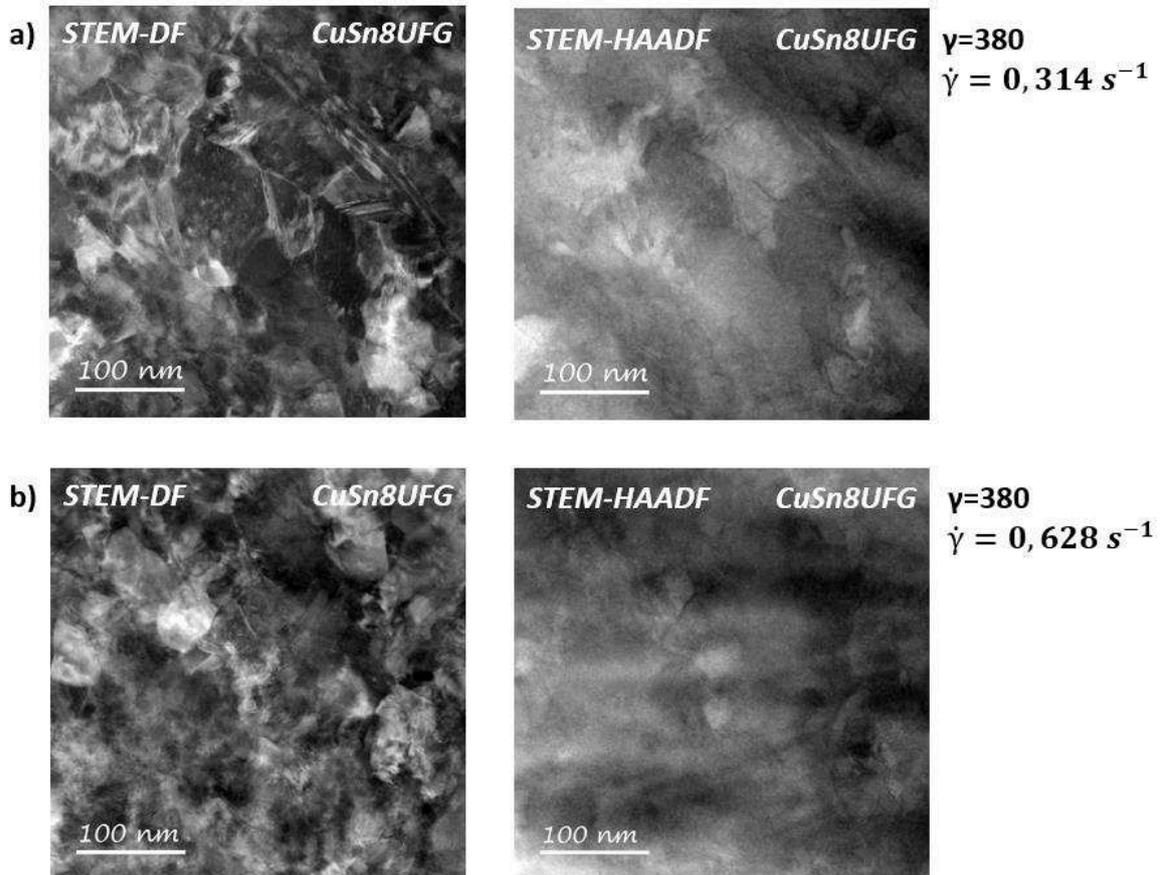


Figure III.35 : Micrographies STEM en champ sombre (DF) et HAADF du CuSn8 UFG $\gamma=380$ à différentes vitesses de déformation (a) $\dot{\gamma}=0,314 \text{ s}^{-1}$ et (b) $\dot{\gamma}=0,628 \text{ s}^{-1}$.

Les distributions de tailles de grain ont été estimées à partir d'images enregistrées en mode TEM-champ sombre (figure III.36). On constate une différence de taille moyenne des grains significative entre les deux échantillons, 60 et 90 nm respectivement pour les vitesses de déformation $\dot{\gamma} = 0,628 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}=0,314 \text{ s}^{-1}$ (figure III.37). Cette différence de taille de grains ne permet cependant pas d'expliquer la différence de dureté de 100 HV constatée entre les deux états. En effet, si l'on considère uniquement la taille de grains comme facteur affectant la dureté (effet Hall-Petch, équation III.5), la différence de dureté attendue doit être de l'ordre de 50 HV. Cette différence de dureté est donc attribuée à une différence importante de densité de défauts (mâcles et dislocations) entre les deux échantillons.

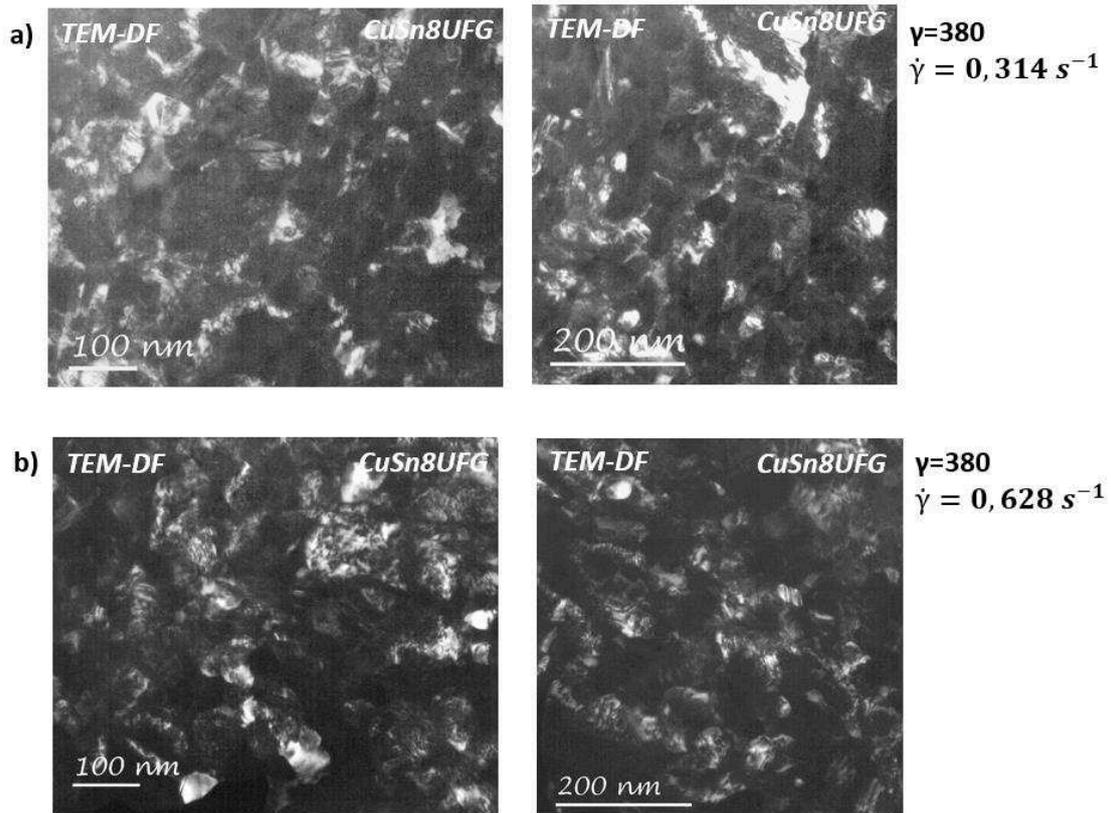


Figure III.36 : Micrographies TEM en champ sombre du CuSn8 déformé par HPT $\gamma=380$ à différentes vitesses de déformation (a) $\dot{\gamma}=0,314 \text{ s}^{-1}$ et (b) $\dot{\gamma}=0,628 \text{ s}^{-1}$.

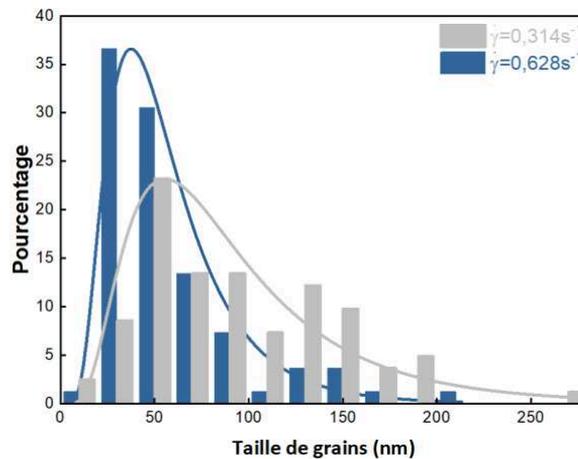


Figure III.37 : Distributions de tailles de grains déterminées à partir des images TEM en champ sombre du CuSn8 déformé par HPT ($\gamma=380$) à deux vitesses de déformation différentes $\dot{\gamma}=0,314 \text{ s}^{-1}$ et $0,628 \text{ s}^{-1}$.

Cette intéressante évolution de la dureté reportée sur la figure III.30 révèle donc l'impact de la vitesse de déformation (température et temps du processus) sur les mécanismes de production et d'annihilation des défauts. En effet, des valeurs de dureté plus élevées et des

tailles de grains plus petites ont été obtenues suite à la déformation avec une vitesse plus élevée, en raison de phénomènes de restauration dynamique plus limités.

Conclusions :

Nous venons de montrer que plusieurs paramètres de déformation ont un impact sur la microdureté et la microstructure du Cu et du CuSn8.

D'abord, on a montré que l'étain en solution solide favorise l'affinement des grains. Quelle que soit le type de déformation appliquée, la dureté du CuSn8 UFG est plus élevée que celle du Cu et varie avec la déformation appliquée.

La vitesse de rotation durant la déformation HPT affecte les valeurs de la dureté du Cu et du CuSn8. Pour le Cu, à cause de la recristallisation dynamique la dureté diminue en déformant plus vite. Par contre la déformation du CuSn8 à des vitesses plus rapides limite la restauration dynamique des défauts en engendrant ainsi une plus grande dureté.

Nous avons par ailleurs montré que la dureté dépend non seulement de l'affinement de grains mais aussi significativement affectée par une forte densité de mâcles et de dislocations.

La partie suivante est consacrée à la modélisation qualitative de l'influence de ces paramètres de déformation par HPT sur la dureté du cuivre.

III.9. Modélisation qualitative de l'influence des paramètres de déformation par HPT et de la composition du cuivre sur l'évolution de sa dureté

III.9.1. Hypothèses et mise en équation

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que l'application d'une déformation intense par HPT induit un affinement de la microstructure du Cu et du CuSn8. Cet affinement a comme origine plusieurs phénomènes, notamment la création de défauts (dislocations et mâcles) et leur annihilation ou réorganisation. Nous avons également montré dans ce chapitre que ces phénomènes peuvent être affectés par la présence d'atomes de soluté (Sn), le taux de déformation appliqué, la vitesse de déformation et la température. Sur la base

de ces observations, nous allons tenter de modéliser qualitativement le phénomène d'affinement des grains par déformation intense.

Dans cette partie nous allons supposer que l'affinement de la taille de grains résulte uniquement de la création et de la réorganisation des dislocations (on néglige donc les mâcles et les lacunes).

La microstructure des matériaux sera liée à l'évolution de la densité de dislocations au cours du procédé HPT en tenant compte de plusieurs hypothèses afin de rendre compte de l'effet qualitatif de la température, la déformation appliquée, la vitesse de déformation et le pourcentage d'étain en solution solide. L'évolution de la densité de dislocations est déterminée par un équilibre entre : la création et l'annihilation. La variation de la densité de dislocations, dépend ainsi du taux de production et d'annihilation de dislocations mobiles. Dès les premières étapes de déformation des dislocations sont formées, puis au fur et à mesure du procès, différentes évolutions ont lieu, elles sont schématisées sur la figure III.38. Elles peuvent notamment s'annihiler entre elles, dans les joints de grains ou bien former des cellules de dislocations (chapitre I, partie I.4.2).

Le modèle proposé sera donc basé sur :

- La production des défauts (dislocations)
- Leur annihilation (soient entre elles, soient dans les joints de grains)
- La création de cellules de dislocations ou nouveaux joints de grains.

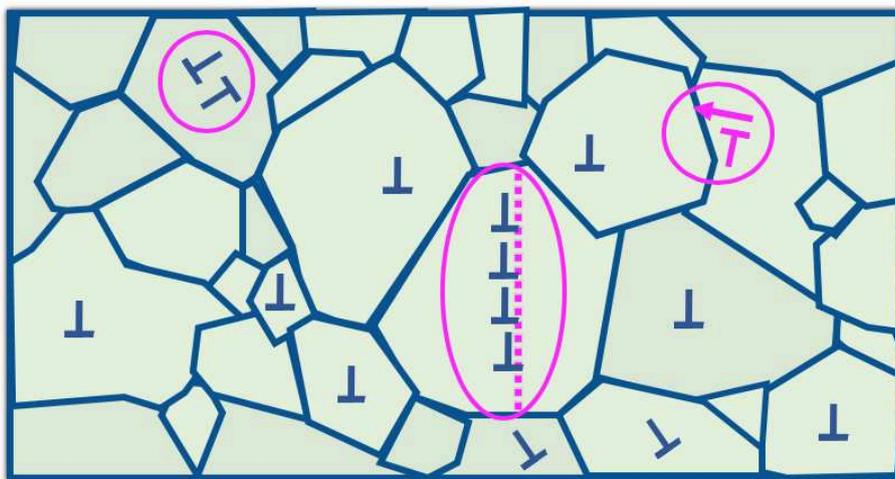


Figure III.38 : Schéma représentatif des différents modes d'annihilation des dislocations durant la déformation intense.

Un modèle simple peut alors être développé en s'inspirant du modèle de Kocks-Mecking [148], en représentant l'évolution de la concentration des dislocations en fonction du temps ($\frac{dC}{dt}$) en fonction de plusieurs termes selon l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = A_1\dot{\gamma} - A_2C - A_3\frac{C}{d} \quad III.12$$

Le premier terme « $A_1\dot{\gamma}$ » présente la production des dislocations ou $\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation et A_1 , est une constante positive. Ce terme dépend donc juste de la vitesse de déformation, lorsque celle-ci augmente on produit plus de défauts.

Le deuxième terme « A_2C » exprime deux phénomènes : L'annihilation des dislocations soit par des interactions entre elles, soit par la création de nouveaux joints de grains. A_2 est un facteur positif qui dépend de la température durant la déformation et du pourcentage de soluté. A_2 augmente lorsqu'on déforme à plus haute température puisque les dislocations sont plus mobiles, mais diminue avec le pourcentage de l'étain puisque les atomes d'étain interagissent avec les dislocations.

Quant au dernier terme « $A_3\frac{C}{d}$ », il est utilisé pour inclure l'annihilation des dislocations aux joints de grains existants (avec d la taille de grain). Ce terme est inversement proportionnel à la taille de grains car il est proportionnel au rapport surface sur volume des grains. A_3 est un facteur qui dépend aussi de la température et du pourcentage de soluté. Il augmente lorsqu'on déforme à plus haute température et il diminue avec le pourcentage de soluté. Les différents termes sont détaillés dans le tableau III.5.

Ainsi, ni la recristallisation dynamique ni le mouvement des joints de grains ne sont pris en compte dans ce modèle, on s'attache uniquement à trouver une solution stationnaire, représentative de la saturation observée expérimentalement.

Termes de l'équation III.12	Définition
A_1	Taux de production
A_2	Fonction de la température durant le procès HPT et du pourcentage du soluté
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation
A_3	Fonction de la température durant le procès HPT et du pourcentage du soluté

Tableau III.5: Les différents paramètres utilisés dans l'équation III.12 établie pour notre modèle.

Pour ce faire, il est nécessaire d'exprimer l'évolution de la taille moyenne de grains en fonction de la proportion de nouveaux joints de grains (S_{JG}) créée par unité de volume. Soit S la surface de joint de grains et V le volume d'un grains supposé sphérique, alors : $\frac{S}{V} \sim \frac{6}{d}$, on peut donc écrire:

$$\frac{S}{V} \sim \frac{1}{d} = \frac{S_0 + S_{JG}}{V} = \frac{1}{d_0} + \frac{S_{JG}}{V} \quad III.13$$

Où S_0 est la surface des joints de grains initiale et S_{JG} la surface de nouveaux joints de grains créée par unité de volume.

En considérant que l'évolution de S_{JG} avec le temps dépend de la concentration des défauts, alors :

$$\frac{d}{dt} S_{JG}/V = A_4 \frac{dC}{dt} \quad III.14$$

D'où

$$S_{JG}/V = \int_0^t A_4 \frac{dC}{dt} \quad III.15$$

Et

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{d_0} + \int_0^t A_4 \frac{dC}{dt} \quad III.16$$

Par ailleurs, la microdureté sera estimée à partir de la taille de grains d (Hall-Petch) et la densité des défauts C (écrouissage voir partie I.3.1 du chapitre I [11]) par la relation suivante [5] :

$$HV = HV_0 + \frac{A_5}{\sqrt{d}} + A_6\sqrt{C} \quad III.17$$

Où HV_0 est la valeur de la dureté initiale.

A_5 et A_6 sont deux constantes positives.

Finalement, grâce à ces expressions on va pouvoir modéliser à la fois l'évolution de la taille de grains moyenne, la concentration de défauts (dislocations) et la dureté en fonction de plusieurs variables dépendantes du système (% soluté) et des conditions de déformation (vitesse et température).

Pour ce faire, nous allons intégrer numériquement l'équation III.12 en considérant le système à différents pas de temps Δt , ainsi au $n^{\text{ième}}$ pas, la concentration de défauts C_n vaut :

$$C_n = C_{n-1} + \Delta t(A_1\dot{\gamma} - A_2C_{n-1} - A_3\frac{C_{n-1}}{d_{n-1}}) \quad III.18$$

Et la taille de grains d_n :

$$d_n = \frac{1}{\frac{1}{d_{n-1}} + A_4\Delta C} \quad III.19$$

Et la dureté HV_n :

$$HV_n = HV_0 + \frac{A_5}{\sqrt{d_n}} + A_6\sqrt{C_n} \quad III.20$$

Conditions initiales (u.a.)	Métal pur	+ atomes de soluté
d_0	100 000	100 000
C_0	0	0
HV_0	40	88

Tableau III.6 : Les conditions initiales choisies pour le modèle.

Les conditions initiales choisies sont représentées dans le tableau III.6 pour le métal pur (représentant le Cu dans notre étude) et l'alliage (CuSn8 dans ce travail). A noter que les résultats de ce modèle ne sont pas quantitatifs mais nous avons juste cherché à reproduire les tendances observées expérimentalement dans les parties précédentes de ce chapitre. Pour cela les valeurs obtenues et choisies sont données en unité arbitraire.

III.9.2. Effet de la vitesse de déformation

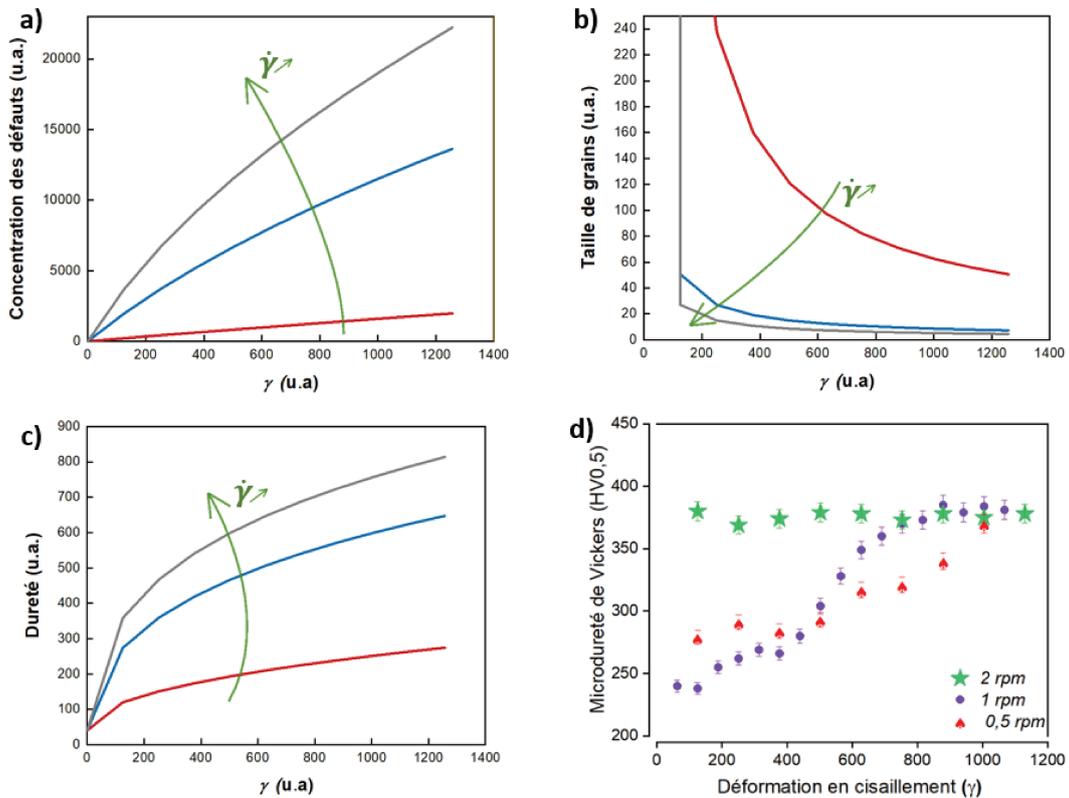


Figure III.39 : Modélisation de l'effet de la vitesse de la déformation HPT ($\dot{\gamma} = 0,1$ en rouge -1 en bleu et 2 en gris) sur l'évolution de (a) la concentration des défauts, (b) la taille de grains et (c) la dureté et (d) résultat expérimental de l'évolution de la dureté du CuSn8 déformé par HPT à différentes vitesses.

