



**HAL**  
open science

## Formation de la l'hypertexture Cube 100 dans les alliages cubiques à faces centrées

Yanick Blaise Olivier Ateba Betanda

► **To cite this version:**

Yanick Blaise Olivier Ateba Betanda. Formation de la l'hypertexture Cube 100 dans les alliages cubiques à faces centrées. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS001 . tel-03027075

**HAL Id: tel-03027075**

**<https://theses.hal.science/tel-03027075>**

Submitted on 27 Nov 2020

**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.

NNT : 2015SACLS001

THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,  
préparée à l'Université Paris-Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Yanick Blaise Olivier ATEBA BETANDA**

Titre de la thèse

**Formation de l'hypertexture Cube  $\{100\}<001>$  dans  
les alliages cubiques à faces centrées**

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 01 octobre 2015 :

**Composition du Jury :**

M. HAZOTTE Alain,	Professeur (Université de Lorraine),	Président
Mme BACROIX Brigitte,	Directeur de recherche (Université Paris 13),	Rapporteur
M. CHRISTIEN Frédéric,	Maître de Conférences (Université de Nantes),	Rapporteur
M. WAECKERLE Thierry,	Ingénieur de recherche (APERAM Imphy),	Examinateur
M. BAUDIN Thierry,	Directeur de recherche (Université Paris-Sud),	Examinateur
HELBERT Anne-Laure,	Maître de Conférences (Université Paris-Sud),	Directrice de
thèse		



**Titre :** Formation de l'hypertexture Cube  $\{100\}\langle 001\rangle$  dans les alliages cubiques à faces centrées

**Mots clés :** Texture Cube, Alliages cubiques à faces centrées, Energie stockée, Recristallisation, Simulation Monte Carlo

**Résumé :** Les substrats métalliques ont été élaborés par des traitements thermomécaniques (laminages et recuits) sur des alliages Fe48%Ni et Ni5%W dans le but d'obtenir une hypertexture Cube indispensable à l'épitaixie de l'YBaCuO et du silicium dans la fabrication des câbles supraconducteurs et des cellules photovoltaïques à couches minces. Le rôle des éléments d'alliages tels que le soufre et le niobium sur la recristallisation et la formation de l'hypertexture Cube a été étudié dans le Fe48%Ni. Il a été montré que l'ajout du soufre favorise le développement de la texture Cube alors que l'ajout du niobium empêche la formation de la texture Cube. Le soufre se combine avec le Mn pour former les précipités MnS qui contribuent à l'augmentation de la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les orientations de laminage à froid ( $E_{\text{Cube/autres}}$ ) quand le soufre augmente.

Ce gap d'énergie explique l'acuité de la texture Cube avec l'ajout du soufre. Contrairement au soufre, l'ajout du niobium empêche la formation de la texture Cube, ce résultat s'explique par le fait la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les orientations de laminage diminue avec l'ajout du niobium. Pour expliquer tous ces résultats, les analyses de microstructures et textures ont été faites par la technique EBSD et l'énergie stockée a été estimée à partir de la diffraction des neutrons sur les états déformés.

**Title :** Development of sharp Cube texture  $\{100\}\langle 001\rangle$  in the face centered cubic alloys

**Keywords :** Cube texture, Face centered cubic alloys, Stored energy, Recrystallization, Monte Carlo simulation

**Abstract :** Substrate tapes were prepared by cold rolling and annealing of a Fe48%Ni and Ni5%W alloys in order to obtain Sharp Cube  $\{100\}\langle 001\rangle$  oriented substrate for photovoltaic thin films and superconductor cables in particular. The effect of microalloying elements sulfur and niobium on recrystallization and sharp Cube formation was studied in Fe48%Ni. It was shown that the addition of sulfur promotes the formation of Cube grains while the addition of niobium prevents the Cube grains formation. Regarding sulfur, it combines with manganese to form the MnS precipitates which increases the stored energy difference between Cube component and others cold rolled components  $E_{\text{Cube/other}}$  when sulfur is added.

This stored energy difference explains the sharpness of the Cube texture when sulfur is added. On the contrary the niobium microalloying element addition prevents the formation of Cube grains. This could be explained by the fact that stored energy of cold-rolled components decreases with the addition of niobium and thus decreases Cube grains fraction when niobium is added. In order to explain these results, the development of Cube texture during recrystallization has been investigated in detail by EBSD, furthermore, the effect of stored energy has been studied by carrying out neutron diffraction measurements on the deformed states.



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire SP2M (Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'Université Paris-Sud en étroite collaboration avec le centre de recherche d'APERAM Imphy. Au terme de ce travail, je voudrais dire ma reconnaissance à tous ceux qui, de près ou de loin, y ont contribué.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Madame Anne-Laure HELBERT, mon co-directeur de thèse Monsieur Thierry BAUDIN et mon superviseur en entreprise Monsieur Thierry WAECKERLE pour leur encadrement, leur patience, leur bonne humeur et pour leur écoute durant les trois années de thèse. Je tiens à leur dire merci pour m'avoir aidé à être autonome et à avoir confiance en moi. J'ai été extrêmement sensible à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail de thèse.

Je remercie Madame Brigitte BACROIX et Monsieur Frédéric CHRISTIEN, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier Monsieur François BRISSET pour sa disponibilité dans l'analyse des échantillons (MEB, EBSD et EDS).

Je remercie également Madame Marie-Hélène MATHON pour son aide pour le calcul de l'énergie stockée et de la texture et lors de l'étude des précipités par diffraction des neutrons.

Je remercie Monsieur Denis SOLAS pour son écoute, sa disponibilité et les discussions scientifiques tout au long de ce travail.

Merci à Madame Isabelle DROUELLE qui m'a formé à l'utilisation du four secondaire et pour sa bonne humeur au laboratoire. Je remercie aussi Madame Brigitte DUBOIS, la secrétaire, pour son travail que je respecte énormément et pour le temps passé ensemble au laboratoire.

Je remercie très sincèrement Jocelyn HOARAU, qui, en plus de la formation sur la préparation des échantillons, m'a toujours donné des conseils en tant que grand frère. Les moments passés ensemble au laboratoire et à la cantine étaient toujours agréables.

Je remercie Monsieur Bertrand POUMELLEC de m'avoir formé à l'utilisation du profilomètre optique.

Je remercie mes collègues doctorants Sébastien LE CORRE, Kevin VERSTRAETE, Wei WANG, Brahim NABI et les stagiaires avec qui j'ai passé de bons moments et qui m'ont beaucoup apporté dans la documentation et dans les conseils. Je leur souhaite une bonne réussite dans leurs études.

A tous les permanents et non permanents du laboratoire SP2M, à tous les membres du conseil de l'ICMMO, je vous dis merci pour toutes ces années passées avec vous en tant que représentant des non permanents au SP2M et représentant des doctorants au conseil de l'ICMMO. J'ai beaucoup appris de ces deux fonctions.

Je remercie mes amis Floriant DOUNGMENE et Solange TEMGOUA pour leur soutien, leurs conseils et surtout leur amitié. Je remercie également mes amis Eddy MBOSSI, Rosa NGO, Rickielle NGONGANG, Eric FOTSO, Anastasie GUEMO, Claire KALNGUI, Liang LIANG, Prescillia KASSA MOMBO, Larissa DJOMENI, Camille NDAM, Yanick ONDOUA pour leur soutien.

Je remercie le professeur Jean Marie NDJAKA, Madame Augustine MOASSO, la famille ORDENER, Monsieur Henry PONO et mademoiselle Fanny BILOUNGA pour leur soutien indéfectible.

Je terminerai par dire ma reconnaissance à ma famille qui m'est si chère : mon feu père Michel ATEBA OBAM, ma mère Thérèse BETANDA, mes frères Bertin, Joël, Paulin et leurs enfants, mes sœurs Emilienne, Blandine, Charlie et leurs enfants. Mes frères et soeurs John, Cyril, Francis, Ismael, Bertrand, Oscarine, Edwige, Olga, Denise, Germaine et « nana » sans oublier maman Christine NTSAMA OKE

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>4</b>
Introduction .....	4
I.1. Le phénomène de recristallisation .....	4
I.1.1. La déformation.....	4
I.1.1.1. Mécanismes de la déformation .....	4
I.1.1.2. Evolution de la microstructure de déformation.....	4
I.1.1.3. L'énergie stockée .....	5
I.1.2. La restauration.....	6
I.1.2.1. Annihilation des dislocations.....	6
I.1.2.2. Réarrangement des dislocations .....	6
I.1.2.3. Croissance des sous-grains.....	7
I.1.2.3.1. Croissance par migration.....	8
I.1.2.3.2. Croissance par coalescence .....	8
I.1.3. La recristallisation .....	9
I.1.3.1. La germination.....	9
I.1.3.1.1. Mécanisme de migration de joint de grains induite par la déformation .....	9
I.1.3.1.2. Mécanisme du germe préformé .....	10
I.1.3.2. La croissance .....	10
I.2. La texture.....	11
I.2.1. Texture de déformation dans les alliages CFC.....	11
I.2.2. Texture de recristallisation dans les alliages CFC .....	13
I.3. Formation de la texture Cube $\{100\}\langle 001\rangle$ dans les alliages CFC .....	14
I.3.1. La germination orientée .....	14
I.3.2. La croissance orientée.....	15
I.3.3. Autres études sur le développement de la texture Cube dans les alliages CFC.....	16
I.4. Rôle des éléments d'addition sur la recristallisation .....	17
I.4.1. Le traînage de solutés .....	18
I.4.2. L'épinglage de Zener .....	18
I.4.3. Effet de quelques éléments d'addition sur la recristallisation .....	18
<b>Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>20</b>
II.1. Matériaux.....	20
II.1.1. Les alliages FeNi.....	21
II.1.1.1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages FeNi .....	21

II.1.1.2. Utilisation des alliages FeNi .....	24
II.1.2. Les alliages Ni5%W .....	25
II.2. Techniques expérimentales .....	26
II.2.1. Préparation des échantillons .....	26
II.2.2. Caractérisation de la texture et de la microstructure .....	27
II.2.2.1. MEB/EBSD .....	27
II.2.2.2. Diffraction des rayons X et des neutrons.....	28
II.2.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	30
II.2.4. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) .....	30
II.2.4.1. Principe de la mesure .....	30
II.2.4.2 Procédure expérimentale .....	31
II.2.5. Mesure de la dureté et de la rugosité .....	32
II.2.6. Techniques d'estimation de l'énergie stockée : application aux alliages Fe48%Ni fortement déformés .....	33
II.2.6.1. Mesure de l'énergie stockée par diffraction des neutrons .....	34
II.2.6.2. Détermination de l'énergie stockée par l'approche de Dillamore.....	35
II.2.6.3. Détermination de l'énergie stockée par KAM .....	36
II.2.6.4. Analyse comparative des trois méthodes d'estimation de l'énergie stockée .....	37
<b>Chapitre III : Formation et optimisation de la texture Cube dans les substrats Fe48%Ni et Ni5%W .....</b>	<b>41</b>
Introduction .....	41
III.1. Textures et microstructures .....	41
III.1.1. Textures et microstructures de déformation .....	41
III.1.2. Textures et microstructures de recristallisation .....	42
III.2. Effet des éléments d'alliage sur la recristallisation et la formation de la texture Cube dans les alliages Fe48%Ni.....	43
III.2.1. Effet du soufre et du niobium sur la texture et la microstructure.....	43
III.2.1.1. Microstructures et textures de déformation .....	44
III.2.1.2. Microstructures et textures de recristallisation .....	46
III.2.1.3. Cinétiques de recristallisation.....	49
III.2.1.4. Germination de l'orientation Cube .....	50
III.2.1.5. Discussion .....	51
III.2.1.5.1. L'énergie stockée : énergie motrice de la recristallisation .....	51
III.2.1.5.2. L'origine de la différence d'énergie stockée .....	54
III.2.1.5.3. Evolution des autres paramètres .....	60
III.2.3. Optimisation de la texture Cube dans les alliages Fe48%Ni et choix de la meilleure coulée .....	62

<b>III.3. Rôle de l’atmosphère de recuit sur le développement de la texture Cube dans les alliages Ni5%W</b> .....	66
<b>III.3.1. Recuit sous hydrogène</b> .....	67
<b>III.3.2. Recuit sous argon</b> .....	68
<b>III.3.3. Discussion</b> .....	68
<b>III.3.3.1. Effet comparé de l’hydrogène et de l’argon sur le développement de la texture Cube</b> .....	68
<b>III.3.3.2. Optimisation de la texture Cube par combinaison de deux atmosphères</b> .....	70
<b>Conclusion</b> .....	71
<b>Chapitre IV : Caractérisation et optimisation de l’état de surface des substrats pour l’épitaxie</b> .....	<b>72</b>
<b>Introduction</b> .....	72
<b>IV.1. Etat de surface des substrats Ni5%W</b> .....	72
<b>IV.1.1. Défauts de surface</b> .....	72
<b>IV.1.2. La rugosité des substrats</b> .....	74
<b>IV.1.3. La texture cristallographique</b> .....	75
<b>IV.2. Epitaxie de la couche tampon LZO sur les substrats Ni5%W</b> .....	75
<b>IV.2.1. La couche tampon LZO</b> .....	75
<b>IV.2.2. Caractérisation des dépôts LZO sur les substrats Ni5%W</b> .....	76
<b>IV.2.2.1. Etat de surface des couches LZO</b> .....	76
<b>IV.2.2.2. Texture des couches LZO</b> .....	77
<b>IV.3. Discussion des résultats</b> .....	79
<b>IV.4. Optimisation de l’état de surface des substrats Ni5%W</b> .....	80
<b>IV.4.1. Optimisation de la texture Cube</b> .....	80
<b>IV.4.2. Diminution de la rugosité</b> .....	80
<b>Chapitre V : Simulation Monte-Carlo de la croissance anormale dans les alliages Ni5%W fortement texturés</b> .....	<b>83</b>
<b>Introduction</b> .....	83
<b>V.1. Procédure de simulation de la croissance</b> .....	85
<b>V.2. Résultats de la simulation</b> .....	89
<b>V.2.1. Modèle de base</b> .....	89
<b>V.2.1.1. Simulation de la croissance normale</b> .....	89
<b>V.2.1.2. Simulation de la croissance anormale</b> .....	90
<b>V.2.2. Améliorations du modèle</b> .....	92
<b>V.2.2.1. Tirage équilibré</b> .....	93
<b>V.2.2.2. Croissance des grains avec seuil de mobilité</b> .....	94

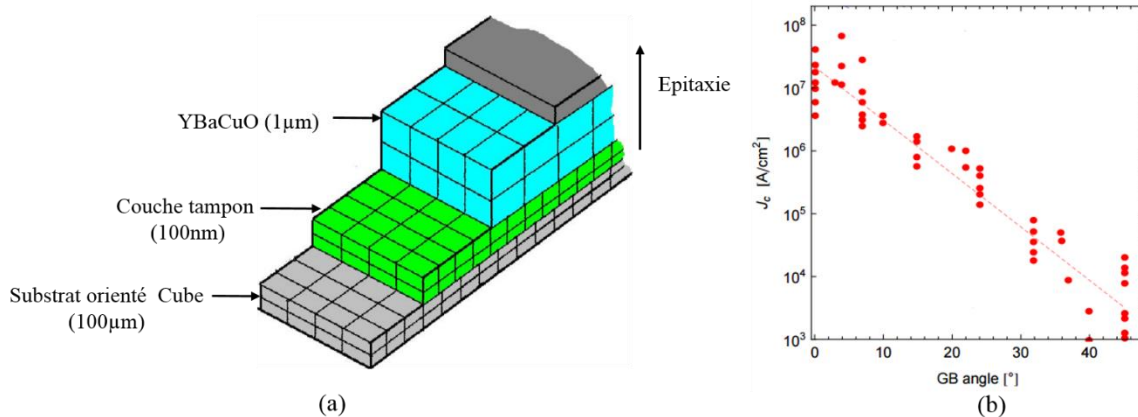


V.2.2.3. Influence de la température sur la simulation .....	95
Conclusion.....	97
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>99</b>
Conclusion générale.....	99
Perspectives.....	100
<b>Références .....</b>	<b>102</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>i</b>
Annexe 1 : Définition de la texture cristallographique .....	i
I. Représentation des orientations.....	i
I.1. La représentation métallurgique .....	i
I.2. Les angles d'Euler pour représenter une texture.....	i
II. Figure de pôles (FDP).....	ii
III. Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC).....	iii
<b>Annexe 2 : Procédure de préparation des lames mince pour le MET .....</b>	<b>iv</b>
<b>Annexe 3 : Analyse des données DNPA.....</b>	<b>iv</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Dans les pays développés, la plupart des activités repose sur la consommation d'énergie. Les matériaux utilisés dans le transport de cette énergie sont principalement le cuivre et l'aluminium. Ces matériaux occasionnent des pertes de courant par effet joule le long du circuit électrique à cause de leur résistance électrique, ce qui a pour conséquence de réduire la rentabilité et de porter préjudice à notre environnement. L'utilisation des matériaux supraconducteurs (matériaux à résistance nulle) pour le transport de courant permettrait de supprimer les pertes engendrées par la résistance des conducteurs et d'optimiser les réseaux électriques actuels en évitant de lourds travaux de terrassement dans certaines zones fortement urbanisées. Cependant, il est difficile, voire impossible, de fabriquer des câbles électriques uniquement en matériaux supraconducteurs à cause de leurs propriétés mécaniques (durs et fragiles). Pour contourner ce problème, plusieurs laboratoires et industriels (CRETA-Grenoble, NEXANS, ICMMO-SP2M-Orsay, ...) travaillent sur la technologie dite RABITS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate technique) qui consiste à déposer par épitaxie une couche supraconductrice (actuellement  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  noté YBaCuO) sur un substrat texturé (Figure 1 a).

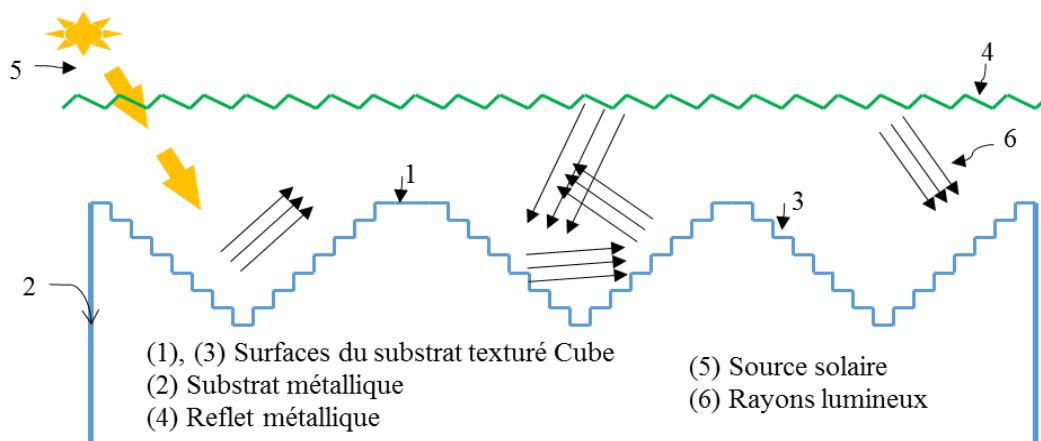


**Figure 1 :** (a) Structure d'un câble supraconducteur et (b) évolution de la densité de courant à 77K en fonction de la désorientation inter granulaire dans l'YBaCuO [1].

Les supraconducteurs YBaCuO sont des matériaux anisotropes qui présentent une densité de courant maximale dans le plan de base  $\{100\}$ . La densité de courant qui est la principale caractéristique recherchée dans le transport de courant diminue lorsque la désorientation entre les grains voisins augmente (Figure 1 b) [1]. Les grains qui composent la surface du substrat doivent donc être faiblement désorientés entre eux. Ainsi, pour optimiser le rendement des câbles, il est important de développer un plan  $\{100\}$  à la surface du substrat qui sera en épitaxie avec le plan  $\{100\}$  du supraconducteur. Pour y parvenir, des substrats d'alliages NiW fortement texturés avec une orientation  $\{100\}\langle 001 \rangle$  appelée orientation Cube sont développés. L'alliage Ni5%W est actuellement utilisé pour cette application pour ses bons

compromis (température critique, paramètre de maille) avec les couches supraconductrice et protectrice.

Dans un autre contexte se rapportant toujours à l'énergie, plusieurs études s'intéressent à la production des énergies renouvelables dans l'optique de palier au problème des énergies fossiles, mais aussi dans le but de trouver des solutions au problème du réchauffement climatique engendré par ces énergies fossiles via les émissions de CO<sub>2</sub>. Une grande partie du développement des énergies renouvelables est centrée sur le photovoltaïque. Dans l'intérêt de réduire la quantité de silicium massif utilisée dans l'industrie photovoltaïque tout en augmentant le rendement, plusieurs laboratoires de recherche et industriels travaillent sur le photovoltaïque à couches minces. Cette technologie nécessite un substrat sur lequel on vient déposer une fine couche de silicium. Les substrats actuellement utilisés pour cette application sont les substrats de verre et de céramique. Cependant les cellules photovoltaïques élaborées à base de cette technique présentent encore des rendements très faibles à cause des problèmes d'instabilité du substrat, des problèmes d'interaction du silicium avec le substrat, de la faible température de fusion des substrats et surtout du problème d'épitaxie du silicium. Une solution serait de développer un substrat alternatif aux substrats de verres et céramiques qui serait mince, non fragile, flexible, ayant une température de fusion élevée et des caractéristiques structurales favorables à une croissance orientée ou épitaxiée des films minces de silicium. Certains auteurs ont pu montrer que les substrats d'alliage Fe48%Ni présentant une texture préférentiellement Cube {100}<001> est un bon candidat pour cette application [2, 3] (Figure 2). Les substrats Fe48%Ni interviennent dans d'autres domaines d'application (transformateurs, capteurs de courant, ...). Ce vaste champ d'applications montre la nécessité pour les métallurgistes de maîtriser la route métallurgique (microstructure et texture) de ces alliages et d'optimiser leurs propriétés. Durant les années de la présente thèse, un grand travail a été mené sur les alliages Fe48%Ni.



**Figure 2 :** Substrat métallique de FeNi texturé Cube destiné à accueillir un dépôt en couche mince de silicium pour former une cellule photovoltaïque.

Le mémoire est composé de cinq chapitres qui sont dans l'ordre suivant :

**Le chapitre 1** sera consacré à l'étude bibliographique. Dans la première partie de ce chapitre, il sera question de mettre en exergue les différentes étapes et les phénomènes de la recristallisation. Dans la deuxième partie, un rappel sera fait d'une part, sur la représentation des textures et d'autre part, sur les textures de déformation et de recristallisation dans le cas des matériaux CFC. Enfin, dans la troisième partie, nous parlerons de la formation de la texture Cube dans les matériaux CFC à forte énergie de défauts d'empilement. Nous terminerons ce chapitre par un rappel bibliographique sur l'effet de certains éléments d'alliage sur la recristallisation.

**Le chapitre 2** présentera dans la première partie les matériaux sur lesquels nos études ont porté au cours de cette thèse, leur domaine d'application ainsi que leurs propriétés. Dans la seconde partie, les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser et analyser nos matériaux seront présentées.

**Le chapitre 3** traitera de la formation de la texture Cube dans les alliages Fe48%Ni et Ni5%W. Dans ce chapitre, une grande partie sera réservée à l'étude de l'influence de certains éléments d'addition et de l'atmosphère de recuit sur la recristallisation et le développement de la texture Cube. Dans une autre partie, nous entrerons dans la phase d'optimisation des substrats Fe48%Ni.

**Le chapitre 4** sera réservé à l'étude de l'état de surface des substrats Ni5%W et de son influence sur l'épitaxie de la couche tampon LZO qui existe entre le substrat et le supraconducteur.

**Le chapitre 5** sera dédié à la simulation de la croissance anormale des grains dans une microstructure hypertexturée Cube.

# CHAPITRE I

# Chapitre I : Etude bibliographique

## Introduction

Les matériaux métalliques sont largement utilisés dans la vie quotidienne et quasiment dans tous les domaines d'activité. Leurs propriétés (mécaniques, magnétiques, ...) dépendent fortement de la microstructure et de la texture. Par conséquent, la maîtrise de l'évolution de la microstructure et de la texture dans les différentes étapes d'élaboration est une condition nécessaire pour l'optimisation des propriétés de ces matériaux. Après l'étape de solidification, la microstructure est presque toujours hétérogène (présence de grains colonnaires, de grains équiaxes, de dendrites, ...). Elle est donc suivie d'une étape de déformation à chaud ou à froid et de recuits afin d'homogénéiser le matériau chimiquement et aussi de diminuer la taille de grains. Pour certaines applications, la gamme de transformation thermomécanique vise à optimiser la texture.

## I.1. Le phénomène de recristallisation

### I.1.1. La déformation

La déformation plastique d'un matériau métallique conduit à son écrouissage et donc à son durcissement. Durant la déformation (laminage dans le cadre de cette thèse), il y a apport d'énergie dans le métal. Cette énergie est en grande partie dissipée dans l'air, la petite partie restante est emmagasinée dans le métal sous forme de dislocations. Il s'ensuit une hétérogénéité de la microstructure (répartition des dislocations) à l'intérieur des grains.

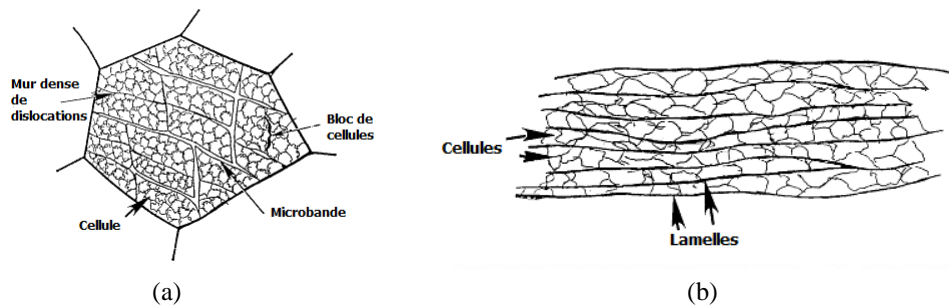
#### I.1.1.1. Mécanismes de la déformation

La déformation plastique est principalement générée par un mécanisme de glissement des dislocations sur les plans cristallins et/ou par maclage mécanique. Dans les matériaux CFC à forte énergie de défauts d'empilement (Ni :  $\gamma_{SE}=128 \text{ mJm}^{-2}$ , Al :  $\gamma_{SE}=166 \text{ mJm}^{-2}$  [4]), la déformation se fait par glissement des dislocations sur les plans de glissement des systèmes activés (systèmes  $\{111\}\langle 110\rangle$  où  $\{111\}$  représente la famille de plans denses et  $\langle 110\rangle$  la famille de directions denses). Par contre, dans les matériaux à faible énergie de défauts d'empilement comme l'argent ( $\gamma_{SE}=22 \text{ mJm}^{-2}$ ) [4], la déformation se fait préférentiellement par maclage mécanique.

#### I.1.1.2. Evolution de la microstructure de déformation

Des études expérimentales ont montré que dans les métaux et alliages à forte et moyenne énergie de défauts d'empilement (Al, Ni, Cu, Al-Mg, Ni-Co), l'évolution de la microstructure est la même [5]. La microstructure obtenue après déformation dépend du taux de déformation appliqué au matériau. Au cours des premiers stades de la déformation, les grains se subdivisent et changent de forme en s'allongeant selon la direction de sollicitation. Des sous-structures de dislocations apparaissent alors dans les grains. La subdivision des grains donne lieu à une configuration cellulaire (blocs de cellules) constituée de parois à forte densité de dislocations

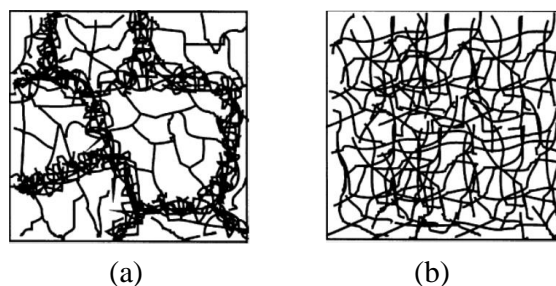
entourant des volumes à faible densité de dislocations. Quand le taux de déformation augmente, les parois de cellules s'affinent pour former des sous-joints. Cette transformation est accompagnée par une diminution de la taille des cellules ainsi que par une augmentation de la désorientation entre cellules [6]. Les joints séparant les blocs de cellules sont considérés comme étant les murs denses de dislocations (Dense Dislocation Walls : DDW) (Figure 1) [7]. Pour les fortes déformations, les murs de dislocations peuvent évoluer en microbandes ou en bandes de cisaillement qui sont toutes caractérisées par une forte densité de dislocations et une désorientation intragranulaire. Dans le cas des matériaux fortement laminés (ce qui est le cas dans notre étude), les DDW et les microbandes tournent progressivement pour s'aligner avec la direction de laminage et ainsi former une microstructure lamellaire (Figure I.1) [7]. Julliard [8] a mis en évidence ces types de microstructures de déformation dans un alliage Fe36%Ni déformé par laminage.



**Figure I.1:** Microstructures de déformation. (a) blocs de cellules et murs de dislocations dans un matériau moyennement déformé ; (b) structure lamellaire observée pour les forts taux de déformation [7].

### I.1.1.3. L'énergie stockée

L'énergie stockée est principalement liée aux dislocations qui sont générées lors de la déformation et de leur organisation. Les dislocations peuvent se répartir à l'intérieur des cellules ou dans les parois de dislocations. Dans le cas où des cellules de dislocations ne sont pas formées après déformation, les dislocations s'enchevêtrent dans les grains déformés (Figure I.2).



**Figure I.2 :** (a) Organisation des dislocations en cellules ; (b) enchevêtrement des dislocations sans formation de cellules [4].

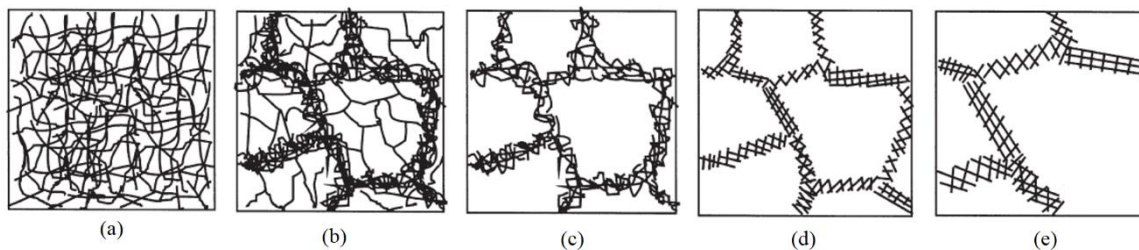


Dans le chapitre 2, un grand travail a été fait sur les différentes méthodes d'estimation de l'énergie stockée. Par comparaison entre les méthodes, nous avons montré que certaines d'entre elles sous-estiment la quantité de dislocations et donc l'énergie stockée dans le matériau. Nous reviendrons très largement sur la notion d'énergie stockée.

### I.1.2. La restauration

La restauration est un processus thermiquement activé qui se produit dans un matériau déformé sans migration des joints à grands angles. Au cours de cette étape, il n'y a pas création de nouveaux grains mais il se produit une diminution du nombre de dislocations qui se réarrangent pour atteindre une configuration de plus basse énergie [9]. Ce phénomène est classé dans les étapes de la restauration bien qu'il se fasse en parallèle avec la recristallisation.

La restauration est un mécanisme qui se déroule en trois étapes : annihilation des dislocations, formation des sous-grains et croissance des sous-grains (Figure I.3).



**Figure I.3 :** Mécanismes de la restauration des métaux déformés plastiquement ; (a) enchevêtrement des dislocation, (b) formation des cellules, (c) annihilation des dislocations dans les cellules, (d) formation de sous-grains et (e) croissance de sous-grains [4].

#### I.1.2.1. Annihilation des dislocations

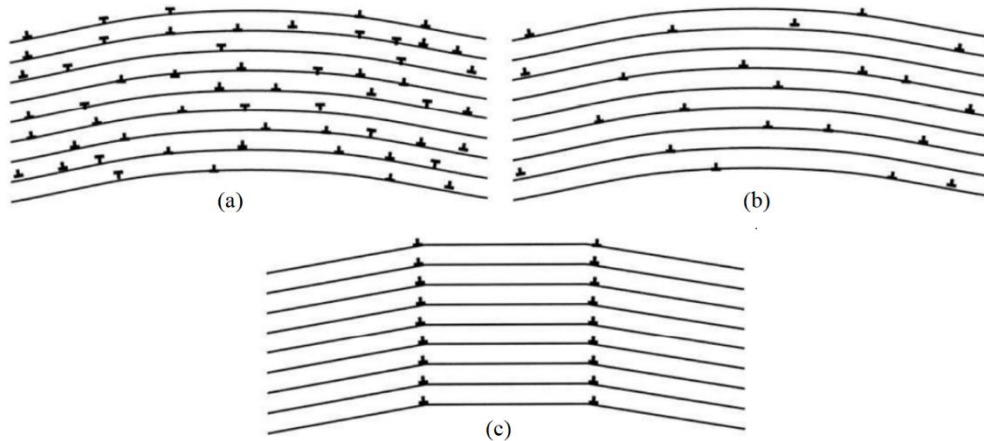
Les sous-structures de déformation se réorganisent pour atteindre une configuration de faible énergie. Les dislocations de signes opposés s'annihilent et celles de même signe se réarrangent en parois. Ces micro-mécanismes sont possibles grâce au glissement, à la montée et au glissement dévié des dislocations.

#### I.1.2.2. Réarrangement des dislocations

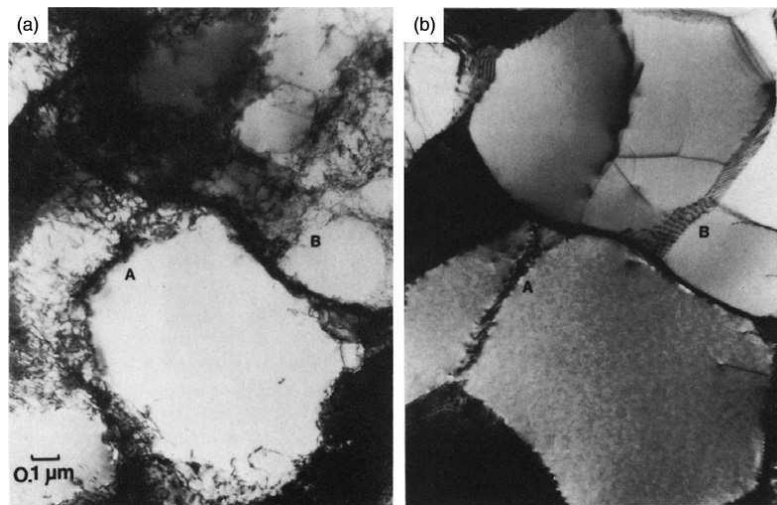
Deux cas de figure peuvent se présenter : la polygonisation et la formation des sous-grains. Dans le cas de la polygonisation, deux familles de dislocations sont créées mais sont inégales en nombre lors de la déformation. L'excès de dislocations de même signe ne peut pas être éliminé par annihilation. Durant le recuit, ces dislocations de même signe se réarrangent sous forme de petits blocs (ou sous-grains) légèrement désorientés les uns par rapport aux autres, séparés par des sous-joints de flexion de faible désorientation, d'où le nom de processus de polygonisation (Figure I.4).

Dans le cas de la formation des sous-grains, plusieurs systèmes de glissement peuvent être activés et il en résulte une structure de dislocations plus complexe et très hétérogène. Les dislocations se réarrangent pour former une structure cellulaire, les murs des cellules étant des enchevêtrements complexes de dislocations. La figure I.5 montre des micrographies obtenues

par microscopie électronique à transmission (MET) d'une même zone après déformation et après recuit in situ. Les changements microstructuraux provoqués par la restauration sont observés. Les enchevêtrements des dislocations qui forment les murs de cellules (en A et B) sont transformés en un réseau plus régulier, formant ainsi des sous-joints. La densité de dislocations à l'intérieur des cellules a aussi diminué, les cellules sont devenues des sous-grains.



**Figure I.4 :** Restauration par polygonisation d'un cristal contenant les dislocations coins (a) après déformation, (b) après annihilation, (c) formation des joints de flexions [4].



**Figure I.5 :** Micrographies réalisées en microscopie électronique en transmission d'un alliage d'aluminium (a) déformé de 10%, (b) après recuit in situ de 2 minutes à 250°C [4].

### I.1.2.3. Croissance des sous-grains

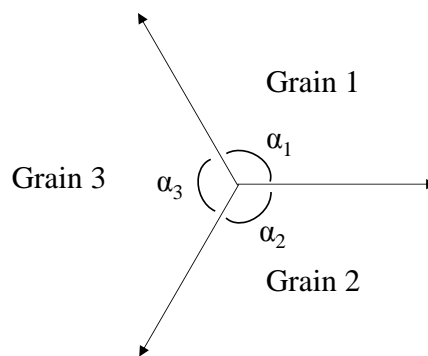
L'énergie stockée d'une sous-structure restaurée par annihilation et réarrangement des dislocations est encore importante par rapport à celle d'une structure complètement recristallisée. Les sous-structures vont ainsi évoluer vers des configurations de faible énergie par la croissance des sous-grains, qui conduit à une diminution de la surface totale des sous-joints. Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour la croissance des sous-grains : la croissance par migration des sous-joints et la croissance par coalescence.

### ***1.1.2.3.1. Croissance par migration***

La sous-structure en sous-grains d'un polycristal restauré peut être assimilée topologiquement à la structure d'un matériau recristallisé rendant la croissance par migration des sous-joints similaire à la croissance des grains.

Pour une microstructure 2D donnée (Figure I.6), un équilibre s'établit au point triple d'intersection entre trois joints (ou sous-joints). La condition de stabilité d'une jonction triple est donnée par l'équation I.1, où  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  et  $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  sont respectivement les angles formés par les joints et les énergies de surface associées aux joints.

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{13}}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \alpha_3} \quad (\text{I.1})$$

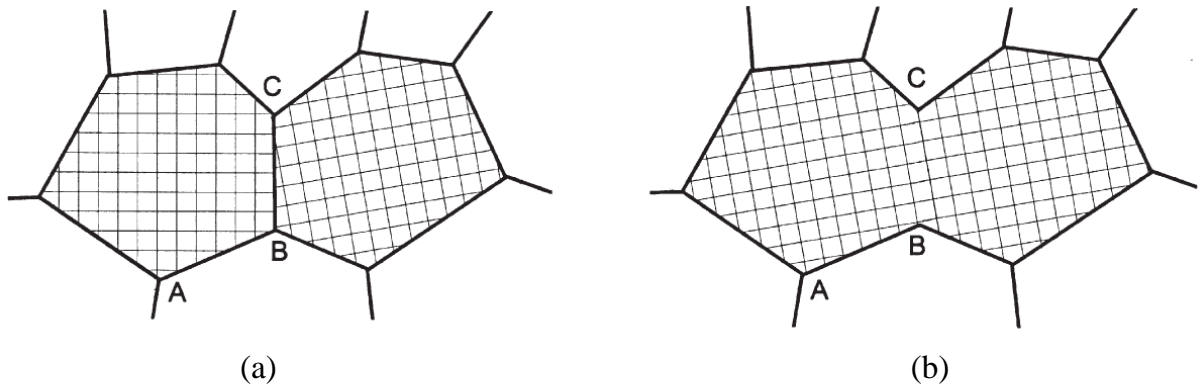


**Figure I.6 :** Equilibre local au point triple représentant l'intersection entre les joints (ou sous-joints).

Au cours de la restauration, si les énergies de joints sont proches, les angles formés par les parois sont proches de  $120^\circ$ . Dans ces conditions, un grain possède 6 grains voisins et c'est ce qui est souvent observé dans les structures recristallisées et dans les structures parfaitement restaurées.

### ***1.1.2.3.2. Croissance par coalescence***

Ce mécanisme a été proposé en premier lieu par Hu [10] en se basant sur les observations in-situ au MET de l'évolution de la microstructure des alliages Fe-Si durant leur recuit. Il suggère que des sous-grains adjacents peuvent entrer en rotation jusqu'à ce que leur orientation devienne la même. Ces sous-grains ayant alors la même orientation vont ainsi coalescer pour donner un sous-grain plus large. Au cours de ce processus, représenté sur la figure I.7, il y a une augmentation de la désorientation des sous-joints les plus désorientés (AB) et une diminution de la désorientation des sous-joints faiblement désorientés (BC).



**Figure I.7 :** Mécanismes de croissance des sous-grains par rotation et coalescence, (a) microstructure initiale et b) rotation et coalescence [4].

### I.1.3. La recristallisation

La recristallisation est un phénomène de migration de joints de grains à grands angles avec comme principale énergie motrice l'énergie stockée au cours de la déformation [11]. Elle est caractérisée par le développement de germes aux dépens d'une matrice écrouie. Cette transformation est accompagnée d'une diminution importante des caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité, dureté, résistance à la traction) et d'une augmentation de l'allongement à rupture. Les germes formés sont d'autant plus nombreux que le taux d'écrouissage est plus élevé.

#### I.1.3.1. La germination

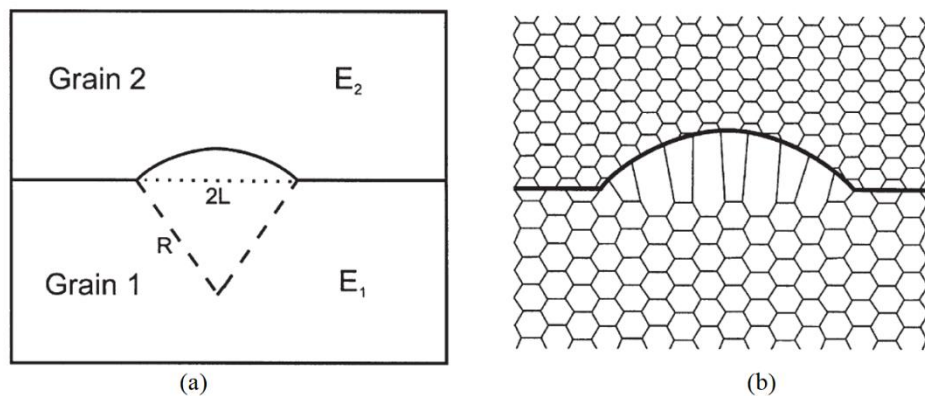
Au cours de la germination, il y a formation d'un germe de recristallisation libre de défauts, possédant un avantage de taille et une forte désorientation par rapport à ses voisins [4]. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la germination de nouveaux grains.

##### *I.1.3.1.1. Mécanisme de migration de joint de grains induite par la déformation*

Ce mécanisme est généralement désigné par le terme SIBM (Strain Induced Boundary Migration). Il a été observé pour la première fois dans de l'aluminium de haute pureté par Beck et Sperry [12]. Il implique la migration d'une partie du joint préexistant ( $>15^\circ$ ) dans la matrice déformée, laissant une région libre de dislocations derrière lui. L'énergie motrice pour la migration du joint de grains est donnée par la différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint de grains, ce qui entraîne une condition sur la taille de segment migrant. Comme le montre la figure I.8, quand deux grains 1 et 2 sont séparés par un joint de grains et que l'énergie stockée du grain 1 est inférieure à celle du grain 2 ( $E_1 < E_2$ ), pour minimiser l'énergie du système, le joint de grains migre vers le grain de plus forte énergie (grain 2) en laissant derrière lui une zone de faible énergie (Figure I.8). Bailey et Hirsch [13] ont établi une condition sur le rayon critique  $R_{\text{critique}}$  nécessaire à l'amorçage du mécanisme SIBM (équation I.1).

$$R_{\text{critique}} > \frac{2\gamma}{\Delta E} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale du joint et  $\Delta E$  est la différence d'énergie stockée ( $E_1 - E_2$ ) (Figure I.8). Cette équation montre que la différence d'énergie stockée et par conséquent la différence de densité de dislocations doit être suffisante pour que la migration du joint se produise. Cette différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint peut être générée par la déformation au cours de laquelle les grains emmagasinent plus ou moins d'énergie en fonction de leur orientation. Cependant, cette différence d'énergie peut aussi être engendrée lors de l'étape de restauration à proximité du joint de grains, conduisant à la formation de sous-grains de tailles importantes par croissance ou coalescence de sous-grains [14]. Certains auteurs ont montré que le mécanisme SIBM pouvait se produire par croissance simultanée de plusieurs sous-grains faiblement désorientés, se comportant ainsi comme un sous-grain de taille importante (Figure I.8 (b))



**Figure I.8 :** (a) SIBM du joint séparant le grain de faible énergie stockée ( $E_1$ ) du grain de forte énergie ( $E_2$ ) [13], (b) mécanisme SIBM impliquant le développement coopératif de plusieurs sous-grains [15].

#### ***1.1.3.1.2. Mécanisme du germe préformé***

Ce modèle encore appelé modèle de Cahn-Cotrell [16] est basé sur l'hypothèse que la polygonisation peut former un large sous-grain avec une accumulation de dislocations aux sous-joints. Le sous-grain formé ayant un avantage de taille par rapport à ses voisins qui l'entourent est susceptible de croître en réduisant l'énergie libre du système par élimination des dislocations et des parois de la microstructure voisine. Toutefois, le sous-grain doit posséder non seulement un avantage de taille mais aussi un joint fortement désorienté ( $>15^\circ$ ) qui pourra lui permettre de se développer rapidement. Ce mécanisme de germination se produit dans des sites spécifiques de la microstructure où les désorientations locales sont importantes tels que les bandes de cisaillement, les joints de grains et les particules de seconde phase de taille supérieure à  $1\mu\text{m}$  [4] (mécanisme PSN : Particule Stimulated Nucleation).

#### **1.1.3.2. La croissance**

Après germination et croissance des germes, l'état écroui disparaît complètement. Il en résulte alors une croissance homogène des grains recristallisés. Au cours de cette étape, certains grains grossissent aux dépens des autres entraînant l'augmentation de la taille moyenne des grains dans la microstructure. L'énergie motrice qui provoque la croissance des grains est

directement liée à la réduction de l'énergie associée à la surface totale des joints de grains. Différents facteurs peuvent influencer la croissance des grains tels que la température, la nature du joint, les solutés et les précipités.

**La température** : La croissance des grains implique la migration des joints de grains qui à l'échelle atomique se traduit par le déplacement d'atomes d'un grain à un autre, ce processus étant thermiquement activé. La vitesse de migration du joint augmente donc avec la température.

**La nature du joint** : Il existe différents types de joints caractérisés par des structures et des propriétés migratoires différentes. Les joints à faible angle encore appelés LAGB (Low Angle Grain Boundary) présentent des difficultés à migrer à cause de leur faible mobilité. Les joints à grand angle encore appelé HAGB (High Angle Grain Boundary) sont très mobiles et sont caractérisés par une désorientation supérieure à  $15^\circ$ . Les joints spéciaux CSL (Coincidence Site Lattice) sont caractérisés par un réseau de coïncidence comportant des sites atomiques communs aux deux grains qui forment le joint, ces joints sont peu mobiles [4].

**Les solutés et les précipités** : La croissance des grains peut être retardée par l'épinglage des joints de grains par les précipités et/ou les solutés. Dans la plupart des cas, les particules de seconde phase et les précipités ont plutôt un effet inhibiteur sur la croissance des grains.

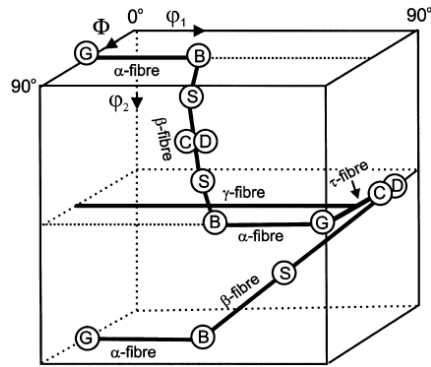
## **I.2. La texture**

Les matériaux industriels sont généralement polycristallins, ils sont constitués de grains. Les propriétés de ces matériaux cristallins dépendent à la fois de la structure de l'ensemble formé par les grains mais aussi des propriétés individuelles des grains qui le composent. Lorsque les grains possèdent une ou plusieurs orientations préférentielles, on dit que le matériau présente une texture. La texture apparaît lors de la solidification et évolue au cours des étapes de déformation (laminage, forgeage, ...) et de recristallisation. Pour optimiser les propriétés (mécaniques, électriques, magnétiques) d'un matériau, il est important de maîtriser et comprendre l'évolution de la texture au cours des traitements thermomécaniques.

Différentes méthodes de caractérisation de la texture existent : la méthode basée sur les figures de corrosion (obtenues par attaque chimiques des plans cristallographiques de faibles indices), la microscopie électronique à balayage ou en transmission couplée à l'analyse EBSD (Electron BackScatter Diffraction) et les méthodes de diffraction des rayons X ou des neutrons.

### **I.2.1. Texture de déformation dans les alliages CFC**

La texture de déformation dans les métaux et alliages CFC (cubiques à faces centrées) dépend d'abord de l'énergie de défauts d'empilement mais aussi du taux de déformation. Après de fortes déformations, deux types de textures sont généralement formées : la texture cuivre (Copper) et la texture laiton (Brass).

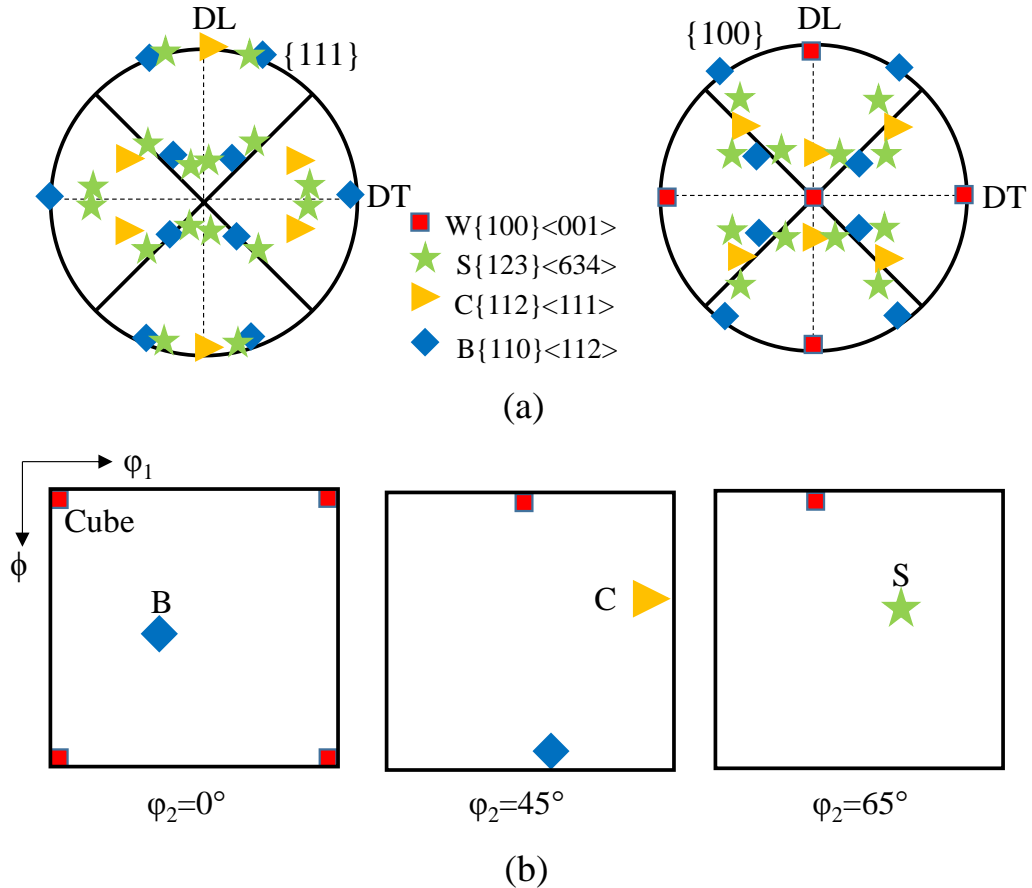


**Figure I.9 :** Représentation dans l'espace d'Euler des principales fibres qui se développent dans les métaux CFC après laminage [4].

La texture cuivre contient principalement trois composantes qui se renforcent avec le taux de déformation : la composante cuivre (C :  $\{112\}\langle 111\rangle$ ), la composante aluminium (S :  $\{123\}\langle 634\rangle$ ) et la composante laiton (B :  $\{110\}\langle 112\rangle$ ). Cette texture se développe dans les métaux à forte énergie de défauts d'empilement comme l'aluminium et le cuivre. Les trois composantes associées à leur dispersion et à l'orientation Cube (W :  $\{100\}\langle 001\rangle$ ) forment la fibre  $\beta$  (Figure I.9).

La texture laiton qui se développe dans les métaux à faible énergie de défauts d'empilement comme l'argent et le laiton, est formée de deux composantes principales : la composante Goss (G :  $\{110\}\langle 001\rangle$ ) et la composante laiton. Ces deux composantes forment la fibre  $\alpha$ .

Sur la figure I.10, nous avons représenté les différentes positions des composantes de déformation des métaux CFC déformés à forte énergie de défauts d'empilement sur les figures de pôles et dans l'espace d'Euler à  $\phi_2$  égale  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $65^\circ$ .



**Figure I.10 :** Localisation des composantes de texture de type cuivre (a) sur les figures de pôles  $\{111\}$  et  $\{100\}$  et (b) sur les coupes FDOC à  $\phi_2$  constant.

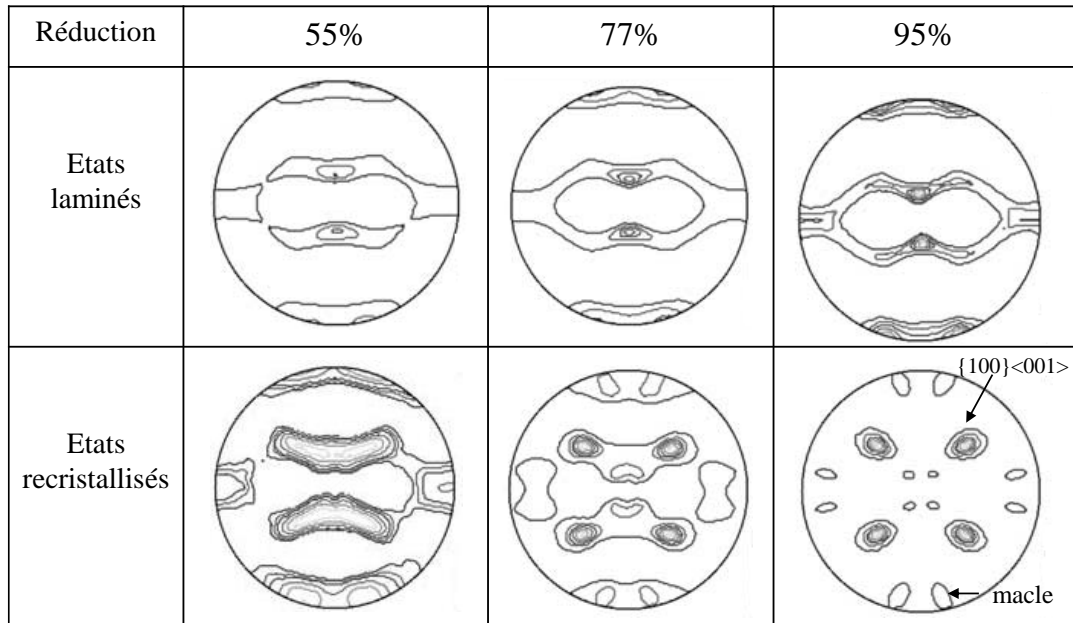
L'acuité de la texture de déformation augmente avec le taux de déformation. Dans leur étude sur les alliages Fe53%Ni, un alliage très proche de ceux utilisés dans ce travail, Etter et al. [17] ont montré que les fractions volumiques des différentes composantes de laminage (B, C, S) augmentent avec le taux de déformation renforçant ainsi l'acuité de la texture Cuivre. La composante Cube  $\{100\}\langle 001\rangle$  qui est la principale orientation développée après recristallisation (voir partie sur la formation de la texture Cube) reste quasi-constante avec le taux de déformation dans les états déformés.

### I.2.2. Texture de recristallisation dans les alliages CFC

Lors de la recristallisation, la texture cristallographique tend à se transformer avec l'évolution microstructurale. Les textures de recristallisation varient avec la composition de l'alliage, les éléments d'addition, le taux de déformation, la température et la texture de déformation. Tous ces facteurs ne permettent pas de décrire d'une façon générale l'évolution des textures. Cependant certains comportements ont été clairement mis en évidence dans les métaux et alliages CFC à forte et moyenne énergie de défauts d'empilement. Dans le cas du cuivre, de l'aluminium, du nickel et ses alliages, la texture de recristallisation est essentiellement constituée de la composante Cube  $\{100\}\langle 001\rangle$  [17-19]. Il existe un seuil de déformation à partir duquel la texture de recristallisation est dominée par la composante Cube



au sein d'une texture relativement dispersée (présence des composantes B, S et C). Pour des taux de déformation relativement faibles, il y a une atténuation des composantes de déformation lors de la recristallisation avec développement d'autres orientations aléatoires liées au maillage (Figure I.11).



**Figure I.11** : Figures de pôles  $\{111\}$  des échantillons Fe53%Ni laminés et recristallisés en fonction du taux de laminage, d'après [17].

Dans les matériaux CFC à faible énergie de défauts d'empilement, le processus de maillage domine et génère plusieurs nouvelles orientations. En conséquence, la texture de recristallisation devient de plus en plus aléatoire au cours du recuit [20].

### I.3. Formation de la texture Cube $\{100\}\langle 001\rangle$ dans les alliages CFC

Plusieurs études ont été faites sur l'origine et les mécanismes de développement de la texture Cube durant la recristallisation. Ces études souvent contradictoires deviennent complémentaires pour la bonne compréhension des mécanismes mis en jeu. La formation de la texture Cube durant la recristallisation est particulièrement intéressante et suscite tant d'attention du fait qu'elle soit peu présente à l'état déformé, voire indétectable par les outils de caractérisation macroscopiques comme la diffraction des rayons X. Différentes théories sur l'origine de la texture Cube ont été proposées dans la littérature dont les principales sont la germination orientée et la croissance orientée.

#### I.3.1. La germination orientée

Dans cette théorie, il est supposé que la texture de recristallisation se développe par la germination préférentielle des cristallites (sous-grains) présents dans la microstructure de déformation et qui ont subi une restauration rapide par rapport aux autres cristallites [18]. Cette

théorie s'est appuyée sur le modèle de Dillamore et Katoh [21] qui indique que les germes d'orientation Cube et proche Cube sont créés à l'intérieur des bandes de transition. Dans les bandes de transition, les cellules sont sous forme de fines lamelles restaurées et étirées dans la direction de laminage avec une faible désorientation cumulée. Pendant le traitement de recuit, le germe se développe rapidement à l'intérieur de la bande en formant un joint de grains à grand angle qui va faciliter sa croissance. Samajdar et Doherty [22] observent que les germes d'orientation Cube sont présents dans les bandes de transition issues des grains d'orientation Cube présentant un état de restauration avancé par rapport aux autres bandes. Le développement rapide des germes Cube est facilité par la structure de dislocations dans les bandes d'orientation Cube. En effet les systèmes de glissement prédominants dans un grain d'orientation Cube impliquent seulement deux vecteurs de Burgers orthogonaux  $a/2 \langle 101 \rangle$  et  $a/2 \langle -101 \rangle$ . La faible interaction élastique entre les dislocations de vecteurs de Burgers orthogonaux entraîne une restauration rapide dans les sous-grains d'orientation Cube [18, 23].

### **I.3.2. La croissance orientée**

Cette théorie est basée sur l'hypothèse que dans une microstructure, il existe un ensemble de grains de même orientation ayant une possibilité de croissance plus importante que les grains d'autres orientations. Ces grains sont désorientés d'environ  $40^\circ$  autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$  avec leur environnement. Il a été montré que cette désorientation de  $40^\circ$  autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$  confère au joint de grains (comme le joint spécial  $\Sigma 7$ ) une forte mobilité dans une matrice déformée [4].

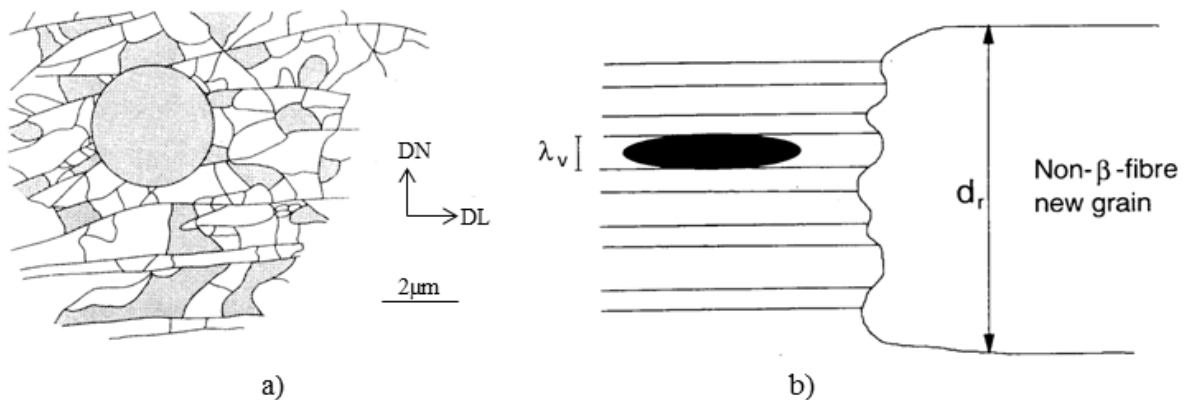
La composante Cube étant désorientée de  $40^\circ$  avec la composante S autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$ , le développement de la texture Cube peut être interprété comme le développement rapide de la composante Cube au détriment de la composante S [24]. Cependant, la texture de laminage est décrite par deux autres orientations principales (B et C). Ces dernières ne présentent pas de relation de  $40^\circ$  autour de la direction  $\langle 111 \rangle$  avec l'orientation Cube. Néanmoins, certaines études [25] ont montré que la désorientation de  $40^\circ$  génère à partir de la composante C, la composante Cube tournée autour de la direction normale. En ce qui concerne la composante B, ces études [25] justifient l'absence de cette relation d'orientations par une croissance lente des grains Cube dans des régions d'orientation B. La texture Cube s'interprète ainsi comme une texture dans laquelle la composante Cube se développe au détriment de l'ensemble des composantes de déformation [11].

D'autres auteurs ont analysé ce mécanisme en termes de rayon critique en considérant le joint désorienté de  $40^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$  comme un joint de coïncidence  $\Sigma 7$  de plus faible énergie qu'un joint de grains à grand angle. En remplaçant dans l'équation (I.1) l'énergie interfaciale  $\gamma$  d'un joint à grand angle par celle du joint  $\Sigma 7$ , la taille critique nécessaire à la croissance du sous-grain dans la matrice est réduite [26].

En conséquence, la théorie de la croissance orientée n'est plus directement liée à la relation d'orientation particulière mais à un concept plus général d'avantage de taille des germes

[11]. Juul Jensen [27] a montré dans ses études sur l'aluminium et le cuivre que les germes d'orientation Cube possèdent un avantage de taille par rapport aux germes ayant les orientations de laminage. En effet, lors de sa croissance, un germe non Cube peut rencontrer différentes orientations. Il peut se retrouver en contact avec un élément de volume ayant une orientation proche de la sienne et ainsi former un joint faiblement désorienté moins mobile, ce qui ralentit sa croissance (texture pinning [27]) (Figure I.12 a). Ceci peut expliquer l'avantage de taille des germes Cube.

Cette théorie est confortée par Doherty et al. [28] dans le sens où si un germe non Cube atteint une taille  $\lambda_v$  correspondant à l'espacement entre bandes de même orientation, taille très petite par rapport à la taille  $d_r$  d'un grain Cube qui n'a pas subi le même effet, ce dernier peut croître aux dépens des composantes de déformation (Figure I.12 b) [28].



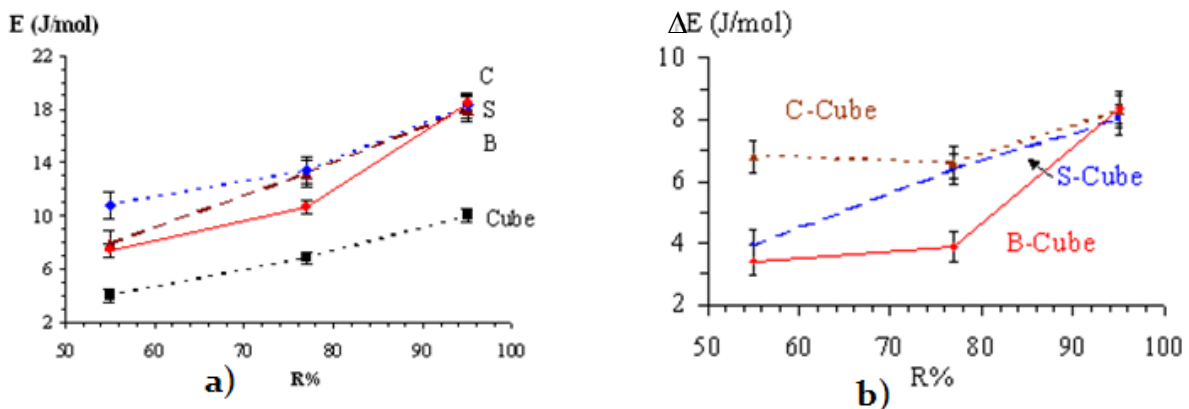
**Figure I.12 :** Modèles d'inhibition par effet de texture : (a) Modèle de Juul Jensen [27] et (b) modèle de Doherty [28].

### I.3.3. Autres études sur le développement de la texture Cube dans les alliages CFC

D'autres études ont été réalisées sur le développement de la texture Cube dans les alliages CFC confirmant et/ou complétant ainsi les différents modèles proposés ci-dessus. Zaefferer et al. [29] ont étudié les mécanismes de formation de la texture Cube dans un alliage Fe36%Ni ayant subi différents taux de déformation. Ils montrent dans leur étude que la texture Cube se développe dans des échantillons fortement laminés (>75%) et recuits. Après de fortes déformations, la microstructure devient hétérogène et est formée des bandes lamellaires, des bandes Cube et des bandes de cisaillement. Les bandes lamellaires sont composées principalement des orientations S et C. Cependant, il n'existe pas de gradient d'orientations important entre les lamelles, ce qui complique la germination dans les bandes lamellaires. Les bandes Cube sont très hétérogènes ce qui favorise la germination des grains d'orientation Cube. Les bandes Cube qui sont formées après le laminage ont pour origine la déformation des grains Cube ou proche Cube qui existaient dans le matériau initial. Dans les bandes de cisaillement, les auteurs n'ont pas observé de cellules ou de germes d'orientation Cube. Ils concluent que les bandes Cube sont des zones privilégiées pour la germination des grains Cube à cause du fort

gradient d'orientations, de leur forte désorientation à travers la bande et du fait que les cellules d'orientation Cube ont une restauration rapide par rapport aux autres orientations.

Etter et al. [17] ont à leur tour étudié l'influence de la déformation et de l'énergie stockée sur le développement de la texture Cube dans un alliage Fe53%Ni. Ils ont montré que la fraction volumique des orientations de déformation augmente avec le taux de laminage et que l'énergie stockée de ces orientations augmente de même avec la déformation dans les états déformés. Dans les états déformés, l'orientation Cube est présente en très faible quantité. La fraction volumique de l'orientation Cube reste quasi-constante avec le taux de déformation. Par ailleurs, l'énergie stockée de l'orientation Cube est inférieure à celle des orientations de laminage. Par conséquent, la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les orientations de déformation augmente avec le taux de déformation (Figure I.13). Les auteurs en concluent que la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les autres orientations de laminage est à l'origine du développement de l'orientation Cube aux dépens des autres orientations (mécanisme de SIBM) et que l'augmentation de la fraction Cube avec le taux de déformation dans les états recristallisés tient son explication de l'augmentation de la différence d'énergie stockée avec la déformation.



**Figure I.13 :** (a) Energie stockée associée aux orientations B, C, S et Cube en fonction du taux de déformation dans les états déformés, (b) différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les orientations B, C et S [17].

Nous reviendrons sur les mécanismes de formation de la texture Cube dans le chapitre 3.

#### I.4. Rôle des éléments d'addition sur la recristallisation

Les alliages industriels contiennent souvent des éléments chimiques sous forme d'impuretés et d'éléments volontairement introduits. Ces éléments ont une influence sur les mécanismes de recristallisation (cinétiques), les microstructures et les textures. Ainsi, la compréhension du rôle des éléments d'addition sur la recristallisation est importante et peut être un moyen de contrôle des microstructures et textures.

Durant la déformation, les particules peuvent affecter la microstructure et la texture de déformation par le biais de différents phénomènes tels que l'augmentation de la densité de dislocations et la formation de sous-structures de déformation hétérogènes. Pendant l'étape de recristallisation, la migration des joints de grains peut être affectée par deux phénomènes distincts à savoir le traînage de solutés (solute drag) dû aux éléments en solution solide et l'épinglage Zener (Zener pinning) associé aux précipités. Ces phénomènes sont décrits ci-dessous.

#### **I.4.1. Le traînage de solutés**

Ce phénomène décrit par Lücke et Detert [30], consiste en un ralentissement de la vitesse de migration des joints de grains par une diminution de leur mobilité. Dans ce phénomène, on admet qu'il existe une force d'interaction entre les joints de grains et les éléments en solution solide, dont la teneur augmente au niveau du joint. Pour des teneurs élevées (ou aux basses températures), le joint est retenu par les atomes étrangers et la vitesse de déplacement du joint est régie par celle des atomes qui diffusent derrière lui. Aux faibles concentrations (ou aux températures élevées), le joint se déplace beaucoup plus rapidement. Il est de même décrit dans ce phénomène que la force d'interaction augmente lorsque la différence des rayons atomiques entre le métal de base et l'élément dissout augmente.

#### **I.4.2. L'épinglage de Zener**

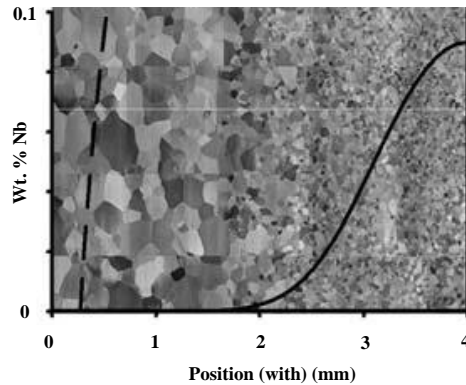
Le phénomène d'épinglage de Zener est lié à la diminution de la vitesse de migration des joints de grains due à la présence de précipités. Ce phénomène, analysé par Smith et Zener [31] stipule que lorsqu'un joint de grains rencontre un précipité, la partie du joint en contact avec le précipité est bloquée. Pour que le joint puisse continuer sa migration, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système. Les précipités exercent donc une force de freinage ou force de Zener qui s'oppose à la force motrice de migration du joint. Cette force  $F_Z$ , donnée par la relation (I.3) est proportionnelle à la fraction volumique de précipités  $f_v$  et inversement proportionnelle à leur taille  $R$ ,  $\gamma$  étant l'énergie du joint :

$$F_Z = \frac{3 \times \gamma \times f_v}{2R} \quad (I.3)$$

#### **I.4.3. Effet de quelques éléments d'addition sur la recristallisation**

##### **– Le niobium**

Les études réalisées sur le niobium montrent que cet élément retarde la recristallisation. Quelques travaux ont été faits sur son effet en solution solide : Zhang et al. [32] ont montré que le Nb retarde la recristallisation dynamique d'un acier micro-allié quand Sainclair et al. [33] ont montré que la taille de grains diminue très fortement en présence du Nb dans un alliage  $Fe_\alpha$  après recristallisation (Figure I.14).



**Figure I.14 :** Effet du niobium sur la microstructure du  $Fe_\alpha$  pur, le trait plein représente la teneur en Nb en fonction de la position dans l'éprouvette [33].

Le plus souvent, le niobium précipite avec d'autres éléments pour former des carbures ( $NbC$ ,  $Nb(CN)$ ) [32, 34, 35] qui ont pour principal effet de retarder la recristallisation et par conséquent d'affiner la microstructure.

– **Le vanadium et le molybdène**

Comme le niobium, ces deux éléments contribuent à retarder le phénomène de recristallisation. Medina et al. [34] ont montré que le vanadium peut s'allier à d'autres éléments comme l'azote et le carbone pour former des précipités VN et VC, inhibiteur de la recristallisation dans les aciers micro-alliés. Andrage et al. [35] ont classé ces éléments du plus grand inhibiteur au plus petit inhibiteur de recristallisation :  $Nb > Mo > V$ .

– **Le titane**

Souvent utilisé à la place du niobium, cet élément retarde la recristallisation et affine la microstructure.

– **Le soufre**

Le soufre est principalement connu comme étant un élément fragilisant dans les aciers. Il n'existe pas beaucoup d'études de son influence sur la recristallisation. Jakani et al. [36] ont étudié son influence sur la recristallisation des fils de cuivre et ont montré qu'il retarde la cinétique de recristallisation. Cependant Eikmeyer et al. [37] ont étudié l'effet de cet élément sur le développement de la texture Cube dans des tôles d'alliages de Nickel. Ils ont montré que le soufre peut interférer sur le développement de la texture Cube mais que cet effet néfaste est supprimé indirectement par combinaison avec d'autres éléments comme le molybdène, le tungstène et l'argent.

Le chapitre 2 qui suit est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés tout au long de cette thèse ainsi qu'à la description des techniques expérimentales employées.

# CHAPITRE II

## Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

### II.1. Matériaux

L'objectif principal de ce travail est de développer l'hypertexture Cube dans les substrats métalliques utilisés dans la fabrication des câbles supraconducteurs. Trois différents alliages nous ont été fournis à cet effet par le centre de recherche d'APERAM Alloys Imphy : les alliages Ni14%W (Ni5%W en pourcentage atomique) qui sont actuellement utilisés dans la fabrication des câbles supraconducteurs et les alliages Fe48%Ni. Les alliages Fe48%Ni par ailleurs utilisés comme substrats dans les cellules photovoltaïques nous ont été fournis en plusieurs coulées modèles (avec différents éléments d'addition) pour comprendre le rôle des éléments d'addition sur la recristallisation et le développement de la texture Cube. Les résultats obtenus pour les alliages Fe48%Ni peuvent ensuite être transposés aux alliages Ni5%W qui présentent des mécanismes de recristallisation similaires.

Les alliages Fe48%Ni ont été fournis sous forme de tôles minces d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  après une déformation par laminage de 99%. Plusieurs coulées modèles ont été élaborées dans le but de vérifier l'influence des éléments d'addition sur les mécanismes de recristallisation et la formation de la texture Cube. Le tableau II.1 présente les différentes coulées utilisées.

**Tableau II.1** : Composition chimique des alliages Fe48%Ni étudiés.

Coulée	Eléments (% massique)							
	Ni	Mn	S	Nb	Al	Ti	Zr	B
TD634-1 (S-0)	48	0,3	0	0	0	0	0	0
TD634-2 (S-20)	48	0,3	0,002	0	0	0	0	0
TD634-3 (S-40)	48	0,3	0,004	0	0	0	0	0
TD634-4 (S-60)	48	0,3	0,006	0	0	0	0	0
TD635-1 (Nb-0)	48	0,3	0,004	0	0	0	0	0
TD635-2	48	0,3	0,004	0,02	0	0	0	0
TD635-3 (Nb-350)	48	0,3	0,004	0,035	0	0	0	0
TD635-4 (Nb-500)	48	0,3	0,004	0,05	0	0	0	0
TD637-2	48	0,3	0,004	0	0,02	0	0	0



TD637-4	48	0,3	0,004	0	0,05	0	0	0
TD638-2	48	0,3	0,004	0	0	0,02	0	0
TD638-4	48	0,3	0,004	0	0	0,05	0	0
TD639-2	48	0,3	0,004	0	0	0	0,02	0
TD639-4	48	0,3	0,004	0	0	0	0,05	0
TD640-2	48	0,3	0,004	0,035	0,02	0	0	0
TD641-3	48	0,3	0,004	0,035	0	0,05	0	0
TD642-3	48	0,3	0,004	0,035	0	0	0	0,05

Concernant l'alliage Ni14%W, deux coulées fournies en tôles de 80 µm d'épaisseur après une réduction supérieure de 98% par laminage ont été étudiées : Une coulée de référence de la société EVICO (Allemagne) présentant une bonne texture Cube avec un état de surface quasi-parfait pour l'épitaxie et une coulée fournie par APERAM dont l'objectif est d'optimiser la texture Cube et l'état de surface. La composition chimique de l'alliage Ni14%W APERAM est indiquée dans le tableau II.2, celle d'EVICO n'a pas été communiquée (nous l'avons quantifié par EDS).

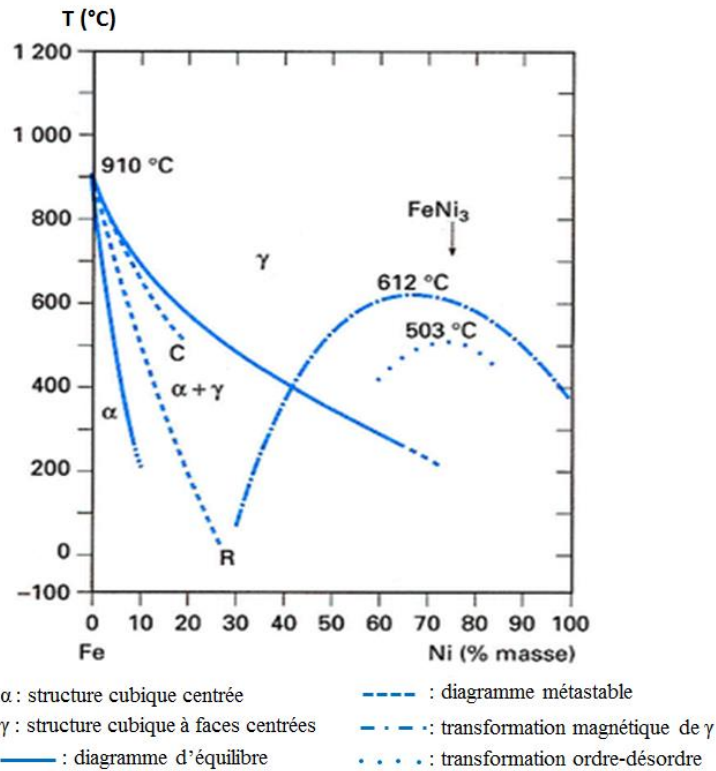
**Tableau II.2 :** Composition chimique des alliages Ni14%W étudiés.

Coulée	Eléments (% massique)						
	W	C	Mn	Mg	S	Ti	Fe
NiW_APERAM	14	0,016	0,023	0,0017	<0,0005	<0,001	0
NiW_EVICO	12	0	0	0	0	0	0,12

### II.1.1. Les alliages FeNi

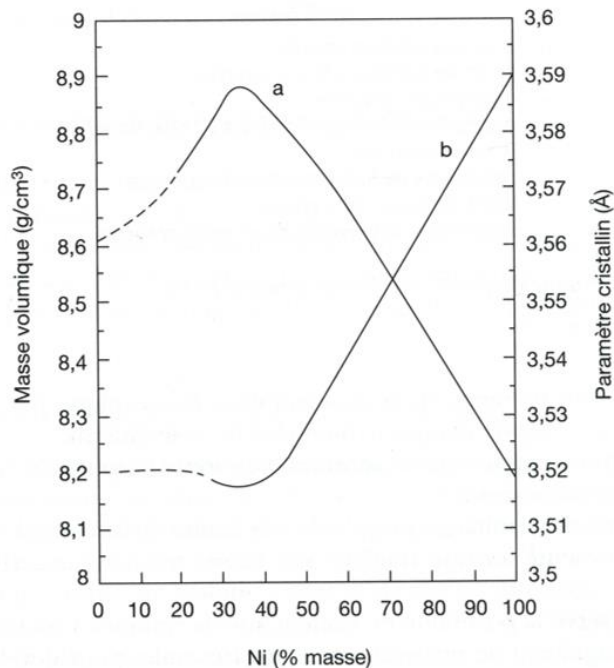
#### II.1.1.1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages FeNi

Les alliages Fe-Ni sont connus pour leurs bonnes propriétés magnétiques pour des teneurs en nickel supérieures à 28%. Leur structure cristallographique est alors cubique à faces centrées. A ces teneurs, ils ne présentent pas de transformation de phase à l'état solide sauf une mise en ordre au voisinage de FeNi<sub>3</sub> (Figure II.1). Ces propriétés leur donnent une grande facilité de laminage à froid jusqu'à des épaisseurs très faibles (5 à 10 µm) et une capacité à être traités thermiquement dans une large gamme de températures sans changements de phases, traitements très utiles pour développer des textures de recristallisation ou des propriétés magnétiques exceptionnelles.



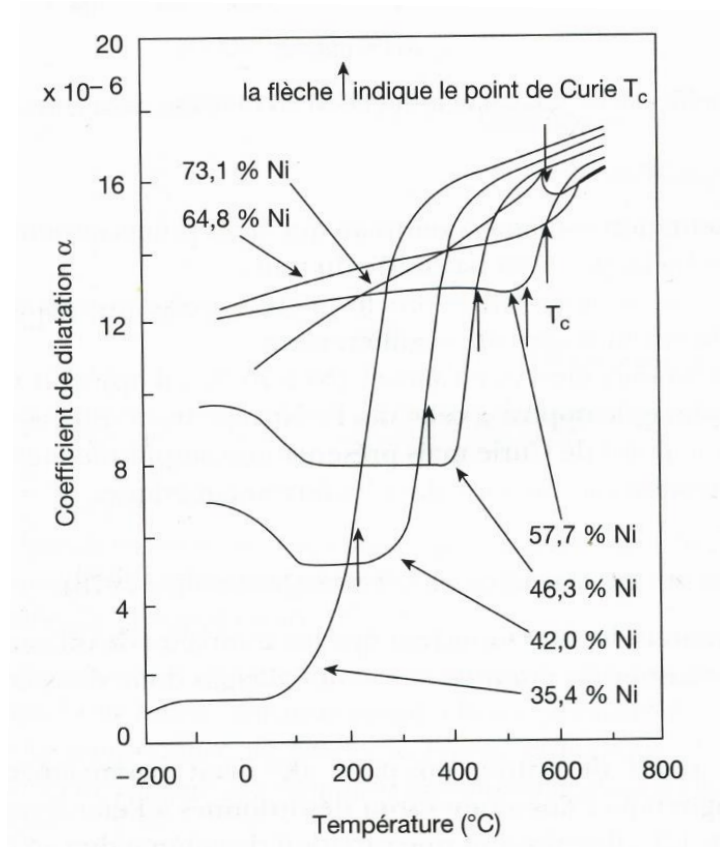
**Figure II.1** : Diagramme de phases des alliages binaires FeNi [38].

Les alliages FeNi présentent un certain nombre de propriétés en fonction de la teneur en nickel. Le paramètre de maille et la masse volumique des FeNi évoluent suivant la loi des mélanges dans un large domaine de composition (au-dessus de 40%Ni) (Figure II.2) [39].



**Figure II.2** : Paramètre de maille a et masse volumique b des alliages FeNi à 20°C [39].

Une autre caractéristique des alliages FeNi est leur faible coefficient de dilatation thermique en dessous de leur point de Curie. Alors que ce facteur est de  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans les métaux de transition voisin du nickel, il est d'environ 10 fois plus faible dans les alliages FeNi et plus précisément dans l'Invar (Fe36%Ni). Au-dessus du point de Curie, il apparaît un comportement classique du coefficient de dilatation. La figure II.3 présente la dilatabilité des FeNi en fonction de la teneur en nickel pour différentes températures.



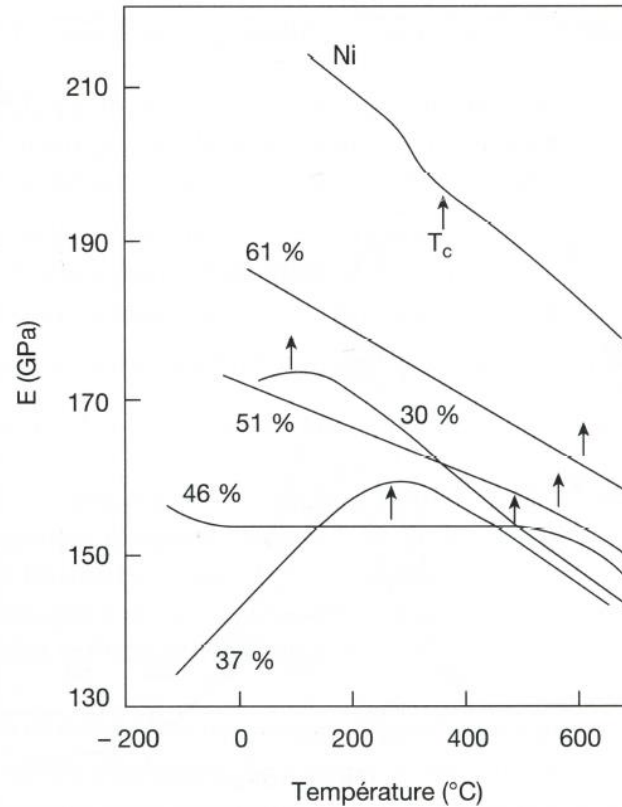
**Figure II.3 :** Evolution du coefficient de dilatation thermique des alliages FeNi en fonction de la température [39].

Les alliages FeNi possèdent par ailleurs de bonnes caractéristiques électromagnétiques en particulier de fortes perméabilités, ce qui permet de les classer dans une catégorie de matériaux magnétiques doux très variés.

La résistivité de la plupart de ces alliages est faible et pour les applications électromagnétiques on cherche à l'augmenter avec la présence d'éléments résiduels (ex. le chrome et le molybdène) et avec la température d'utilisation car ces derniers apportent des perturbations à la propagation des électrons de conduction.

Les propriétés mécaniques des alliages FeNi sont aussi une caractéristique importante pour leur utilisation. Le module d'Young dépend de la distance interatomique et décroît avec l'accroissement de celle-ci résultant de l'agitation thermique. Sur la figure II.3, on observe un comportement classique du module d'Young (décroissance monotone avec la température) pour les alliages à forte teneur en nickel présentant de faibles anomalies de dilatation. Pour des faibles

teneurs en nickel, on observe une variation de moins en moins rapide du module d'Young avec la température allant jusqu'à une inversion au-dessus du point de Curie où l'augmentation du paramètre de maille passe par un maximum (Invar), consécutive de la magnétostriction volumique spontanée.



**Figure II.4 :** Variation du module d'Young de différents alliages FeNi avec la température [40].

La plus grande partie des alliages FeNi commerciaux se trouve sous forme de tôles minces obtenues par laminage à froid. Ces tôles sont utilisées soit à l'état écroui si elles remplissent une fonction mécanique (alliages à dilatation contrôlée), soit à l'état recristallisé (pour des applications magnétiques). La texture de déformation de ces alliages est de type Cuivre (composantes B, C et S) et celle de recristallisation de type Cube pour des taux d'écrouissage élevés comme indiqué dans le chapitre I. L'addition de certains éléments chimiques dans les alliages FeNi (ex. Ti, Cr, Mo, W...) tend généralement à abaisser l'énergie de défauts d'empilement et ainsi modifier la texture de déformation et affaiblir la texture Cube à la fin de la recristallisation [39]. Lorsque les recuits sont prolongés à de hautes températures (au-dessus de 1000°C), il y a apparition de la recristallisation secondaire avec de gros grains d'orientation majoritairement  $\{120\}\langle 001\rangle$  et  $\{112\}\langle 321\rangle$  [39].

### II.1.1.2. Utilisation des alliages FeNi

Les alliages FeNi sont utilisés dans un grand nombre d'applications. On se limitera aux deux alliages FeNi utilisés dans le cadre de cette thèse à savoir le Fe48%Ni (RectImphy) et le Fe56%Ni (SatImphy).

Les alliages Fe48%Ni sont souvent utilisés pour leurs propriétés magnétiques dans les transformateurs et sont aussi de bons candidats pour des substrats pouvant supporter des couches fonctionnelles. C'est pourquoi APERAM est dans une phase d'optimisation des substrats Fe48%Ni fortement texturés Cube pour l'élaboration de cellules photovoltaïques (voir introduction générale).

Les alliages Fe56%Ni sont quant à eux utilisés dans l'industrie des capteurs de courant aussi bien pour surveiller les réseaux électriques basse et moyenne tension, que pour mesurer le courant en temps réel à cause de leur forte perméabilité magnétique.

### II.1.2. Les alliages Ni5%W

L'alliage Ni5%W (ou Ni14%W en pourcentage massique) est actuellement l'alliage de référence pour les substrats de câbles supraconducteurs. En effet, cet alliage présente de bonnes propriétés d'épitaxie avec le supraconducteur YBaCuO (température critique  $T_C=93$  K) par rapport au nickel pur (le paramètre de maille de l'alliage Ni5%W (3,54 Å) est proche de celui du supraconducteur YBaCuO (3,85 Å)) [41, 42].

L'ajout du tungstène en solution solide dans la matrice de nickel permet d'abaisser la température de Curie et d'approcher la température de l'azote liquide (77 K), température d'utilisation du câble (Figure II.5) [42]. Il est donc important d'utiliser un alliage ayant une température de Curie inférieure à 77 K pour ne pas dégrader les propriétés du supraconducteur (l'alliage à 9 ou 10% de W est préconisé). Mais il faut aussi tenir compte de l'évolution de la texture Cube en fonction de la teneur en tungstène dans ces alliages. Les travaux de Subramaya [43] sur la recristallisation des alliages NiW montrent que l'ajout de tungstène dans la matrice de nickel ne dégrade pas la texture Cube jusqu'à 5% at (Figure II.6). Au vu de ces résultats, et du fait que l'alliage Ni5%W présente un meilleur compromis entre la température de Curie (335 K) et la texture Cube (100%, avec une déviation de 15°), cet alliage est choisi comme substrat. Il présente une résistance mécanique (170 MPa) quatre à cinq fois supérieure à celle du nickel pur [41].

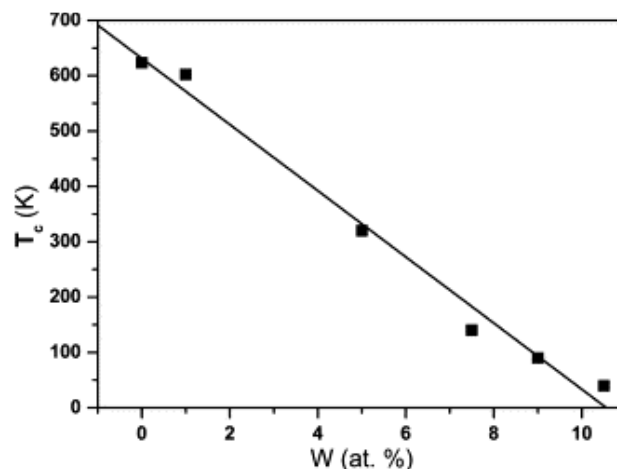
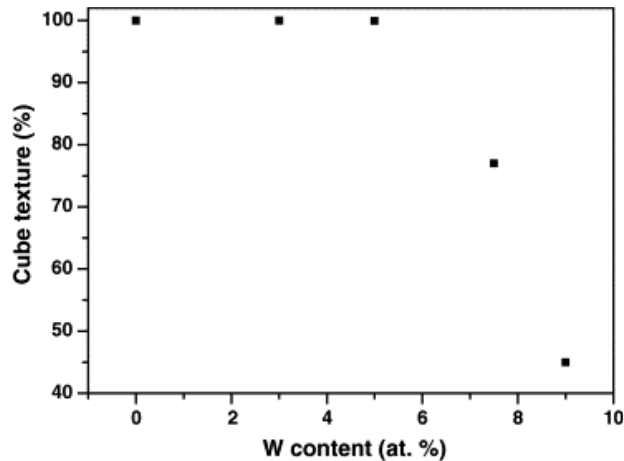


Figure II.5 : Variation de la température de Curie en fonction de la teneur en tungstène [42].



**Figure II.6 :** Fraction volumique de la texture Cube (tolérance 15°) après recristallisation en fonction de la teneur en W dans les alliages NiW [43].

L'alliage Ni5%W présente ainsi un meilleur compromis en termes de texture, d'épitaxie (paramètre de maille), de température de Curie et de propriétés mécaniques. C'est pourquoi ce matériau est actuellement utilisé dans l'industrie des câbles supraconducteurs.

## II.2. Techniques expérimentales

### II.2.1. Préparation des échantillons

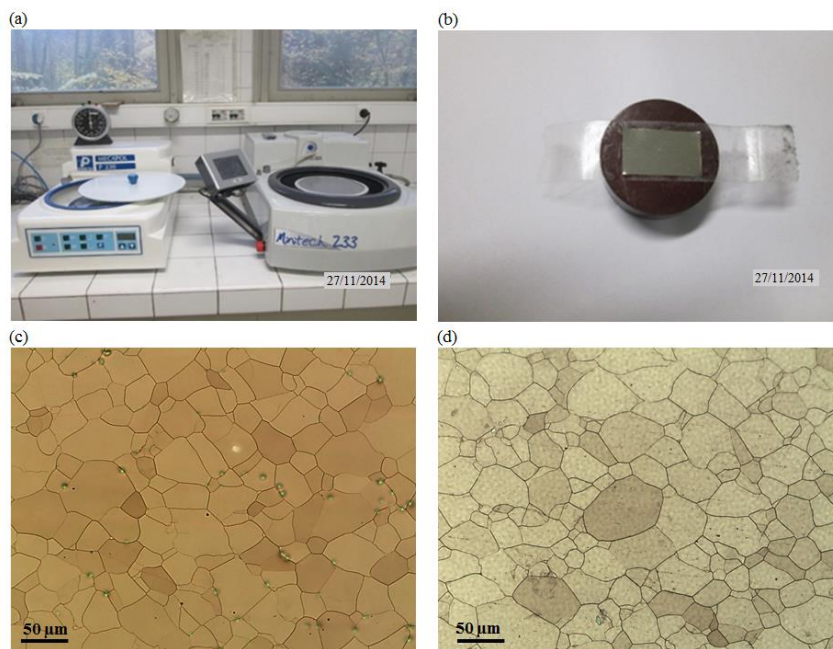
Les échantillons utilisés dans cette thèse nous sont fournis par le centre de recherche APERAM Alloy Imphy sous forme de ruban à l'état laminé à froid d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  pour les alliages Fe48%Ni et 80  $\mu\text{m}$  pour les alliages Ni5%W. Avant d'être analysés, les échantillons subissent un certain nombre d'étapes de préparation. D'abord, les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse aux dimensions voulues. Après la découpe, les échantillons subissent un polissage mécanique et électrolytique dans le plan de laminage (DL, DT). Le polissage mécanique s'effectue à l'aide de papiers abrasifs SiC jusqu'au numéro 4000 puis avec de la pâte diamantée jusqu'au quart de micron (Figure II.7 a). Pour ce polissage, les échantillons sont collés sur un porte échantillon en résine avec du scotch double face (Figure II.7 b). Les échantillons sont ensuite plongés dans l'acétone afin de retirer le scotch sans les endommager à cause de leur faible épaisseur. Après un nettoyage à l'éthanol, les échantillons sont électropolis dans le but de retirer la couche superficielle écaillée par le polissage mécanique. Pour ce polissage électrolytique, nous avons utilisé un bain A2 (Struers) avec une tension de 30 V, un flux de 15 et une durée de 12 secondes. Il est important de noter que les échantillons qui sont analysés par diffraction des rayons X ne sont pas électropolis et ceux analysés par diffraction des neutrons ne subissent aucun polissage préalable.

Pour mettre en évidence la microstructure (grains, joints de grains, macles, ...) en microscopie optique, une attaque colorante est pratiquée sur les échantillons (Figure II.7 c-d). Cette attaque permet de colorier les grains en fonction de leur orientation cristallographique, de détecter les macles et de révéler les joints de grains. En effet, l'attaque chimique étant sensible

à l'orientation, il apparaît des différences de relief selon l'orientation et donc de réflexion de la lumière entre les cristaux d'une même phase. Les électrolytes utilisés pour ces attaques colorantes sont les suivantes :

**Attaque colorante électrochimique** : 100 ml d'eau distillée et 10 g de thiosulfate de sodium cristallisé. L'échantillon fixé sur l'anode est immergé dans la solution d'attaque contenue dans un bécher métallique qui joue le rôle de cathode. L'anode et la cathode branchées aux bornes du générateur, la tension est progressivement augmentée jusqu'au changement de couleur de l'échantillon selon l'appréciation de l'opérateur.

**Attaque chimique** : 50% d'eau distillée et 50% de bisulfite de soude (% en volume). L'échantillon après le polissage électrolytique est plongé dans la solution d'attaque et change de couleur après quelques secondes.



**Figure II.7** : (a-b) Polissage des échantillons, (c) surface d'un échantillon Fe48%Ni recuit après attaque chimique colorante et (d) surface d'un échantillon Ni5%W après attaque électrochimique colorante.

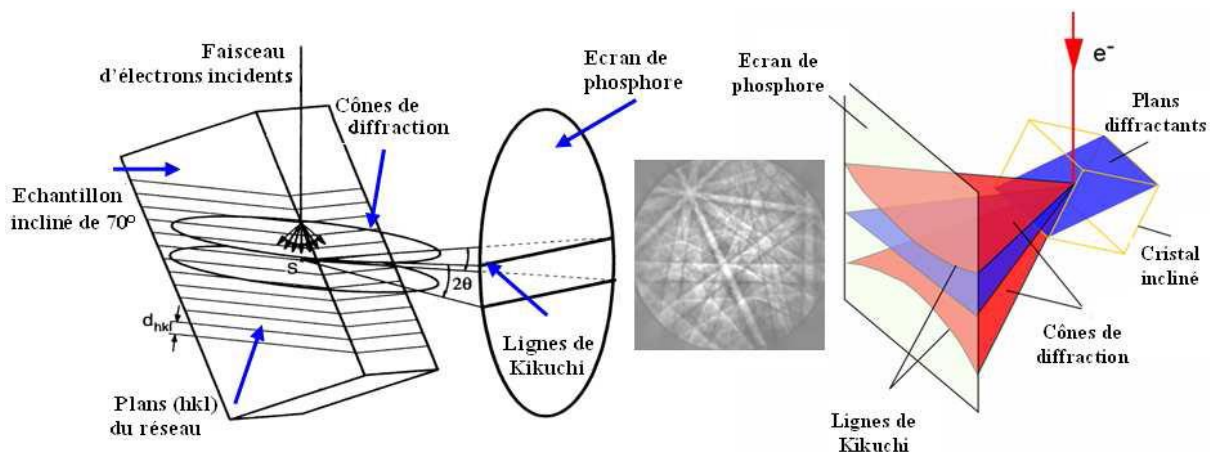
## II.2.2. Caractérisation de la texture et de la microstructure

### II.2.2.1. MEB/EBSD

Pour caractériser l'orientation des grains dans un matériau, il est intéressant d'utiliser la technique EBSD. Il s'agit un système composé d'un détecteur (caméra CCD) couplé à système de contrôle et une suite logicielle, cet ensemble étant installé sur un microscope électronique à balayage. Cette technique présente l'avantage de permettre des corrélations entre la microstructure et la texture du matériau. Ainsi, cette technique nous a permis de caractériser des microstructures de déformation, des premiers germes de recristallisation ainsi que des états complètement recristallisés dans nos matériaux. La reconstruction de la microstructure est fondée sur l'indexation de diagrammes de Kikuchi issus de l'interaction électrons-matière. Dans

les paragraphes qui suivent, le principe de formation des lignes de Kikuchi qui permettent d'accéder aux orientations cristallographiques sera brièvement décrit.

Les électrons incidents qui arrivent sur l'échantillon, vont diffuser dans toutes les directions suite aux interactions électrons-matières. Une partie de ces électrons vont alors être en condition de diffraction avec les plans cristallins selon la relation de Bragg :  $2d\sin\theta=n\lambda$ , avec  $d$  la distance inter-réticulaire,  $\theta$  l'angle d'incidence,  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde incidente. Ces électrons sont donc diffractés par différentes familles de plans cristallins et chaque famille de plans forme ainsi deux cônes de diffraction fortement ouverts (Figure II.8 – ici, une seule bande est représentée sur le schéma). L'intersection de ces cônes avec un écran phosphorescent, placé face à l'échantillon, donne lieu à plusieurs paires de ligne de Kikuchi et délimitent une bande. Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants. Les bandes d'un cliché étant identifiées, le principe de l'indexation est de sélectionner un certain nombre de bandes et de calculer les angles qu'elles font les unes avec les autres. Ces angles sont alors comparés avec ceux donnés dans une base de données. S'il y a correspondance, les bandes sont alors indexées donnant ainsi des pôles aux croisements de ces familles de plans. S'il y a plusieurs solutions, le logiciel pourra choisir à l'aide de plusieurs paramètres la solution la plus probable.



**Figure II.8 :** Principe de formation des lignes de Kikuchi [44].

Le système EBSD du laboratoire est installé sur un microscope électronique à balayage MEB-FEG (Field Emission Gun) ZEISS SUPRA 55VP opérant à 25 kV. Les données stockées durant l'acquisition (position, orientation, indice de qualité du diagramme de Kikuchi, indice de confiance de l'indexation et diverses autres informations éventuelles telles que les phases, les données EDS, etc.) sont traitées à l'aide du logiciel OIM™ Analysis (Orientation Imaging Microscopy) pour créer des cartographies d'orientations et permettre une représentation simultanée de la microstructure et de la texture cristallographique.