Chapitre III : Nanostructuration du Cu et CuSn8 par déformation intense et stabilité thermique

La figure III.39.a montre les courbes obtenues par modélisation de l'évolution de la concentration de défauts avec la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. Les courbes rouge, bleu et grise illustrent l'évolution des valeurs de la concentration de défauts avec le taux de déformation à des vitesses de déformation de respectivement 0,1, 1 et 2 rpm. On remarque que la concentration des défauts augmente en déformant plus vite.

On observe sur la figure III.39.b qui représente l'évolution de la taille de grain en fonction du taux de déformation aux trois différentes vitesses, que plus on déforme rapidement, plus la taille de grains sera petite.

L'évolution de la dureté en fonction du taux de déformation est représentée sur la figure III.39.c. La dureté augmente en déformant plus vite quel que soit le taux de déformation. Ces tendances sont en accord avec nos résultats expérimentaux (figure III.39.d).

La déformation du CuSn8 à des grandes vitesses limite donc la restauration dynamique, conduisant à une augmentation de la concentration de défauts et à une diminution de la taille de grains.

Notons que le modèle ne rend pas compte de la saturation observée expérimentalement pour les très grandes déformations. Il semble ainsi que la déformation des grains et la mobilité des interfaces (non prises en compte ici) soient un phénomène prépondérant aux très grandes déformations.

III.9.3. Influence de la concentration en soluté

La figure III.40 montre les courbes obtenues par modélisation de l'évolution de : (a) la concentration de défauts, (b) la taille de grains et (c) la dureté en fonction du taux de déformation d'un métal pur (courbe rouge) et après l'ajout d'un élément en solution solide (courbe bleue).

L'ajout d'un élément en solution solide augmente la concentration de défauts engendrés dans la structure après déformation plastique intense (figure III.40.a). La figure III.40.b montre que la taille de grain obtenue après déformation est plus petite en présence d'un élément de soluté. Quant à la dureté qui dépend de la concentration de défauts et de la taille de grains, elle est plus importante avec un élément en solution solide.

Cela est en accord avec nos résultats expérimentaux (figure III.40.d), la dureté du CuSn8 déformé par HPT est supérieure à celle du Cu quelle que soit la déformation appliquée.

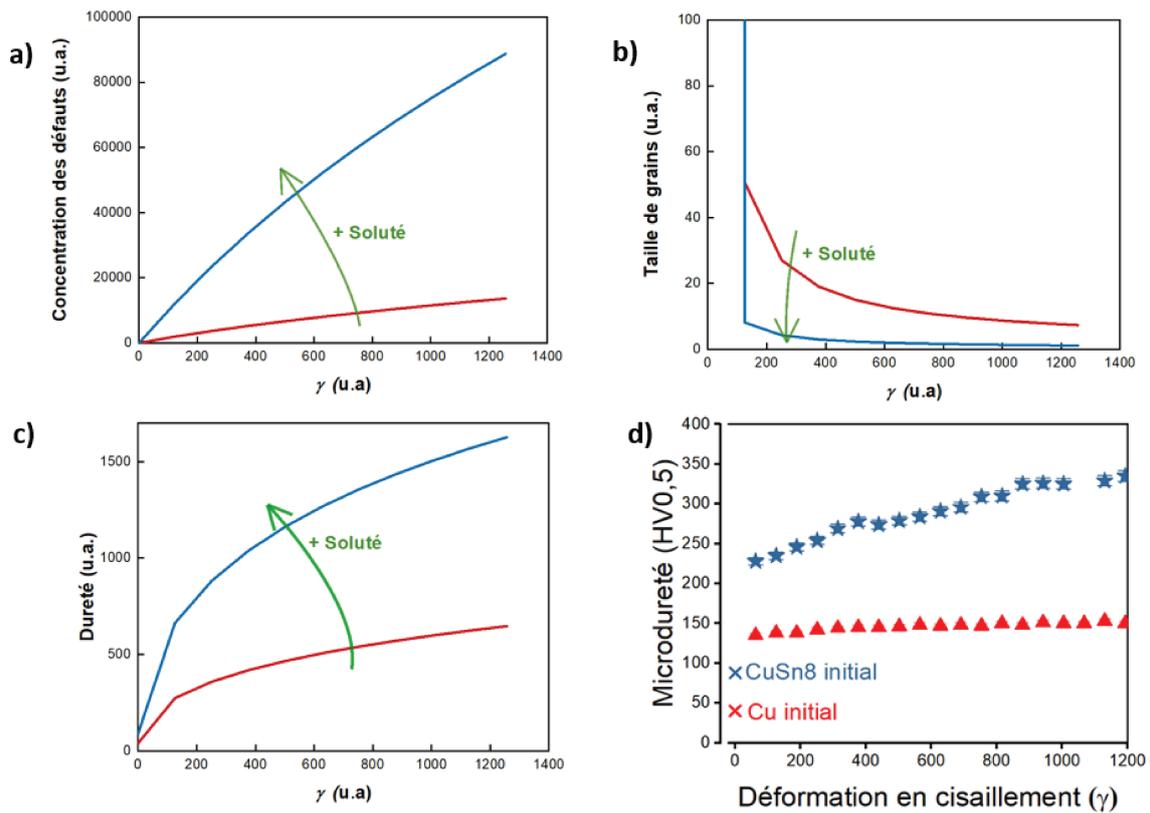


Figure III.40 : Modélisation de l'effet de la solution solide sur l'évolution de (a) la concentration des défauts, (b) la taille de grains et (c) la dureté et (d) résultat expérimental de l'évolution de la dureté du Cu et du CuSn8 UFG.

III.9.4. Effet de la température durant la déformation

La figure III.41 montre les courbes obtenues par modélisation de l'évolution de : (a) la concentration de défauts, (b) la taille de grains et (c) la dureté en fonction du taux de déformation à différentes températures ($T_{\text{courbe rouge}} > T_{\text{courbe bleue}}$).

Si la température atteinte durant la déformation est plus importante, on forme moins de défauts dans la microstructure (figure III.41.a), une plus grande taille de grains (figure III.41.b) et donc logiquement une dureté plus faible (figure III.41.c). Une évolution similaire de la dureté avec la température a été observée expérimentalement après déformation du CuSn8 sans chauffage (en bleu) et à $T=200^{\circ}\text{C}$ (en rose) (figure III.41.d).

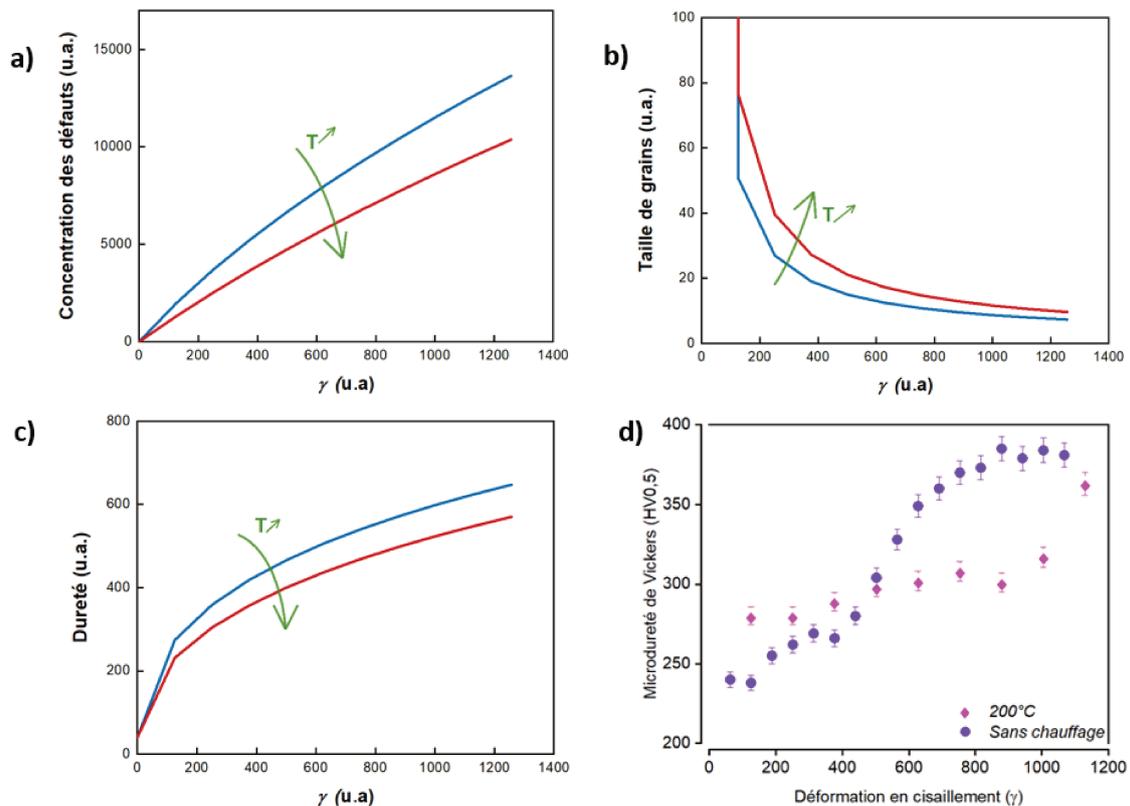


Figure III.41 : Modélisation de l'effet de la température durant la déformation HPT sur l'évolution de (a) la concentration des défauts, (b) la taille de grains et (c) la dureté du Cu et (d) résultats expérimentaux.

En résumé, le modèle rend compte de manière qualitative de l'effet des paramètres de déformation sur l'évolution de la taille de grains et de la dureté. Ainsi, les microstructures à grains ultrafins produites par HPT semblent bien majoritairement contrôlées par un équilibre

entre création et annihilation de dislocations et non par germination de nouveaux grains (recristallisation classique).

Néanmoins, comme notre modèle ne rend pas compte de la saturation observée expérimentalement pour les très grandes déformations. Il semble ainsi que la déformation des grains et la mobilité des interfaces (non prises en compte ici) soient un phénomène prépondérant aux très grandes déformations.

III.10. Conclusions

Les résultats expérimentaux de ce chapitre ont montré que les paramètres de la déformation jouent un rôle majeur sur l'affinement de grains du Cu, ainsi que sur sa dureté et sa stabilité thermique.

Nous avons d'abord montré que l'étain en solution solide dans le cuivre, accentue l'écroutissage lors du laminage et favorise l'affinement des grains par HPT.

La déformation intense par HPT permet d'atteindre des valeurs de dureté élevées mais finalement assez proches de celles atteintes par laminage.

Par ailleurs, nous avons conclu que la recristallisation des microstructures formées après HPT n'est pas similaire à celle des matériaux laminés. La température de recristallisation estimée par DSC du Cu UFG est identique à celle du Cu laminé (227°C contre 230°C respectivement) malgré une force motrice plus élevée dans le premier.

Ensuite la microstructure formée après déformation par HPT et après recuit a été corrélée à la dureté Vickers. La taille de grains affecte fortement la dureté mais nous avons aussi montré que les dislocations et les mâcles ont aussi une contribution significative.

La deuxième partie du chapitre s'est portée sur l'impact de la vitesse de déformation sur l'évolution de la dureté et de la microstructure du Cu et CuSn8. La déformation à une vitesse plus élevée est accompagnée d'une augmentation de la température, probablement à l'origine de l'adoucissement du Cu. Par contre une augmentation de la vitesse de déformation du CuSn8, engendre une dureté plus élevée. Nous avons pu attribuer cette augmentation à une limitation de la restauration dynamique.

Enfin, afin de mieux comprendre l'effet de chacun des paramètres étudiés dans la partie expérimentale, nous avons développé un modèle simple et qualitatif basé sur la création et l'annihilation des dislocations durant la déformation intense (en négligeant les autres défauts). Ce modèle nous a permis de montrer l'effet des paramètres de déformation et de l'étain sur la taille de grain et la dureté des matériaux déformés.

Implantation à l'azote du Cu et CuSn8 : Influence de la microstructure initiale

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une déformation plastique intense entraînait un durcissement massif du Cu et du CuSn8 par affinement de la taille de grain. L'implantation ionique d'azote peut potentiellement durcir en surface les alliages cuivreux [108]. Ce durcissement a été attribué à la formation de nitrures métastables Cu₃N [101], [149], [150]. Notre objectif est d'abord d'étudier s'il est possible d'obtenir un durcissement supplémentaire de surface du Cu UFG. Nous allons en particulier nous intéresser à l'effet de la structure à grains ultrafins sur la profondeur implantée et à la nature des nitrures formées.

Dans ce but, nous avons étudié différents échantillons implantés à l'azote : Cu et CuSn8 à l'état initial et après déformation par HPT (les conditions de déformation sont données dans le tableau IV.1).

Conditions de déformation par HPT du Cu et CuSn8 UFG implantés					
P (GPa)	h (mm)	N (rotation)	Vitesse de rotation (rpm)	T (°C)	γ
6	1	20	1	Sans chauffage	~ 600

Tableau IV.1 : Conditions de déformation par HPT du Cu et CuSn8 implanté par l'azote.

Compte-tenu des faibles profondeurs implantées (chapitre II, figure II.9) des mesures de nanodureté ont été réalisées sur du Cu recristallisé et du Cu UFG afin de révéler l'effet potentiel de l'implantation sur leur dureté superficielle.

L'analyse structurale des couches implantées a été effectuée par DRX et MET. Ces résultats apportent notamment des informations sur l'influence des défauts introduits par SPD sur la nature et l'épaisseur de la couche implantée. La zone analysée par MET a été choisie à 5 mm du centre des disques du Cu UFG et CuSn8 UFG ce qui signifie que le taux de déformation γ est d'environ 600.

Les matériaux ont tous été implantés dans des conditions identiques décrites au chapitre II (tableau II.5).

IV.1. Analyses des effets de l'implantation de l'azote sur la dureté des matériaux.

Des mesures de nanodureté ont été réalisées avant et après implantation d'azote sur la surface du Cu recristallisé et du Cu déformé par HPT (figure IV.1). Les profondeurs d'implantation estimées par le logiciel SRIM (chapitre II) étant environ 100 nm, une profondeur d'indentation de 50 nm a été choisie.

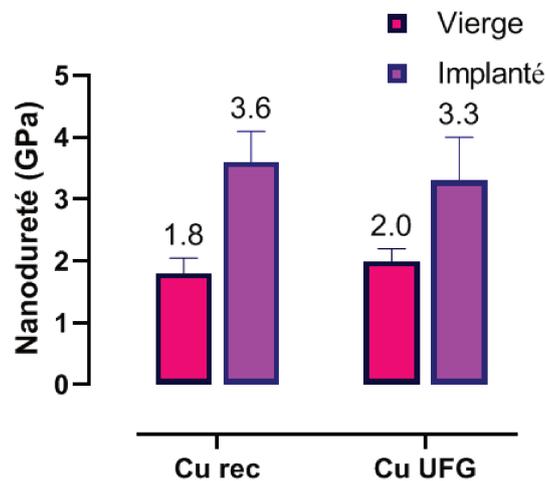


Figure IV.1 : Nanodureté du Cu recristallisé (Cu rec) et Cu UFG vierge et implanté (profondeur d'indentation=50 nm).

La dureté superficielle à l'état vierge du Cu recristallisé est de $1,8 \pm 0,2$ GPa et celle du Cu déformé par HPT est de $2,0 \pm 0,2$ GPa. La dureté mesurée par nanoindentation apparaît très supérieure à la dureté Vickers mesurée précédemment sur ces deux matériaux à l'état vierge (0,5 GPa pour le Cu recristallisé et 1,5 GPa pour le Cu UFG). L'origine de cette différence de dureté provient de la dépendance de cette dureté à la profondeur d'indentation h . Elle s'exprime par la relation suivante issue du modèle de Nix et Gao [151]:

$$H^2 = 27\alpha^2 b^2 \mu^2 \rho_s + \left(\frac{81}{2} b \alpha^2 \mu^2 \tan^2 \theta \right) \frac{1}{h} \quad IV.1$$

Où α est une constante, μ est le module de rigidité, b représente le vecteur de burgers, ρ est la densité de dislocations statistiquement stockées et θ est l'angle de l'indenteur. Nous avons observé une évolution similaire de la dureté en fonction de la masse appliquée par microdureté Vickers (voir chapitre II, figure II.14).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la dureté du Cu mesurée par nano-indentation ne semble pas être affectée par la taille de grains ($1,8 \pm 0,2$ GPa pour le Cu recristallisé et $2,0 \pm 0,2$ GPa pour le Cu UFG). A des profondeurs d'indentation entre 150 nm et 200 nm, Lim et al. [152], ont trouvé des valeurs de dureté similaires (1,25 GPa) sur du cuivre recristallisé et écroui (présentés sur la figure IV.2). Ils ont ainsi montré qu'une différence de dureté significative entre le Cu OFC recuit et laminé est observable seulement lorsque la profondeur d'indentation devient supérieure à 0,5 μm . En effet à des profondeurs de pénétrations faibles la dureté n'est pas affectée par les joints de grains, la réponse est gouvernée par la nucléation et l'évolution des dislocations suite au contact entre l'indenteur et la surface de l'échantillon, ce qui explique le comportement similaire du Cu UFG et du Cu recristallisé [153].

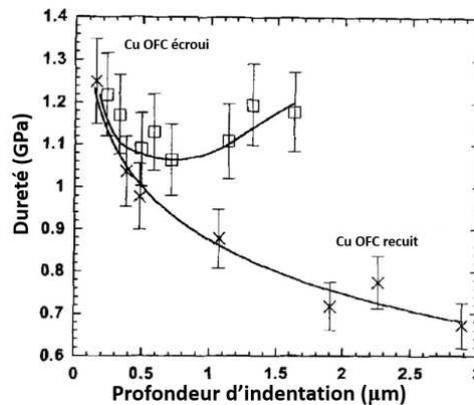


Figure IV.2 : Variation de la dureté avec la profondeur d'indentation du cuivre OFHC recuit et écroui [152].

Néanmoins, il apparaît clairement que l'implantation des ions azote dans le Cu recristallisé augmente significativement sa dureté de surface la portant de $1,8 \pm 0,2$ à $3,6 \pm 0,5$ GPa. La même tendance est observée pour le Cu UFG, la dureté de sa surface variant de $2,0 \pm 0,2$ à $3,3 \pm 0,7$ GPa après implantation.

Cette observation peut avoir comme origine soit l'insertion d'azote en solution solide ou bien la formation d'une seconde phase comme un nitrure de cuivre ou d'étain dans le cas du bronze.

Afin de comprendre l'origine de ce durcissement, nous avons entrepris l'analyse structurale par DRX et MET de ces couches implantées.