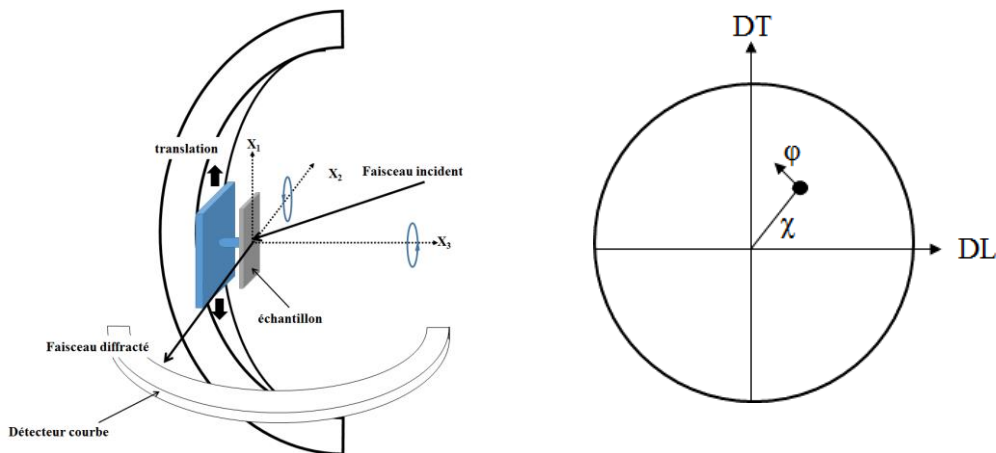
### II.2.2.2. Diffraction des rayons X et des neutrons

Généralement, la texture cristallographique des matériaux polycristallins est caractérisée par diffraction des rayons X ou des neutrons. La détermination de la texture par



diffraction des rayons X est fondée sur la méthode par réflexion de Schulz [45]. L'échantillon est placé au centre du goniomètre. Quand le faisceau de rayons X incident arrive sur l'échantillon, il est diffracté par certaines familles de plans cristallins selon la loi de Bragg (Figure II.9). Le faisceau diffracté est détecté par un détecteur courbe (0-120°). Ce détecteur permet d'obtenir un spectre de diffraction contrairement à un détecteur ponctuel et ainsi d'acquérir plusieurs figures de pôles simultanément. L'échantillon est alors soumis à un mouvement de translation selon l'axe  $X_1$  imposé afin que le faisceau balaie une plus grande zone pour augmenter la statistique de comptage. Deux rotations radiale (angle  $\chi$  entre 0 et 70° selon  $X_2$ ) et azimutale (angle  $\varphi$  entre 0 et 360° selon  $X_3$ ) sont effectuées.

Les mesures de texture par diffraction des rayons X ont été réalisées au moyen d'un goniomètre de texture de type Siemens-Lücke et équipé d'une anticathode de cobalt  $Co K\alpha$  ( $\lambda=1,788 \text{ \AA}$ ) avec une tension d'accélération de 30 kV. Les trois figures de pôle  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{111\}$  ont été mesurées simultanément en utilisant un pas d'acquisition de 5° en  $\chi$  et  $\varphi$ . L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel Labotex qui utilise la méthode ADC (Arbitrarily Defined Cells) [46] pour calculer la fonction de distribution des orientations cristallographiques (FDOC) et les figures de pôles complètes.



**Figure II.9 :** Principe de la mesure d'une figure de pôles  $\{hkl\}$  par diffraction des rayons X.

Les mesures de texture par diffraction des neutrons sont faites en transmission sur les volumes diffractant de l'ordre du  $cm^3$  en raison du fort pouvoir de pénétration des neutrons dans les matériaux. Le traitement des données se fait de façon identique à celui utilisé pour la diffraction des rayons X.

Nous avons utilisé la diffraction des neutrons non seulement pour le calcul des textures mais aussi et surtout pour l'estimation de l'énergie stockée dont le principe sera présenté dans ce chapitre. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay sur le goniomètre 6T1, les neutrons étant produits par le réacteur Orphée avec une longueur d'onde de 1,159 Å.

### II.2.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

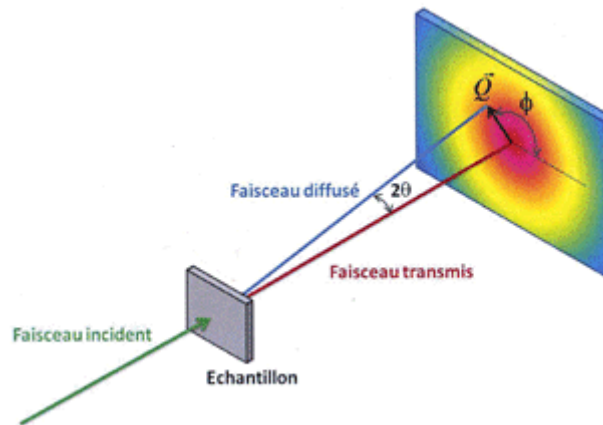
Dans le but de vérifier la présence des précipités et de confirmer les résultats obtenus par MEB, les observations par MET (de marque JEOL 2000EX) ont été effectuées sur les plans de laminage des échantillons à l'état déformé à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE). La procédure d'amincissement des lames est décrite dans l'annexe 2.

### II.2.4. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

La DNPA est une technique très puissante pour la détection et l'étude des particules ou des fines inhomogénéités à l'échelle du nanomètre. Pour les matériaux métalliques, elle donne des informations statistiques quantitatives (taille moyenne et distribution de tailles, forme, fraction volumique, ...) sur des particules de taille nanométrique dans des échantillons de dimensions macroscopiques ( $\approx$  mm), et peut dans certains cas fournir des informations à une échelle plus fine ( $\sim$  1 nm) qu'avec des techniques classiques d'observations telles que le MET, en particulier dans les matériaux ferromagnétiques.

#### II.2.4.1. Principe de la mesure

Le principe de la technique est le suivant : si un faisceau monochromatique de neutrons thermiques est envoyé sur un échantillon solide contenant des hétérogénéités ou des nanoparticules, le faisceau transmis est élargi, et cet élargissement est en gros inversement proportionnel à la dimension moyenne des particules. Une diffusion est alors observée dans un domaine angulaire  $2\theta$  d'environ  $5^\circ$  autour du faisceau direct transmis.



**Figure II.10** : Schéma de principe de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique.

Pour un système constitué de  $N_p$  particules identiques de volume  $V_p$ , homogènes en composition et de même morphologie, l'intensité diffusée est égale à :

$$\frac{1}{V_{ech}} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (\vec{q}) \approx N_p V_p^2 \Delta\rho^2 F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R) \quad (\text{II.1})$$

Le vecteur de diffusion  $q$  est lié à la longueur d'onde  $\lambda$  et à l'angle de diffusion  $2\theta$ ,  $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ,  $F(q, R)$  est le facteur de forme des particules. Dans le cas des particules sphériques de rayon  $R$ ,  $F(q, R)$  est donné par :

$$F(q, R) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \quad (\text{II.2})$$

$S(\bar{q}, R)$  est le facteur de structure, qui prend en compte les interférences entre particules. Pour des systèmes très dilués (fraction volumique de particules  $\lesssim 1\%$ ),  $S(\bar{q}, R)$  est égal à 1 sur tout le domaine de  $q$ .  $\Delta\rho$  est le contraste moyen des particules par rapport à la matrice, défini, comme la variation de densité de longueur de diffusion moyenne entre les particules  $p$  et la matrice  $m$ , soit, pour le contraste nucléaire :

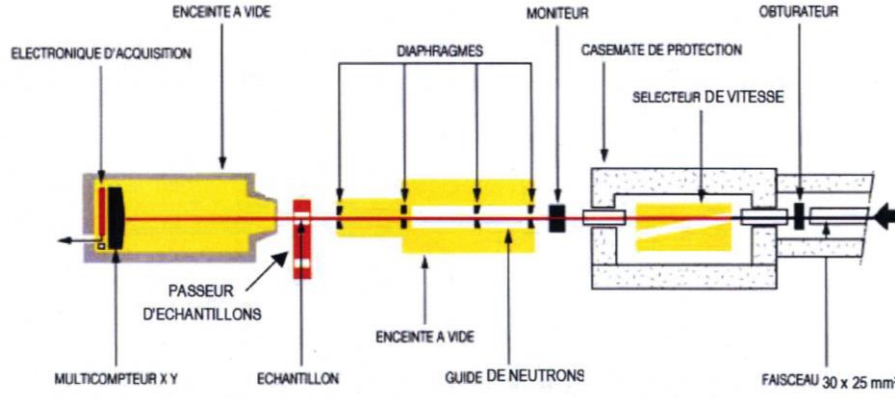
$$\Delta\rho_{\text{nucl}} = \frac{b_p}{V_{\text{at}}^p} - \frac{b_m}{V_{\text{at}}^m} \quad (\text{II.3})$$

où  $V_{\text{at}}^m$  et  $V_{\text{at}}^p$  sont les volumes atomiques respectivement dans la matrice  $m$  et dans les particules  $p$ .  $b_m$  et  $b_p$  sont les longueurs moyennes de diffusion correspondantes. Dans le cas où plusieurs éléments composent la matrice et/ou les particules :  $b_{m,p} = \sum_i c_i b_i$

où  $c_i$  est la concentration en élément  $i$  et  $b_i$  la longueur de diffusion de l'élément  $i$ .

#### II.2.4.2 Procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées sur l'instrument « PAXY » du laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay à température ambiante (Voir figure II.11) qui a un détecteur 2-D permettant l'acquisition de l'intensité de diffusion anisotrope. L'étude d'un domaine de taille de précipités situé entre 0,5 nm à environ 20-30 nm nécessite deux configurations de mesure qui sont définies par la longueur d'onde ( $\lambda$ ) des neutrons incidents et la distance échantillon-détecteur ( $D$ ). Les configurations utilisées pour cette étude, sont 0,6 nm/2m et 0,96nm/5m couvrant un vecteur de diffusion ( $q$ ) de 0,08 à 1,8 nm<sup>-1</sup> ( $q = 4 \pi \theta \sin / \lambda$  où  $2\theta$  est l'angle de diffusion).



**Figure II.11** : Schéma de principe de fonctionnement du spectre PAXY pour les mesures de DNPA au LLB.

L'intensité de diffusion mesurée par les cellules du détecteur, est le nombre d'impulsions reçues, soit :

$$I_{mesurée} = \frac{1}{V_{éch}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{total} E(\lambda) \cdot A \cdot e_{éch} \cdot \varphi(\lambda) \cdot \Omega \cdot T_{éch} + I_{porte-éch} \quad (\text{II.4})$$

$A$  et  $e_{éch}$  sont respectivement la section et l'épaisseur de l'échantillon,  $E(\lambda)$  est l'efficacité des cellules du détecteur,  $\Omega$  est l'angle solide d'une cellule,  $T_{éch}$  est le facteur de transmission de l'échantillon,  $\varphi(\lambda)$  est le flux de neutrons incidents et  $\frac{1}{V_{éch}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$  est la section efficace de

diffusion cohérente et incohérente par unité de volume de l'échantillon. La détermination de cette grandeur nécessite un traitement préliminaire du signal afin de s'affranchir des conditions expérimentales et d'exprimer l'intensité initialement en nombre de coups, en barns ou  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ . Le plexiglas est utilisé pour la correction de l'efficacité des cellules. Le calcul est le suivant :

$$\frac{1}{V_{éch}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{total} = \frac{\frac{I_{échantillon} - T_{porte-éch} \times T_{éch}}{e_{éch} \times T_{éch}}}{\frac{I_{plexi} - T_{porte-éch} \times T_{plexi}}{e_{plexi} \times T_{plexi}}} \times F \quad (\text{II.5})$$

où  $I_{plexi}$ ,  $e_{plexi}$  et  $T_{plexi}$  sont respectivement l'intensité diffusée, l'épaisseur et le facteur de transmission du plexiglas.  $F$  est le facteur de normalisation égal à :

$$F = \frac{\left\langle \frac{I_{plexi} - T_{porte-éch} \times T_{plexi}}{e_{plexi} \times T_{plexi}} \right\rangle}{\varphi(\lambda) \cdot A \cdot \Omega} \quad (\text{II.6})$$

### II.2.5. Mesure de la dureté et de la rugosité

La dureté Vickers des échantillons a été déterminée à l'aide d'un microduromètre (LECO M-400-H). Le principe consiste à faire pénétrer une pointe de diamant dans l'échantillon préalablement poli durant quelques secondes. Au retrait de la pointe, une empreinte en forme de losange est laissée sur la surface de l'échantillon. Les dimensions de cette empreinte permettent de calculer la dureté Vickers en utilisant la relation ci-dessous :

$$HV = \frac{1,854 \times F}{d^2} \quad (\text{II.7})$$

$d$  (en mm) est la valeur moyenne des deux diagonales et  $F$  (en N) est la charge de pénétration appliquée.

La rugosité est un paramètre important pour la caractérisation de l'état de surface d'un matériau. L'optimisation des substrats passe aussi par une amélioration de l'état de surface et donc par une diminution de la rugosité qui doit donc être caractérisée. Plusieurs techniques de mesures de rugosité existent, on peut citer le palpeur capacitif, la microscopie à force atomique et le profilomètre optique. Dans ce travail, la rugosité a été mesurée par profilométrie optique qui est une technique non destructive. Cette technique est très adaptée à nos besoins, de par la grande surface de mesure (0,25 mm<sup>2</sup>) et sa précision. Le système de mesure fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson, interférences obtenues entre un miroir de référence et la surface de l'échantillon qui doit être réfléchissante.

### **II.2.6. Techniques d'estimation de l'énergie stockée : application aux alliages Fe48%Ni fortement déformés**

L'énergie stockée qui est l'énergie motrice de la recristallisation est une caractéristique importante pour l'optimisation des textures, des microstructures et ainsi des propriétés mécaniques d'un matériau. Il est donc nécessaire dans notre étude de savoir estimer cette énergie afin de maîtriser le traitement thermique pour optimiser la texture des substrats.

Dans la littérature, plusieurs techniques ont été utilisées pour estimer l'énergie stockée. On peut citer entre autres la calorimétrie, les techniques basées sur la diffraction des rayons X et des neutrons et les techniques microscopiques. Les techniques microscopiques et de diffraction permettent d'estimer l'énergie stockée par orientation cristallographique contrairement à la calorimétrie qui mesure l'énergie stockée par toute la microstructure.

Dans une même microstructure, toutes les orientations ne stockent pas la même quantité d'énergie. Ainsi, Branger et al. [47] ont estimé l'énergie stockée par les orientations cristallographiques à partir de la diffraction des neutrons dans un alliage Fe53%Ni laminé à froid (95% de réduction). Ils ont montré que l'énergie stockée varie selon l'ordre suivant en fonction des composantes de texture C, S, B et Cube :  $E_C$  (28 J/mol) >  $E_S$  (18 J/mol) =  $E_B$  (18 J/mol) >  $E_{\text{Cube}}$  (10 J/mol). En analysant la microstructure d'un aluminium pur déformé par compression, Theyssier et al. [48] ont calculé l'énergie stockée par les mêmes orientations cristallographiques à partir de la taille des cellules et de leur désorientation (approche de Dillamore) et sont arrivés au résultat suivant :  $E_S$  (22,2 kJ/m<sup>3</sup>) >  $E_C$  (18,4 kJ/m<sup>3</sup>) >  $E_B$  (15,5 kJ/m<sup>3</sup>) >  $E_{\text{Cube}}$  (10,4 kJ/m<sup>3</sup>). Ces deux résultats montrent que l'énergie stockée varie avec l'orientation et que l'orientation Cube stocke moins d'énergie que les autres orientations.

Les différentes techniques de mesure de l'énergie stockée ne mènent pas toujours aux mêmes résultats. C'est ainsi que Samet-Meziou et al. [49] ont mesuré l'énergie stockée par l'orientation {111}<110> dans un acier IF laminé à 40% en utilisant les techniques

microscopiques et la diffraction des neutrons et les valeurs trouvées sont respectivement de 3 J/mol et 5 J/mol.

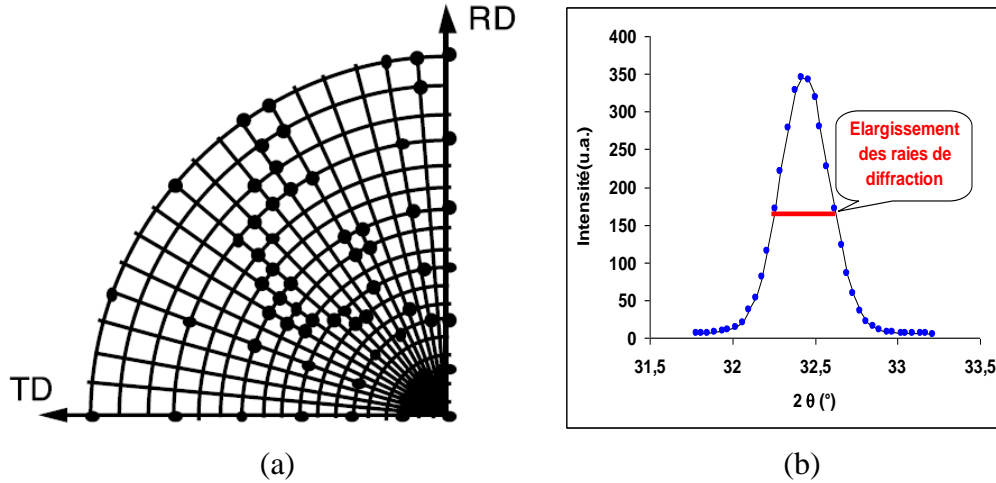
En conséquence, dans notre analyse, trois méthodes d'estimation de l'énergie stockée sont présentées et comparées pour deux échantillons Fe48%Ni fortement déformés. Les mesures sont faites pour les principales orientations de déformation B, C et S mais aussi pour l'orientation Cube. Les trois techniques utilisées sont : la diffraction des neutrons qui utilise l'élargissement des pics de diffraction, la méthode KAM (Kernel Average Misorientation) reposant sur la distorsion locale du réseau cristallin et la méthode de Dillamore s'appuyant sur les morphologies des sous-structures de déformation. Ces deux dernières méthodes utilisent les paramètres microstructuraux caractérisés par EBSD (désorientation, tailles des cellules de dislocations, ...).

### II.2.6.1. Mesure de l'énergie stockée par diffraction des neutrons

Il est connu que la forme des pics de diffraction (rayons X ou neutrons) est modifiée par toute déformation du réseau cristallin à l'échelle atomique. Le principe de la mesure de l'énergie stockée repose sur l'analyse de l'élargissement du profil des pics de diffraction induit par les déformations.

Le principe est le suivant : les largeurs intégrales des pics de diffraction sont mesurées pour de nombreuses orientations ( $\chi$ ,  $\varphi$ ) et pour plusieurs familles de plans  $\{hkl\}$ , ce qui permet de déduire selon la procédure de Stibitz [50], une énergie stockée en chaque point d'une figure de pôles. Ainsi, une reconstruction de la fonction de distribution de l'énergie stockée (FDES) est possible à partir des densités de pôles (déterminées pour chaque famille de plans  $\{hkl\}$ ) pondérées par l'énergie stockée en chaque pôle. En tenant compte de la fonction de distribution des orientations cristallographiques, on obtient la répartition de l'énergie stockée dans tout l'espace selon la méthode proposée par Kallend et al. [51] et développée par Rajmohan [52].

Compte tenu de la symétrie orthotrope de la texture des échantillons, les mesures de l'énergie stockée ne sont réalisées que sur un quart des figures de pôles. Des scans en  $\theta$ - $2\theta$  sont mesurés pour différentes valeurs de ( $\chi$ ,  $\varphi$ ) sur chaque quart des figures de pôles, décrivant un pavage régulier de  $15 \times 20^\circ$  complété par les positions correspondant à des renforcements de texture sur les figures de pôles (Figure II.12). Environ 60 scans sont enregistrés sur chaque quart de figure de pôles.



**Figure II.12 :** (a) Positions des mesures d'élargissement des pics de diffraction sur un quart de figure de pôle {200} pour un alliage de Fe-Ni laminé [17], (b) exemple de données recueillies en un point du pavage.

En chaque point des figures de pôles, on détermine le profil du pic de diffraction. L'élargissement du pic provenant de la résolution instrumentale est retranché du profil. La méthode de la largeur intégrale est utilisée dans le but de séparer la contribution de la taille des domaines cohérents de diffraction de celle des microdéformations sur l'élargissement des pics de diffraction. Dans ce cas, la largeur intégrale normalisée de chaque pic  $b_m(s)$ , peut être décrite comme étant la somme de la largeur intégrale normalisée de 2 gaussiennes, l'une dépendant de la taille des domaines cohérents de diffraction  $b_D(s)$  et l'autre de la déformation  $b_s(s)$  :

$$b_m(s) = b_D^2(s) + b_s^2(s) = \frac{1}{D^2} + 2\pi \langle \varepsilon^2 \rangle s^2 \text{ avec } b_m(s) = \frac{\int I(s) ds}{I_{\max}} \quad (\text{II.8})$$

Où  $s$  est le vecteur de diffraction égal à  $(2\sin\theta)/\lambda$ ,  $D$  la taille moyenne des domaines et  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  est la microdéformation supposée ici isotrope et homogène.

Pour une orientation  $j$ , diffractée à la position  $(\chi, \varphi)$ , l'énergie stockée est reliée à la microdéformation par l'équation II.9 [52].

$$E_j(\chi, \varphi) = \frac{3Y_{hkl}}{2(1 + 2\nu_{hkl}^2)} \langle \varepsilon^2 \rangle_j(\chi, \varphi) \quad (\text{II.9})$$

Où  $Y_{hkl}$  et  $\nu_{hkl}$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson dans le plan  $\{hkl\}$ .

En faisant l'hypothèse que pour un taux de réduction donné, le terme de microdéformation est constant pour la même famille de plans et que  $D$  est constant quelle que soit la famille de plans  $\{hkl\}$ , la taille moyenne du domaine diffractant s'en déduit facilement à partir de deux ordres successifs d'une même famille de plans comme  $\{111\}$  et  $\{222\}$ .

### II.2.6.2. Détermination de l'énergie stockée par l'approche de Dillamore

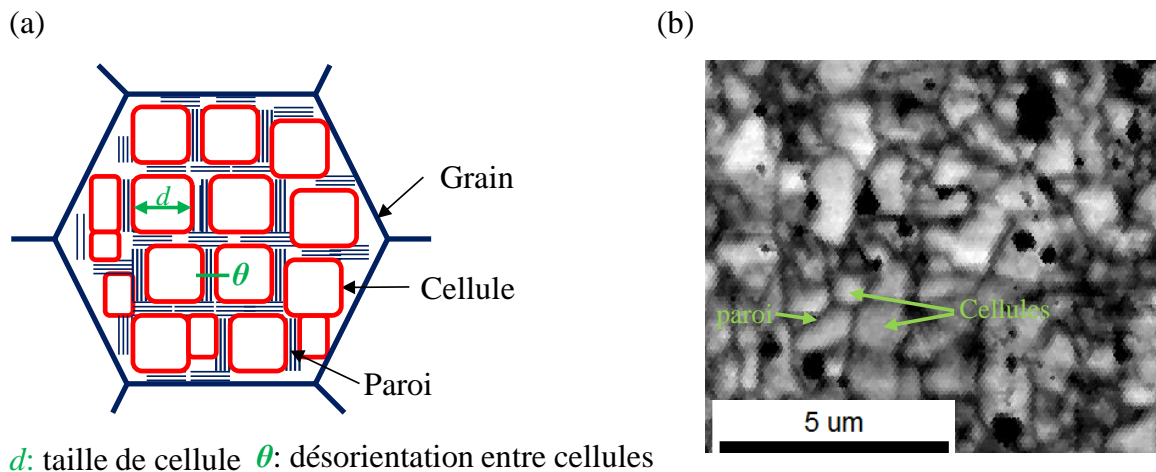
Le calcul de l'énergie stockée par l'approche de Dillamore est basé sur l'idée selon laquelle l'énergie de déformation d'un grain est accumulée dans les parois des cellules de

dislocations [53]. Le principe de cette approche est de mesurer la taille des cellules  $d$  et la désorientation moyenne  $\theta$  de leurs parois et d'en déduire l'énergie stockée dans les parois de cellules, en s'appuyant sur le modèle de Read et Shockley (Figure II.13). L'énergie stockée est alors donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{KV\gamma}{d} \quad (\text{II.10})$$

$K$  est un facteur qui dépend de la forme des cellules ( $K=3,31$  pour des cellules équiaxes),  $V$  est le volume molaire ( $V \approx 7.10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  pour le Fe48%Ni),  $\gamma$  est l'énergie de joint de désorientation  $\theta$  donnée par la relation de Read et Shockley (équation II.11).  $\theta_m$  est la désorientation de paroi pour laquelle l'énergie est saturée ( $\gamma_m$ ).

$$\gamma = \gamma_m \frac{\theta}{\theta_m} \left( 1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (\text{II.11})$$



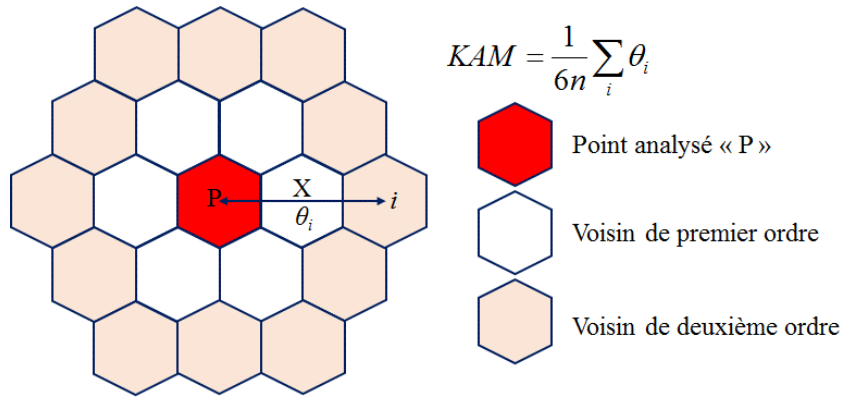
$d$ : taille de cellule  $\theta$ : désorientation entre cellules

**Figure II.13 :** (a) Cellules de dislocations et parois de cellules à l'intérieur d'un grain déformé et (b) microstructure de déformation d'un alliage Fe48%Ni laminé de 99%.

### II.2.6.3. Détermination de l'énergie stockée par KAM

Les désorientations locales sont de bons indicateurs de l'organisation intragranulaire des dislocations et ainsi de l'énergie stockée. Afin de quantifier ces désorientations locales, on utilise le paramètre KAM (Kernel Average Misorientation) défini dans le logiciel OIM<sup>TM</sup>. Le KAM représente la moyenne des désorientations entre le pixel analysé et les pixels du kernel (Figure II.14) en excluant les désorientations supérieures à un angle limite correspondant à l'angle de désorientation seuil de définition du joint de grains.





**Figure II.14 :** Principe du KAM :  $\theta_i$  est la désorientation entre le point analysé et l'un de ses voisins  $i$  du kernel de deuxième ordre,  $n$  est l'ordre du kernel ( $n=2$  sur la figure).

A partir de la désorientation KAM (en radian) déterminée, on peut estimer la densité de dislocations  $\rho$  [54-57] et en déduire l'énergie stockée selon les relations ci-dessous :

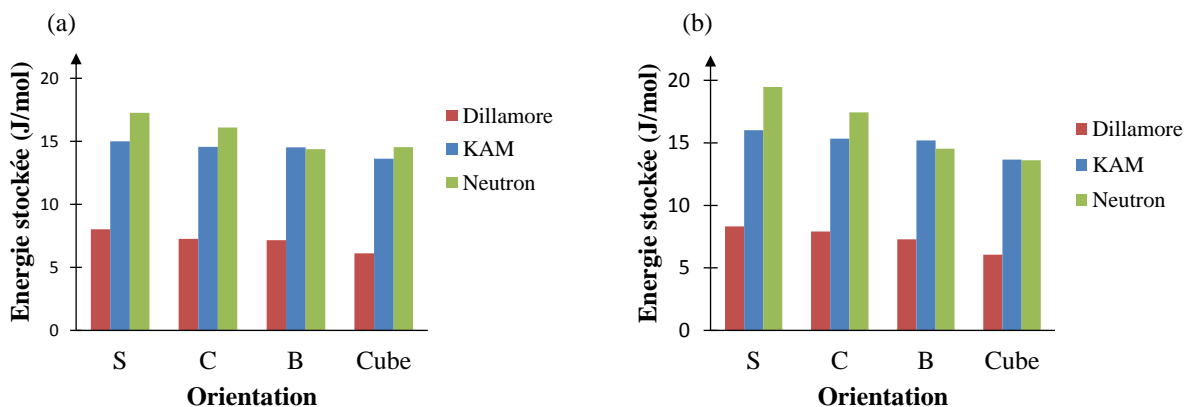
$$\rho = \frac{\alpha KAM}{Xb}, \quad (\text{II.12})$$

$$E = \frac{1}{2} \rho \mu b^2 \quad (\text{II.13})$$

$\alpha$  est un paramètre qui dépend du type de joint de grains et qui, dans la plupart des travaux n'est pas pris en compte dans le calcul de la densité de dislocations, nous l'avons pris égal à 2 dans notre étude en se basant sur les travaux de Calcagnotto et al. [56],  $\mu$  et  $b$  sont respectivement le module de cisaillement et le vecteur de Burgers. .

#### II.2.6.4. Analyse comparative des trois méthodes d'estimation de l'énergie stockée

Pour comparer les trois méthodes d'estimation de l'énergie stockée, nous avons utilisé les résultats obtenus d'une part, sur nos échantillons Fe48%Ni (TD634-1 (0 ppm de S) et TD634-3 (40 ppm de S)) et d'autre part, ceux de la littérature. L'énergie stockée des orientations de laminage B, C, S et l'orientation de recristallisation Cube est calculée dans les états écrouis. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.15.



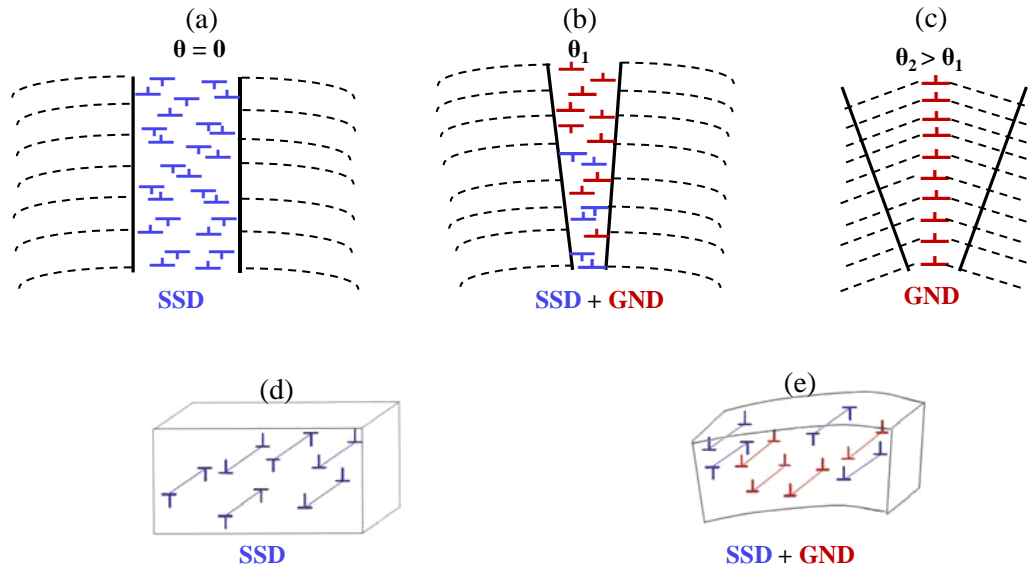
**Figure II.15 :** Energie stockée par les orientations B, C, S et Cube dans les échantillons (a) TD634-1

et (b) TD634-3 laminés à froid, calculée par trois approches différentes (Dillamore, KAM, et diffraction des neutrons).

De ces graphes, on constate que l'énergie stockée suit la même tendance pour les trois méthodes de calcul :  $E(S) > E(C) > E(B) > E(\text{Cube})$ . De plus, cette tendance est reproductible pour les deux échantillons TD634-1 et TD634-3. Cette évolution de l'énergie stockée en fonction des orientations est en accord avec les résultats obtenus par Etter et al. [17] dans le Fe53%Ni laminé à 77% et à 95%.

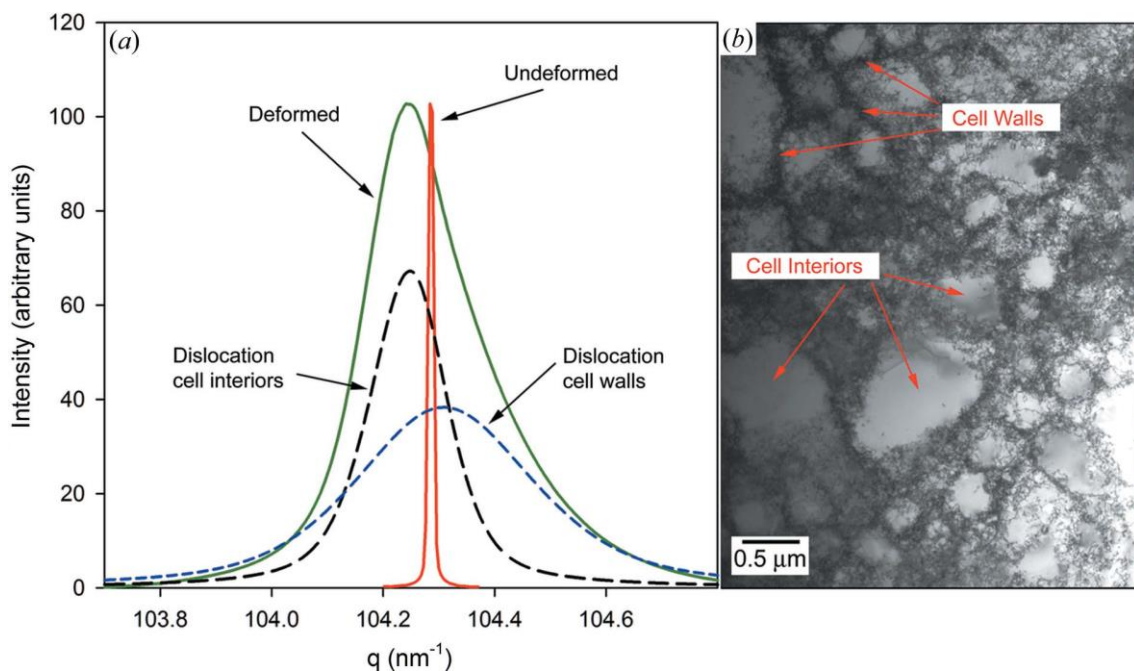
Malgré l'évolution similaire de l'énergie stockée avec les orientations cristallographiques, les valeurs de cette énergie sont très différentes d'une technique de calcul à une autre. D'une façon générale, l'énergie stockée calculée à partir de la diffraction des neutrons est supérieure à celle calculée par l'approche KAM, qui est elle-même largement supérieure à l'énergie stockée calculée par la méthode de Dillamore ( $E_{\text{Neutron}} > E_{\text{KAM}} > E_{\text{Dillamore}}$ ). Il existe une grande différence entre les résultats obtenus par la technique de Dillamore et les deux autres techniques. Cette différence peut être liée à la prise en compte dans les mesures des différents types de dislocations (SSD (Statistically Stored Dislocations) et GND (Geometrically Necessary Dislocations)) et peut aussi s'expliquer par la prise en compte ou non des cellules et des parois de dislocations dans les mesures.

Les dislocations peuvent être séparées en deux catégories : les dislocations GND qui sont responsables des distorsions du réseau cristallographique et les dislocations SSD appariées (Figure II.16). Sur la figure II.16 (a-c), sont représentés des joints de grains contenant les différents types de dislocations. On montre ainsi que les dislocations SSD ne favorisent pas la désorientation du joint. Lorsque les deux types de dislocations se trouvent dans un même joint, les deux grains se désorientent de  $\theta_1$ . Quand, dans le joint, il n'existe que des dislocations GND, les grains se désorientent fortement de  $\theta_2$  supérieur à  $\theta_1$ . La figure II.16 (d-e), illustre la distorsion de réseau créée par les dislocations GND.



**Figure II.16 :** Représentation schématique des concepts de GND et SSD. (a)-(c) Les GND entraînent la désorientation entre deux cristaux et (d)-(e) l'accumulation des GND entraîne la distorsion du réseau [57, 58].

Dans le cas de la mesure de l'énergie stockée à partir de la diffraction des neutrons, l'intérieur des cellules de dislocations et les parois des cellules contribuent à l'élargissement du pic de diffraction [59, 60] comme indiqué sur la figure II.17. Les contraintes à l'intérieur du matériau après une déformation sont dues aux deux contributions GND et SSD, où les GND polarisent le champ de distorsion du réseau. En conclusion, la mesure de l'énergie stockée à partir de l'élargissement du pic de diffraction prend en compte toute la microstructure (cellules et parois de dislocations) et les deux types de dislocations (GND+SSD).



**Figure II.17 :** Contribution des cellules de dislocations et des parois de dislocations à l'élargissement du pic de diffraction dans un monocristal de cuivre déformé [59].

Contrairement à la diffraction des neutrons, la méthode de **Dillamore** ne prend en compte que les dislocations GND contenues dans les parois de dislocations étant donné que ladite méthode utilise la taille des cellules et la désorientation entre elles, celle-ci étant principalement due aux GND. Cette méthode sous-estime donc l'énergie stockée parce qu'elle ne considère pas les dislocations SSD, dans les parois et toutes les dislocations à l'intérieur des cellules.

La mesure de l'énergie stockée par **KAM** est aussi basée sur la désorientation. C'est une désorientation entre un point donné et ses voisins. Comme dans la méthode de Dillamore, la désorientation est due aux dislocations GND. Dans le présent travail, les paramètres de calcul ont été choisis de telle manière que l'intérieur des cellules de dislocations et les parois de cellules soient tous pris en compte dans le calcul de l'énergie stockée. Ainsi, le troisième voisin a été choisi (le pas de scan étant 0,1  $\mu\text{m}$ , le kernel vaut 0,3  $\mu\text{m}$ , sachant que les cellules ont des tailles  $0,5 \leq d \leq 1 \mu\text{m}$ ) et le calcul du KAM exclut les désorientations supérieures à  $15^\circ$  dans le but de ne pas prendre en compte les joints de grains. Contrairement à l'approche de Dillamore, les valeurs d'énergie stockée calculées par la méthode KAM sont proches des mesures obtenues par diffraction des neutrons. Néanmoins, le KAM sous-estime les dislocations SSD dans les cellules et parois de dislocations parce que ne pouvant pas les mesurer.

Nous avons résumé la comparaison du calcul de l'énergie stockée entre les trois méthodes par les équations suivantes :

$$E_{Neutrons} = E_{cellules} + E_{parois} = E_{GND_{cellules}} + E_{SSD_{cellules}} + E_{GND_{parois}} + E_{SSD_{parois}} \quad (\text{II.14})$$

$$E_{KAM} = E_{cellules} + E_{parois} = E_{GND_{cellules}} + E_{GND_{parois}} \quad (\text{II.15})$$

$$E_{Dillamore} = E_{parois} = E_{GND_{parois}} \quad (\text{II.16})$$

En conclusion de cette étude comparative, la mesure de l'énergie stockée à partir de l'élargissement du pic de diffraction des neutrons reste la meilleure méthode d'estimation de l'énergie stockée parmi les trois méthodes. Toutefois, et bien que la méthode KAM sous-estime les dislocations SSD, les valeurs d'énergie stockée calculées sont proches de celles calculées par diffraction des neutrons. A travers cette étude, on constate qu'on peut facilement remonter à l'énergie stockée par EBSD en utilisant le paramètre KAM et ainsi éviter la diffraction des neutrons qui est une technique coûteuse et d'accès plus difficile.

# CHAPITRE III

# Chapitre III : Formation et optimisation de la texture Cube dans les substrats Fe48%Ni et Ni5%W

## Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier toutes les étapes d'élaboration d'un substrat Fe48%Ni ou Ni5%W hypertexturé Cube, du matériau laminé à froid au matériau recristallisé. Dans l'intérêt d'optimiser la texture des substrats, pour leur bon rendement, le rôle de certains éléments d'addition introduits dans les coulées et celui de l'atmosphère de recuit sur la recristallisation et la texture sont décrits et discutés dans ce chapitre.

### III.1. Textures et microstructures

#### III.1.1. Textures et microstructures de déformation

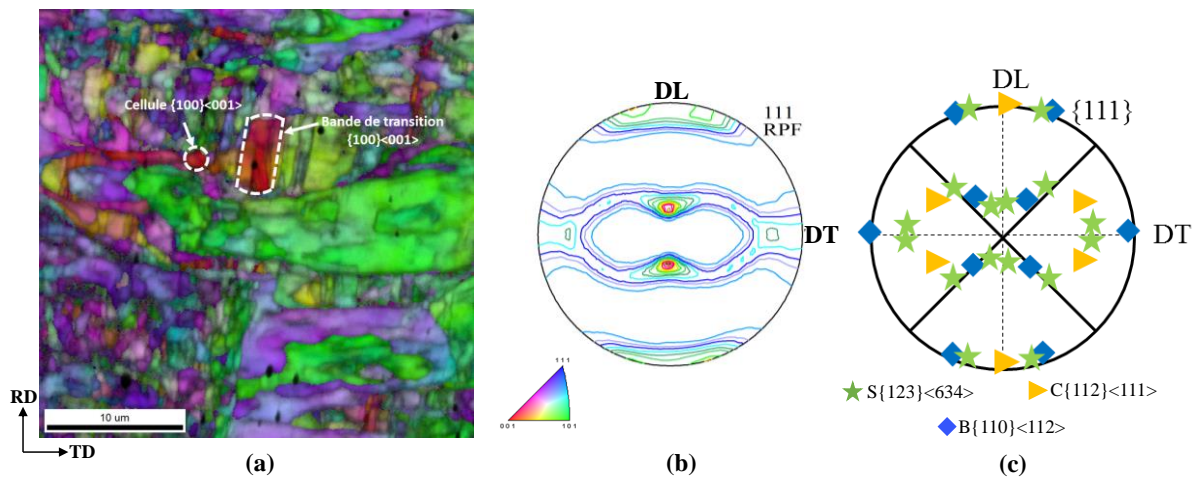
Tous les échantillons ont subi un laminage à froid avec une réduction entre 98 et 99% pour donner des lames d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  (pour les alliages Fe48%Ni) et 80  $\mu\text{m}$  (pour les alliages Ni5%W). Le taux de réduction est donné par l'équation suivante :

$$\text{Réduction} = \frac{e_i - e_f}{e_i} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où  $e_i$  et  $e_f$  sont respectivement les épaisseurs initiale et finale de l'échantillon.

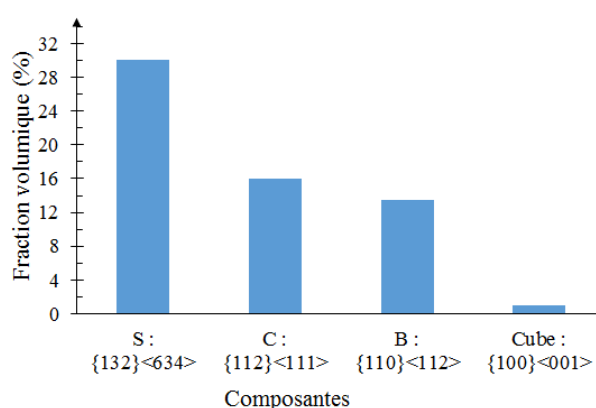
Les échantillons sont analysés dans le plan de laminage (DL-DT). Les cartographies d'orientations cristallographiques EBSD des échantillons déformés sont obtenues sur des zones d'exploitation de 100  $\mu\text{m}$   $\times$  120  $\mu\text{m}$  avec un pas de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Les échantillons déformés ont tous une microstructure et une texture similaires, qu'ils soient en Fe48%Ni ou en Ni5%W. La figure III.1 montre la microstructure et la texture communes des échantillons déformés.



**Figure III.1** : Microstructure et texture de déformation communes aux substrats étudiés. (a) Cartographie EBSD, (b) figure de pôles {111} des échantillons Fe48%Ni (TD634-1) laminés de 99% et (c) position idéale des composantes de déformation B, C et S sur la figure de pôles {111}.

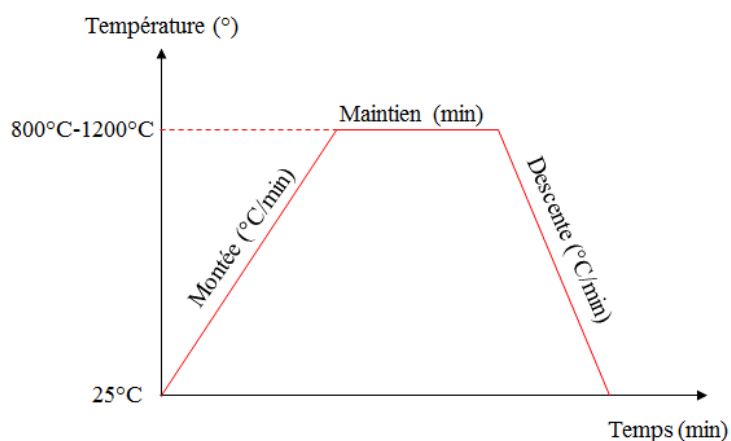
La figure III.1 montre la présence de bandes de différentes orientations (bandes Cube encadrée en blanc à l'intérieur de laquelle on observe les cellules d'orientations Cube). Après traitement, par OIM et/ou Labotex, des données issues respectivement de l'analyse EBSD et de la diffraction des rayons X, on note la présence de trois composantes principales : la composante Aluminium (S :  $\{123\}\langle 634\rangle$ ), la composante Cuivre (C :  $\{112\}\langle 111\rangle$ ) et la composante Laiton (B :  $\{110\}\langle 112\rangle$ ). La texture de ces échantillons est spécifique aux matériaux CFC à forte énergie de défauts d'empilement fortement déformés par laminage (voir chapitre I). La figure III.2 présente les fractions d'orientations majoritaires dans les états déformés. Pour ce graphe, un échantillon Fe48%Ni TD634-1 (S-0) a été choisi comme exemple. On remarque que la composante Cube, qui est la principale orientation développée au cours de la recristallisation, se trouve en très faible quantité dans le matériau écroui (environ 1%).



**Figure III.2 :** Fractions volumiques des principales composantes de déformation d'un échantillon Fe48%Ni (TD634-1) laminé de 99%.

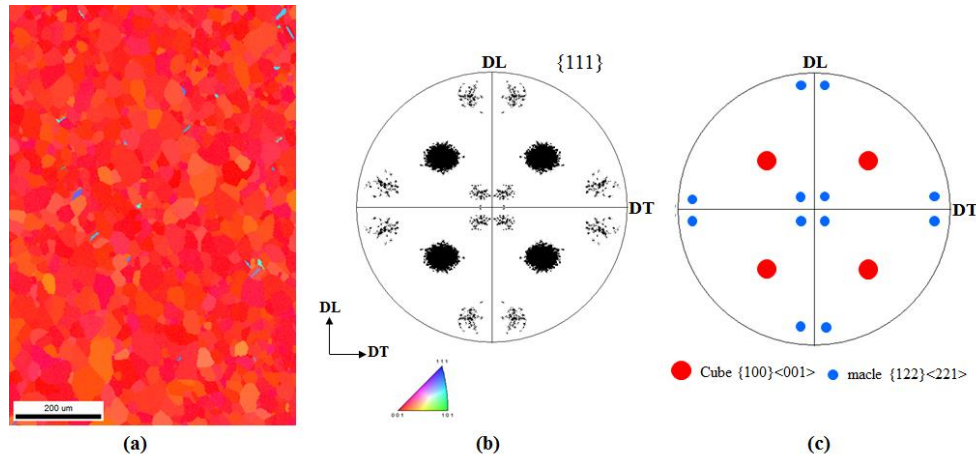
### III.1.2. Textures et microstructures de recristallisation

La figure III.3 représente le cycle de traitement thermique de recristallisation que subissent les échantillons après l'étape de déformation. La température de maintien et les vitesses de montée et de descente sont fixées selon le matériau concerné. Les recuits peuvent être réalisés sous vide ou sous atmosphère réductrice ou inerte (hydrogène, argon, ...).



**Figure III.3 :** Représentation schématisée du cycle de recuit de recristallisation.

Après la recristallisation à des températures élevées (de 800°C à 1200°C), tous les échantillons Fe48%Ni et Ni5%W développent une texture majoritairement Cube. La figure III.4 montre la microstructure et la texture d'un échantillon Fe48%Ni (TD634-1).



**Figure III.4** : (a) Cartographie EBSD d'un échantillon Fe48%Ni (TD634-1) recuit à 1000°C, (b) figure de pôles {111} correspondante et (c) figure de pôles {111} idéale.

Bien que la texture Cube {100}<001> (couleur rouge) soit majoritaire sur la cartographie EBSD, on constate la présence de grains avec d'autres orientations dont les macles {122}<221> de la Cube en bleu. Ce résultat est clairement décrit sur la figure de pôles {100} correspondante. Les pôles renforcés en noir correspondent à l'orientation Cube et les autres pôles correspondent aux macles de l'orientation Cube et à des orientations aléatoires. Ce résultat est en accord avec la description faite au chapitre I sur l'évolution de la microstructure des alliages CFC fortement déformés, de l'étape de déformation à celle de recristallisation [17, 29].

### III.2. Effet des éléments d'alliage sur la recristallisation et la formation de la texture Cube dans les alliages Fe48%Ni

Le développement de la texture Cube fortement accusée dans les alliages CFC est assez connu. Cependant, il persiste toujours une fraction d'orientations aléatoires (macles et autres) dans le matériau qui compromettent les propriétés (magnétiques et d'épitaxie) et le rendement du substrat. C'est dans ce sens que nous avons étudié le rôle de certains éléments d'alliages afin de déceler ceux qui sont néfastes ou favorables au développement de la texture Cube et d'en expliquer les mécanismes.