IV.2. Analyse des effets de l'implantation d'azote sur la microstructure du Cu UFG

Afin d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de la surface implantée, celle-ci a été analysée par diffraction des rayons X en mode quasi-rasant avec un très faible angle d'incidence (2°) pour sonder principalement l'extrême surface. Dans ces conditions, la majorité du signal détecté provient des 300 premiers nanomètres sous la surface, donc légèrement supérieure à la profondeur d'implantation calculée par SRIM (voir chapitre II).

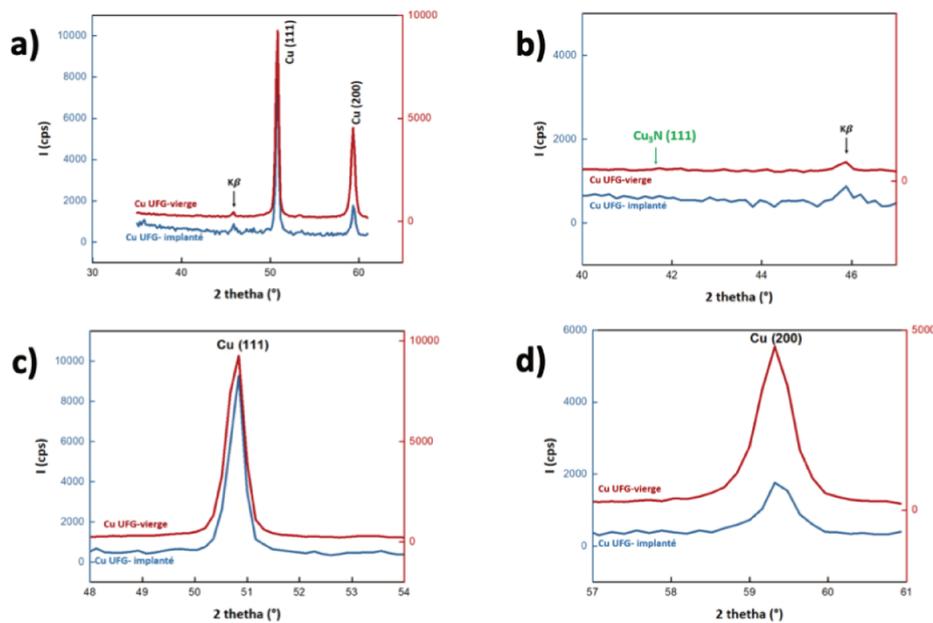


Figure IV.3 : Analyse DRX en mode incident rasant sur le cuivre UFG vierge et implanté (a) diffractogramme montrant les pics Cu des familles (111) et (200) et (b) montrant la position 2θ du pic du Cu_3N attendu, (c) et (d) un zoom sur les pics.

La figure IV.3 présente les diagrammes de rayons X obtenus sur la surface du Cu UFG, vierge (rouge) et implanté (bleu). Ils présentent deux pics de diffraction correspondant à la diffraction sur les plans (111) et (200) du cuivre. On ne constate pas d'affinement significatif des pics de diffraction après implantation, ce qui semble indiquer que la température de l'échantillon est restée inférieure à la température de recristallisation durant le traitement de surface ($\sim 227 \pm 7^\circ\text{C}$, chapitre III). Par ailleurs, la position de ces pics ne semble pas non plus affectée par l'implantation. Ceci semble indiquer qu'il n'y a pas ou très peu d'azote en solution solide dans le cuivre. Enfin, aucun pic supplémentaire, attribuable à des nitrures de cuivre ou d'étain n'est par ailleurs mis en évidence (la position du pic attendu pour la diffraction sur les plans (111) de la phase Cu_3N [154] susceptible de se former est indiquée sur la figure IV.3.b).

Malgré l'augmentation de dureté constatée, la diffraction des rayons X ne permet donc pas de mettre en évidence des modifications de structure ou des transformations de phases. Il se pourrait que l'épaisseur sondée soit trop importante ou bien que les fractions volumiques soient trop faibles.

La structure de la couche implantée a été observée plus finement par microscopie électronique en transmission.

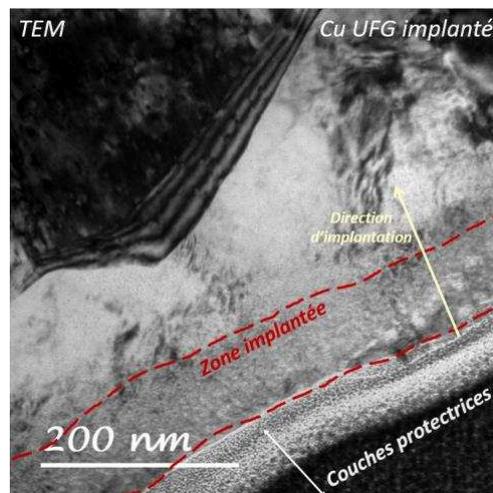


Figure IV.4 : Image MET champ clair du Cu UFG après implantation ionique d'azote (zone implantée en rouge).

L'analyse par MET conventionnelle « champ clair » du Cu UFG (figure IV.4) montre une couche d'environ 100 nm d'épaisseur sous la surface avec un contraste différent du reste du matériau (marquée par des traits rouges). L'épaisseur de cette couche est en accord avec l'épaisseur de la zone implantée déterminée par simulation avec SRIM (chapitre II). Au-delà

de cette couche de surface, la microstructure ne semble pas affectée et correspond bien à celle du cuivre UFG (figure IV.5).

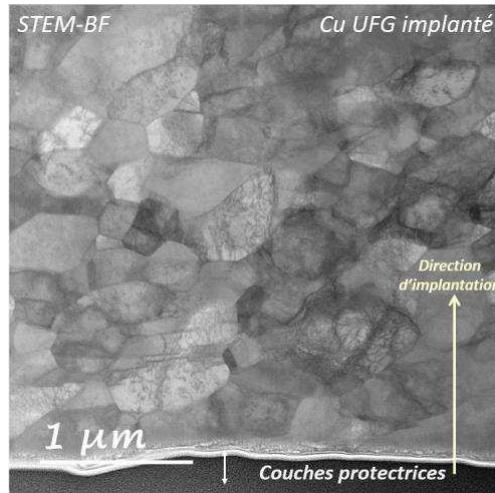


Figure IV.5 : Image STEM-BF du cuivre UFG implanté de l'azote.

La taille de grain submicrométrique formée par HPT est en effet conservée durant l'implantation. Ceci confirme que la température des échantillons durant l'implantation est restée inférieure à la température de recristallisation du Cu UFG.

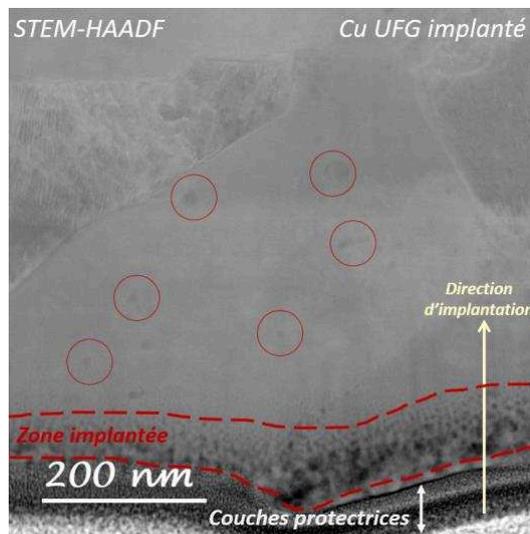


Figure IV.6 : Image STEM-HAADF du cuivre UFG implanté de l'azote.

Afin de mieux identifier les caractéristiques de la couche implantée, des images en STEM-HAADF « contraste Z » ont été réalisées (figure IV.6). Du bas en haut de cette micrographie nous pouvons distinguer les couches protectrices déposées lors de la préparation de la lame mince en FIB, puis la couche implantée d'environ 100 nm « marquée en traits rouges

en pointillées » contenant une grande densité de particules sombres. Plus en profondeur (jusqu'à 200 à 400 nm) quelques particules sombres nanométriques semblent également apparaître (cercles rouges). Le mode STEM-HAADF produit un contraste résultant des interactions inélastiques, et est relié au numéro atomique Z. Ainsi les zones les plus sombres sont soit de moindre densité, soit riches en éléments légers. Nous pouvons donc suggérer que les nanoparticules observées contiennent ou bien de l'azote (nitrures) ou bien de l'oxygène (oxydes).

Afin de quantifier la profondeur des zones implantées, nous avons tracé la distribution de l'épaisseur de la zone sombre (figure IV.8) mesurée à partir des images en mode STEM-HAADF. Pour ce faire, une fenêtre d'une cinquantaine de nanomètre de large (figure IV.7.a) est sélectionnée pour tracer l'évolution de l'intensité du signal (figure IV.7.b). L'épaisseur de la zone sombre (car contenant des particules sombres), est ensuite estimée à partir de ce profil.

L'épaisseur moyenne calculée à partir de cette distribution est de 73 ± 12 nm, en accord avec la profondeur de pénétration d'azote dans le cuivre estimée par le logiciel SRIM.

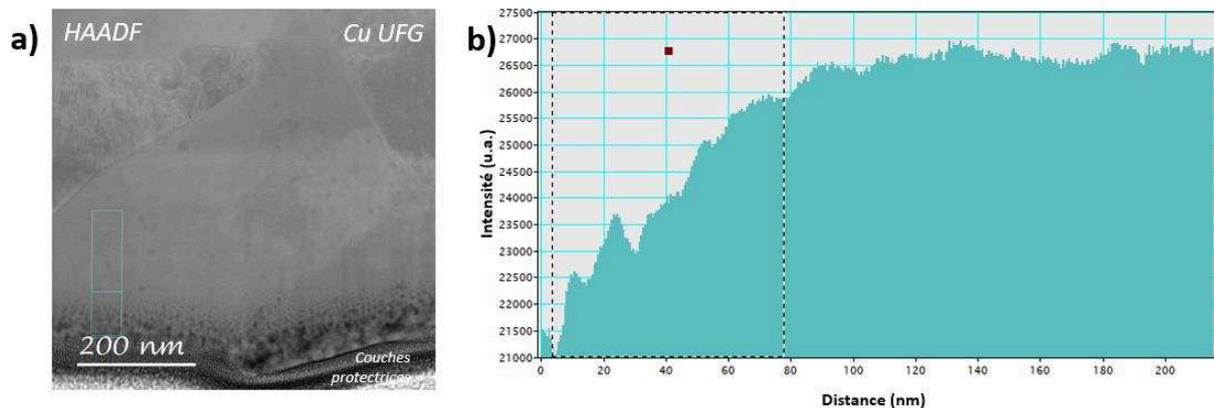


Figure IV.7 : (a) Image STEM-HAADF du Cu UFG implanté montrant la fenêtre utilisée afin de tracer le profil d'intensité (b) Profil d'intensité de la surface de l'échantillon vers le cœur permettant la mesure de l'épaisseur de la couche implantée.

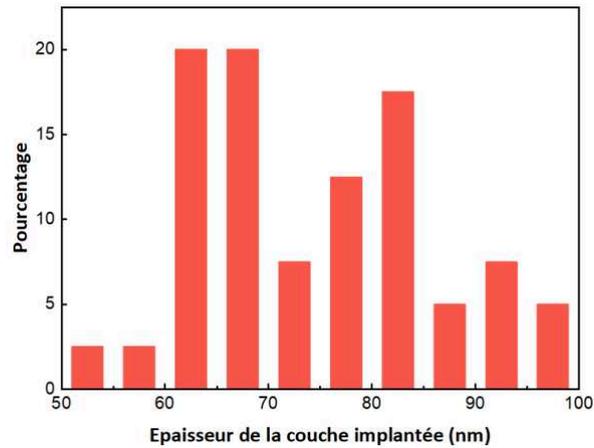


Figure IV.8 : Distribution d'épaisseur de la zone contenant des nanoparticules sombres formées par implantation du Cu UFG estimée à partir des images STEM-HAADF.

Pour étudier si les particules nanométriques étaient majoritairement des oxydes ou des nitrures, nous les avons analysées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

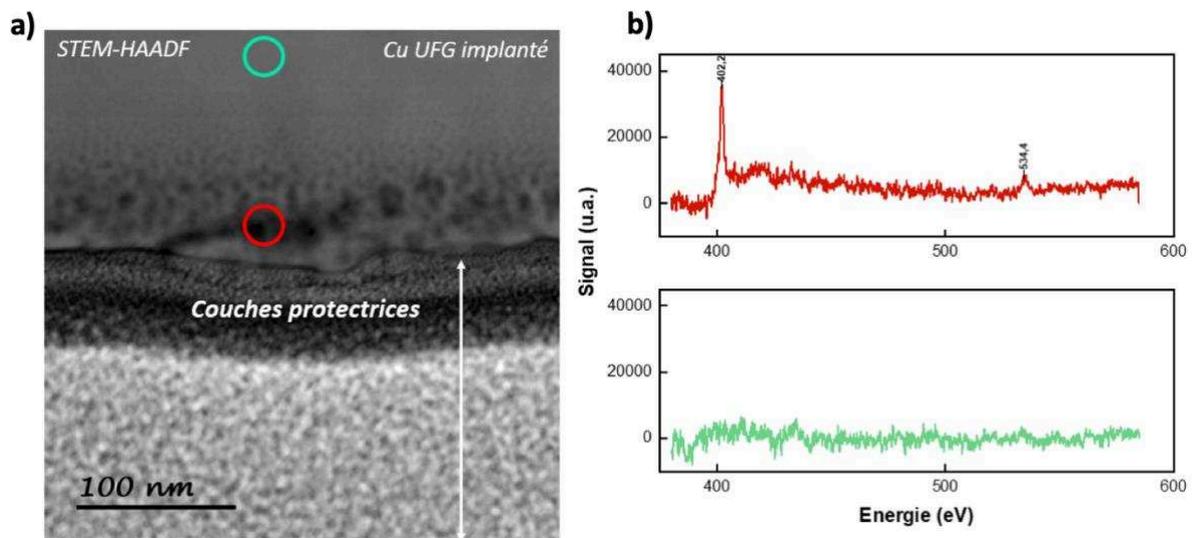


Figure IV.9 : a) Image HAADF du Cu UFG implanté sur laquelle sont indiqués les zones où les spectres ont été extraits, b) spectres extraits : en rouge acquis au niveau des particules et en vert sur la matrice.

Sur la figure IV.9.a (image HAADF), les cercles rouge et vert correspondent aux zones sur lesquelles les spectres EELS de la figure IV.9.b ont été enregistrés.

- Sur le spectre rouge correspondant à un signal matrice + particules sombres, nous distinguons 2 seuils caractéristiques respectivement à 402,2 et 534,4 eV pouvant être associés respectivement aux seuils K de l'azote et de l'oxygène. Notons que le pic

correspondant au seuil K de l'azote est bien plus prononcé, confirmant l'implantation de cet élément.

- Le spectre vert, acquis loin de la surface, ne révèle aucun de ces deux éléments, ce qui permet d'affirmer que l'azote et l'oxygène détectés ne proviennent pas d'une contamination liée à la préparation d'échantillon.

Il faut toutefois noter que le seuil K de l'azote détecté sur les nanoparticules présente un décalage de 2 eV par rapport au seuil K de l'azote sous forme gazeux (N₂) (figure IV.10). Ceci semble indiquer que l'azote ne serait pas sous forme de gaz dans des cavités mais bien lié au cuivre, probablement sous forme d'un nitrure.

Ceci est corroboré par l'étude du seuil L du cuivre (figure IV.11.c) qui présente une allure différente entre la matrice et la surface implantée.

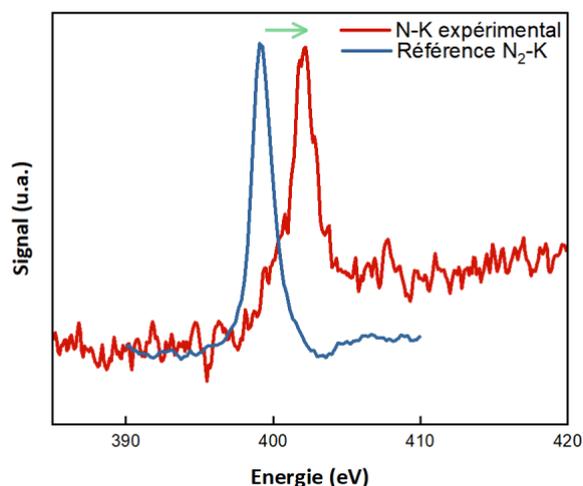


Figure IV.10 : Seuil K de l'azote sur une nanoparticule (rouge) superposé avec celui du N₂ [4].

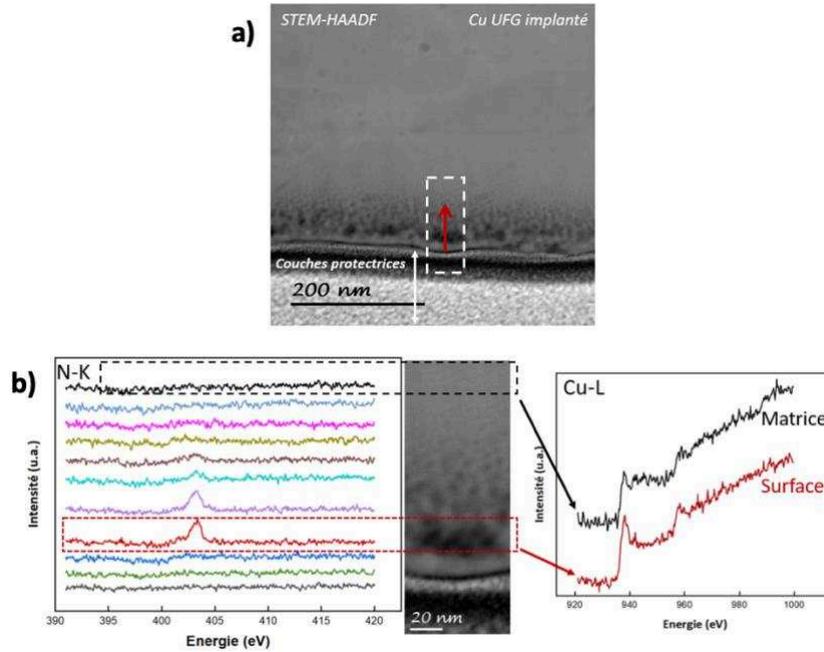


Figure IV.11 : Image HAADF (a), l'évolution des spectres EELS du seuil K de l'azote en fonction de la distance de la surface implantée du Cu UFG (b) et les spectres du seuil L du Cu en rouge au niveau des particules contenant de l'azote et en noir au niveau de la matrice.

Pour suivre l'évolution du signal de l'azote (raie K) en fonction de la profondeur, nous avons acquis une série de spectres le long de la fenêtre tracée sur l'image HAADF de la figure IV.11.a. Ces spectres sont tracés en fonction de la distance à la surface sur la figure IV.11.b. Nous observons que le pic est exacerbé au niveau de la zone sombre pour disparaître à environ 100 nm de la surface.

A partir de l'intégrale des pics associés à la raie K de l'azote tracés sur la figure IV.11.b, l'évolution du signal de l'azote en fonction de la distance à la surface est représentée en superposition du signal HAADF sur la figure IV.12.

A partir de 10 nm de la surface, le signal de l'azote augmente depuis la surface pour atteindre un maximum au niveau de la zone sombre puis il diminue jusqu'à un minimum à environ 75 nm.

Ces variations sont corrélées à la variation du signal HAADF. Cette évolution révèle la présence de l'azote majoritairement au niveau des particules sombres sur une profondeur d'environ 70 nm.

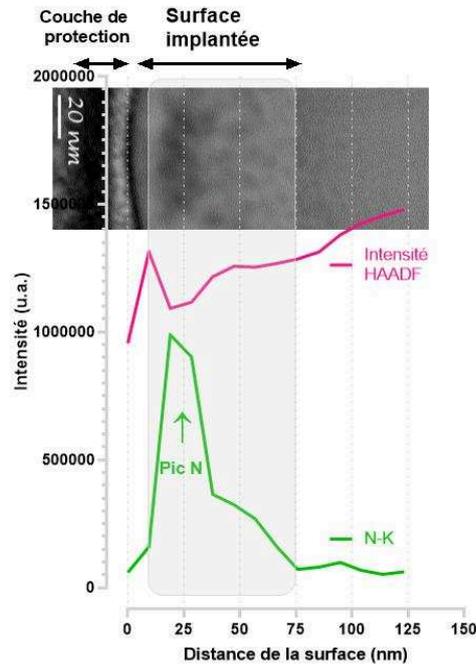


Figure IV.12 : Image HAADF (a) et la superposition du profil d'azote (obtenue à partir des spectres EELS de la figure IV.11) et de l'évolution de l'intensité du contraste HAADF en fonction de la distance à la surface du Cu UFG.

Pour déterminer la structure cristallographique de ces particules, nous avons effectué une analyse en diffraction électronique. Sur le cliché de la figure IV.13 pris dans la zone contenant des particules sombres, on distingue des taches caractéristiques du Cu cfc, plusieurs taches attribuées au Cu_3N (Cubique, anti- $\text{ReO}_3[155]$) (111), (011), (210) et (121) ainsi qu'une tache de diffraction qui peut être attribuée au Cu_2O (111) ou bien au Cu_3N (011). Ces observations corroborent les résultats EELS et confirment donc la présence de nanoparticules de nitrures de cuivre dans la surface implantée avec peut être de nanoparticules d'oxydes de cuivre.

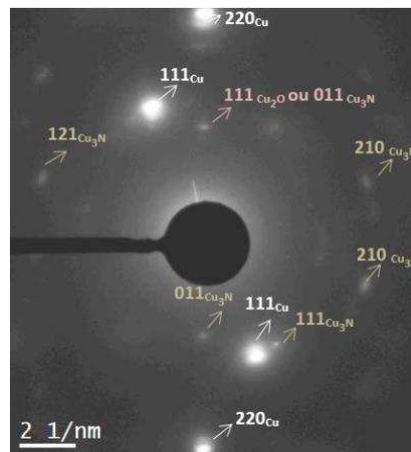


Figure IV.13 : Cliché de diffraction du Cu UFG implanté par l'azote acquis au niveau de la zone sombre avec l'indexation des différentes taches de diffraction.

En conclusion, les analyses par microscopie électronique du Cu UFG implanté à l'azote montrent que la structure à grains ultrafins produite par la déformation intense a été conservée suite à l'implantation et que l'azote implanté a conduit à la formation de nanoparticules de Cu_3N , probablement à l'origine du durcissement de la surface (figure IV.1).

Nous avons tracé à partir des images STEM-HAADF la distribution de taille des particules du Cu_3N (figure IV.14), et nous en avons déduit une valeur moyenne d'environ $9 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. En connaissant la taille moyenne des particules, et en supposant que l'épaisseur de la lame est de l'ordre de 100 nm il est alors possible de calculer leur fraction volumique F_V à partir de l'expression IV.2 :

$$F_V = \frac{\text{Nombre} \times \text{volume moyen des particules}}{\text{volume total}} \quad \text{IV.2}$$

La fraction volumique ainsi obtenue d'environ 4% explique pourquoi nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation du Cu_3N par diffraction des rayons X.

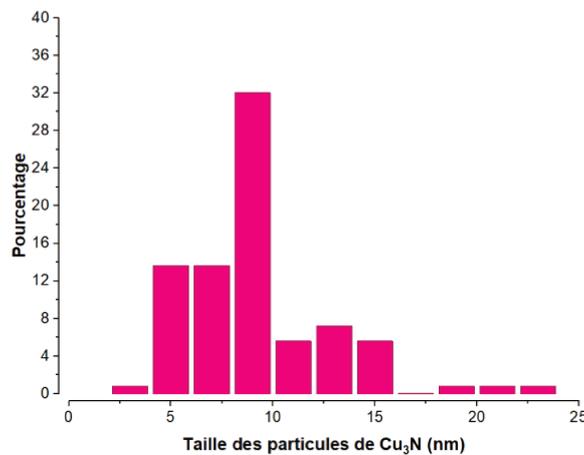


Figure IV.14 : Distribution de la taille des particules Cu_3N mesurée à partir des images STEM-HAADF du Cu UFG.

IV.3. Implantation à l'azote du CuSn8 UFG

La figure IV.15 présente les images TEM en champ clair après implantation du CuSn8 UFG. Elles révèlent une microstructure similaire à celle du Cu UFG implanté : la zone affectée

par l'implantation fait environ 100 nm et la taille de grains est globalement conservée à cœur (figure IV.15.a et b). Notons également qu'il existe toujours une densité de macles élevée (surlignées par un carré sur la figure IV.15.b).

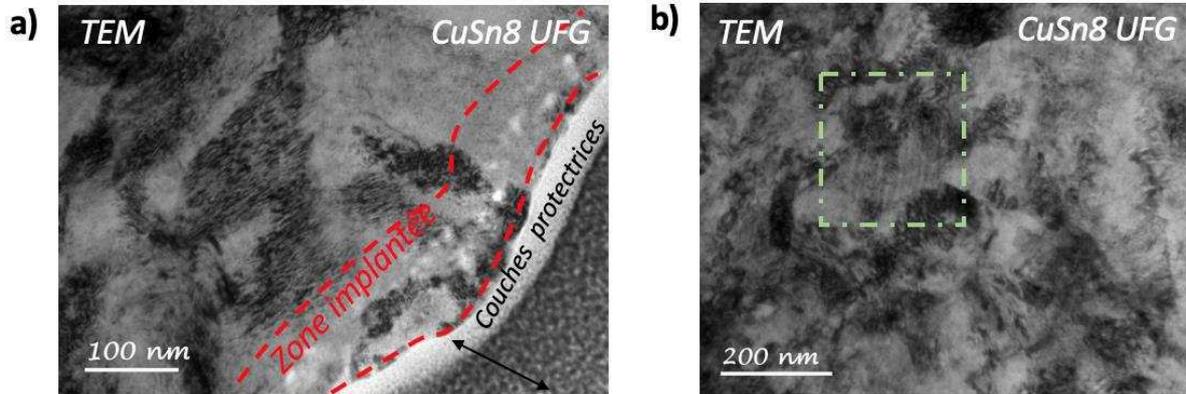


Figure IV.15 : Images MET en champs clair montrant (a) la surface de CuSn8 UFG après implantation d'azote, (b) macles de déformation marquées en vert.

La figure IV.16 présente des clichés de diffraction obtenus dans la couche implantée de l'échantillon CuSn8 UFG implanté. Nous pouvons discerner la présence de tâches attribuables au Cu cfc, à l'oxyde du cuivre CuO ou bien au SnO₂ et au Cu₃N formée durant l'implantation de l'échantillon.

Ainsi, des nanoparticules de Cu₃N et CuO (ou SnO₂) ont été formées durant l'implantation. Notons que le nitrure d'étain (Sn₃N₄) [156]–[158] n'a pas été détecté.

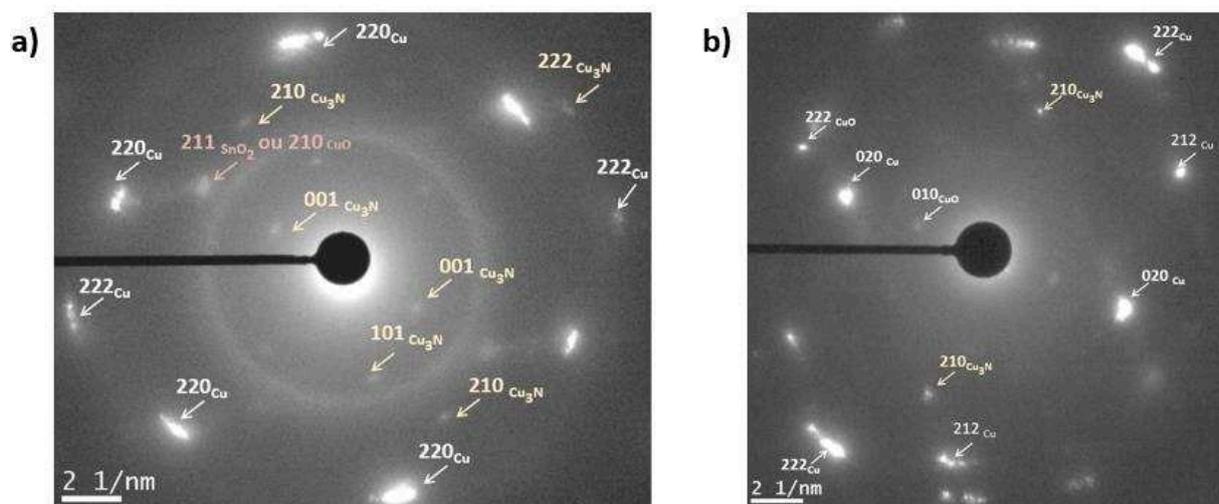


Figure IV.16 : Clichés de diffraction sur du CuSn8 UFG et implanté montrant des tâches correspondants au nitrure Cu₃N et à l'oxyde CuO ou au SnO₂.

Les images STEM-HAADF (figure IV.17.a et c) obtenues, mettent bien en évidence la formation d'une zone contenant ces particules qui apparaissent sombres (similaire à celle observée sur le Cu UFG implanté). A partir de l'intensité du contraste HAADF, nous avons tracé la distribution de l'épaisseur de cette zone contenant des particules sombres (nitrures et oxydes de cuivre) (figure IV.18.a). Son épaisseur moyenne vaut environ 120 ± 20 nm, elle est supérieure à celle trouvée pour le Cu UFG implanté (~ 75 nm), (figure IV.18.b). On peut également remarquer sur la figure IV.18.b que la distribution est étalée vers les grandes épaisseurs. Il pourrait s'agir d'un effet de la densité de défauts élevée (notamment les grains mâclés) dans le CuSn8 UFG.

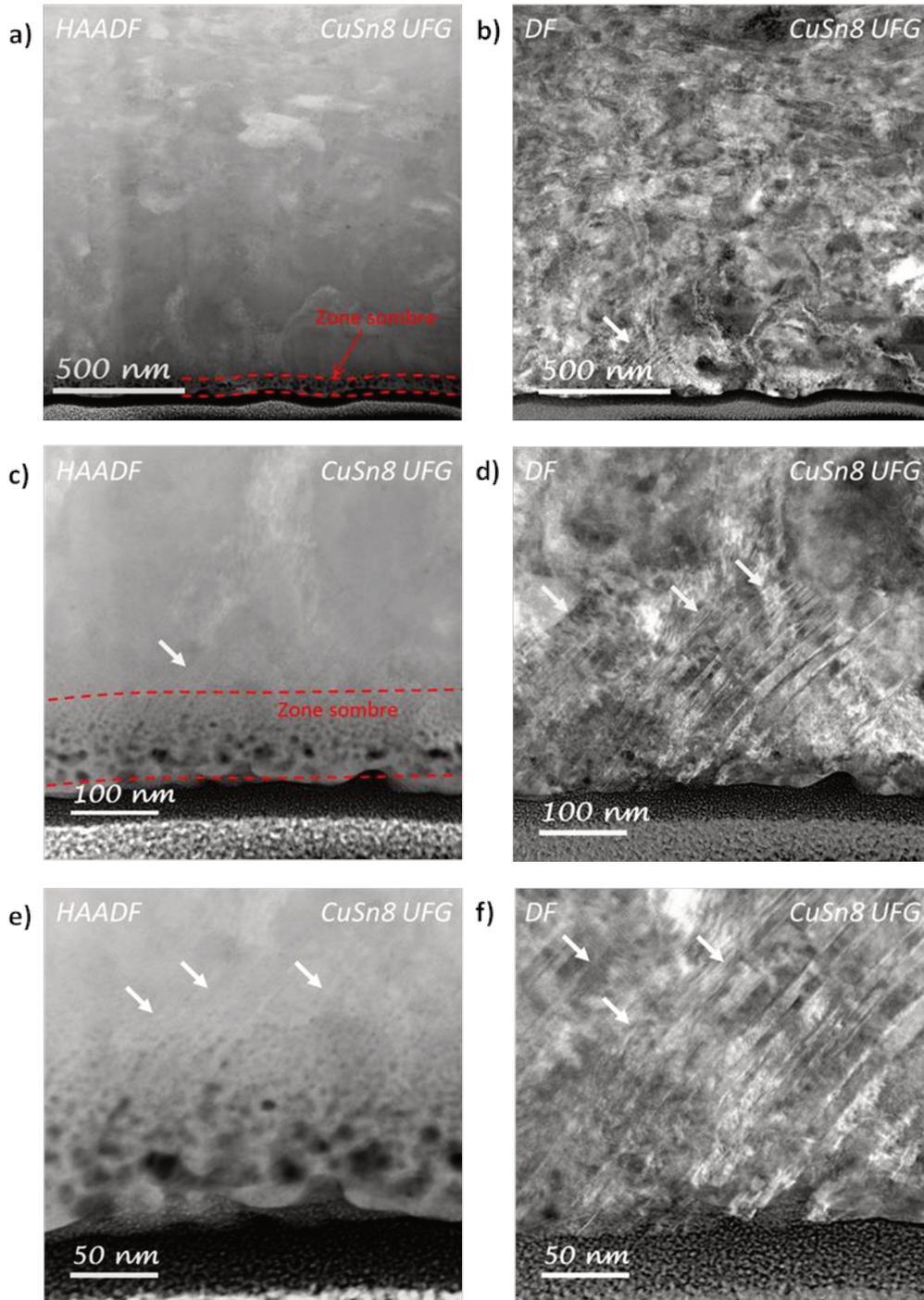


Figure IV.17 : Image STEM en HAADF à gauche et en champ sombre à droite du CuSn8 UFG implanté à l'azote, sur (a) et (c) la zone contenant des particules sombres a été surlignée en rouge, (b), (d) et (f) mettent en évidence la présence d'une forte densité de mâcles et (e) montre la formation des particules sombres le long des mâcles.

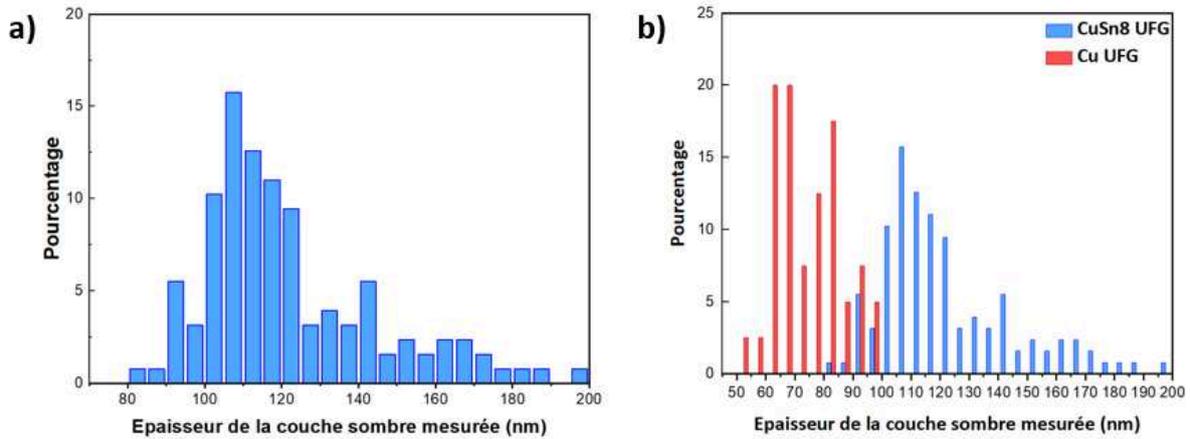


Figure IV.18 : a) Distribution de l'épaisseur de la zone contenant des particules sombres formées après implantation du CuSn8 UFG et b) Superposition des distributions de l'épaisseur de la couche sombre du Cu UFG en rouge et du CuSn8 UFG en bleu, (estimation à partir des images STEM-HAADF).

En effet, une forte densité de mâcles a été observée sur les images en mode STEM-DF (figure IV.17.d et f) et une observation attentive des images acquises simultanément en mode STEM-HAADF (figure IV.17.c et e) révèle la formation de nanoparticules sombres le long de ces mâcles. Ainsi, ces défauts semblent jouer un rôle important au cours de l'implantation sur la germination de la phase Cu_3N .

La fraction volumique estimée de la même manière que pour Cu UFG à partir des images STEM-HAADF vaut environ 4%.

Pour comparer la profondeur de pénétration de l'azote simulée par SRIM (chapitre II) à la profondeur de la zone sombre nous présentons sur la figure IV.19 (en rose) deux profils de variation de l'intensité du contraste HAADF en fonction de la distance à la surface du CuSn8 UFG implantée. Nous observons que le pic de l'azote s'ajuste bien avec le minima de l'intensité du contraste HAADF (zone sombre) et que la zone implantée est du même ordre de grandeur que la zone sombre.

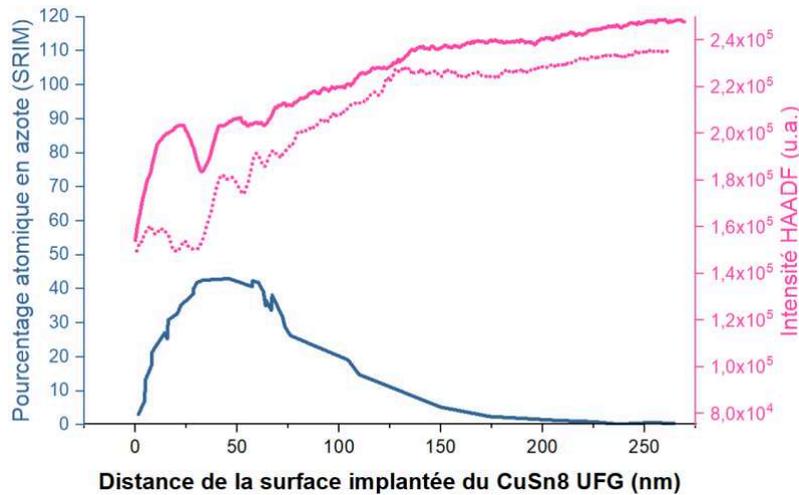


Figure IV.19 : Superposition du profil du pourcentage d'azote obtenu par le logiciel SRIM (courbes en bleu) avec 2 différentes courbes d'intensité HAADF extraites de deux différentes zones en fonction de la distance de la surface implantée du CuSn8 UFG.

La figure IV.20 présente une image de la surface implantée et la superposition de cartographie EFTEM réalisées au seuil d'énergie appartenant respectivement à l'azote (en rouge), l'oxygène (en bleu) et au carbone (en jaune).

Ces cartographies montrent la présence du carbone dans la couche protectrice déposée par FIB, ainsi que la présence de nanoparticules riches en oxygène et azote jusqu'à une profondeur d'environ 85 nm. Comme pour le Cu UFG, une analyse EELS sur les seuils N (K), O(K) et Cu (L) a été réalisée.

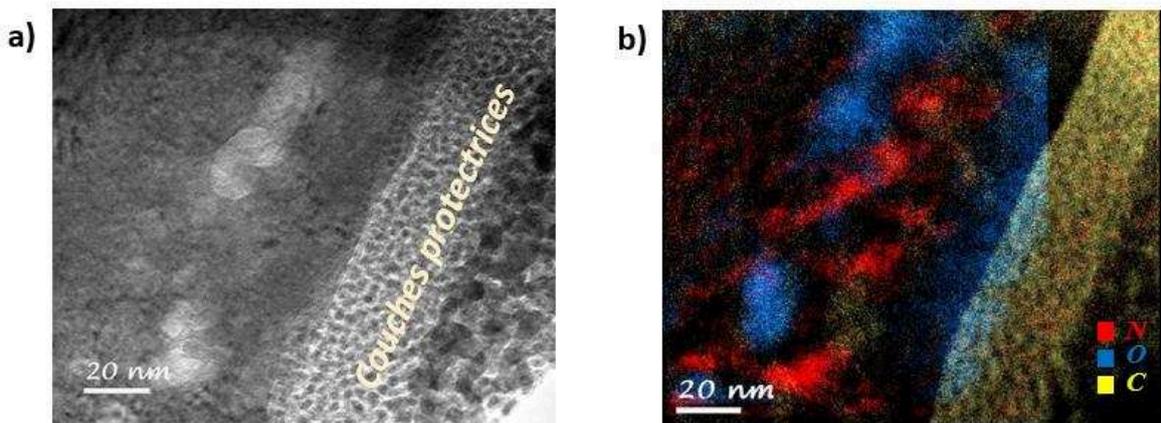


Figure IV.20 : Cartographies obtenues par analyse EFTEM sur le CuSn8 UFG implanté d'azote (a) image non filtrée et (b) superposition d'images filtrées aux seuils de C, O et N (K).