#### III.2.1. Effet du soufre et du niobium sur la texture et la microstructure

Dans cette partie, plusieurs coulées d'alliages Fe48%Ni sont utilisées. D'abord, quatre coulées avec différentes teneurs en soufre (TD634-1 (S-0), TD634-2 (S-20), TD634-3 (S-40) et TD634-4 (S-60)) et ensuite, trois coulées avec différentes teneurs en niobium (TD635-1 (Nb-0), TD635-3 (Nb-350) et TD634-4 (Nb-500)). La teneur en soufre va de 0 à 60 ppm



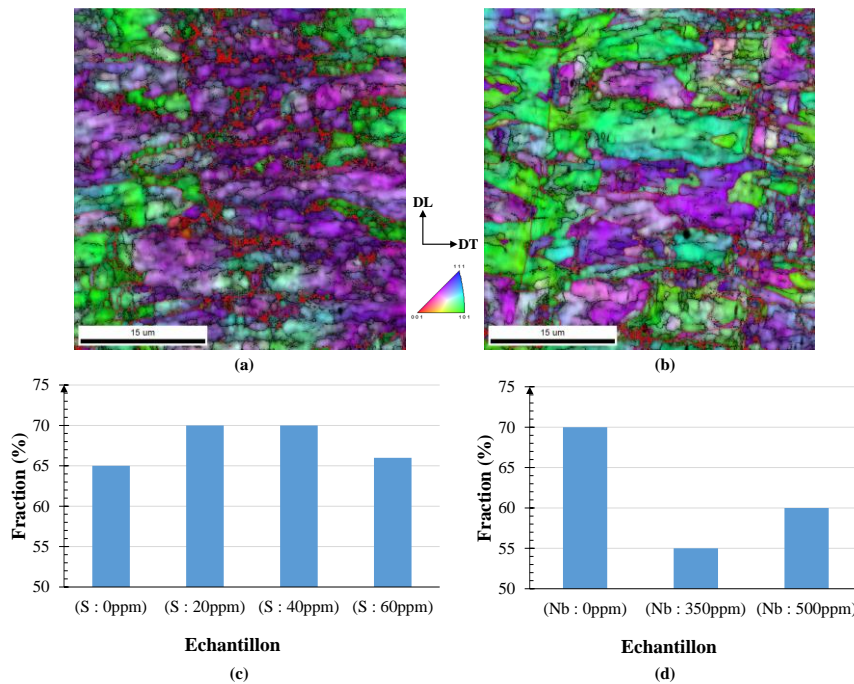
respectivement dans les échantillons cités ci-dessus et celle en niobium de 0 à 500 ppm (voir chapitre II).

### III.2.1.1. Microstructures et textures de déformation

Les microstructures des états écrouis sont assez similaires quelles que soient les compositions chimiques. Les sous-structures sont formées de cellules de dislocations équiaxes de taille variant entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  à l'échelle de l'EBSD (Figure II.11 b), la taille moyenne des cellules étant presque la même dans tous les échantillons (0,8  $\mu\text{m}$ ) (Figure III.5). Pour vérifier la différence qui existerait entre les sous-structures des différents échantillons, nous avons mesuré, à l'aide du logiciel OIM, la fraction de sous-joints LAGB, Low Angles Grains Boundaries (joints en noir sur les cartographies) sur chaque cartographie.

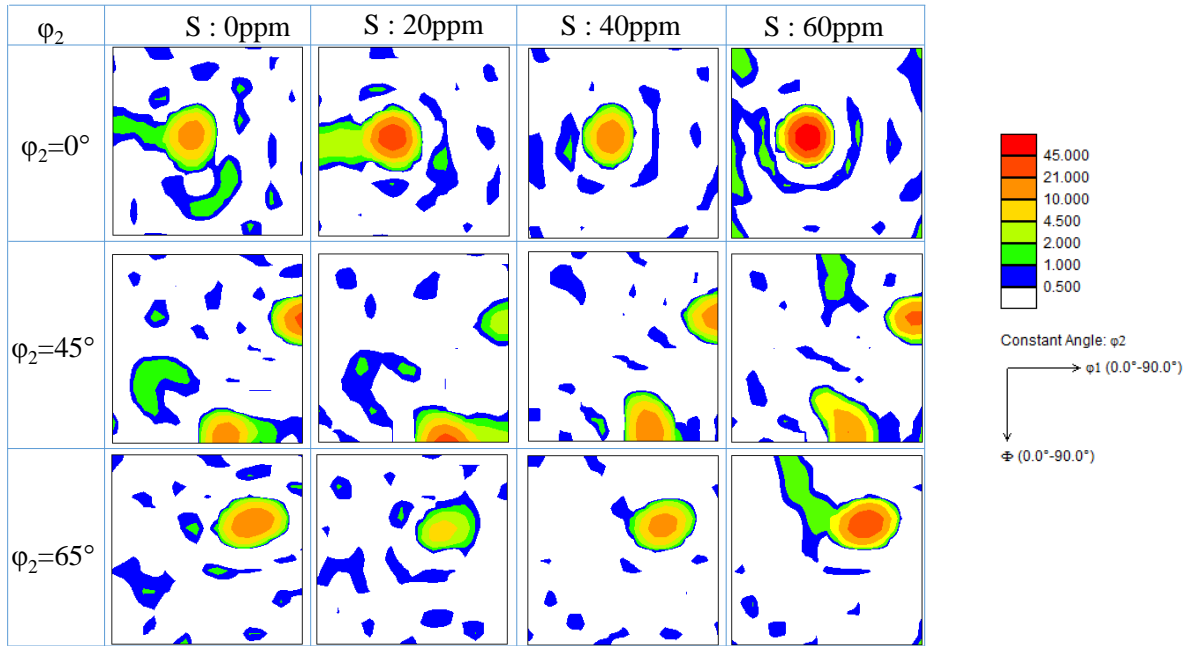
Sur la figure III.5 c, on constate que la fraction de LAGB dans l'échantillon TD634-1 (avec 0 ppm de soufre) est légèrement inférieure à la fraction de LAGB dans les autres échantillons. On peut à l'aide de ce résultat estimer que la taille des cellules de dislocations dans les échantillons contenant du soufre est légèrement inférieure à celle de l'échantillon sans soufre. Ce résultat est en accord avec les observations de Jakani et al. [36] sur le cuivre.

Au contraire, l'échantillon TD635-1 (échantillon avec 0 ppm de niobium) présente une fraction de sous-joints LAGB supérieure à la fraction des sous-joints dans les échantillons contenant du niobium (Figure III.5 d). On peut donc supposer que la taille des cellules de dislocations dans l'échantillon sans niobium est inférieure à celle des échantillons avec niobium.

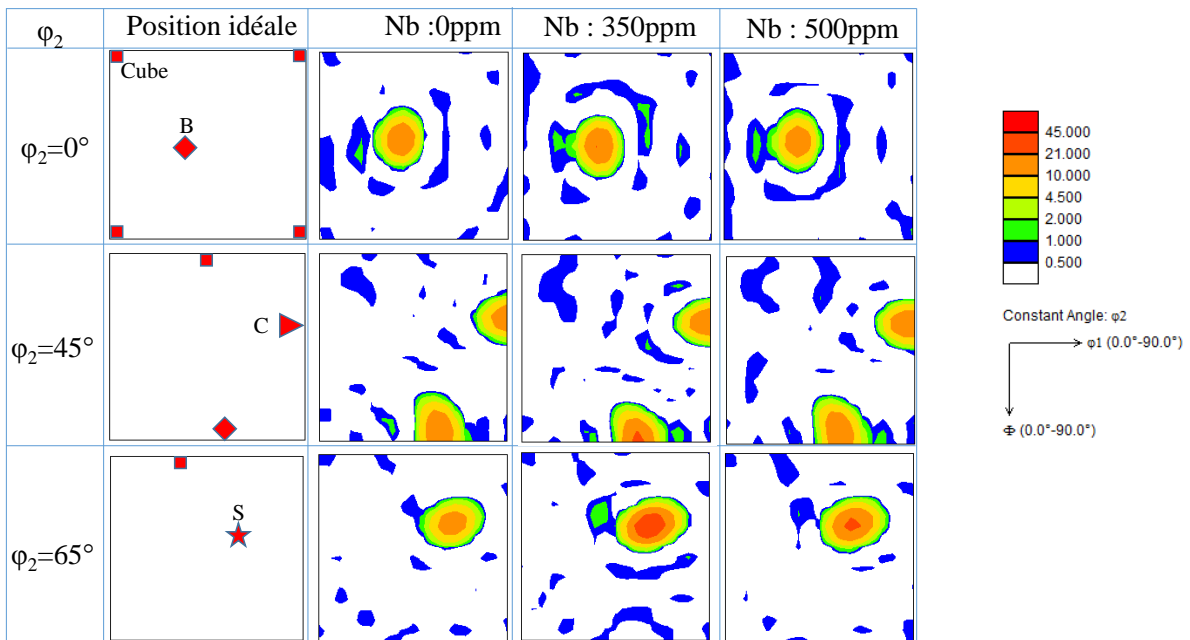


**Figure III.5** : Sous-structures de déformation de deux échantillons (a) TD634-2 (20 ppm de soufre) et (b) TD635-3 (350 ppm de niobium). Evolution de la fraction de joints LAGB en fonction de la teneur (c) en soufre et (d) évolution et en niobium.

Pour représenter la texture de déformation, nous avons choisi les coupes de la FDOC à  $\varphi_2$  constant ( $\varphi_2=0^\circ, 45^\circ$  et  $65^\circ$ ),  $\varphi_1$  et  $\phi$  variant entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  (Figure III.6). Ces coupes permettent de retrouver les positions des principales orientations dans le matériau CFC déformé. Elles sont calculées à l'aide de la méthode harmonique avec  $L=22$  et  $b=5^\circ$  ( $L$  est l'ordre de développement et  $b$  la largeur à mi-hauteur de gaussienne utilisée pour modéliser chaque orientation).



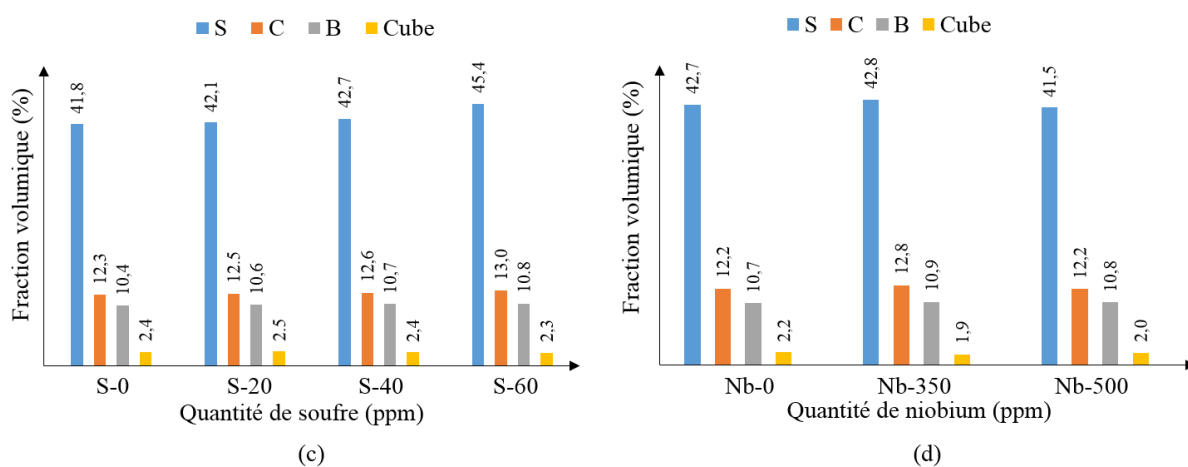
(a)



(b)

**Figure III.6** : Coupes de la FDOC (calculées à l'aide de la méthode harmonique avec  $L=22$ ) à  $\varphi_2$  constant des échantillons (a) TD634 (avec différents taux de soufre) et (b) TD635 (avec différents taux de niobium).

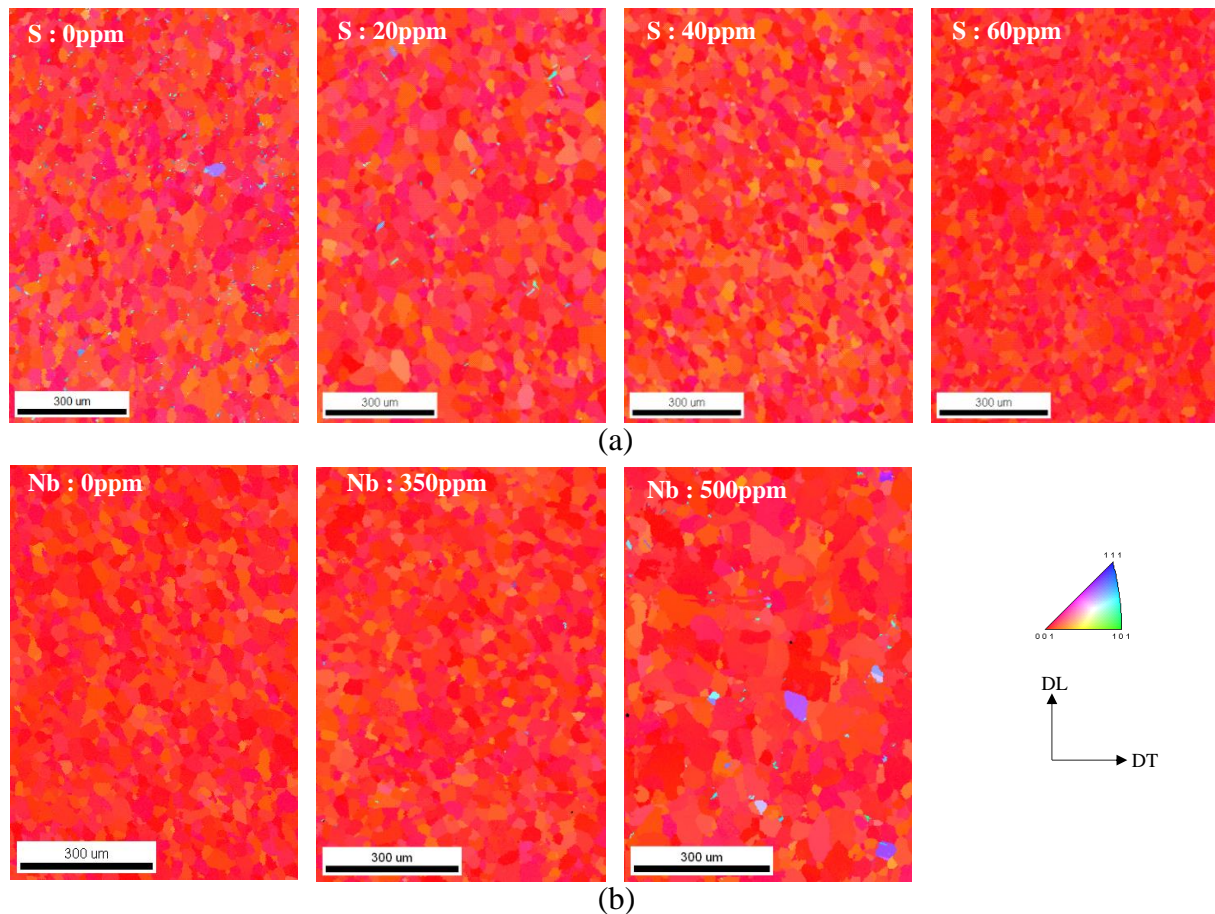
La figure III.6 (a-b) montre que les composantes B, C et S sont présentes et fortement accusées dans tous les échantillons. Cependant, il est difficile de détecter une différence entre les échantillons en se basant seulement sur ces coupes de la FDOC. C'est pourquoi dans un premier temps nous avons utilisé l'indice de texture (voir définition en annexe 1) qui informe sur l'acuité de la texture. Plus il est élevé et plus la texture est fortement accusée. On a ainsi pu montrer que l'indice de texture dans les échantillons TD634 augmente avec le taux de soufre, sa valeur allant de 10 pour l'échantillon sans soufre à 16 pour l'échantillon avec 60 ppm de soufre. Le soufre contribue donc à un renforcement de la texture de déformation dans les alliages Fe48%Ni. Les échantillons TD635 contenant du niobium par contre ont un indice de texture qui décroît légèrement avec le taux de niobium (16 pour pour l'échantillon sans niobium et 14 pour l'échantillon avec 500 ppm de niobium), en conséquence le niobium empêcherait la texture de s'accuser dans les alliages Fe48%Ni. Les fractions volumiques des composantes des états déformés représentées sur la figure III.6 (c-d) confirment aussi ces résultats. En effet, on constate que la fraction des composantes B, C et S augmente avec le soufre alors que la composante Cube reste quasi-stable avec l'augmentation du soufre. De plus pour les échantillons contenant du niobium on constate que les composantes de laminages restent presque constantes pour les deux premiers échantillons et diminuent lorsqu'on ajoute 500 ppm de niobium.



**Figure III.6 (suite)** : Fraction des composantes S, C, B et Cube des alliages Fe48%Ni avec différents de soufre (c) et différents taux de niobium (d) dans les états laminés.

### III.2.1.2. Microstructures et textures de recristallisation

Pour analyser l'effet du soufre et du niobium, les échantillons déformés sont recuits à 1000°C pendant 1 heure dans un four sous vide secondaire, avec une vitesse de montée de 50°C/h et une descente rapide de 300°C/h. La figure III.7 montre les cartographies après recuit des échantillons (gamme avec le soufre et le niobium).

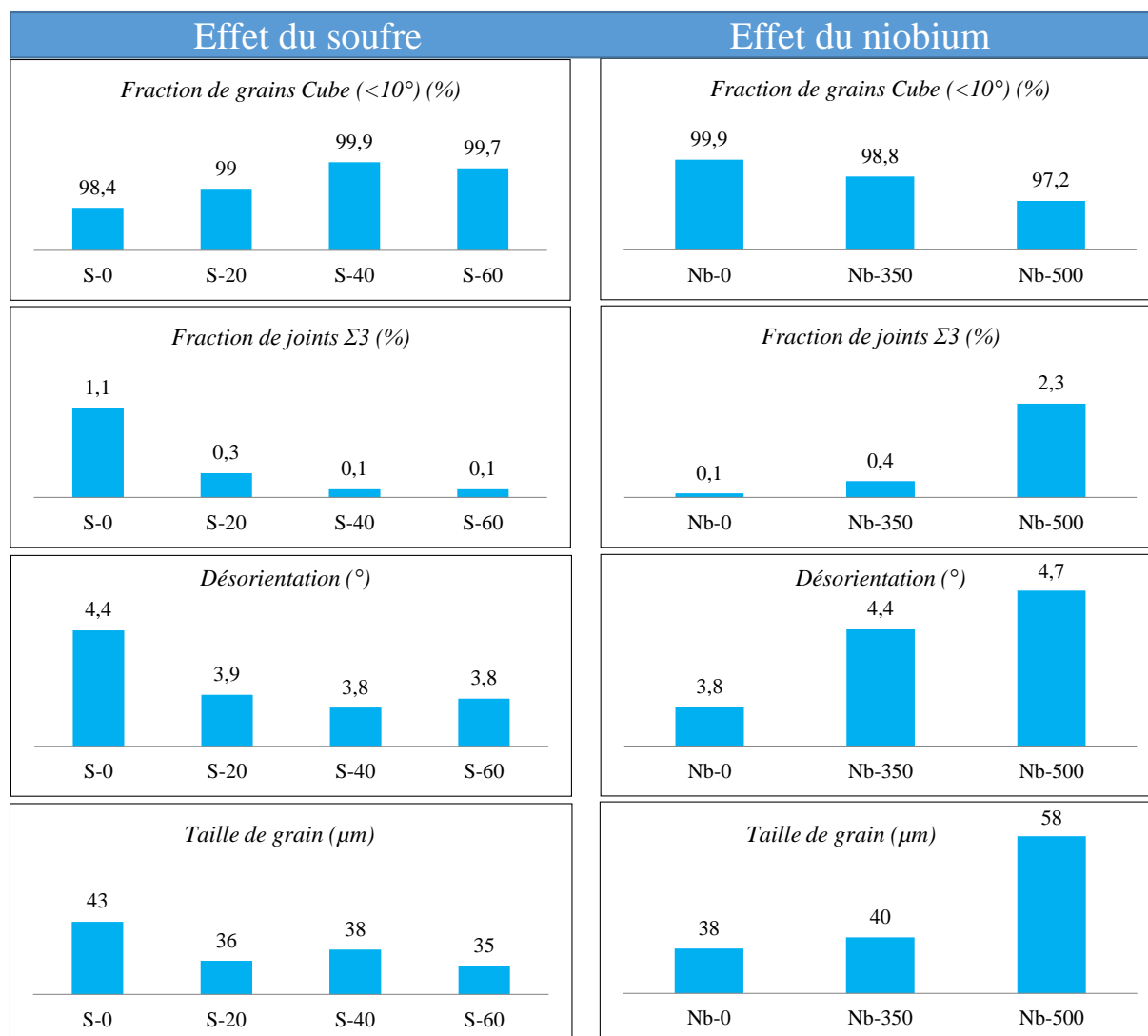


**Figure III.7** : Cartographies EBSD des échantillons Fe48%Ni recuit à 1000°C pendant 1h en fonction (a) du taux de soufre (de 0 à 40 ppm) et (b) du taux de niobium (de 0 à 500 ppm).

On remarque sur ces cartographies que la texture de tous ces échantillons est fortement Cube. Cependant, on constate qu'il existe des orientations aléatoires et des macles sur l'échantillon sans soufre. Par ajout de soufre sur cette coulée de base, les orientations aléatoires et les macles se réduisent au profit de l'orientation Cube jusqu'à leur complète disparition (à partir de 40 ppm de soufre).

Contrairement au soufre, lorsque le niobium est ajouté dans les coulées, les orientations aléatoires et les macles se multiplient.

La fraction surfacique de grains d'orientation Cube, la désorientation des grains Cube autour de la sa position idéale  $\{100\}\langle 001\rangle$  (dispersion autour de l'orientation Cube), la fraction de joints de macle ( $\Sigma 3$ ) et la taille moyenne de grains sont calculés à l'aide du logiciel OIM<sup>TM</sup>. Ces paramètres sont représentés sur les graphes de la figure III.8. Ces graphes permettent de quantifier les observations faites sur les microstructures.



**Figure III.8** : Paramètres caractéristiques de la microstructure et de la texture des échantillons Fe48%Ni - Effet du soufre (0 ppm (S-0) à 60 ppm (S-60)) et du niobium (0 ppm (Nb-0) à 500 ppm (Nb-500)).

Ainsi, le soufre permet d'améliorer non seulement la fraction d'orientation Cube après la recristallisation mais aussi la désorientation des grains Cubes par un resserrement de ces orientations autour de la position idéale. D'autre part, la fraction de joints  $\Sigma 3$  et la taille de grains diminuent lorsqu'on ajoute 20 ppm de soufre et deviennent quasi-constantes pour les échantillons ayant un taux de soufre plus élevé. On peut ainsi confirmer à travers ces résultats que le soufre est un élément qui améliore l'acuité de la texture Cube tout en favorisant le resserrement des grains Cube autour de l'orientation  $\{100\}\langle 001\rangle$ .

Le niobium a un effet opposé à celui du soufre. En effet, de ces graphes, on conclut que la fraction de grains d'orientation Cube diminue avec l'ajout de niobium en faveur des grains d'orientations aléatoires et des macles de la Cube. De plus, la désorientation des grains Cube augmente avec le taux de niobium, tout comme la fraction de joints  $\Sigma 3$ . On s'aperçoit aussi d'un résultat qui peut être surprenant à savoir que la taille de grains augmente avec le taux de

niobium. En effet, ce résultat est contradictoire avec la majorité des études faites sur l'effet du niobium sur la taille de grains [33]. Le niobium est donc un élément néfaste pour la formation de la texture Cube à 1000°C parce qu'il dégrade cette texture.

Nous allons donner plus d'explications sur ces résultats dans les paragraphes qui suivent.

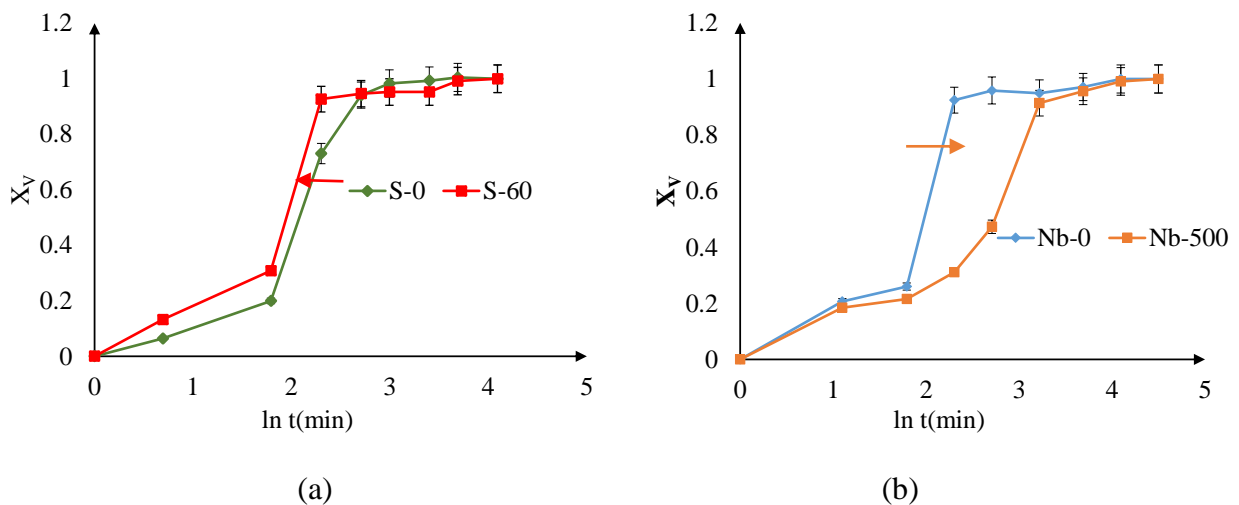
### III.2.1.3. Cinétiques de recristallisation

Dans le but de compléter les résultats précédents, la cinétique de recristallisation est étudiée pour différents échantillons. Deux échantillons S-0 et S-60 (avec 0 ppm et 60 ppm de soufre respectivement) sont choisis pour analyser l'effet du soufre sur la cinétique de recristallisation et deux autres Nb-0 et Nb-500 (avec 0 ppm et 500 ppm de niobium respectivement) sont choisis pour analyser l'effet du niobium. Pour cette étude, les échantillons écrouis sont maintenus à 600°C dans un four pendant différents temps compris entre 2 minutes et 1 heure. Les fractions recristallisées sont déterminées à partir des duretés Vickers mesurées, à l'aide de la formule suivante :

$$X_V = \frac{HV(\text{état état déformé}) - HV(t)}{HV(\text{état déformé}) - HV(\text{état complètement recristallisé})} \quad (\text{III.2})$$

$X_V$  est la fraction recristallisée et HV la dureté Vickers.

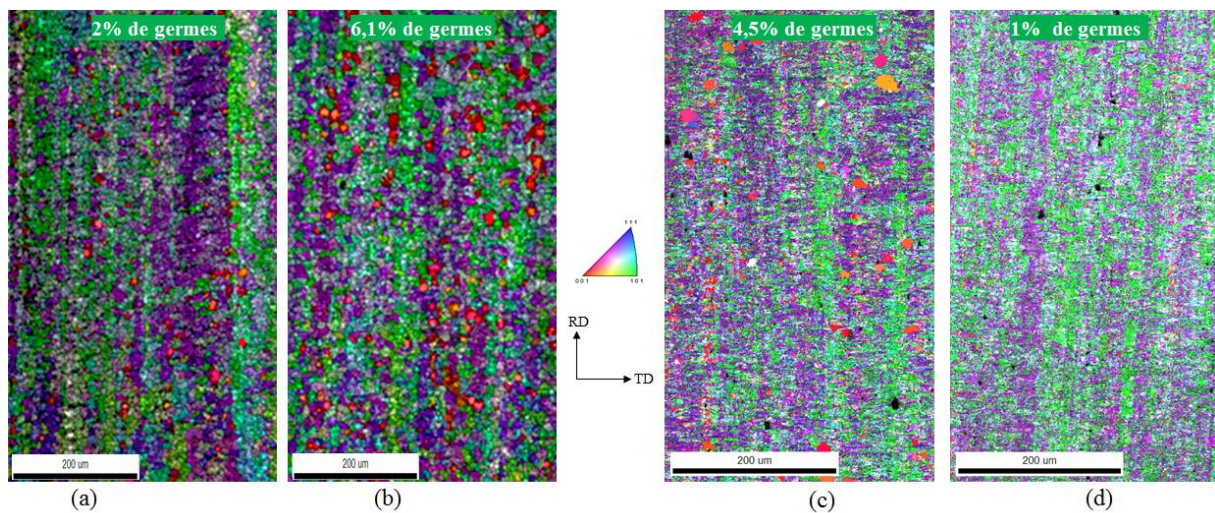
La figure III.9 présente les cinétiques des quatre échantillons. La courbe S-60 est légèrement décalée vers les faibles temps de recuit par rapport à la courbe S-0 (Figure III.9 a). Ceci signifie que l'échantillon avec soufre recristallise plus vite que l'échantillon sans soufre. Le soufre accélère donc la cinétique de recristallisation des tôles Fe48%Ni. Sur la figure III.9 b, il est observé qu'au contraire la courbe Nb-500 est largement en retard par rapport à la courbe Nb-0. Ainsi, contrairement au soufre, le niobium ralentit la recristallisation des alliages Fe48%Ni.



**Figure III.9** : Evolution de la fraction recristallisée (à 600°C) en fonction du temps, calculée à partir de la dureté Vickers. (a) Effet du soufre (S-0 : 0 ppm et S-60 : 60 ppm de soufre) et (b) effet du niobium (Nb-0 : 0 ppm et Nb-500 : 500 ppm de niobium).

### III.2.1.4. Germination de l'orientation Cube

Les résultats obtenus après complète recristallisation montrent que le soufre favorise la formation de la texture Cube alors que le niobium empêche et/ou ralentit la formation de cette texture. Pour aller plus loin dans la compréhension du développement de la composante Cube, il est indispensable d'étudier les premiers stades de la germination pour constater l'impact que peuvent avoir les éléments d'alliages sur les mécanismes de recristallisation. Pour ce faire, les traitements thermiques pratiqués sur les échantillons (voir figure III.3) sont stoppés (lors de la montée en température) à 600°C par une trempe à l'air afin de figer la recristallisation. On constate sur la figure III.10 représentant la cartographie des échantillons après trempe qu'ils ont tous commencé leur stade de germination, ceci étant perceptible par la couleur rouge (orientation Cube) des germes.



**Figure III.10** : Cartographies EBSD des échantillons Fe48%Ni dans les premiers stades de la germination. Echantillons avec (a) 0 ppm de soufre, (b) 60 ppm de soufre, (c) 0 ppm de niobium et (d) 500 ppm de niobium.

Néanmoins quelques remarques très importantes peuvent être faites sur les différentes cartographies. D'abord sur les deux premières, il y a plus de germes dans l'échantillon qui contient du soufre (6%) que dans l'échantillon sans soufre (2%). Pour les deux autres échantillons, on constate que celui qui contient du niobium a développé moins de germes (1%) que celui sans niobium (4,5%). Ces résultats confirment que le soufre facilite la germination de l'orientation Cube dans le Fe48%Ni contrairement au niobium qui joue le rôle d'inhibiteur de germination. Ces résultats sur la germination sont en parfait accord avec ceux sur les cinétiques de recristallisation. Le soufre et le niobium ont donc un effet antagoniste sur les processus de recristallisation dans les alliages Fe48%Ni.

### III.2.1.5. Discussion

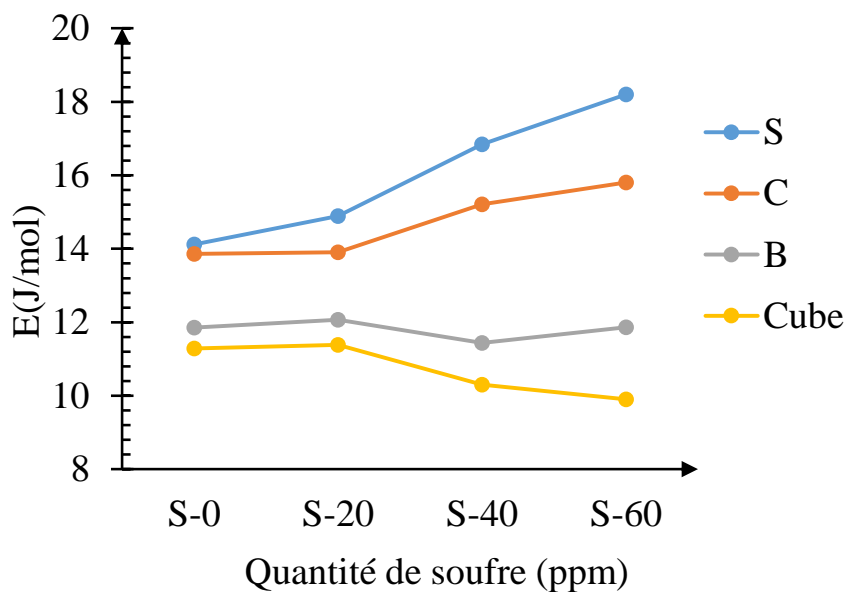
Le développement de la texture Cube dans les alliages FeNi a été étudié par plusieurs auteurs dans la littérature [17, 29, 61-63]. Cependant, il n'existe pas d'étude sur l'effet des éléments d'alliage sur la recristallisation et le développement de cette texture. Ces études existent néanmoins pour d'autres matériaux. Eickemeyer et al. [37] ont montré que le soufre peut interagir avec certains éléments comme l'argent et le molybdène dans les tôles Ni5%W durant la recristallisation et ainsi affecter la formation de la texture Cube. Dans sa thèse, Jakani a étudié l'effet des impuretés sur la recristallisation du cuivre tréfilé et a montré que le soufre diminuait la cinétique de recristallisation [36].

Pour le niobium, plusieurs études rapportent son rôle sur la recristallisation et la croissance des grains. Ces études mènent souvent au résultat que cet élément freine la recristallisation qu'il soit en solution solide ou précipité avec d'autres éléments [32, 34, 35].

Dans notre travail, nous avons vu que le soufre et le niobium avaient un impact significatif sur les mécanismes de recristallisation et le développement de la texture dans les alliages Fe48%Ni. Le soufre accélère la recristallisation et favorise le développement de la texture Cube contrairement au niobium qui a l'effet inverse. Pour expliquer ces résultats, nous nous sommes intéressés à l'énergie motrice en recristallisation c'est-à-dire l'énergie stockée par la microstructure durant la déformation.

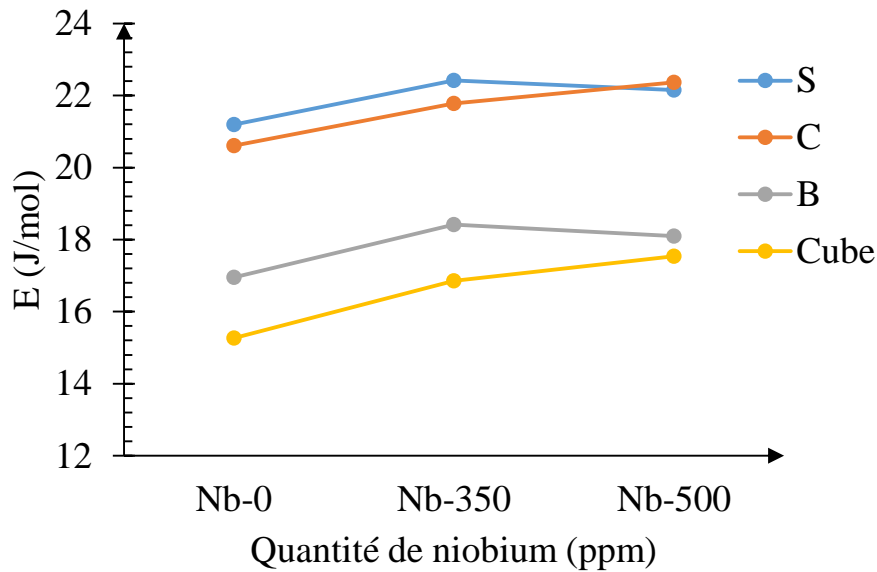
#### III.2.1.5.1. L'énergie stockée : énergie motrice de la recristallisation

A partir de la diffraction des neutrons et de l'EBSD (paramètre KAM), l'énergie stockée par les différentes composantes de déformation (B, C et S) et par l'orientation Cube est estimée selon les méthodes détaillées au chapitre 2. La figure III.11 montre l'énergie stockée, estimée via la diffraction des neutrons, dans les échantillons contenant du soufre (Figure III.11 a) et du niobium (Figure III.11 b).



(a)



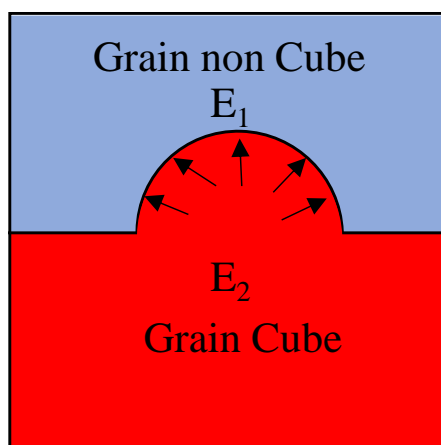


(b)

**Figure III. 11** : Energie stockée par les composantes B, C, S et Cube dans les états déformés des alliages Fe48%Ni contenant (a) 0 à 60 ppm de soufre et (b) 0 à 500 ppm de niobium, calculée à partir de la diffraction des neutrons.

On constate sur la figure III.11 a que l'énergie stockée par les composantes de déformation C et S augmente avec la quantité de soufre alors que celle des composantes B et Cube varie très peu. L'énergie de cette dernière reste toujours en dessous des autres énergies. On peut faire le même constat sur la figure III.11 b concernant l'évolution de l'énergie stockée de la composante Cube. Ce premier résultat est en accord avec ceux de la littérature qui expliquent pourquoi c'est l'orientation Cube qui se développe préférentiellement lors de la recristallisation [17].

En effet, rappelons que le mécanisme de germination SIBM [12] déjà évoqué au chapitre I, stipule d'une façon simpliste que lors de la recristallisation si deux grains avec des énergies stockées différentes sont séparés par un joint de grains, ce joint de grains migre préférentiellement vers le grain de plus forte énergie stockée en favorisant le développement du grain de plus faible énergie. Ainsi, il est normal que le grain d'orientation Cube de plus faible énergie stockée se développe aux dépens des autres grains de plus forte énergie (Figure III.12).



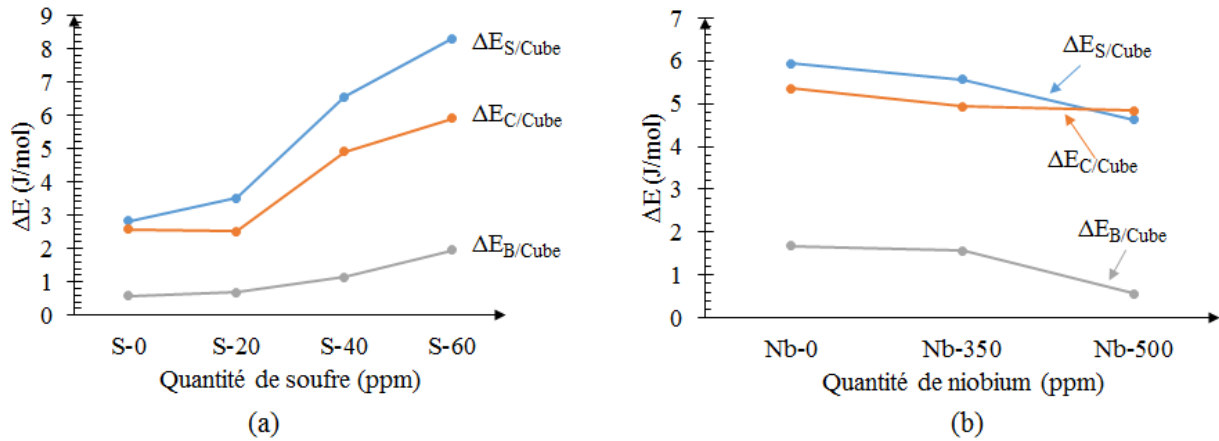
**Figure III.12** : Modèle de développement des grains d'orientation Cube d'énergie stockée  $E_2$  aux dépens des grains non Cube d'énergie stockée  $E_1$  ( $E_1 > E_2$ ).

Le tableau III.1 donne la fraction de grains d'orientation Cube dans les différents échantillons recristallisés. Deux déviations  $10^\circ$  (déjà utilisée sur la figure III.8) et  $7^\circ$  sont utilisés dans le but de mieux de confirmer les résultats et de mieux interpréter le rôle des éléments d'addition. On constate dans ce tableau que la fraction Cube augmente avec le taux de soufre et diminue avec le taux de niobium.

**Tableau III.1** : Fraction de grains d'orientation Cube dans les échantillons recristallisés.

Déviation	Fraction d'orientation Cube ( $^\circ$ )						
	S-0	S -20	S-40	S -60	Nb-0	Nb-350	Nb-500
$10^\circ$	98,4	99	99,9	99,7	99,9	98,8	97,2
$7^\circ$	90	92,6	94,7	95	94,7	87,7	84,3

Pour expliquer l'évolution de la fraction d'orientation Cube avec les taux de soufre et de niobium (Figure III.8 et Tableau III.1), nous avons calculé la différence d'énergie stockée  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{non\_Cube}} - E_{\text{Cube}}$ ) entre les composantes de déformations (non Cube) et l'orientation Cube puisque cette différence d'énergie est le moteur du développement de l'orientation Cube [17]. La figure III.13a montre la différence d'énergie en fonction du taux de soufre dans les échantillons. On constate qu'elle augmente avec la quantité de soufre, ce qui explique l'augmentation de la fraction Cube en fonction du taux de soufre.



**Figure III.13** : Variation de la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les composantes de déformation en fonction de la quantité (a) de soufre et (b) de niobium dans les échantillons.

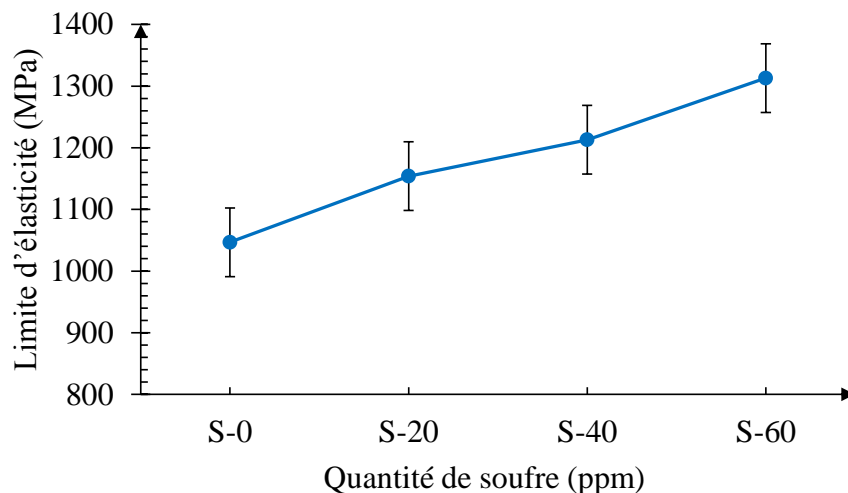
Le même travail a été fait sur les échantillons contenant le niobium (Figure III.13 b) et on constate une diminution de la différence d'énergie stockée avec le taux de niobium. Encore une fois, cette évolution explique la diminution de la fraction Cube avec le niobium.

### III.2.1.5.2. L'origine de la différence d'énergie stockée

Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats et comprendre d'où viennent ces différences d'énergie stockée en fonction des échantillons, nous avons mesuré la limite d'élasticité des échantillons à l'état déformé.

#### i. Les échantillons TD634 (avec différents taux de soufre)

La figure III.14 montre l'évolution de la limite d'élasticité des échantillons écrouis en fonction du taux de soufre. On constate qu'elle augmente avec le taux de soufre. Ceci reflète bien l'évolution globale de l'énergie stockée avec le taux de soufre.



**Figure III.14** : Evolution de la limite d'élasticité avec le taux de soufre dans les échantillons laminés à 99% (traction dans la direction de laminage).

Pour trouver l'origine de l'augmentation de la limite d'élasticité, nous nous sommes servis du modèle de durcissement déjà utilisé par d'autres auteurs [64-66] qui regroupe différentes contributions (Equation III.3) :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{SS} + \sigma_{jdg} + \sqrt{\sigma_{dislo}^2 + \sigma_{prec}^2} \quad (III.3)$$

avec  $\sigma_0$  la contribution de la friction du réseau,  $\sigma_{SS}$  le durcissement dû aux éléments en solution solide,  $\sigma_{jdg}$  la contribution de Hall et Petch (taille de grains),  $\sigma_{dislo}$  la contribution des dislocations et  $\sigma_{prec}$  la contribution des précipités.

#### **La contribution de la friction du réseau $\sigma_0$**

La friction du réseau encore appelée force de Peierls correspond à la résistance au glissement des dislocations dans le métal pur sans défaut. Cette force est relativement faible pour les matériaux CFC [67]. La formule suivante est utilisée pour le calcul :

$$\sigma_0 = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(\frac{-2\pi a}{b(1-\nu)}\right) \approx 10^{-4} \mu \quad (III.4)$$

où  $\mu$  ( $\approx 57$  GPa) est le module de cisaillement,  $\nu$  le coefficient de Poisson qui vaut environ 0,3 pour le Fe48%Ni,  $a$  ( $= 3,58$  nm) est le paramètre de maille et  $b$  ( $=0,253$  nm) le vecteur de Burgers.

#### **La contribution des éléments en solution solide $\sigma_{SS}$**

Le seul élément qui reste en solution solide est le manganèse en supposant que tout le soufre a précipité avec une partie du manganèse (voir paragraphe sur la contribution des précipités). La contribution est donnée par l'équation III.5 [64] :

$$\sigma_{SS} = KC^{2/3} \quad (III.5)$$

avec  $K$  ( $\approx 840$  MPa [64]) la constante de durcissement et  $C$  la concentration atomique en éléments en solution solide.

#### **La contribution de Hall et Petch $\sigma_{jdg}$**

C'est la contribution qui traduit l'influence de la taille des grains ou sous-grains sur le durcissement d'un matériau. Elle varie comme l'inverse de la taille de grains (Equation III.6) :

$$\sigma_{jdg} = \frac{k_{jdg}}{\sqrt{d}} \quad (III.6)$$

où  $d$  est la taille de grains (ou sous-grains dans cette étude) estimée à partir des cartographies EBSD et  $k_{jdg}$  est le facteur de proportionnalité que l'on considère souvent égal à  $\frac{\mu\sqrt{b}}{5}$ .

### **La contribution des dislocations $\sigma_{dislo}$**

Les interactions engendrées lors du mouvement des dislocations permettent de remonter à une contrainte critique d'écoulement qui augmente avec la densité des dislocations. La formule utilisée est donnée par l'équation III.7 [64, 66] :

$$\sigma_{dislo} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho_{dislo}} \quad (III.7)$$

M est le facteur de Taylor pris égal à 2,5 pour les matériaux texturés (ce qui est le cas de nos échantillons) et 3 pour les matériaux isotropes,  $\alpha$  ( $\approx 1/3$ ) est un facteur d'efficacité du durcissement induit par les dislocations et  $\rho_{dislo}$  est la densité de dislocations estimée à partir de la diffraction des neutrons (voir chapitre 2).

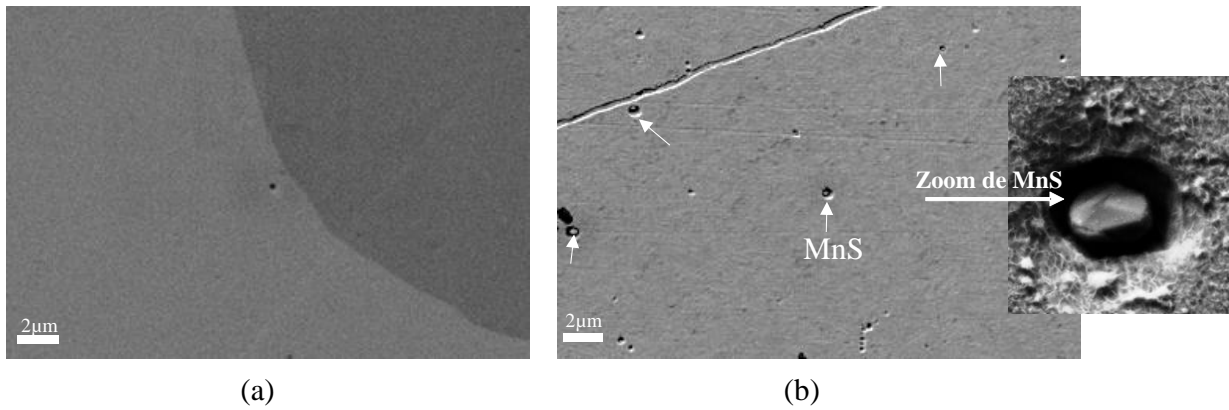
### **La contribution des précipités $\sigma_{prec}$**

Il est bien connu que la précipitation peut contribuer à durcir le matériau de façon significative. Deux mécanismes majeurs sont souvent suggérés pour expliquer le durcissement par précipitation [68] : le mécanisme d'Orowan qui consiste en un contournement du précipité par la dislocation qui laisse derrière elle une boucle de dislocation autour du précipité et le mécanisme de cisaillement qui dépend de la capacité pour une dislocation de pénétrer un précipité. Ces deux mécanismes dépendent à la fois de la structure cristallographique et de la taille du précipité. Cependant, comme il est très difficile de mettre en évidence des particules cisillées, on considère en général que la contribution des précipités dans le durcissement est principalement contrôlée par le mécanisme d'Orowan. Pour traduire le durcissement d'Orowan, dans cette étude nous avons utilisé la formule simplifiée suivante [69] :

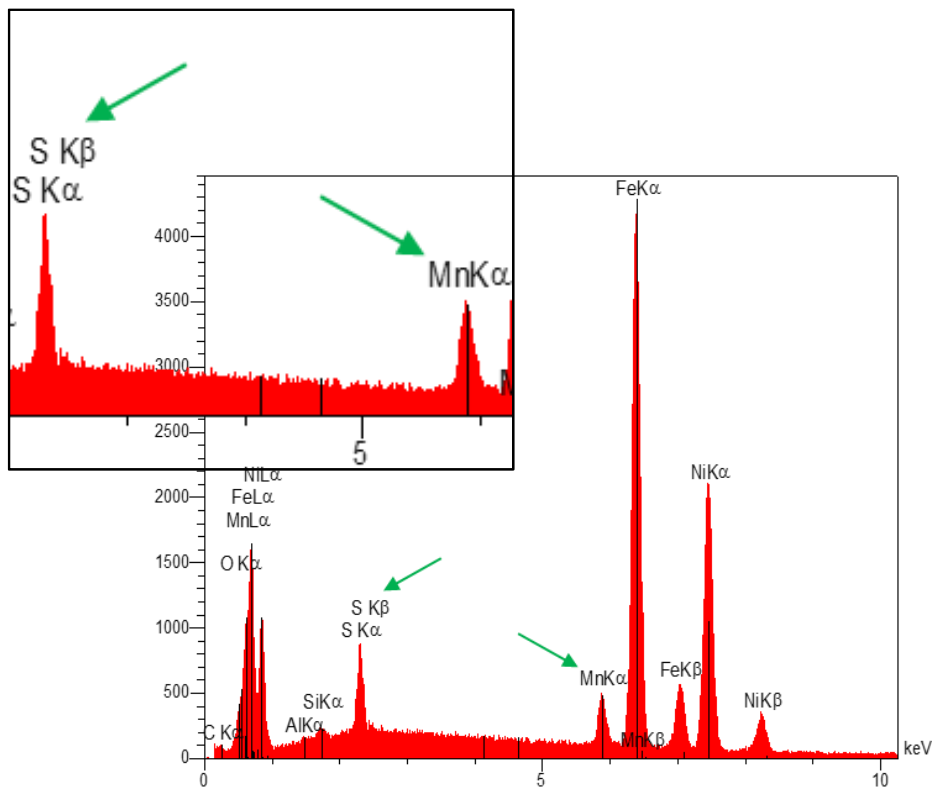
$$\sigma_{prec} = M\mu b \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{f_v}}{R} \quad (III.8)$$

où  $f_v$  est la fraction volumique des précipités et  $R$  le rayon moyen des précipités.