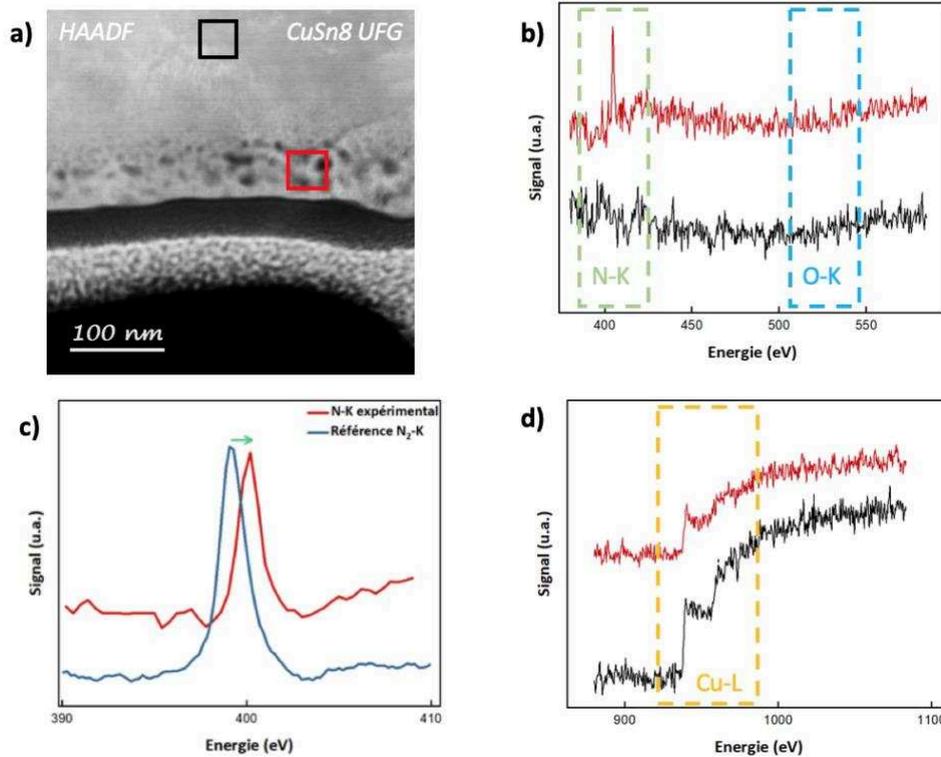


Figure IV.21 :a) Image STEM HAADF du CuSn8 UFG implanté montrant les zones où les spectres EELS ont été acquis, b) Spectres obtenus aux seuils K de l'azote et de l'oxygène c) Superposition du pic expérimental de l'azote (400 eV) avec celui de N₂ d'après [159] et d) Seuil L du cuivre, en rouge ceux extraits de la zone sombre et en noir de la matrice loin de la zone implantée.

Sur la figure IV.21.a (image HAADF) les rectangles indiquent les zones spatiales où les spectres des figures IV.21.b et d ont été extraits.

Concernant les spectres acquis au niveau des seuils K de N et de O (figure IV.21.b), nous distinguons au niveau des particules sombres le seuil caractéristique de l'azote mais pas celui de l'oxygène. Comme attendu, aucun pic correspondant à de l'azote ou à de l'oxygène n'est observé loin de la surface. Le pic indiquant la présence d'azote dans la couche implantée est décalé de 2 eV par rapport à celui de l'azote gazeux (N₂) comme c'était le cas pour la couche implantée du cuivre (figure IV.21.c). Ainsi, le même type de nitrure s'est probablement formé dans Cu UFG et CuSn8 UFG.

Les spectres acquis au niveau du seuil L du Cu (figure IV.21.d), montrent que la forme de celui-ci change au niveau des particules sombres (en rouge), comme observé dans Cu UFG implanté.

IV.4. Étude du CuSn8 recristallisé

Afin de déterminer si la plus grande profondeur implantée dans CuSn8 est due aux défauts cristallins (joints de grains et mâcles) ou bien s'il s'agit d'un effet de l'étain en solution solide, un échantillon de CuSn8 recristallisé a été implanté.

Notons que lors de la préparation par FIB nous avons choisis de découper la lame dans une zone contenant une mâcle de recristallisation (figure IV.22.a).

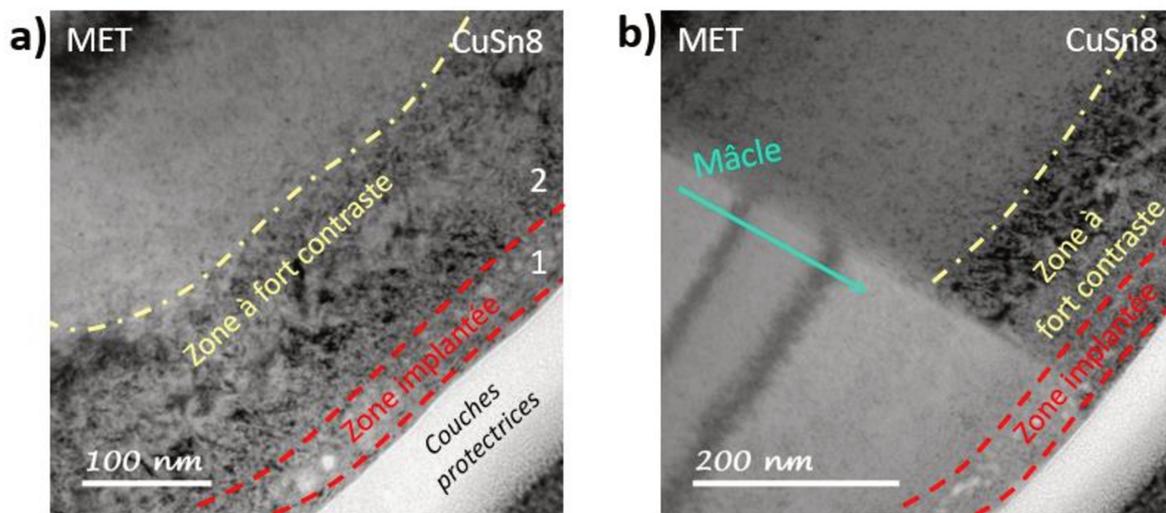


Figure IV.22 : Images MET en champs clair montrant la surface du CuSn8 recristallisé après implantation de l'azote, (a) zone implantée (rouge) et zone à fort contraste (jaune) et (b) une mâcle est indiquée à côté de la surface implantée.

Les images MET en champs clair (figure IV.22) montrent une couche implantée similaire à celle observée sur le Cu à grains ultrafins (épaisseur approximative 80 nm) mais inférieure à CuSn8 UFG. Notons cependant une zone à fort contraste sous la couche implantée, dont l'épaisseur vaut entre 100 et 200 nm. Sur la figure IV.22.b, une mâcle de recristallisation est indiquée en vert. Il est intéressant de noter qu'aucune particule de Cu_3N n'est visible le long de cette mâcle.

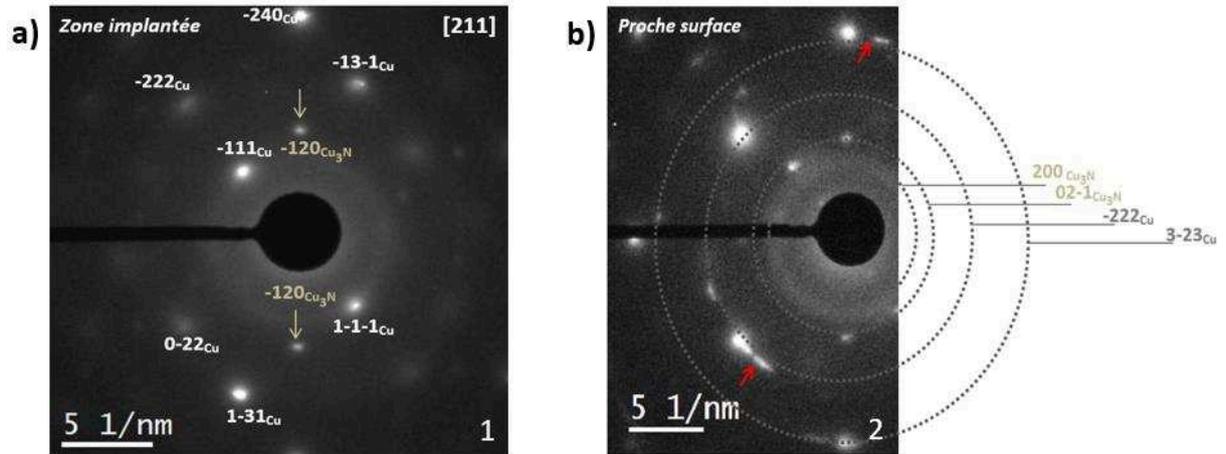


Figure IV.23 : Clichés de diffraction électronique sur du CuSn8 recristallisé et implanté : (a) zone implantée indiquée par 1 sur la figure IV.22, et (b) proche de la surface indiquée par 2 sur la figure IV.22 (zone implantée + zone à fort contraste observée par MET) (des taches allongées ont été observées et sont marquées en rouge).

Les clichés de la figure IV.23 acquis au niveau de la zone implantée révèlent la présence de nitrure de cuivre Cu_3N . Nous pouvons également distinguer la présence de tâches allongées sur le cliché obtenu dans la zone à fort contraste (figure IV.23.b). Celles-ci sont caractéristiques de faibles désorientations cristallines résultant d'une grande densité de défauts créés par l'implantation.

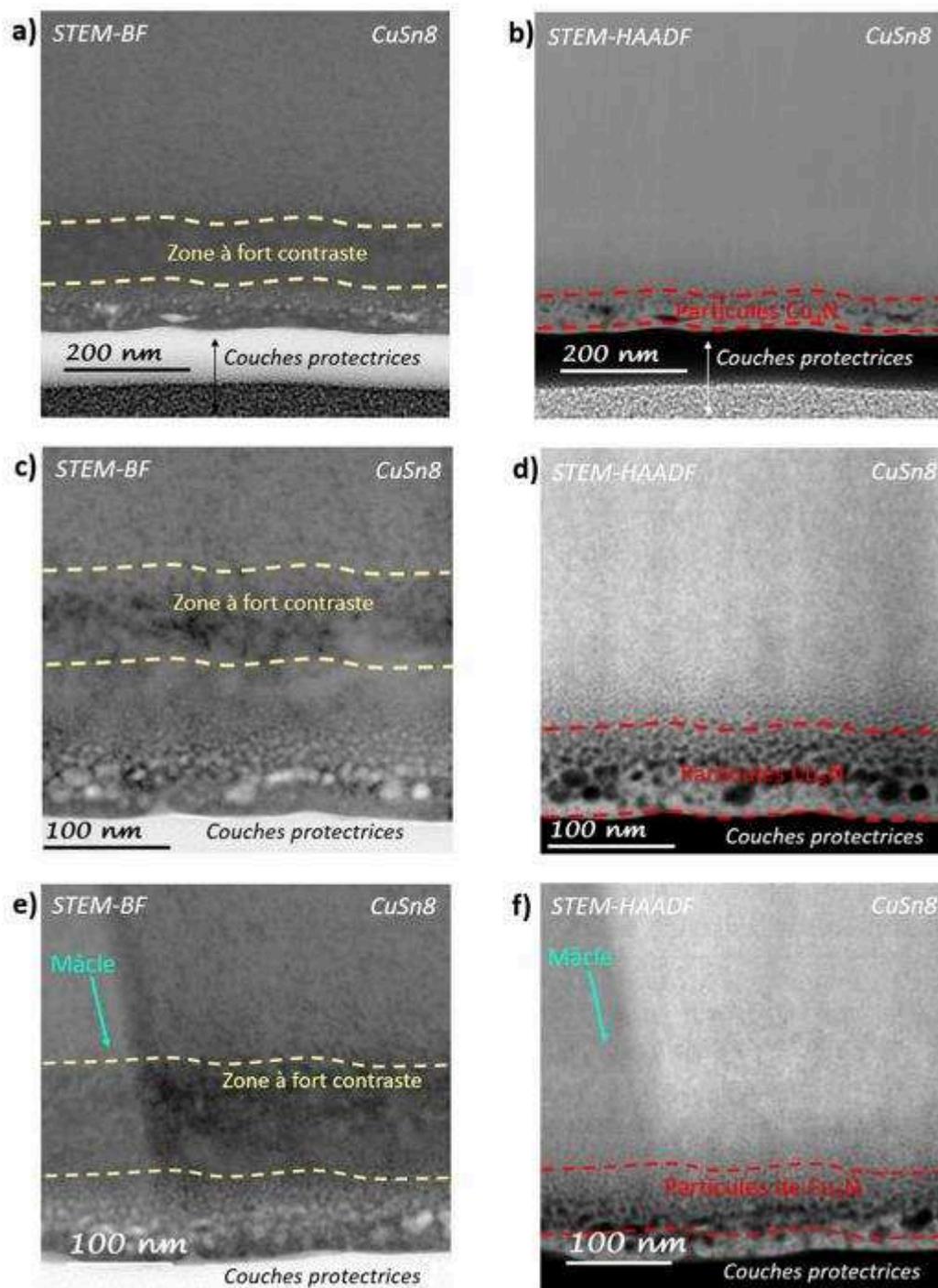


Figure IV.24 : Images STEM du CuSn8 recuit et implanté: (a), (c) et (e) STEM-BF et (b), (d) et (f) STEM-HAADF, sur lesquelles nous avons marqué la zone implantée (rouge) et la zone à fort contraste (jaune).

Sur la figure IV.24.a, c et e, nous montrons des images en STEM-BF (champ clair) et les HAADF correspondantes (figure IV.24.b, d et f).

Les images en champ clair STEM confirment la présence d'une zone à fort contraste et riche en défauts à environ 150 nm de la surface produite sous implantation (figure IV.24.a, c et e).

Grâce aux images HAADF, comme dans le Cu UFG et CuSn8 UFG nous observons des particules sombres sous la surface. Notons qu'au niveau de la macle (figure IV.24.e et f), aucune particule de nitrure de cuivre n'est mise en évidence.

La fraction volumique estimée à partir des images STEM-HAADF vaut environ 4% égale à la fraction volumique des particules de nitrure de cuivre dans le Cu UFG et le CuSn8 UFG.

A partir des micrographies STEM-HAADF, nous avons tracé la distribution d'épaisseur de la couche contenant les particules d'oxydes et de nitrures de Cu (figure IV.25.a). L'épaisseur moyenne de la zone sombre est de 75 ± 15 nm, nettement inférieure à celle mesurée pour CuSn8 UFG (~120 nm). La superposition des trois distributions (figure IV.25.b) montre clairement que la distribution du CuSn8 UFG est décalée vers les valeurs d'épaisseur plus élevées prouvant ainsi la contribution significative des défauts cristallins formés par déformation intense (joints de grains et mâcles).

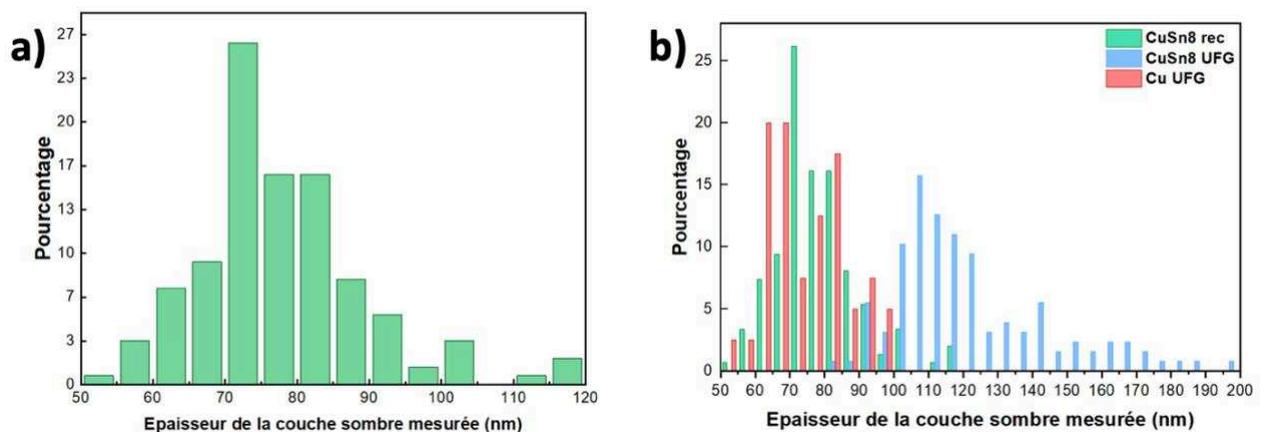


Figure IV.25 : a) Distribution de l'épaisseur de la zone contenant des particules sombres formées par implantation du CuSn8 recuit et estimée à partir des images STEM-HAADF b) Superposition des distributions de l'épaisseur de la couche sombre du Cu UFG en rouge et du CuSn8 UFG en bleu et du CuSn8 recristallisé en vert.

A partir d'images EFTEM, nous avons tracé des profils d'intensité du contraste des images filtrées en énergie au seuil du carbone, de l'azote et de l'oxygène sur la même zone

spatiale (figure IV.26). Un pic d'azote est bien distingué à environ 50 nm sous la surface, confirmant l'implantation de l'azote en surface. Aucun pic d'oxygène n'apparaît clairement.

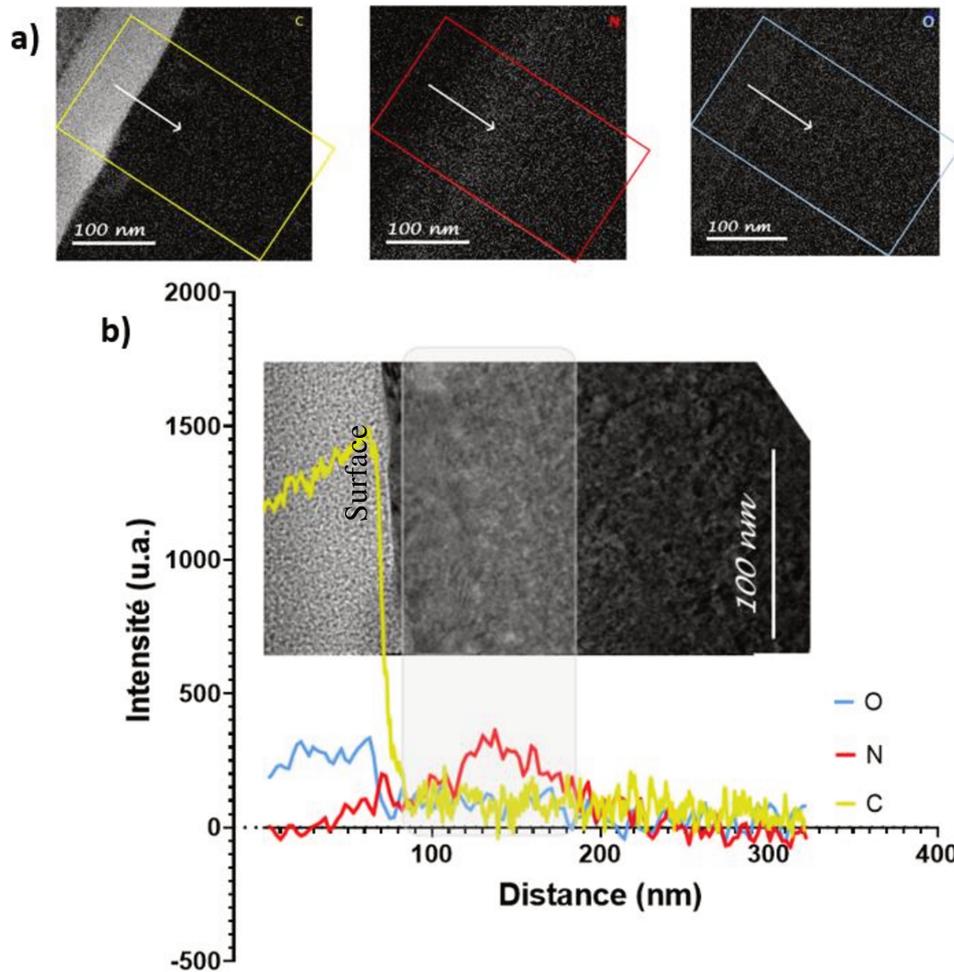


Figure IV.26 : Images en énergie filtrée a) du carbone, de l'azote et de l'oxygène indiquant la zone où ont été extrait les profils d'intensité présentés en b) carbone en jaune, azote en rouge et oxygène en bleu.

Les analyses EELS du CuSn8 recuit montrent comme pour le Cu et CuSn8 UFG la présence de l'azote. Le spectre tracé en rouge sur la figure IV.27.b correspond à un signal matrice + particules sombres (extrait de la zone encadrée sur la figure IV.27.a). Sur celui-ci, le seuil caractéristique de l'azote apparaît à environ 402 eV, légèrement décalé par rapport au seuil de N₂ gazeux comme pour les autres matériaux implantés.

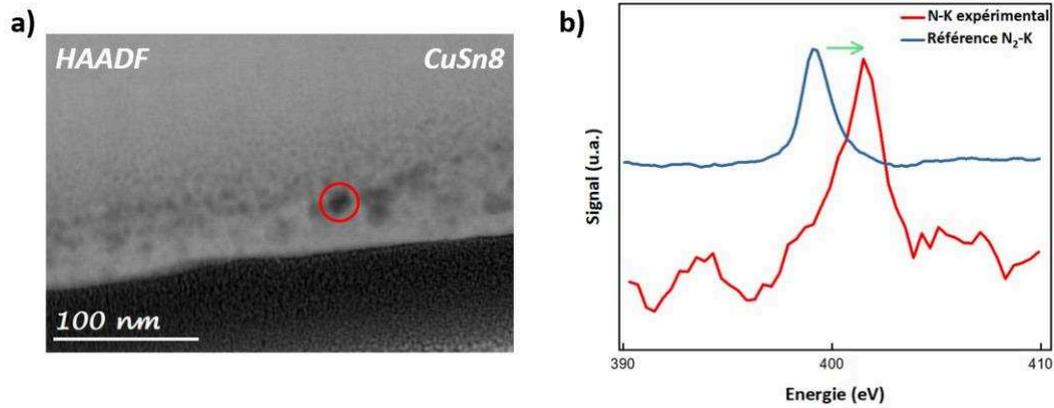


Figure IV.27 : a) Image HAADF sur laquelle nous avons encerclé la zone spatiale d'où a été extrait un spectre b) pic de N du spectre acquis au niveau des particules (en rouge) et superposé au pic du N₂ gazeux (en bleu) [159].

Comme pour le Cu UFG, l'évolution des spectres de pertes d'énergie au niveau du seuil K de l'azote a été tracée en fonction de la distance à la surface ainsi que les spectres EELS au seuil L du Cu où le pic d'azote est intense (rouge) et où le pic d'azote est absent (noir) (figure IV.28). Comme précédemment, le changement de l'allure du spectre indique un changement de l'environnement chimique du Cu au niveau de la zone contenant de l'azote.

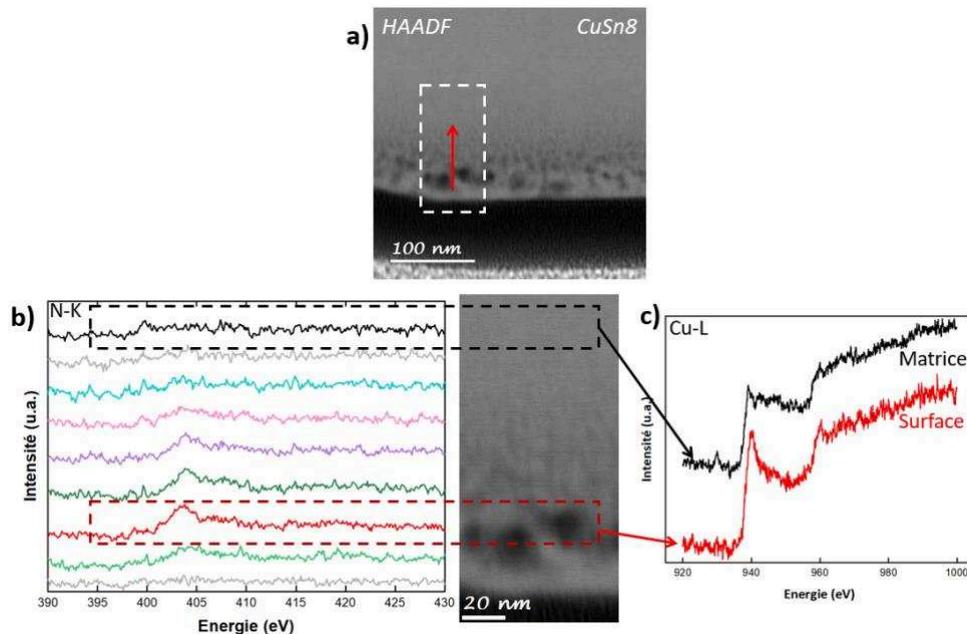


Figure IV.28 : Image HAADF (a), évolution des spectres EEL du seuil K de l'azote en fonction de la distance à la surface implantée du CuSn8 recuit (b) et les spectres du seuil L du Cu en rouge au niveau des particules contenant de l'azote et en noir au niveau de la matrice.

La figure IV.29 montre la superposition de l'évolution du signal de l'azote en fonction de la distance à la surface (en vert) avec l'évolution de l'intensité du contraste HAADF en rose.

A partir de 15 nm de la surface, le signal de l'azote augmente pour atteindre un maximum au niveau de la zone sombre, puis diminue jusqu'à un minimum à environ 80 nm.

Avec l'augmentation du signal de l'azote, on observe une diminution de l'intensité du contraste HAADF et cette évolution révèle comme pour CuSn8 UFG la présence d'azote juste au niveau des particules sombres.

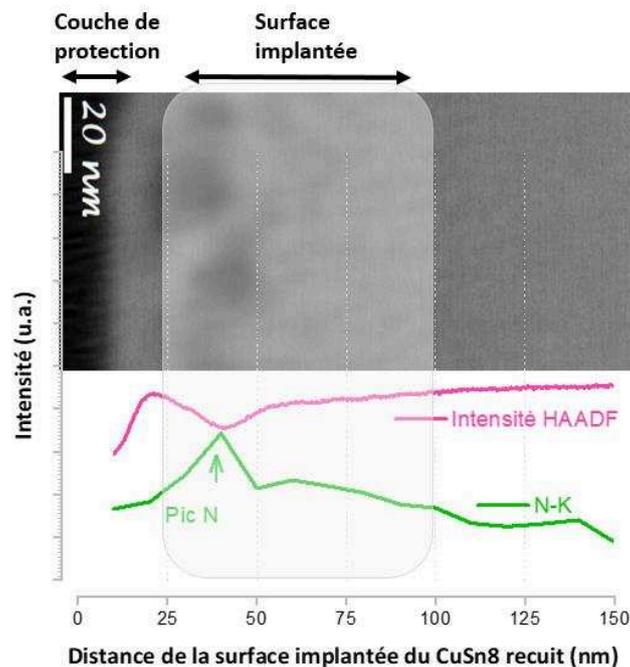


Figure IV.29 : Superposition du profil de l'azote (obtenu à partir des spectres EELS de la figure IV.28) et de l'évolution de l'intensité du contraste HAADF en fonction de la distance à la surface du CuSn8 recuit et implanté.

Pour conclure, l'analyse du CuSn8 recristallisé et implanté a montré comme pour les autres échantillons implantés la formation de la phase Cu_3N . Par contre, nous n'avons pas observé de précipitation au niveau de la macle de recristallisation. Notons également qu'il existe une zone de défauts d'une centaine de nanomètre sous la couche de nitrures créée lors de l'implantation de l'échantillon.

IV.5. Discussions et conclusions :

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de l'implantation d'azote sur la microstructure et la dureté de surface du cuivre UFG et du CuSn8 UFG et recristallisé.

En particulier, nous avons montré que la structure ultrafine créée par SPD est conservée lors de l'implantation ionique qui n'induit donc pas de recristallisation par effet thermique.

Dans tous les cas, une couche de nitrures de Cu est formée en surface. Ces nitrures ont été identifiés par EELS et SAED, il s'agit de la phase Cu_3N déjà observée par d'autres auteurs [101].

Pour Cu UFG et CuSn8 recristallisé, l'épaisseur de la couche contenant ces nitrures vaut environ 75 nm. Elle est significativement plus épaisse pour CuSn8 UFG, atteignant 120 nm.

Des particules d'oxyde de Cu (CuO , Cu_2O) ou bien SnO_2 ont également été détectés sur les clichés de diffraction réalisés au niveau de la surface implantée. Bien que l'implantation ionique soit réalisée sous vide, la présence d'oxygène dans la chambre d'implantation ou l'oxydation des nitrures [105], [106] après traitement pourrait expliquer la formation de ces oxydes.

Sous la surface du CuSn8 recuit une zone à forte densité de défauts d'une centaine de nanomètre d'épaisseur a également été observée. Elle résulte probablement de l'agglomération des défauts ponctuels créés par l'implantation qui peuvent former par exemple des boucles de dislocations [82], [160]. Elle n'apparaît pas dans Cu UFG et CuSn8 UFG, probablement parce que les nombreux joints de grains y sont des puits pour ces défauts [81], [161].

Le calcul de la fraction volumique de Cu_3N , nous a permis d'estimer que la couche implantée contient environ 0,8% atomique d'azote. Cette valeur est bien inférieure à l'estimation basée sur la dose imposée lors de l'implantation (37%) ce qui indique qu'une grande majorité des ions azote aurait diffusé vers la surface après implantation (en supposant la teneur en azote en solution solide dans le cuivre nulle).

La couche implantée est plus épaisse pour le CuSn8 UFG (120 nm) or c'est aussi le matériau qui contient la plus grande densité de défauts. Il semblerait donc que la microstructure du CuSn8 UFG ait accéléré la cinétique de nitruration soit en affectant la diffusion de l'azote et soit en favorisant la germination des nitrures.

En effet, il est bien connu que les joints de grains et les dislocations peuvent agir comme des court-circuits de diffusion [162], [163].

Le coefficient de diffusion effectif peut être défini en fonction de la fraction des atomes associées soit aux joints de grains f_{JG} , soit aux dislocations g [164], [165] :

$$D_{eff} = f_{JG}D_{JG} + (1 - f_{JG})D + gD_d \quad IV.3$$

Avec D_{JG} et D_d les coefficients de diffusion au niveau des joints de grains et des dislocations respectivement.

Puisqu'il n'existe pas de données dans la littérature portant sur le coefficient de diffusion de l'azote dans le cuivre [92], nous allons considérer l'auto-diffusion du cuivre (également nécessaire pour la création du Cu_3N).

Le coefficient de diffusion au niveau des dislocations s'écrit :

$$D_d = D_0^d \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad IV.4$$

Avec $D_0^d = 4,1 \cdot 10^{-2} cm^2/s$ et $E_d = 1,61 eV$ [166]. D'où le coefficient de diffusion à 80°C (température estimée durant l'implantation) du Cu au niveau des dislocations $D_d^{Cu,Cu} = 4,35 \cdot 10^{-25} cm^2/s$.

Le coefficient d'auto-diffusion du cuivre à 80°C vaut $D^{Cu,Cu} = 3,9 \cdot 10^{-31} cm^2/s$ [167]. Donc $\frac{D_d^{Cu,Cu}}{D^{Cu,Cu}} \sim 1,12 \cdot 10^6$.

Le coefficient d'auto-diffusion au niveau des joints de grains dans le cuivre est donnée par [168]:

$$D_{JG}^{Cu,Cu} = D_0^{JG} \exp\left(\frac{-E_{JG}}{kT}\right) \quad IV.5$$

Avec $D_0^{JG} = 1,15 \cdot 10^{-2} cm^2/s$ et $E_{JG} = 0,8 eV$, ce qui donne à 80°C, $D_{JG}^{Cu,Cu} = 4,40 \cdot 10^{-14} cm^2/s$. Ainsi $\frac{D_{JG}^{Cu,Cu}}{D^{Cu,Cu}} \sim 1,13 \cdot 10^{17}$, et les joints de grains jouent donc un rôle majeur sur la diffusion. Leur plus forte proportion dans le CuSn8 UFG (taille de grains 130nm contre 380nm pour Cu UFG) favorise la diffusion des espèces chimiques durant l'implantation ionique et donc la formation d'une couche contenant des nitrures Cu_3N plus épaisse.

La germination des nitrures peut aussi être affectée par les défauts. Dans le cas d'une germination homogène, l'énergie libre de la formation d'un germe s'écrit [169]:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + V\Delta G_e + \Delta G_S \quad IV.6$$

Où : ΔG_V : est la variation d'énergie libre volumique due à la formation de la nouvelle phase.

ΔG_S : terme qui traduit la formation d'une nouvelle interface.

ΔG_e : énergie élastique volumique due aux contraintes liées à la différence des volumes atomique (déformation élastique du réseau cristallin de la matrice).

V : volume du précipité

En supposant que le germe est sphérique de rayon r , l'énergie interfaciale par unité de surface γ ($J.m^{-2}$) est isotrope, on explicite :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_e) + 4\pi r^2\gamma \quad IV.7$$

La germination sur les défauts présents dans un cristal tels que les joints de grains, les dislocations et les fautes d'empilements est dite hétérogène. Elle est énergétiquement plus favorable que la germination au sein de la matrice car elle permet de réduire ΔG_S ou ΔG_e .

Si la formation d'un germe entraîne la destruction d'un défaut, de l'énergie libre ΔG_d sera libérée, ce qui réduira la barrière de germination, d'où [16]:

$$\Delta G_{hét} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_e) + 4\pi r^2\gamma - \Delta G_d \quad IV.8$$

Par exemple, l'énergie libre d'un système joints-précipité est plus faible que celle d'un système matrice-précipité. En effet, le germe élimine une portion du joint de grains (ou bien mâcles) pour créer une interface matrice-précipité tout en diminuant le terme ΔG_S .

Les dislocations relaxent les contraintes dues à la formation du germe de structure différente, elles réduisent la contribution du terme élastique ΔG_e . Ainsi la barrière de

germination sur les dislocations, les joints de grains et les mâcles peut être significativement inférieure à celle dans la matrice.

Lors de la germination de Cu_3N , l'azote provient de la solution solide dans le cuivre ou de la ségrégation sur un défaut. Dans tous les cas, il contribue de manière négligeable au volume molaire de Cu cfc, ce qui n'est pas le cas dans Cu_3N . La formation du nitrure entraîne nécessairement un gonflement important et donc une contrainte locale de compression dans la matrice Cu autour des précipités. La zone au niveau des dislocations, où il existe un champ de contrainte de tension est donc à priori un site plus favorable pour la germination de nitrures de cuivre.

Le flux de germination dans le CuSn8 UFG serait donc plus élevé à cause d'une plus grande densité des défauts engendrés par la déformation intense (cf chapitre III, paragraphe III.7). Cette hypothèse semble confirmée par la présence de nombreux Cu_3N aux niveaux des mâcles dans le CuSn8 UFG (figure IV.17). Cependant il est intéressant de noter qu'une plus forte densité de nitrures n'a pas été observée le long des mâcles de recristallisation dans CuSn8. Il est probable qu'elles soient parfaitement relaxées, sans défauts intrinsèques (débris de dislocations) et qu'elles n'offrent pas les conditions idéales (distorsions locales du réseau cristallin) pour la germination du Cu_3N .

Les schémas de la figure IV.30 récapitulent toutes les observations réalisées par microscopie électronique en transmission sur les trois différents états implantés, Cu UFG (a), CuSn8 UFG (b) et CuSn8 recuit (c).

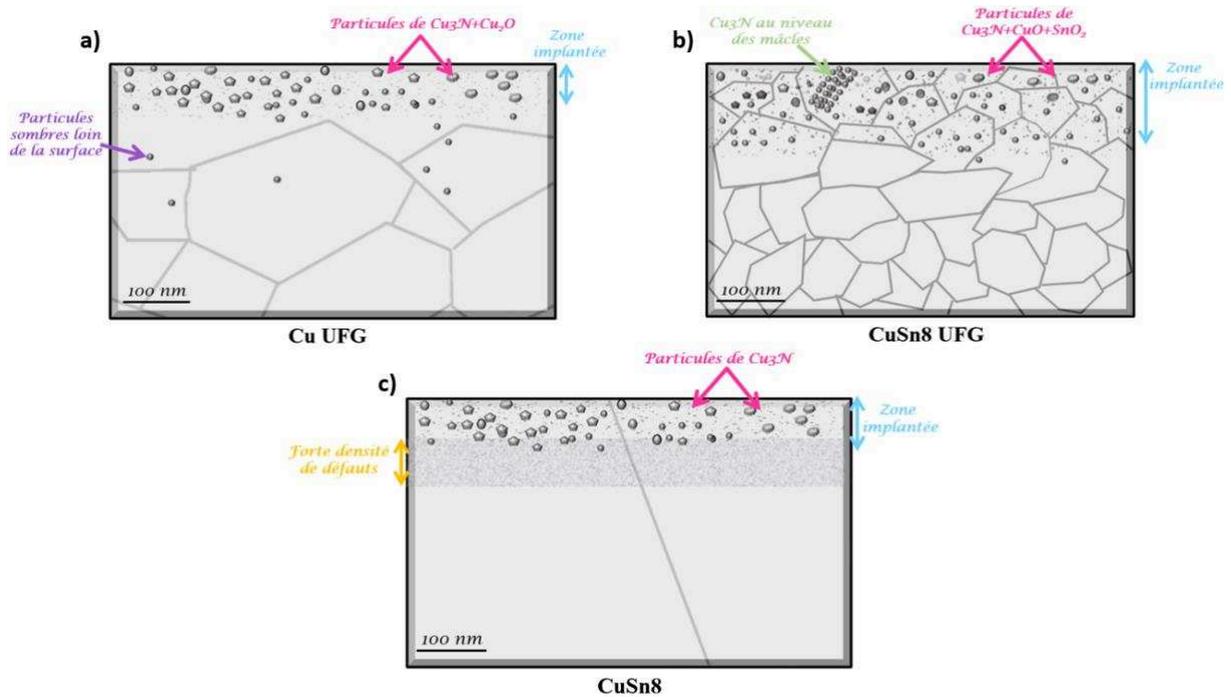


Figure IV.30: Représentation schématique des observations après implantation de la microstructure du a) Cu UFG, b) CuSn8 UFG et c) CuSn8 recuit.

Les nitrures formés lors de l'implantation d'azote affectent la dureté superficielle. Celle-ci a été estimée avec une profondeur d'indentation de 50 nm (valeur expérimentale minimale) inférieure à l'épaisseur de la couche implantée (environ 100 nm) mais supérieure à celle préconisée par la règle des 10% de Bückle [170], nos mesures sont donc potentiellement influencées par le substrat (dureté sous-estimée).

Dans ces conditions, aucune différence de dureté de surface du Cu UFG et Cu recristallisé vierges n'a été observée par nanoindentation. La profondeur d'indentation de 50 nm ne permet donc pas de mettre en évidence l'effet des défauts présents dans le Cu UFG. A cette profondeur d'indentation, les interactions entre dislocations et joints de grains sont statistiquement peu nombreuses car la taille de grains est très supérieure au volume plastifié comme représenté schématiquement sur la figure IV.31.a et b. Après implantation de l'azote, les particules de nitrures de cuivre formées à la surface de l'échantillon (représentées en noir sur la figure IV.31.c et d) affectent la réponse mécanique et se traduisent par une augmentation de la dureté de la surface.