Pour tenir compte de la contribution des précipités dans le durcissement, des analyses MEB-EDS sont réalisées sur les échantillons recuits. On constate que les échantillons contenant du soufre présentent des précipités alors que les échantillons sans soufre n'en contiennent pas (Figure III.15). L'analyse EDS montre qu'il s'agit de précipités MnS (Figure III.16).

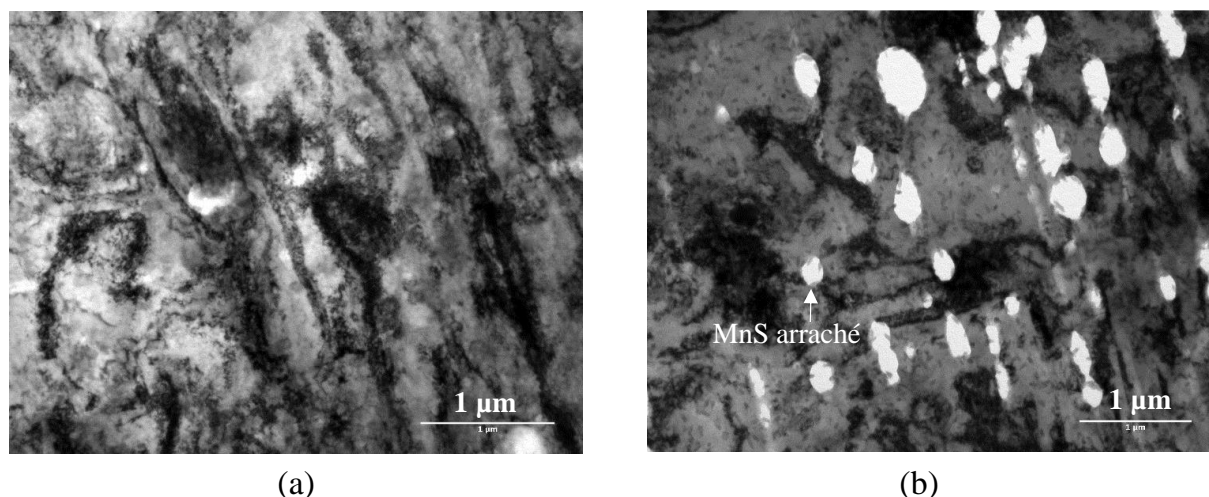


**Figure III.15** : Microstructures des échantillons recristallisés (a) TD634-1 (0 ppm de soufre) et (b) TD634-3 (40 ppm de soufre. Le manganèse précipite avec le soufre pour former les MnS (zoom).



**Figure III.16** : Spectre EDS des précipités présents dans les échantillons contenant du soufre (précipités MnS).

Nous avons confirmé la présence des précipités MnS dans les échantillons laminés contenant du soufre, mais cette fois-ci en MET (Figure III.17). On a constaté la présence de trous dont la taille correspond à celle des précipités observés dans les états recristallisés. On peut donc raisonnablement penser que ces trous contenaient des particules de MnS qui ont été arrachées par l'électropolissage lors de la préparation des lames minces.



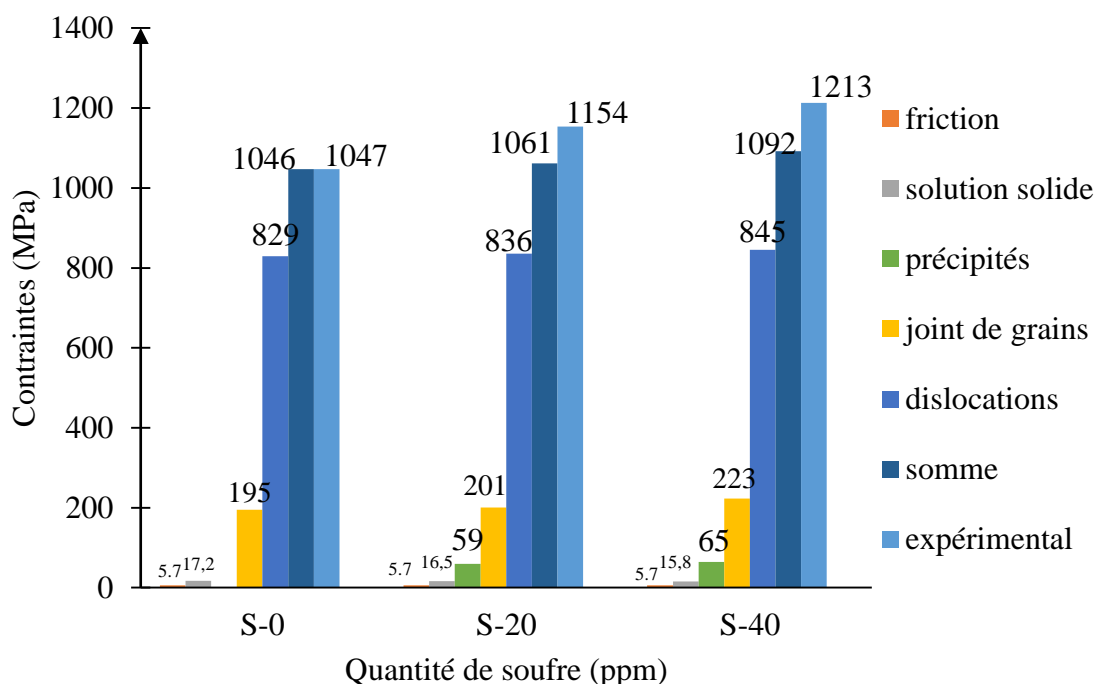
**Figure III.17** : Microstructures des échantillons laminés (a) TD634-1 (0 ppm de soufre) et (b) TD634-3 (40 ppm de soufre).

La taille et la fraction des précipités ont été déterminées à l'aide de la DNPA (Diffusion des Neutrons aux Petits Angles) et les résultats sont contenus dans le tableau III.2. On constate que ces deux paramètres augmentent avec le taux de soufre dans les échantillons. L'analyse détaillée des données DNPA permettant d'obtenir la taille et la fraction des précipités est décrite dans l'annexe 3.

**Tableau III.2** : Taille et fraction des précipités MnS dans les échantillons TD634.

Echantillon	S-0	S-20	S-40
Taille (nm)	10,8	13,2	15,2
Fraction (%)	0,00	0,03	0,0475

Sur la figure III.18, les différentes contributions au durcissement détaillées ci-dessus sont représentées. D'après le modèle utilisé, on constate que la limite d'élasticité est majoritairement due à deux contributions : la quantité de dislocations présentes avant traction et la taille des grains. Un autre résultat très important est que toutes les contributions augmentent avec le taux de soufre hormis la contribution de la friction du réseau qui reste constante et la contribution des éléments en solution solide qui décroît avec le soufre à cause de la précipitation. Sur le même graphe, il est montré que la limite d'élasticité expérimentale et celle obtenue par le modèle (somme des contributions) suivent la même évolution même si la limite d'élasticité obtenue par le modèle est légèrement inférieure à celle obtenue expérimentalement. Cette différence de résultats est sûrement liée aux différents paramètres utilisés dans le modèle et aux erreurs relatives aux mesures expérimentales.



**Figure III.18** : Comparaison des différentes contributions du modèle de durcissement par rapport au durcissement expérimental (contribution de la friction : 5,7 MPa).

En résumé, les résultats expérimentaux montrent que la limite d'élasticité augmente avec le taux de soufre suite à trois effets cumulés : celui de la précipitation qui reste mineur, celui de la taille de grains et celui de la densité de dislocations. De plus, ces effets ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tout d'abord la présence de précipités MnS multiplie les dislocations via le contournement d'Orowan. En conséquence, cette augmentation de la densité de dislocations engendre une diminution de la taille des sous grains avec le soufre impliquant l'augmentation de la contribution de la contrainte due aux joints de grains. Enfin, la légère contribution de la précipitation provient du fait que la fraction de MnS augmente plus rapidement que le diamètre des précipités induisant alors aussi un léger durcissement (Tableau III.2).

En conclusion sur cette partie concernant le soufre, il a été montré par quelques mécanismes métallurgiques que l'énergie stockée par l'alliage Fe48%Ni lors de son laminage à froid augmentait avec le taux de soufre contenu dans l'échantillon. Par ailleurs, on sait que la composante Cube stocke peu d'énergie. Ainsi, on comprend que l'écart d'énergie « Cube - Non Cube » augmente avec le soufre. Or, la fraction de grains Cube après la recristallisation dans les matériaux CFC augmente avec cette différence. Ceci explique que la fraction de grains Cube dans le Fe48%Ni de la présente étude est améliorée par le taux de soufre.

### ii. Les échantillons TD635 (avec différents taux de niobium)

Pour les échantillons contenant le niobium, les mesures de DNPA ne montrent pas de différence entre les différents taux de niobium (voir annexe 3). De ce résultat, on peut conclure



que le niobium ne précipite pas lors des traitements thermomécaniques, il agit en solution solide. Il n'y a donc pas d'effet de précipitation sur la densité de dislocations ni sur la taille de sous grains comme dans le cas du soufre. La légère diminution de la différence d'énergie stockée entre les composantes de laminage et l'orientation Cube (Figure III.13 b) est sûrement liée au fait que les dislocations dues au contournement d'Orowan sont de même quantité dans tous les échantillons (tous les échantillons contiennent 40 ppm de soufre et donc des précipités MnS sont formés) et que les échantillons sont écrouis de la même façon (l'énergie stockée est presque la même quel que soit le taux de niobium, Figure III.11 b). Par ailleurs, en solution solide, le niobium a tendance à se loger sur les joints de grains vu sa différence de taille (différence de rayons atomiques) et de masse volumique avec la matrice. La migration des joints de grains se trouve ainsi ralentie et donc la recristallisation, ce qui entraîne un ralentissement du développement de la texture Cube. La diminution de la fraction Cube avec le taux de niobium est donc principalement liée au phénomène de freinage des joints de grains par le niobium, la légère diminution de la différence d'énergie stockée ne pouvant pas à elle seule l'expliquer.

#### **III.2.1.5.3. Evolution des autres paramètres**

La figure III.8 montre que les autres paramètres microstructuraux évoluent avec la quantité de soufre et de niobium.

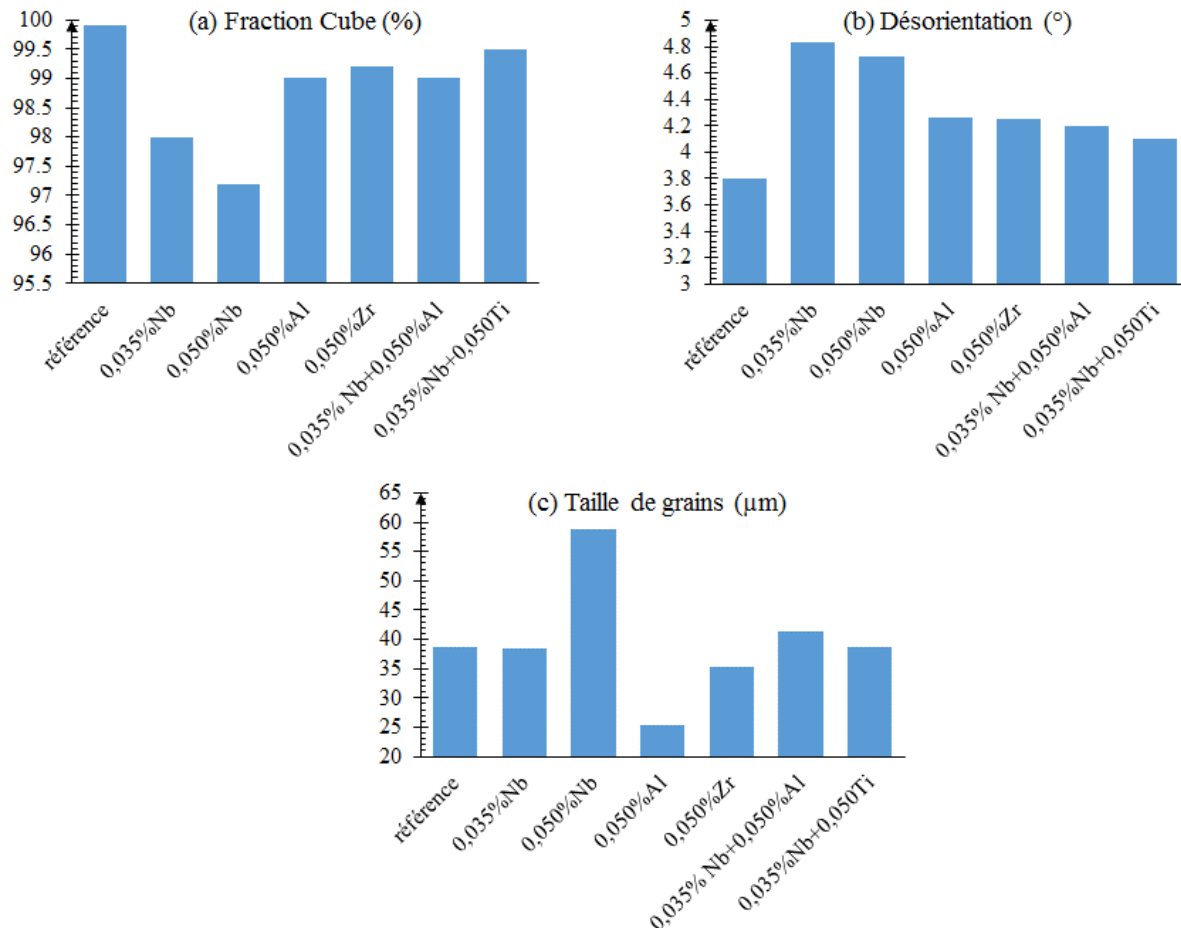
Avec l'ajout de soufre, la désorientation des grains Cube par rapport à l'orientation idéale diminue alors qu'avec l'ajout du niobium elle augmente. Ce résultat est directement lié à la germination. En effet, la désorientation des germes par rapport à l'orientation Cube idéale a été calculée et on montre que dans l'échantillon sans soufre la désorientation est plus élevée que dans les échantillons contenant du soufre (S-0 (8°) et S-60 (6,5°)). Dans l'échantillon sans niobium, la désorientation des germes est plus élevée que dans les échantillons contenant du niobium (Nb-0 (10°) et Nb-500 (8,5°)).

Dans les échantillons de Fe48%Ni recuits, la taille de grains diminue quand on ajoute du soufre et devient constante au-dessus de 20 ppm de soufre. En effet, dans les échantillons contenant du soufre, les germes étant plus nombreux (Figure III.10), la taille finale de grains est plus petite. La même explication peut être donnée pour les échantillons contenant du niobium, où la taille de grains après recristallisation augmente avec le taux de niobium. Nos résultats sont en accord avec ceux de Storozheva et al. [70] qui montrent que la taille des grains augmente avec le taux de niobium (100 à 220 ppm) dans un acier à bas carbone recristallisé à 790°C (après un laminage à froid de 70%).

Le dernier paramètre étudié est la fraction de macles. Il est montré sur la figure III.8 que la fraction de joints de macles  $\Sigma 3$  diminue avec le taux de soufre et augmente avec le taux de niobium après complète recristallisation. Ce résultat est sûrement lié à la taille des grains qui diminue avec le taux de soufre et augmente avec le taux de niobium. En effet, Baudin et al. [71] ont montré dans leurs travaux sur la recristallisation de fils de cuivre que la fraction de macles augmente avec la taille des grains, ce qui est en accord avec nos résultats.

### III.2.2. Effet des autres éléments d'addition sur le développement de la texture Cube

D'autres éléments tels que l'aluminium, le zirconium, le titane et la combinaison d'éléments ont aussi fait l'objet de notre étude. Pour ce faire, nous sommes partis d'une coulée de référence (TD634-3, avec 40 ppm de soufre) étudiée plus haut dans laquelle d'autres éléments ont été introduits (voir la quantité sur les graphes de la figure III.19).



**Figure III.19** : Caractéristiques des échantillons Fe48%Ni après recristallisation à 1000°C pendant 1 heure : effet des éléments d'addition (Référence = TD634-3 ; les autres échantillons correspondent à cette référence plus les éléments indiqués).

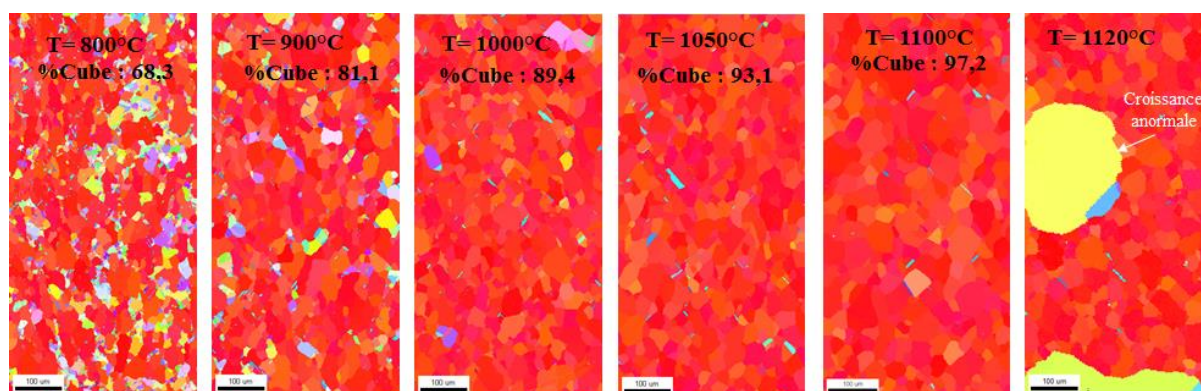
On constate que la fraction de Cube et la désorientation restent meilleures (plus grande fraction Cube et plus faible désorientation) pour l'échantillon de référence (Figures III.19 a et b). Le niobium dégrade très fortement la texture Cube (comme déjà vu plus haut) quand d'autres éléments comme l'aluminium, le zirconium et la combinaison des éléments ont un effet moins significatif. Pour étudier l'effet de l'aluminium et du titane, une nouvelle référence avec 0,035%Nb peut être considérée. Ainsi lorsqu'on ajoute de l'aluminium ou du titane dans cet échantillon (pour avoir respectivement référence+0,035%Nb+0,050Al et référence+0,035%Nb+0,050Ti), on constate que la texture Cube s'améliore par rapport à l'échantillon référence+0,035%Nb. L'aluminium et le titane tendent donc à compenser l'effet

négatif du niobium sur le développement de la texture Cube. Sur la figure III.19 c, la taille de grains des différents échantillons est estimée. L'échantillon contenant de l'aluminium présente la taille de grains la plus faible alors que celui contenant 0,05% de niobium a la taille de grains la plus élevée. Pour comprendre le rôle de l'aluminium sur la taille des grains, il conviendrait de faire une étude de l'évolution microstructurale de l'état déformé jusqu'à l'état recristallisé comme nous l'avons fait avec les échantillons contenant le soufre et le niobium.

### III.2.3. Optimisation de la texture Cube dans les alliages Fe48%Ni et choix de la meilleure coulée

Le but de cette partie est de trouver une coulée Fe48%Ni parmi celles étudiées (voir chapitre II), qui développe une texture Cube la plus accusée possible accompagnée d'une faible désorientation par rapport à l'orientation Cube idéale. Les éléments d'addition présents dans ces alliages ont pour rôle principal d'influencer le développement de la texture Cube.

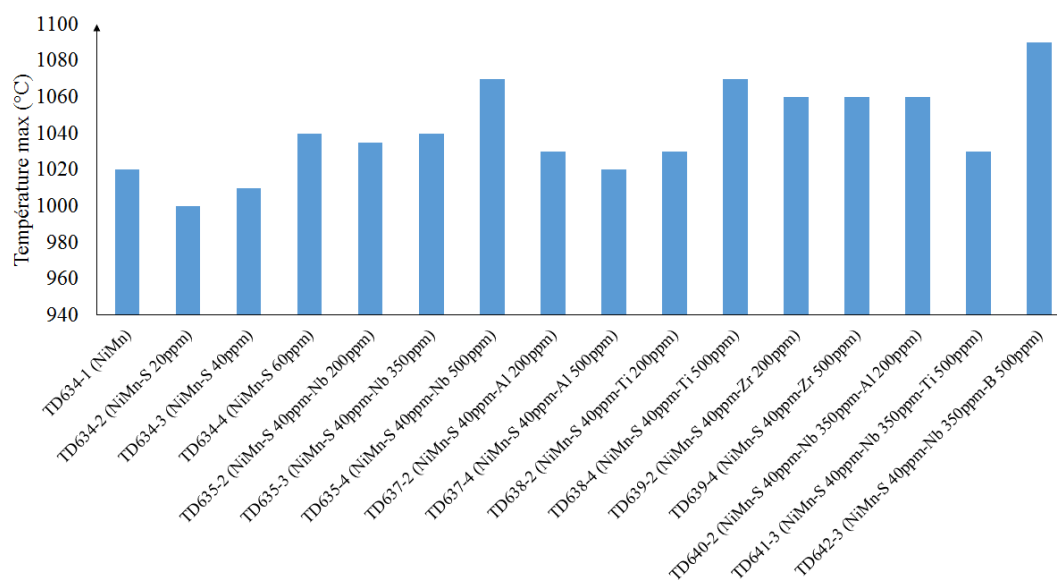
Par ailleurs, il est connu dans la littérature que la température joue un rôle important sur le développement de la texture Cube [72]. A titre d'exemple, des recuits sur un échantillon Ni5%W ont été réalisés à différentes températures. La figure III.20, qui décrit les cartographies EBSD des échantillons après recristallisation, montre que la fraction de grains d'orientation Cube augmente avec la température. De plus, il est constaté qu'à partir d'une certaine température (> 1100°C), il y a apparition d'une croissance anormale et donc de la dégradation de la texture Cube. En conséquence, pour optimiser la texture Cube, il est important de monter à des températures élevées ne dépassant toutefois pas celle qui déclenche la croissance anormale.



**Figure III.20** : Cartographies EBSD (distribution des plans  $\{hkl\}$ /(DL,DT)) des échantillons Ni5%W recuits à différentes températures.

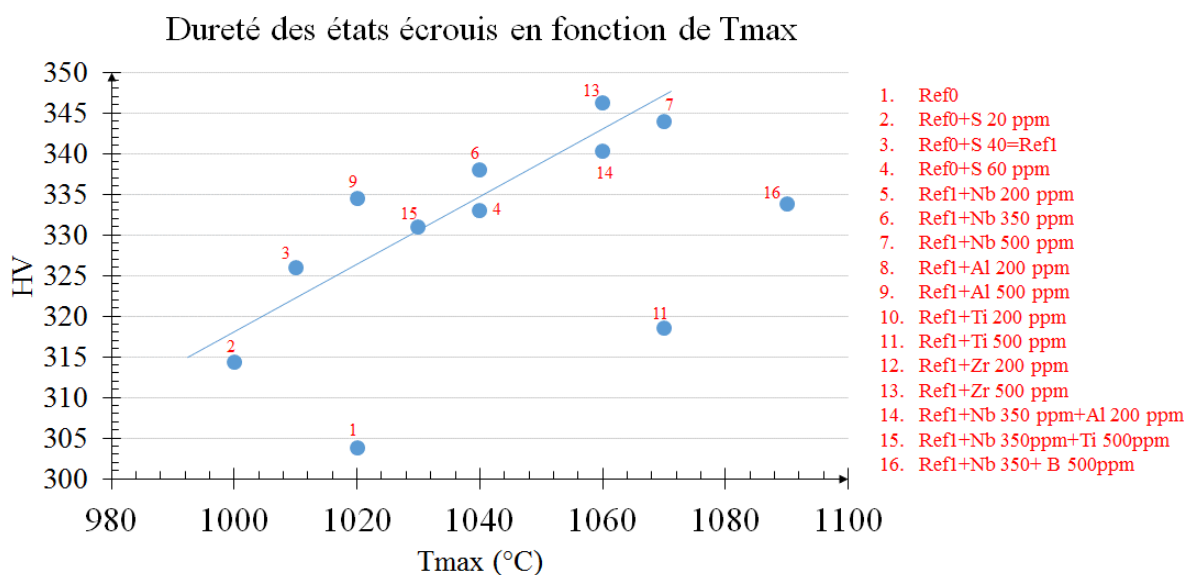
Dans un premier temps, la température maximale de recuit sans déclenchement de la croissance anormale ( $T_{max}$ ) des alliages Fe48%Ni est donc déterminée (les recuits sont faits selon la figure III.3 avec un maintien en température de 4h). La figure III.21 montre les résultats obtenus. On constate que cette température varie en fonction des coulées et donc des différents éléments chimiques présents dans ces coulées. Les coulées contenant le niobium et le titane présentent les plus hautes températures maximales alors que les échantillons contenant

seulement le soufre comme élément d'addition présentent les plus faibles valeurs de Tmax hormis la coulée TD634-4. Le niobium, le titane mais aussi le zirconium ont donc tendance à retarder le déclenchement de la croissance anormale et ce résultat est accord avec la littérature [73]. Ces résultats sont aussi en accord avec ce que nous venons de montrer concernant l'effet du niobium sur le « blocage » des joints de grains. L'effet de la synergie entre les différents éléments est difficile à analyser, néanmoins on peut noter que l'ajout de bore dans la coulée contenant 350 ppm de niobium, augmente notablement Tmax.



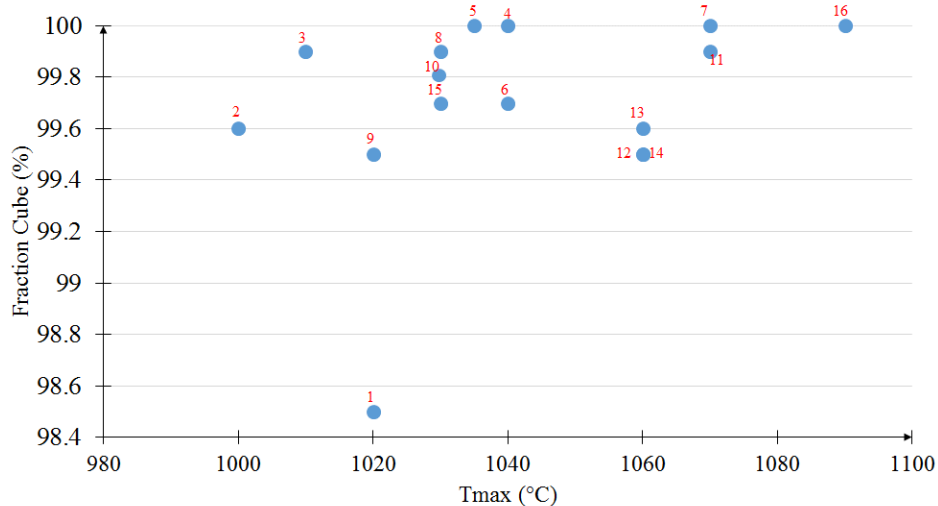
**Figure III.21** : Température de recristallisation maximale avant apparition de la croissance anormale des échantillons Fe48%Ni.

A la suite de cette étape, la dureté des échantillons à l'état écroui a été mesurée. En effet, les éléments d'addition peuvent agir individuellement ou sous forme de précipités en freinant la recristallisation et en empêchant le déclenchement de la croissance anormale (en augmentant Tmax). Leur effet peut être mesuré à partir de la dureté, et donc de la limite d'élasticité (voir calcul plus haut dans le même chapitre). On peut en effet penser que Tmax augmente avec la dureté des échantillons. C'est pourquoi nous avons représenté sur la figure III.22 la dureté en fonction de Tmax. On observe d'une manière générale que les coulées avec les duretés les plus élevées permettent de monter plus haut en température sans déclencher la croissance anormale. Pour simplifier la représentation, un numéro a été attribué à chaque coulée (Ref0=TD634-1 et Ref1=TD634-3).



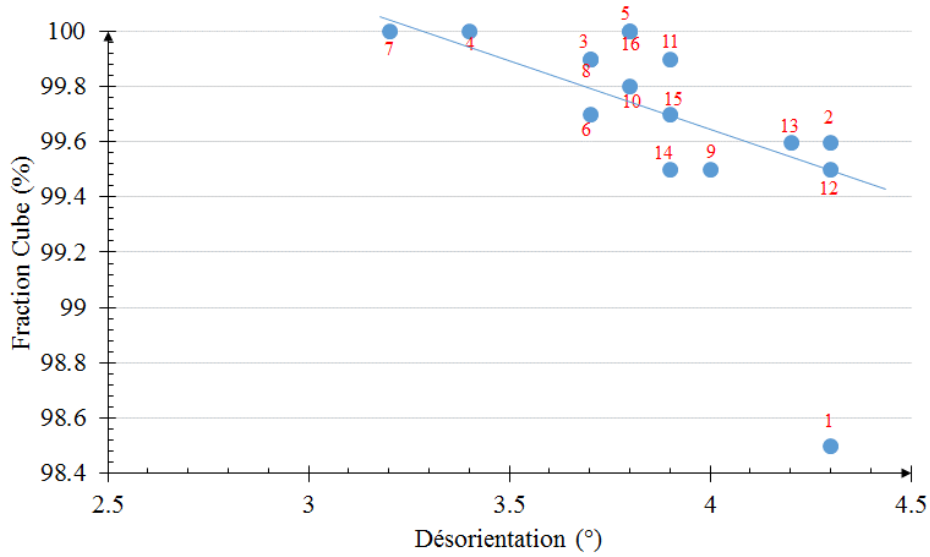
**Figure III.22** : Dureté Vickers des échantillons Fe48%Ni à l'état laminé de 98% en fonction de la température de recuit maximale avant croissance anormale.

De même, à la température Tmax de chaque coulée, la texture de recristallisation est caractérisée. La figure III.23 montre qu'à Tmax toutes les coulées présentent une grande fraction de grains Cube ( $\geq 98,5\%$ ). Certaines coulées atteignent 100% de texture Cube (5, 4, 7 et 16). Cependant, il n'y a pas de relation directe entre Tmax et la fraction de Cube.



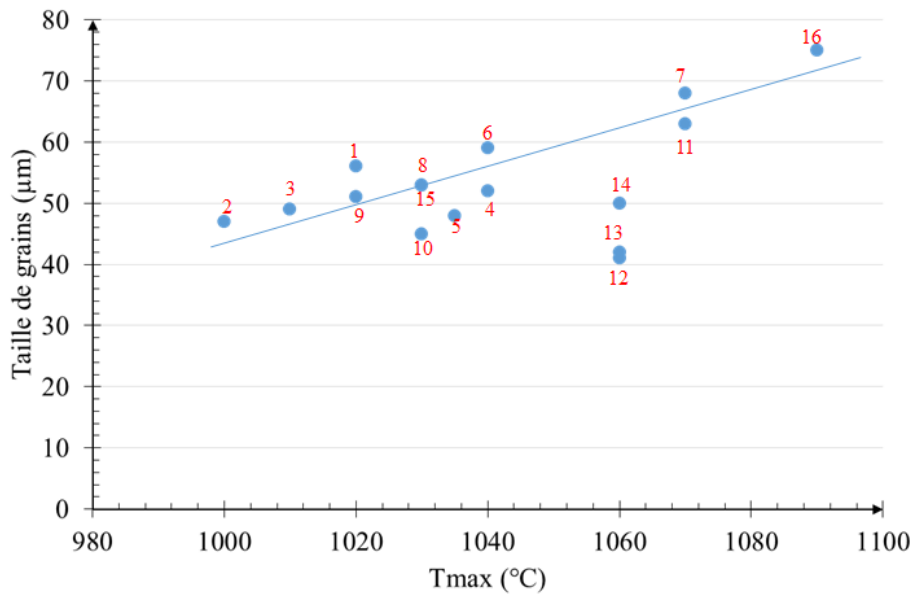
**Figure III.23** : Fraction de grains Cube des échantillons Fe48%Ni recristallisés à leur différente valeur de température Tmax.

Bien que l'optimisation de la fraction de grains Cube soit le principal objectif, il est aussi important de diminuer la déviation de ces grains par rapport à leur position idéale. C'est ainsi que sur la figure III.24 décrit la fraction de grains Cube en fonction de leur désorientation moyenne. On constate que d'une façon générale l'augmentation de la fraction Cube s'accompagne de la diminution de leur désorientation.



**Figure III.24** : Fraction de grains Cube à Tmax des échantillons Fe48%Ni en fonction de leur désorientation par rapport à l'orientation Cube idéale pour les différentes coulées.

En plus des paramètres étudiés ci-dessus, la taille de grains après recristallisation à Tmax a aussi été calculée. Il est montré sur la figure III.25 que la taille de grains est plus élevée pour les échantillons qui présentent de fortes valeurs de Tmax.



**Figure III.25** : Taille de grains moyenne des échantillons Fe48%Ni recristallisés à leur Tmax en fonction de Tmax.

En résumé, en augmentant la température de recuit jusqu'à Tmax (température la plus élevée avant de déclencher la croissance anormale), on obtient le meilleur taux de Cube accessible pour une coulée donnée, avec une Cube la moins dispersée possible. Ceci s'accompagne cependant d'une augmentation de la taille de grains pouvant aller jusqu'à 75μm pour la coulée à plus gros grains.

Toutes les coulées étudiées ont pu être optimisées en termes de texture Cube en les traitant thermiquement à T<sub>max</sub>. Cependant le choix des coulées présentant les meilleures caractéristiques s'est limité à trois coulées, la coulée 7 (TD635-4=Ref1+Nb 500 ppm), la coulée 4 (TD634-4=Ref0+S 60 ppm) et la coulée 16 (TD642-3=Ref1+Nb 350 ppm+B 500 ppm). Ces coulées présentent les bons compromis suivants :

- Les meilleures fractions d'orientation Cube à leur T<sub>max</sub> (100% pour les trois),
- Les faibles désorientations à leur T<sub>max</sub> (3,2°, 3,4° et 3,8° respectivement),
- Les T<sub>max</sub> les plus élevées permettant de repousser la croissance anormale et d'augmenter ainsi la fraction de Cube,
- De fortes tailles de grains permettant de limiter les pertes magnétiques (68 µm, 52 µm et 75 µm respectivement),
- Les limites d'élasticité élevées (duretés) pouvant contribuer au renforcement mécanique des tôles.

Ces trois coulées mériteraient d'être élaborées industriellement afin de confirmer leurs caractéristiques.

### **III.3. Rôle de l'atmosphère de recuit sur le développement de la texture Cube dans les alliages Ni5%W**

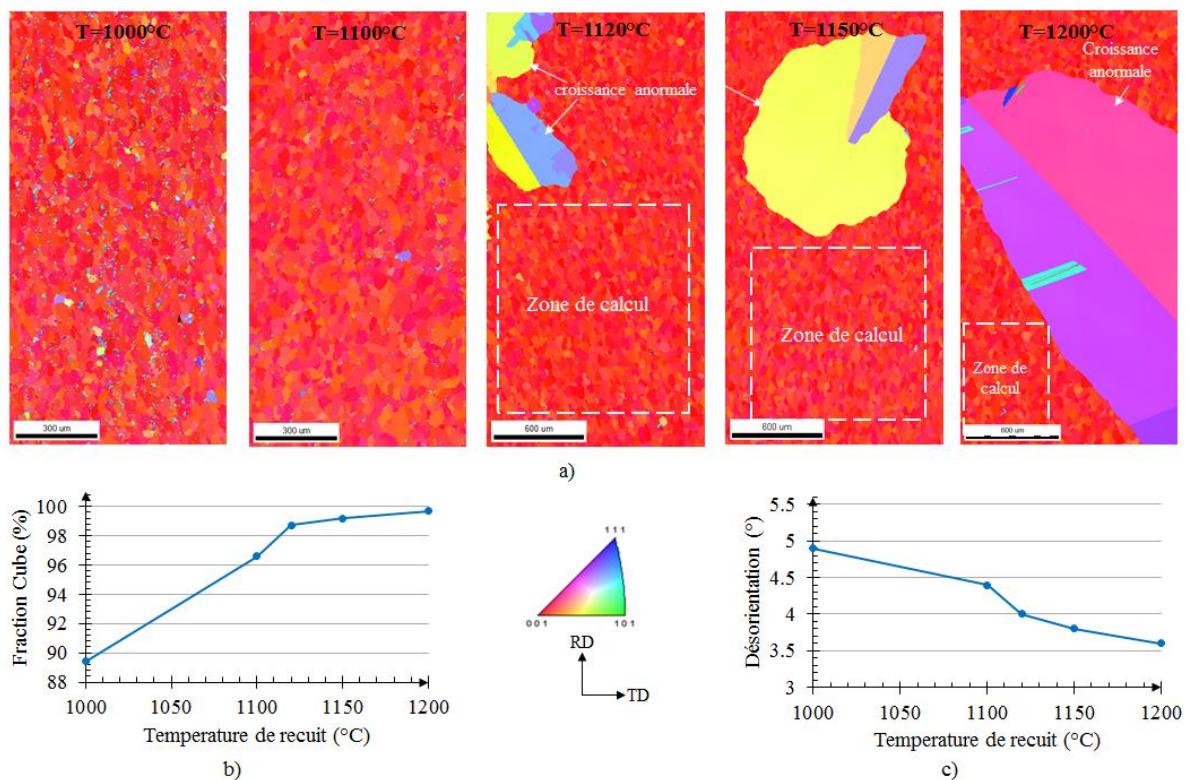
Cette partie s'inscrit dans le cadre de l'optimisation de l'hypertexturation Cube dans les substrats pour dépôts par épitaxie. Pour cette partie, nous avons utilisé l'alliage Ni5%W mais celui-ci présente les mêmes mécanismes de développement de la texture Cube que le Fe48%Ni. L'étude présentée dans cette partie a d'ailleurs été transposée aux alliages Fe48%Ni et les résultats obtenus vont dans le même sens.

Dans la plupart des cas, des atmosphères spécifiques de recuit sont utilisées durant le recuit pour protéger la surface des échantillons de l'oxydation. Ce sont des atmosphères inertes comme l'argon qui empêchent la surface de l'échantillon de réagir avec son environnement, mais aussi des atmosphères réductrices comme l'hydrogène qui réduisent les oxydes des surfaces. On peut donc penser que ces atmosphères auront aussi un effet sur la mobilité des joints de grains et donc sur les textures de recristallisation. Cependant, il n'existe pas beaucoup d'études sur le rôle de l'atmosphère de recuit sur la recristallisation et le développement des textures. Néanmoins, quelques études ont été faites sur des sujets connexes. Ainsi Zhirov et al. [74] ont montré dans leur étude que l'hydrogène accélère la restauration dans un alliage de palladium. Witte et al. [75], de leur côté, ont récemment étudié l'effet de l'atmosphère de recuit sur la recristallisation de l'alliage Ni5%W et ont montré que l'atmosphère Ar-5%H<sub>2</sub> favorise le développement de la croissance anormale alors que l'argon peut freiner ce développement.

Dans cette partie, nous comparons l'effet de deux atmosphères de recuit, l'hydrogène et l'argon sur la texture finale de recristallisation de l'alliage Ni5%W.

### III.3.1. Recuit sous hydrogène

Les traitements de recuit sont effectués entre 1000°C et 1200°C durant 1 heure sur des tôles (épaisseur : 80 µm) de Ni5%W laminées de 98%. La figure III.26 présente les cartographies EBSD des échantillons recristallisés à différentes températures. On montre sur cette figure que la fraction de grains d'orientation Cube croît avec l'augmentation de température. Néanmoins, on constate aussi, à partir d'une certaine température (1120°C), le déclenchement de la croissance anormale des grains d'orientations aléatoires. En se limitant aux zones de la cartographie qui ne contiennent pas de grains de taille anormale, on montre que la fraction de grains Cube augmente (89,4% à 1000°C et 99,7% à 1200°C) et que la désorientation des grains Cube par rapport à leur orientation idéale décroît (4,9° à 1000°C et 3,6° à 1200°C) avec la température (Figure III.26). Ces résultats sont similaires à ceux présentés sur le Fe48%Ni. Idéalement, il faudrait donc pouvoir augmenter la température au-delà de 1100°C mais sans déclencher la croissance anormale afin d'améliorer la texture Cube.



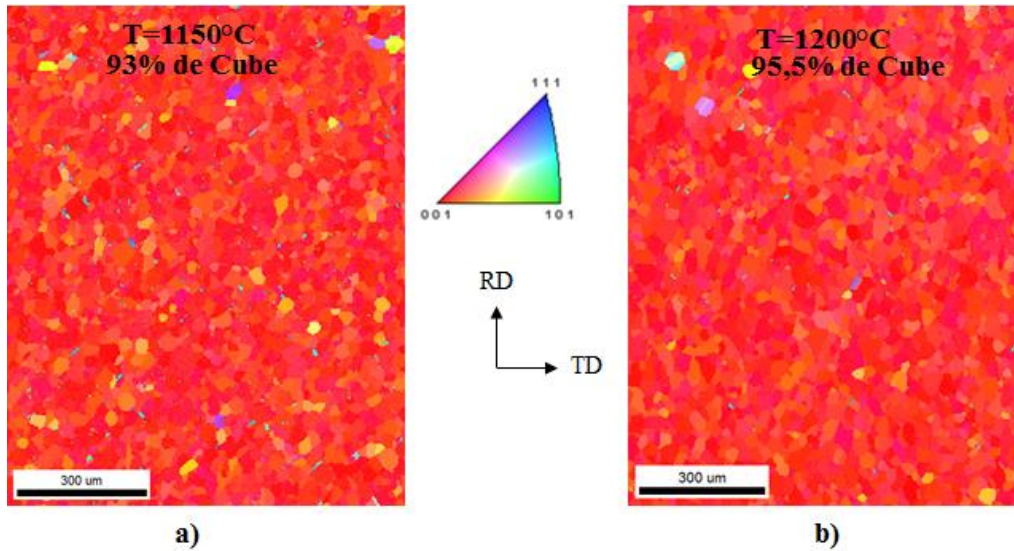
**Figure III.26 :** (a) Cartographies EBSD (distribution des plans  $\{hkl\}$ //(DL, DT)) des échantillons recristallisés sous hydrogène à différentes températures, (b) évolution de la fraction de grains Cube et (c) désorientation moyenne des grains Cube avec la température.

Ainsi, puisqu'il est rapporté dans la bibliographie [75] que l'argon pouvait retarder l'apparition de la croissance anormale, les résultats obtenus ci-dessus sont comparés à ceux obtenus après recuit dans une atmosphère d'argon.



### III.3.2. Recuit sous argon

Les traitements thermiques sont réalisés à 1150°C et 1200°C pendant une heure. La figure III.27 présente les cartographies EBSD des échantillons après recristallisation. Comme sous hydrogène, la fraction de grains d'orientation Cube augmente avec la température (93% à 1150°C et 95,5% à 1200°C) et la désorientation diminue avec celle-ci (5,1° à 1150°C et 4,8° à 1200°C).



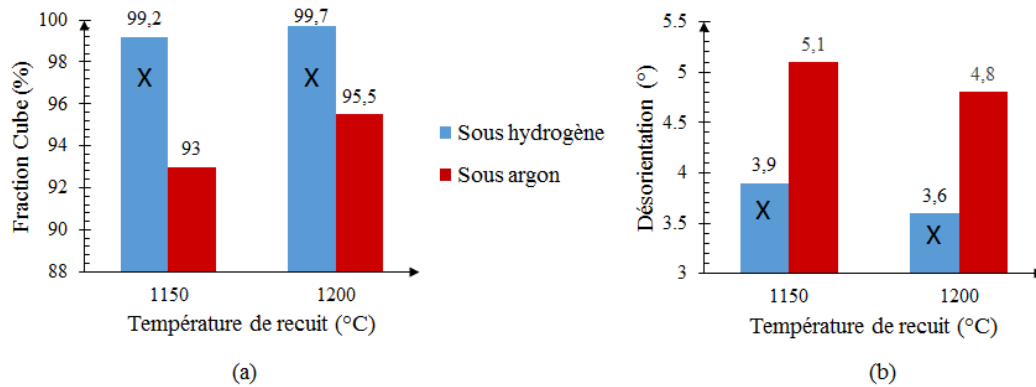
**Figure III.27 :** Cartographies EBSD (distribution des plans  $\{hkl\} // (DL,DT)$ ) des échantillons recristallisés sous argon à (a) 1150°C et (b) 1200°C.

Néanmoins, la fraction maximale d'orientation Cube sous argon de 95,5% indique qu'il reste encore des grains d'orientations aléatoires et des macles dans la microstructure. On constate de plus que, contrairement au recuit sous hydrogène, la croissance anormale n'est pas déclenchée même à 1200°C.

### III.3.3. Discussion

#### III.3.3.1. Effet comparé de l'hydrogène et de l'argon sur le développement de la texture Cube

Pour comparer l'effet des deux atmosphères hydrogène et argon sur le développement de la texture Cube, deux températures 1150°C et 1200°C sont choisies. Sur la figure III.28, la fraction de grains Cube et la désorientation sont comparées. Il est montré qu'à une température donnée, la fraction de grains Cube est supérieure dans les échantillons recuits sous hydrogène et que la désorientation est plus faible dans ces échantillons comparés à ceux recuits sous argon. Cette figure montre de même que les échantillons recuits sous argon n'ont pas encore déclenché la croissance anormale jusqu'à 1200°C alors que sous hydrogène, les échantillons développent une croissance anormale (barres cochées sur les graphes).



**Figure III.28 :** (a) Fraction de grains Cube et (b) désorientation des grains Cube par rapport à l'orientation Cube idéale des échantillons recristallisés sous hydrogène et sous argon à 1150°C et 1200°C. X indique que les échantillons présentent de la croissance anormale.

A travers ces résultats, il est clair que l'hydrogène favorise le développement de la texture Cube et accélère le déclenchement de la croissance anormale des grains non Cube. Dans la littérature, différents auteurs ont montré que l'hydrogène augmente la mobilité des joints de grains durant la recristallisation [25, 74, 76]. L'augmentation de la mobilité entraîne l'accélération de la cinétique de recristallisation, ce qui a pour conséquence le développement rapide des grains d'orientation Cube qui ont un avantage de croissance durant la recristallisation primaire à cause de leur faible énergie stockée par rapport aux composantes de déformation. La croissance anormale des grains aléatoires observée lorsque les recuits sont effectués sous hydrogène a pour origine les joints de grains à grand angle entre l'orientation Cube et les orientations aléatoires. Les HAGB possèdent une mobilité élevée comparés aux joints de grains à faible angle qui séparent les différents grains Cube (Cube et proches Cube) qui restent quasi-bloqués durant la recristallisation [4]. L'hydrogène favorise la diffusion des atomes en raison de sa conductivité thermique élevée mais aussi réduit tout oxyde qui pourrait bloquer le mouvement des HAGB. En conséquence, les orientations non Cube (ou aléatoires) croissent anormalement aux dépens des orientations Cube. Le phénomène inverse pourrait se passer c'est-à-dire la croissance anormale des grains Cube, mais ceux-ci, même s'ils « mangent » leur voisin non-Cube se retrouveront très vite bloqués par un voisinage très faiblement désorienté (texture pinning [27]) (LAGB).

Contrairement à l'hydrogène, l'argon ne facilite pas le développement de la texture Cube mais retarde le déclenchement de la croissance anormale. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'argon est un gaz inerte, c'est-à-dire qu'il ne réagit pas avec l'échantillon mais le protège seulement des réactions à sa surface. Witte et al. [75] expliquent que la pression partielle d'oxygène est élevée dans le four sous argon par rapport à l'Ar5%H<sub>2</sub>. Ce résultat peut être facilement justifié par le fait que l'hydrogène réduit l'oxygène. L'oxygène présent dans l'atmosphère d'argon diffuse à l'intérieur des joints de grains HAGB et limite leur mouvement. Ainsi, ce freinage des joints de grains par l'oxygène peut avoir deux conséquences : d'abord la

diminution de la cinétique de recristallisation impactant le développement de la texture Cube et ensuite le blocage de la croissance anormale.

### III.3.3.2. Optimisation de la texture Cube par combinaison de deux atmosphères

Dans le but de développer une hypertexture Cube tout en évitant le déclenchement de la croissance anormale, un double traitement est proposé (Figure III.29). Ce traitement thermique consiste dans un premier temps à faire le recuit de l'échantillon sous hydrogène à 1100°C, température où la croissance anormale n'est pas encore déclenchée sous hydrogène. Le recuit sous hydrogène a pour but de faciliter le développement d'une grande fraction de grains Cube. Après ce recuit sous hydrogène, l'échantillon est trempé sous air puis recuit dans un second temps sous argon à 1200°C dans le but faire croître la fraction de grains Cube sans déclencher la croissance anormale.

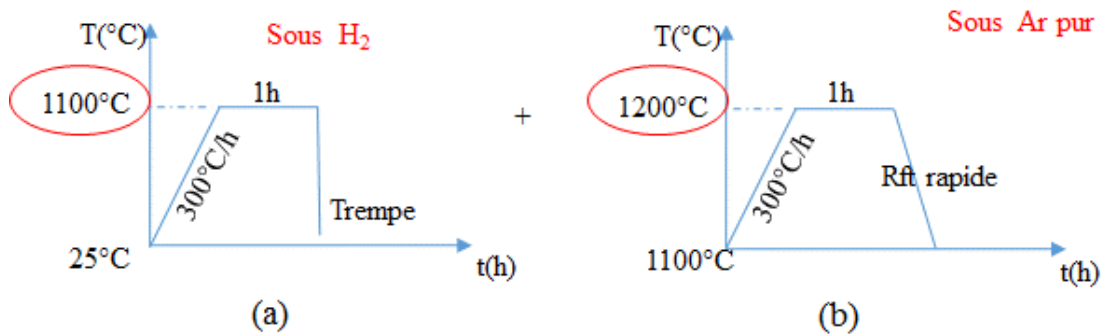


Figure III.29 : Traitements thermiques combinés sous deux atmosphères (a) d'hydrogène puis (b) d'argon.

Les résultats présentés sur la figure III.30 montrent que la texture Cube est fortement améliorée par ce double traitement tout comme sa désorientation. Ce résultat est de loin le meilleur de ceux obtenus sous des atmosphères individuelles.