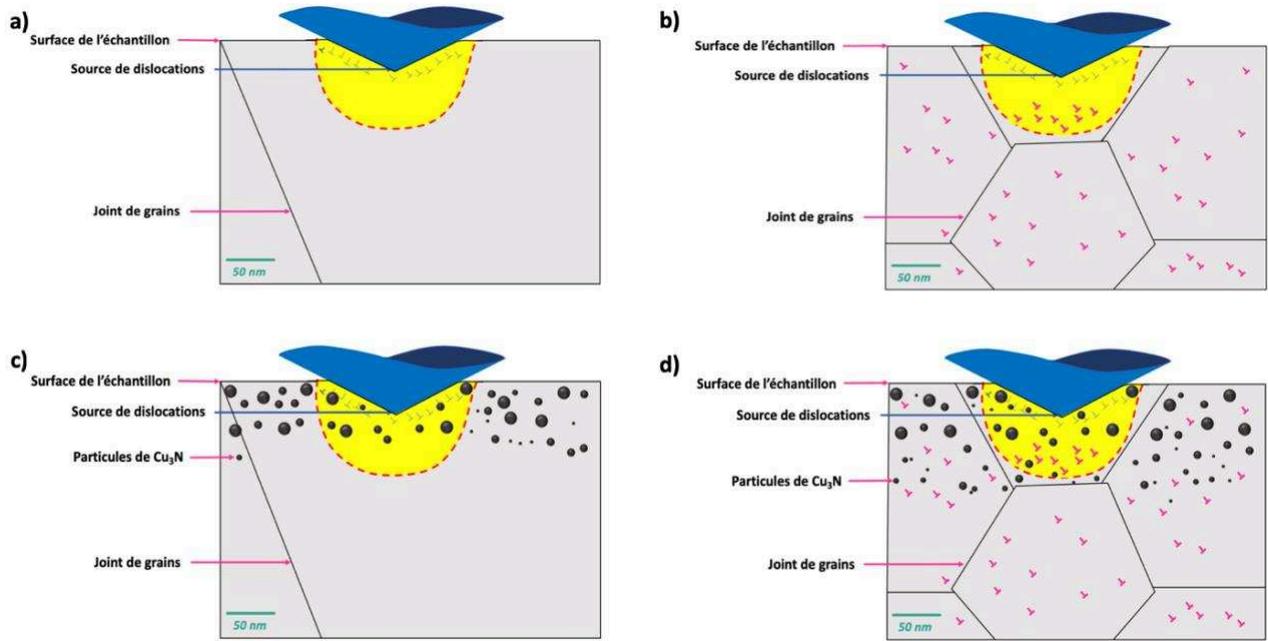


Figure IV.31 : schéma de l'interaction entre l'indentateur et la surface des échantillons, (a) recristallisé non implanté (b) UFG non implanté, (c) recristallisé implanté et (d) UFG implanté.

En supposant que les particules de Cu_3N sont distribuées d'une façon homogène dans la couche implantée et qu'elles ne sont pas cisillables, la variation de la limite élastique liée à la présence des précipités [72], peut s'écrire comme :

$$\Delta\tau = 2M\beta Gb/L \quad IV.9$$

Avec β une constante ($\beta=0,28$), M le facteur de Taylor ($M=3,64$ pour le cuivre), G et b respectivement le module de cisaillement et le vecteur de Burgers du cuivre ($G=46$ GPa et $b=2,56 \times 10^{-10}$ m) et L la distance moyenne entre les précipités. En supposant les particules réparties de manière homogène, cette distance peut être estimée à partir de la densité numérique de particules de Cu_3N ($D_{\text{Cu}_3\text{N}}$) ($L=1/(D_{\text{Cu}_3\text{N}})^{1/3}$). Elle est ainsi d'environ 20 nm, ce qui donne $\Delta\tau = 1,2$ GPa. La transcription de cette contrainte de cisaillement en incrément de dureté est difficile à évaluer exactement, néanmoins il est intéressant de noter que l'ordre de grandeur est tout à fait comparable aux valeurs expérimentales ($\Delta H = 1,8$ GPa et 1,3 GPa pour le Cu recristallisé et le Cu UFG respectivement).

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse avait comme ambition l'étude du comportement mécanique et de l'évolution de la microstructure du cuivre pur et du bronze monophasé contenant 8 % massique d'étain nanostructurés par déformation plastique et implantés à l'azote. Le choix de l'alliage CuSn8 était motivé notamment par l'effet bénéfique de l'étain sur la résistance à la corrosion du Cu.

Le premier objectif de l'étude portait sur la compréhension de l'influence des paramètres de la déformation plastique par laminage et par HPT sur la dureté et la microstructure du Cu et CuSn8.

Il ressort de cette étude que l'étain en solution solide favorise l'affinement de grains par déformation plastique intense. Cet effet est uniquement attribué aux interactions entre le soluté et les défauts puisque la solution solide métastable ne se décompose pas au cours de la déformation.

Lorsque la vitesse de déformation par HPT devient trop importante (2 rpm), un échauffement significatif ($T > 150^\circ\text{C}$) est observé. Il induit un accroissement des phénomènes de restauration dynamique dans le cuivre et donc un adoucissement. Cependant pour le CuSn8, cette plus grande vitesse de déformation limite la restauration dynamique et la dureté atteint plus rapidement la valeur à saturation.

L'étude de la stabilité thermique de la microstructure formée après déformation plastique a montré qu'après recuit du Cu à grains ultrafins, la dureté est affectée significativement par une forte densité de macles de recuit. Par ailleurs, l'ajout d'étain en solution solide retarde la recristallisation alors que la densité de défauts et donc la force motrice sont plus importantes. Ainsi le soluté joue un rôle majeur en entravant les dislocations et en ralentissant le mouvement des joints de grains.

Un modèle prenant en compte la production et l'annihilation de dislocations a été développé. Il permet de reproduire qualitativement l'influence des paramètres du procès sur l'évolution de la microstructure et de la dureté. Ainsi, les microstructures produites par HPT semblent être contrôlées par un équilibre entre la création et l'annihilation de dislocations et non pas par germination de nouveaux grains. Le modèle réalisé ne rend pas compte de la saturation observée expérimentalement pour les très grandes déformations. Il semble ainsi que

la déformation des grains et la mobilité des interfaces (non prises en compte ici) soient des phénomènes prépondérants à très grandes déformations.

La deuxième partie de ce travail présentée dans le chapitre IV a été consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et microstructurales de la surface implantée du Cu et du CuSn8. L'implantation du Cu recristallisé et UFG entraîne un durcissement significatif de la surface malgré la faible épaisseur de la couche implantée. L'étude structurale par MET montre que ce durcissement est dû à la formation de particules de nitrures de cuivre (Cu_3N).

L'analyse du CuSn8 recristallisé et implanté a montré la formation d'une couche sous-jacente à forte densité de défauts qui n'a pas été observée sur les matériaux UFG implantés. Elle résulte probablement de l'agglomération des défauts ponctuels créés par l'implantation. Elle n'apparaît pas dans Cu UFG et CuSn8 UFG, probablement parce que les nombreux joints de grains jouent le rôle de puits pour ces défauts.

Les couches contenant des nitrures de cuivre sont plus épaisses dans le CuSn8 UFG (120 nm) que dans le Cu UFG et le CuSn8 recristallisé (75 nm). L'observation de la microstructure du CuSn8 UFG par STEM a révélé la présence de particules de nitrure de cuivre le long des mâcles de déformation. Cette observation nous a permis de conclure que les mâcles sont des sites favorables pour la germination des nitrures de cuivre. Par ailleurs, la diffusion de l'azote est probablement plus rapide dans le CuSn8 UFG car elle serait favorisée par la présence d'une grande densité de défauts tels que les dislocations et les joints de grains.

Dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible d'évaluer toutes les propriétés mécaniques et fonctionnelles des matériaux élaborés. Ainsi, il serait maintenant intéressant de compléter cette étude par :

- Des essais mécaniques permettant d'évaluer la limite d'élasticité, la ductilité, la tenue en fatigue et la résistance à l'usure.
- Des mesures électriques, en particulier pour étudier l'impact des particules Cu_3N (phase réputée pour sa haute résistivité électrique [171]–[173]) sur la résistance de contact.
- Des mesures de la résistance à la corrosion et à l'oxydation afin de suivre l'impact des nitrures de cuivre sur la réactivité chimique de la surface.

Par ailleurs, nous avons montré que l'alliage CuSn8 laminé présentait une dureté certes inférieures mais relativement proche de celle du CuSn8 UFG (déformé par HPT). Il serait donc également intéressant d'entreprendre des essais d'implantation sur le matériau laminé, en

particulier après laminage à grande vitesse de déformation ou à basse température pour favoriser le mâclage qui semble favoriser l'implantation d'azote. Un tel procédé est plus facilement industrialisable que le procédé HPT, il est donc plus intéressant pour de potentielles applications dans des contacteurs électriques.

Bibliographies

- [1] D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books., 1991.
- [2] “www.copper.org,” Copper Development Association Inc. .
- [3] “Copper wire tables Circular of the Bureau of Standards No.31 (3d ed.),” Technical, Oct. 1914.
- [4] J. Davis, *Copper and Copper alloys, Illustrated*. 2001.
- [5] C. Michel, *Matériaux Métalliques, Propriétés mis en forme et applications industrielles des métaux et alliages*, 2^{ème}. Paris: DUNOD, 2012.
- [6] A. DELWASSE, “Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux/Étude et propriétés des métaux,” 10-Apr-1983.
- [7] E. S. Friedman, A. J. Brody, M. L. Young, J. D. Almer, C. U. Segre, and S. M. Mini, “Synchrotron radiation-based x-ray analysis of bronze artifacts from an Iron Age site in the Judean Hills,” *J. Archaeol. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 1951–1960, Jul. 2008.
- [8] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer, “The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results,” *Intermetallics*, vol. 34, pp. 142–147, Mar. 2013.
- [9] P. Poupeau, “Diagrammes d’équilibre d’alliages binaires,” *Techniques De L’ingénieur*, 10-Jan-1987.
- [10] ASM International. and Handbook Committee., *ASM handbook. Volume 3. Materials Park, Ohio: ASM International*, 1992.
- [11] J. E. Bailey and P. B. Hirsch, “The dislocation distribution, flow stress, and stored energy in cold-worked polycrystalline silver,” *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 5, no. 53, pp. 485–497, May 1960.
- [12] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, and P. Combrade, *Métallurgie Du minerai au matériau*. DUNOD, 2013.
- [13] E O Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, p. 747, 1951.
- [14] N. Petch, “The Cleavage Strength of Polycrystals,” *The Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 173, no. 5, pp. 25–28, 1953.
- [15] N. Hansen, “Hall–Petch relation and boundary strengthening,” *Viewp. Set No 35 Met. Alloys Struct. Scale Micrometer At. Dimens.*, vol. 51, no. 8, pp. 801–806, Oct. 2004.
- [16] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Van Nostrand Reinhold, 1981.
- [17] A. Chbihi, X. Sauvage, and D. Blavette, “Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 11, pp. 4575–4585, Jun. 2012.
- [18] D. Askeland, P. Fulay, and W. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6th ed. Cengage Learning, 2011.
- [19] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, “Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 893–979, Aug. 2008.

- [20] R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, *Bulk nanostructured Materials: Fundamentals and applications*. 2014.
- [21] R. Z. Valiev and T. G. Langdon, “Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 881–981, Sep. 2006.
- [22] V. M. Segal, “Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 271, no. 1, pp. 322–333, Nov. 1999.
- [23] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, “Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 2, pp. 579–583, Jan. 1999.
- [24] Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, and R. Kulagin, “Kinematics of metal flow during twist extrusion investigated with a new experimental method,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 7, pp. 3650–3656, Apr. 2009.
- [25] P. W. Bridgman, “Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure,” *Phys Rev*, vol. 48, no. 10, pp. 825–847, Nov. 1935.
- [26] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Alexandrov, “Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 103–189, Mar. 2000.
- [27] B. Bay, N. Hansen, and D. Kuhlmann-Wilsdorf, “Deformation structures in lightly rolled pure aluminium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 113, pp. 385–397, Jul. 1989.
- [28] D. A. Hughes and N. Hansen, “High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms,” *Acta Mater.*, vol. 45, no. 9, pp. 3871–3886, Sep. 1997.
- [29] B. Bay, N. Hansen, D. A. Hughes, and D. Kuhlmann-Wilsdorf, “Overview no. 96 evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 2, pp. 205–219, Feb. 1992.
- [30] K. Lu and N. Hansen, “Structural refinement and deformation mechanisms in nanostructured metals,” *Viewp. Set No 45 “Nanostructured Met. Adv. Process. Charact. Appl.*, vol. 60, no. 12, pp. 1033–1038, Jun. 2009.
- [31] K. Li et al., “Surface Nanocrystallization of Pure Cu Induced by Ultrasonic Shot Peening,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 12, pp. 9637–9643, Dec. 2014.
- [32] S. Erbel, “Mechanical properties and structure of extremely strainhardened copper,” *Met. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 482–486, Jan. 1979.
- [33] A. I. Almazrouee, K. J. Al-Fadhalah, S. N. Alhajeri, and T. G. Langdon, “Microstructure and microhardness of OFHC copper processed by high-pressure torsion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 641, pp. 21–28, Aug. 2015.
- [34] X. H. An, S. D. Wu, Z. F. Zhang, R. B. Figueiredo, N. Gao, and T. G. Langdon, “Evolution of microstructural homogeneity in copper processed by high-pressure torsion,” *Scr. Mater.*, vol. 63, no. 5, pp. 560–563, Sep. 2010.
- [35] B. Oberdorfer et al., “Grain boundary excess volume and defect annealing of copper after high-pressure torsion,” *Acta Mater.*, vol. 68, pp. 189–195, Apr. 2014.
- [36] J. Čížek et al., “Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 2322–2329, Apr. 2011.

- [37] H. Jiang, Y. T. Zhu, D. P. Butt, I. V. Alexandrov, and T. C. Lowe, "Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 290, no. 1, pp. 128–138, Oct. 2000.
- [38] A. P. Zhilyaev, A. A. Gimazov, and T. G. Langdon, "Recent developments in modelling of microhardness saturation during SPD processing of metals and alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 13, pp. 4461–4466, Jul. 2013.
- [39] A. P. Zhilyaev, S. Swaminathan, A. A. Gimazov, T. R. McNelley, and T. G. Langdon, "An evaluation of microstructure and microhardness in copper subjected to ultra-high strains," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 23, pp. 7451–7456, Dec. 2008.
- [40] Z. Horita and T. G. Langdon, "Microstructures and microhardness of an aluminum alloy and pure copper after processing by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 410, pp. 422–425, Nov. 2005.
- [41] T. Hebesberger, H. P. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, and R. Pippan, "Structure of Cu deformed by high pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 393–402, Jan. 2005.
- [42] R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, "Bulk nanostructured materials : fundamentals and applications," 2014. [Online]. Available: <http://site.ebrary.com/id/10767021>.
- [43] N. Lugo, N. Llorca, J. M. Cabrera, and Z. Horita, "Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by equal-channel angular pressing and high pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 477, no. 1, pp. 366–371, Mar. 2008.
- [44] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, and A. Bachmaier, "Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 319–343, Jun. 2010.
- [45] K. Edalati, J. M. Cubero-Sesin, A. Alhamidi, I. F. Mohamed, and Z. Horita, "Influence of severe plastic deformation at cryogenic temperature on grain refinement and softening of pure metals: Investigation using high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 613, pp. 103–110, Sep. 2014.
- [46] A. Bachmaier, M. Hafok, and R. Pippan, "Rate Independent and Rate Dependent Structural Evolution during Severe Plastic Deformation," *Mater. Trans.*, vol. 51, no. 1, pp. 8–13, 2010.
- [47] C. Saldana, A. H. King, and S. Chandrasekar, "Thermal stability and strength of deformation microstructures in pure copper," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 4107–4116, Jun. 2012.
- [48] B. B. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu, "A high strength and high electrical conductivity bulk Cu-Ag alloy strengthened with nanotwins," *Scr. Mater.*, vol. 129, pp. 39–43, Mar. 2017.
- [49] Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu, "Effects of stacking fault energy, strain rate and temperature on microstructure and strength of nanostructured Cu–Al alloys subjected to plastic deformation," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 15, pp. 6048–6058, Sep. 2011.
- [50] P. Serre, R. B. Figueiredo, N. Gao, and T. G. Langdon, "Influence of strain rate on the characteristics of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 10, pp. 3601–3608, Apr. 2011.
- [51] P. Zhang et al., "Microstructural evolution, mechanical properties and deformation mechanisms of nanocrystalline Cu thin films alloyed with Zr," *Acta Mater.*, vol. 76, pp. 221–237, Sep. 2014.

- [52] L. Balogh et al., "Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper–zinc alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 4, pp. 809–820, Feb. 2008.
- [53] Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Y. T. Zhu, Z. Horita, and T. G. Langdon, "Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion," *Langdon Symp. Flow Form. Cryst. Mater.*, vol. 410–411, pp. 188–193, Nov. 2005.
- [54] F. A. Mohamed, "A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 14, pp. 4107–4119, Aug. 2003.
- [55] F. A. Mohamed and S. S. Dheda, "On the minimum grain size obtainable by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 558, pp. 59–63, Dec. 2012.
- [56] K. Edalati et al., "Influence of dislocation–solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion," *Acta Mater.*, vol. 69, pp. 68–77, May 2014.
- [57] E. Bruder et al., "Influence of solute effects on the saturation grain size and rate sensitivity in Cu-X alloys," *Scr. Mater.*, vol. 144, pp. 5–8, Feb. 2018.
- [58] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 2004.
- [59] W. D. Callister Jr, "Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.)," *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 47, no. 1, Feb. 2000.
- [60] F. J. Humphreys and M. Hatherly, "Chapter 7 - Recrystallization of Single-Phase Alloys," in *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*, F. J. Humphreys and M. Hatherly, Eds. Oxford: Elsevier, 2004, pp. 215–IV.
- [61] R. L. Fullman and J. C. Fisher, "Formation of Annealing Twins During Grain Growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 11, pp. 1350–1355, Nov. 1951.
- [62] M. L. Kronberg and F. H. Wilson, "Secondary Recrystallization in Copper," *JOM*, vol. 1, no. 8, pp. 501–514, Aug. 1949.
- [63] K. Lücke and K. Detert, "A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities," *Acta Metall.*, vol. 5, no. 11, pp. 628–637, Nov. 1957.
- [64] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [65] N. Gao, M. J. Starink, and T. G. Langdon, "Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine grained metals processed by severe plastic deformation," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 6, pp. 687–698, Jun. 2009.
- [66] W. Q. Cao, C. F. Gu, E. V. Pereloma, and C. H. J. Davies, "Stored energy, vacancies and thermal stability of ultra-fine grained copper," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 492, no. 1, pp. 74–79, Sep. 2008.
- [67] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, T. Gloriant, and I. Thibon, "Microstructural characterization and recrystallization kinetics of cold rolled copper," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 10, pp. 1973–1976, May 2011.
- [68] J. Barbery, "Traitements thermiques du cuivre et de ses alliages," *Tech. Ing.*, Oct. 1991.

- [69] K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga, and H. Mori, "Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 10, pp. 777–780, May 2013.
- [70] X. Molodova, A. Khorashadizadeh, G. Gottstein, M. Wining, and R. J. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure Cu and CuZr," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 98, no. 4, pp. 269–275, Apr. 2007.
- [71] X. Molodova, G. Gottstein, M. Wining, and R. J. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure copper," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 204–213, Jul. 2007.
- [72] W. Callister Jr, *Materials Science and Engineering - An Introduction* (5th ed.), Emerald Group Publishing Limited. 2000.
- [73] K. Edalati, K. Imamura, T. Kiss, and Z. Horita, "Equal-Channel Angular Pressing and High-Pressure Torsion of Pure Copper: Evolution of Electrical Conductivity and Hardness with Strain," *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 1, pp. 123–127, 2012.
- [74] R. Léveque, *Traitements et revêtements de surface des métaux*. Paris: DUNOD, 2013.
- [75] N. E. W. Hartley, "Ion implantation and surface modification in tribology," *Wear*, vol. 34, no. 3, pp. 427–438, Oct. 1975.
- [76] C. Chabrol, "Implantation ionique," 10-Oct-1989.
- [77] D. . Potter, M. Ahmed, and S. Lamond, "Metallurgical Surfaces Produced by Ion Implantation," *J. Met.*, vol. 35, no. 8, pp. 17–22, 1983.
- [78] <http://srim.org/> .
- [79] C. Chabrol and R. Leveque, "Applications de l'implantation ionique dans le domaine de l'industrie mécanique," *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, pp. 43–54, 1988.
- [80] M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J. J. Grob, D. Raiser, and J. C. Sens, "Ion beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide: composition structure and nanoindentation studies," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 111, no. 3, pp. 263–270, May 1996.
- [81] D. I. Potter, M. Ahmed, and S. Lamond, "Microstructural Developments During Implantation of Metals," *MRS Proc.*, vol. 27, p. 117, 1983.
- [82] Y. P. Sharkeev, A. N. Didenko, and E. V. Kozlov, "High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed-ion-beam implantation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 112–120, Jan. 1994.
- [83] K. C. Walter, R. A. Dodd, and J. R. Conrad, "Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminum," *Ion Beam Modif. Mater.*, vol. 106, no. 1, pp. 522–526, Dec. 1995.
- [84] D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, M. Kamiński, T. Wierzchoń, and A. Barcz, "Effect of nitrogen ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 79, no. 1, pp. 240–245, Feb. 1996.
- [85] S. Eshghi, M. Hanteh Zadeh, M. Yari, and E. Jafari-Khamse, "The effect of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance and microstructure of tantalum-coated stainless steel," *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 129, no. 6, p. 117, Jun. 2014.
- [86] S. Thibault, "Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés," UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE, 2009.

- [87] X. B. Tian, C. B. Wei, S. Q. Yang, R. K. Y. Fu, and P. K. Chu, "Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 198, no. 1, pp. 454–458, Aug. 2005.
- [88] D. Krupa et al., "Effect of phosphorus-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium," *Biomaterials*, vol. 23, no. 16, pp. 3329–3340, Aug. 2002.
- [89] S. Ohira and M. Iwaki, "Characterization of the aluminium surface layer implanted with nitrogen," *Proc. Int. Conf. Surf. Modif. Met. Ion Beams*, vol. 90, pp. 143–148, Jun. 1987.
- [90] R. . Rodriguez, A. Sanz, A. Medrano, and J. Garcia-Lorente, "Tribological properties of ion implanted Aluminum alloys," *Vacuum*, vol. 52, no. 1, pp. 187–192, Jan. 1999.
- [91] S. Saritas, R. P. M. Procter, V. Ashworth, and W. A. Grant, "The effect of ion implantation on the friction and wear behaviour of a phosphor bronze," *Wear*, vol. 82, no. 2, pp. 233–255, Nov. 1982.
- [92] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, "Diffusion in copper and copper alloys part V. diffusion in systems involving elements of group VA," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 1, pp. 1–50, Jan. 1977.
- [93] B. Predel and O. Madelung, Cu-N (Copper-Nitrogen): Datasheet from Landolt-Börnstein - *Group IV Physical Chemistry · Volume 5D: "Cr-Cs – Cu-Zr" in SpringerMaterials* (https://dx.doi.org/10.1007/10086090_1091). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [94] P. Laffitte and P. Grandadam, "Sur la nitruration de quelques métaux," *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, p. 1039, 1935.
- [95] R. Juza and H. Hahn, "Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 239, no. 3, pp. 282–287, Oct. 1938.
- [96] A. Schroelter, "Ueber das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zum Ammoniak bei höherer Temperatur," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 129–152, Jan. 1841.
- [97] P. D. Prabhawalker, D. C. Kothari, M. R. Nair, and P. M. Raole, "XPS studies at various temperatures of nitrogen implanted copper," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 7–8, pp. 147–150, Mar. 1985.
- [98] X. Zhou, H.-D. Li, and B. X. Liu, "Formation of noble-metal nitrides by nitrogen implantation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 39, no. 1, pp. 583–586, Mar. 1989.
- [99] E. Ma, B. X. Liu, X. Chen, and H. D. Li, "Structural transformation induced by nitrogen implantation in thin metal films," *Thin Solid Films*, vol. 147, no. 1, pp. 49–55, Feb. 1987.
- [100] L. J. Cristina, R. A. Vidal, and J. Ferrón, "Surface characterization of nitride structures on Cu(001) formed by implantation of N ions: An AES, XPS and LEIS study," *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 21, pp. 3454–3458, Nov. 2008.
- [101] A. H. Sari, M. K. Salem, and A. Shoorche, "Effect of Nitrogen Ion Implantation in Copper," *J. Fusion Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 323–327, Aug. 2011.
- [102] Cui Fuzhai and A M Vredenberg and R de Reus and F W Saris, "Formation of Nitride Cu₃N by MeV N-Ion Implantation into Cu," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 8, no. 10, p. 525, 1991.

- [103] A. Jiang, M. Qi, and J. Xiao, "Preparation, structure, properties, and application of copper nitride (Cu₃N) thin films: A review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1467–1473, Sep. 2018.
- [104] Z. . Liu, W. . Wang, T. . Wang, S. Chao, and S. . Zheng, "Thermal stability of copper nitride films prepared by rf magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 325, no. 1, pp. 55–59, Jul. 1998.
- [105] M. D. Reichert, M. A. White, M. J. Thompson, G. J. Miller, and J. Vela, "Preparation and Instability of Nanocrystalline Cuprous Nitride," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 13, pp. 6356–6362, Jul. 2015.
- [106] X. Y. Fan et al., "Fabrication of well-ordered CuO nanowire arrays by direct oxidation of sputter-deposited Cu₃N film," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 12, pp. 1805–1808, Apr. 2008.
- [107] W. Yu, J. Zhao, and C. Jin, "Simultaneous softening of Cu₃N phonon modes along the T₂ line under pressure: A first-principles calculation," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 21, p. 214116, Dec. 2005.
- [108] M. Cavelier, "Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux.," Thèse, INSA de Rennes, 2012.
- [109] A. JIMENEZ-MORALES, J. C. GALVAN, R. RODRIGUEZ, and J. J. DE DAMBORENEA, "Electrochemical study of the corrosion behaviour of copper surfaces modified by nitrogen ion implantation," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. 5, pp. 550–557, May 1997.
- [110] Z. . Horváth et al., "Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 148, no. 1, pp. 868–871, Jan. 1999.
- [111] X. Q. Zhao, Y. F. Han, and B. X. Liu, "Modification of oxidation resistance of copper films by shallow implantation," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1638–1641, Jul. 2001.
- [112] L. Ge, N. Tian, Z. Lu, and C. You, "Influence of the surface nanocrystallization on the gas nitriding of Ti–6Al–4V alloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, pp. 412–416, Dec. 2013.
- [113] Gesmundo F., De Asmundis C., and Merlo S., "The high temperature corrosion resistance of α -phase bronzes," *Mater. Corros.*, vol. 30, no. 2, pp. 114–123, Oct. 2004.
- [114] M. N. Dubey, S. Jouen, X. Sauvage, and B. Hannoyer, "Scaling and internal oxidation of α -CuSn alloy," *Mater. High Temp.*, vol. 28, no. 4, pp. 377–382, Dec. 2011.
- [115] A. Buch, *Pure metals properties: A Scientific Technical Handbook*, ASM International, 1999.
- [116] F. Guernalec and D. Busaedo, "DEVICE AND METHOD FOR NITRIDING BY IONIC IMPLANTATION OF AN ALUMINIUM ALLOY PART," WO/2005/085491, 15-Sep-2005.
- [117] R. Geller, *Electron cyclotron resonance ion sources and ECR plasmas*. United Kingdom: IOP, 1996.
- [118] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 57, no. 4, p. 217, 1956.
- [119] P. F. Kerr and J. R. Kulp, "MULTIPLE DIFFBRENTIAL THERMAL ANALYSIS," *Am. Mineralogist*, vol. 33, p. 387, 1948.

- [120] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [121] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [122] “Bouguer, Lambert, and the Theory of Horizontal Visibility,” *Isis*, vol. 51, no. 2, pp. 145–149, Jun. 1960.
- [123] J. Hubbell and S. Seltzer, “Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements $Z = 1$ to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*,” Jul-2004.
- [124] C. Ahn, O. Krivanek, and P. Burgner, *EELS ATLAS, A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements*, Tempe, Ariz. Center for Solid State Science, Arizona State Univ. 1983.
- [125] <https://eelsdb.eu> .
- [126] E. Sidot, A. Kahn-Harari, E. Cesari, and L. Robbiola, “The lattice parameter of α -bronzes as a function of solute content: application to archaeological materials,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 393, no. 1, pp. 147–156, Feb. 2005.
- [127] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, “Long-term self-annealing of copper and aluminium processed by high-pressure torsion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 19, pp. 6529–6535, Oct. 2014.
- [128] J. Xu, J. Li, C. T. Wang, D. Shan, B. Guo, and T. G. Langdon, “Evidence for an early softening behavior in pure copper processed by high-pressure torsion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 1923–1930, Feb. 2016.
- [129] R. . Fleischer, “Substitutional solution hardening,” *Acta Metall.*, vol. 11, no. 3, pp. 203–209, Mar. 1963.
- [130] P. Krüger and E. Woldt, “The use of an activation energy distribution for the analysis of the recrystallization kinetics of copper,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 11, pp. 2933–2942, Nov. 1992.
- [131] J. Schamp, B. Verlinden, and J. Van Humbeeck, “Primary Recrystallization and Grain Growth of Tough Pitch Copper Wire,” *J. Phys. IV*, vol. 5, pp. C3-273-C3-278, Apr. 1995.
- [132] N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, and N. Tsuji, “Change in Microstructure and Texture during Annealing of Pure Copper Heavily Deformed by Accumulative Roll Bonding,” *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 8, pp. 2043–2048, 2007.
- [133] Y. Nasedkina, X. Sauvage, E. V. Bobruk, M. Y. Murashkin, R. Z. Valiev, and N. A. Enikeev, “Mechanisms of precipitation induced by large strains in the Al-Cu system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 710, pp. 736–747, Jul. 2017.
- [134] X. Sauvage, M. Y. Murashkin, B. B. Straumal, E. V. Bobruk, and R. Z. Valiev, “Ultrafine Grained Structures Resulting from SPD-Induced Phase Transformation in Al-Zn Alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 1821–1827, Dec. 2015.
- [135] S Simões and R Calinas and M T Vieira and M F Vieira and P J Ferreira, “In situ TEM study of grain growth in nanocrystalline copper thin films,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 14, p. 145701, 2010.

- [136] P. F. Rottmann and K. J. Hemker, "Experimental observations of twin formation during thermal annealing of nanocrystalline copper films using orientation mapping," *Scr. Mater.*, vol. 141, pp. 76–79, Dec. 2017.
- [137] O. Anderoglu, A. Misra, H. Wang, and X. Zhang, "Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 094322, May 2008.
- [138] Tabor David and Taylor Geoffrey Ingram, "A simple theory of static and dynamic hardness," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 192, no. 1029, pp. 247–274, Feb. 1948.
- [139] M. B. Bever, D. L. Holt, and A. L. Titchener, "The stored energy of cold work," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 5–177, Jan. 1973.
- [140] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, and A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 5, pp. 992–1002, Oct. 1999.
- [141] J. Freudenberg et al., "Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 7, pp. 2324–2329, Apr. 2010.
- [142] J. Gubicza, S. V. Dobatkin, and E. Khosravi, "Reduction of vacancy concentration during storage of severely deformed Cu," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 21, pp. 6102–6104, Aug. 2010.
- [143] J. D. McGervey and W. Triftshäuser, "Vacancy-formation energies in copper and silver from positron annihilation," *Phys. Lett. A*, vol. 44, no. 1, pp. 53–54, May 1973.
- [144] E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, and M. J. Zehetbauer, "Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry," *Langdon Symp. Flow Form. Cryst. Mater.*, vol. 410–411, pp. 169–173, Nov. 2005.
- [145] L. H. Su et al., "Study of vacancy-type defects by positron annihilation in ultrafine-grained aluminum severely deformed at room and cryogenic temperatures," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 4218–4228, Jun. 2012.
- [146] R. Z. Valiev, E. V. Kozlov, Y. F. Ivanov, J. Lian, A. A. Nazarov, and B. Baudelet, "Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 2467–2475, Jul. 1994.
- [147] T. L. Brown et al., "A study of the interactive effects of strain, strain rate and temperature in severe plastic deformation of copper," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 18, pp. 5491–5500, Oct. 2009.
- [148] U. F. Kocks and H. Mecking, "Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 171–273, Jan. 2003.
- [149] A. Kazemeini-Asl, M. M. Larijani, and V. Fathollahi, "Influence of ion dose on nanostructure morphology and electrical properties of nitrogen implanted-annealed copper," *IET Micro Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 917–921, 2014.
- [150] Lucila Cristina and Liliana Gómez and Ricardo Vidal and Julio Ferrón, "Diffusion of implanted nitrogen in the Cu(0 0 1) surface," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 18, p. 185302, 2010.
- [151] W. D. Nix and H. Gao, "Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 46, no. 3, pp. 411–425, Mar. 1998.

- [152] Y. Y. Lim and M. M. Chaudhri, "The effect of the indenter load on the nanohardness of ductile metals: An experimental study on polycrystalline work-hardened and annealed oxygen-free copper," *Philos. Mag. A*, vol. 79, no. 12, pp. 2979–3000, Dec. 1999.
- [153] G. Z. Voyiadjis and M. Yaghoobi, "Review of Nanoindentation Size Effect: Experiments and Atomistic Simulation," *Crystals*, vol. 7, no. 10, 2017.
- [154] S. Cho, "Effect of substrate temperature on the properties of copper nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Spec. Issue ISTC*, vol. 12, pp. S44–S47, Dec. 2012.
- [155] R. Gonzalez-Arrabal, N. Gordillo, M. S. Martin-Gonzalez, R. Ruiz-Bustos, and F. Agulló-López, "Thermal stability of copper nitride thin films: The role of nitrogen migration," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, p. 103513, May 2010.
- [156] R. S. Lima, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner, and C. Achete, "Magnetron sputtered tin nitride," *Solid State Commun.*, vol. 79, no. 5, pp. 395–398, Aug. 1991.
- [157] J. . Remy and J. . Hantzpergue, "Obtention de films étain-azote par pulvérisation cathodique réactive-identification de la phase amorphe Sn₃N₄," *Thin Solid Films*, vol. 30, no. 2, pp. 197–204, Dec. 1975.
- [158] D. Luetzenkirchen-Hecht, N. Scotti, H. Jacobs, and R. Frahm, XAFS investigations of tin nitrides, vol. 8. 2001.
- [159] C. C. Ahn, O. L. Krivanek, and R. P. Burgner, EELS ATLAS, A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements, Tempe, Ariz. Center for Solid State Science, Arizona State Univ. 1983.
- [160] A. . Didenko et al., "Dislocation structure in near-surface layers of pure metals formed by ion implantation," *Sixth Int. Conf. Surf. Modif. Met. Ion Beams*, vol. 115, pp. 337–341, Aug. 1989.
- [161] A. Etienne, "Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables.," Université de Rouen, 2009.
- [162] N. L. Peterson, "Grain-boundary diffusion in metals," *Int. Met. Rev.*, vol. 28, no. 1, pp. 65–91, Jan. 1983.
- [163] R. W. Balluffi and R. F. Mehl, "Grain boundary diffusion mechanisms in metals," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 12, pp. 2069–2095, Dec. 1982.
- [164] M. Militzer, W. P. Sun, and J. J. Jonas, "Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 1, pp. 133–141, Jan. 1994.
- [165] E. W. Hart, "On the role of dislocations in bulk diffusion," *Acta Metall.*, vol. 5, no. 10, p. 597, Oct. 1957.
- [166] S. Soltanibajestani, "Molecular Dynamics Study of Self-Diffusion Along a Screw Dislocation Core in Face-Centered Cubic Crystals," Santa Clara University, 2017.
- [167] H. G. Bowden and R. W. Balluffi, "Measurements of self-diffusion coefficients in copper from the annealing of voids," *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 161, pp. 1001–1014, May 1969.
- [168] H. Magnusson and K. Frisk, "Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper," Swerea KIMAB AB, Technique, 2014.

- [169] R. Becker and W. Doring, “Einetische Behandlung der Eeimbildurzg in ubersattdgtem Dampfem,” *Annalen der Physik*, vol. 416, pp. 719–752, 1935.
- [170] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. Springer-Verlag New York, 2004.
- [171] T. Maruyama and T. Morishita, “Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 4104–4107, Sep. 1995.
- [172] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, and Y. Nakayama, “Copper nitride thin films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 348, no. 1, pp. 8–13, Jul. 1999.
- [173] J. . Pierson, “Structure and properties of copper nitride films formed by reactive magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 66, no. 1, pp. 59–64, Jun. 2002.

Résumé

Les alliages de cuivre sont utilisés dans de nombreuses applications électriques car ils offrent un bon compromis de résistance mécanique, de résistance à la corrosion et de conductivité électrique. Cependant pour certaines applications comme les contacteurs électriques, des matériaux plus performants sont recherchés. L'affinement de la taille de grains et l'implantation ionique sont deux voies que nous avons explorées dans ce but. Afin d'obtenir un bon compromis entre la dureté, la résistance à la corrosion et la conductivité électrique du cuivre pur (99,90%) et un bronze commercial monophasé contenant 8 % massique d'étain ont été nanostructurés par déformation plastique intense, et ensuite implantés à l'azote.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la dureté des matériaux que nous avons corrélée aux changements microstructuraux induits par déformation plastique intense. Grâce à la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction des rayons X (DRX), nous avons pu mettre en évidence la formation de grains ultrafins. Et nous avons prouvé que la solution solide CuSn métastable n'était pas décomposée au cours de la déformation. Par ailleurs, il a été montré que l'étain en solution solide favorise l'affinement des grains et que la déformation du CuSn8 à des vitesses plus rapides limite la restauration dynamique des défauts en engendrant une plus grande dureté. Un modèle qualitatif prenant en compte la production et l'annihilation de dislocations a été développé permettant de prédire l'influence des paramètres procès sur l'évolution de la microstructure et de la dureté.

La stabilité thermique des nanostructures formées par déformation intense a également été étudiée, notamment par calorimétrie différentielle à balayage. Il a été montré que l'ajout d'étain en solution solide retarde la recristallisation alors que la densité de défauts et donc la force motrice est plus importante.

Le Cu et le CuSn8 recristallisés et à grains ultrafins ont été implantés à l'azote. Il a été montré par nanoindentation que les duretés superficielles du Cu recristallisé et du Cu nanostructuré augmentent significativement après implantation. Nous avons mis en évidence par MET (SAED, STEM HAADF et EELS) la formation de nitrures de cuivre qui sont à l'origine du durcissement superficiel. Des nitrures de cuivre ont été également formés dans le CuSn8 alors qu'aucun nitrure d'étain n'a été détecté. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les défauts et notamment les mâcles formées après déformation intense semblent favoriser la diffusion de l'azote et être des sites de germination préférentielle des nitrures de cuivre.

Mots clés: Alliages de cuivre, déformation plastique intense, grains ultrafins, stabilité thermique, implantation ionique, nitrures de cuivre, propriétés mécaniques.

Abstract

Copper is the most used material in electrical field applications. For electrical contacts, its oxidation behavior, thermal stability and hardness is essential. In this work, we attempted to find the key to make strong, but also conductive metal with a high corrosion resistance by finding an appropriate copper microstructure and surface treatment.

It is well known that material properties are determined by their microstructure. Also, it was seen that nitride films enhance the oxidation resistance and the surface hardness. Therefore, to achieve our goal, pure copper and a bronze alloy Cu-8wt. %Sn have been subjected to high pressure torsion to make ultra-fine-grains and the surface was then implanted with nitrogen ions.

We have investigated the effect of deformation on the hardness and the thermal stability by Vickers microhardness and DSC measurements. It is shown that tin in solid solution delay the recrystallization of the UFG produced by HPT. Tin also promotes the grain refinement and limit the dynamic annihilation during HPT deformation. Furthermore, a correlation between the properties and the microstructure was done by SEM and TEM analyses. A qualitative model taking into account the production and annihilation of dislocations has been developed to predict the influence of process parameters on the evolution of microstructure and hardness.

Recrystallized and UFG Cu and CuSn8 were implanted with nitrogen. It has been shown by nanoindentation that their surface hardness increase significantly after implantation. TEM analyses (SAED, STEM HAADF and EELS) demonstrated the formation of copper nitrides which cause superficial hardening. Copper nitrides were also formed in CuSn8 whereas no tin nitride was detected. Moreover, it is interesting to note that the defects (in particular deformation twins) seem to be preferential nucleation sites for copper nitrides.

Keywords: Copper alloys, ultrafine grained material, thermal stability, nitrogen implantation, copper nitrides, ionic implantation, mechanical properties.