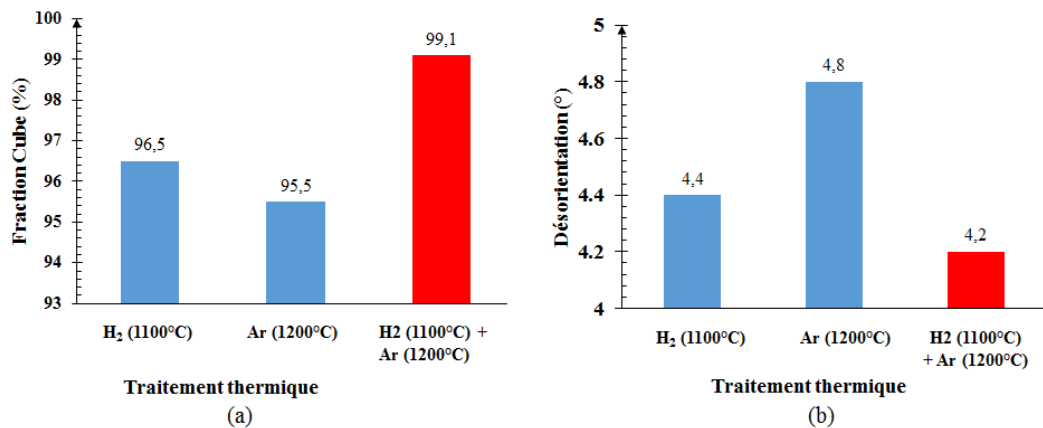


Figure III.30 : (a) Fraction de grains Cube et (b) désorientation des grains Cube obtenues sous différentes atmosphères de recuit.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs cheminements pour optimiser la texture Cube à la surface des substrats Fe48%Ni et Ni5%W. Les échantillons sont d'abord fortement laminés, condition bien connue dans la littérature pour former la texture Cube mais insuffisante pour le développement d'une hypertexture Cube.

Dans un premier temps, nous avons étudié le rôle des éléments d'addition sur le développement de la texture Cube dans les substrats Fe48%Ni, les deux principaux éléments étant le soufre et le niobium. Le soufre favorise le développement de la texture Cube via la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les composantes de laminage qui augmente avec le taux de soufre dans les coulées, les précipités MnS étant à l'origine de cette augmentation via le mécanisme d'Orowan. Le niobium, connu comme étant un élément lourd se loge dans les joints de grains et ralentit le développement de la texture Cube comparativement au soufre.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de l'atmosphère de recuit sur le développement de la texture Cube et nous avons montré que l'hydrogène favorise le développement de la texture Cube par rapport à l'argon. Cependant, la croissance anormale se déclenche plus rapidement sous hydrogène (à partir de 1120°C) alors que sous argon on atteint des températures très élevées (1200°C) sans déclencher de croissance anormale. Pour développer une forte fraction de grains Cube et en même temps pour éviter la croissance anormale, nous avons réalisé avec succès un double traitement thermique d'abord sous hydrogène jusqu'à 1100°C pour faciliter le développement de la texture Cube et sous argon à 1200°C ensuite pour éviter la croissance anormale et augmenter la fraction de grains Cube.

# CHAPITRE IV

# Chapitre IV : Caractérisation et optimisation de l'état de surface des substrats pour l'épitaxie

## Introduction

L'état de surface des substrats à la fin du recuit est le second impératif à améliorer après l'hypertexturation. En effet, bien que le substrat soit fortement texturé Cube, si la surface est rugueuse et présente certaines impuretés l'épitaxie des couches supérieures ne sera pas homogène. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons seulement à l'état de surface des substrats Ni5%W et aux dépôts de la première couche tampon  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) (voir structure du câble supraconducteur à l'introduction générale) afin de comprendre l'influence du substrat sur la qualité du dépôt.

## IV.1. Etat de surface des substrats Ni5%W

### IV.1.1. Défauts de surface

Deux coulées Ni5%W différentes sont étudiées : une coulée produite par EVICO (société Allemande), qui est la meilleure actuellement en terme d'industrialisation et une coulée produite par APERAM (Imphy, France) encore dans la phase d'optimisation industrielle. L'état de surface des substrats issus de ces coulées après recristallisation est présenté sur la figure IV.1.

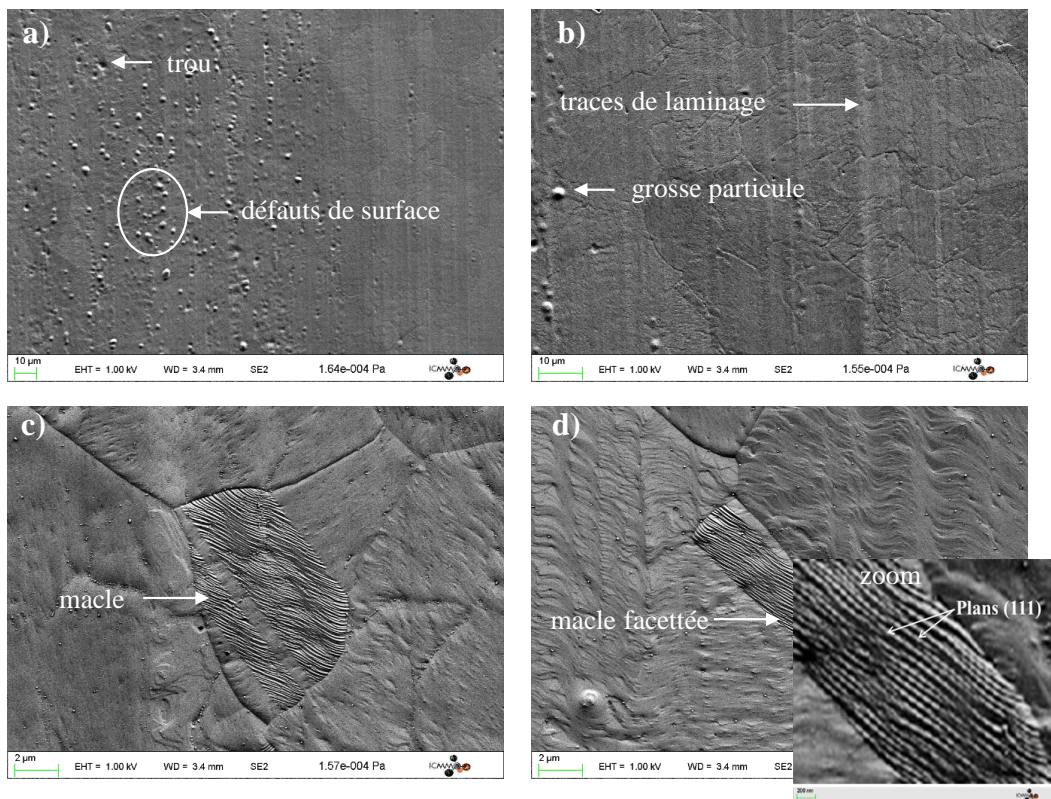
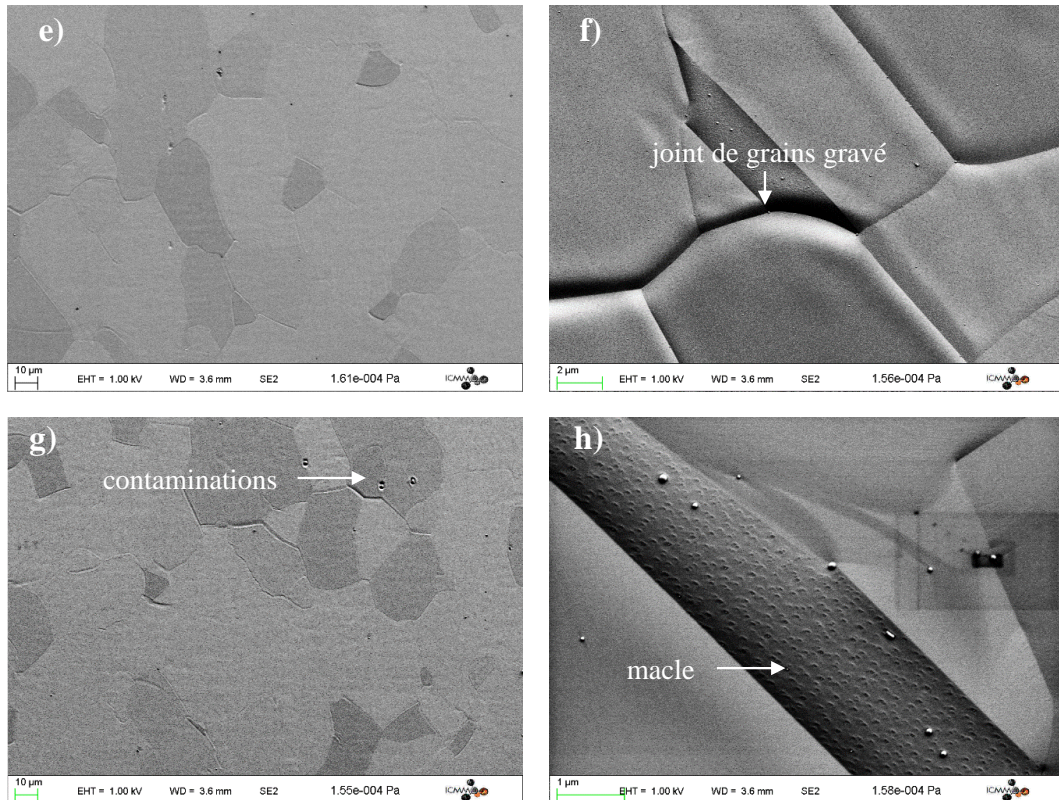


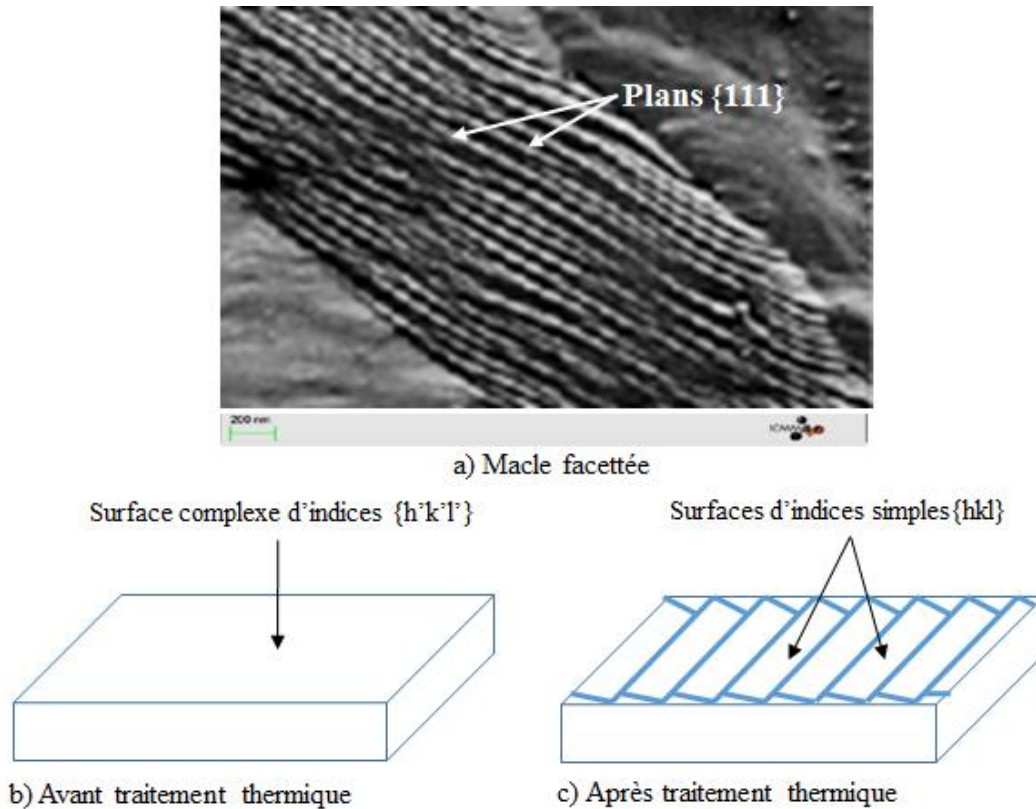
Figure IV.1 : (a-d) Micrographies MEB de la surface des substrats Ni5%W APERAM.



**Figure IV.1 (suite) :** (e-h) Micrographies MEB de la surface des substrats Ni5%W EVICO.

Les observations faites sur les surfaces des substrats montrent qu'il existe plusieurs problèmes pouvant avoir une influence néfaste sur l'épitaxie de la couche tampon LZO. Sur les substrats APERAM (Figure IV.1 a-d), on observe des trous, des particules, des traces de laminage et des macles facettées. Sur les substrats EVICO (Figure IV.1 e-h), il existe quelques défauts, mais moins nombreux, que pour les substrats APERAM, on observe quelques macles et des joints de grains gravés. Tous ces défauts ont différentes origines, certains sont issus des étapes de laminage (rugosité des rouleaux de laminoirs) et des traitements thermiques.

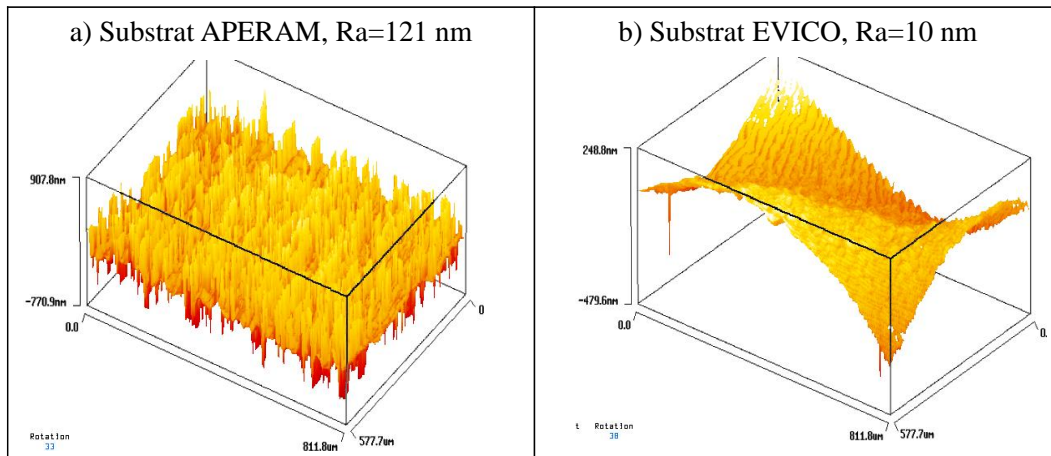
Le facettage des macles peut avoir pour origine les traitements thermiques à hautes températures. En effet, lorsque les recuits se font à des températures élevées, deux effets viennent modifier la stabilité des surfaces des échantillons à savoir la formation des défauts par agitation thermique et le facettage. Les surfaces singulières (surfaces d'indices simples) sont celles qui présentent l'énergie superficielle minimale, elles restent pratiquement stables à des températures élevées. Toute surface réelle complexe (plan de macle par exemple) tendra donc à évoluer vers la formation de facettes constituées de surfaces d'indices simples (0 ou 1) (Figure IV.2), donc de moindre énergie superficielle, même au prix d'une augmentation de surface [77]. Nous avons ainsi montré par indexation OIM que les facettes observées sur les macles correspondent aux plans  $\{111\}$ , plans d'indices simples.



**Figure IV.2 :** Modèle de facettage de la macle : a) surface complexe d'indices  $\{h'k'l'\}$  avant traitement thermique et b) surface complexe facettée en surfaces d'indices simples après traitement thermique.

#### IV.1.2. La rugosité des substrats

Tous les défauts observés contribuent à l'augmentation de la rugosité de la surface des substrats. Le profilomètre optique est utilisé pour caractériser cette rugosité des substrats. La figure IV.3 présente le profil de surface des deux substrats. Le substrat APERAM est très rugueux avec une rugosité arithmétique  $R_a$  de 121 nm alors que celle de l'échantillon EVICO est beaucoup moins élevée avec une rugosité  $R_a$  de 10 nm.

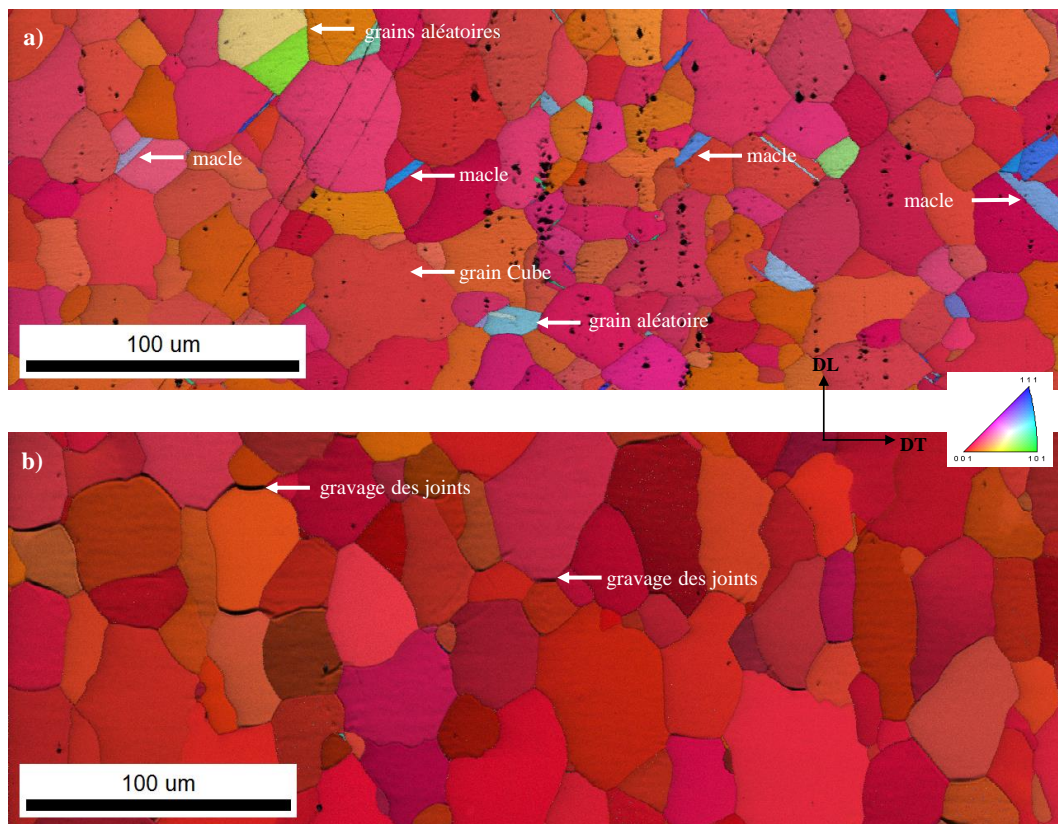


**Figure IV.3 :** Clichés de profilomètre optique de la surface des substrats a) APERAM et b) EVICO.



### IV.1.3. La texture cristallographique

Pour compléter les résultats sur l'état de surface tout en déterminant la texture des substrats, la technique EBSD est utilisée. Sur les cartographies EBSD (Figure IV.4), la microstructure des substrats est bien visible. On constate la présence de plusieurs défauts de surface, de plusieurs macles, de plusieurs grains aléatoirement orientés sur le substrat APERAM. Sur le substrat EVICO en revanche, le seul défaut marquant est le gravage de certains joints de grains (HAGB). La taille moyenne des grains dans le substrat APERAM (31  $\mu\text{m}$ ) est inférieure à la taille moyenne des grains dans le substrat EVICO (52  $\mu\text{m}$ ). Le substrat EVICO est plus texturé Cube (99,2% avec 10° de dispersion) que celui d'APERAM (91%).



**Figure IV.4** : Cartographies EBSD des substrats a) APERAM et b) EVICO - Distribution des plans  $\{hkl\} // (DL, DT)$ .

## IV.2. Epitaxie de la couche tampon LZO sur les substrats Ni5%W

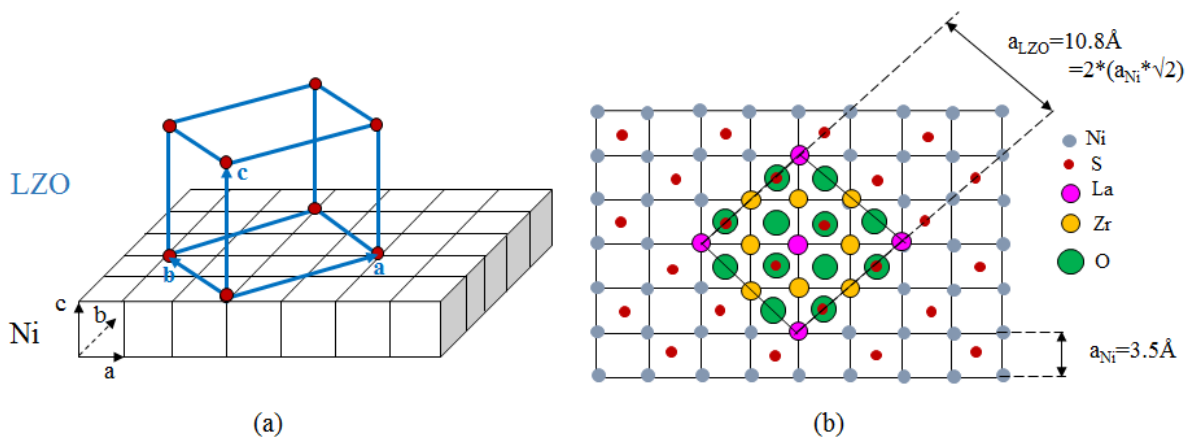
Dans cette partie, nous étudions les dépôts d'oxyde LZO sur les deux substrats Ni5%W caractérisés plus haut. Ces dépôts ont été réalisés au centre de recherche CRETA de Grenoble. Les caractéristiques spécifiques de l'oxyde LZO à l'origine de son utilisation comme couche tampon dans la technologie des câbles supraconducteurs sont décrites dans le paragraphe suivant.

### IV.2.1. La couche tampon LZO

Plusieurs études sur le dépôt de l'oxyde LZO en tant que couche tampon sur les substrats Ni5%W sont rapportées dans la littérature [78, 79]. Le dépôt peut être fait par la technique

MOD (Metal Organic Decomposition) ou par la technique CSD (Chemical Solution Deposition). Le composé LZO présente un bon compromis en termes de paramètre de maille non seulement avec le substrat Ni5%W mais aussi avec le supraconducteur YBaCuO. En effet, il est proche de celui du Ni5%W (désaccord de maille de 7,7%) et de celui de l'YBaCuO (désaccord de maille de 1,05%). Par ailleurs, il offre une bonne barrière de diffusion contre le nickel et l'oxygène permettant de protéger le substrat de l'oxydation. Enfin, c'est un matériau réfractaire (point de fusion à 2200°C). Ces caractéristiques permettent d'obtenir des interfaces stables entre le substrat et l'oxyde et entre l'oxyde et le supraconducteur.

L'épitaxie de l'oxyde LZO sur le substrat Ni-5%W s'effectue avec une rotation de 45° autour de l'axe c de la maille cristallographique de LZO par rapport à celle du substrat Ni5%W. Ainsi, la couche tampon reproduit la texture du substrat à 45° près (Figure IV.5 a). L'épitaxie de la couche tampon sur le substrat LZO n'est pas triviale. En effet, le procédé fait intervenir une interaction entre deux surfaces qui ont des propriétés chimiques et électriques très différentes. La germination de la couche est favorisée par la ségrégation en surface du soufre en solution solide dans l'alliage Ni-5%W, ou encore par un traitement de sulfuration sous H<sub>2</sub>S [80]. Une fine sur-structure C(2×2) de soufre se forme spontanément à la surface du substrat métallique lors du traitement de texturation. Cette sur-structure favorise les liaisons S-O avec la couche d'oxyde et donc la nucléation du film de LZO (Figure IV.5 b). Si le traitement de sulfuration est incomplet et que la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte de soufre (<40%), la couche a tendance à croître suivant des directions cristallographiques non souhaitées [81].



**Figure IV.5** : Représentation du modèle de nucléation de l'oxyde LZO sur la surface du substrat Ni5%W avec la sur-structure de soufre C(2×2), (a) en 3D et (b) en 2D.

## IV.2.2. Caractérisation des dépôts LZO sur les substrats Ni5%W

### IV.2.2.1. Etat de surface des couches LZO

L'état de surface des couches LZO a été analysé par MEB. La figure IV.4 présente les résultats obtenus quand les dépôts sont faits sur le substrat Ni5%W APERAM (Figure IV.6 a) et sur le substrat EVICO (Figure IV.6 b).

La couche LZO sur le substrat APERAM présente plusieurs défauts. On observe des grosses particules, des zones bombées (ou cloqués) et des rayures. Ces défauts rendent la couche LZO très rugueuse. Par simple observation, on constate que l'épitaxie n'est pas réussie sur le substrat APERAM.

Sur la couche LZO du substrat EVICO en revanche, on observe une surface beaucoup plus propre et moins rugueuse. Vu la faible épaisseur de la couche LZO déposée (100 nm), les joints de grains gravés du substrat sont révélés. Plus localement, on montre que la structure du LZO est colonnaire et poreuse, ce qui confirme les résultats de Caroff [80] dans le cadre de ses travaux de thèse sur un sujet similaire. A l'intérieur de cette structure colonnaire de l'oxyde LZO, il existe des petites zones non poreuses et beaucoup plus lisses qui seraient des défauts.

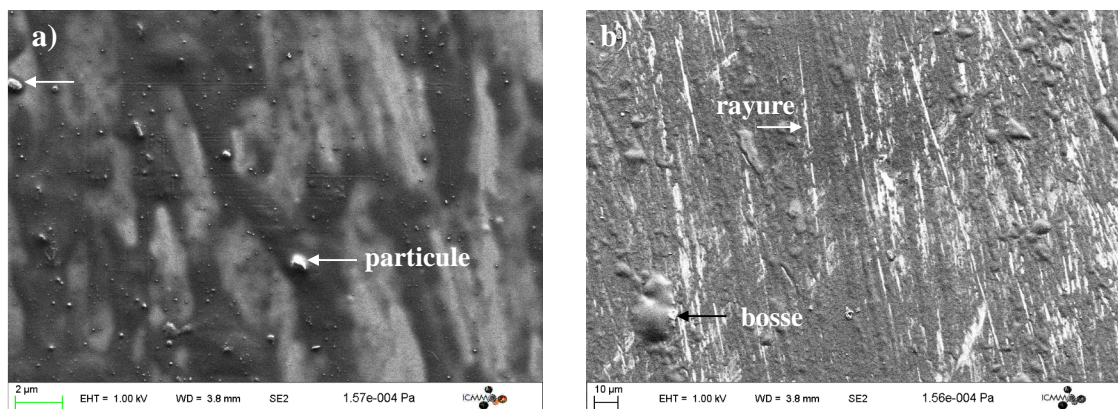


Figure IV.6 : Image MEB de la couche LZO sur le substrat Ni5%W APERAM. a) Présence de particules et b) de bosses.

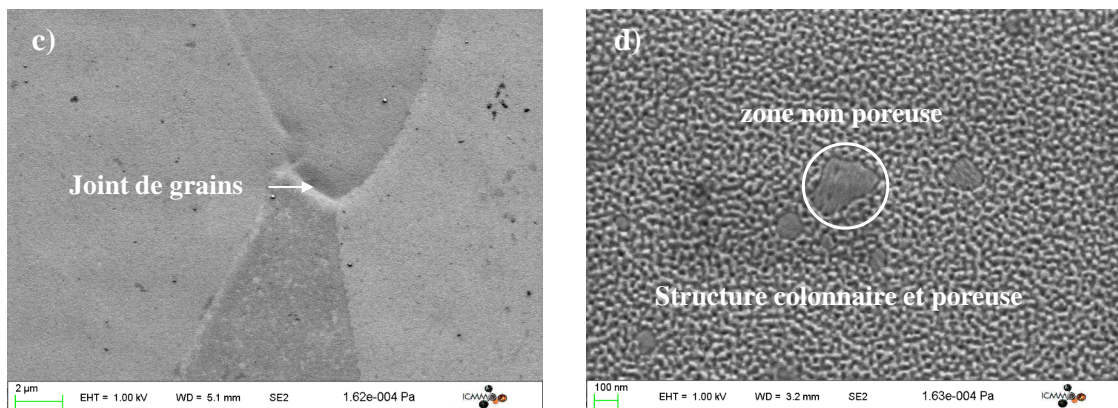


Figure IV.6 (suite) : Image MEB de la couche LZO sur le substrat Ni5%W EVICO. c) Joints gravés et d) structure colonnaire et poreuse.

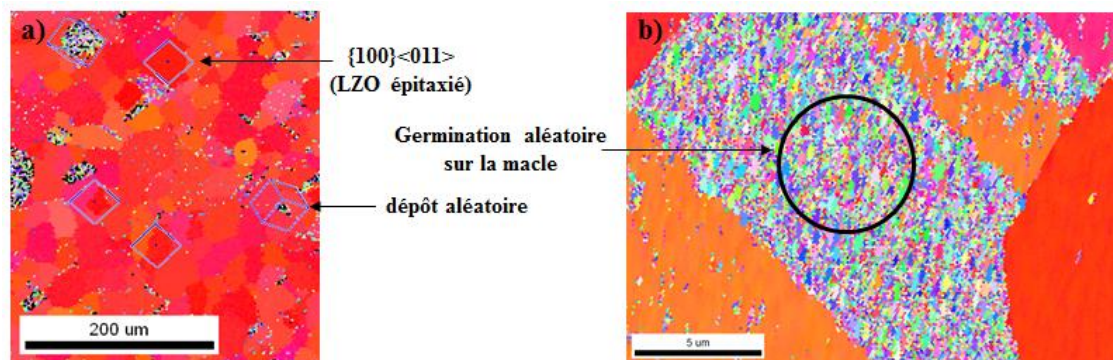
#### IV.2.2.2. Texture des couches LZO

Afin de mieux analyser et quantifier l'épitaxie LZO sur les substrats Ni5%W, il est impératif de compléter l'étude par l'analyse EBSD des couches LZO. La texture du substrat étant d'orientation Cube  $\{100\}\langle 001\rangle$ , en cas d'épitaxie de l'oxyde LZO avec le substrat, la

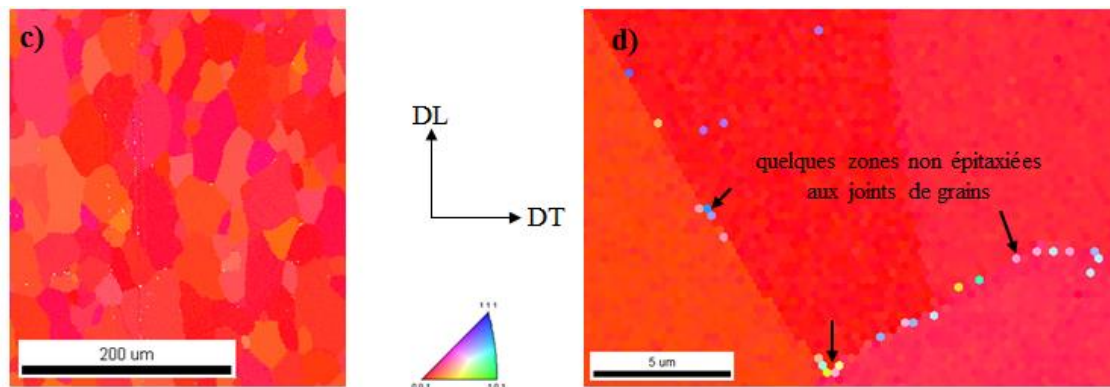
texture doit être du type  $\{100\}\langle 011\rangle$  parce que l'épitaxie s'effectue avec une rotation de  $45^\circ$  (Figure IV.3).

Sur la figure IV.7 (a-b) sont représentées les cartographies EBSD de l'oxyde LZO sur le substrat APERAM. Il est montré qu'une grande partie de la couche LZO est en épitaxie avec le substrat (couleur rouge) et qu'une partie non négligeable de la couche s'est déposée de façon aléatoire sur le substrat. Le lien entre le substrat et la non épitaxie de l'oxyde étant le principal objectif de cette étude, nous avons étudié les zones non épitaxiées. Il ressort que la « non-épitaxie » est due en premier lieu aux défauts cristallographiques (macles) et aux grains aléatoirement orientés dans le substrat Ni5%W avant dépôt. C'est ainsi qu'on peut observer sur la figure IV.7 (b) que la germination sur la macle est complètement aléatoire. A l'aplomb d'autres zones comme les joints de grains ou les zones contenant des particules et des bosses, la germination est aussi aléatoire.

Sur la figure IV.7 (c-d) concernant le dépôt LZO sur le substrat Ni5%W EVICO, l'épitaxie est quasi-parfaite. On observe néanmoins qu'au niveau des joints de grains du substrat, il y a quelques zones non épitaxiées.



**Figure IV.7** : Cartographies EBSD de la couche LZO sur le substrat Ni5%W APERAM, a) sur une grande zone et b) sur une petite zone (dépôt LZO aléatoire sur la macle).



**Figure IV.7 (suite)** : Cartographies EBSD de la couche LZO sur le substrat Ni5%W APERAM, (c) sur une grande zone et (d) sur une petite zone.

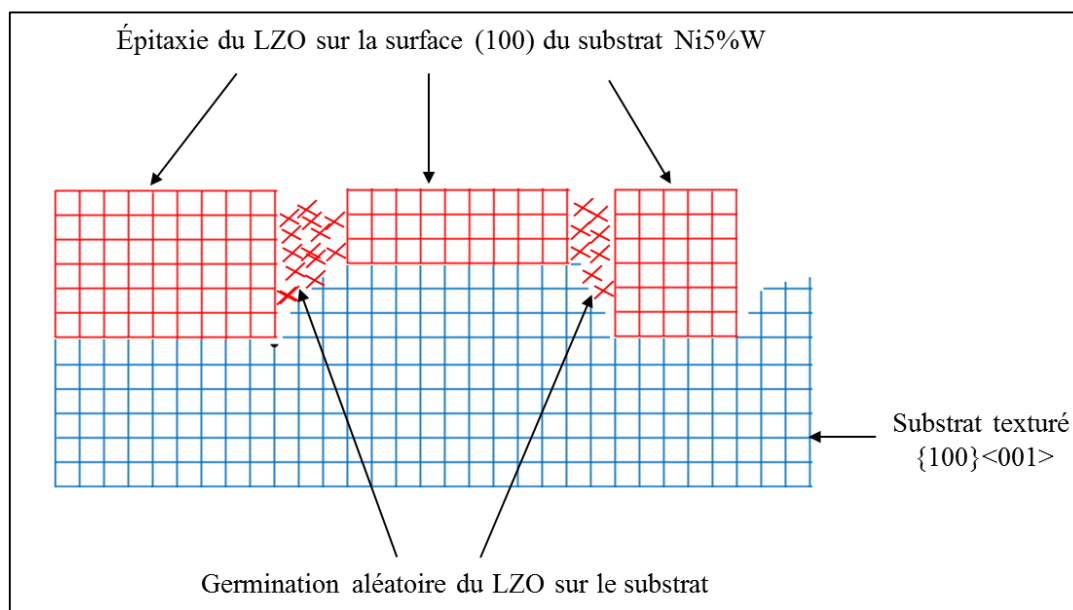
### IV.3. Discussion des résultats

Pour cette étude, nous avons utilisé deux substrats de Ni5W ayant des propriétés texturales et des états de surfaces différentes, l'un (EVICO) étant meilleur que l'autre (APERAM). Sur ces substrats, les dépôts d'oxyde LZO ont été réalisés dans les mêmes conditions. Après caractérisation des couches déposées, on a constaté que le substrat transmet en quelque sorte ses défauts à la couche LZO. Les dépôts sur le substrat APERAM sont donc moins bons que les dépôts sur le substrat EVICO.

**La « non-épitaxie » sur les macles :** Ce résultat est très important d'autant que plusieurs études [79, 80] n'ont pas pu expliquer la non-épitaxie observée sur les substrats la liant directement à la rugosité. Or, nous avons montré au début du chapitre que l'épitaxie se fait suivant le plan  $\{100\}$  du substrat. Les macles observées sur les substrats sont des macles de l'orientation Cube et définies par l'orientation  $\{122\}\langle 221\rangle$ . Donc, les macles possèdent un plan  $\{122\}$  en surface de l'échantillon, plan incompatible avec l'épitaxie. Ceci est la raison cristallographique pour laquelle l'oxyde LZO ne s'épitaxie pas sur les macles.

**La « non-épitaxie » sur les joints de grains et les particules :** Les joints de grains sont des parties du polycristal qui mettent en commun deux grains, il n'y a donc pas continuité cristallographique au niveau du joint de grains, ce sont des zones non cristallines. De ce fait, l'épitaxie de l'oxyde LZO sur les joints de grains se fait de manière aléatoire. Quant aux particules, la condition d'épitaxie n'est pas respectée avec l'oxyde LZO.

**Effet de la rugosité du substrat :** Le substrat peut être hypertexturé Cube mais s'il existe des irrégularités sur la planéité du substrat, le dépôt LZO ne sera pas homogène et peut même être aléatoire sur les zones plus rugueuses (Figure IV.8).



**Figure IV.8 :** Schéma explicatif du dépôt aléatoire de l'oxyde LZO sur les parties rugueuses du substrat Ni5%W texturé.

**La croissance anormale** : Les grains de croissance anormale dans les substrats ont une orientation différente de l'orientation Cube. La nucléation du plan {100} de l'oxyde LZO sur les grains d'orientations aléatoires est fortement improbable, ainsi la couche LZO reste d'orientation aléatoire sur ces parties du substrat d'orientations aléatoires.

#### IV.4. Optimisation de l'état de surface des substrats Ni5%W

Pour améliorer l'état de surface des substrats afin que l'épitaxie de la couche tampon LZO soit favorisée, certaines caractéristiques du substrat doivent être optimisées. On peut citer entre autres, l'optimisation de la texture Cube (chapitre III), la diminution de la rugosité, la suppression des macles et l'élimination des particules à la surface du substrat.

##### IV.4.1. Optimisation de la texture Cube

Le développement de la texture Cube est la première caractéristique à optimiser dans la fabrication des substrats d'épitaxie. Cette partie est largement détaillée dans le chapitre III. D'une façon résumée, le substrat doit être fortement laminé à froid. Il doit ensuite être recuit à de fortes températures tout en évitant le déclenchement de la croissance anormale.

##### IV.4.2. Diminution de la rugosité

- **Par laminage** : La rugosité des substrats est directement liée à la rugosité des rouleaux du laminoir utilisés lors du laminage à froid et aux huiles de laminage qui peuvent incruster quelques particules exogènes en surface du substrat [45]. On peut ainsi observer des stries de laminage, des motifs périodiques et des particules à la surface du substrat. Il est donc important de réduire au maximum la rugosité des rouleaux du laminoir et de sélectionner la bonne huile de laminage. La lubrification influe sur les forces de frottement, les contraintes de cisaillement et sur l'homogénéité des déformations dans l'épaisseur [82]. Les forces de frottement étant néanmoins indispensables au laminage, la lubrification permet de répartir les contraintes de laminage dans tout le volume du matériau. Elle atténue et uniformise le cisaillement (qui a un effet négatif sur le développement de la texture Cube [83]) du métal laminé. A la fin du laminage, la surface peut continuer à être améliorée par un laminage « skin-pass » qui a pour objectif de donner à la tôle un état de surface lisse et brillant par transfert de la rugosité des cylindres sur la tôle. Les rouleaux de laminage sont donc rectifiés afin d'obtenir une très faible rugosité ( $R_a=10$  à  $20$  nm) [45]. Le laminage skin-pass est réalisé à sec. Ceci étant la dernière étape avant l'épitaxie, la qualité de l'atmosphère doit être maîtrisée pour éviter l'incorporation des particules à la surface.

- **Par polissage mécanique** : Par polissage mécanique, on atteint des rugosités très faibles. Le principe consiste à polir l'échantillon après recristallisation au papier SiC et ensuite au feutre diamanté. Les résultats présentés sur la figure IV.9 montrent que la rugosité d'un échantillon laminé à froid et recuit peut être fortement réduite par simple polissage mécanique. C'est ainsi qu'un échantillon avant polissage présentant une rugosité de  $121$  nm la voit diminuer jusqu'à  $6$  nm après le polissage mécanique. Ces mesures sont faites par profilométrie optique.

Le polissage mécanique présente cependant un inconvénient puisqu'il est très difficile de l'introduire dans le procédé industriel.

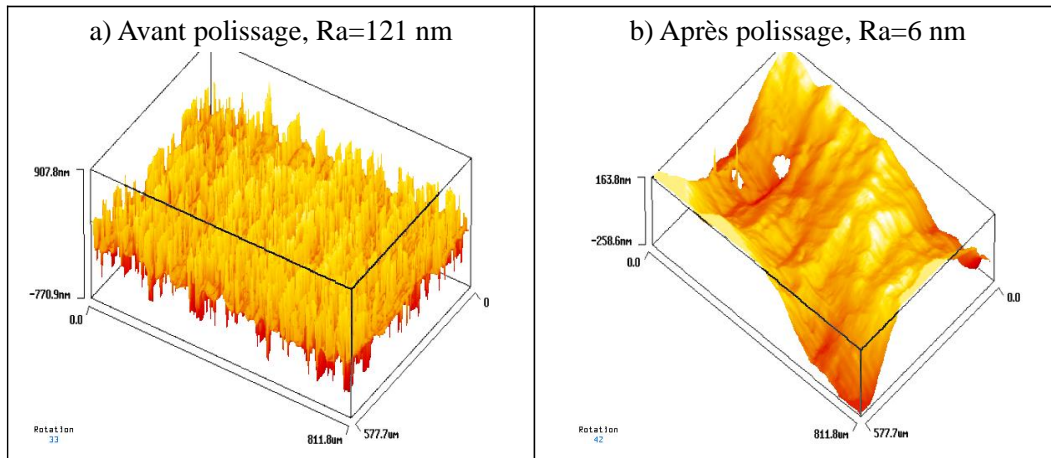


Figure IV.9 : Clichés de profilomètre optique de la surface des substrats APERAM a) avant et b) après polissage mécanique.

▪ **Par polissage électrolytique** : La technique consiste à immerger dans une solution (électrolyte) deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique est appliqué. L'échantillon à polir constitue l'anode (électrode positive). Sur une surface électropolie efficacement, deux caractéristiques peuvent être observées : la brillance et l'aplanissement. Certains groupes de recherche ont recours à l'électropolissage pour réduire la rugosité des substrats [84]. Pour ses substrats, APERAM sous-traite cette étape à POLIGRAT GmbH (Munich, Allemagne). Deux types d'électropolissages sont réalisés par cette entreprise, l'électropolissage statique et l'électropolissage dynamique. L'électropolissage statique consiste à plonger un échantillon d'une longueur de 15 cm dans un électrolyte en lui appliquant un courant à son extrémité. L'électropolissage dynamique a pour but d'électropolir de plus grandes longueurs de substrat en déroulant le substrat dans un électrolyte et en appliquant un courant électrique localement et périodiquement. Pour des raisons de confidentialité, plus de détails n'ont pas été communiqués à ce sujet. Les échantillons polis par ces techniques ont été étudiés par Mikolajczyk [85] dans sa thèse. Une légère amélioration de la rugosité a été obtenue pour l'échantillon électropolé en statique alors que pour l'échantillon électropolé en dynamique, il n'y a pas de différence significative avec l'échantillon avant électropolissage. La technique d'électropolissage dynamique ne semble pas efficace.

Dans notre étude, nous avons vérifié l'effet du polissage mécanique avant l'électropolissage sur la rugosité. Ainsi, des échantillons ont été électropolés directement après laminage et d'autres après polissage mécanique. Bien évidemment, la rugosité atteinte dans le premier cas (100 nm) est largement supérieure à celle des échantillons électropolés après polissage mécanique (20 nm) (voir tableau 1).

**Tableau 1** : Rugosité des surfaces

Traitement appliqué à la surface	Rugosité moyenne
Brut de laminage	121 nm
Polissage mécanique	6 nm
Polissage électrolytique sur le brut de laminage	100 nm
Polissages mécanique et électrolytique	20 m

Le tableau 1 résume l'ensemble des résultats obtenus. Il apparaît clairement que la meilleure préparation de surface pour l'épitaxie correspond à un mécanique (jusqu'au ¼ de micron) seul.

- **Par choix de l'atmosphère de recuit** : Le choix de l'atmosphère de recuit est primordial pour l'état de surface [45]. En effet, avec les atmosphères réductrices comme l'hydrogène, les impuretés présentes à la surface sont éliminées alors qu'avec les atmosphères inertes comme l'argon, aucune réaction n'intervient à la surface de l'échantillon [45]. De plus, dans le chapitre III, nous avons montré que le choix de l'atmosphère de recuit est aussi important pour protéger les substrats de la croissance anormale défavorable à l'épitaxie des couches minces.

## Conclusion

Dans ce chapitre, il a été question d'apporter quelques pistes pour améliorer l'état de surface des substrats et principalement la rugosité. Nous sommes pour cela partis de deux échantillons : un provenant d'APERAM avec un mauvais état de surface et l'autre d'EVICO présentant un meilleur état de surface mais dont les conditions d'élaboration sont détenues secrètement par l'industrie. Le but de notre étude était donc de proposer des voies industrielles d'amélioration de l'état de surface du substrat APERAM. Par MEB et EBSD, nous avons relié la qualité des surfaces des substrats à celle de l'épitaxie de la couche de LZO. Sans surprise, les dépôts sont parfaits sur le bon substrat EVICO et pas tout à fait homogènes sur celui d'APERAM de moins bonne qualité. La non-épitaxie de LZO sur plusieurs zones du substrat a été expliquée par la présence de macles, de grains avec des orientations aléatoires et par la rugosité élevée du substrat. Sur le substrat EVICO, nous avons observé quelques infimes parties non épitaxiées au niveau des joints de grains gravés par le traitement thermique.

Nous avons à cet effet apporté une contribution à l'étude. D'abord, en optimisant la texture Cube (chapitre III), principale caractéristique des substrats d'épitaxie et ensuite en améliorant l'état de surface via un skin pass ou un polissage mécanique suivi ou non d'un polissage électrolytique. Enfin, le choix de l'atmosphère de recuit est important et une atmosphère réductrice comme l'hydrogène doit être privilégiée.



# CHAPITRE V

# Chapitre V : Simulation Monte-Carlo de la croissance anormale dans les alliages Ni5%W fortement texturés

## Introduction

Les propriétés d'un matériau métallique dépendent fortement de sa microstructure et de sa texture. Les caractéristiques morphologiques des grains telles que la taille, la forme et l'orientation cristallographique gouvernent leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Ces caractéristiques doivent donc être maîtrisées durant les traitements thermomécaniques pour optimiser les propriétés du matériau.

La croissance anormale (CA) des grains durant le recuit encore appelée recristallisation secondaire est un phénomène non homogène observé dans les métaux et alliages à des températures élevées après la recristallisation primaire. Ce phénomène, parfois souhaité dans l'élaboration des matériaux (exemple du Fe-3%Si [86]) dans le but d'optimiser les propriétés magnétiques (pertes magnétiques), est le plus souvent néfaste aux propriétés mécaniques.

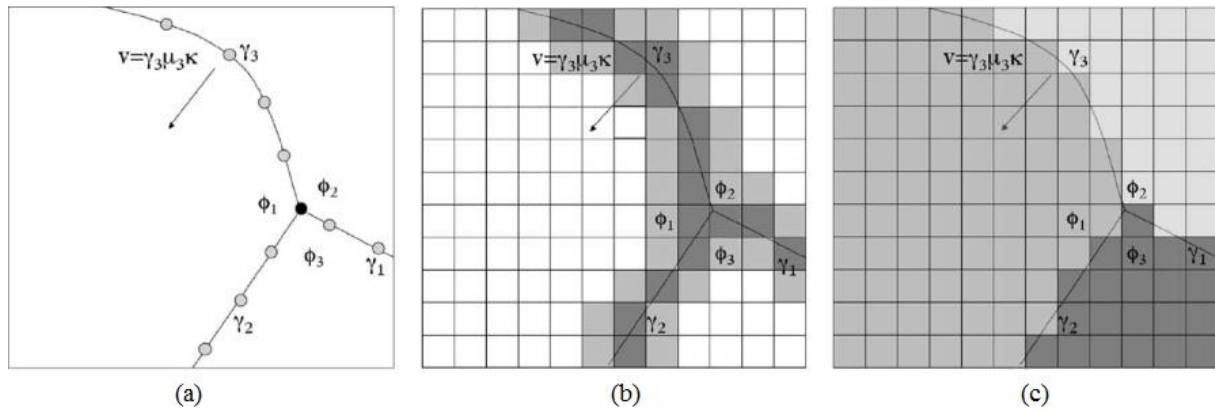
Durant la recristallisation secondaire ou CA, de nombreux phénomènes restent encore mal compris et la simulation est souvent utilisée pour expliquer certains d'entre eux. Les modèles les plus utilisés sont le modèle Vertex, le modèle de Champ de phases et le modèle Monte Carlo (Figure V.1) [87].

**Le modèle Vertex** : Le mouvement des joints de grains est calculé à partir des forces agissant sur les points triples du réseau de joints (Figure V.1 a). Ce modèle a été introduit pour la première fois par Kawasaki et al. [88] et a été développé plus tard par Maurice et al. [89], Weygand et al. [90] et d'autres auteurs comme Tarasiuk et Bacroix [91].

**Le modèle de Champ de phases** : Dans ce modèle, la microstructure est définie par un champ de variables continues  $\eta_i(r)$  telles que la valeur est 1 quand la position  $r$  est à l'intérieur du grain et elle décroît continuellement jusqu'à zéro en se rapprochant du joint (Figure V.1 b), ce qui donne au joint de grains une petite épaisseur diffuse [87, 92].

**Le modèle Monte Carlo** : La microstructure est définie par des sites qui sont attribués aux différents points d'un maillage hexagonal. Les joints de grains sont implicitement définis entre les sites voisins possédant des orientations différentes (Figure V.1 c). Le mouvement des joints de grains est contrôlé par la minimisation de l'énergie du système [87].

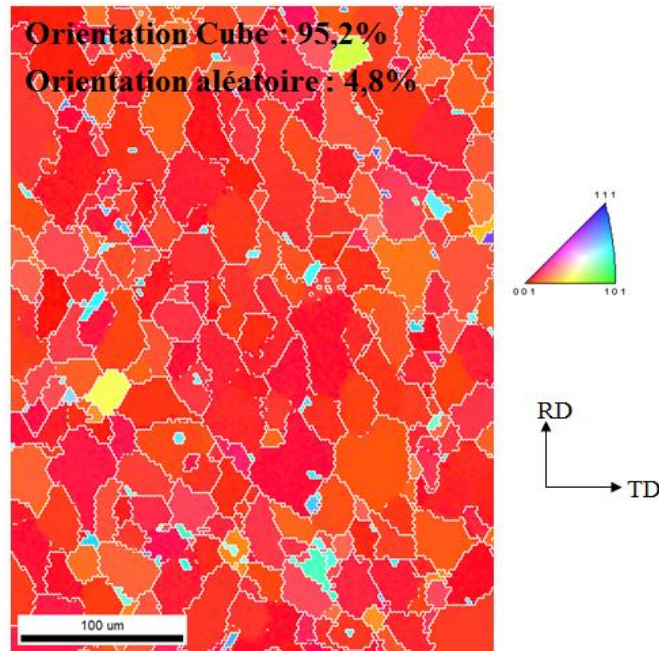
Dans notre étude, nous avons utilisé le modèle Monte Carlo pour simuler la croissance des grains. Nous avons pris pour base le programme de simulation de la recristallisation primaire et du maillage écrit par un ancien thésard du laboratoire [93].



**Figure V.1** : Différents modèles de simulation de la croissance de grains : (a) le modèle Vertex, (b) le modèle de champ de phases et (c) le modèle Monte Carlo [87].

Le modèle Monte Carlo permet de simuler la croissance anormale mais en utilisant souvent des conditions plus ou moins justifiées physiquement. Ainsi, certains auteurs affectent des mobilités différentes aux joints de grains même quand ces derniers possèdent la même désorientation, les mobilités les plus élevées étant distribuées aux joints délimitant les grains sensés croître anormalement [94-96] (grains d'orientation Goss par exemple dans le Fe3%Si [96]). D'autres auteurs introduisent l'effet des précipités et des particules sur la mobilité des joints, les fortes mobilités sont attribuées à certains joints CSL et les faibles mobilités aux joints généraux [97, 98]. En effet, durant la recristallisation, les précipités se logent préférentiellement au niveau des joints de grains HAGB et bloquent leur migration. Les joints CSL n'étant pas occupés par les précipités, ils deviennent les plus mobiles et permettent aux grains qu'ils délimitent (grains de Goss, joint  $\Sigma 9$ ) de se développer par croissance anormale. Dans d'autres approches, l'accent est plutôt mis sur la taille de grains critique de déclenchement de la croissance anormale et sur l'effet texture dit « texture pinning ». Dans le premier cas, si un grain atteint une taille supérieure à la taille moyenne de ses voisins, il peut déclencher la CA [99]. Le texture pinning considère qu'il existe un grain fortement désorienté par rapport à ses voisins au sein d'une microstructure de grains d'orientations proches donc possédant des joints peu mobiles [100, 101]. Notre simulation s'appuie sur cette dernière hypothèse.

Expérimentalement, il apparaît que ce sont les grains d'orientations aléatoires qui se développent par croissance anormale et qui dégradent donc la texture Cube des substrats Ni5%W (voir chapitre 3). Dans ce chapitre, l'objectif est de simuler cette croissance anormale afin de mieux comprendre le phénomène et de pouvoir le prévoir. Pour cette simulation, la microstructure initiale est une microstructure expérimentale, issue des données EBSD sur un échantillon Ni5%W recristallisé primaire (Figure V.2).



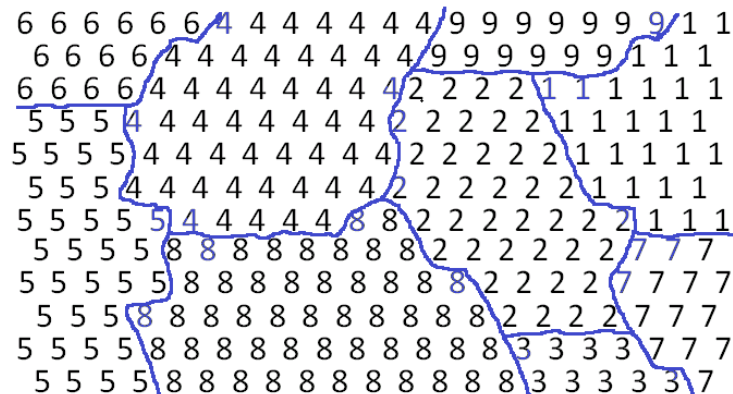
**Figure V.2 :** Cartographie EBSD (distribution des plans  $\{hkl\}$ //(DL,DT)) utilisée comme donnée d'entrée de la simulation.

La microstructure comporte encore quelques grains aléatoires.

**V.1. Procédure de simulation de la croissance**

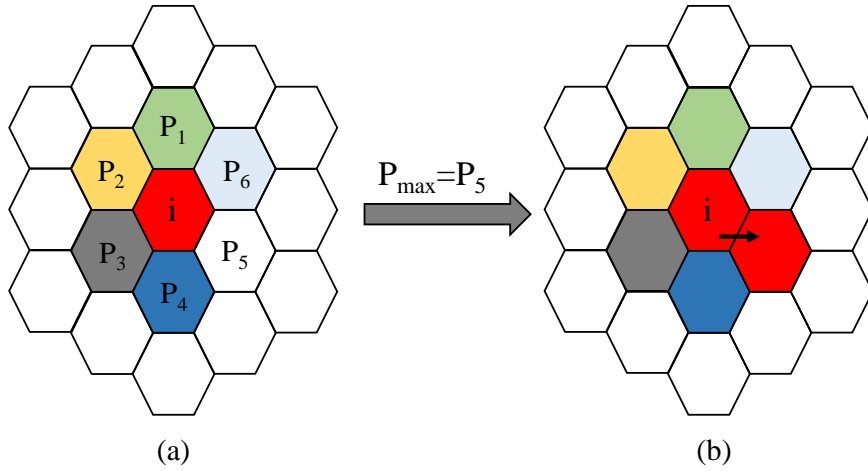
Lors de cette étude, nous nous sommes appuyés sur les travaux issus de notre équipe [93, 96, 97, 102] qui simulent la croissance des grains à partir d'une cartographie EBSD.

La simulation est effectuée sur un maillage hexagonal en deux dimensions (2D) décrivant la microstructure. Chaque site sur la grille a un élément de surface ou de volume. Les informations contenues dans chaque site sont son orientation cristallographique et sa position. Chaque site possède des sites voisins qui sont au nombre de 6. Deux sites adjacents ayant la même orientation sont à l'intérieur du même grain, par voie de conséquence un joint de grains passe entre deux sites adjacents d'orientations différentes (Figure V.3).



**Figure V.3 :** Définition du maillage de la microstructure (chaque nombre entier correspond à une orientation donnée et les traits représentent les joints de grains).

La simulation Monte Carlo de la croissance normale des grains suit la procédure suivante (Figures V.4 et V.5) :



**Figure V.4** : Principe de la simulation Monte Carlo de la croissance des grains.

- Un site  $i$  est tiré au hasard sur le maillage (Figure V.5). Ce site a pour caractéristiques son orientation (définie par le triplet d'Euler  $\phi_1(i)$ ,  $\phi(i)$ ,  $\phi_2(i)$ ) et sa position (définie par ses coordonnées  $x$  et  $y$ ).
- L'énergie  $E_{jav}$  de chaque site voisin  $j$  avant réorientation est calculée par rapport à ses voisins selon l'équation (V.1), avec  $J_{jk}$  l'énergie du joint de grains entre le site  $j$  et son site voisin  $k$  et  $\delta$  est le symbole de Kronecker qui prend la valeur 1 quand  $j$  et  $k$  sont de même orientation et 0 dans le cas contraire.  $J$  est souvent supposé constant en fonction de la désorientation dans le cas de la croissance normale [96].

$$E_{jav} = \sum_{6 \text{ voisins}} J_{jk} (1 - \delta_{jk}) \quad (\text{V.1})$$

- Les sites  $j$  prennent chacun à leur tour l'orientation du site  $i$  et leur nouvelle énergie  $E_{jap}$  après réorientation est calculée à l'aide de l'équation (V.1). Notons qu'on réoriente ici un voisin  $j$  avec l'orientation du pixel  $i$  alors que classiquement c'est le site  $i$  qui prend l'orientation d'un voisin. Ce choix a été adopté par Wang [103] afin de faciliter l'introduction du maillage.
- La différence d'énergie ( $\Delta E = E_{jap} - E_{jav}$ ) est calculée pour les 6 réorientations possibles et la réorientation qui minimise l'énergie est choisie avec la probabilité définie selon l'équation (V.2) où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en kelvin. Cette réorientation correspond donc à la probabilité maximale.

$$\begin{cases} P_j = \exp(-\Delta E / k_B T) & \text{si } \Delta E > 0 \\ P_j = 1 & \text{si } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

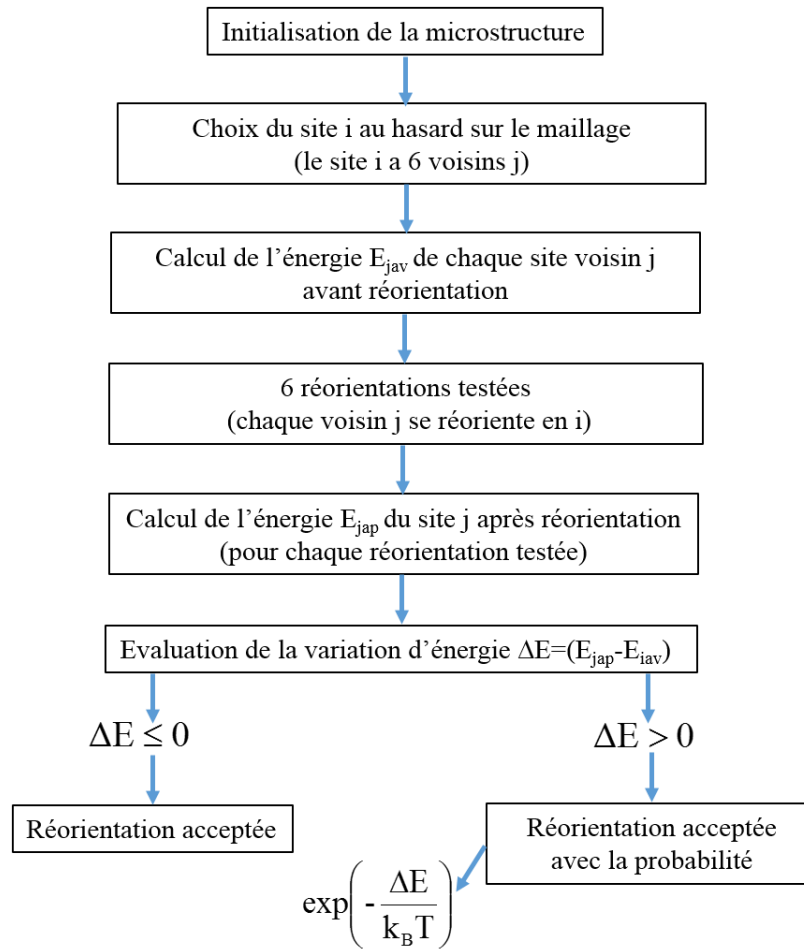


Figure V.5 : Organigramme de simulation de la croissance normale

La durée de la simulation est mesurée en nombre de pas Monte Carlo (pmc), sachant qu'un pas Monte Carlo est atteint lorsque le nombre de sites choisis aléatoirement correspond au nombre total de sites du maillage.

Dans le cas de la croissance anormale la prise en compte de la texture implique de tenir compte de l'énergie des joints de grains et de leur mobilité. L'énergie des joints de grains intervient dans le calcul de l'énergie du site avant et après réorientation (Equation V.1). Comme il a été montré dans la littérature [96], la mobilité des joints intervient au niveau du calcul de la probabilité de la réorientation (Equation V.2). La réorientation est acceptée pour la plus forte probabilité.

$$\begin{cases} P_j = \frac{m_{ij}}{\sum m_{ij}} \exp(-\Delta E / k_B T) & \text{si } \Delta E > 0 \\ P_j = \frac{m_{ij}}{\sum m_{ij}} & \text{si } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (\text{V.3})$$

Où  $m_{ij}$  est la mobilité du joint de grains entre les sites  $i$  et  $j$ .

Dans de nombreuses simulations Monte Carlo, des valeurs arbitraires d'énergie et de mobilité sont souvent attribuées aux joints dans le but de favoriser l'aboutissement des calculs et l'apparition de la croissance anormale. Dans notre étude, nous avons intégré les expressions qui régissent la migration des joints de grains dans le but de reproduire au mieux l'expérience :

**L'énergie du joint de grains  $J_{jk}$**  : L'expression de Read et Schockley (Equation V.4) qui dépend uniquement de la désorientation est utilisée [4] :

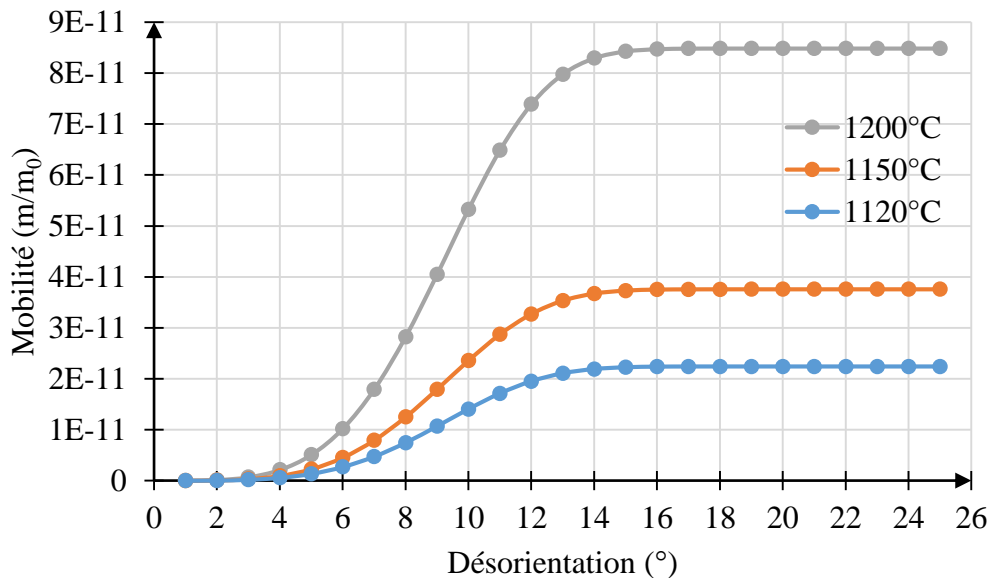
$$J_{jk} = \gamma_m \frac{\theta_{jk}}{\theta_m} \left( 1 - \ln \left( \frac{\theta_{jk}}{\theta_m} \right) \right) \quad (\text{V.4})$$

Où  $\gamma_m$  est l'énergie maximale des joints de grains dans la microstructure, elle est d'environ 0,7 J.m<sup>-2</sup> dans le cas du nickel.  $\theta_m \approx 15^\circ$  est la désorientation à partir de laquelle l'énergie de joint et la mobilité deviennent constantes.  $\theta_{jk}$  est la désorientation entre le site  $j$  et le site  $k$ .

**La mobilité du joint de grains  $m_{ij}$**  : La mobilité dépend de la température et de la désorientation. L'expression utilisée dans la simulation est donnée par l'équation V.5 [4] :

$$m_{ij} = m_0 \exp \left( -\frac{Q_0}{RT} \right) \left( 1 - \exp \left( -5 \left( \frac{\theta_{ij}}{\theta_m} \right)^4 \right) \right) \quad (\text{V.5})$$

Avec  $m_0$  le facteur pré-exponentiel qui dépend du coefficient d'auto diffusion du matériau ( $m_0 = 2,71 \text{ (m}^4/\text{Js)}$ ) dans l'alliage Al-0.1%Mn [104]) et  $Q_0$  l'énergie d'activation d'auto diffusion du matériau ( $Q_0 = 284 \text{ kJ/mol}$  pour le nickel [105]).



**Figure V.6** : Mobilité des joints de grains en fonction de la désorientation pour différentes températures (cas du nickel).

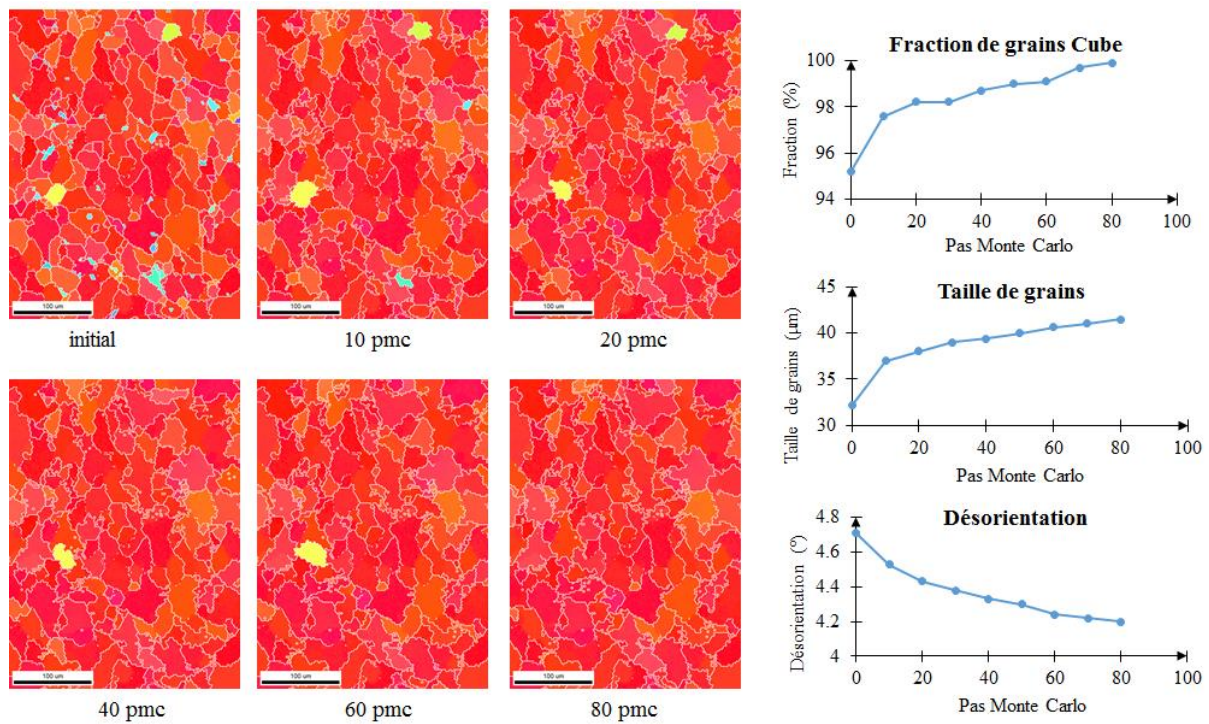
La figure V.6 montre la variation de la mobilité ( $m/m_0$ ) avec la désorientation pour différentes températures. Pour chaque température, la mobilité est pratiquement égale à 0 pour des désorientations inférieures à  $5^\circ$  et augmente jusqu'à  $15^\circ$ , désorientation à partir de laquelle elle devient constante. Elle augmente très fortement avec la température ce qui se traduit bien sûr par une accélération de la recristallisation.

## V.2. Résultats de la simulation

### V.2.1. Modèle de base

#### V.2.1.1. Simulation de la croissance normale

La croissance normale est simulée en supposant que les joints ont tous la même énergie et leur mobilité étant fonction de la désorientation. La cartographie EBSD initiale correspond à celle d'un échantillon complètement recristallisé (Figure V.2).



**Figure V.7 :** Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance normale en fonction du nombre de pas Monte Carlo (pmc).

Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure V.7. Ils montrent que la fraction de grains d'orientation Cube augmente avec le nombre de pmc au détriment des grains d'orientations aléatoires. La taille de grains moyenne augmente et la déviation moyenne des grains Cube par rapport à l'orientation idéale diminue avec le nombre de pmc. A partir d'environ 80 pmc, tous les grains d'orientations aléatoires ont disparu. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement (voir chapitre 3).

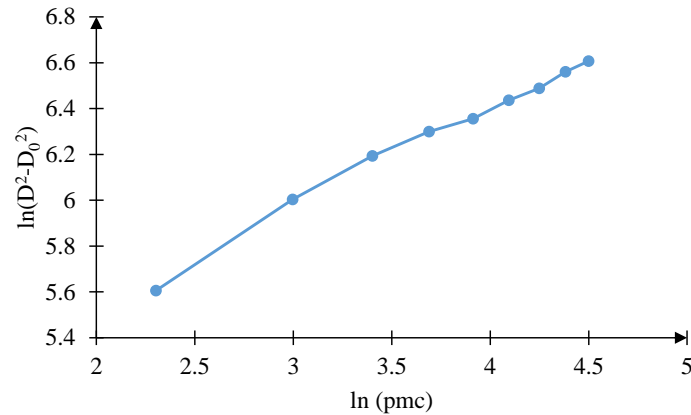
Nous avons vérifié si la croissance normale simulée suit la loi parabolique de cinétique de croissance donnée par l'équation V.6 [106] :



$$D_m^2 - D_0^2 = kt \quad (\text{V.6})$$

où  $D_m$  est la taille moyenne des grains,  $D_0$  la taille moyenne des grains à  $t=0$ ,  $k$  est une constante et  $t$  le temps de recristallisation (pas Monte Carlo en simulation).

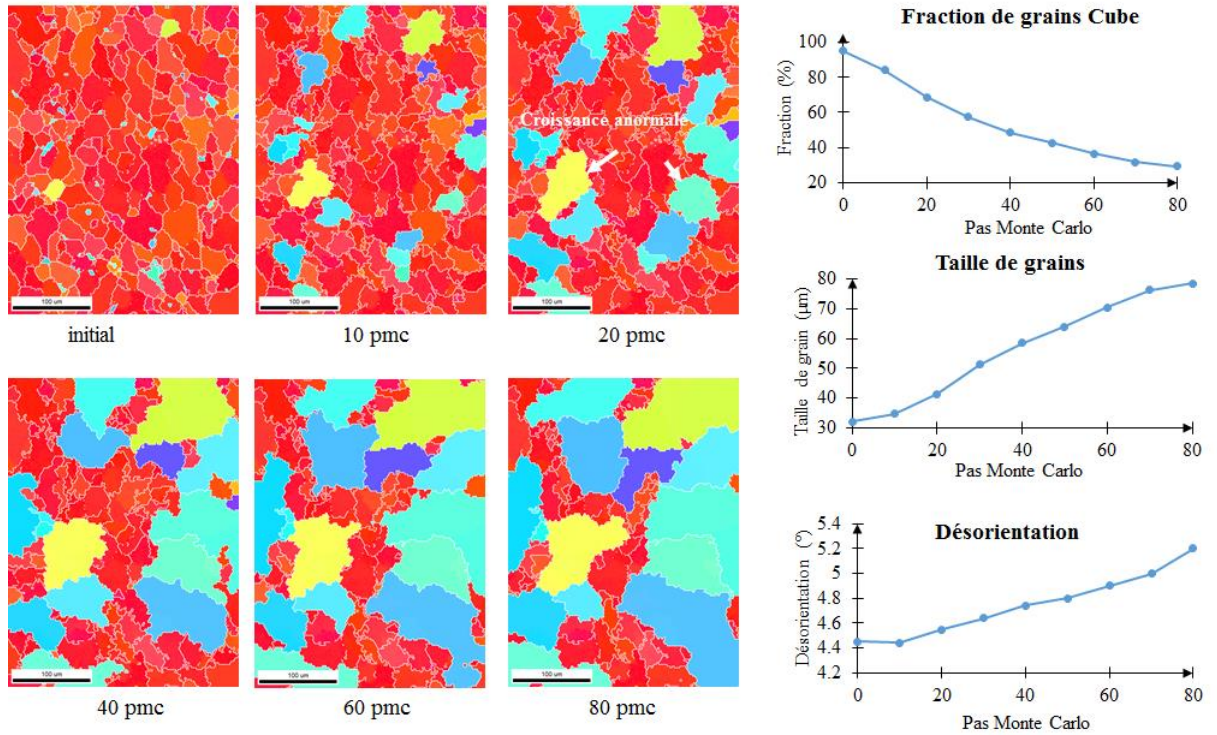
En traçant le  $\ln(D_m^2 - D_0^2)$  en fonction de  $\ln(\text{pmc})$  (Figure V.8), on obtient une droite. Ce résultat montre que la croissance normale simulée suit la croissance normale.



**Figure V.8** : Variation de la taille de grains moyenne en fonction du temps de simulation durant la croissance normale.

### V.2.1.2. Simulation de la croissance anormale

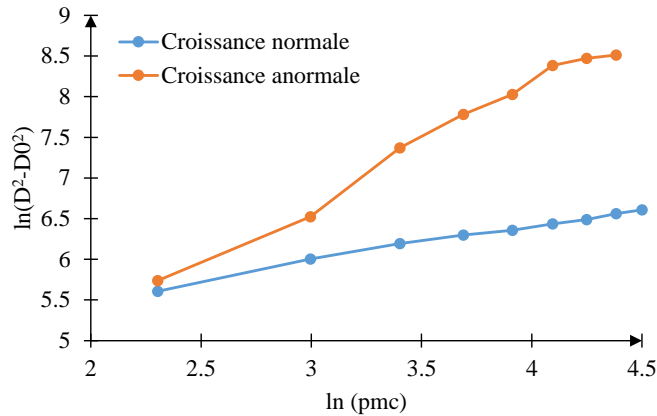
Dans la simulation de la croissance anormale, l'énergie des joints de grains varie avec la désorientation et n'est plus constante comme dans le cas de la croissance normale. De plus, les probabilités de réorientation sont modifiées par l'introduction de la mobilité dans les équations (équations V.3). Comme dans les modèles couramment utilisés, une direction de croissance est imposée pour favoriser la croissance anormale des grains non Cube vis-à-vis des grains Cube. Cette direction est forcée dans le sens où, si le choix est possible, la croissance des grains possédant une orientation aléatoire est privilégiée par rapport à celle des grains Cube alors que la probabilité est sensée être la même dans les deux sens. Contrairement aux modèles classiques où les mobilités arbitraires sont attribuées aux joints de grains, la mobilité utilisée dans cette simulation suit la loi donnée par l'équation V.5. L'évolution de la microstructure avec le nombre de pmc est représentée sur la figure V.9 lorsqu'on applique cette technique.



**Figure V.9 :** Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance anormale en fonction du nombre de pas Monte Carlo (pmc).

Au début de la simulation, tous les grains subissent une légère croissance normale et après environ 20 pmc, la croissance anormale des grains d'orientations aléatoires est déclenchée (indiquée par les flèches sur les cartographies). La fraction de grains Cube diminue avec le nombre de pmc au profit des grains d'orientations aléatoires. Par ailleurs, la taille moyenne de grains et la désorientation des grains Cube augmentent au cours de la simulation. Il faut noter que la variation de la taille moyenne des grains est principalement due à la croissance anormale des grains d'orientations aléatoires. L'augmentation de la désorientation moyenne, quant à elle, est due à la disparition des grains d'orientation Cube.

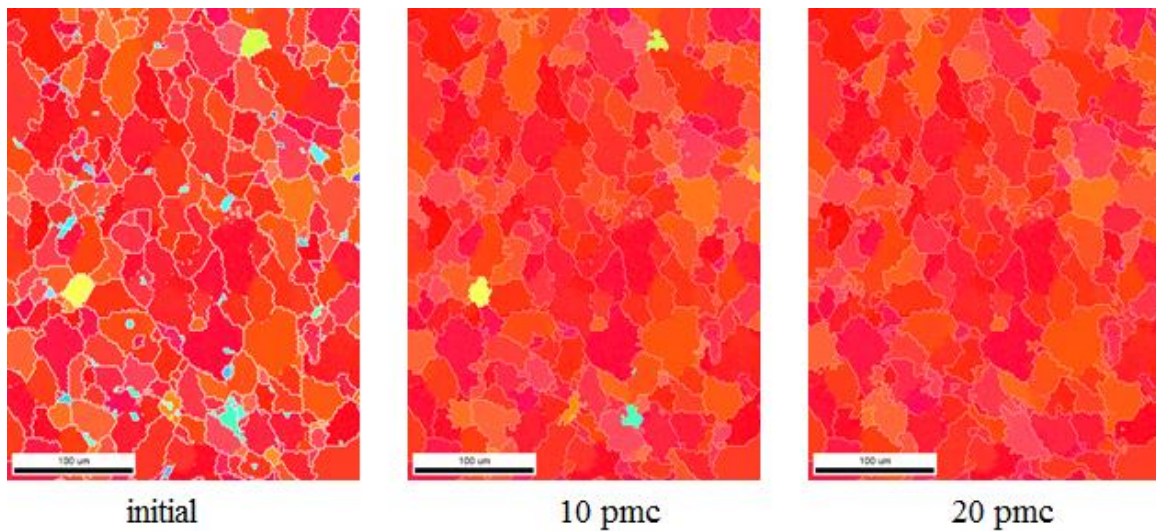
A partir de ces résultats, nous avons calculé la cinétique de croissance à l'aide de l'équation équation V.6. Pour ce faire, nous avons tracé  $\ln(D_m^2 - D_0^2)$  en fonction  $\ln(\text{pmc})$  (couleur orange, Figure V.10). Sur ce graphe, on constate que les points ne sont pas alignés comme dans le cas de la croissance normale (couleur bleue). Le modèle n'est pas vérifié, il s'agit donc de la croissance anormale.



**Figure V.10** : Variation de la taille de grains moyenne en fonction du nombre de pas Monte Carlo durant la croissance anormale.

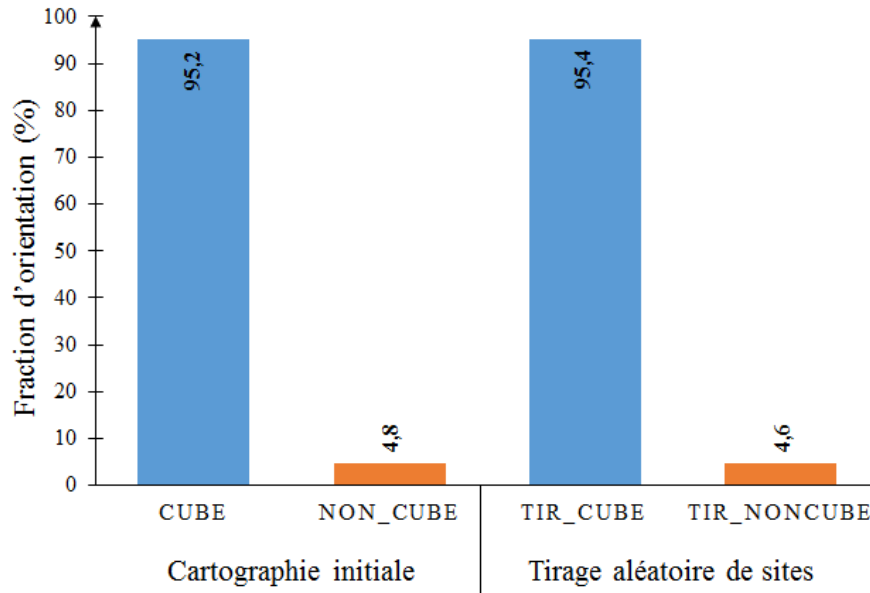
### V.2.2. Améliorations du modèle

L'objectif de cette partie est d'améliorer le modèle en commençant par supprimer la condition imposée sur la direction de croissance qui n'a pas de fondement physique. La direction de croissance supprimée, on constate qu'après 10 pmc tous les grains d'orientations aléatoires ont disparu dans la microstructure (Figure V.11).



**Figure V.11** : Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance en fonction du nombre de pas Monte Carlo (pmc).

On est en fait confronté à un problème de tirage, qui bien qu'aléatoire, se fait préférentiellement dans les grains Cube compte tenu de leur fraction surfacique à l'état initial (95,2% contre 4,8% pour les orientations aléatoires) (Figure V.12). On voit effectivement sur cette figure que le pourcentage de tirages est proportionnel à la fraction d'orientations.



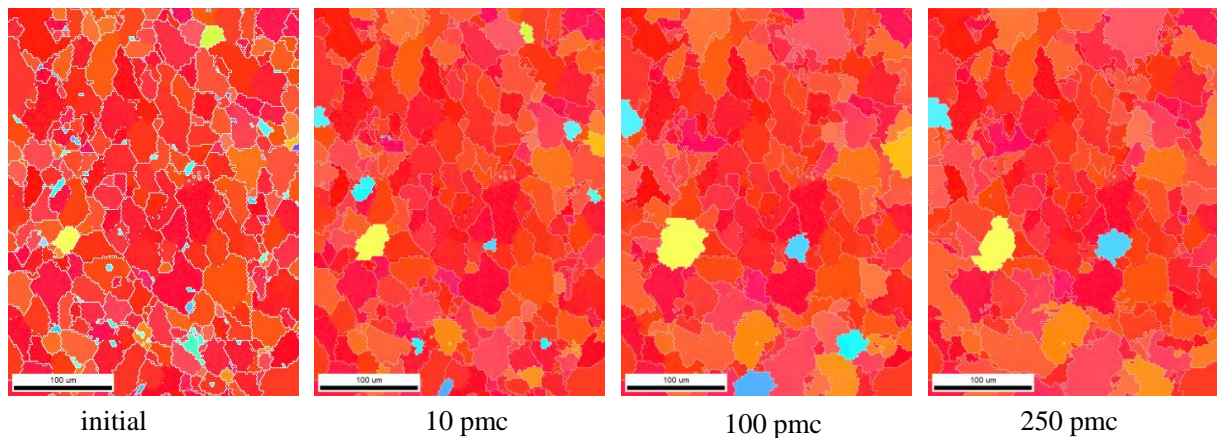
**Figure V.12** : Vérification du tirage aléatoire en fonction de l'orientation.

Or, la probabilité pour qu'un grain croisse devrait être théoriquement la même quelle que soit son orientation. C'est pourquoi, un « tirage équilibré » a été proposé.

#### V.2.2.1. Tirage équilibré

Ce tirage consiste à choisir au hasard les sites de façon équilibrée, par exemple, pour 100 tirages aléatoires, 50 correspondent aux sites d'orientation Cube et 50 aux sites d'orientation non Cube.

Les calculs sont faits à la température de 1120°C (voir Figure V.6). L'évolution de la microstructure au cours de la simulation est décrite sur la figure V.13. Toutes les orientations suivent une croissance normale pour les faibles pmc puis les grains d'orientations aléatoires disparaissent pour des temps de calcul plus long.

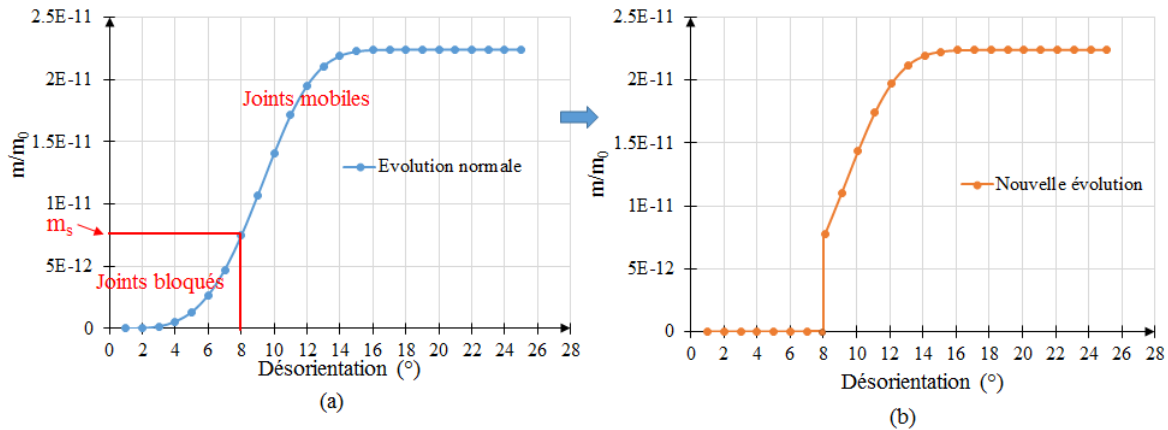


**Figure V.13** : Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance en fonction du nombre de pas Monte Carlo (pmc).

Il est donc difficile de déclencher la croissance anormale des grains d'orientations aléatoires à partir du seul tirage équilibré. Le mécanisme de texture pinning est pris en compte dans la simulation via les valeurs de mobilité mais expérimentalement, les joints fortement désorientés ont une vitesse de migration  $V$  supérieure à la vitesse des joints faiblement désorientés ( $V=MP$ ,  $M$  et  $P$  étant respectivement la mobilité et la pression). Or, cette vitesse n'est pas prise en compte dans la simulation Monte Carlo. Pour y remédier, il semble important de bloquer le mouvement des joints de très faible mobilité par rapport aux autres. Ainsi, un seuil de mobilité a été introduit.

### V.2.2.2. Croissance des grains avec seuil de mobilité

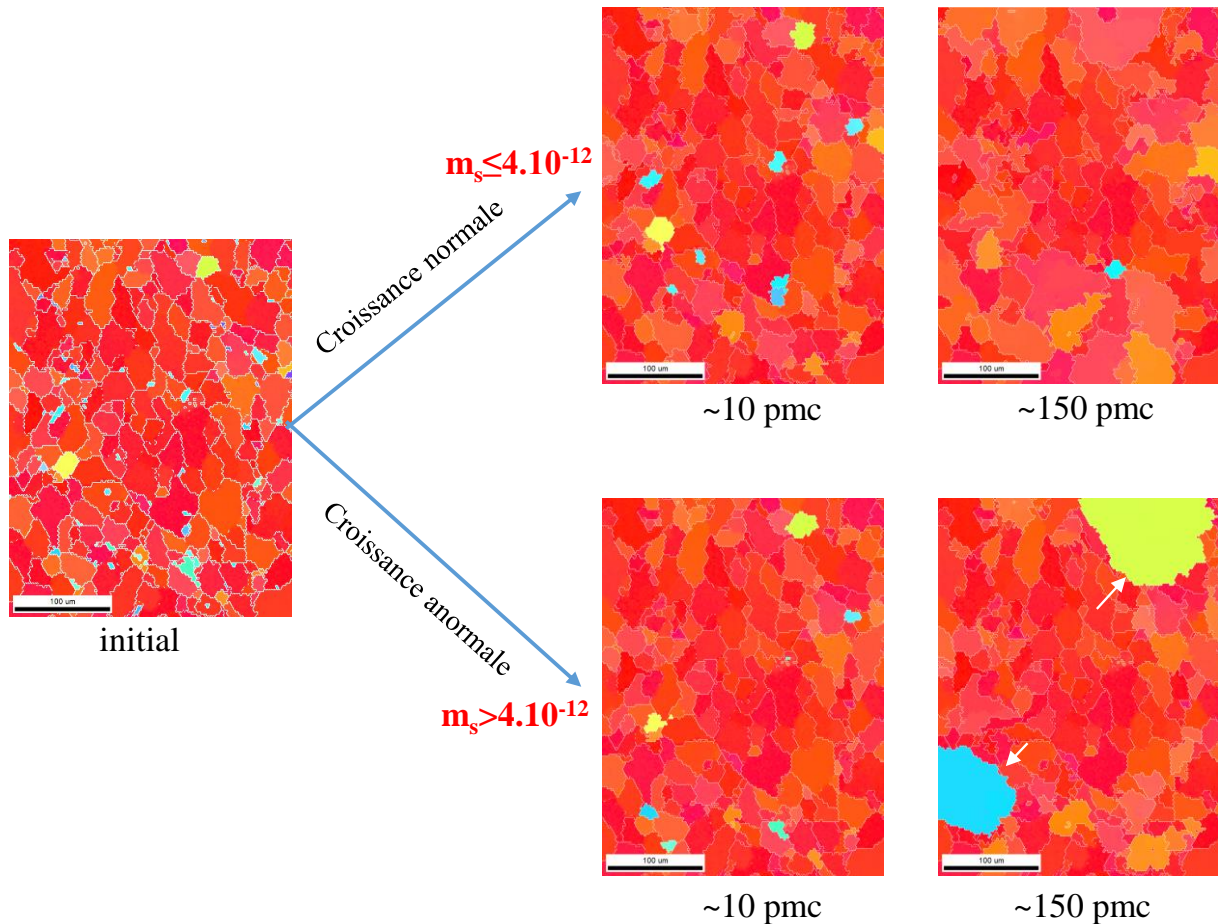
Pour permettre le déclenchement de la croissance anormale, un seuil de mobilité ( $m_s$ ) en dessous duquel les joints de grains ne peuvent pas bouger a été défini. Il consiste à attribuer une mobilité nulle aux joints faiblement désorientés tels que  $m < m_s$  (Figure V.14).



**Figure V.14 :** (a) Evolution de la mobilité avec la désorientation à 1120°C et principe de détermination d'un seuil de mobilité ( $m_s$ ) pour le déclenchement de la croissance anormale au cours de la simulation et (b) nouvelle évolution de la mobilité après détermination du seuil.

Pour déterminer ce seuil de mobilité, plusieurs essais ont été réalisés en suivant l'évolution de la mobilité comme indiqué sur la figure V.14.

Les résultats obtenus (Figure V.15) montrent qu'il existe un seuil de mobilité ( $m_s = m/m_0 = 4.10^{-12}$ ) au-dessus duquel il y a déclenchement de la croissance anormale et en dessous duquel la croissance est normale. La mobilité étant fonction de la température et de la désorientation, cette valeur seuil correspond aux joints de grains possédant une désorientation de 8° à la température de 1120°C.



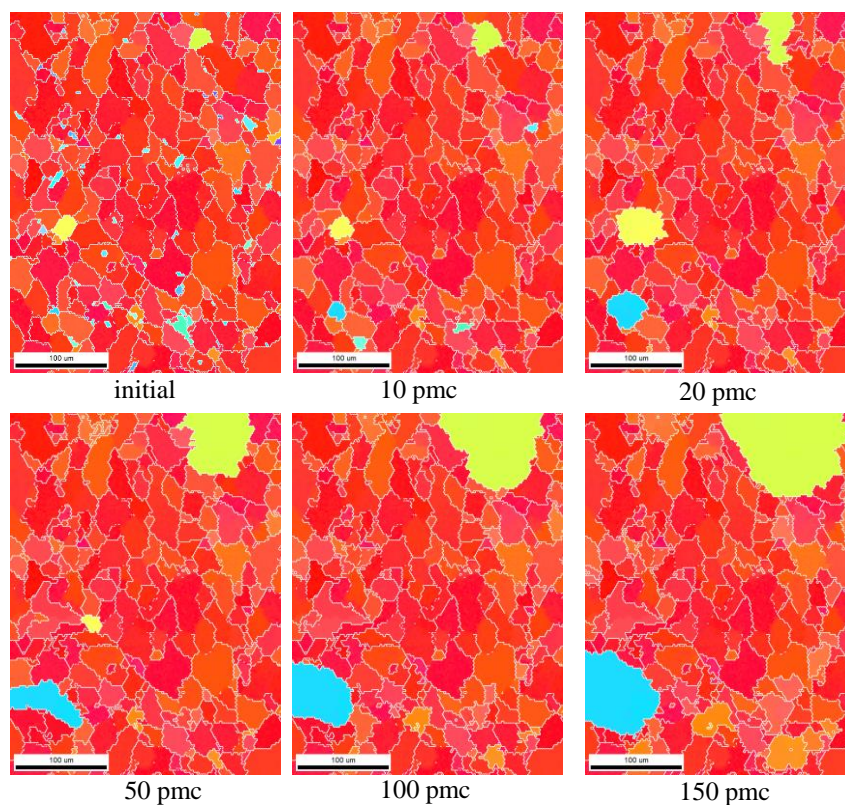
**Figure V.15** : Evolution des microstructures durant la simulation à 1120°C en fonction du seuil de mobilité choisi.

Ces résultats de simulation montrent que dans une microstructure hypertexturée, le déclenchement de la croissance anormale se fait par « texture pinning ». Les grains Cube sont faiblement désorientés entre eux et la migration des joints qui les séparent est limitée.

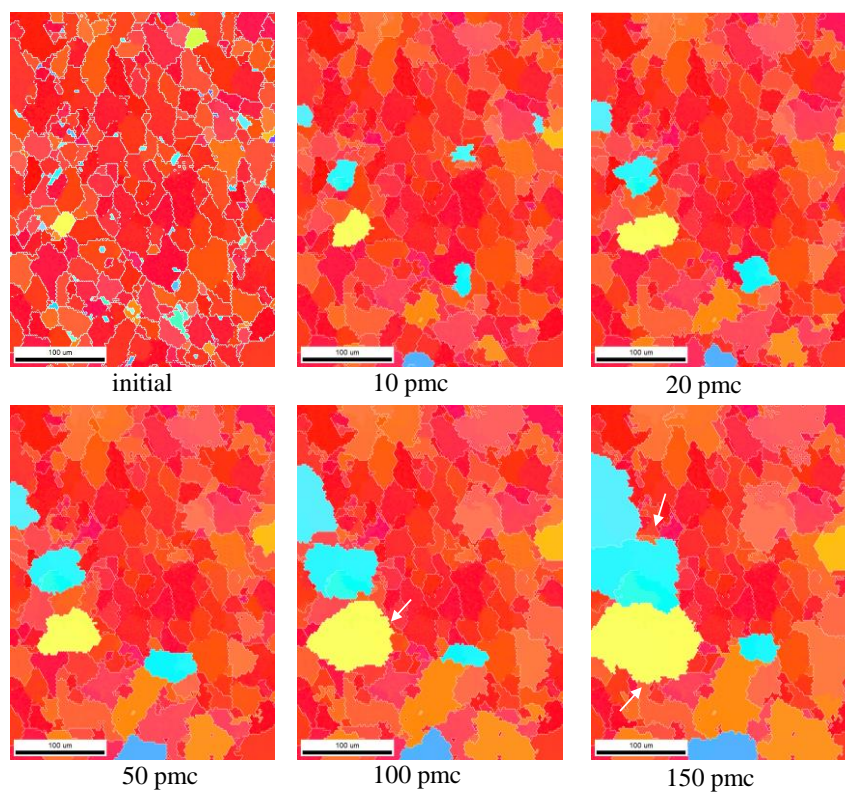
Par simulation Monte Carlo, Penelle et al. [107] ont montré que la croissance anormale d'un grain d'orientation aléatoire dans une microstructure hypertexturée nécessite que ce grain ait une taille inférieure à la taille moyenne des grains dans toute la microstructure à la fin de la recristallisation primaire.

### V.2.2.3. Influence de la température sur la simulation

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la simulation Monte Carlo (ceux-ci se contentant de simuler des croissances à la température ambiante). Or, on constate expérimentalement que pour un même matériau, la taille des grains augmente avec la température et que le phénomène de croissance anormale est plus marqué pour des températures élevées (voir chapitre 3). Dans notre modèle, la température intervient dans les calculs des probabilités de réorientation et des mobilités. De ce fait, nous avons simulé la croissance à différentes températures (1120°C et 1200°C). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.16 et V.17.



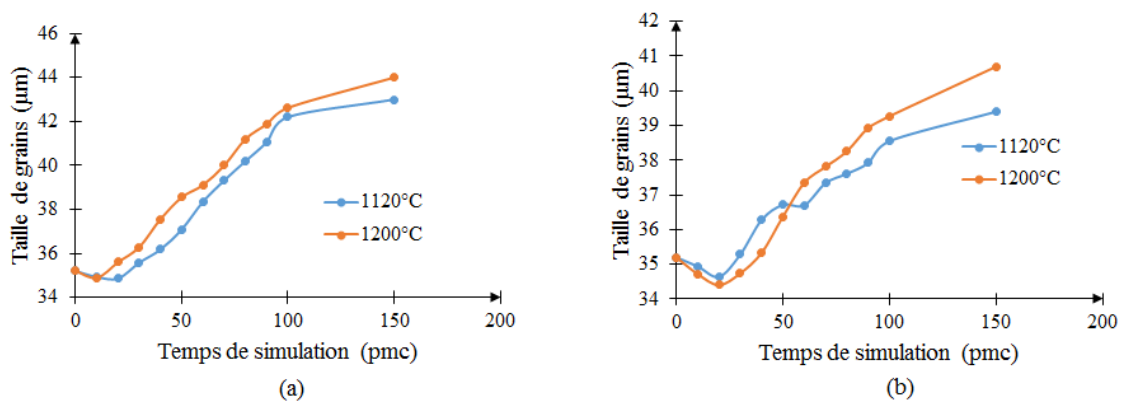
**Figure V.16** : Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance anormale à 1120°C en fonction du nombre de pas Monte Carlo (mobilité seuil  $m/m_0=4.10^{-12}$ ).



**Figure V.17** : Evolution de la microstructure durant la simulation de la croissance anormale à 1200°C en fonction du nombre de pas Monte Carlo (mobilité seuil  $m/m_0=2.10^{-11}$ ).

D'après nos calculs, il apparaît que la croissance anormale est déclenchée à 1120°C pour un seuil de mobilité de  $m/m_0=4.10^{-12}$  et à 1200°C pour un seuil de mobilité de  $m/m_0=2.10^{-11}$ . On constate cependant que tous les seuils de mobilités correspondent à une désorientation de 8°. Autrement dit, un seuil de désorientation de 8° est donc nécessaire pour permettre le déclenchement de la croissance anormale quelle que soit la température. Ceci est probablement dû au fait que le calcul prend toujours en compte la même microstructure initiale et qu'il faut toujours la même fraction de joints bloqués pour rendre compte de la texture pinning et de la vitesse de migration des joints non prise en compte ici.

En comparant les résultats obtenus à 1120°C à ceux obtenus à 1200°C, en croissance normale et en croissance anormale (Figure V.18), on constate que la taille des grains à 1200°C est légèrement supérieure à celle à 1120°C pour les mêmes nombres de pmc.



**Figure V.18** : Evolution de la taille des grains avec le nombre de pmc à 1120°C et à 1200°C durant la simulation (a) de la croissance normale et (b) de la croissance anormale.

La température n'a donc pas un effet significatif dans la simulation Monte Carlo alors qu'expérimentalement, la taille de grains augmente avec la température pour un même temps de recuit. Ce résultat s'explique par le fait que même si la probabilité dépend de la mobilité, la fréquence de réorientation sera la même pour un joint fortement mobile ou faiblement mobile dès lors que la désorientation sera supérieure au seuil de 8°. Le modèle nécessiterait donc d'être amélioré pour rendre compte de la vitesse de migration des joints en fonction de la mobilité, autrement dit en faisant dépendre la fréquence de réorientation en fonction de la mobilité. Ceci devrait d'ailleurs permettre de s'affranchir du seuil de mobilité et de rendre compte des effets de température.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé la croissance normale et la croissance anormale des grains dans un matériau (lames Ni5%W) fortement texturé en utilisant le modèle de Monte Carlo. Dans un premier temps, le modèle classique bien adapté pour la croissance normale mais beaucoup moins pour la croissance anormale a été utilisée. Nous avons montré que la croissance des grains durant la croissance normale suit la loi parabolique de croissance, confirmant ainsi



l'accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, pour simuler la croissance anormale, les modèles classiques imposent des directions de croissance bien que cela ne soit pas scientifiquement justifié. Ceci nous a conduits à supprimer cette condition en introduisant notamment un tirage aléatoire équilibré qui tient compte de la fraction de grains Cube. Par ailleurs, il a été montré la nécessité d'introduire un seuil de mobilité permettant le déclenchement de la croissance anormale. Dans le cas contraire, c'est la croissance normale qui se développe. Nous avons constaté que ce seuil de mobilité correspond à une désorientation de  $8^\circ$  quelle que soit la température. Toutefois, comme expérimentalement, la croissance anormale n'est pas présente à toutes les températures, il serait important d'intégrer l'effet de la température dans la simulation car les résultats actuels ne montrent pas une influence significative de ce paramètre sur les évolutions microstructurales. Par ailleurs, il conviendrait également de prendre en compte le maillage

**CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## Conclusion générale et perspectives

### Conclusion générale

L'ensemble de ce travail de thèse a porté sur l'étude du développement de l'hypertexture Cube dans les alliages cubiques à faces centrées suivants : Ni5%W, Fe48%Ni et Fe56%Ni.

Pour développer une texture fortement Cube à la fin de la recristallisation, nos matériaux subissent un laminage à un fort taux de réduction (>92%). L'énergie stockée durant la déformation est l'énergie motrice de la recristallisation. Plusieurs techniques sont utilisées dans la littérature pour estimer cette énergie. Nous avons comparé dans le chapitre 2 trois différentes approches employées pour nos matériaux fortement déformés et nous avons montré que l'énergie stockée calculée à partir du paramètre KAM était proche de celle obtenue à partir de la diffraction des neutrons. L'énergie stockée estimée par l'approche de Dillamore est fortement sous-estimée par rapport aux deux premières.

Dans les échantillons Fe48%Ni, recuits à une même température (1000°C), nous avons montré que certains éléments d'alliages peuvent avoir un effet sur le développement de la texture Cube. Deux éléments d'alliage ont été remarquables dans cette étude, à savoir le soufre et le niobium. Le soufre favorise le développement de la texture Cube alors que le niobium empêche sa formation. En effet, il y a formation de précipités MnS dans les échantillons contenant du soufre. Ces précipités contribuent à une augmentation de la différence d'énergie stockée entre l'orientation Cube et les orientations de déformation via le mécanisme d'Orowan comme expliqué au chapitre 3. Cette différence d'énergie stockée étant le moteur du développement de la texture Cube, on comprend pourquoi le soufre contribue à l'amélioration de la fraction de Cube. Le niobium, contrairement au soufre, dégrade la texture cube en se logeant préférentiellement aux joints de grains et en ralentissant ainsi la cinétique de la recristallisation. Nous avons enfin regardé l'effet de l'aluminium, du zirconium et du titane mais nous n'avons pas remarqué d'effets significatifs.

La texturation des alliages Ni5%W a aussi été étudiée. L'influence de l'atmosphère de recuit sur le développement de la texture Cube a été observée. Nous avons montré que l'hydrogène accélère la recristallisation en favorisant la formation de la texture Cube par comparaison à l'argon qui joue un rôle inverse. En revanche, l'hydrogène accélère le déclenchement de la croissance anormale qui est retardée lorsque les recuits sont faits sous argon. Par la suite, l'étude de l'état de surface des substrats texturés Ni5%W et son effet sur l'épitaxie de la couche tampon LZO a été faite sur deux nuances : la nuance Ni5%W APERAM et la nuance Ni5%W EVICO qui est actuellement la meilleure dans l'industrie des câbles supraconducteurs. C'est ainsi qu'il est montré dans notre étude que la nuance EVICO présente une surface moins rugueuse avec néanmoins des joints gravés thermiquement. Par contre, la nuance APERAM présente une surface très rugueuse avec de nombreux défauts (particules, rayures, macles facettées). Les défauts de surface ont pour conséquence d'empêcher l'épitaxie de l'oxyde LZO sur les substrats qui est donc meilleure sur les substrats Ni5%W EVICO. Nous

avons montré que la rugosité de surface des substrats pouvait être améliorée par polissage mécanique, électrolytique et par laminage skin pass.

En parallèle de ces études expérimentales, nous avons simulé la croissance anormale des grains aléatoires dans la microstructure fortement texturée Cube à l'aide du modèle Monte Carlo. Au contraire des simulations classiquement utilisées, nous avons intégré des équations physiques pour régir l'énergie et la mobilité des joints de grains. Une mobilité  $m_s$  à partir de laquelle les joints sont mobiles a été définie. Nous avons montré qu'à partir d'une certaine valeur de  $m_s$ , on développe la croissance anormale par simulation. Par ailleurs, du fait de la faible quantité d'orientations aléatoires dans la microstructure après recristallisation primaire, il est difficile de tomber sur un site d'orientation non cube. C'est pourquoi, nous avons montré qu'il était possible de simuler la croissance anormale, sans imposer de sens de migration comme c'était le cas dans les précédents travaux, en équilibrant le tirage entre les grains Cube et les grains non Cube.

### **Perspectives**

Ce travail de thèse avait un double objectif scientifique et industriel.

Sur le plan scientifique, nous avons pu expliquer les différents mécanismes d'évolution de la microstructure et de développement de la texture Cube durant la recristallisation des alliages Ni5%W et Fe48%Ni. Deux éléments chimiques sont particulièrement influant sur la recristallisation : le soufre en formant des précipités MnS et le niobium en solution solide. Dans la suite de cette étude, il serait intéressant, de localiser ces éléments dans la microstructure (joints de grains ou matrice) afin de mieux comprendre leur effet. Il conviendrait alors d'utiliser des techniques plus sophistiquées comme la sonde atomique, le SIMS et le MET. Par ailleurs, le maclage est néfaste au développement de la Cube. Il serait donc important de mieux comprendre, non seulement, comment se forment les macles, mais aussi comment elles disparaissent au cours de la croissance de grains. Pour ce faire, des recuits in situ pourraient être effectués dans un MEB.

Le modèle Monte Carlo que nous avons développé pour simuler la croissance anormale mériterait d'être amélioré. En effet, la vitesse de migration des joints ( $V=MP$ ), qui permet aux joints fortement désorientés de migrer plus vite que ceux faiblement désorientés, n'est pas prise en compte. Dans la suite de ce travail, nous proposons donc d'améliorer le modèle en introduisant la vitesse de migration des joints. Ainsi, au lieu d'une seule réorientation par tirage aléatoire, le nombre de réorientations pourrait être fonction de la vitesse de migration du joint. Cette technique pourrait permettre également de prendre en compte les effets de température et à terme de rendre compte de la température de déclenchement de la croissance anormale expérimentale. Par ailleurs, pour mieux simuler les évolutions microstructurales, nous proposons d'introduire le maclage durant la croissance des grains.

Sur le plan industriel, les compositions chimiques optimisées ainsi que les atmosphères et les températures de recuit préconisées pour les alliages Fe48%Ni devront être testées industriellement afin de vérifier l'hypertexturation Cube.

Concernant les alliages Ni5%W, la texture Cube et l'état de surface ont été optimisés par les recuits sous double atmosphère et par le polissage. Il est donc important d'adapter les

traitements thermiques et le polissage des substrats à l'industrie pour la commercialisation et la production massive.

## Références

1. Graser S, Hirschfeld PJ, Kopp T, Gutser R, Andersen BM, Mannhart J: How grain boundaries limit supercurrents in high-temperature superconductors. *Nature Physics* 2010, 6(8) : 609-614.
2. Rios AT, Djeridane Y, Nath M, Reydet P, Reyat J, i Cabarrocas PR: Epitaxial growth of crystalline silicon on N42 alloys by PECVD at 175° C for low cost and high efficiency solar cells. *Proceeding 27th EU PVSEC* 2011.
3. Reyat JP, Reydey PL: Metallsubstrat mit kristallographischer Struktur, Vorrichtung mit kristallographischer Struktur, Fotovoltaikzelle und -modul, das eine solche Vorrichtung umfasst, und Depotverfahren von Dünnschichten. In.: Google Patents ; 2009.
4. Humphreys F, Hatherly M: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd Elsevier. In.: Oxford ; 2004.
5. Bay B, Hansen N, Hughes D, Kuhlmann-Wilsdorf D: Overview no. 96 evolution of fcc deformation structures in polycrystal. *Acta metallurgica et materialia* 1992, 40(2):205-219.
6. Hughes DA, Hansen N: Microstructure and strength of nickel at large strains. *Acta Materialia* 2000, 48(11) : 2985-3004.
7. Hughes D, Hansen N: High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. *Acta Materialia* 1997, 45(9) : 3871-3886.
8. Julliard F: Etude des mécanismes de recristallisation dans l'Invar (alliage Fe-36% Ni),PhD. Université Paris-Sud, Orsay; 2001.
9. Doherty R, Hughes D, Humphreys F, Jonas J, Jensen DJ, Kassner M, King W, McNelley T, McQueen H, Rollett A: Current issues in recrystallization: a review. *Materials Science and Engineering A* 1997, 238(2) : 219-274.
10. Hu H: Direct observations on annealing of a si-fe crystal in electron microscope. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 1962, 224(1) : 75-&.
11. Doherty R, Gottstein G, Hirsch J, Hutchinson W, Lücke K, Nes E, Wilbrandt P: Report of panel on recrystallization textures: Mechanisms and experiments. In : *Proc ICOTOM 1988*.
12. Beck PA, Sperry PR: Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum. *Journal of applied physics* 1950, 21(2):150-152.
13. Bailey J, Hirsch P : The recrystallization process in some polycrystalline metals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences* 1962, 267(1328) : 11-30.
14. Faivre P, Doherty R: Nucleation of recrystallization in compressed aluminium: studies by electron microscopy and Kikuchi diffraction. *Journal of Materials Science* 1979, 14(4) : 897-919.

15. Higginson R, Bate P: Substructure drag effects and recrystallization textures in aluminium. *Acta materialia* 1999, 47(4) :1 079-1090.
16. Doherty R: The deformed state and nucleation of recrystallization. *Metal Science* 1974, 8(1) : 132-142.
17. Etter AL, Mathon MH, Baudin T, Branger V, Penelle R: Influence of the cold rolled reduction on the stored energy and the recrystallization texture in a Fe–53%Ni alloy. *Scripta Materialia* 2002, 46(4) : 311-317.
18. Ridha AA, Hutchinson WB: Recrystallisation mechanisms and the origin of cube texture in copper. *Acta Metallurgica* 1982, 30(10) : 1929-1939.
19. Necker C, Doherty R, Rollett A: Quantitative measurement of the development of recrystallization texture in OFE copper. *Textures Microstruct* 1991, 14(18):635.
20. Gottstein G: Annealing texture development by multiple twinning in f.c.c. crystals. *Acta Metallurgica* 1984, 32(7) : 1117-1138.
21. Dillamore I, Katoh H: The mechanisms of recrystallization in cubic metals with particular reference to their orientation-dependence. *Metal Science* 1974, 8(1) : 73-83.
22. Samajdar I, Doherty R: Cube recrystallization texture in warm deformed aluminum: understanding and prediction. *Acta materialia* 1998, 46(9) : 3145-3158.
23. Kashyap K, George R: Mechanism of cube grain nucleation during recrystallization of deformed commercial purity aluminium. *Bulletin of Materials Science* 2006, 29(2) : 197-200.
24. Beck P, Hu H: Recrystallization, Grain Growth and Texture, Metals Park: Amer. *Amer Soc of Metals, Metal Park* 1966.
25. COPPIN P, LHOTE B, BUFFIN M, CANTACUZENE S: Atmosphères de traitement thermique. 2000, m1220.
26. Vatne HE, Nes E: The origin of recrystallisation texture and the concept of micro-growth selection. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1994, 30(3):309-312.
27. Juul Jensen D: Growth rates and misorientation relationships between growing nuclei/grains and the surrounding deformed matrix during recrystallization. *Acta metallurgica et materialia* 1995, 43(11) : 4117-4129.
28. Doherty R, Samajdar I, Necker C, Vatne H, Nes E, Hansen N: Microstructural and crystallographic aspects of recrystallization. In : *16th Risø international symposium on materials science: 1995*; 1995 : 1-23.
29. Zaefferer S, Baudin T, Penelle R: A study on the formation mechanisms of the cube recrystallization texture in cold rolled Fe–36%Ni alloys. *Acta Materialia* 2001, 49(6) : 1105-1122.
30. Lücke K, Detert K: A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metallurgica* 1957, 5(11) : 628-637.
31. Smith CS: Grains, phases, and interphases: an interpretation of microstructure. *Trans Metall Soc AIME* 1948, 175 : 15-51.

32. Zhang Z-h, Liu Y-n, Liang X-k, She Y: The effect of Nb on recrystallization behavior of a Nb micro-alloyed steel. *Materials Science and Engineering A* 2008, 474(1) : 254-260.
33. Sinclair C, Hutchinson C, Brechet Y: The effect of Nb on the recrystallization and grain growth of ultra-high-purity  $\alpha$ -Fe: a combinatorial approach. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2007, 38(4) : 821-830.
34. Medina SF, Gómez M, Gómez P: Effects of V and Nb on static recrystallisation of austenite and precipitate size in microalloyed steels. *Journal of materials science* 2010, 45(20) : 5553-5557.
35. Andrade H, Akben M, Jonas J: Effect of molybdenum, niobium, and vanadium on static recovery and recrystallization and on solute strengthening in microalloyed steels. *Metallurgical Transactions A* 1983, 14(10) :1967-1977.
36. Jakani S: Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé, PhD. Université Paris Sud-Paris XI; 2004.
37. Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R, Wendrock H, Baunack S, Sarma VS, Holzapfel B, Schultz L, Maher E: Effect of sulphur on cube texture formation in microalloyed nickel substrate tapes. *Physica C: Superconductivity* 2005, 418(1):9-15.
38. COUDERCHON G: Alliages fer-nickel et fer-cobalt, Propriétés magnétiques. *Techniques de l'ingénieur* 1994, D 2 130.
39. Béranger G, Duffaut F, Morlet J, Tiers J-F: Les alliages de fer et de nickel: cent ans après la découverte de l'Invar: Technique et Documentation-Lavoisier; 1996.
40. Nakamura Y: Invar Systems. In: *Physics and Engineering Applications of Magnetism*. edn.: Springer; 1991 : 111-132.
41. Rupich M, Schoop U, Verebelyi D, Thieme C, Zhang W, Li X, Kodenkandath T, Nguyen N, Siegal E, Buczek D: YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS™ process. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on* 2003, 13(2) : 2458-2461.
42. Subramanya Sarma V, Eickemeyer J, Schultz L, Holzapfel B: Recrystallisation texture and magnetisation behaviour of some FCC Ni–W alloys. *Scripta Materialia* 2004, 50(7) : 953-957.
43. Sarma VS, Eickemeyer J, Mickel C, Schultz L, Holzapfel B: On the cold rolling textures in some fcc Ni–W alloys. *Materials Science and Engineering A* 2004, 380(1) : 30-33.
44. Baudin T, Helbert A-L: La cristallographie appliquée à l'EBS, Chapitre 4. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses, GN-MEBA Publ EDP Sciences* 2008 : 521.
45. Schulz L: A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Spectrometer. *Journal of Applied Physics* 1949, 20(11) : 1030-1033.
46. Pawlik K, Pospiech J, Lücke K: The ODF approximation from pole figures with the aid of the ADC method. *Texture, Stress, and Microstructure* 1991, 14 : 25-30.



47. Branger V, Mathon M, Baudin T, Penelle R, Hansen N: Neutron diffraction study of the stored energy in the 95% cold rolled Fe53%-Ni alloy. *Proceedings of 21 Riso Internal Symposium on Materials Science* 2000 : 257.
48. Theyssier MC, Driver JH: Recrystallization nucleation mechanism along boundaries in hot deformed Al bicrystals. *Materials Science and Engineering A* 1999, 272(1) : 73-82.
49. Samet-Meziou A, Etter AL, Baudin T, Penelle R: Relation between the deformation sub-structure after rolling or tension and the recrystallization mechanisms of an IF steel. *Materials Science and Engineering A* 2008, 473(1-2) : 342-354.
50. Stibitz G: Energy and Lattice Spacing in Strained Solids. *Phys Rev* 1937, 52 : 619.
51. Kallend J, Huang Y: Orientation dependence of stored energy of cold work in 50% cold rolled copper. *Metal science* 1984, 18(7) : 381-386.
52. Rajmohan N, Hayakawa Y, Szpunar J, Root J: Neutron diffraction method for stored energy measurement in interstitial free steel. *Acta Materialia* 1997, 45(6) : 2485-2494.
53. Dillamore I, Smith C, Watson T: Oriented nucleation in the formation of annealing textures in iron. *Metal Science* 1967, 1(1) : 49-54.
54. Takayama Y, Szpunar JA: Stored energy and Taylor factor relation in an Al-Mg-Mn alloy sheet worked by continuous cyclic bending. *Materials transactions* 2004, 45(7) : 2316-2325.
55. Liu Q, Juul Jensen D, Hansen N: Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium. *Acta Materialia* 1998, 46(16) : 5819-5838.
56. Calcagnotto M, Ponge D, Demir E, Raabe D: Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. *Materials Science and Engineering A* 2010, 527(10-11) : 2738-2746.
57. Ateba Betanda Y, Helbert A-L, Brisset F, Mathon M-H, Waeckerlé T, Baudin T: Measurement of stored energy in Fe-48% Ni alloys strongly cold-rolled using three approaches: Neutron diffraction, Dillamore and KAM approaches. *Materials Science and Engineering A* 2014, 614 : 193-198.
58. Arsenlis A, Parks D: Crystallographic aspects of geometrically-necessary and statistically-stored dislocation density. *Acta Materialia* 1999, 47(5) : 1597-1611.
59. Levine LE, Geantil P, Larson BC, Tischler JZ, Kassner ME, Liu W: Validating classical line profile analyses using microbeam diffraction from individual dislocation cell walls and cell interiors. *Journal of Applied Crystallography* 2012, 45(2) : 157-165.
60. Mughrabi H, Ungar T, Kienle W, Wilkens M: Long-range internal stresses and asymmetric X-ray line-broadening in tensile-deformed [001]-orientated copper single crystals. *Philosophical magazine A* 1986, 53(6) : 793-813.
61. Ateba Betanda Y, Helbert AL, Brisset F, Wehbi M, Mathon MH, Waeckerlé T, Baudin T: Influence of Sulfur on the Recrystallization and {100} < 001 > Cube Texture Formation in Fe48% Ni Alloys Tapes. *Advanced Engineering Materials* 2014.

62. Baudin T, Julliard F, Paillard P, Penelle R: Simulation of primary recrystallization from TEM orientation data. *Scripta Materialia* 2000, 43(1) : 63-68.
63. Penelle R, Baudin T: Primary Recrystallization of Invar, Fe-36% Ni Alloy: Origin and Development of the Cubic Texture. *Advanced Engineering Materials* 2010, 12(10) : 1047-1052.
64. Deschamps A, Brechet Y: Influence of predeformation and ageing of an Al–Zn–Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress. *Acta Materialia* 1998, 47(1) : 293-305.
65. Kocks U, Argon A, Ashby M: Progress in materials science. *Thermodynamics and Kinetics of Slip* 1975, 19 : 110-170.
66. PRAUD M: Plasticité d'alliages renforcés par nano-précipitation, Thèse. Université de Toulouse; 2012.
67. Couret A, Caillard D: Dissociations and friction forces in metals and alloys. *Journal de Physique III* 1991, 1(6) : 885-907.
68. Philibert J, Vignes A, Bréchet Y, Combrade P: Métallurgie: du minerai au matériau: Masson Paris; 1998.
69. Ratti M: Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques-martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des réacteurs à neutrons rapides au sodium, thèse. Institut Polytechnique de Grenoble; 2009.
70. Storozheva L, Burko D, Grinberg E, Rodionova YE, Bode R, Esher K: Effect of niobium on recrystallization of ultralowcarbon cold-rolled automobile sheet steel. *Metal science and heat treatment* 2000, 42(7) : 267-271.
71. Baudin T, Etter A, Penelle R: Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements. *Materials Characterization* 2007, 58(10) : 947-952.
72. Zhou Y, Godfrey A, Liu W, Han Z, Liu Q: Development and stability during high temperature annealing of the cube texture in rolled Ni substrate materials. *Physica C: Superconductivity* 2003, 386 : 358-362.
73. Alogab K, Matlock D, Speer J, Kleebe H: The influence of niobium microalloying on austenite grain coarsening behavior of Ti-modified SAE 8620 steel. *ISIJ international* 2007, 47(2) : 307-316.
74. Zhironov G, Gol'tsov V, Shatalova G, Glyakov D: Mechanical properties and fine structure of annealed and HPN-treated palladium. *The Physics of Metals and Metallography* 2006, 101(1) : 93-102.
75. Witte M, Belde M, Mora LB, de Boer N, Gilges S, Klöwer J, Gottstein G: Abnormal grain growth in Ni-5at.% W. *Philosophical Magazine* 2012, 92(35) : 4398-4407.
76. Robertson I: The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering Fracture Mechanics* 2001, 68(6) : 671-692.

77. Saindrenan G, Le Gall R, Christien F: Génie des matériaux: endommagement interfacial des métaux: ségrégation interfaciale et conséquences: Ellipses; 2002.
78. Roche V, Jiménez C, Chaudouët P, Benaboud R, Weiss F, Sarigiannidou E: Microstructural changes induced by the pyrolysis step on epitaxial  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  thin films grown by metalorganic decomposition. *Thin Solid Films* 2012, 520(7) : 2566-2574.
79. Soubeyroux J-L, Petit S, Mikolajczyk M, Muguerra H, Pairis S, Odier P: Roughness and texture of epitaxial LZO thin films grown on RABiTS Ni5W substrates. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*; 2013.
80. Caroff T: Développement de conducteurs à base d'YBaCuO sur des substrats flexibles par MOCVD, Thèse. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG; 2008.
81. Cantoni C, Christen D, Heatherly L, Kowalewski M, List F, Goyal A, Ownby G, Zehner D, Kang B, Kroeger D : Quantification and control of the sulfur  $c(2 \times 2)$  superstructure on  $\{100\} \langle 100 \rangle$  Ni for optimization of YSZ,  $\text{CeO}_2$ , and  $\text{SrTiO}_3$  seed layer texture. *Journal of materials research* 2002, 17(10) : 2549-2554.
82. Montmitonnet P: Modélisation du contact lubrifié—exemple de la mise en forme des métaux. *Mécanique & industries* 2000, 1(6) : 621-637.
83. Duckham A, Engler O, Knutsen R: Moderation of the recrystallization texture by nucleation at copper-type shear bands in Al-1Mg. *Acta materialia* 2002, 50(11) : 2881-2893.
84. Wang X, Li C, Yu Z, Zheng H, Ji Y, Ji P, Chen Z, Fan Z: Electropolishing of Ni-5at.% W substrates for YBCO coated conductors. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 133(1) : 212-217.
85. Mikolajczyk M: Hyper texturation  $\{100\} \langle 001 \rangle$  de substrats NiW pour câbles supraconducteurs, Thèse. Université de Grenoble; 2012.
86. Bacaltchuk C, Castello-Branco G, Ebrahimi M, Garmestani H, Rollett A: Effect of magnetic field applied during secondary annealing on texture and grain size of silicon steel. *Scripta Materialia* 2003, 48(9) : 1343-1347.
87. Miodownik MA: A review of microstructural computer models used to simulate grain growth and recrystallisation in aluminium alloys. *Journal of Light Metals* 2002, 2(3) : 125-135.
88. Kawasaki K, Nagai T, Nakashima K: Vertex models for two-dimensional grain growth. *Philosophical Magazine B* 1989, 60(3) : 399-421.
89. Maurice C, Humphreys F: 2- and 3-D curvature driven vertex simulations of grain growth. *Grain Growth in Polycrystalline Materials* 1998, 3 : 81-90.
90. Weygand D, Brechet Y, Lepinoux J: A vertex simulation of grain growth in 2D and 3D. *Advanced Engineering Materials* 2001, 3(1-2) : 67-71.

91. Piękoś K, Tarasiuk J, Wierzbanowski K, Bacroix B: Generalized vertex model of recrystallization—Application to polycrystalline copper. *Computational Materials Science* 2008, 42(4) : 584-594.
92. Fan D, Chen L-Q: Computer simulation of grain growth using a continuum field model. *Acta Materialia* 1997, 45(2) : 611-622.
93. Wang W, Helbert A, Brisset F, Mathon M, Baudin T: Monte Carlo simulation of primary recrystallization and annealing twinning. *Acta Materialia* 2014, 81: 457-468.
94. Mehnert K, Klimanek P: Monte Carlo simulation of grain growth in textured metals. *Scripta Materialia* 1996, 35(6) : 699-704.
95. Rollett A, Srolovitz DJ, Anderson M: Simulation and theory of abnormal grain growth—anisotropic grain boundary energies and mobilities. *Acta metallurgica* 1989, 37(4) : 1227-1240.
96. Paillard P: caractérisation et simulation des textures de recristallisation d'alliages Fe3%Si obtenus par coulée directe en bande mince, Thèse. Université Paris-Sud; 1994.
97. Baudin T, Paillard P, Penelle R: Grain growth simulation starting from experimental data. *Scripta materialia* 1997, 36(7) : 789-794.
98. Park C-S, Na T-W, Kang J-K, Lee B-J, Han C-H, Hwang N-M: Parallel three-dimensional Monte Carlo simulations for effects of precipitates and sub-boundaries on abnormal grain growth of Goss grains in Fe–3% Si steel. *Philosophical Magazine* 2013, 93(34) : 4198-4212.
99. Maazi N, Boukerma A, Penelle R, Baudin T: Monte Carlo Simulation of Grain Growth in Fe-3% Si Steels by Consideration of a Morphological Parameter. *Advanced Engineering Materials* 2010, 12(10) : 1015-1017.
100. Jensen DJ: Growth rates and misorientation relationships between growing nuclei/grains and the surrounding deformed matrix during recrystallization. *Acta metallurgica et materialia* 1995, 43(11) : 4117-4129.
101. Engler O: On the influence of orientation pinning on growth selection of recrystallisation. *Acta materialia* 1998, 46(5) : 1555-1568.
102. Caley F, Baudin T, Penelle R: Monte Carlo simulation of recrystallization in Fe–50% Ni starting from EBSD and bulk texture measurements. *Scripta materialia* 2002, 46(12) : 829-835.
103. Wang W: Etude des mécanismes de recristallisation de nouveaux alliages à base de Ni, Thèse. Université Paris Sud-Paris XI; 2014.
104. Lens A, Maurice C, Driver J: Grain boundary mobilities during recrystallization of Al–Mn alloys as measured by in situ annealing experiments. *Materials Science and Engineering A* 2005, 403(1) : 144-153.
105. Meagher S, Borch R, Groza J, Mukherjee A, Green H: Activation parameters of high-temperature creep in polycrystalline nickel at ambient and high pressures. *Acta metallurgica et materialia* 1992, 40(1) : 159-166.

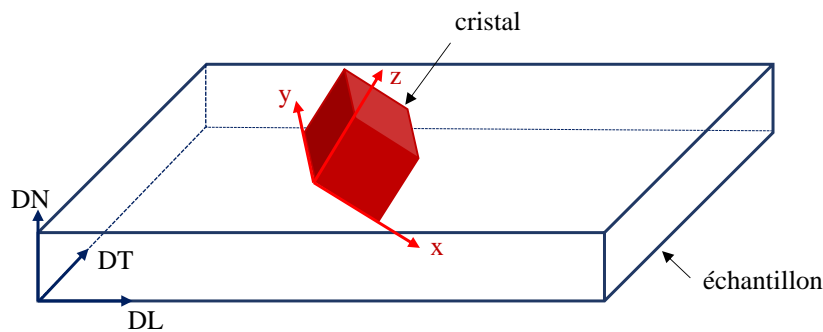
106. Kazeminezhad M: On the modeling of the static recrystallization considering the initial grain size effects. *Materials Science and Engineering A* 2008, 486(1) : 202-207.
107. Penelle R, Paillard P, Baudin T: Modélisation et Simulation de la Croissance de grains et de la recristallisation primaire. *Le Journal de Physique IV*; 1995.
108. Branger V, Mathon M, Baudin T, Penelle R: “in-situ” neutron diffraction study of the cube crystallographic texture development in Fe53%-Ni alloy during recrystallization. *Scripta materialia* 2000, 43(4) : 325-330.
109. Baker I, Liu L, Mandal D: The effect of grain size on the stored energy of cold work as a function of strain for polycrystalline nickel. *Scripta metallurgica et materialia* 1995, 32(2) : 167-171.
110. Borodkina M, Orekhova T: Secondary recrystallization of alloy Fe+ 50% Ni. *Metal Science and Heat Treatment* 1977, 19(2) : 127-131.
111. Veselkova V, Sosnin V, Novikov VY: Initial magnetic permeability and microstructure of Fe-50% Ni alloy. *Journal of magnetism and magnetic materials* 1993, 124(3) : 312-314.
112. Makita H, Hanada S, Izumi O: Recrystallization texture and mechanical properties of permalloy. *Transactions of the Japan institute of metals* 1988, 29(6) : 448-456.
113. Kim H-C, Kang C-G, Huh M-Y, Engler O: Effect of primary recrystallization texture on abnormal grain growth in an aluminum alloy. *Scripta materialia* 2007, 57(4) : 325-327.
114. Stephenson E, Marder A: The effects of grain size on the core loss and permeability of motor lamination steel. *Magnetics, IEEE Transactions on* 1986, 22(2) : 101-106.
115. Bunge HJ, Morris PR: Texture analysis in materials science, Butterworths, London. 1982.

# **ANNEXES**

## Annexes

### Annexe 1 : Définition de la texture cristallographique

La caractérisation de la texture d'un matériau consiste à déterminer l'orientation des différents cristaux le constituant par rapport au référentiel lié à l'échantillon. Dans le cas des tôles laminées (ce qui est le cas de nos échantillons), le référentiel lié à l'échantillon est défini par trois directions orthogonales : La direction de laminage (DL), la direction transverse (DT) et la direction normale (DN) au plan de laminage (DL, DT) (Figure AI.1). Le référentiel lié au cristal est caractérisé par les vecteurs de base du réseau cristallin. Dans le cas matériaux à symétrie cubique, on associera à chaque cristal le trièdre  $Oxyz$ ,  $Ox//\langle 100 \rangle$ ,  $Oy//\langle 010 \rangle$  et  $Oz//\langle 001 \rangle$ . L'orientation du cristal est ainsi définie par la rotation  $g$  qui permet de mettre en coïncidence le référentiel  $Oxyz$  avec celui de l'échantillon.



**Figure AI.1** : Définition des repères liés à l'échantillon et aux cristaux dans le cas d'un système cubique.

## I. Représentation des orientations

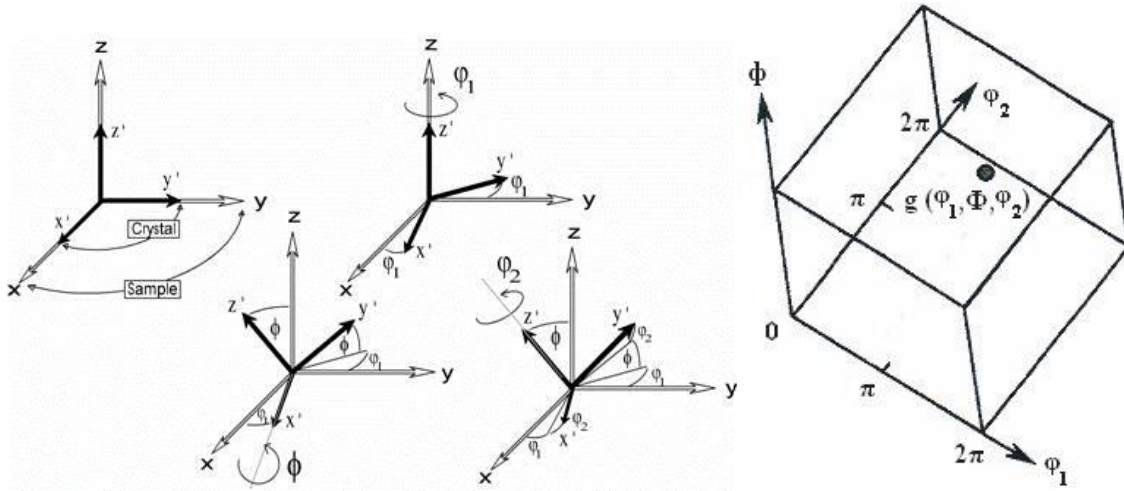
### I.1. La représentation métallurgique

Cette représentation est la plus courante et utilise les indices de Miller pour définir une texture. Les orientations  $g$  sont représentées par le couple  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ , où  $\{hkl\}$  est la famille de plan cristallographiques parallèles au plan de laminage (DL, DT) et  $\langle uvw \rangle$  est la famille de directions parallèles à la direction de laminage. Cette représentation bien qu'elle soit qualitativement intéressante reste insuffisante du point de vue statistique et quantitatif car elle ne fournit pas d'information sur l'ensemble de la distribution statique des composantes.

### I.2. Les angles d'Euler pour représenter une texture

L'orientation d'un grain est définie par trois angles d'Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$  qui décrivent les trois rotations du repère lié au cristal pour coïncider au repère lié à l'échantillon. Dans les

conventions de Bunge les angles  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$  correspondent à des rotations respectivement autour de  $Oz$ ,  $Ox'$  et  $Oz'$  (Figure AI.2) [115].



**Figure AI.2** : Définition des trois angles d'Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$  dans la notation de Bunge [115].

## II. Figure de pôles (FDP)

Une figure de pôle est la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans  $\{hkl\}$  dans toutes les directions de l'échantillon. Les densités de pôles sont données par le couple  $(\chi, \varphi)$ , où  $\chi$  et  $\varphi$  sont des angles qui repèrent le plan cristallographique  $\{hkl\}$  par rapport aux axes du repère de l'échantillon ( $\chi$  :  $0-90^\circ$  et  $\varphi$  :  $0-360^\circ$ ) (Figure AI.3). La projection se passe selon le principe suivant : pour un élément de volume donné d'un cristal, on suppose qu'il existe un plan  $\{hkl\}$  passant par le centre d'une sphère. La normale à ce plan perce la demi-sphère de référence en au point P1. En reliant le point P1 avec le pôle sud (S) de la sphère, on obtient le point d'intersection P2 de SP1 avec le plan équatorial ( $\pi$ ). Si on l'on applique ce principe à tous les éléments de volume, on obtient une figure de pôles  $\{hkl\}$  rapportée au repère de l'échantillon. Pour les matériaux laminés, le plan ( $\pi$ ) est souvent identique au plan de laminage.





orientations idéales. Il est important de savoir que la FDOC est calculée à partir des densités de pôles obtenus par les figures de pôles.

La FDOC caractérise d'une manière quantitative la texture d'un échantillon ; le logiciel Labotex permet de lui associer un paramètre très important : l'indice de texture (I). C'est un paramètre qui caractérise l'état global de la texture. Il est égal à 1 pour une texture isotrope et augmente avec l'acuité de la texture. Il est calculé à partir de l'expression suivante :

$$I = \frac{1}{8\pi^2} \int_G f^2(g) dg \quad (\text{AI.2})$$

$f(g)$  est la valeur de la FDOC et  $G$  est l'espace d'Euler.

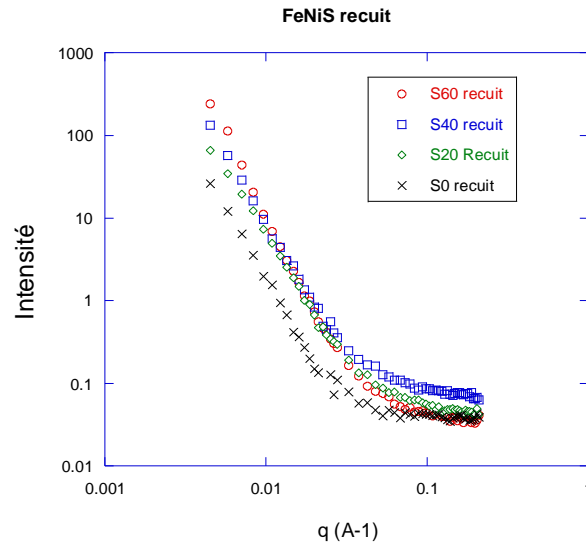
## Annexe 2 : Procédure de préparation des lames mince pour le MET

Les échantillons observés par MET sont découpés sous formes de disques de 3 mm sur des tôles de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les échantillons sous forme de disques sont ensuite amincis électrolytiquement à l'aide d'un TENUPO-3. L'électrolyte utilisé à cet effet se compose de 9% d'acide sulfurique, 0,9% d'acide hydrofluorique (à 40% de concentration), 1,3% d'acide nitrique (à 78% de concentration) et 88,8% de méthanol. La température de polissage, d'environ  $-30^\circ\text{C}$  est contrôlée par un bain d'azote liquide. L'intensité de courant variant entre 150 et 200  $\text{mA}/\text{m}^2$ .

## Annexe 3 : Analyse des données DNPA

Les échantillons S-0, S-20, S-40, S-60, Nb-350 et Nb-500 sont analysés à l'état laminé et à l'état recuit.

Les spectres bruts (image du détecteur 2D) ne présentent pas d'anisotropie résultante d'une intensité d'origine magnétique. Ces données ont été traitées de façon isotrope et un exemple de profils obtenus après regroupement est présenté sur la figure AIII.1.



**Figure AIII.1:** Intensité diffusée mesurée sur les échantillons S-0, S-20, S-40 et S-60 à l'état recuit en fonction du vecteur de diffusion  $q$ .

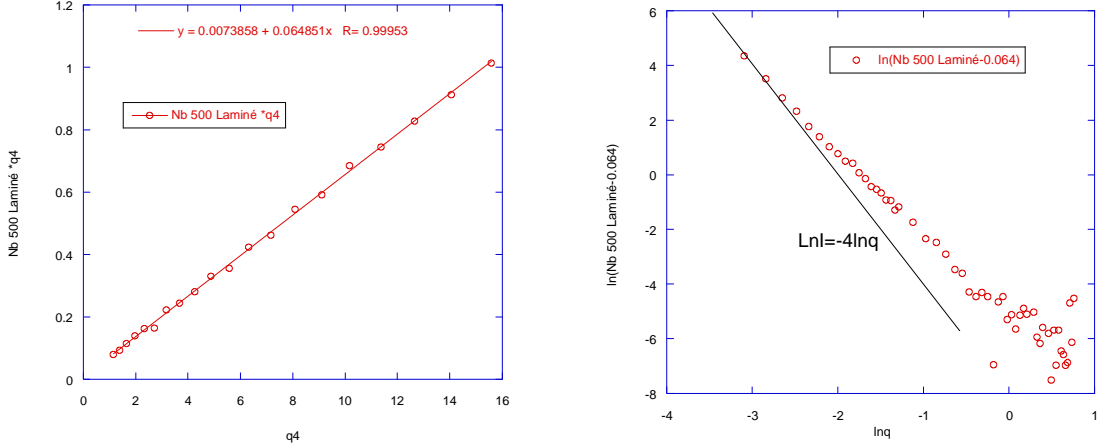
Les intensités obtenues sur les alliages recuits contenant différents teneurs en S présentent une forte décroissance à petits  $q$ , qui résulte de la microstructure (joints de grains, grosses particules de plusieurs dizaines de nanomètres). Cette contribution suit généralement la loi de Porod ( $I \propto \frac{A}{q^4}$ ). À plus grands angles (grand  $q$ ), on observe un signal engendré par de petites particules nanométriques.

Pour analyser les données, dans un premier temps, le bruit de fond (bdf) d'origine incohérente doit être déterminé. Cela est possible quand les courbes diffusées présentent un effet de convergence vers une constante à grands angles. Une solution est de supposer une loi de Porod :  $I = A/q^4 + \text{bdf}$ . En traçant  $I \cdot q^4$  en fonction de  $q^4$ , on peut déterminer le bruit de fond si on observe un comportement linéaire comme c'est le cas pour nos matériaux. Le bruit de fond une fois déterminé peut être soustrait à l'intensité diffusée et l'analyse du comportement de cette intensité corrigée en fonction de  $\ln q$  permet de vérifier si le signal suit une loi de Porod ou non sur l'ensemble du domaine angulaire. Aucun de nos matériaux ne présente un signal qui obéit à la loi de Porod, ce qui signifie que les particules ne sont pas de taille très importante.

Pour caractériser ces particules, la démarche consiste ensuite à ajuster les données expérimentales avec le formalisme donné par l'équation (II.1) en intégrant un certain nombre d'hypothèses qui sont :

1. les particules sont sphériques voir ellipsoïdales
2. les fractions volumiques sont trop faibles pour prendre en compte le terme d'interférence donc  $S(q)=1$

3. les particules n'étant pas de taille mono dispersée, une distribution de taille de forme gaussienne est incluse dans le calcul du facteur de forme. Si nécessaire, deux distributions de taille peuvent être incluses dans le calcul.



**Figure AIII.2 :** Exemple d'utilisation de la loi de Porod : a) pour déterminer le bruit de fond par ajustement linéaire de  $I \cdot q^4$  en fonction de  $q^4$  ; b) vérification de la validité de la loi de Porod sur tout le domaine angulaire : ici, l'écart à la loi de Porod prouve clairement la présence de petits objets diffusants.

Pour une gaussienne  $h(R)$  centrée autour d'un rayon moyen  $R_m$  :

$$h(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(R - R_m)^2}{2\sigma^2}\right), \quad h(R) = \frac{\text{nombre de particules de rayon } R}{\text{nombre total de particules}} \quad (\text{AIII.1})$$

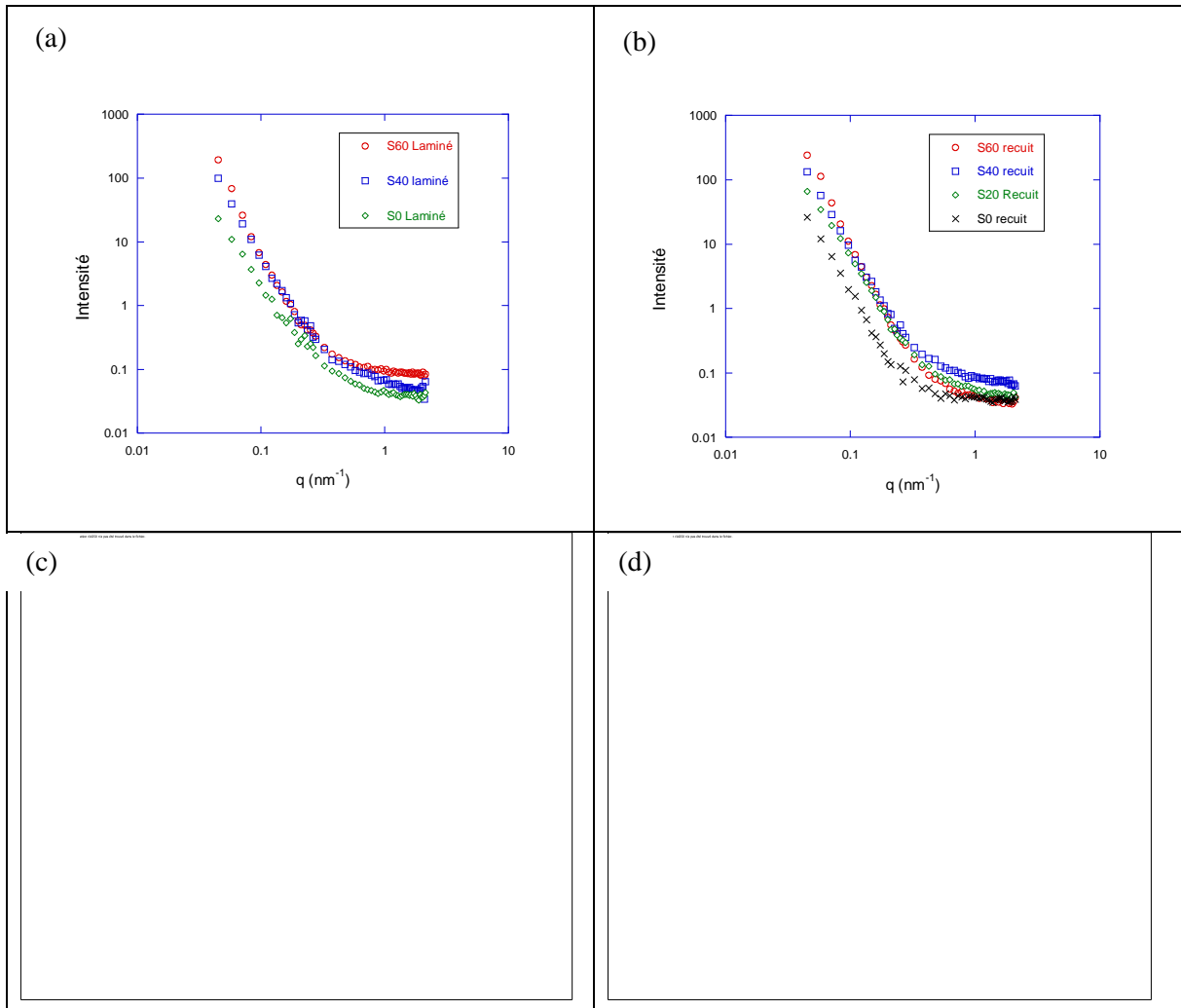
En prenant en compte deux distributions de tailles de particules, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I = N_p V_p^2 f_p \Delta\rho_{nucl}^2 \left( F \frac{\int_0^\infty h_1(R) V_1^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_1(R) V_1^2(R) dR} + (1 - F) \frac{\int_0^\infty h_2(R) V_2^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_2(R) V_2^2(R) dR} \right) \quad (\text{AIII.2})$$

La détermination de la fraction volumique précipitée  $f_p$  nécessite de connaître le contraste. Nous l'avons calculé pour le type de particules attendues : MnS.

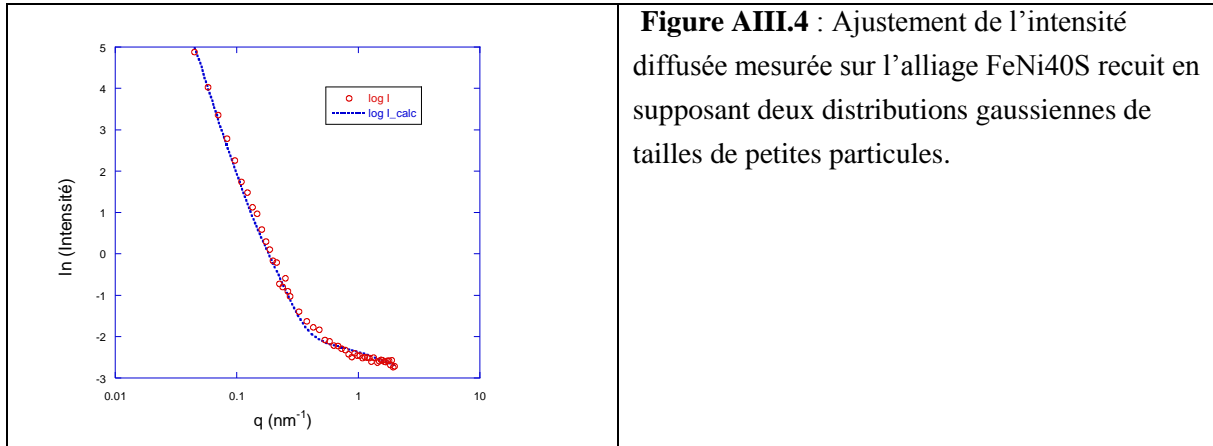
$$\Delta\rho = 7.34 \cdot 10^{-3} (*10^{24} \text{ cm}^{-4}) \text{ MnS.}$$

L'ajustement des données permet ainsi de déterminer la taille moyenne des particules ainsi que leur fraction volumique. L'ensemble des courbes est présenté sur la figure 4 AIII.3.



**Figure AIII.3** : Intensités diffusées par les alliages riches en S (a-b) et en Nb (c-d) à l'état laminé puis recuit.

Ces courbes montrent d'une part, que la valeur du bruit de fond (intensité à grand  $q$ ) dépend de l'alliage et augmente généralement avec le taux de S, l'effet du Nb n'est pas observé. D'autre part, dans les deux types de matériaux, une augmentation de l'intensité diffusée est observée à très petits  $q$  et vers  $0,3-0,5 \text{ nm}^{-1}$  ce qui montre le grossissement ou l'apparition respectivement de très grosses et de petites particules. Toutes ces courbes ont été ajustées avec un modèle à une ou deux distributions de particules sphériques ; un exemple d'ajustement est présenté sur la figure AIII.4.



**Figure AIII.4** : Ajustement de l'intensité diffusée mesurée sur l'alliage FeNi40S recuit en supposant deux distributions gaussiennes de tailles de petites particules.

L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau.

Echantillon	R1 (nm)	$\sigma_1$ (nm)	f1 (%)	R2 (nm)	$\sigma_2$ (nm)	f2 (%)	Cste Porod ( $10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ )	$S_T$ ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )
Etat laminé								
S0		2.8		2.4	0.7		0.1	50.8
S20	6.6	2.3	0.003	2.7	0.7	0.027		169.3
S40	7.6	2.3	0.0022	2.7	0.6	0.045	0.43	203.2
S60	7.6	2.3	0.004	2.1	0.5	0.01	0.43	271
Nb350	6.1	1.8	0.002	1.8	0.5	0.01	0.45	
Nb500	6.6	2	0.0027	2.4	0.4	0.0076	0.63	
Etat recuit								
S0	6.8	2		1.6	0.4	$\exp(-7)/\Delta\rho^2$	0.15	35
S20	6.8	2.3	0.003	2.1	0.5	0.013	0.43	150
S40	8	2.3	0.003	2.1	0.6	0.02	0.6	200
S60	7	2	0.0027	1.6	0.5	0.024	0.6	300
Nb350	7.6	2.3	0.003	1.5	0.4	0.012	0.7	
Nb500	7.8	2.3	0.006	2.5	0.5	0.018	0.7	

**Tableau AIII.1** : Caractéristiques des précipités déduites des expériences de DNPA en supposant deux distributions gaussiennes de taille de rayon moyen R1 et R2, d'écart type  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  ; les fractions volumiques associées sont f1 et f2,  $S_T$  est la surface totale des interfaces entre la matrice et les hétérogénéités par unité de volume.

Quelques remarques peuvent être mises en avant :

- Dans S0, il existe une population d'objets de nature non identifiée qui grossit sous recuit (augmentation de la constante de Porod)
- Dans S40 et S60 laminés : deux populations proches de 6-10 nm et 1,5 -3 nm existent.

- On note une nette augmentation de la constante de Porod qui montre une surface totale d'objets diffusants ( $N_p \cdot \text{Surface d'une particule}$ ) de grosses tailles ( $\gg 10$  nm) en augmentation.
- Après recuit, la fraction de petites particules augmente de S20 à S40 puis diminue pour S60. Cette baisse est associée à une forte hausse de  $S_T$  qui résulte du grossissement des particules.
- A l'état laminé et après recuit, l'ajout de Nb semble ne rien changer. Ce résultat est sûrement dû au fait que le niobium n'a pas précipité. Le signal observé provient des seuls précipités MnS (tous les échantillons avec le niobium contiennent déjà 40 ppm de soufre).

